### YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# KONTROLLÜ ve AÇIK ATMOSFERDE ISIL İŞLEM UYGULANMASI ile CAM İÇİNDE CdTe NANOYAPILARININ BÜYÜTÜLMESİ ve ELEKTRONİK, DOĞRUSAL ve DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Fizikçi Çağdaş ALLAHVERDİ

FBE Fizik Anabilim Dalında Hazırlanan

#### DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 8 Temmuz 2008Tez Danışmanı<br/>Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Hikmet YÜKSELİCİ (YTÜ)<br/>: Prof. Dr. Nurten ÖNCAN (İÜ)<br/>: Prof. Dr. Durul ÖREN (YTÜ)<br/>: Prof. Dr. Fatma TEPEHAN (İTÜ)<br/>: Yrd. Doç. Dr. Merih SAVACI (YTÜ)

İSTANBUL, 2008

# İÇİNDEKİLER

S	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	xviii
ÖNSÖZ	xx
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL ALT YAPI	
2.1 Küresel Yarılletken Nanokristallerde Kuantum Kuşatma Etkisi	28
2.1.1 Zayıt Kuşatma Durumu	28
2.1.2 Kuvvetli Kuşatma Durumu	30
2.2 Külçe Yarıletkenler ve Nanokristallerde Doğrusal Olmayan Optik Kavramlar	32
2.2.1 Dogrusal Olmayan Optik Rejimler	32
2.2.2 Doğrusal Olmayan Optik Mekanizmalar	34
2.3 Kramers-Kronig Dönüşümleri	35
2.4 Külçe Yariiletkenlerin ve Nanokristallerin Basınç ve Sıcaklık Bağımlı Yasak Enerji	26
	36
2.5 Kulçe Yariiletkenlerin ve Nanokristallerin Yasak Enerji Aralıklarının Sıcaklıkla	27
Degişimlerini Gösteren Modeller	
2.6 Külçe Yarılletken ve Nanokristallerin Raman Spektroskopisi	39
3. KADMIYUM TELLUR NANOKRISTALLERIN BOROSILIKAT CAM IÇINDE	10
ERITME-ÇIFT ISIL IŞLEM YONTEMI ILE BUYUTULMESI	42
4. BOROSILIKAT CAM IÇINDE URETILEN KADMIYUM TELLUR	
NANOKRISTALLERIN OPTIK YONTEMLERLE INCELENMESI	45
4.1 Oda Sıcaklığı Optik Geçirgenlik Ölçüm Sistemi	45
4.2 Oda Sicaklığı Fotomodülasyon (Pump-Probe) Olçüm Sistemi	47
4.3 Oda Sıcaklığı Fotolüminesans Olçüm Sistemi	49
4.4 Yüksek Sıcaklık Optik Geçirgenlik Olçüm Sistemi	
5. MONOKROMATOR ve SPEKTROGRAF KALIBRASYONU	53
5.1 Oriel Cornerstone <sup>111</sup> 130 1/8m Motorlu /4000 Model Monokromatörün Kalıbrasyon	
	53
5.2 Oriel MS12/1 <sup>114</sup> 1/8m 7/480 Model Görüntü Spektrografinin Kalibrasyon Işlemi	55
6. DENEYSEL OLÇUMLER	61
6.1 Oda Sicaklığı Optik Soğurma Ölçümleri	61
6.2 Oda Sicaklığı Optik Sogurma Ölçümlerinin Degerlendirilmesi	64
6.3 Uda Sicakligi Fotomodulasyon Ülçümleri	73
0.4 Oda Sicakiigi Fotomodulasyon Ülçümlerinin Degerlendirilmesi	/9
0.5 Uda Sicakiigi Fotoluminesans Ülçümleri.	. 101
6.6 Uda Sicakiigi Fotoluminesans Ülçumlerinin Degerlendirilmesi	. 109
6. / Yuksek Sicaklik Optik Sogurma Olçûmleri	112

6.8 Yüksek Sıcaklık Optik Soğurma Ölçümlerinin Değerlendirilmesi	. 116
6.9 Rezonant Raman Ölçümleri	. 122
6.10 Rezonant Raman Ölçümlerinin Değerlendirilmesi	. 123
7. SONUÇLAR	. 127
KAYNAKLAR	. 132
EKLER	146
A. Kuvvetli Kuşatma Durumunda Küresel Yarıiletken Bir Nanokristal için Elektron ve De	elik
Enerji Düzeyleri	. 146
B. Küresel Yarıiletken Nanokristallerin Durum Yoğunluğu	. 151
C. Küresel Yarıiletken Nanokristal Topluluğunun Soğurma Katsayısı	. 152
D. Küresel Yarıiletken Nanokristallerin Soğurma Tayfı Osilatör Kuvvetleri	. 154
E. Kramers-Kronig Dönüşümü için Yazılım Programı	. 155
F. Soğurma Tayfları Gösterilen Isıl İşlem Görmüş Numunelerin İkinci Türev Grafikleri	. 158
G. Numunelerin Uyarılmadan Önceki ve Uyarılma Esnasındaki Soğurma Tayfları	. 163
G.1 Argon-İyon Lazerin 488 nm Dalgaboyu ve ~ 6,37 Wcm <sup>-2</sup> 'lik Şiddeti ile Uyarılma	. 163
G.2 Argon-İyon Lazerin 488 nm Dalgaboyu ve ~ 9,55 Wcm <sup>-2</sup> 'lik Şiddeti ile Uyarılma	. 169
G.3 Argon-İyon Lazerin 488 nm Dalgaboyu ve ~ 12,73 Wcm <sup>-2</sup> 'lik Şiddeti ile Uyarılma	. 176
G.4 Argon-İyon Lazerin 514,5 nm Dalgaboyu ve ~ 6,37 Wcm <sup>-2</sup> 'lik Şiddeti ile Uyarılma	. 182
G.5 Argon-İyon Lazerin 514,5 nm Dalgaboyu ve ~ 9,55 Wcm <sup>-2</sup> 'lik Şiddeti ile Uyarılma	. 189
G.6 Argon-İyon Lazerin 514,5 nm Dalgaboyu ve ~ 12,73 Wcm <sup>-2</sup> 'lik Şiddeti ile Uyarılma.	. 195
H. Fotolüminesans Tayfi	. 202
I. Soğurma Tayflarının Kareleri ve Ekstrapolasyonları	. 203
ÖZGEÇMİŞ	. 205

### SIMGE LISTESI

a <sub>B</sub>	Uyarcık (elektron-delik çifti; eksiton) Bohr yarıçapı
$\mathrm{E}_{\mathrm{g}}$	Yasak enerji aralığı
e	Elektronun yükü
3	Dielektrik sabiti
ε	Boşluğun elektrik geçirgenliği
ħ	Planck sabitinin $(1/2\pi)$ katı
k <sub>B</sub>	Boltzman sabiti
$\mathbf{m}_{0}$	Durgun elektronun kütlesi
$m_e^*$	Elektronun etkin kütlesi
$m_{h}^{*}$	Deliğin etkin kütlesi
М	Elektron ve deliğin etkin kütlelerinin toplamı
μ	Elektron-delik çiftinin (uyarcığın) indirgenmiş kütlesi
n	Doğrusal kırılma indisi
n <sub>2</sub>	Doğrusal olmayan kırılma indisi
R	Nanokristal yarıçapı
$R_y$	Rydberg enerjisi
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>c</sub>	Kristallenme sıcaklığı
α	Soğurma katsayısı
Δα	Soğurma katsayısındaki değişim
$\Delta n$	Kırılma indisindeki değişim
$\theta_{_{D}}$	Debye sıcaklığı
$\sigma_{\text{R}}$	Nanokristal yarıçap dağılımı
$\chi_{m\ell}$	$\ell$ . mertebeden küresel Bessel fonksiyon unun m. dereceden kökü
$\chi^{(3)}$	Üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyet

## KISALTMA LİSTESİ

DFWM	Degenerate Four Wave Mixing
	(Yoz Dört Dalga Karışımı)
DTA	Differential Thermal Analysis
	(Diferansiyel Isısal Çözümleme)
FWHM	Full Width at Half Maximum
	(Yarım Yükseklikteki Tam Genişlik)
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
	(Elektrik ve Elektronik Mühendisleri Enstitüsü)
MBE	Molecular Beam Epitaxy
	(Moleküler Demet Epitaksi)
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
	(Metal Organik Kimyasal Buhar Çöktürme)
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
	(Metal Organik Buhar Faz Epitaksi)
SANS	Small Angle Neutron Scattering
	(Küçük Açı Nötron Saçılması)
SAXS	Small Angle X Ray Scattering
	(Küçük Açı X Işınları Saçılması)
TEM	Transmission Electron Microscopy
	(Geçirgenlik Elektron Mikroskopisi)

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Düşük boyutlu yarıiletken yapılar2
Şekil 1.2 Düşük boyutlu yarıiletkenlerin durum yoğunlukları2
Şekil 1.3 Düşük boyutlu yarıiletkenlerin taşıyıcı yoğunlukları
Şekil 1.4 Optik çiftstabilite (Optik histerisis)4
<b>Şekil 1.5</b> GaAs-AlGaAs çoklu kuantum kuyusu4
Şekil 1.6 Kuantum kuyusunun konum uzayında enerji kuşak diyagramı
Şekil 1.7 Cam içinde olası nanokristal büyüklük dağılımları 10
Şekil 1.8 Cam içinde CdSe nanokristallerinin şematik soğurma ve fotolüminesans
spektrumları13
Şekil 1.9 Gausyen dağılıma sahip nanokristallerin soğurma spektrumunun, dağılım içindeki
farklı nanokristalleri uyarabilmek için üç farklı enerji bölgesine ayrılması 14
Şekil 1.10 Yarıiletken katkılı bir camın şematik enerji diyagramı16
Şekil 1.11 CdTe nanokristallerinde olası geçiş mekanizmaları (relaksasyon süreçleri)21
Şekil 2.1 Momentum uzayında elektron, delik ve uyarcık enerji düzeyleri
Şekil 2.2 Külçe yarıiletkenlerde doğrusal olmayan optik rejimler
Şekil 2.3 Stokes ve zıt-Stokes saçılmaları
Şekil 2.4 Külçe CdTe yarıiletkenin Raman tayfı
Şekil 3.1 Elmas testereli cam kesme makinası ve RG850 Schott cam kalıbdan $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$
boyutlarında kesilmiş işlem görmemiş cam numune
Şekil 3.2 Yüksek sıcaklık eritme fırını ve platin altlık üzerinde eritilen cam numune
Şekil 3.3 Sabit sıcaklık fırını
Şekil 3.4 CdTe nanokristallerinin büyütüldüğü borosilikat cam numuneler
Şekil 3.5 Kontrollü argon gazı ortamında CdTe nanokristallerinin çift ısıl işlem yöntemi ile
borosilikat cam içinde büyütülmesi için kurulan sistemin şematik gösterimi44
Şekil 4.1 Oda sıcaklığı optik geçirgenlik ölçüm sistemi
Şekil 4.2 Oda sıcaklığı fotomodülasyon ölçüm sistemi
Şekil 4.3 Fotolüminesans ölçüm sistemi
Şekil 4.4 Yüksek sıcaklık optik geçirgenlik ölçüm sistemi
Şekil 5.1 Oriel Cornerstone <sup>TM</sup> 130 1/8m motorlu 74000 model monokromatörün Oriel kalem
tipi 6035 model civa-argon (HgAr) lambası ile kalibre edilişini gösteren optik
düzenek
Şekil 5.2 Oriel 6035 kalem tipi civa-argon kalibrasyon lambasının ön ve arka slit genişlikleri
0,1 mm'ye ayarlı kalibre edilmiş Oriel Cornerstone 74000 model 1/8m

monokromatör kullanılarak ölçülen dalgaboyu şiddet grafiği......54

- Şekil 6.3 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra açık hava (kontrolsüz) ve yüksek saflıkta argon gazı (kontrollü) atmosferlerinde çift ısıl işlem uygulanarak büyütülen CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin optik soğurma tayfları. 63

Şekil 6.7	' Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 9,55 $Wcm^{-2}$ olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe
	nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim
Şekil 6.8	<b>3</b> Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti $\sim 12,73 \text{ Wcm}^{-2}$ olan argon iyon lazer ile uyarılan
	CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim
Şekil 6.9	) Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti $\sim 6,37 \text{ Wcm}^{-2}$ olan argon iyon lazer ile uyarılan
	CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim
Şekil 6.1	<b>10</b> Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti $\sim 9,55 \text{ Wcm}^{-2}$ olan argon iyon lazer ile uyarılan
	CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim77
Şekil 6.1	1 Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti $\sim$ 12,73 Wcm <sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan
	CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim
Şekil 6.1	<b>2</b> Fotomodülasyon tayflarının dalgalı yapısının elde edilmesi
Şekil 6.1	13 Birinci uyarcık tepesinin 488 nm dalgaboyunda ~ 6,37 Wcm <sup>-2</sup> 'lik şiddete sahip
	argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak
	düşük enerjiye yerdeğiştirmesi
Şekil 6.1	14 Birinci uyarcık tepesinin 488 nm dalgaboyunda ~ 9,55 Wcm <sup>-2</sup> 'lik şiddete sahip
	argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak
	düşük enerjiye yerdeğiştirmesi
Şekil 6.1	5 Birinci uyarcık tepesinin 488 nm dalgaboyunda $\sim$ 12,73 Wcm <sup>-2</sup> 'lik şiddete sahip
	argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak
	düşük enerjiye yerdeğiştirmesi
Şekil 6.1	<b>6</b> Birinci uyarcık tepesinin 514,5 nm dalgaboyunda $\sim 6,37 \text{ Wcm}^{-2}$ 'lik şiddete sahip
	argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak
	düşük enerjiye yerdeğiştirmesi
Şekil 6.1	7 Birinci uyarcık tepesinin 514,5 nm dalgaboyunda ~ 9,55 Wcm <sup>-2</sup> 'lik şiddete sahip
	argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak
	düşük enerjiye yerdeğiştirmesi
Şekil 6.1	<b>8</b> Birinci uyarcık tepesinin 514,5 nm dalgaboyunda $\sim 12,73$ Wcm <sup>-2</sup> 'lik şiddete sahip
	argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak
	düşük enerjiye yerdeğiştirmesi
Şekil 6.1	9 Cam içinde elektronlarını ve deliklerini kaybetmiş yarıiletken nanokristaller 85
Şekil 6.2	<b>0</b> - $\Delta \alpha$ fotomodülasyon eğrisi
Şekil 6.	21 Farklı yarıçaplardaki CdTe nanokristallerinin argon-iyon lazerin 488 nm
	dalgaboyunda ölçülen fotomodülasyon tayflarından hesaplanan S değerleri 90
Şekil 6.	22 Farklı yarıçaplardaki CdTe nanokristallerinin argon-iyon lazerin 514,5 nm
	dalgaboyunda ölçülen fotomodülasyon tayflarından hesaplanan S değerleri 90

Şekil 6.23 Kübik şerit ara değer bulma yöntemi ile $-\Delta \alpha(E)$ fotomodülasyon eğrisinin ölçüm
verileri arasındaki değerlerin bulunması
Şekil 6.24 – $\Delta \alpha(E)$ soğurma katsayısı değişiminden Kramers-Kronig bağıntısı ile elde edilen
$\Delta n(E)$ kırılma indisi değişimi
<b>Şekil 6.25</b> Δn(E) kırılma indisi değişim eğrisi
Şekil 6.26 Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti $\sim 6,37$ Wcm <sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan
CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim.
Şekil 6.27 Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti $\sim 9,55$ Wcm <sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan
CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim.
Şekil 6.28 Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 12,73 Wcm <sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan
CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim.
Şekil 6.29 Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 6,37 $Wcm^{-2}$ olan argon iyon lazer ile uyarılan
CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim
Şekil 6.30 Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 9,55 $Wcm^{-2}$ olan argon iyon lazer ile uyarılan
CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim
Şekil 6.31 Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 12,73 Wcm <sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan
CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim.
Şekil 6.32 Argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyunda üç farklı şiddeti ile uyarılan CdTe
nanokristallerinin ortalama yarıçapına bağlı kırılma indisi değişimi 100
Şekil 6.33 Argon-iyon lazerin 514,5 nm dalgaboyunda üç farklı şiddeti ile uyarılan CdTe
nanokristallerinin ortalama yarıçapına bağlı kırılma indisi değişimi
Şekil 6.34 1000°C'de 15 dakıka eritilen numunenin (eritilmiş numunenin) fotolüminesans ve
sogurma tayflari. 101
<b>Şekil 6.35</b> 1000°C de 15 dakika eritilen ve 550°C de 16 saat isil işlem uygulanan numunenin
(lek ISII Işlem numunesinin) lotoluminesans ve sogurma tayıları 101 Salvil 6.36 $1000^{\circ}$ C'da 15 dalvilya aritiları 550°C'da 16 gapt ya 500°C'da 2 gapt yal işlem
<b>Seki 0.50</b> 1000 C de 15 dakika entitien, 550 C de 16 saat ve 590 C de 2 saat isti işieni
Sakil 6.37 $1000^{\circ}$ C'de 15 dakika eritilen 550°C'de 16 saat ve 500°C'de 4 saat isil islem
uvgulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tavfları
<b>Sekil 6.38</b> 1000°C'de 15 dakika eritilen 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat isil islem
uvgulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tavfları
Sekil 6.39 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl islem
uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları
Şekil 6.40 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem

- Şekil 6.49 Birinci uyarcık soğurma ve fotolüminesans tepesi arasındaki enerji farkının CdTe nanokristal yarıçapına bağlı değişimi.
- Şekil 6.50 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerinde ölçülen soğurma tayfları.
- Şekil 6.51 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerinde ölçülen soğurma tayfları.

- Şekil 6.55 CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin rezonant Raman ölçümleri.
   122
- Şekil 6.56 Külçe Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te yarıiletkeninin x mol oranına bağlı boyuna (LO) ve enine (TO) optik fonon dalgasayıları (Madelung vd., 1982).
- Şekil 6.57 Nanokristalin optik fonon frekansının yarıçapla değişimi ...... 125

Şekil A.1 $\epsilon$ dielektrik sabitli küresel yarıiletken bir nanokristalin $\epsilon_{_1}$ dielektrik sabitli başka
bir ortam içinde bulunduğu gösteren şematik şekil149
Şekil B.1 Yarıiletken nanokristalin durum yoğunluğu151
Şekil F.1 550°C'de 16 saat (Tek ısıl işlem) ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve
soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.2 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve
soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.3 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve
soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.4 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve
soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.5 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve
soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.6 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi160
Şekil F.7 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi160
Şekil F.8 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi160
Şekil F.9 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi161
Şekil F.10 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma
tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.11 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.12 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil F.13 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı
ve soğurma tayfının ikinci türevi
Şekil G.1 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon
lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları163
Şekil G.2 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon
lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları163
Şekil G.3 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon
lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları164

Şekil G.32 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin

- Şekil G.45 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma

Şekil G.72 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 1.1</b> Düşük boyutlu yapılar ve üretim yöntemleri
<b>Çizelge 2.1</b> II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin uyarcık Bohr yarıçapları
Çizelge 2.2 II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklık ve basınç
katsayıları
Çizelge 2.3 II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin oda sıcaklığı boyuna optik (LO) fonon
frekanslarına karşılık gelen Raman kaymaları
Çizelge 4.1 Oda sıcaklığı optik geçirgenlik ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve
cihazların özellikleri47
Çizelge 4.2 Oda sıcaklığı fotomodülasyon ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve
cihazların özellikleri
Çizelge 4.3 Oda sıcaklığı fotolüminesans ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve
cihazların özellikleri
Çizelge 5.1 Oriel kalem tipi 6035 model civa-argon (HgAr) kalibrasyon lambasının Newport
firması tarafından verilen dalga boyları
Çizelge 6.1 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat'den 126 saat'e kadar farklı sürelerde ısıl
işlem gören borosilikat cam numunelerde büyütülen CdTe nanokristallerinin
numunelerdeki ortalama yarıçapları ve yarıçap dağılımları
<b>Çizelge 6.2</b> Külçe CdTe yarıiletkenine ait parametreler
Çizelge 6.3 Açık hava atmosferinde tek ısıl işlem uygulanarak borosilikat cam numunelerde
büyütülen CdTe nanokristallerinin numunelerdeki ortalama yarıçap ve yarıçap
dağılımları
Çizelge 6.4 Kontrollü yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde çift ısıl işlem uygulanarak
borosilikat cam numunelerde büyütülen CdTe nanokristallerinin numunelerdeki
ortalama yarıçapları ve yarıçap dağılımları72
Çizelge 6.5 Argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyunda üç farklı şiddetiyle uyarılan CdTe
nanokristallerinin iç elektrik alan değerleri
Çizelge 6.6 Argon-iyon lazerin 514,5 nm dalgaboyunda üç farklı şiddetiyle uyarılan CdTe
nanokristallerinin hesaplanan iç elektrik alan değerleri
<b>Çizelge 6.7</b> Numunelerin fotolüminesans tepelerinin özellikleri
Çizelge 6.8 Numunelerdeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapları ve numunelerin soğurma
kıyılarının sıcaklıkla değişimini ifade eden Varshni değerleri
Çizelge 6.9 CdTe yarıiletkeni ve RG850 Schott cam için hesaplarda kullanılan değerler
(Madelung vd., 1982; Madelung, 2004)

Çizelge 6.10 CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminin külçe CdTe'ye göre yüksek olmasında rol oynayan elektron-fonon etkileşmesi, kuantum kuşatma ve genleşme basıncı terimlerinin hesaplanmış değerleri. 121

#### ÖNSÖZ

İçinde bulunduğumuz 21. yüzyıl, bilim insanları tarafından nanoteknoloji çağı olarak adlandırılıyor ve nanoteknoloji devrimi sayesinde yaşantımızda çok büyük değişikliklerin olacağı öngörülüyor. Peki, nanoteknoloji nedir? Bu teknoloji insanlık açısından ne kadar önemlidir? Bu sorulara kısaca şu cevaplar verilebilir. Nano kelimesi yunanca "nanos" kelimesinin karşılığı olup, anlamı "cüce" dir. Nano bir şeyin milyarda biri demektir, örneğin nanometre kelimesinde olduğu gibi, metrenin milyarda biri. Nanoteknoloji, büyüklüğü kabaca 100 nanometre (nm) altında olan yapılardan, günümüzde kullandığımız malzemelere, araçlara ve sistemlere göre daha güçlü, daha hızlı, daha verimli, daha kullanışlı... malzemeler, araçlar ve sistemler yaratma teknolojisi olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji sayesinde üretilecek benzersiz ürünler kozmetik sanayisinden savunma sanayisine kadar her alanda yerlerini alacak ve yaşantımızda düşünemeyeceğiz kadar büyük değişikliklere yol açacaktır. Henüz başında bulunduğumuz bu yüzyılda, nanoteknolojinin gelişimi, başarısı ve geleceği şüphesiz nanoboyutlarda ortaya çıkan fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların doğru olarak anlaşılabilmesi ve yorumlanabilmesi ile orantılı olacaktır.

Nanoteknoloji devriminde, nanokristallerin sağlayacağı katkıların çok büyük olacağı şimdiden açık ve tartışma götürmez bir gerçek olarak karşımıza çıkmıştır. Yaşadığımız asırda insanlık için son derece büyük öneme sahip bu yapılarlarlarla, "Kuantum noktalarının optik yöntemlerle incelenmesi" ve "Kontrollü atmosferde nanokristallerin büyüme kinetiği" araştırma konuları sayesinde tanışmamı, elektronik ve optik özelliklerini öğrenmemi sağlayan tez hocam Doç. Dr. Hikmet YÜKSELİCİ'ye sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasının yapılabilmesinde, 23-01-01-01 numaralı proje kapsamında gereken maddi desteği sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, cam numunelerimi eritmek için yüksek sıcaklık firinını kullandığım Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Laboratuar'ının sorumlu hocası Öğr. Gör. Dr. Basri DEMİRYÜREK ve laboratuar çalışanlarına, numunelerimin fotolüminesans ölçümlerinin yapılması esnasında bana yardımcı olan çalışma arkadaşım Arş. Gör. Asuman AŞIKOĞLU'na ve numunelerimin Raman tayflarını ölçen Nantes Üniversitesi Fizik Bölümü Malzemelerin ve Nanoyapılar'ın Fiziği (Physics of Materials and Nanostructures) biriminde görevli Prof. Dr. Han ATHALİN'e çok teşekkür ederim.

Tezimi Eşime, Anneme, Babama ve Kardeşime ithaf ediyorum.

II-VI grubu yarıiletkenler sınıfından kadmiyum tellür (CdTe) günümüz yarıiletken teknolojisinde çok özel bir yere sahiptir. Kadmiyum tellürün teknolojideki önemi güneşin dünyamıza ulaşan elektromanyetik ışıma enerjisinden faydalanabilmek için en uygun yasak enerji aralığı değerine sahip, doğrudan geçişli, kendi grubundaki en yüksek doğrusal elektrooptik katsayılı ve üretim maliyeti düşük bir yarıiletken olmasından kaynaklanmaktadır. Nano ölçeklerde yük taşıyıcılarının hareket yeteneklerine getirilen kısıtlamaların yarıiletkenlerin elektrik, elektronik ve optik özellikleriyle boyutlarına bağlı olarak oynanabilme firsatını doğurmuş olması kadmiyum tellür yarıiletkeninin nano ölçeklerdeki önemini kuşkusuz kat ve kat artırmıştır. Kendine özgü üç boyutta kuantum kuşatma etkisi sergiliyen kadmiyum tellür nanokristallerinin fotovoltaik hücreler (güneş pilleri), dedektörler ve doğrusal olmayan optik aygıtların geliştirilmesinde çok önemli katkılar sağlayacağı şimdiden büyük bir açıklıkla gözler önüne serilmiştir. Günümüz yarıiletken teknolojisinde olduğu gibi geleceğin yarıiletken teknolojisinde de kendine önemli bir yer edinecek kadmiyum tellürün nano boyutlarda sahip olduğu elektrik, elektronik ve optik özelliklerini

Bu çalışmada, bir kaç nanometre gibi son derece küçük boyutlardaki kadmiyum tellür kristallerinin elektronik ve optik özellikleri yakından, sistematik bir biçimde ele alınmıştır. Kadmiyum tellür nanokristalleri ticari olarak meycut RG850 kodlu Schott filitre camdan kesilen küçük numunelere eritme ve çift ısıl işlem yöntemi uygulanarak büyütülmeye calışılmıştır. Cam numunelerde büyütülen kristallerin boyutları, dağılımları, sayıları ve bilesimleri ısıl islem kosullarına (sıcaklık, süre ve cevre) bağlı olarak arastırılmıştır. Nanokristallerin bu parametrelerinin belirlenmesinde optik soğurma ve rezonant Raman ölçüm sonuçları esas alınmıştır. Bahsedilen ölçümler sonucunda, açık hava atmosferinde cam ortamda büyütülen nanokristallerin numunelerdeki ortalama yarıçapının ~ 3-5 nm arasında değiştiği, hemen hemen dar dağılıma sahip ve gerçekte saf kadmiyum tellür olarak büyütülemedikleri, bileşimlerinde çinko bulunduğu  $(Zn_xCd_{1-x}Te)$  anlaşılmıştır. Bu saf olmayan kadmiyum tellür nanokristallerinin görünür bölgedeki ışıma yetenekleri fotolüminesans ölçümleri ve doğrusal olmayan optik özellikleri fotomodülasyon ölçümleri ile arastırılmıştır. Nanokristallerin yüzey tuzaklarının ışımadaki rolü fotolüminesans ölcümleriyle gösterilirken, soğurma ve kırılma indisi değişimi gibi doğrusal olmayan optik özellikleri yöneten mekanizmalar ise fotomodülasyon ölçümleriyle ele alınmıştır. Yüzey tuzaklarından kaynaklanan fotolüminesansın, en düşük enerjili uyarcık (elektron-delik çifti) soğurmasından ~ 80-240 meV daha düsük enerjili (Stokes kayması) olduğu görülmüstür. Argon-iyon lazerin 10 Wcm<sup>-2</sup> civarındaki şiddetleri kullanılarak, yasak enerji aralıklarından biraz daha büyük enerjilerde uyarılan (rezonant uyarılan) nanokristallerin soğurma katsayıları ve kırılma indislerinde gözlemlenen değişimlerin nedeninin seviyelerinin yük taşıyıcıları tarafından işgal edilmesi ve kuantum kusatma Franz-Keldysh etkisi olduğu gösterilmiştir. Nanokristallerin en düşük enerjili elektronik geçişlerinin, yasak enerji aralıkları civarında en fazla  $\sim -10^{-5}$  kadarlık değişimi yaratabileceği Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak bir kırılma indisi hesaplanmıştır. Yarıiletken nanokristaller için bir başka önemli parametre olan yasak enerji aralıklarının sıcaklık bağımlığı saf olmayan kadmiyum tellür nanokristalleri için oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen optik soğurma ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Üretilen nanokristaller için yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişim katsayısı  $(\partial E_{a} / \partial T) \sim -5.10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$  ölçülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Nanokristaller, kuantum noktaları, borosilikat cam, büyüme kinetiği, kadmiyum tellür, kuantum kuşatma, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikler, optik soğurma, fotomodülasyon, fotolüminesans, Stokes kayması, rezonant Raman, yüksek sıcaklık, Kramers-Kronig.

## GROWTH of CdTe NANOCRYSTALS in GLASS via HEAT-TREATMENT PROCEDURE and INVESTIGATION of ELECTRONIC, LINEAR and NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES of THESE NANOCRYSTALS

Cadmium-telluride (CdTe) from the II-VI group semiconductors class occupies a very important place in the present-day semiconductor technology. The technological importance of the cadmium-telluride arises from its being a cost-efficient, pass-through semiconductor that has the optimum direct forbidden energy band gap to benefit from the electromagnetic radiation energy of the sun, which reaches our world, and the highest linear electro-optic coefficient in its own group. Undoubtedly, that the restrictions imposed on the mobility of the charge-carriers in nano sizes gave an opportunity to play with the electrical, electronic, and optical features of the semiconductors depending upon their dimensions has increased the importance of the cadmium-telluride in the nano sizes so much more.

In this study, the electronic and optical features of cadmium telluride crystals in very small dimensions such as just a few nanometers have been handled closely and systematically. The cadmium-telluride nanocrystals have been tried to grow by applying the melting and two step heat treatment process to small samples cutting from the commercially-available, RG850-coded Schott filter glass. The dimensions, distributions, numbers, and the compositions of the crystals grown in the glass samples have been examined depending upon the conditions of the heat treatment (temperature, time, and environment). These parameters of the nanocrystals have been determined as based on the results of optical absorption and resonant Raman measurements. In consequence of the said measurements, it has been understood that average radius of the nanocrystals grown in the glass environment in the open air atmosphere in the samples vary between  $\sim$  3-5 nm, that they have almost narrow distribution and could not be grown as pure cadmium-telluride actually, and that there is zinc in their compositions ( $Zn_xCd_{1-x}Te$ ). The radiation capability of these impure cadmiumtelluride nanocrystals in the visible region has been examined through photoluminescence measurements, and their nonlinear optical features through photomodulation measurements. The mechanisms governing the nonlinear optical features such as the absorption and refraction index changes have been handled through photomodulation measurements, and the role of the surface traps of the nanocrystals in radiation has been shown through the photoluminescence measurements. It has been seen that the photoluminescence stemming from the surface traps has ~ 80-240 meV lower energy (Stokes shift) than the exciton (electron-hole pair) absorption with the lowest energy. Using about the intensities of the argon-ion laser around 10 Wcm<sup>-2</sup>, it has been shown that the reason of the changes observed in the absorption coefficients and the refraction indices of the nanocrystals excited at a little larger energies than the forbidden energy band gaps (resonant excited) is that their levels are occupied by the charge-carriers and the quantum confinement Franz-Keldysh effect. It has been calculated, using the Kramers-Kronig relations, that the lowest-energy electronic transitions of the nanocrystals can create maximum  $\sim -10^{-5}$  refraction index change around the forbidden energy band gaps. The temperature dependence of the forbidden energy band gaps, another important parameter for the semiconductor nanocrystals, has been examined by the aid of optical absorption measurements performed in room and above temperatures for the impure cadmium-telluride nanocrystals. For the nanocrystals produced, the coefficient of the forbidden energy band gap change by temperature has been measured as  $(\partial E_a / \partial T)$  $\sim -5.10^{-4} \, eV K^{-1}$ .

**Keywords:** Nanocrystals, quantum dots, glass, growth kinetics, cadmium telluride, quantum confinement, linear and nonlinear optical properties, optical absorption, photomodulation, pump-probe, photoluminescence, Stokes shift, rezonant Raman, high temperature.

#### 1. GİRİŞ

Yarıiletken malzemenin elektrik, elektronik ve optik özelliklerinin yarıiletkenin boyutlarına duyarlılık göstermesi *düşük boyutlu yarıiletken yapılar* olarak adlandırılan bir araştırma sahasının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Külçe (bulk) yarıiletkenlerin bilinen fiziksel özelliklerinin düşük boyutlu yarıiletken yapılarda ilginçleşmesi bu malzemelere olan ilgiyi artırmış, yarıiletken aygıtların bu malzemeler sayesinde performanslarının artırılabilmesi, yeni yarıiletken aygıtlar geliştirilmesi gibi fikirler ise bu konuda çalışan araştırmacıların en büyük hedefi olmuştur.

Düşük boyutlu yarıiletken yapılar, yük taşıyıcılarının (elektronlar, delikler ve elektron-delik karmaşık yapıları) hareket yeteneğine getirdiği sınırlamalar nedeniyle üç sınıfta incelenebilir. Bu sınıflandırmayı daha iyi anlayabilmek için küp şeklinde yarıiletken külçe bir malzeme düşünelim. Şekil 1.1a böyle küp şeklinde yarıiletken bir külçe malzemeyi tasvir etmektedir. Yariiletken kübün x ekseni doğrultusundaki ayrıtı, içindeki yük taşıyıcılarının de-Broglie dalga boyu mertebesine düşürülürse yük taşıyıcılarının hareketi bu doğrultuda kısıtlanır. Yük taşıyıcılarının hareketini tek boyutta kısıtlayan yarıiletken yapılara iki boyutlu yarıiletken yapılar ya da kuantum kuyuları denir. Şekil 1.1b'de dikdörtgenler prizması şeklindeki koyu bölge bir kuantum kuyusunu göstermektedir. Bu bölge içinde taşıyıcıların x doğrultusundaki hareketleri kısıtlanırken y-z düzlemindeki hareketlerinde herhangi bir kısıtlama yoktur. Bu dikdörtgenler prizmasının z doğrultusundaki ikinci ayrıtı da birinci ayrıtı gibi yük taşıyıcılarının de-Broglie dalga boyu mertebesine düşürülürse, yük taşıyıcılarının hareketi hem x hem de z doğrultusunda kısıtlanacaktır. Yük taşıyıcılarının hareketini iki boyutta kısıtlayan yarıiletken yapılara bir boyutlu yarıiletken yapılar ya da kuantum telleri denir. Şekil 1.1c'de dikörtgenler prizması şeklindeki koyu bölge bir kuantum telini göstermektedir. Bu kuantum telindeki yük taşıyıcıları, x ve z doğrultularına nazaran sadece y doğrultusunda rahatça hareket edebilir. Prizmanın her üç ayrıtı da yük taşıyıcılarının de-Broglie dalgaboyu mertebesine düşürülürse taşıyıcıların hereket yeteneği her üç ortagonal doğrultuda da azalır. Bu tür yarıiletken yapılar sıfir boyutlu ya da kuantum noktaları olarak adlandırılır. Şekil 1.1d'deki küp şeklindeki koyu bölge bir kuantum noktasını göstermektedir (Peyghambarian vd., 1993; Gaponenko, 1998; Jacak vd., 1998; Masumoto ve Takagahara, 2002; Schmid, 2004; Harrison, 2005).



**Şekil 1.1** Düşük boyutlu yarıiletken yapılar: a) Külçe yarıiletken b) Kuantum kuyusu c) Kuantum teli d) Kuantum noktası (Masumoto ve Takagahara, 2002).

Düşük boyutlu yarıiletken yapıların elektrik, elektronik ve optik özelliklerinin külçe yarıiletkenlere göre farklı olmasının nedeni yük taşıyıcılarının hareket serbestliğine getirilen bu sınırlandırmalardır. Şekil 1.1b'deki dikdörtgenler prizması şeklindeki kuantum kuyusu içindeki bir parçacık (elektron, delik gibi) kuantum mekaniğinden bilindiği gibi tek boyutlu potansiyel kuyu içinde hapis kalan bir parçacık demektir. Dolayısıyla, bu parçacığın sahip olabileceği enerji seviyeleri hareketin sınırlandırıldığı x doğrultusundaki kuyunun genişliği (prizmanın bu doğrultudaki ayrıtının uzunluğu) ile yakından ilişkilidir. Kuantum kuyuşundan kuantum noktasına yaklaşıldıkça yük taşıyıcıları için hareket serbestliği daha da azaldığından dolayı enerji seviyeleri arasındaki farklar artacaktır. Bir başka deyişle, durum yoğunluğu değişecektir. Düşük boyutlu yapılardaki durum yoğunlukları Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Bir külçe yarıiletkende durum yoğunluğu yasak enerji aralığının ( $E_{e}$ ) üzerinde enerjinin karekökü ile orantılıdır (Şekil 1.2a). Kuantum kuyusunda durum yoğunluğu merdivenimsi bir yapı kazanır. Belirli enerji aralıklarında durum voğunluğu sabitken belirli enerjilerde sıcrama yapar (Şekil 1.2b). Kuantum telinde durum yoğunluğu enerjinin karekökünün tersi ile orantılıdır (Şekil 1.2c). Kuantum noktasında ise durum yoğunluğu bir dirac-delta fonksiyonunu andırır (Şekil 1.2d; Ek B'de yariletken bir kuantum noktasının durum yoğunluğu matematiksel olarak verilmiştir). Yük taşıyıcıları çok dar bir enerji bölgesinde bulunurlar (Peyghambarian vd., 1993; Masumoto ve Takagahara, 2002; Schmid, 2004).



**Şekil 1.2** Düşük boyutlu yarıiletkenlerin durum yoğunlukları: a) Külçe yarıiletken b) Kuantum kuyusu c) Kuantum teli d) Kuantum noktası (Masumoto ve Takagahara, 2002). Durum yoğunluklarından faydalanarak bu kuantum yapılarında taşıyıcıların bulundukları enerji aralığı hakkında da bilgi sahibi olabiliriz. Elektronların düşük yoğunlukta olduğunu

varsayarsak, dalga fonksiyonları daha az örtüşeceğinden elektronlar Boltzman dağılımına uyacakdır. Boltzman dağılım fonksiyonu (exp(-E/k<sub>B</sub>T)) ile durum yoğunluğunun çarpılarak tümlevinin alınması bize elektronların yayıldığı enerji aralığı hakkında bilgi verir. Düşük boyutlu yarıiletken yapılarda düşük yoğunluktaki elektronların enerji dağılımı kabaca Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Elektronların enerji dağılımını gösteren koyu bölgenin genişliği sıcaklık ile doğru orantılıdır. Külçe yarıiletkenden kuantum noktasına doğru gidildikçe elektronların enerji dağılımı giderek küçülür. Bir başka deyişle, enerji dağılımı giderek sıcaklıkdan daha az etkilenir hale gelir. Kuantum noktalarının bu özelliği lazer diyotların çıkış verimliliği gibi çevre sıcaklığına duyarlı özelliğinin daha da iyileştirilmesine olanak sağlar (Masumoto ve Takagahara, 2002).



**Şekil 1.3** Düşük boyutlu yarıiletkenlerin taşıyıcı yoğunlukları: a) Külçe yarıiletken b) Kuantum kuyusu c) Kuantum teli d) Kuantum noktası (Masumoto ve Takagahara, 2002). Düşük boyutlu yarıiletken yapılar özellikle optik sahasında çok büyük uygulama alanları bulmuştur. Bu malzemelerin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri bir çok optik aygıtın yapımında kullanılabilmelerine olanak tanımıştır. Optik sahasındaki uygulamalarına optik hafizalar, optik transistörler, optik lojik kapılar, hızlı optik anahtarlar, ledler gibi optik devre elemanlarının yapımı, güneş pilleri ve lazerlerin verimliliklerinin artırılması ve kırmızıötesi dedektörlerin geliştirilmesi örnek olarak verilebilir (Peyghambarian vd., 1993; Guerreiro vd., 1997; Woggon, 1997; Artemyev ve Woggon, 2000; Lee vd., 2000; Masumoto ve Takagahara, 2002; Borovitskaya ve Shur, 2002; Raffaelle vd., 2002; Lu vd., 2003). Optik hafizalar, optik transistörler ve optik lojik kapıların temelini optik çiftstabilite etkisi oluşturur. Optik çiftstabilite kavramı 1969 yılında Szoke ve arkadaşları tarafından ileri sürüldü. Miller ve arkadaşları, 5 K sıcaklıkta tutulan 0.56 mm kalınlığındaki InSb yarıiletkeni üzerine 527.7 nm dalgaboylu lazer ışını düşürerek lazer giriş gücüne karşılık gelen lazer çıkış gücünü gözlemlemledi. Lazerin InSb yarıiletkenine giriş gücü artırıldığında, belirli bir giriş gücü için yarıiletkenden çıkış gücünde bir sıçrama meydana geldi. Aynı deney tersden tekrarlandığında, yani giriş gücü azaltılarak çıkış gücü tekrar incelendiğinde bu sıçrama tersyönde tekrar gözlendi, ancak her iki durumdaki sıçramanın oluştuğu giriş gücünün birbirinden farklı

olduğu görüldü. Karakteristik olarak Şekil 1.4'deki eğri elde edildi. Şekil 1.4'de üzerinde yukarı yönde ok bulunan eğri giriş gücü artırılarak çıkış gücü incelendiğinde elde edilen eğriyi, aşağı yönde ok bulunan eğri ise giriş gücü azaltılarak çıkış gücü incelendiğinde elde edilen eğriyi göstermektedir. Bu olay optik çiftstabilite olarak adlandırılır (Peyghambarian vd., 1993; Fox, 2001).



**Şekil 1.4** Optik çiftstabilite (Optik histerisis). x ekseni lazerin InSb yarıiletkene giriş gücünü ( $P_{giris}$ ), y ekseni lazerin InSb yarıiletkenden çıkış gücünü ( $P_{cikis}$ ) göstermektedir (Fox, 2001).

Tek bir kuantum kuyusu ~ 10 nm'den daha küçük kalınlıktaki aşırı ince yarıiletken bir filimin örgü sabiti kendisi ile uyumlu daha büyük bir yasak enerji aralığına sahip ince iki filim arasında oluşturulmasıyla elde edilir. Tek bir kuantum kuyusunun arka arkaya tekrarlanmasıyla oluşan yapı ise *çoklu kuantum kuyusu* olarak adlandırılır. Şekil 1.5 en bilinen örneklerden biri olan GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As çoklu kuantum kuyusunu göstermektedir (Peyghambarian vd., 1993).



Şekil 1.5 GaAs-AlGaAs çoklu kuantum kuyusu (Peyghambarian vd., 1993).

Kuantum kuyuları I. ve II. tip olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Birinci tip kuantum kuyularında, yasak enerji aralığı küçük olan arafilimin iletkenlik kuşağının dibinin enerji seviyesi diğer büyük yasak enerji aralıklı yarıiletkenin iletkenlik kuşağının dibinin enerji seviyesinden daha düşüktür. Arafilimin değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyesi ise diğer yarıiletkenin değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyesinden daha yüksektir. Arafilimin hem iletkenlik kuşağının dibinin hem iletkenlik kuşağının tepesinin enerji seviyeleri diğer yarıiletkenin değerlik kuşağının dibinin hem de değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyeleri diğer yarıiletkenin diğer yarıiletkenin hem de değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyeleri diğer yarılıtı birin hem de değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyeleri diğer yarılıtı birin hem de değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyeleri diğer yarılıtı birin hem de değerlik kuşağının tepesinin enerji seviyeleri diğer yarılıtı birin hem daha küçükse kuantum kuyusu II. tip olarak adlandırılır. Şekil 1.6a ve

Şekil 1.6b, sırasıyla, I. ve II. tip bir kuantum kuyusunun konum uzayında enerji kuşak diyagramını göstermektedir (Peyghambarian vd., 1993; Davies, 1998; Kim vd., 2003).



Sekil 1.6 Kuantum kuyusunun konum uzayında enerji kuşak diyagramı: a) I. tip b) II. tip. Günümüzde düşük boyutlu yapılar birbirinden çok farklı yöntemlerle katı ve sıvı ortamlarda çeşitli şekil, boyut, birbirlerine göre uzaysal yerleşim ve yoğunluklarda (yüzey üzerinde veya hacim içinde) elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerin başlıcaları moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemi, metal organik kimyasal buhar çöktürme (MOCVD) yöntemi, metal organik buhar faz epitaksi (MOVPE) yöntemi, litografik yöntemler, magnetron püskürtme (magnetron sputtering), kimyasal yöntemler, sol-jel yöntemi (sol-gel) ve eritme-ısıl islem yöntemidir. Düşük boyutlu yapılar üretim yöntemi ile beraber Çizelge 1.1'de verilmiştir (Herron vd., 1990; Potter ve Simmons, 1990; Moseley vd., 1991; Ohtsuka, 1992; Murray vd., 1993; Katari vd., 1994; Mathieu vd., 1995; Steffen vd., 1995; Parvathy vd., 1997; Viejo vd., 1997; Woggon, 1997; Gaponenko, 1998; Haselhoff ve Weber, 1998; Jacak vd., 1998; Kobayashi vd., 1998; Lipovskii vd., 1998; Firth vd., 1999; Gao vd., 2000; Okuno vd., 2000; Selvan vd., 2001; Masumoto ve Takagahara, 2002; Wehrenberg vd., 2002; Wang ve Wu, 2003; Yu vd., 2003; Bodnar vd., 2004; Jose vd., 2004; Kawaguchi vd., 2004; Kolesnikov vd., 2004; Li vd., 2004; Schmid, 2004; Daneshvar vd., 2005; Giorgi vd., 2005; Menezes vd., 2005; Suraprapapich vd., 2005; Yang ve Zhu, 2005; Apte vd., 2006).

Çizelge 1.1 Düşük boyutlu yapılar ve üretim yöntemleri.

ÜRETİM YÖNTEMİ	DÜŞÜK BOYUTLU YAPI
MBE	GaAs altlık üzerinde InAs kuantum noktaları
MOCVD	InGaN/GaN kuantum kuyuları
MOVPE	InGaAsP/InP altlık üzerinde InAs kuantum noktaları
LİTOGRAFİK	GaAs/AlGaAs çoklu kuantum kuyuları (üstünörgü)
MAGNETRON PÜSKÜRTME	Cam içinde CdTe kuantum noktaları
KİMYASAL	Sıvı içinde CdTe kuantum noktaları
SOL-JEL	Sodyum borosilikat cam içinde CdS kuantum noktaları
ERİTME-ISIL İŞLEM	Fosfat cam içinde PbSe kuantum noktaları

Kuantum noktalarının en bilinen örneklerinden biri cam içinde yayınım kontrollü büyütülen yarıiletken kristallerdir. Yayınım kontrollü büyütme tekniği ile küresel şekle sahip yarıçapları 10 nm'den daha küçük olan yarıiletken kuantum noktaları cam içinde üretilebilir. Yarıiletken kuantum noktalı camlar 1980'lerin başından itibaren araştırmacıların çok büyük ilgisini çekti. Kuantum kuşatma etkisi ve bu etkiye dayalı olarak camların doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerindeki değişimler bu ilginin başlıca nedeniydi. Kuantum kuşatma etkisi ilk olarak 1982 yılında CuCl katkılı silikat camlarda Ekimov ve Onushchenko tarafından gözlemlendi (Ekimov ve Onushchenko, 1982). Ekimov ve Onushchenko, CuCl kristallerinin cam içindeki ortalama yarıçapının azalması ile optik spektrumlarında uyarcık (exciton) soğurma tepelerinin yüksek enerjiye doğru kaydığını gözlemledi. Bu gözlemlerine dayanarak cam gibi dielektrik bir matris içinde bulunan CuCl mikrokristallerinin elektronlar, delikler ve uyarcıklar için üç boyutlu bir kuantum kuyusu oluşturduğunu ileri sürdüler (Ekimov ve Onushchenko, 1982; Ekimov vd., 1985). Dielektrik-yariiletken-dielektrik kuantum kuyusu içinde hapis kalan elektronlar, delikler, uyarcıklar gibi kuazi-parçacıkların, yarıiletkenin elektronik ve optik özelliklerinde değişmeye neden olması kuantum büyüklük etkisi ya da kuantum kuşatma etkisi olarak adlandırılır. Kuantum kuşatma etkisi düşük boyutlu I-VII, II-VI ve III-V grubu yariiletkenlerin hepsinde gözlendi. II-VI grubu yariiletkenlerde kuantum büyüklük etkisi araştırılırken en fazla CdSe yarıiletkeni kullanıldı. Bunun başlıca nedeni, CdSe yariiletkeninin optik özelliklerinin bu grubun diğer yariiletkenlerine göre çok daha iyi bilinmesi, böylece düşük boyutta optik özelliklerdeki değişmelerin nedenlerinin daha iyi anlaşılacak olmasıydı. Borosilikat cam içinde CdSe, CdS ve CdSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> kuantum noktalarının optik özelliklerini ilk inceleyen araştırma gruplarından biri Borelli ve arkadaşlarıdır. Borelli ve arkadaşları, ağırlıkça %0,14 Se, %0,67 CdO içeren CdSe ve ağırlıkça %0,15 S, %0,35 CdO içeren CdS katkılı deneysel camlara 550-700°C sıcaklıkları ve 0,5-16 saat süreleri arasında ısıl işlem uyguladı. Bu camların oda sıcaklığı optik soğurma ve fotolüminesans spektrumları alındıktan sonra camların TEM ölçümleri yapıldı. TEM ölçümleri sonucunda ısıl işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ortalama yarıçapı 1,5-4 nm arasında değişen CdSe ve CdS kuantum noktalarının deneysel camlar içinde üretildiği belirlendi. Deneysel CdSe ve CdS camlarına uygulanan ısıl işlem süresi veya sıcaklığındaki artışın cam içinde daha büyük yarıçaplı kuantum noktaları elde edilmesine ve ortalama kuantum noktası yarıçapındaki artışın oda sıcaklığı soğurma spektrumlarında soğurma kıyısının ve fotolüminesans spektrumlarında yarıiletkenin tuzaklarındaki yeniden birleşme sonucu oluşan tepelerin düşük enerjiye doğru kaymasına neden olduğu görüldü. Bir başka deyişle, bu araştırmada temel olarak soğurma ve fotolüminesansa kuantum kuşatmanın etkisi incelendi. Bu çalışmada,

600°C'de 4 saat ısıl işlem görmüş CdS katkılı cam numunenin soğurma kuşak kıyısının aynı sıcaklıkta 16 saat ısıl işlem görmüş numuneye göre daha düşük enerjide bulunması ise kuantum kuşatma etkisi ile çelişmekteydi. Benzer şekilde, 650°C'de 0,5 saat ısıl işlem görmüş CdS katkılı cam numunenin soğurma kıyısı da 700°C'de 0,5 saat ısıl işlem görmüş numuneye göre daha düşük enerji de bulunuyordu. 700°C'de 0,5 saat ısıl işlem görmüş numuneye uygulanan X-ışınları çözümlemesi (analizi) sonuçları taban camda bulunan çinko (Zn) atomlarının CdS kuantum noktalarında Cd atomlarının yerini aldığını ve Zn<sub>0,35</sub>Cd<sub>0,65</sub>S bileşimli kuantum noktalarının oluşmasına neden olduğunu gösterdi. Kuantum kuşatma etkisinin bu iki numunenin soğurma spektrumunda gözlenememesinin nedeninin numunedeki bileşim kaynaklı etkiler olduğu anlaşıldı. Borelli ve arkadaşları, X-ışınları çözümlemesi ve soğurma spektrumları gözlemlerine dayanarak taban camda bulunan çinkonun (Zn) önemli bir miktarının çok uzun ısıl işlem sürelerinde CdS nanokristallerine yayınım yolu ile nüfuz edebileceğini ileri sürdü (Borelli vd., 1987; Yükselici vd., 1995; Persans vd., 2001).

Potter ve Simmons, nanokristallerin büyüme kinetiğini bileşim etkileri olmadan doğru bir biçimde inceleyebilmek için deneylerinde iki farklı bileşime sahip cam kullandılar. Bu camlardan birincisinin bileşiminde ZnO bulunmayıp, cam Cd ve S ile katkılanmıştı. Diğer camın bileşiminde ise ZnO olup cam Cd, S'nin yanı sıra Se ile katkılanmıştı. Potter ve Simmons, böylece birinci camda saf CdS nanokristallerini üretirken aynı zamanda ikinci camda saf olmayan  $CdS_xSe_{1-x}$  nanokristallerini büyütebilecek ve bu nanokristallerin cam içinde büyüme mekanizmalarını karşılaştırabileceklerdi. Cd ve S katkılı cam 1400°C sıcaklıkta eritildikten sonra iki pirinç plaka arasına hızlı bir biçimde dökülerek soğutuldu. Yüksek sıcaklıkta eritme ve hızlı soğutma işleminden sonra camdan elde edilen numunelere 548°C'de (camın camsı geçiş sıcaklığı, Tg, civarında) 4, 8 ve 12 saat sürelerinde ısıl işlem uygulanarak cam içinde CdS nanokristallerinin çekirdekleşmesi sağlandı. Bu ısıl işlemden sonra, saf CdS nanokristallerini büyütebilmek için numunelere 800°C'de 27 saate kadar farklı sürelerde ikinci bir ısıl işlem daha uygulandı. Cd, S ve Se katkılı cam da benzer işlemlere maruz bırakıldı. Nanokristallerin yapısı elektron kırınım deneyi, bileşimi X-ışınları çözümlemesi ve dağılımı TEM ölçümü yardımıyla incelendi. Bu deneyler sonucunda, CdS nanokristallerinin büyümesinin Ostwald modeli ile sıkı bir uyum içinde olmasına karşın CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanokristallerinin büyümesinin bu modelden belirgin sapmalar gösterdiği görüldü. Potter ve Simmons'un bu çalışması cam içinde nanokristaller üzerine yapılan bilimsel araştırmalar içinde iki açıdan büyük değer taşımaktadır. Potter ve Simmons, ilk defa cam içinde saf CdS nanokristallerini üretmeyi başarmış ve uzun süre ısıl işlem gören bu

nanokristallerin büyüme kinetiğinin Ostwald modeli ile başarılı bir biçimde açıklanabildiğini göstermiştir (Potter ve Simmons, 1988).

Cam içinde CdS ve CdSe nanokristallerinin büyüme sürecinin erken safhaları üzerine ilk ayrıntılı çalışmayı Liu ve Rishbud 1990 yılında yaptı. Bu çalışmada, CdS ve CdSe nanokristalleri %56 SiO<sub>2</sub>, %8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %24 K<sub>2</sub>O, %3 CaO ve %9 BaO bileşimli özel bir cam içinde büyütüldü. Camın bileşenlerini ve yarıiletken katkıyı içeren 25 gramlık toz karışım bir alümina pota içinde 1400°C sıcaklıkta 1,5 saat eritildi. Eriyiğin pirinç altlık üzerine dökülerek hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulması ile levha şeklinde şeffaf cam elde edildi. CdS nanokristallerini cam içinde başarılı bir biçimde büyütmek için diferansiyel ısısal çözümleme yöntemi (DTA) ile cama uygulanması gereken en uygun sıcaklık aralığı belirlendi. DTA analizleri sonucunda en uygun ısıl işlem aralığının camın camsı geçiş (Tg) ve kristallenme sıcaklıkları (T<sub>c</sub>) arası olduğu görüldü. CdS katkılı camlara, sırasıyla, geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı olarak belirlenen 577°C ve 735°C arasında farklı sürelerde tek ısıl işlem uygulandı. Isil işlem neticesinde numunelerin renklerinin açık yeşilimsi sarı ve parlak sarı renk bölgesinde olduğu görüldü. Liu ve Rishbud, Ekimov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalardan faydalanarak 2, 4 ve 6 nm yarıçaplı CdS kuantum noktalarının cam içinde büyütülebilmesi için gerekli ısıl işlem süresi ve sıcaklığını gösteren sıcaklık-zaman eğrileri hazırladı. CdSe katkılı cama ise 760°C'de 2 dk. ısıl işlem uygulanarak TEM ölçümleri yapıldı. TEM ölçümleri sonucunda cam içinde gausyen yarıçap dağılımına sahip olduğu görülen CdSe nanokristallerinin ortalama yarıçapının 2,5 nm, yarıçap dağılımının 1,4 nm ve birim hacimdeki nanokristal sayısının 1,2.10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> olduğu belirlendi (Liu ve Risbud, 1990).

1980'li yıllardan günümüze kadar yarıiletken katkılı camlarda nanokristallerin büyüme sürecinin optik yöntemlerle incelenmesi nanokristallerin büyürken üç temel evre geçirdiğini gösterdi. Bu evreler, sırasıyla, *çekirdekleşme, normal büyüme* ve *yarışmacı büyüme* (*Ostwald parçalanması*) olarak adlandırılır (Fuyu ve Parker, 1988; Yükselici vd., 1995; Persans vd., 1996; Barbosa vd., 1997; Woggon, 1997; Gaponenko, 1998; Yükselici, 2001). Nanokristalin büyüme sürecindeki ilk evresi çekirdekleşme evresi olup, kararlı çekirdekler embiryo nanokristallerden bu evrede oluşur. Belirli bir yarıçapa ulaşan çekirdeklerde çekirdekten birim zamanda ayrılan atomların sayısı cam ortamından çekirdeğe birim zamanda gelen atomların sayısından daha düşük olur. Bu yarıçap değeri kritik yarıçap olarak adlandırılıp, yarıçapı kritik yarıçaptan büyük olan çekirdeklere kararlı çekirdekler denir. Kritik yarıçap değerinde toplam Gibbs serbest enerji değişiminin ( $\Delta G$ ) mutlak değeri en büyük değerini alır. Serbest enerjideki değişim külçe ve arayüz serbest enerjilerinin toplamıdır. Eşitlik (1.1) ile ifade edilen serbest enerji değişiminin yarıçapa göre kısmi türevi sıfıra eşitlenirse kritik yarıçap için eşitlik (1.2)'de verilen matematiksel tanım elde edilir.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_v + 4\pi R^2 \sigma \tag{1.1}$$

$$R_{\text{Kritik}} = \left| \frac{2\sigma}{\Delta G_{\text{v}}} \right|$$
(1.2)

Yukarıdaki kritik yarıçap bağıntısından da anlaşılacağı gibi kritik yarıçap değerini birim alan başına arayüz serbest enerjisi ( $\sigma$ ) ve birim hacim başına külçe serbest enerjisi ( $\Delta G_v$ ) belirler. Arayüz serbest enerjisi çekirdek ve çekirdeği saran ortamın özelliklerine bağlı bir parametredir. Kararlı durum çekirdekleşme teorisine göre çekirdekleşme evresinde çekirdeklerin cam içindeki yarıçap dağılımı gausyendir. Bu teoride çekirdek yarıçap dağılım fonksiyonu eşitlik (1.3)'deki gibi ifade edilir.

$$P(R) = P_0 e^{\left(-\frac{4\pi\sigma(R-R_{Kritik})^2}{3kT}\right)}$$
(1.3)

Kararlı çekirdekler cam ortamından gelen atomlarla normal büyüme sürecine girer. Normal büyüme sürecinde cam içinde bulunan nanokristallerin ortalama yarıçapının cama uygulanan ısıl işlem süresinin kareköküyle ( $\sqrt{t}$ ) doğru orantılı olarak değişmesi gerektiği Fick'in yayınım yasaları kullanılarak kuramsal olarak ispatlandığı gibi bir çok araştırmacı tarafından yapılan deneylerle de açıkça gösterildi. Normal büyüme veya diğer adıyla yayınım kontrollü büyüme sürecinde nanokristallerin cam içinde ortalama yarıçapı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$R_{ort}^{2} = R_{0}^{2} + f(T)t$$
(1.4)

 $R_0$  çekirdekleşme evresi bitiminde nanokristallerin büyütülmeye başlamadan önce cam içinde sahip oldukları ortalama yarıçapdır ve zaman zaman başlangıç yarıçapı olarak da adlandırılmaktadır. f(T) ısıl işlem sıcaklığına bağlı bir fonksiyondur. Normal büyüme sürecinde cam içinde büyüyen nanokristaller ortalama bir yarıçap etrafında gausyen bir dağılım gösterir. Yeterince uzun ısıl işlem sürelerinde cam ortamında bulunan ve nanokristallerin büyümesi için kullanılan iyonlar nanokristaller tarafından hemen hemen tüketilir ve yarışmacı büyüme (Ostwald parçalanması) olarak adlandırılan evre başlar. Bu süreçte artık küçük nanokristallerden ayrılan atomlar cam ortamında yayınım yoluyla büyük nanokristallere bağlanırlar. Küçük nanokristaller nispeten büyük nanokristalleri beslerler ve Lifshitz-Slyozov büyüklük dağılımı olarak adlandırılan yeni bir dağılımın cam içinde oluşmasına neden olurlar (Lifshitz ve Slyozov, 1961). Küçük nanokristallerin büyük nanokristallere göre termodinamik bakımdan daha az kararlı olması bu sürecin başlıca nedenidir. Yarışmacı büyüme evresinde, cam içindeki ortalama nanokristal yarıçapı ısıl işlem süresinin küp kökü ile orantılıdır. Bir başka deyişle, bu süreçte nanokristalin hacmi ısıl işlem süresi ile orantılıdır. Ortalama nanokristal yarıçapı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$R_{ort} = f(T)t^{1/3}$$
 (1.5)

Eşitlik (1.6) ile verilen Lifshitz-Slyozov dağılımı asimetrik bir dağılım olup ortalama nanokristal yarıçapının bir buçuk katından daha büyük yarıçaplı bir nanokristal bu dağılım içinde bulunamaz. Dağılımın tepe noktası ise ortalama yarıçapın yaklaşık 1,13 katına karşılık gelir.

$$P(u) = 3^{4} 2^{-5/3} eu^{2} (u+3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-11/3} e^{\left[\left(\frac{2}{3}u-1\right)^{-1}\right]} \quad (u < 1,5)$$
(1.6)

bu dağılımda

$$u = \frac{R}{R_{ort}}$$
(1.7)

olarak tanımlanır. Gauss ve Lifshitz-Slyozov dağılım fonksiyonları Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



**Şekil 1.7** Cam içinde olası nanokristal büyüklük dağılımları. u nanokristal yarıçapının ortalama nanokristal yarıçapına oranı ve P(u) normalize edilmiş nanokristal sayısıdır. Nanokristallerin bileşimi, içinde bulunduğu ortamdaki yüzde ağırlığı, ortamın bileşimi ve büyütülme koşulları optik özelliklerini belirler. Dolayısıyla, bu malzemelerin fiziksel,

verimliliğini artırabilmek için bu malzemeler üzerine ayrıntılı sistematik çalışmalar yapılması ve büyüme evrelerinin incelenmesi gerekmektedir.

Kuantum noktalarını içeren malzemelerin soğurma spektrumları gibi fotolüminesans spektrumları da ayrıntılı olarak incelenmektedir. Fotolüminesans özellikleri ilk olarak incelenen kuantum noktası içeren malzemelerin başında yarıiletken katkılı camlar gelir. CdSe katkılı camların soğurma spektrumlarına ek olarak fotolüminesans spektrumlarını da ilk inceleyen gruplardan birisi daha önceden de değinildiği gibi Borelli ve arkadaşlarıdır. Borelli ve arkadaşları tarafından CdSe katkılı camların fotolüminesans spektrumlarında iki tane lüminesans tepesi gözlendi. 600°C'de 0,5 saat 1s1l işlem görmüş CdSe numunede lüminesans tepeleri soğurma spektrumundaki birinci uyarcık tepesinden ~ 79 meV ve ~ 738 meV kadar düşük enerjide yer alırken,  $650^{\circ}$ C'de 0,5 saat ısıl işlem görmüş CdSe numunede ise ~ 96 meV ve ~ 741 meV asağıda bulunmaktaydı. Borelli ve arkadaşlarına göre fotolüminesans spektrumlarında birinci uyarcık tepesine yakın olan tepe CdSe nanokristallerinin iletkenlik enerji seviyelerindeki elektronlar ile değerlik enerji seviyelerindeki deliklerin birleşmesi sonucu oluşmuştu. Bir başka deyişle, bu tepe doğrudan elektron delik birleşmesinden kaynaklanan lüminesansın tepesiydi. Birinci uyarcık tepesinden oldukça düşük enerjide bulunan nispeten daha geniş ve daha şiddetli tepenin ise yasak enerji aralığı (CdSe için Eg ~ 1,72 eV) içinde tuzak seviyelerinde bulunan elektronların delikler ile birleşmesinden kaynaklandığı ileri sürüldü (Borelli vd., 1987).

Schott Glaswerke firması tarafından üretilen CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> katkılı camların soğurma ve fotolüminesans spektrumları sıvı azot sıcaklığında Hache ve arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak incelendi. Camların *x* molar kesri 0,4'den 0,6'ya kadar değişmekteydi. *x* molar kesri 0,4 olan CdS<sub>0,4</sub>Se<sub>0,6</sub> katkılı camlar önce yüksek bir sıcaklıkta eritildi sonra bu camlara farklı sıcaklıklarda 72 saat ısıl işlem uygulandı. Küçük açı X-ışınları saçılması deneyleri camlardaki CdS<sub>0,4</sub>Se<sub>0,6</sub> kuantum noktalarının ortalama yarıçapının 2,7 nm'den 5,8 nm'ye değiştiğini ve büyüklük dağılımlarının ise %15 civarında olduğunu gösterdi. CdS<sub>0,4</sub>Se<sub>0,6</sub> kuantum noktalarının fotolüminesans spektrumlarında üç tepe gözlendi. Lüminesans tepelerinden enerji ekseninde en yüksek enerjiye sahip olan tepenin enerjisi kuantum noktalarının birinci uyarcık soğurma tepesi enerji ile hemen hemen aynıydı. Dolayısıyla, bu lüminesans tepesinin nedeni doğrudan elektron-delik birleşmesiydi. Enerji ekseninde en düşük enerjili ve nispeten en geniş dağılıma sahip lüminesans tepesinin külçe yasak enerji aralığı içinde bulunan derin tuzaklardaki elektron-delik birleşmesi sonucu oluştuğu külçe yarıiletkenlerin fotolüminesans çalışmalarından da bilinmekteydi. Ancak, en yüksek enerjili doğrudan elektron-delik birleşmesi tepesinin yaklaşık 60 meV kadar aşağısında yeni bir

lüminesans tepesi gözlendi. Bu yeni dar lüminesans tepesinin neden kaynaklandığını anlayabilmek için her bir numunenin spektrumundaki bu yeni lüminesans tepesinin şiddetinin doğrudan elektron-delik birleşmesinden kaynaklanan tepenin şiddetine oranı hesaplandı. Bu iki lüminesans tepesi siddeti oranının numunedeki ortalama kuantum noktası yarıçapı ile değişimi incelendi. Numunedeki ortalama kuantum noktası yarıçapındaki azalma ile yeni lüminesans tepesinin siddetinin doğrudan elektron-delik birlesmesinden kavnaklanan tepenin şiddetine oranının arttığı gözlemlendi. Bu gözlem fotolüminesans deneyinde kullanılan 532 nm dalgaboylu Q-anahtarlı ve mod kilitli Nd:YAG lazerin farklı şiddetleri içinde doğrulandı. N tane atomdan oluşan bir kuantum noktasının yüzeyindeki atomların sayısı N<sub>s</sub> ve bu kuantum noktasının hacmi içindeki atomların sayısı ise N<sub>v</sub> olsun. Yüzeydeki atom sayısı N<sub>s</sub> 'nin kuantum noktasının yüzey alanı ile hacimdeki atom sayısı N<sub>y</sub> 'nin ise kuantum noktasının hacmi ile orantılı olması beklenir. Yüzeydeki atom sayısının hacimdeki atom sayısına oranı  $(N_s/N_y)$  kuantum noktası yarıçapının tersi  $(R^{-1})$  ile doğru orantılı olacaktır. Dolayısıyla, küçük yarıçaplı kuantum noktalarında (N<sub>s</sub>/N<sub>y</sub>) oranının daha büyük olacağı açıktır. Hem (N<sub>s</sub>/N<sub>y</sub>) oranının hem de yeni lüminesans tepesinin şiddetinin doğrudan elektron-delik geçişinden kaynaklanan lüminesans tepesinin şiddetinine oranının kuantum noktası yarıçapı ile ters orantılı olduğunu gören ve N<sub>v</sub>'deki artışın doğrudan elektron-delik geçişinden kaynaklanan lüminesans tepesinin şiddetini artıracağını düşünen Hache ve arkadaşları spektrumdaki yeni lüminesansa kuantum noktasının yüzeyindeki atomların neden olduğunu ileri sürdü (Hache vd., 1991).

Cam içindeki kuantum noktaları üzerine yapılan fotolüminesans çalışmaları kuantum noktalarının yüzey atomları ve içinde bulunduğu cam ortam arasında arayüz kusurlarının meydana geldiğini, bu kusurların yasak enerji aralığı içinde elektron düzeylerinin hemen altında yeni tuzak düzeylerinin oluşmasına neden olduğunu gösterdi. Bu tuzak düzeyleri literatürde sığ tuzaklar olarak adlandırıldı. Hache ve arkadaşlarının deneysel gözlemlerindeki yeni lüminesans tepesinin nedeni bu sığ tuzaklardaki elektron-delik birleşmesidir. Kuantum noktalarının fotolüminesans spektrumda birinci uyarcık soğurma tepesine yakın olan bu yeni tepe sığ tuzakların lüminesans tepesi olarak bilinmektedir.

Cam içinde büyütülen CdSe nanokristallerinin soğurma ve fotolüminesans spektrumları Şekil 1.8'de şematik olarak özetlenmiştir. Soğurma spektrumundaki en düşük enerjili tepe nanokristallerdeki en düşük enerjili uyarcık oluşumunu ifade eder. Bu tepe birinci uyarcık soğurma tepesi ve enerjisi *nanokristalin yasak enerji aralığı* (E<sub>g-nanokristal</sub>) olarak adlandırılır. Nanokristallerin fotolüminesans spektrumunda derin ve sığ tuzaklardan kaynaklanan fotolüminesans tepeleri görülmektedir (Bawendi vd., 1992; Burkitbaev vd., 1992; Mei, 1992; Yuang vd., 1994; Ochoa vd., 1996; Ravindran vd., 1999; Němec ve Malý, 2000; Shen vd., 2000; Junior vd., 2003; Wang vd., 2003; Allahverdi vd., 2004) . Derin tuzaklardan kaynaklanan lüminesans tepesi sığ tuzaklarınkine göre daha geniş dağılımlı ve daha şiddetlidir. Derin tuzaklar yarıiletkenin külçe yasak enerji aralığı içinde olup sığ tuzaklar ise nanokristalin yasak enerji aralığı içinde elektron enerji seviyelerine yakın bulunurlar.



**Şekil 1.8** Cam içinde CdSe nanokristallerinin şematik soğurma ve fotolüminesans spektrumları. Nanokristallerin soğurma spektrumu düz çizgi ile fotolüminesans spektrumu kesikli çizgi ile gösterilmektedir. Soğurma spektrumundaki tepe nanokristallerin birinci uyarcık soğurma tepesidir. Fotolüminesans spektrumundaki iki tepeden düşük enerjili olan derin tuzakların fotolüminesans tepesi yüksek enerjili olan ise sığ tuzakların fotolüminesans tepesidir (Birinci uyarcık soğurması ile aynı enerjide ortaya çıkması beklenen ve az sayıda araştırmacı tarafından gözlemlenen fotolüminesans tepesi şekilde gösterilmemiştir).

Nanokristallerin fotolüminesans çalışmalarında nanokristalleri uyarmak için kullanılan lazer ışığının dalga boyu büyük önem taşır. Lazer ışığının dalgaboyunu değiştirerek nanokristal dağılımındaki farklı nanokristalleri rezonansa getirmek ve bu dağılımın belirli bir bölümünü uyarmak mümkündür. Bu fiziksel olgunun başlıca iki nedeni nanokristallerin enerji seviyelerinin yarıçap bağımlı olması ve bulundukları ortamda bir büyüklük dağılımına sahip olmalarıdır. Doğal olarak nanokristallerden elde edilen lüminesans uyarılan nanokristallerin sayısına, ortalama yarıçapına ve yarıçap dağılımına bağlı olacaktır. Lazer dalga boyunun değiştirilmesi ile ortamdaki nanokristallerden istenilenlerin uyarılması ve uyarılan nanokristallerden kaynaklanan lüminesansın incelenmesi tek bir numune ile farklı nanokristal dağılımları üzerine çalışma imkanı vereceği için nanokristallerin elektronik ve tuzak enerji seviyeleri daha ayrıntılı çalışılabilir. Bu tür fotolüminesans çalışması *büyüklük seçici fotolüminesans* (size selective photoluminescence) olarak adlandırılmaktadır. CdSe nanokristallerinin büyüklük seçici fotolüminesansları Rodrigues ve arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak incelendi. Silikat cam içinde ortalama yarıçapı  $\sim 2,7$  nm olan CdSe nanokristallerinin sürekli modda çalışan Rhodamin 6G boya lazer ve Ar<sup>+</sup> lazer ile  $\sim 80$  K sıcaklığında fotolüminesans ölçümleri yapıldı. Büyüklük seçici fotolüminesans ölçümleri ile nanokristallerin numunedeki ortalama yarıçapı ve büyüklük dağılımlarının başarılı bir biçimde belirlenebileceği gösterildi (Oliveira vd., 1995; Rodrigues vd., 1995; Chamarro vd., 1996; Wind vd., 1997).

Gausyen dağılım gösteren nanokristallerin büyüklük seçici fotolüminesans ölçümlerinde temel olarak üç farklı uyarma bölgesi tanımlanabilir. Şekil 1.9'da şematik olarak düz çizgi ile nanokristallerin soğurma spektrumu, noktalı çizgi ile nanokristallerin ortamdaki gausyen dağılımı gösterilmektedir. 1, 2 ve 3 numaralı bölgeler nanokristal topluluğunun üç farklı uyarılma bölgesidir. Gausyen dağılımın tepe noktasının enerjisi nanokristal topluluğundaki ortalama yarıçapa sahip nanokristallerin en düşük enerjili uyarcık yaratılma enerjisidir. Tepe noktası enerjisinden daha düşük enerjiye sahip lazer ışığı ile nanokristal topluluğu uyarılırsa, bir başka deyişle lazer ışığı enerjisi spektrumun 1 numaralı bölgesine karşılık gelirse ortalama yarıçapdan daha büyük yarıçapa sahip olan nanokristaller uyarılır. Tepe noktası enerjisinden daha küçük olanlar da uyarılır. Gausyen soğurma tepesinin üzerindeki 3 numaralı bölgenin enerjisine sahip bir lazer ile topluluktaki tüm nanokristallerin uyarılması ve numunedeki nanokristallerin hepsinden kaynaklanan lüminesansın görülmesi mümkündür.



**Şekil 1.9** Gausyen dağılıma sahip nanokristallerin soğurma spektrumunun, dağılım içindeki farklı nanokristalleri uyarabilmek için üç farklı enerji bölgesine ayrılması. Bu enerji bölgeleri 1, 2 ve 3 rakamları ile numaralandırılmış olup düz çizgi nanokristallerin soğurma spektrumunu ve noktalı çizgi nanokristallerin gausyen dağılımını göstermektedir.

II-VI grubu yarıiletkenler içinde optik özellikleri en çok araştırılan nanokristaller CdSe ve CdS'dir. Optik özellikleri daha az araştırılmakla birlikte II-VI grubu yarıiletkenlerin diğer
önemli bir üyesi ise CdTe'dir. CdTe nanokristallerinin optik özelliklerini ilk araştıran gruplardan biri Potter ve Simmons'dur. 1991 yılında yaptıkları çalışmada borosilikat cam içindeki yaklaşık %2-10 hacim kesrine sahip CdTe nanokristalleri rf magnetron püskürtme tekniği ile kaynamış silika (fused silica) altlık üstüne biriktirildi. Bu yöntemle elde ettikleri kompozit ince filmlerde farklı yarıçaplarda CdTe nanokristallerini oluşturabilmek için filmlere ısıl islem uygulandı. Isıl islem uygulanmış kompozit ince filmlerin TEM analizleri sonucu CdTe nanokristallerinin cam içindeki şekillerinin küresel olduğu ve ortalama yarıçaplarının 2,3 nm'den 7,9 nm'ye değiştiği görüldü. X ışınları kırınımı ve elektron kırınımı deneyleri ile CdTe nanokristallerinin çinko sülfür yapıya sahip olduğu belirlendi. Kompozit ince filmlerden içindeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapı 5,3 nm, CdTe hacim kesri %10 olan 1,04 µm kalınlıklı filmin doğrusal soğurma spektrumunun yakın UV enerji bölgesinde iki soğurma tepesi gözlemlendi. Soğurma spektrumda gözlenen tepelerin enerjileri ~ 3,34 eV ve ~ 3,94 eV olarak hesaplandı. Ortalama nanokristal yarıçapı birbirinden farklı olan numunelerin de soğurma spektrumları alınarak spektrumlarının UV enerji bölgesindeki bu iki tepenin enerjisi belirlendi. İki tepenin enerji konumlarının numunedeki ortalama nanokristal yarıçapıyla değişimi Efros ve Efros'un öteleme kütle yaklaşımı ve Kayanuma'nın nümerik hesap yöntemi kullanılarak incelendi (Efros ve Efros, 1982; Kayanuma, 1988). Çinko sülfür yapıdaki CdTe nanokristallerin soğurma spektrumunun UV enerji bölgesinde gözlenen bu iki tepenin nanokristallerin Brillouin bölgesinin L noktasında spin-orbit etkileşmesi sonucu yarılmış iki değerlik seviyesi ve bir iletkenlik seviyesi arasındaki geçişlerden kaynaklandığı gösterildi. CdTe nanokristallerinin Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktasındaki ( $\vec{k} = 0$ ) enerji geçişi de (en düşük enerili uyarcık soğurması) Potter ve arkadaşları tarafından bir başka çalışmada yakından incelendi. Bu çalışmada %5 hacim keşirli, ortalama yarıçapları 1,2 nm ve 6,25 nm arasında değişen çinko sülfür yapıya sahip CdTe nanokristallleri silica cam içinde üretildi. CdTe nanokristallerinin  $\Gamma$  noktasındaki enerji gecislerinin ortalama nanokristal yarıçapıyla değişimi Efros ve Efros'un öteleme kütle yaklaşımı ve Kayanuma'nın nümerik hesap yöntemi kullanılarak incelendi. Brus tarafından nanokristallerdeki yüklü taşıyıcıların içinde bulundukları potansiyel kuyusunun sınırlarının belirli bir yükseklikte kabul edilmesiyle yapılan hesaplara nanokristallerin cam içinde belirli bir dağılıma sahip olduğu gerçeğini de dahil eden Potter ve arkadaşları  $\Gamma$  noktasındaki enerji geçişlerini başarılı bir biçim de hesaplayabildi (Potter ve Simmons, 1990; Potter ve Simmons, 1991; Potter ve Simmons, 1994).

Yarıiletken katkılı camların, yanıt zamanları kısa olan (hızlı) doğrusal olmayan optik malzemeler olarak kullanılabilmeleri için bu camlarda büyütülen nanokristallerin yüzey ve

örgü kusurlarının (boşluklar, yabancı atomlar vb.) yeterince az olması, bileşimsel değişiklikler göstermemeleri ve dar bir büyüklük dağılımına sahip olmaları gerekmektedir. Borosilikat camlarda büyütülen CdTe nanokristallerinin yüzey ve örgü kusurlarından arındırılması amacıyla, Liu ve arkadaşları hazırladıkları %47,66 SiO<sub>2</sub>, %16,55 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %30,57 Na<sub>2</sub>O ve %5,22 ZnO bileşimli camlarına %3 oranında CdO ve %4 oranında tellür (Te) ara elementi ilave ettiler. 1400°C'de 50 dakika eritilip oda sıcaklığına hızlı soğutulan ve 570°C'de 20-150 dakika arası ısıl işlem gören camlarda büyütülen CdTe nanokristallerinin ortalama yarıçaplarının 2,06 nm ve 2,65 nm arasında olduğu oda sıcaklığı soğurma spektrumları kullanılarak hesaplandı. 100 mW'lık  $Ar^+$  iyon lazer ve 600 çizgi.mm<sup>-1</sup> kırınım ağlı spektrometre kullanarak gerçekleştirdikleri oda sıcaklığı fotolüminesans ölçümlerinde sığ ve derin tuzaklardan kaynaklanan geçişlerin numuneye uygulanan ısıl işlem sıcaklığının artmasıyla azaldığı ve 70 dakika üzerinde ısıl işlem gören numunelerde ise bu geçişlerin gerçekleşmediği gözlemlendi. Kadmiyuma göre %1 oranında fazla katılan tellürün camdaki Cd<sup>2+</sup> iyonlarının çoğunun CdTe nanokristallerinin oluşumunda kullanılmasını sağladığı ve böylece tuzak geçişlerinin ortadan kalkmasına neden olduğu Liu ve arkadaşları tarafından ileri sürüldü. Ayrıca, bu camlarda kuantum kuşatma etkilerinin gözlenebilmesi için kadmiyum ve tellürün cam içindeki toplam ağırlıklarının %8'den küçük olması gerektiği gösterildi. Liu ve arkadaşları, bir yarıiletken katkılı camda tuzak enerji seviyelerini ve bu seviyelerden gerçekleşen geçişleri şematik olarak Şekil 1.10'daki gibi gösterdiler (Liu vd., 1995; Liu vd., 1996b).



**Şekil 1.10** Yarıiletken katkılı bir camın şematik enerji diyagramı. Şekildeki 1, 2, 3 ve 4 numaralı oklar elektronların yarıiletkenin iletkenlik ve değerlik kuşakları arasında (yasak enerji aralığı) bulunan yüzey ve derin tuzak seviyelerini kullanarak yapması muhtemel olan geçişlerini göstermektedir (Liu vd., 1995; Liu vd., 1996b).

Liu ve arkadaşları aynı bileşime sahip camlarda daha dar bir nanokristal büyüklük dağılımı elde edebilmek için iki farklı üretim tekniğinden faydalandılar. Birinci yöntemde cam numuneler camın yumuşama sıcaklığı olan 524°C altındaki bir sıcaklıkta tek ısıl işleme maruz bırakıldı. İkinci yöntemde ise cam numunelere yumuşama sıcaklığı altında bir ısıl işlem

uygulandıktan sonra yumuşama sıcaklığı üstünde ikinci bir ısıl işlem daha uygulandı. Çift ısıl işlem uygulanarak büyütülen nanokristallerin büyüklük dağılımlarında tek ısıl işlem uygulanankilere göre %3'e kadar olan bir azalma gözlemlendi (Liu vd., 1996a; Reynoso vd., 1996).

Bileşimleri birbirinden farklı olan Corning ve Schott firmalarının CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> katkılı camlarının doğrusal olmayan optik özellikleri yoz dört dalga karışımı (DFWM) tekniği kullanılarak ilk defa Jain ve Lind tarafından incelendi. Jain ve Lind, #3484/CS3-68 kodlu CdS<sub>0,9</sub>Se<sub>0,1</sub> katkı içeren 2 mm kalınlığındaki Corning camda 532 nm dalgaboylu ve ~ 10 ns süreli atmaları olan Q-anahtarlı çift YAG lazeri kullanarak gerçekleştirdikleri DFWM ölçümlerinde doğrusal olmayan üçüncü mertebeden optik hassasiyeti ( $\chi^{(3)}$ ) ~ 1,3.10<sup>-8</sup> esu olarak ölçerken, camdan gelen DFWM sinyallerinin atma sürelerinin ~ 3,5 ns genişliğinde olduğunu gözlemlediler. 3,5 mm kalınlığındaki n tipi tek kristal CdS için ölçülen ~ 3,4.10<sup>-9</sup> esu mertebesindeki doğrusal olmayan üçüncü mertebeden optik hassasiyetin, boyutları 100 nm'den küçük olan CdS<sub>0,9</sub>Se<sub>0,1</sub> nanokristallerini içeren camda ~ 3,8 kat artması, bu cama ulaşan atma süresine göre camdan gelen atma süresindeki kısalma ile daha hızlı yanıt zamanına sahip olunması ve CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanokristallerin yasak enerji aralıklarının değiştirilmesi ile farklı lazer dalgaboyları için optik uygulamalar sağlanması yarıiletken nanokristaller içeren bu tür camların doğrusal olmayan optik malzemeler olarak kullanılabileceğini açıkça göstermiştir (Jain ve Lind, 1983).

 $CdS_xSe_{1-x}$  yarıiletken katkılı camların doğrusal olmayan optik özellikleri G. R. Olbright ve N. Peyghambarian tarafından girişim (interferometrik) ve pump-probe teknikleri kullanılarak araştırıldı. Corning firmasına ait CS3-69 kodlu CdS<sub>0,9</sub>Se<sub>0,1</sub> yarıiletken katkı içeren camın doğrusal olmayan kırılma indisini (n<sub>2</sub>) tasarladıkları Twyman-Green girişimölçeri ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı civarında (~2.4 eV) ölçen Olbright ve Peyghambarian, aynı zamanda bu camın doğrusal olmayan kırılma indisini pump-probe ölçüm sonucunu kullanarak da hesapladı. Pump-probe tekniğinde yarıiletken katkılı cama öncelikle 200 kW/cm<sup>2</sup> şiddetinde kuşak aralığı yeterince geniş olan bir lazer ışını (prob ışını) gönderilerek camın ışığı soğurma spektrumu ölçüldü. Prob ışını ve 3 MW/cm<sup>2</sup> şiddetinde, frekansı CdS<sub>0,9</sub>Se<sub>0,1</sub> yarıiletkeninin yasak enerji aralığının üzerine ayarlanmış pompalayıcı lazer ışınının (pump ışını) cama birlikte gönderilmesi ile camın soğurma spektrumu tekrar ölçüldü. Bu teknikte, pompalayıcı ışın yarıiletkenin yasak enerji aralığı üzerinde sahip olduğu enerjisi ile yarıiletkende elektron ve delik çiftleri oluşturacak ve camın soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklik prob ışınları yardımıyla ölçülecekti. Yarıiletken katkılı camın soğurma katsayısındaki değişim pump-probe tekniği ile ölçüldükten sonra Kramers-Kronig ilişkisinden faydalanılarak dalga boyuna bağlı kırılma indisindeki değişim ve doğrusal olmayan kırılma indisi (doğrusal olmayan kırılma indisi dispersiyonu) hesaplandı. Olbright ve Peyghambarian çalışmalarında interferometrik ve pump-probe teknikleriyle elde ettikleri her iki doğrusal olmayan kırılma indisi dispersiyonunun birbirleriyle uyum içinde olduğunu gösterdi (Olbright ve Peyghambarian, 1986).

N. Peyghambarian ve arkadaşları borosilikat cam içinde büyüttükleri CdSe nanokristallerinin elektronik geçişlerini, doğrusal olmayan optik özelliklerinin dinamiklerini ve nedenlerini femtosaniye mertebesindeki lazer atmalarını kullanarak gerçekleştirdikleri pump-probe deneyleri ile araştırdı. Femtosaniye pump-probe deneyleri için 600°C'de ve 650°C'de 30 dakika ısıl işlem görmüş iki farklı numune kullanıldı. Numunelerdeki ortalama nanokristal yarıçapları küçük açı X ışını saçılması (SAXS) deneyleri ile 600°C'de ısıl işlem görmüş numunede 2,6 nm ve 650°C'de 1s1l işlem görmüş numunede ise 3,8 nm olarak belirlendi. 60-100 fs aralığında lazer atmaları ve GW/cm<sup>2</sup> mertebesinde pompalayıcı lazer şiddetleri kullanılarak cam numunelerin 10 K sıcaklığındaki diferansiyel geçirgenlik grafikleri (soğurma katsayısındaki değişim grafikleri) elde edildi. Pompalayıcı lazer ışınının frekansı değiştirilerek elde edilen CdSe nanokristallerin diferansiyel geçirgenlik grafikleri incelendiğinde nanokristallerin elektronik enerji seviyelerine (birinci ve daha yüksek mertebeden) karşılık gelen enerjilerde soğurmada azalma ve belirli enerjilerde ise artma gözlemlendi. Pompalayıcı lazer fotonu ile nanokristalde üretilen bir elektron-delik çiftinin nanokristalin soğurmasındaki düşmenin, pompalayıcı ve prob fotonların arka arkaya soğrulması ile nanokristalde üretilen iki elektron-delik çiftinin ise nanokristalin soğurmasındaki artışın temel mekanizmaları olduğu deneysel veriler ve altı enerji seviyesi kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk matris çalışmaları eşliğinde gösterildi (Peyghambarian vd., 1989).

Yarıiletken nanokristallerin pump-probe deneylerinde pompalayıcı ve prob fotonların arka arkaya nanokristaller tarafından soğurulmasıyla nanokristallerin içinde oluşan iki elektron-delik çifti (çift uyarcık) doğrusal olmayan optik özellikler üzerinde önemli etkiler meydana getirmektedir (Levy vd., 1991; Masumoto vd., 1994; Herz vd., 1997). CdS, CdSe ve CdTe nanokristallerinde çift uyarcık oluşumu Y. Z. Hu ve arkadaşları tarafından nanosaniye, femtosaniye pump-probe deneyleri ve nümerik matris köşegenleştirme yöntemi ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çift uyarcık enerji seviyelerinin kuramsal ve deneysel incelenmesi küçük nanokristallerde çift uyarcık bağlanma enerjilerinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, numunedeki nanokristal yarıçap dağılımı ne kadar dar olursa çift uyarcığa ait enerji seviyelerine geçişlerin de pump-probe soğurma değişim grafiklerinde o kadar iyi gözlenebileceği görülmüştür (Hu vd., 1990).

Esch ve arkadaşları, borosilikat cam içindeki CdTe nanokristallerinin doğrusal olmayan optik özelliklerini ve bu özelliklerin ortaya çıkmasına neden olan mekanizmaları mikrosaniye, nanosaniye ve femtosaniye lazer atmalarını kullanarak gerçekleştirdikleri pump-probe ve elektrosoğurma deneyleri yardımıyla araştırmıştır. Bileşimi kendileri tarafından hazırlanan cam numune içinde 3,6 nm ortalama yarıçapa sahip CdTe nanokristalleri büyütülmüş ve tüm deneysel ölçümler bu numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. 640 nm dalgaboylu, şiddeti 30 kW/cm<sup>2</sup> olan pompalayıcı lazer fotonları ile 5 ns, 1 µs ve 10 µs süresince uyarılan CdTe nanokristallerinin uyarılma esnasında ve pompalayıcı lazer ışığı kesilerek nanokristallerin uyarılmasına son verildikten sonraki soğuma katsayısındaki değişimi prob fotonları ile zamana bağlı olarak incelenmiştir. 5 ns süresince uyarılan CdTe nanokristallerinde soğurma değişikliklerinin 20-30 ns boyunca devam ettiği gözlemlenmiştir. Esch ve arkadaşları, CdTe nanokristallerindeki bu uzun süreli soğurma değişikliklerine nanokristallerin yüzey tuzaklarında veya nanokristal dışına çıkararak camın yerelleşmiş seviyelerinde tuzaklanan yük taşıyıcılarının neden olduğunu ileri sürdü. Cam numunenin elektrosoğurma deneyleri 8 K sıcaklıkta numune uçlarına 58 kV/cm değerinde düzgün elektrik alan uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Düzgün elektrik alan altında soğurma spektrumundaki izinli geçişlere karşılık gelen soğurma tepelerinin şiddetlerinin azaldığı ve enerjilerinde düşük enerjiye doğru ilerleme (kırmızıya kayma) meydana geldiği gözlemlenmiştir. Düzgün elektrik alan etkisinde CdTe nanokristallerinin soğurma spektrumunda gözlenen bu değişikliklerin kuantum kuşatma Franz-Keldysh etkisi ile oluştuğu gösterilmiştir (Esch vd., 1990).

G. Mei ve arkadaşları cam içinde ortalama yarıçapı 1 nm ile 5 nm arasında olan  $CdS_{0,44}Se_{0,56}$  nanokristallerinin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerini optik soğurma, fotolüminesans, fotomodülasyon ve elektromodülasyon tekniklerini kullanarak araştırmıştır.  $CdS_{0,44}Se_{0,56}$  nanokristallerinin doğrusal olmayan optik özelliklerini araştırmak için kullanılan fotomodülasyon tekniği bir çeşit pump-probe deneyidir. Fotomodülasyon deneyinde pompalayıcı ışın olarak argon lazerin 488 nm dalgaboylu ışını kullanılırken tungsten halojen lambanın spektrumu prob ışın olarak seçilmiştir. Elektromodülasyon deneylerinde ~0,1 mm kalınlığındaki ince numunelere ~500 V değerinde AC voltaj uygulanarak nanokristallerde  $10^4$  V/cm'lik elektrik alan (elektrik alanın rms değeridir) oluşturulmuştur. Ortalama yarıçapı 5 nm'den küçük olan cam içindeki  $CdS_{0,44}Se_{0,56}$  nanokristallerinin fotomodülasyon ve elektromodülasyon spektrumlarının şekil olarak benzemesi ve spektrumlarındaki tepelerin enerjilerinin tamamen aynı olması her iki deneyde de nanokristallerin soğurma değişimine

neden olan temel mekanizmanın aynı olduğunu göstermiştir. G. Mei ve arkadaşları, modülasyon deneyleri ile 5 nm'den küçük yarıçapa sahip CdS<sub>0,44</sub>Se<sub>0,56</sub> nanokristallerinde pompalayıcı fotonlar tarafından üretilen elektron-delik çiftlerinin 1 ps'den daha küçük bir zaman diliminde kusurlarda tuzaklanarak elektrik alan doğurduğunu ve bu elektrik alanın ise nanokristallerin soğurma spektrumlarında Stark etkisi ile modülasyona neden olduğunu göstermiştir (Mei vd., 1991).

U. Woggon ve arkadaşları, cam içindeki CdSe ve  $CdS_{1-x}Se_x$  nanokristallerindeki en düşük enerjili elektronik geçişlerin nanokristallerin soğurma spektrumlarında oluşturdukları homojen çizgi genişliklerini nanosaniye pump-probe deneyleri yardımıyla araştırmıştır. Cam içinde ortalama yarıçapı 2,3 nm olan  $CdS_{1-x}Se_x$  nanokristallerin birinci uyarcık soğurma tepesi azot lazer ile pompalanmıs boya lazerin 300 kW/cm<sup>2</sup> siddetinde, 7 ns atma uzunluğuna sahip pompalayıcı fotonları ile uyarılmış ve nanokristallerin soğurma değişimi 10-100 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Nanosaniye pump-probe deneylerinde cam içindeki  $CdS_{1-x}Se_x$ nanokristal büyüklük dağılımında hemen hemen aynı yarıçapa sahip olan nanokristallerin en düşük enerjili seviyeleri pompalayıcı fotonlar ile uyarıldığı için aynı büyüklükteki CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> nanokristallerin soğurmasının dağılımın toplam soğurmasına katkısı araştırılabilmiştir. Numunenin birinci uyarcık soğurma tepesi içindeki aynı yarıçaplı nanokristallerin sahip olduğu enerji genişliği kaynakçada homojen delik genişliği olarak adlandırılıp, gerçekleştirilen bu tür pump-probe deneyleri de delik yakma (hole burning) deneyleri olarak bilinmektedir. 20 K sıcaklıkta cam içinde CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> nanokristalleri için homojen delik genişliğinin yarısı olan homojen çizgi genişliği U. Woggon ve arkadaşları tarafından 10 meV olarak ölçülmüştür (Woggon vd., 1993).

S. V. Gaponenko ve arkadaşları, cam içinde büyütülen  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  nanokristallerinin büyütülme koşullarının nanokristallerin doğrusal olmayan optik özelliklerine etkisini nanosaniye pump-probe (nanosaniye delik yakma) deneyleri ile araştırmıştır. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen (50 K ve aşağısı) delik yakma deneylerinde normal büyüme evresindeki 2 nm yarıçaplı  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  nanokristallerinin soğurma değişimleri yarışmacı büyüme evresindeki 3,6 nm yarıçaplı  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  nanokristallerininki ile karşılaştırılmıştır. Normal büyüme evresinde yayınım kontrollü büyütülen  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  nanokristallerinin soğurma değişim spektrumlarının pompalayıcı lazer ışığının frekansı ve şiddetine yüksek duyarlılık gösterdiği görülmüştür. S. V. Gaponenko ve arkadaşları, cam ile  $CdS_{0,6}Se_{0,4}$  nanokristalleri arasındaki arayüz özelliklerinin nanokristallerin homojen çizgi genişlikleri üzerinde büyük bir etki oluşturduğunu ileri sürmüştür (Gaponenko vd., 1993). H. L. Fragnito ve arkadaşları cam içindeki CdTe nanokristallerinin doğrusal olmayan optik özelliklerinin belirlenmesinde femtosaniye pump-probe ve Z tarama tekniklerinden faydalanmıştır. Femtosaniye pump-probe deneylerinde cam içinde 3,3 nm ortalama yarıçapa sahip olan CdTe nanokristallerinin en düşük enerjili elektron-delik geçişleri (1s-1s geçişleri) 620 nm dalgaboylu, 80 fs atma genişlikli ve 1 nJ'lik enerji taşıyan pompalayıcı fotonlarla uyarılmış ve nanokristallerin geçirgenliklerindeki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüştür. CdTe nanokristallerinin pompalayıcı fotonlarla uyarılmasından ~360 fs sonra uyarılmadan önceki geçirgenliklerine sahip oldukları görülmüştür. Cam içinde 2,3 nm ortalama yarıçapa sahip nanokristallerin doğrusal olmayan kırılma indisi  $(n_2)$  Z tarama tekniği kullanılarak bulunmuştur. 100 ps uzunluğundaki 1060 nm dalgaboylu lazer atmaları kullanılarak gerçekleştirilen Z tarama deneyinde bu nanokristallerin doğrusal olmayan kırılma indisi 5,1.10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>/W ölçülmüştür. H. L. Fragnito ve arkadaşları'nın gerçekleştirdikleri çalışma cam içindeki CdTe nanokristallerinin femtosaniye mertebesindeki hızlı yanıt zamanları ve yeterince büyük doğrusal olmayan kırılma indisleri ile fotonik dalında açma kapama devre elemanı uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir (Fragnito vd., 1993).



**Şekil 1.11** CdTe nanokristallerinde olası geçiş mekanizmaları (relaksasyon süreçleri). Şekilde elektron enerji seviyesindeki bir elektronun yüzey tuzaklarında bir kaç yüz fs'de tuzaklanması ( $\tau_i$ ) 1 numaralı okla, yüzey tuzaklarındaki bir elektronun delik enerji seviyesindeki bir delikle bir kaç ps'de birleşmesi ( $\tau_s$ ) 2 numaralı okla, yüzey tuzaklarındaki bir elektronun derin tuzaklarda µs-ms zaman aralığında tuzaklanması ( $\tau_d$ ) 3 numaralı okla ve yüzey tuzaklarındaki bir elektronun daha yüksek enerjili seviyelere geçişi (Auger geçişi) 4 numaralı okla gösterilmiştir.

Cam içindeki CdTe nanokristallerinde elektronların delikler ile yaşadığı birleşme süreci L. A. Padilha ve arkadaşları tarafından femtosaniye pump-probe tekniği kullanılarak araştırılmıştır. SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşimli camda 640°C'de 77 saat ısıl işlem uygulanarak büyütülen 7,2 nm ortalama yarıçapındaki CdTe nanokristallerinin geçirgenlik değişim grafikleri argon lazer ile pompalanmış titanyum safir lazerin 0,8 GW/cm<sup>2</sup>, 2,0 GW/cm<sup>2</sup> ve 3,2 GW/cm<sup>2</sup> değerindeki pompalayıcı şiddetleri için zamana bağlı olarak ölçülmüştür. CdTe

nanokristalleri pompalayıcı fotonlar ile uyarılır uyarılmaz gerçekleşen geçirgenlikteki artma 0-3500 fs zaman aralığında pompalayıcı lazerin şiddetine bağlı olarak hızlı bir azalma göstermiştir. CdTe nanokristallerin geçirgenlik grafiklerinin zamana bağımlı incelenmesi pompalayıcı lazer şiddetindeki artışın elektronların delikler ile birleşmesi için gereken süreyi (yeniden birleşme süresi) kısalttığını göstermiştir. Padilha ve arkadaşları, CdTe nanokristallerinde üretilen yük taşıyıcılarının (elektronlar ve delikler) gerçekleştirebilecekleri olası geçişleri dört başlık altında toplamıştır. Pompalayıcı fotonun soğrulması sonucu üretilen elektronun yapabileceği bu olası geçişler elektron enerji düzeyinden yüzey tuzaklarına, yüzey tuzaklarından delik enerji düzeyine, yüzey tuzaklarından derin tuzaklara veya daha yukarıdaki enerji düzeylerine geçişlerdir. Şekil 1.11'de Padilha ve arkadaşlarının CdTe nanokristalleri için verdiği olası geçiş mekanizmaları (relaksasyon süreçleri) gösterilmektedir. Bir elektronun elektron enerji düzeyinden yüzey tuzaklarına geçiş süresi 240 fs, yüzey tuzaklarından delik enerji düzeyine geçiş süresi 2.1 ps hesaplanırken ve derin tuzaklardan delik enerji düzeyine geçiş süresinin ise mikrosaniye mertebesinde olduğu gösterilmiştir (Padilha vd., 2004).

Cam içindeki CdTe nanokristallerinin optik açıp kapama devre elemanı olarak kullanılmaları durumunda saniyede kaç bitlik verinin akışına izin verebilecekleri de L. A. Padilha ve arkadaşları tarafından yine femtosaniye pump-probe deneyleri kullanılarak araştırılmıştır. Argon lazer ile pompalanmış titanyum safir lazerin çıkışı 3,1 kHz'de modüle edilerek üç kola ayrılmış, kollardan düşük şiddetli olanı prob ışın ve şiddetli olan iki tanesi pompalayıcı ışınlar olarak kullanılmıştır. İki pompalayıcı ve bir prob ışın kullanılarak gerçekleştirilen pump-probe deneyinde, cam içinde ortalama yarıçapı 7,2 nm olan CdTe nanokristalleri pompalayıcı ışınlar arasında ps mertebesinde bir zaman farkı yaratılarak iki defa uyarılmış ve geçirgenlik değişimleri incelenmiştir. Pompalayıcı ışınlar arasındaki gecikme süresi ~ 1 ps altına düşmediği taktirde CdTe nanokristallerinin prob ışının numuneden sadece 1 ps süresince geçebilmesine olanak sağladığı geçirgenlik grafiklerinde görüldü. L. A. Padilha ve arkadaşları cam içinde 7,2 nm ortalama yarıçapa sahip CdTe nanokristallerinin saniyede 1 Tbit'lik veri akışına izin verdiklerini nanokristallerin femtosaniye pump-probe deneyleri ile göstermişdir (Padilha vd., 2005a; Padilha vd., 2005b).

Cam içindeki CdTe nanokristallerinin üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyeti ( $\chi^{(3)}$ ) yasak enerji aralıklarının yeterince aşağısında (rezonant olmayan bölge) D. Cotter ve G. Banfi başta olmak üzere bazı araştırmacılar tarafından ayrıntılı olarak incelendi. D. Cotter ve arkadaşları Schott, Hoya ve Corning firmalarına ait CdS, CdSe ve CdTe yarıiletken katkı içeren bileşimleri birbirinden farklı 24 cam numunenin doğrusal olmayan hassasiyetini Z tarama ve yoz dört dalga karışım tekniklerini kullanarak araştırmıştır. Cam içindeki ortalama

yarıçapları 3,5-6 nm arasında değişen, ~%20 büyüklük dağılımına ve ~%0,1-1 hacim kesrine sahip yarıiletken nanokristallerin üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyetlerinin gerçek ve sanal kısımları yasak enerji aralıkları içinde ölçülmüştür. Nanokristallerin yasak enerji aralıklarının 0,56 ve 0,8 katı arasına karşılık gelen enerji bölgesinde üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyetin gerçek ve sanal kısımlarının yüksek enerjiler için daha büyük değerler aldığı görülmüştür. Nanokristallerin üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyetlerinin gerçek kısımlarının bu enerji bölgesinde  $(0,4-1) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$  arasında ve sanal kısımlarının (0,04-0,2).10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> arasında olduğu bulunmuştur (Cotter vd., 1992). Fragnito ve arkadaşlarının cam içindeki 3 nm ortalama yarıçaplı CdTe nanokristalleri için Z tarama tekniği ile gerçekleştirdiği deney sonuçlarından yararlanan Banfi ve arkadaşları bu nanokristallerin yasak enerji aralığının 0,65 katına karşılık gelen enerjide üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyetin gerçek kısmını  $4.10^{-20}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> olarak hesaplamıştır. Banfi ve arkadaşları içindeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapının 11,1 nm ve hacim kesrinin %0,15 olduğunu küçük açı nötron saçılması deneyi (SANS) ile belirledikleri RG850 kodlu Schott filitre cam için üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyeti yoz frekans karışımı denevlerinde  $4.13.10^{-22}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> ölcmüslerdir (Banfi vd., 1993; Banfi vd., 1998).

Optik bir malzemenin hızlı çalışan doğrusal olmayan fotonik aygıtlarda kullanılabilme potansiyeli malzemenin başarım katsayısı (figure of merit) olarak adlandırılan bir parametre ile ifade edilmektedir. Malzemenin başarım katsayısı matematiksel olarak üçüncü mertebeden doğrusal olmayan hassasiyetinin gerçek kısmının sanal kısmına oranı ( $\text{Re}(\chi^{(3)})/\text{Im}(\chi^{(3)})$ ) olarak tanımlanır. Cam içindeki CdTe nanokristallerinin başarım katsayısını külçe CdTe yarıiletkenine kıyasla D. Cotter, B. Yu, L. Padilha gibi bazı araştırmacılar oldukça yüksek ölçerken (en az 4 kat), G. Banfi ve arkadaşları ise ölçümlerinde külçe CdTe yarıiletkenine göre herhangi bir artış gözlemleyememişlerdir (Cotter vd., 1992; Banfi vd., 1994; Yu vd., 2000). Yarıiletken nanokristallerin başarım katsayısı gibi doğrusal olmayan optik parametreleri nanokristallerin içinde bulundukları cam ortamındaki ortalama yarıçaplarına, büyüklük dağılımlarına, camın bileşimi ve çalışmanın yapıldığı enerji bölgesine yakından bağlı olduğundan nanokristallerin doğrusal olmayan optik parametrelerinin doğru olarak belirlenebilmesi bu konuda daha çok sayıda araştırma yapılması ile mümkün olabilecektir.

Yarıiletken nanokristallerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla olan değişimi optik aygıt yapımındaki diğer önemli, gözönünde bulundurulması gereken bir konudur. Külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklık bağımlılığı üzerine araştırmalar 1950'li yıllarda başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. Yarıiletken nanokristallerin yasak enerji

aralıklarının sıcaklıkla olan değişimi ise kaynakçada az çalışılmış ve üzerinde çok daha fazla araştırma gerektiren bir alandır. S. Nomura ve T. Kobayashi 1991 yılında cam içindeki CdS<sub>0,12</sub>Se<sub>0.88</sub> nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla olan değişimini soğurma ölçümlerinden faydalanarak incelemişlerdir. Cam içindeki ortalama yarıçapları 5,05 nm ve 1,75 nm olan CdS<sub>0,12</sub>Se<sub>0.88</sub> nanokristallerinin soğurma spektrumları 15-293 K sıcaklık aralığında ölçülerek, her farklı sıcaklık için soğurma spektrumlarındaki birinci soğurma tepesi enerjisinden (birinci uyarcık soğurma tepesi enerjisi) nanokristallerin o sıcaklıktaki yasak enerji aralığı belirlenmiştir. Cam içindeki CdS<sub>0,12</sub>Se<sub>0.88</sub> nanokristalleri için 50 K'e kadar yasak enerji aralıklarında herhangi bir değişim gözlenmezken, 50 K'den sonra yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. CdS<sub>0,12</sub>Se<sub>0,88</sub> nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi 5,05 nm ortalama yarıçap için 70-290 K sıcaklık aralığında -3,1.10<sup>-4</sup> eV/K ve 1,75 nm ortalama yarıçap için 70-293 K sıcaklık aralığında -2,6.10<sup>-4</sup> eV/K ölçülmüştür. S. Nomura ve T. Kobayashi, çalışmalarında cam içindeki CdS<sub>0.12</sub>Se<sub>0.88</sub> nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla olan değişiminin külçe CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> yarıiletkenleri ile aynı mertebede olduğunu göstermiş ve bu nanokristallerin yasak enerji aralığının sıcaklıkla olan değişimindeki etkin mekanizmanın uyarcık-boyuna optik fonon (LO) etkileşimleri olduğunu ileri sürmüştür (Nomura ve Kobayashi, 1992).

S. Surendran ve arkadaşları ticari olarak GG-3, OG-5, OA-57, OA-59, RA-63, RA-64 ve RA-69 kodlarıyla bilinen  $CdS_xSe_{1-x}$  yarıiletken katkı içeren, Schott firması tarafından üretilmiş renkli cam filitrelerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimini incelemiştir. Renkli cam filitrelerin sülfür molar kesirlerinin (x değeri) 0,25-1 arasında değiştiği elektron mikroprob deneyleri ile belirlenmiş, TEM ve optik soğurma ölçümleri sonucunda cam numuneler içindeki ortalama nanokristal yarıçapının 2,5 nm'den 7,5 nm'ye değiştiği bulunmuştur. 10-300 K sıcaklık aralığında optik soğurmaları ölçülen CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanokristallerinin soğurma katsayısının 5 cm<sup>-1</sup> karşılık geldiği foton enerjisi nanokristallerin optik ölçümün alındığı sıcaklıktaki yasak enerji aralığı olarak kabul edilmiştir. CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi Varshni ve Pässler'in ampirik bağıntıları kullanılarak incelenmiştir. Cam içindeki ortalama yarıçapları 2,5-7,5 nm arasında değişen  $CdS_xSe_{1-x}$  nanokristallerinin Varshni ampirik bağıntısındaki  $\alpha$  katsayısının (yarıiletkenin etkin fonon sıcaklığına kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminin ölçüsü)  $-4,7.10^{-4}$  eV/K ve  $-5,5.10^{-4}$  eV/K aralığında değiştiği bulunmuştur. Renkli cam filitrelerin Raman ölçümleri sonuçları kullanılarak hesaplanan nanokristallerin ortalama fonon enerjileri ile  $\alpha$  değerleri arasındaki ilişkiyi inceleyen S. Surendran ve arkadaşları nanokristallerin ortalama fonon enerjisinin  $\alpha$  değeri ile doğrusal bir ilişki içinde olduğunu gözlemlemiş ve cam içindeki bu nanokristallerin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminden nanokristallerdeki elektron-fonon etkileşmelerini sorumlu tutmuşlardır (Surendran vd., 2003).

Borosilikat cam içinde  $CdS_{0,13}Se_{0,87}$  ve  $CdS_{0,32}Se_{0,68}$  nanokristallerinin yasak enerji aralıklarını 4,2-500 K sıcaklık aralığında V.P. Kunets ve arkadaşları incelemiştir. Cam içinde ortalama yarıçapı 7,63 nm olan  $CdS_{0,13}Se_{0,87}$  nanokristallerinin Varshni  $\alpha$  parametresi  $(\sim \partial E_g / \partial T) - 4,40(\pm 0,10).10^{-4}$  eV/K, ortalama yarıçapı 2,90 nm olan  $CdS_{0,32}Se_{0,68}$ nanokristalleri için Varshni  $\alpha$  parametresi  $-2,80(\pm 0,15).10^{-4}$  eV/K hesaplanmıştır. V.P. Kunets ve arkadaşları,  $CdS_xSe_{1-x}$  nanokristallerinin yarıçapının küçülmesi ile  $\alpha$ parametresinin mutlak değerinde gözlemlenen bu artışa örgünün toplam elektrik polarizasyonundaki (makroskopik potansiyel) azalmanın neden olduğunu ileri sürmüştür (Kunets vd., 2002).

H. Yükselici ve P. D. Persans borosilikat cam içinde  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanokristallerinin yasak enerji aralıklarını 300-900 K sıcaklık aralığında incelemişlerdir. CdS nanokristallerinin büyütüleceği, Schott firması tarafından üretilmiş CdS katkılı camın taban bileşiminde ağırlıkça %61 SiO<sub>2</sub>, %20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %8,5 Na<sub>2</sub>O, %6,2 CaO ve %3,6 K<sub>2</sub>O bulunduğu elektron mikroprob deneyleri sonucunda görülmüştür. Deneylerde kullanılacak iki cam numuneden birine 925 K sıcaklıkta 20 dakika ve diğerine 1000 K sıcaklıkta 16 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem görmüş cam numunelerin rezonant Raman ölçümleri CdS nanokristallerine taban camda eser miktarda bulunan Zn'nin yayınım yoluyla karıştığını ve bu numunelerde x molar kesri 0,1'den küçük  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanokristallerinin büyütüldüğünü göstermiştir. Numunelerin oda sıcaklığı optik soğurma ölçümlerinin etkin kütle model kullanılarak modellenmesi ile 925 K'de 20 dakika ısıl işlem görmüş numunede ortalama yarıçapı 3,4 nm ve 1000 K'de 16 saat ısıl işlem görmüş numunede ortalama yarıçapı 5-10 nm arasında olan  $Zn_xCd_{1-x}S$  (x<0,1) nanokristallerinin büyütüldüğü bulunmuştur. H. Yükselici ve P. D. Persans kendi tasarladıkları optik bir sistem ile numunelerin 300-900 K sıcaklık aralığındaki optik soğurma spektrumlarını ölçmüş ve her bir sıcaklık için soğurma katsayısının karesinin 25 cm<sup>-2</sup> ve 225 cm<sup>-2</sup> arasında kalan doğrusal kısmına uydurulan doğrunun enerji eksenini kestiği noktanın bulunması ile (ekstrapolasyon işlemi) Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S nanokristallerinin bu sıcaklık aralığındaki soğurma kuşak kıyısı enerjileri, bir başka deyişle yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Borosilikat cam içindeki  $Zn_xCd_{1-x}S$  (x<0,1) nanokristallerinin 300-900 K aralığında yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi 3,4 nm

ortalama yarıçaplı nanokristaller için  $-4,9.10^{-4}$  eV/K ve 5-10 nm arası ortalama yarıçaplı nanokristaller için  $-3,8.10^{-4}$  eV/K hesaplanmıştır (Yükselici ve Persans, 1996).

CdS, CdSe nanokristallerinin yasak enerji aralıklarının sıcaklığa olan bağımlılığı sadece cam tarafından kuşatılmaları durumunda değil, sıvı bir ortam içinde bulunmaları durumunda da araştırılmıştır. Sıvı ortamında kimyasal yöntemle üretilmiş ortalama yarıçapları 0,64-1,94 nm arasında değişen saf CdS nanokristallerinin yasak enerji aralıkları (1s-1s geçişleri) 4-295 K sıcaklık aralığında ilk defa T. Vossmeyer ve arkadaşları tarafından ölçülmüştür. T. Vossmeyer ve arkadaşları bu nanokristallerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimini A. Radkowsky ve H. Y. Fan'ın kuramsal çalışmaları kapsamında incelemiştir (Fan, 1951; Vossmeyer vd., 1994). Sıvı ortamında üretilmiş saf CdSe ve ZnS kaplı CdSe nanokristallerin (CdSe kor-ZnS kabuk nanokristaller) yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla ilişkisi son zamanlarda ele alınan bir araştırma konusudur. II-VI grubu yarıiletken nanokristaller dışında, oksit ve fosfat camlar içinde büyütülen, polimer içine katkılanan PbS, PbSe nanokristallerin, cam ortamında büyütülen CuI ve AgI nanokristallerin de yasak enerji aralıkları oda sıcaklığı aşağısında ayrıntılı olarak incelenmiştir (Olkhovets vd., 1998; Gogolin vd., 2003; Joshi vd., 2006; Liptay vd., 2006; Dai vd., 2007).

Fotonik uygulamalarında sıkça kullanılan organik boyalar ve külçe yarıiletkenlerin optik ve elektronik özellikleri artık günümüz ihtiyaçlarını karşılamakta yetersiz kalmıştır. Bu malzemelerin optik özelliklerine kolayca müdahale edilememesi, buna karşın düşük boyutlu yapılar da ortaya çıkan kuantum kuşatma etkisi ile malzemenin optik özelliklerinin kolay bir şekilde değiştirilebilmesi, tek bir malzeme türünden farklı optik sinyaller elde edilebilmesi bu alanda ihtiyaç duyulan malzeme sıkıntısını büyük ölçüde ortadan kaldıracaktır. Bu tür zorlukların kolayca giderilmesi süphesiz düşük boyutlu bu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çok daha iyi öğrenilmesi ve anlaşılmasına bağlıdır. Borosilikat cam ortamında bulunan CdTe nanokristallerinin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması ise yaptığımız çalışmaların ana hedefi olup, aynı zamanda bu tezin içeriğini meydana getirmektedir. Bu tezde, CdTe nanokristalleri eritme-çift ısıl işlem yöntemi kullanılarak borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap, büyüklük dağılımı ve sayıda, açık hava atmosferi (kontrolsüz atmosfer) ve argon gazı atmosferi (kontrollü atmosfer) ortamında büyütüldü. Açık atmosferde cam içinde büyütülen CdTe nanokristallerinin büyüme süreci (büyüme kinetiği) oda sıcaklığı optik soğurma ölçümleri ve rezonant Raman ölçümleri kullanılarak sistematik ve ayrıntılı bir şekilde incelendi. CdTe nanokristallerinin doğrusal olmayan optik özellikleri, bu özelliklere neden olan mekanizmalar oda sıcaklığı

fotolüminesans ve fotomodülasyon (sürekli dalga pump-probe) deneyleri yardımıyla araştırıldı. CdTe nanokristallerinde gözlemlenen üç boyutlu kuantum kuşatmanın doğrusal ve doğrusal olmayan optik fiziksel niceliklere etkileri yakından incelendi. Kaynakçada daha önceden deneysel olarak araştırılmamış bir konu olan CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklığa olan bağımlılığı ve bu değişime neden olan mekanizmalar yine bu tezde ele alınarak tartışıldı.

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Arastırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK) tarafından 2001 senesinde desteklenen "Kuantum noktalarının optik yöntemlerle incelenmesi" başlıklı proje kapsamında yürütülen çalışmada cam içinde CdTe nanokristallerinin büyütülmesi ve bu nanokristallerin büyüme kinetiğinin optik soğurma ölçümleri kullanılarak incelenmesi hedeflenmişti. Cam ortamında 575°C, 600°C ve 675°C'lik tek ısıl işlemlerle büyütülen, ortalama yarıçapları  $\sim 1.5-3$  nm arasında değişen oldukça düşük soğurma katsayılı  $(\alpha < 3 \text{ cm}^{-1})$  nanokristaller için aktivasyon enerjisi, etkin kütle model ve Fick'in difüzyon kanunları kullanılarak yeni bir yaklaşımla ~ 170 kJ/mol hesaplanmıştı. CdTe nanokristallerininin aktivasyon enerjisinin hesaplanma yöntemi ve hesaplanan bu değer 2003 senesinde Physica Status Solidi (B) dergisinin 236. sayısında basılan "Solid-phase precipitation of CdTe nanoparticles in glass" başlıklı makale ile bilim çevrelerine duyurulmuştu (Yükselici ve Allahverdi, 2003). 2003 senesinde "Kontrollü atmosferde nanokristallerin büyüme kinetiği" başlıklı BAPK projesinde ise nanokristallerin cam ortamında daha fazla sayıda ve daha dar büyüklük dağılımına sahip olarak üretilmesi, üretilen nanokristallerin soğurma ve fotolüminesans gibi doğrusal optik özellikleri yanında doğrusal olmayan optik özelliklerinin de araştırılması ve nanokristal bileşiminin Raman ölçümleri ile tam olarak belirlenmesi hedeflenmişti. 2005 yılında sonlandırılan, aynı zaman da bu tezin alt yapısını oluşturan projeden ve 2008 yılına kadar devam eden tez çalışmasından elde edilen sonuçlar Journal of Luminescence dergisinin 128. sayısında "Size-dependent photo-induced shift of the first exciton band in CdTe quantum dots in glass prepared by a two-stage heattreatment process" başlıklı makale ile yayınlandı. 2008 tarihli bu çalışmada çift ısıl işlemin tek ısıl işleme göre üstünlükleri, nanokristallerin soğurma, fotolüminesans ve fotomodülasyon tayfları, oluşum süreçleri ve oluşumlarına neden olan mekanizmalar, elektronik ve/veya ısısal kaynaklı, yakından ve çok sistematik bir biçimde ele alınarak tartışıldı (Yükselici ve Allahverdi, 2008).

### 2. KURAMSAL ALT YAPI

Yarıiletken nanokristallerin külçe yarıiletkenlerden oldukça farklı optik ve elektronik özellikler gösterdiği ve bu farklılıkların yarıiletken nanokristallere özgü olan üç boyutlu kuantum kuşatma etkisi ile oluştuğu tezin giriş bölümünde sıkça vurgulanmıştı. Bu bölümde öncelikle üç boyutlu kuantum kuşatma etkisi yakından incelenecek, teze temel oluşturan doğrusal olmayan optik kavramlar ve bu kavramlar arasındaki ilişkiler açıklanacak, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişim mekanizmaları ve son olarak Raman saçılması ele alınacaktır.

## 2.1 Küresel Yarıiletken Nanokristallerde Kuantum Kuşatma Etkisi

Yarıçapları ~ 1-10 nm arasında değişen yarıiletken nanokristallerde var olan yük taşıyıcılarının (elektronlar ve delikler) ve aralarındaki basit birlikteliklerin (uyarcıklar ve çift uyarcıklar) üç boyutta sahip olduğu hareket yeteneklerinin nanokristal ve içinde bulunduğu ortam tarafından kısıtlanması malzemenin optik ve elektronik özelliklerinde değişime yol açar. Bu etki *kuantum kuşatma etkisi* veya *kuantum büyüklük etkisi* olarak adlandırılır. Bir yarıiletken nanokristalin bir foton soğurması durumunda, foton o yarıiletken nanokristal içinde bir elektron-delik çifti (uyarcık) yaratır. Eğer yarıiletken nanokristalin boyutları külçe yarıiletkenin uyarcık Bohr yarıçapı (a<sub>Bohr</sub>) ile karşılaştırılabilir ise oluşan uyarcık yarıiletken nanokristal ve içinde bulunduğu ortam tarafından yaratılan hapsi hisseder. Yarıiletken nanokristal küresel kabul edilirse, yarıiletken nanokristalin yarıçapı (R) kuşatmanın kuvvetini belirler. Bir başka deyişle, küresel yarıiletken nanokristallerde kuantum kuşatmanın etkileri nanokristal yarıçapı külçe yarıiletken nanokristallerde kuantum kuşatmanın ve kuvvetli kuşatma durumlarıdır. Aşağıda bu kuşatma türleri daha yakından incelenecektir.

## 2.1.1 Zayıf Kuşatma Durumu

Yarıiletken nanokristalin yarıçapının külçe yarıiletkenin uyarcık Bohr yarıçapından büyük olduğu durum ( $R > a_{Bohr}$ ) zayıf kuşatma durumu olarak adlandırılır. Zayıf kuşatma durumunda bulunan bir uyarcık (Mott-Wannier tipi) nanokristal içinde kısmen öteleme haraketi yapabilen yüksüz hidrojen atomu benzeri bir yapı olarak düşünülebilir. Dolayısıyla, zayıf kuşatma durumundaki bir uyarcığın enerjisinin yüksüz hidrojen atomunun sahip

olabileceği olası enerjileri ve kuşatma enerjisini içermesi beklenir. (2.1) bağıntısı yarıiletken bir nanokristal içinde zayıf kuşatma durumunda bulunan bir uyarcığın hamiltoniyen operatörünü göstermektedir.

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{KM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{e^2}{R}\right)$$
(2.1)

Yukarıdaki hamiltoniyende ilk terim uyarcığın kütle merkezinin hareketinin kinetik enerjisini, ikinci terim uyarcığın indirgenmiş kütlesinin kinetik enerjisini ve son terim elektron ile delik arasındaki Coulomb çekim potansiyel enerjisini ifade eder. Sistemin Schrödinger denkleminin çözümü ise bu uyarcığın sahip olduğu enerji değerini verir. Zayıf kuşatma durumunda bulunan bir uyarcığın enerjisi aşağıda verilmektedir.

$$E_{nm\ell}(R) = E_g - \frac{R_y}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{m\ell}^2}{2MR^2}$$
(2.2)

Bu bağıntıda,  $E_g$  külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı,  $R_y$  Rydberg enerjisi, M uyarcığın toplam kütlesi ( $M = m_e^* + m_h^*$ ),  $\chi_{m\ell} \quad \ell$ . mertebeden küresel Bessel fonksiyonunun m. dereceden kökü ve R nanokristalin yarıçapıdır. (2.2) ifadesindeki baş kuantum sayısı n tamsayı değerler (n = 1, 2, 3, ...) alabilir. Yarıiletken içindeki bir uyarcığın Rydberg enerjisi (2.3) ve uyarcığın indirgenmiş kütlesi (2.4) bağıntıları ile verilir.

$$R_{y} = \left(\frac{\mu}{m_{0}\epsilon^{2}}\right) \left(\frac{1}{2} \frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}a_{Bohr-H}}\right) \cong \left(\frac{\mu}{m_{0}\epsilon^{2}}\right) 13,6 \,\text{eV}$$
(2.3)

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)$$
(2.4)

(2.3) ve (2.4) bağıntılarında e elektronun yükünü,  $\varepsilon_0$  boşluğun dielektrik geçirgenliği,  $a_{Bohr-H}$ hidrojen atomunun Bohr yarıçapını,  $\mu$  elektron delik çiftinin indirgenmiş kütlesini,  $m_0$  durgun elektronun kütlesini,  $\varepsilon$  yarıiletkenin dielektrik sabitini,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesini ve  $m_h^*$  deliğin etkin kütlesini ifade etmektedir. (2.2) bağıntısı incelendiğinde zayıf kuşatma durumundaki bir uyarcığın enerji seviyelerinin külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığının aşağısı ve yukarısında bulunabileceği görülür (Davies, 1998; Gaponenko, 1998).

#### 2.1.2 Kuvvetli Kuşatma Durumu

Yarıiletken nanokristalin yarıçapının külçe yarıiletkenin uyarcık Bohr yarıçapından küçük olduğu durum ( $R < a_{Bohr}$ ) kuvvetli kuşatma durumu olarak adlandırılır. Kuvvetli kuşatma durumunda nanokristal içinde zayıf kuşatma durumundaki gibi gerçek bir uyarcığın varlığından söz edilemez. Nanokristal içinde birbirinden bağımsız olabilen elektron ve delik hareketi söz konusudur. Kuvvetli kuşatma durumunda yarıiletken nanokristal içinde bulunan bir uyarcığın hamiltoniyeni (2.5) bağıntısında verilmiştir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + U_p$$
(2.5)

Bu bağıntıda, hamiltoniyen, sırasıyla, elektron kinetik enerjisini, delik kinetik enerjisini, elektron ve delik arasındaki Coulomb çekim potansiyel enerjisini ve yüklü taşıyıcının nanokristal dışına çıkması durumunda doğan polarizasyon enerjisini içerir. Polarizasyon terimi (dielektrik çözünme terimi) yarıiletken nanokristalin ve bulunduğu ortamın farklı dielektrik sabitlerinden kaynaklanır. (2.5) hamiltoniyeni için Schrödinger denklemi çözülürse kuvvetli kuşatma durumundaki bir uyarcığın taban durum enerjisi (1s-1s geçiş enerjisi) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_{1s-1s}(R) = E_{g} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu R^{2}} - 1,78607 \frac{e^{2}}{(4\pi\varepsilon_{o})\epsilon R} - 0,24808.R_{y}$$
(2.6)

(2.6) bağıntısındaki enerji terimleri, sırasıyla, külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı, uyarcığın kuşatma kinetik enerjisi, elektron ve delik arasındaki Coulomb çekim potansiyel enerjisi ve elektronun nanokristal dışına çıkması (tünellemesi) durumunda meydana gelen polarizasyon enerjisidir. Kuvvetli kuşatma durumunda bulunan bir uyarcığın taban durum enerjisini veren (2.6) bağıntısının ikinci ve üçüncü enerji terimleri L. Brus tarafından analitik yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve son terim (polarizasyon terimi) Y. Kayanuma tarafından nümerik yöntem yardımıyla hesaplanmıştır (Brus, 1983; Brus, 1984; Brus, 1986; Kayanuma, 1986; Kayanuma, 1988; Wang ve Herron, 1990). (2.5) hamiltoniyeni için sistemin Schrödinger denkleminin çözümü ile (2.6) bağıntısının çıkarılışı Ek A'da verilmektedir. (2.6) bağıntısı kuvvetli kuşatma durumundaki bir uyarcığın enerji seviyelerinin külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı üzerinde bulunduğunu göstermektedir. Doğrudan geçişli bir külçe yarıiletkenin ve kuvvetli kuşatma etkisi gözlemlenen bir nanokristalin momentum uzayındaki elektron, delik ve uyarcık enerji seviyelerinin yerleşimi Şekil 11'de şematik olarak tasvir edilmektedir. Kuantum kuşatma etkisi gösteren yarıiletken nanokristallerin külçe

yarıiletkenler gibi değerlik ve iletkenlik kuşakları yoktur. Bu nanokristallerde delikler ve elektronlar sadece belirli enerji değerlerine sahip olabilir. Dolayısıyla, nanokristallerde delikler ve elektronlar için kuşaklar yerine enerji seviyeleri söz konusudur (Şekil 2.1'e bakınız). Etkin kütle modelde kuvvetli kuşatma durumunda yarıiletken bir nanokristalin delik enerji seviyeleri  $1s_h$ ,  $1p_h$ ,  $1d_h$ ,... ve elektron enerji seviyeleri  $1s_e$ ,  $1p_e$ ,  $1d_e$ ,... olarak etiketlenir.



**Şekil 2.1** Momentum uzayında elektron, delik ve uyarcık enerji düzeyleri a) Doğrudan geçişli külçe yarıiletken b) Kuvvetli kuşatma durumundaki yarıiletken nanokristal. Şekil 2.1a'da kesikli çizgi ile gösterilen külçe yarıiletkenin uyarcık enerji düzeyleri (n = 1, 2, 3, ...) yasak enerji aralığı içinde ve iletkenlik kuşağının hemen altında yer almaktadır. Kuvvetli kuşatma durumundaki bir nanokristalde ise elektron ve delik enerji düzeyleri Şekil 2.1b'de gösterildiği gibi yasak enerji aralığı içinde bulunmaz. Şekil 2.1b'deki yukarı yönlü ok elektronun 1s<sub>h</sub> delik enerji düzeyinden 1s<sub>e</sub> elektron enerji düzeyine geçişini göstermektedir. 1s<sub>h</sub> enerji düzeyinde bir delik ve 1s<sub>e</sub> enerji düzeyinde bir elektron oluşumuna yol açan bu geçiş 1s<sub>h</sub> – 1s<sub>e</sub> geçişi olarak adlandırılır.

Yukarıda bir uyarcığın nanokristaldeki kuşatma durumu için verilen sınıflandırma en temel sınıflandırmadır. Gerçekte yarıiletken nanokristalin külçe yarıiletkenin uyarcık Bohr yarıçapına çok yakın yarıçaplarında ( $R \sim a_{Bohr}$ ) zayıf ve kuvvetli kuşatma durumlarının etkileri bir arada gözlemlenebilir. Zayıf ve kuvvetli kuşatmanın özelliklerini barındıran bu kuşatma *orta kuşatma durumu* olarak adlandırılır. II-VI grubu külçe yarıiletkenler için uyarcık Bohr yarıçapları Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. Zayıf, orta ve kuvvetli kuşatma durumları için kaynakçada daha farklı kuşatma tanımları ve kuramsal çözümlemeler mevcuttur (Banyai vd., 1988; Xia, 1989; Lippens ve Lannoo, 1990; Vahala ve Sercel, 1990; Banyai vd., 1992; Ramaniah ve Nair, 1993; Takagahara, 1993; Romestain ve Fishman, 1994; Richard vd., 1996; Vasilevskiĭ vd., 1998; Conde ve Bhattacharjee, 1999; Red'golo vd., 1999; Uozumi vd., 1999; Nanda vd., 2004).

II-VI Grubu Yarıiletkenler	Eksiton Bohi Yarıçapı
CdTe	6,5 nm
CdSe	6,1 nm
ZnTe	4,6 nm
CdS	3,1 nm
ZnSe	2,8 nm
ZnS	1,7 nm

Çizelge 2.1 II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin uyarcık Bohr yarıçapları (Grahn, 1999).

## 2.2 Külçe Yarıiletkenler ve Nanokristallerde Doğrusal Olmayan Optik Kavramlar

Optik malzemelerin geçirgenlik, soğurma, yansıtma ve kırılma indisi gibi optik özellikleri kuvvetli bir elektrik altında değişme gösterebilir. Bu tür malzemelerin bir voltaj kaynağı veya bir lazer ışık demeti kullanılarak kuvvetli bir elektrik alan etkisi altında optik özellikleri optik biliminde *doğrusal olmayan optik* başlığı altında incelenir. Optik özellikleri ışık şiddetine bağımlılık gösteren bu malzemeler ise *doğrusal olmayan optik malzemeler* olarak adlandırılır. Yarıiletken katkılı camlar da giriş bölümünde anlatılan tarihçesinden de anlaşıldığı gibi doğrusal olmayan optik malzemelerin bir çeşididir.

## 2.2.1 Doğrusal Olmayan Optik Rejimler

Bir lazer ışık demeti veya bir voltaj kaynağı kullanılarak oluşturulan kuvvetli elektrik alana maruz bırakılan yarıiletken nanokristal tabanlı camların ışığı soğurmalarındaki değişim ( $\Delta \alpha$ ), kırılma indislerindeki değişim ( $\Delta n$ ) gibi doğrusal olmayan optik özellikleri iki farklı doğrusal olmayan rejimde incelenmektedir. Bu rejimler rezonant ve rezonant olmayan rejimlerdir. Külçe yarıiletkenlerde yarıiletken üzerine gelen uyarıcı fotonun enerjisi (güçlü lazer fotonu) yarıiletkenin külçe yasak enerji aralığından büyük ( $E_{foton} \ge E_g$ ) ise rejim rezonant rejim olarak adlandırılır. Aksi taktirde rejim rezonant değildir ( $E_g > E_{foton} > E_g/2$ ). Külçe yarıiletkenler için doğrusal olmayan bu rejimler Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Yarıiletken nanokristallerde elektronların (deliklerin) kuşak içi enerji seviyeleri ayrık olduğundan elektronlar (delikler) iletkenlik kuşağında (değerlik kuşağında) külçe yarıiletkenlerdeki gibi herhangi bir enerji değerini alamaz. Bu nedenle, yarıiletken nanokristallerde doğrusal olmayan rejimler nanokristalin yasak enerji aralığına bakılarak tanımlanır. Bu yapılarda rezonant rejim durumu uyarıcı foton enerjisi nanokristalin yasak enerji aralığına (birinci uyarcık soğurma enerjisi) eşit veya biraz büyük olduğunda gözlenir ( $E_{foton} \ge E_{g-nanokristal}$ ). Uyarıcı fotonun enerjisi yarıiletken nanokristalin yasak enerji aralığından küçük ise rejim rezonant olmayacaktır.



**Şekil 2.2** Külçe yarıiletkenlerde doğrusal olmayan optik rejimler. Elektronun hu<sub>1</sub> fotonunun soğurulması ile değerlik kuşağından iletkenlik kuşağına optik geçişi rezonant rejimi (1 numaralı geçiş), iki tane hu<sub>2</sub> fotonunun soğurulması ile değerlik kuşağından iletkenlik kuşağına optik geçişi rezonant olmayan rejimi (2 numaralı geçiş) gösterir.

Pikosaniye altı yanıt zamanları nedeniyle yarıiletken nanokristallerin oluşturulduğu ve büyütüldüğü yarıiletken katkılı camlarda rezonant olmayan rejimde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Yariiletken nanokristallerin hızlı yanıt zamanları bize hızlı optik anahtarlar üretme olasılığını verir. Bununla birlikte, rezonant olmayan durumdaki doğrusal olmayan değişimler rezonant durumdakinden küçüktür. Bunun nedeni, rezonant rejimin hızlı elektronik değişimlere ilaveten yavaş elektronik olmayan değişimler içermesidir. Nanokristallerde bu optik değişimleri araştırmak için farklı yöntemler kullanılır. Bunlardan bazıları femtosaniye pump-probe spektroskopi (femtosecond pump-probe spectroscopy), delik yakma (hole burning), dört dalga karışımı (four-wave mixing), ışın bozulma (beam-distortion) ve interferometrik tekniklerdir (Alivisatos vd., 1988; Hache vd., 1989; Roussignol vd., 1989; Bawendi vd., 1990; Henneberger vd., 1991; Kang vd., 1992; Tommasi vd., 1992; Uhrig vd., 1992; Munn ve Ironside, 1993; Ghanassi vd., 1993; Kang vd., 1994; Norris vd., 1994; Klein vd., 1995; Kawazoe ve Masumoto, 1996; Cruz vd., 1997; Masumoto ve Sonobe, 1997; Okamoto vd., 1997; Zhou vd., 1997; Bindra vd., 1998; Chang ve Xia, 1998; Moniatte vd., 1998; Tamulaitis, 2000; Valenta vd., 2000; Sen ve Andrews, 2001a; Sen ve Andrews, 2001b; Shim ve Sionnest, 2001; Wang vd., 2001; D'Amore vd., 2004; Nasu vd., 2005; Padilha vd., 2005c; Mohanta ve Choudhury, 2006).

## 2.2.2 Doğrusal Olmayan Optik Mekanizmalar

Kuşakdolması (bandfilling), serbest taşıyıcı soğurması (free carrier absorption), yasak kuşak enerji aralığının küçülmesi (reduction of the band gap), uyarcık-uyarcık etkileşmeleri (uyarcık-uyarcık interactions), iki foton soğurma (two photon absorption), Franz-Keldysh etkisi (Franz-Keldysh effect) külçe yarıiletkenlerde gözlenen en önemli doğrusal olmayan optik mekanizmalardan bir kaçıdır (Sheik-Bahae vd., 1991; Munn ve Ironside, 1993; Peyghambarian vd., 1993; Garmire, 2000). Aşağıda bu mekanizmalar kısaca tanımlanmaktadır.

- a. *Kuşakdolması* : Kendi kuşaklarında yaratılan elektronlar ve delikler yasak kuşak enerji aralığı civarında soğurmayı düşürür. Bu etki kuşakdolması olarak adlandırılır.
- b. *Serbest taşıyıcı soğurması* : İletkenlik kuşağındaki elektron foton soğurabilir. Fazladan soğrulan bu fotonlar malzemenin soğurması üzerinde ek bir katkı yaratır.
- c. Yasak kuşak enerji aralığının küçülmesi : Yarıiletkendeki ışımasız elektron delik birleşmeleri (yaratılan fononlar) veya iletkenlik kuşağındaki elektronlar ve değerlik kuşağındaki delikler arasındaki çekici Coulomb etkileşmesi yasak kuşak enerji aralığının küçülmesine neden olabilir. Bu etki yasak kuşak aralığının altında bulunan uyarcık tepelerini ağartır\*.
- d. Uyarcık-uyarcık etkileşmeleri : Uyarcık yoğunluğundaki artış elektron delik çekici Coulomb etkileşmesini küçültür. Bu durum iki uyarcık arasındaki ortalama uzaklığın uyarcık Bohr yarıçapına eşit olduğu Mott yoğunluğuna yaklaştıkça güçlenir. Böylece soğurma tayfındaki uyarcık tepeleri ağarır.
- e. İki Foton Soğurması : Değerlik kuşağındaki bir elektron enerjileri E<sub>g</sub>/2 civarında olan iki foton soğurabilir. Böylece elektron iletkenlik kuşağına geçerek değerlik kuşağında bir delik bırakır. İki foton soğurması rezonant olmayan rejimin en önemli doğrusal olmayan optik mekanizmasıdır.
- *f. Franz-Keldysh Etkisi* : Dış elektrik alan soğurma kuşak kıyısının daha düşük enerjiye kaymasına neden olur. Bu etki Franz-Keldsh etkisi olarak bilinir. Düşük boyutlarda görülen Franz-Keldysh etkisi kuantum kuşatma Franz-Keldysh etkisi olarak adlandırılır.

<sup>\*</sup> Soğurma tayfında belirginliğini yitiren uyarcık tepesi için ağarma kelimesi kullanılmış olup, ağarma ingilizcedeki *bleaching* kelimesinin karşılığıdır.

### 2.3 Kramers-Kronig Dönüşümleri

Fiziksel nicelikler bazen karmaşık sayılarla ifade edilir. Karmaşık fiziksel niceliklerin gerçek kısımlarından sanal kısımlarını veya sanal kısımlarından gerçek kısımlarını hesaplamaya yarayan matematiksel bağıntılar *Kramers-Kronig dönüşümleri* veya *Kramers-Kronig ilişkileri* olarak adlandırılır (Kiang, 1976; Sheik-Bahae vd., 1991; Nakamura vd., 1992; Peyghambarian vd., 1993; Abdullah ve Sherman, 1997; Delin, 1999; Bruzzoni vd., 2002). Optik hassasiyet, dielektrik fonksiyonu, kırılma indisi gibi karmaşık fiziksel niceliklerin gerçek ve sanal kısımları arasındaki geçişlerde Kramers-Kronig dönüşümleri sıkça kullanılmaktadır. Malzemenin soğurma katsayısı ve kırılma indisi arasındaki ilişkiyi gösteren Kramers-Kronig dönüşümleri eşitlik (2.7) ve (2.8)'de verilmektedir. (2.7) Kramers-Kronig dönüşüml malzemenin bilinen soğurma katsayısından ( $\alpha(\omega)$ ) bilinmeyen kırılma indisinin ( $n(\omega)$ ) elde edilmesini ve (2.8) Kramers-Kronig dönüşümlü malzemenin bilinen kırılma indisi sağlar.

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{2\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'(\omega' - \omega)} d\omega'$$
(2.7)

$$\alpha(\omega) = -\frac{2\omega}{c\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'$$
(2.8)

(2.7) ve (2.8) bağıntılarındaki c ışığın boşluktaki yayılma hızı,  $\omega$  ve  $\omega'$  ışığın açısal frekanslarıdır. Kramers-Kronig dönüşümlerinde integralin önünde kullanılan P simgesi ingilizce principal part kelimesinin ilk harfi olup, integralin temel değerinin alınması ve tekilliğinin ortadan kaldırılması gerektiğini gösterir. Soğurma katsayısından kırılma indisine ve kırılma indisinden soğurma katsayısına geçişi sağlayan (2.7) ve (2.8) bağıntıları gerçekte hesaplanması güç olan Kramers-Kronig dönüşümleridir. Bunun başlıca nedeni, optik bir malzemenin belirli bir frekansdaki kırılma indisinin (soğurma katsayısının) bu dönüşümler ile hesaplanabilmesi için o malzemenin ışığın tüm frekanslarındaki soğurma katsayısının (kırılma indisinin) bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle, optik uygulamalarında Kramers-Kronig dönüşümleri soğurma katsayısının değişimlerin hesaplanması yerine bu niceliklerde meydana gelen değişimlerin hesaplanmasında sıkça kullanılır. Soğurma katsayısının değişiminden ( $\Delta \alpha(\omega)$ ) kırılma indisinin değişimine ( $\Delta n(\omega)$ ) ve kırılma indisinin değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayışının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine soğurma katsayısının değişimine ( $\Delta n(\omega)$ ) ve kırılma indisinin değişiminden soğurma katsayısının değişimine geçişi sağlayan Kramers-Kronig dönüşümleri, sırasıyla, (2.9) ve (2.10) eşitliklerinde gösterilmektedir.

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} P \int_{0}^{+\infty} \frac{\Delta \alpha(\omega')}{{\omega'}^2 - \omega^2} d\omega'$$
(2.9)

$$\Delta \alpha(\omega) = -\frac{4\omega^2}{c\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\Delta n(\omega')}{{\omega'}^2 - \omega^2} d\omega'$$
(2.10)

# 2.4 Külçe Yarıiletkenlerin ve Nanokristallerin Basınç ve Sıcaklık Bağımlı Yasak Enerji Aralığı

Külçe yarıiletkenlerin ve nanokristallerin yasak enerji aralıkları içinde bulundukları ortamın koşullarına bağımlılık göstermektedir. Bir ortamın yarıiletken üzerinde oluşturmuş olduğu basınç ve ortam sıcaklığı o yarıiletkenin yasak enerji aralığının değişmesine neden olur. Bir yarıiletkenin yasak enerji aralığının basınç ve sıcaklık bağımlılığı matematiksel olarak (2.11) eşitliği ile ifade edilir.

$$E_{g}(P,T) = E_{g}^{0} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial P}\right)_{T} \Delta P + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{P} \Delta T$$
(2.11)

Yukarıdaki bağıntıda  $E_g^0$  dışarıdan herhangi bir basınca maruz bırakılmayan mutlak sıfır sıcaklığındaki (-273°C) bir yarıiletkenin yasak enerji aralığı,  $(\partial E_g / \partial P)_T$  sabit sıcaklıkta yarıiletkenin yasak enerji aralığının basınçla değişimi,  $(\partial E_g / \partial T)_P$  sabit basınç altında yarıiletkenin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi,  $\Delta P$  basınç değişimi,  $\Delta T$  sıcaklık değişimi ve  $E_g(P,T)$  yarıiletkenin P basıncı ve T sıcaklığındaki yasak enerji aralığıdır.  $(\partial E_g / \partial P)_T$  ve  $(\partial E_g / \partial T)_P$  değişimleri külçe yarıiletkenler için pozitif ve negatif olabilir. Dolayısıyla külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları basınç ve sıcaklıkla bu değişimlerin işaretlerine bağlı olarak artar ya da azalır. Çizelge 2.2'de II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklık ve basınçla değişimleri gösterilmektedir (Camassel ve Auvergne, 1975; Peyghambarian vd., 1993; Kulish vd., 1997; Li vd., 2001; Gilliland, vd., 2003).

II-VI Grubu Yarıiletkenler	$\frac{(\partial E_g / \partial P)_T [eVbar^{-1}]}{2}$	$\frac{(\partial E_g/\partial T)_P  [eVK^{-1}]}{}$
CdTe	1,5.10 <sup>-6</sup>	-4,1.10 <sup>-4</sup>
CdSe	6.10 <sup>-6*</sup>	-4,6.10 <sup>-4</sup>
ZnTe	6.10 <sup>-6</sup>	-5.10 <sup>-4</sup>
CdS	3,3.10 <sup>-6</sup>	-5.10 <sup>-4</sup>
ZnSe	6.10 <sup>-6</sup>	-7,2.10 <sup>-4</sup>
ZnS	5,7.10 <sup>-6</sup> *	-5,3.10 <sup>-4</sup> *

**Çizelge 2.2** II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklık ve basınç katsayıları (Peyghambarian vd., 1993; \*Madelung vd., 1982).

# 2.5 Külçe Yarıiletkenlerin ve Nanokristallerin Yasak Enerji Aralıklarının Sıcaklıkla Değişimlerini Gösteren Modeller

Külçe yarıiletkenlerin ve nanokristallerin sabit basınç altında yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimleri kaynakçada Fan, Varshni, Bose-Einstein, Pässler ve Donnell modelleri kullanılarak incelenmektedir (Fan, 1951; Osugi vd., 1966; Baleva vd., 1990; O'Donnell ve Chen, 1991; Nomura ve Kobayashi, 1992; Vossmeyer vd., 1994; Yükselici ve Persans, 1996; Hwang vd., 1999; Olkhovets vd., 1998; Fonthal vd., 2000; Kunets vd., 2002; Mathew ve Enriquez, 2000; Mathew, 2000; Pässler, 2001; Mathew, 2002; Gogolin vd., 2003; Gupta vd., 2003; Surendran vd., 2003; Adachi, 2004; Ortner vd., 2005; Joshi vd., 2006; Liptay vd., 2006; Sanguinetti vd., 2006; Santhi vd., 2006; Yue vd., 2006; Dai vd., 2007; Sedrakian vd., 2007). Bu modeller aşağıda kısaca tanımlanmaktadır.

a. *Fan Modeli* : 1950'li yıllarda polar ve polar olmayan (apolar) yarıiletken kristallerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimi H. Y. Fan tarafından ikinci mertebe tedirgenme kuramı kullanılarak araştırılmıştır. H. Y. Fan'ın polar ve apolar yarıiletken kristallerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimi için elde etmiş olduğu bağıntılar, sırasıyla, (2.12) ve (2.13)'de verilmiştir.

$$\frac{\partial \Delta E_{g}}{\partial T} = -\frac{\pi (ee^{*})^{2} \hbar^{\frac{1}{2}}}{a^{3} \mu \omega_{LO}^{\frac{3}{2}}} \left[ \left( \frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{2m_{h}^{*}}{\hbar^{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \frac{\partial}{\partial T} (n(T))$$
(2.12)

İki atomlu polar yarıiletkenler için verilen (2.12) eşitliğinde e elektronun yükü, e<sup>\*</sup> elektronun etkin yükü, a yarıiletkeni oluşturan iki iyon arası mesafe,  $\mu$  yarıiletkeni oluşturan iki iyonun

indirgenmiş kütlesi,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesi,  $m_h^*$  deliğin etkin kütlesi,  $\omega_{LO}$  yarıiletkenin boyuna optik fonon frekansı ve n(T) Bose-Einstein dağılım fonksiyonudur.

$$\frac{\partial \Delta E_{G}}{\partial T} = -\left(\frac{8}{9\pi}\right)\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{k_{B}\Omega^{\frac{2}{3}}}{\hbar^{2}Mu^{2}}\right)\left(m_{e}^{*}C_{c}^{2} + m_{h}^{*}C_{v}^{2}\right)$$
(2.13)

Tek atomlu apolar yarıiletkenler için verilen (2.13) eşitliğinde  $\Omega$  birim hücrenin hacmi, M atomik kütle, u kristaldeki ses hızı, C<sub>c</sub> iletkenlik kuşağı için etkileşme parametresi, C<sub>v</sub> değerlik kuşağı için etkileşme parametresi ve k<sub>B</sub> Boltzman sabitidir.

b. *Varshni Modeli* : Y. P. Varshni 1967 yılında külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişiminin (2.14) ampirik bağıntısını sağladığını göstermiştir.

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - \frac{\alpha T^{2}}{\beta + T}$$
 (2.14)

(2.14) eşitliğinde  $E_g(0)$  yarıiletkenin mutlak sıcaklıktaki yasak enerji aralığı,  $\alpha$  yüksek sıcaklık limitinde  $(T \rightarrow \infty)$  yarıiletkenin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişim katsayısı,  $\beta$  etkin fonon sıcaklığı ve  $E_g(T)$  yarıiletkenin T sıcaklığındaki yasak enerji aralığıdır.

c. Bose-Einstein Modeli : Külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimi (2.15) ampirik bağıntısı ile ifade edilebilir. Bu bağıntı kaynakçada Bose-Einstein model olarak adlandırılır.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\kappa}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1}$$
(2.15)

(2.15) eşitliğinde  $E_g(0)$  yarıiletkenin mutlak sıcaklıktaki yasak enerji aralığı,  $\kappa$  bir sabit,  $\theta_E$  Einstein sıcaklığı ve  $E_g(T)$  yarıiletkenin T sıcaklığındaki yasak enerji aralığıdır.

d. Pässler Modelleri : R. Pässler külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimini yarıiletkenlerdeki fonon dağılımlarını göz önünde tutarak incelemiş, (2.16) ve (2.17) bağıntılarını önermiştir.

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - \frac{\alpha \Theta}{2} \left[ \left[ p \sqrt{1 + \frac{2T}{\Theta}} \right]^{p} - 1 \right]$$
(2.16)

(2.16) eşitliğindeki  $E_g(0)$  yarıiletkenin mutlak sıcaklıktaki yasak enerji aralığı,  $\alpha$  yüksek sıcaklık limitinde ( $T \rightarrow \infty$ ) yarıiletkenin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişim katsayısı,  $\Theta$  etkin fonon sıcaklığı, p fonon dağılımının malzemeye özgü derecesi ve  $E_g(T)$ yarıiletkenin T sıcaklığındaki yasak enerji aralığıdır. Pässler (2.16) bağıntısına ek olarak geliştirdiği çift osilatör modeli ile külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimini diğer modellere göre daha başarılı bir biçimde açıklayabilmiştir. Pässler'in çift osilatör modeli (2.17) bağıntısı ile verilmiştir.

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - \alpha \sum_{i=1}^{2} \frac{W_{i}\Theta_{i}}{e^{\frac{\Theta_{i}}{T}} - 1}$$
(2.17)

Çift osilatör modelinde  $E_g(0)$  yarıiletkenin mutlak sıcaklıktaki yasak enerji aralığı,  $\alpha$  bir sabit,  $W_i$  i. ağırlık parametresi,  $\Theta_i$  i. fonon sıcaklığı ve  $E_g(T)$  yarıiletkenin T sıcaklığındaki yasak enerji aralığıdır. Ağırlık parametreleri bu bağıntıda kendi aralarında  $W_1 + W_2 = 1$ koşulunu sağlar.

#### e. Donnell Modeli :

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - S\langle \hbar \Omega \rangle \left[ \coth\left(\frac{\langle \hbar \Omega \rangle}{2k_{B}T}\right) - 1 \right]$$
(2.18)

(2.18) eşitliğinde  $E_g(0)$  yarıiletkenin mutlak sıcaklıktaki yasak enerji aralığı, S elektronfonon etkileşiminin kuvvetini gösteren bir sabit,  $\langle \hbar \Omega \rangle$  ortalama fonon enerjisi,  $k_B$  Boltzman sabiti ve $E_g(T)$  yarıiletkenin T sıcaklığındaki yasak enerji aralığıdır.

## 2.6 Külçe Yarıiletken ve Nanokristallerin Raman Spektroskopisi

Bir malzeme üzerine gönderilen lazer ışık ışınlarının çok az bir bölümü malzemeden frekansı değişmiş olarak saçılır. Malzemeye gelen lazer fotonlarının en fazla 10<sup>-5</sup> kadarlık bir kesrinin malzemenin atom ve molekülleri ile etkileşmesi sonucunda malzemeden frekansı değişmiş olarak saçılması *Raman saçılması* olarak adlandırılır. Raman saçılması ve yakın kırmızı ötesi bölge soğurma ölçümleri (Raman ve yakın kırmızı ötesi bölge spektroskopi) birbirlerinin tamamlayıcı ölçümleri olup, malzemenin kimyasal bileşimi hakkında önemli bilgiler verirler. Bir Raman tayfında temel olarak üç farklı saçılma çeşidi gözlemlenebilir. Bu saçılmalar lazer ışığının çok az bir bölümünün malzemeden frekansını azaltarak ve frekansını artırarak

saçılması ve büyük bir bölümünün ise frekansını değiştirmeden saçılmasıdır. Işığın frekansını azaltarak saçılması *Stokes*, artırarak saçılması *zıt-Stokes* ve değiştirmeden saçılması *Rayleigh* saçılmaları olarak adlandırılır. Raman ölçümlerinde kullanılan malzemenin külçe yarıiletken olması durumunda lazer ışığının frekansındaki kayma (Raman kayması) külçe yarıiletkenin optik ve akustik fonon frekanslarının tam katları veya toplam ve farklarının tam katları kadar olabilir. Lazer ışığının çok küçük bir bölümünün yarıiletken ile etkileşmesi sonucu yarıiletkende optik ve akustik fononlar yaratılabilir ve soğurulabilir. Yarıiletkenlerde optik fonon yaratılması sonucu, sırasıyla, Stokes ve zıt-Stokes saçılmaları meydana gelebileceği gibi, akustik fonon yaratılması veya soğurulması sonucu *Brillouin* saçılmaları olarak adlandırılan saçılmalar da meydana gelebilir. Brillouin saçılmalarında yarıiletkende akustik fononlar soğurulup yaratıldığı için lazer ışığının frekansındaki değişim Stokes ve zıt-Stokes saçılmalarına göre çok daha küçüktür. Şekil 2.3 bir yarıiletkendeki Stokes ve zıt-Stokes saçılma mekanizmalarını şematik olarak göstermektedir. Bir külçe CdTe yarıiletkenin Raman ölçümü Şekil 2.4'de gösterilmiş olup, Çizelge 2.3'de II-VI grubuna ait bazı külçe yarıiletkenlerin Raman kayma miktarları verilmiştir.



**Şekil 2.3** Stokes ve zıt-Stokes saçılmaları: a) Stokes saçılması b) zıt-Stokes saçılması. Stokes saçılmasında yayınlanan fonon, enerji korunumu gereği, saçılan foton frekansının gelen foton frekansından daha düşük olmasına neden olurken  $(v_1 > v_2)$  zıt-Stokes saçılmasında soğurulan fonon saçılan foton frekansının gelen foton frekansından daha büyük olmasına  $(v_1 < v_2)$  neden olur.



**Şekil 2.4** Külçe CdTe yarıiletkenin Raman tayfı. (a): Cam üzerinde MOCVD tekniği ile büyütülen külçe CdTe, (a)  $\rightarrow$  (d): Büyütülen külçe CdTe'ye ısıl işlem uygulanması ve kalınlığının artırılması (Seró vd., 2004).

**Çizelge 2.3** II-VI grubu külçe yarıiletkenlerin oda sıcaklığı boyuna optik (LO) fonon frekanslarına karşılık gelen Raman kaymaları (Grahn, 1999).

II-VI Grubu Yarıiletkenler	Raman Kayması
CdTe	169 cm <sup>-1</sup>
CdSe	210 cm <sup>-1</sup>
ZnTe	207 cm <sup>-1</sup>
CdS	302 cm <sup>-1</sup>
ZnSe	253 cm <sup>-1</sup>
ZnS	350 cm <sup>-1</sup>

Yarıiletken nanokristallerin Raman kaymaları külçe yarıiletkenlerden farklı olabilir. Bu farklılığın başlıca nedenleri yarıiletken nanokristallerin ve içinde bulundukları ortamın genleşme katsayılarının birbirlerinden farklı olması nedeniyle ortamdaki nanokristaller üzerinde oluşan basınç, nanokristallerin yüzey gerilimleri ve nanokristallerdeki fonon kuşatmasıdır (Alivisatos vd., 1989; Klein vd., 1990; Scamarcio vd., 1992; Tanaka vd., 1993; Rodden vd., 1995; Hwang vd., 1996; Paula vd., 1996; Roy ve Sood, 1996; Scamarcio vd., 1996; Freire vd., 1997; Ochoa vd., 1997; Paula vd., 1998; Persans vd., 2000; Zhao vd., 2000; Stroscio ve Dutta, 2001; Gomonnai vd., 2003; Azhniuk vd., 2004; Kolobkova vd., 2005; Rakovich vd., 2005).

# 3. KADMİYUM TELLÜR NANOKRİSTALLERİN BOROSİLİKAT CAM İÇİNDE ERİTME-ÇİFT ISIL İŞLEM YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ

Dikdörtgen prizması şeklinde,  $100 \times 167 \times 4 \text{ mm}^3$  boyutlarına sahip RG850 kodlu ticari cam kalıb Alman Schott firmasından alındı. RG850 kodlu Schott ticari camın taban bileşimi ağırlıkça %52 SiO<sub>2</sub>, %20 K<sub>2</sub>O, %20 ZnO ve %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerini içermekte olup, camın gerikalan ağırlıkça %3'lük kısmını CdO ve TeO<sub>3</sub> katkıları oluşturur (Banfi vd., 1993). RG850 borosilikat cam kalıbdan elmas testereli cam kesme makinası ile su altında boyutları  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  olan küçük cam numuneler kesildi (Şekil 3.1). Kesilen küçük cam numunelerin her biri boyutları  $25 \times 25 \times 0.02 \text{ mm}^3$  olan platin altlık üzerine konularak sıcaklığı  $1000^{\circ}$ C'ye ayarlı yüksek sıcaklık firınında 15 dakika süreyle eritildi (yumuşatıldı) (Şekil 3.2) . 15 dakika sonunda cam numune yüksek sıcaklık firınından platin altlık üzerinde hızlı bir şekilde alınarak bakır blok üzerine konuldu ve salyangoz aspiratör ile cam numuneye hava üflenerek numunenin oda sıcaklığına hızlı bir şekilde soğuması sağlandı. Numunelerin yüksek sıcaklık firınından alınmaları ve üzerlerine hava üflenmesi süreci ~ 5 saniye gibi kısa bir zaman diliminde gerçekleştirildi.



**Şekil 3.1** Elmas testereli cam kesme makinası (solda) ve RG850 Schott cam kalıbdan  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  boyutlarında kesilmiş işlem görmemiş cam numune (sağda). a) Cam kesme makinasının fotoğraf üstünde numaralandırılan bölümleri: 1. Elmas testere, 2. Devir ayarlı elektrikli motor, 3. Su pompası, 4. Cam kesme haznesi, 5. Su haznesi. b) Fotoğrafda RG850 Schott cam kalıbdan elmas testereli cam kesme makinası kullanılarak kesilmiş ve herhangi bir işlem görmemiş cam numune (alındığı gibi olarak adlandırılır), numunelerin üzerine konularak yüksek sıcaklık fırınında eritildiği platin altlık ve yüksek sıcaklık fırınından platin altlık üstünde alınan numunelerin üzerine konularak soğutulduğu bakır blok görülmektedir.





1000°C'de 15 dakika eritilip hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan cam numunelerin şeffaf bir görünüm kazandıkları görüldü. Camların şeffaf görünüm kazanmaları eritme ve hızlı soğutma işlemlerinin taban camda bulunan büyük boyutlu katkıların iyonlarına ayrılmasını sağladığını ve böylece camın saydamlaştığını (ışık geçirgenliğinin arttığını) göstermektedir.

Platin altlık üzerine yerleştirilen her bir eritilmiş cam numune platin altlık üzerinde alümina seramik botun içine konularak sıcaklığı 550°C'ye ayarlanan sabit sıcaklık fırınında (Şekil 3.3) 16 saat süreyle ısıl işleme maruz bırakıldı. 550°C'de 16 saat ısıl işlem gören numunelerin açık sarımtırak bir renk kazandıkları görüldü. RG850 camın camsı geçiş sıcaklığı (kaynakçada 554°C ve 571°C ölçüldü) altında uygulanan bu ısıl işlem ile cam numunelerde başarılı bir çekirdekleşme yani Cd<sup>2+</sup> (kadmiyum) ve Te<sup>2-</sup>(tellür) iyonlarının birleşerek mümkün olduğu mertebede fazla embiryo CdTe nanokristalini oluşturması amaçlandı. 550°C'de 16 saat ısıl işlem gören numunelere sabit sıcaklık fırınında 590°C sıcaklıkta 126 saat'e kadar farklı sürelerde ikinci bir ısıl işlem daha uygulandı. RG850 camın camsı geçiş sıcaklığı üzerinde uygulanan bu ikinci ısıl işlem camdaki embiryo CdTe nanokristallerinin cam ortamından gelen iyonlarla büyümesini ve cam içinde farklı büyüklüklerde CdTe nanokristallerinin elde edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Cam numuneler 590°C'de 126 saat'e kadar uygulanan ikinci ısıl işlemleri sonucunda ısıl işlem süresine bağlı olarak daha koyu bir görünüm kazandılar.

Isıl işlemleri tamamlanan cam numunelerin her iki yüzü su altında 100 kumluk kalın zımparadan 2000 kumluk ince zımparaya kadar farklı kalınlıktaki zımparalar ile zımparalandı. ~ 0,7 mm numune kalınlığı elde edilinceye kadar numunelerin zımparalanmasına devam edildi. Zımparalama işlemi biten numunelerin her iki yüzü 10 mikronluk elmas pasta ile parlatılarak numuneler optik ölçümler için hazır hale getirildi. Şekil 3.4'de çift ısıl işlemle

içlerinde CdTe nanokristalleri üretilen (Bölüm 6.10'a bakınız) optik ölçümlere hazır hale getirilmiş cam numunelerin fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.3 Sabit sıcaklık firini. Alümina seramik bot içine konulan numunelere sabit sıcaklık firininda ısıl işlem uygulanırken.



**Şekil 3.4** CdTe nanokristallerinin büyütüldüğü borosilikat cam numuneler. Eritilmiş camlara açık hava atmosferinde çift ısıl işlem uygulanarak camlar içinde farklı yarıçaplarda CdTe nanokristalleri oluşturulmuştur. Fotoğrafda, büyütülen CdTe nanokristallerinin camda meydana getirdiği renk değişimi görülmektedir.

CdTe nanokristalleri borosilikat cam içinde açık hava atmosferinde (kontrolsüz atmosfer) olduğu gibi yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde de çift ısıl işlem yöntemi ile büyütüldü. CdTe nanokristallerini yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde büyütebilmek için Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilen sistem kullanıldı. Yüksek sıcaklık fırınında açık atmosferde  $1000^{\circ}$ C'de 15 dakika eritilen cam numunelerin ısıl işlemleri ~ %99 saflık derecesine ve ~ 0,5 bar tüp çıkış basıncına sahip argon gazı ortamında yapıldı.



Şekil 3.5 Kontrollü argon gazı ortamında CdTe nanokristallerinin çift ısıl işlem yöntemi ile borosilikat cam içinde büyütülmesi için kurulan sistemin şematik gösterimi.

# 4. BOROSİLİKAT CAM İÇİNDE ÜRETİLEN KADMİYUM TELLÜR NANOKRİSTALLERİN OPTİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, borosilikat cam içinde açık atmosferde çift ısıl işlem uygulanarak büyütülen CdTe nanokristallerinin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri, ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik geçirgenlik, fotomodülasyon (pump-probe), fotolüminesans, Raman saçılması deneyleri ve yüksek sıcaklıklar için yapılan optik geçirgenlik deneyleri yardımıyla araştırıldı. Bu bölümde yukarıda bahsedilen deneylerin gerçekleştirilebilmesi için kurulan oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık optik geçirgenlik, oda sıcaklığı fotomodülasyon ve oda sıcaklığı fotolüminesans ölçüm sistemleri anlatılacaktır.

# 4.1 Oda Sıcaklığı Optik Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

CdTe katkılı cam numunelerin optik geçirgenlikleri şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilen optik sistem kurularak ölçüldü. Bu sistemde, sabit akım-voltaj güç kaynağına bağlı tungsten halojen lambadan çıkan ışık ışınları ince bir mercek yardımıyla numunenin konulduğu numune düzlemine ve numune düzleminden ayrılan ısık ısınları ikinci bir ince mercek vardımıyla monokromatörün giriş deliğine odaklanır. Monokromatörün girişine odaklanan ışınlar monokromatörün içindeki bir aynayla yansıtılarak monokromatörün kırınım ağı üzerine düşürülür. Monokromatör içinde bulunan kırınım ağı, üzerine düşen farklı dalgaboylarına (farklı frekanslarına) sahip ışık ışınlarının farklı açılarda kırınım ağından yansımasına, bir başka deyişle ışığın dalgaboylarına (frekanslarına) ayrılmasına neden olur. Kırınım ağından gelen ışığın bu farklı dalgaboylarından sadece bir tanesi ikinci bir ayna ile monokromatör çıkışına ulaşabilir. Monokromatör çıkışına ulaşamayan diğer ışık dalgaboyları monokromatörün içinde iç yansımalar yaparak zayıflar ve soğrulurlar. Monokromatörün çıkışına yerleştirilen bir silikon fotodedektör ile çıkışa ulaşan bellirli bir dalgaboyundaki bu ışık ışınlarının şiddeti elektrik sinyallerine dönüştürülür ve elektrik sinyalleri silikon fotodedektöre bağlı optik güç okuyucuya iletilir. Optik güç okuyucu bu sinyalleri dc voltaj olarak ölçer ve IEEE 488.2 veri haberleşme yolunu kullanarak bilgileri bilgisayara ulaştırır. Monokromatöre gelen ışığın diğer dalgaboylarındaki şiddetlerini okuyabilmek amacı ile kırınım ağı IEEE 488.2 veri haberleşme yolu kullanılarak döndürülür ve böylece monokromatörün çıkışına farklı ışık dalgaboylarının ulaşması sağlanır.

Numune düzlemi boşken monokromatöre gelen ışık tayfının her bir dalgaboyundaki şiddetinin ölçülmesi ile halojen tungsten lambanın ışık tayfının şiddeti dalgaboyuna bağlı olarak elde edilir. Numune düzlemine numune yerleştirilerek ölçümün tekrarlanması ile

numuneden geçen ışık tayfı şiddetinin dalgaboyuna bağımlılığı elde edilir. Numune düzleminde numune varken elde edilen tayfın her bir dalgaboyundaki şiddetinin numune yokken (numune düzlemi boşken) elde edilen tayfın karşılık gelen dalgaboylarındaki şiddetine oranı ile numunenin dalgaboyuna bağlı iç ışık geçirgenliği\* bulunur. Bir numunenin dalgaboyuna bağlı iç ışık geçirgenliği Eşitlik (4.1) ile ifade edilir.

$$T(\lambda) = \frac{I_{\text{tungsten-numune}}(\lambda)}{I_{\text{tungsten}}(\lambda)}$$
(4.1)

(4.1) bağıntısında I<sub>tungsten</sub> ( $\lambda$ ) tungsten halojen lambanın ışık şiddeti (referans ışık şiddeti), I<sub>tungsten-numune</sub>( $\lambda$ ) numuneden geçen tungsten halojen lambanın ışık şiddeti (numune ışık şiddeti) ve T( $\lambda$ ) numunenin iç ışık geçirgenliğidir. İç ışık geçirgenliği bilinen bir malzemenin soğurma katsayısı Beer yasası kullanılarak bulunur. Eşitlik (4.2)'de bir malzemenin iç ışık geçirgenliği ve ışık soğurma katsayısı arasındaki ilişki verilmektedir.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln(T(\lambda))$$
(4.2)

(4.2) bağıntısında T( $\lambda$ ) numunenin iç ışık geçirgenliği, d numunenin kalınlığı ve  $\alpha(\lambda)$  numunenin ışığı soğurma katsayısıdır. Çizelge 4.1'de optik geçirgenlik sisteminde kullanılan optik elemanların ve cihazların özellikleri görülmektedir.



Şekil 4.1 Oda sıcaklığı optik geçirgenlik ölçüm sistemi.

<sup>\*</sup> Işığın numuneye geldiği ve numuneyi terk ettiği yüzeylerde oluşan kayıplar dikkate alınmadan elde edilen geçirgenlik numunenin iç ışık geçirgenliği olarak adlandırılır.

**Çizelge 4.1** Oda sıcaklığı optik geçirgenlik ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve cihazların özellikleri.

# Deney Sisteminde Kullanılan Optik Elemanların ve Cihazların Özellikleri

Arayüz Program : Oriel Tracq32-2.10 Mercekler : Melles Griot İnce Mercekler, f = 7 cm, 10 cm Haberleşme Kartı : National Instruments AT-GPIB/TNT (Plug and Play) Kırınım Ağı : 1200 çizgi/mm Monokromatör : Oriel 74000 model, Cornerstone, 1/8m, F/3,7 Optik Güç Okuyucu : Oriel 70310 model Silikon Fotodedektör : 400-1100 nm Tungsten Halojen Lamba : Ostram marka, 50 W

# 4.2 Oda Sıcaklığı Fotomodülasyon (Pump-Probe) Ölçüm Sistemi

Fotomodülasyon deneylerinde CdTe katkılı cam numuneler görünür bölgede çalışan argon iyon  $(Ar^+)$  lazerin sürekli dalgaları ile uyarıldı. Numunelerin uyarılmasında (pompalanmasında) argon iyon lazerin 488 nm ve 514,5 nm dalgaboyları ve 50 W, 75 W ve 100 W'lık çıkış güçleri kullanıldı. Argon-iyon lazerin pompalayıcı fotonları ile uyarılan numunelerin optik geçirgenliklerinin ölçümünde Bölüm 4.1'de anlatılan optik sistemden faydalanılmıştır. Şekil 4.2'de, optik geçirgenlik sistemine numune uyarıcı argon-iyon lazerin eklenmesi ile elde edilen fotomodülasyon ölçüm sistemi gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Oda sıcaklığı fotomodülasyon ölçüm sistemi.

Fotomodülasyon deneylerinde numune düzlemi boşken tungsten-halojen lambanın ışık şiddeti dalgaboyuna bağlı olarak ölçülür. Numune düzlemine ölçümü yapılacak numune konulduktan sonra numuneden geçen ışığın şiddeti dalga boyuna bağlı olarak ölçülür ve argon-iyon lazer

çalıştırılır. Argon-iyon lazerin belirli bir dalgaboyu ve güce sahip çıkış ışını düzlem aynalar yardımı ile numune düzlemine düşürülür. Düzlem aynalardan yansıyarak numune düzlemine ulaşan lazer ışınının tungsten-halojen lambanın numune düzlemine odaklanmış ışınları ile tamamen örtüşmesi ve numune yüzeyinin normali ile çok küçük bir açı yapması sağlanır. Lazer çalışırken numuneden geçen tungsten-halojen lambanın ışık şiddeti dalgaboyuna bağlı olarak tekrar ölçülür. Numunelerin fotomodülasyon ölçümlerinde argon iyon lazer ışını cam numunenin yüzey normali ile  $\sim 8^{\circ}$ 'lik bir açı yapmakta olup, lazerin numune üzerindeki yarıçapı  $\sim 1$  mm'dir. Argon-iyon lazerin çıkış gücü güç kaynağına bağlı sayısal bir ölçüaleti (sayısal çokluölçer) ile ölçülerek deneyler esnasında sürekli kontrol edilmiş ve numune üzerine düşen lazer ışık şiddetinin sabit kalması sağlanmıştır.

Numune düzleminde numune varken ve lazer kapalıyken elde edilen tayfin her bir dalgaboyundaki şiddetinin numune yokken (numune düzlemi boşken) elde edilen tayfin karşılık gelen dalgaboylarındaki şiddetine oranı ile numunenin uyarılmamış durumdaki ışık geçirgenliği bulunur. Numune düzleminde numune varken ve lazer açıkken elde edilen tayfin her bir dalgaboyundaki şiddetinin numune yokken elde edilen tayfin karşılık gelen dalgaboylarındaki şiddetinin numune yokken elde edilen tayfin karşılık gelen dalgaboylarındaki şiddetinin numune yokken elde edilen tayfin karşılık gelen dalgaboylarındaki şiddetine oranı ise numunenin uyarılmış (pompalanmış) durumdaki ışık geçirgenliğini verir. Numunenin uyarılmış ve uyarılmamış hallerinin optik geçirgenlikleri (optik soğurma katsayıları) arasındaki fark alınarak o numunenin uyarılma esnasında optik geçirgenliğinde (optik soğurma katsayısında) meydana gelen değişimi, yani numunenin fotomodülasyon tayfi hesaplanır. (4.3) bağıntısı numunenin soğurma katsayısında pompalayıcı lazer etkisi altında meydana gelen değişimi hesaplamaya olanak sağlar.

$$\Delta \alpha(\lambda) = -\frac{\ln \left(\frac{I_{\text{lazer+tungsten}}(\lambda)}{I_{\text{tungsten}}(\lambda)}\right)}{d}$$
(4.3)

(4.3) bağıntısında  $I_{lazer+tungsten}(\lambda)$  lazer açıkken numuneden geçen tungsten ışığının şiddeti,  $I_{tungsten}(\lambda)$  lazer kapalıyken numuneden geçen tungsten ışığının şiddeti, d numunenin kalınlığı ve  $\Delta\alpha(\lambda)$  numunenin lazer etkisi altında soğurma katsayısında meydana gelen değişimdir. Çizelge 4.2'de oda sıcaklığı fotomodülasyon ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve cihazların özellikleri verilmektedir.

**Çizelge 4.2** Oda sıcaklığı fotomodülasyon ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve cihazların özellikleri.

#### Deney Sisteminde Kullanılan Optik Elemanların ve Cihazların Özellikleri

Arayüz Program : Oriel Tracq32-2.10 Düzlem Aynalar : Melles Griot marka İnce Mercekler : Melles Griot marka, f = 7 cm, 10 cm Haberleşme Kartı : National Instruments AT-GPIB/TNT (plug and play) Kırınım Ağı : 1200 çizgi/mm Lazer : Melles Griot 543R-AP-AO1 model Argon-İyon Lazer, 3b sınıf, en büyük çıkış gücü 200 mW, 454-514 nm Monokromatör : Oriel 74000 model, Cornerstone, 1/8m, F/3,7 Optik Güç Okuyucu : Oriel 70310 model Sayısal Ölçüaleti : MY-68 Silikon Fotodedektör : 400-1100 nm Tungsten Halojen Lamba : Ostram marka, 50 W

## 4.3 Oda Sıcaklığı Fotolüminesans Ölçüm Sistemi

CdTe katkılı cam numunelerin fotolüminesans tayfları Sekil 4.3'de gösterilen optik sistem (Aşıkoğlu, 2007) kullanılarak ölçüldü. Bu optik sistemde, argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboylu ışını, 488,0 nm dalgaboyu için tasarlanmış kare prizma şeklindeki holografik kuşak geçiren süzgecin (holographic bandpass filter) yüzeyine dik olarak düşürülür. Holografik kuşak geçiren süzgeç argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyu içinde bulunan, bu dalgaboyuna çok yakın dalgaboyları ile lazerin plazma dalgaboylarının 488 nm dalgaboyundan ayrılmasını sağlar. Holografik kuşak geçiren süzgecin yüzeyine dik olarak gelen ve gerçekte istenmeyen dalgaboyları içeren 488 nm dalgaboylu bu lazer ışını, süzgeçden geliş düzleminde ve geliş doğrultusuna dik açıda istenmeyen dalgaboylarından arındırılmış olarak çıkar. Holografik kuşak geçiren süzgeçden çıkan 488 nm dalgaboylu lazer ışını düzlem aynalar yardımıyla dairesel ince bir yarıkdan geçirilerek en iyi şekle sahip bir mercek (best form lens) yardımıyla numune düzlemindeki numune üzerine odaklanır. Numune yüzeyinden yansıyan ve saçılan lazer ışınları en iyi şekle sahip bir mercek yardımıyla paralel hale getirilir ve disk şeklindeki 488,0 nm dalgaboyu için tasarlanmış holografik çentik süzgecin (holographic notch filter) yüzeyine  $\sim 83^{\circ}$ 'lik bir açıda düşürülür. Holografik çentik süzgeç bu açıda üzerine gelen ışınlardan sadece 488 nm dalgaboyuna sahip olanların süzgeçden geçmesini çok büyük bir oranda engeller. Bir başka deyişle, bu açı holografik çentik süzgecin en verimli calışma açışıdır. Holografik centik süzgeçden geçen ışınlar yine en iyi sekle sahip bir mercek kullanılarak spektrografin giriş deliğine odaklanır. Spektrografa gelen ışınlar iç bükey ve düzlem aynalar yardımıyla kırınım ağı üzerine düşer. Kırınım ağından

dalgaboylarına bağlı olarak farklı açılarda yansıyan ışınlar yine iç bükey ve düzlem aynalar kullanılarak spektrografın çıkış deliğine yönlenir. Kırınım ağının açısı ölçümün hangi dalgaboyu aralığında alınacağını belirler. Spektrografin çıkış deliğinde fotodedektörlerin iki boyutta hizalanması ile üretilmiş iki boyutlu görüntü algılayıcısı olan bir CCD (charge coupled device) dedektör bulunmaktadır. Bu fotodedektörlerden her biri CCD dedektörün bir pikseli olarak adlandırılır. Spektrografın çıkış deliği düzlemi üzerinde bulunan bu CCD dedektörün aynı yataydaki her bir pikseli üzerine farklı dalgaboyuna sahip ışık ışınları, aynı düşeyde bulunan pikseller üzerine ise aynı dalgaboylu ışık ışınları düşmektedir. Pikseller üzerine düşen ışık ışınlarının şiddeti ile orantılı elektrik sinayelleri üretir. Üretilen elektrik sinyalleri CCD dedektör kafası kontrolcüsü, SCSI haberleşme kartı ve bir arayüz yazılım programı yardımıyla bilgisayara aktarılır. CCD dedektörün aynı düşeyinde bulunan piksellerin sinyallerinin toplanarak o düşeye karşılık gelen dalgaboyu için tek bir sinyal üretmesi ve üretilen sinyallerdeki gürültünün mümkün olduğu kadar azaltılması amacıyla CCD dedektör arayüz yazılım programı kullanılarak çizgi bağlama modunda (line binning mode) ve en düşük çalışma sıcaklığı olan  $\sim -10^{\circ}$ C'de çalıştırılır. Ölçümde her düşey piksel grubunun toplam şiddeti grup numarasına (kanal numarasına) bağlı olarak elde edilir. Kanal numaralarının karşılık gelen dalga boylarına çevrilmesi ile numune-lazer etkileşiminden kaynaklanan optik ışımanın (fotolüminesans) şiddeti dalga boyuna bağlı olarak incelenebilir. Çizelge 4.3'de fotolüminesans ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve cihazların özellikleri verilmektedir.

**Çizelge 4.3** Oda sıcaklığı fotolüminesans ölçüm sisteminde kullanılan optik elemanların ve cihazların özellikleri.

## Deney Sisteminde Kullanılan Cihazların ve Optik Elemanların Özellikleri

Arayüz Program : Hamamatsu C7557-2.02 CCD : Hamamatsu S7031-1006 model, 1024x58 aktif piksel, Termo-elektrik soğutmalı Çok Kanallı Dedektör Kafası Kontrolcüsü : Hamamatsu C7557 model Düzlem Aynalar : Thorlab marka Haberleşme Kartı : ADAPTEC AHA-2940AU model SCSI kart Holografik Çentik Süzgeç : Kaiser marka, 488,0 nm, 24,2x24,2x20 mm <sup>3</sup> Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç : Kaiser marka, 488,0 nm, Optik yoğunluk>6 Kırınım Ağı : 1200 çizgi/mm Lazer : Melles Griot 543R-AP-AO1 model Argon-İyon Lazer, 3b sınıf, en büyük çıkış gücü 200 mW, 454-514 nm Mercekler : En iyi şekle sahip mercekler, f = 4 cm, 7,5 cm (2 adet) Sayısal Ölçüaleti : MY-68 Spektrograf : Oriel 77480 model, MS 127i <sup>TM</sup>, 1/8m, 200 μm yarık genişiliği


Şekil 4.3 Fotolüminesans ölçüm sistemi.

### 4.4 Yüksek Sıcaklık Optik Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

CdTe katkılı cam numunelerin oda sıcaklığı üzerindeki optik geçirgenlikleri Sekil 4.4'de şematik olarak gösterilen ölçüm sistemi kurularak elde edildi. Şekil 4.4'deki optik sistemde yere dik açıda tutulan sabit sıcaklık fırınının (Sekilde 11 numaralı fırın) içinde iki ucu açık kuvars tüp ve kuvars tüp üzerinde merkezinde ~ 3 mm çapında delik bulunan teknik seramik bir disk bulunmaktadır (Şekilde 10 numara). Kuvars tüp uzunluğu ve seramik disk kalınlığının toplamı firin seramik boru uzunluğunun yarısına eşit olup, seramik disk üzerine bırakılan numune firinin tam ortasında yere paralel durur. Firinin altına firinin simetri ekseni ile çakışacak şekilde yerleştirilen sabit akım-voltaj kaynağına bağlı tungsten halojen lambadan (100 W) yayılan ışık ışınları dış bükey (konveks) mercekler yardımıyla (Şekilde 12 numaralı mercek sistemi) fırının içinde bulunan seramik diskin merkezindeki deliğe odaklanır. Delikten geçerek fırından dışarı çıkan ışık ışınları dış bükey mercekler yardımıyla (Şekilde 9 numaralı mercek sistemi) paralel hale getirilir. Paralel ışınlar bir düzlem aynadan yansıtılarak monokromatörün giris deliğine düsürülür (Sekilde 7 numaralı monokromatör ve 8 numaralı düzlem ayna). Bölüm 4.1'de açıklandığı gibi bilgisayar kontrollü monokromatörün çıkışına yerleştirilen silikon fotodedektör ve silikon fotodedektöre bağlı bilgisayar kontrollü optik güç okuyucu yardımıyla monokromatöre gelen ışığın şiddeti dalgaboyuna bağlı olarak ölçülür.

Yüksek sıcaklık optik geçirgenlik ölçümlerinde numune seramik diskin merkezindeki deliğin üstünde değilken (delik açıkken) tungsten lambanın dalgaboyuna bağlı şiddet ölçümü yapılır. Numune seramik diskin merkezindeki deliğin üstüne, deliği tam olarak örtecek şekilde bırakılır ve fırın sıcaklığı seramik disk üstündeki numunenin yanına bırakılan bir ısılçift yardımıyla (Şekilde 6 numaralı ısılçift) ölçüm yapılacak sıcaklığa ayarlanır. Numune sıcaklığı (Isılçiftin ölçtüğü sıcaklık) istenilen sıcaklığa ulaşıp, sabitlendiğinde numuneden geçen ışık şiddeti dalgaboyuna bağlı olarak ölçülür. Bölüm 4.1'de verilen (4.1) ve (4.2) eşitlikleri kullanılarak numunenin ölçüm sıcaklığındaki ışık geçirgenliği ve soğurma katsayısı elde edilir. Yüksek sıcaklık optik geçirgenlik ölçümlerinde kullanıları cihazların ve optik elemanların özellikleri Şekil 4.4'ün başlığı içinde verilmektedir.



**Şekil 4.4** Yüksek sıcaklık optik geçirgenlik ölçüm sistemi. Şekilde numaralandırılan bölümler: 1. Bilgisayar, 2. Oriel çok fonksiyonlu 70310 model optik güç okuyucu, 3. SPL 120 sabit akım-voltaj güç kaynağı, 4. Kesintisiz güç kaynağı 600A model, 5. Honeywell UDC 2300 firin sıcaklık kontrolcüsü, 6. NiCr-Ni ısılçift, 7. Oriel Cornerstone<sup>TM</sup> 1/8m 130 74000 model monokromatör, 8. Melles Griot düzlem ayna, 9. Mercek sistemi (250 mm ve 500 mm odak uzaklıklı düzlem dış bükey mercekler), 10. Kuvars tüp boru üzerine konulmuş delikli teknik seramik disk ve numune, 11. Tüp firin, 12. Mercek sistemi (150 mm ve 500 mm odak uzaklıklı düzlem dış bükey mercekler).

#### 5. MONOKROMATÖR ve SPEKTROGRAF KALİBRASYONU

Bu bölümde 4. Bölümde kurulan oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık optik geçirgenlik ve oda sıcaklığı fotomodülasyon ölçüm sistemlerinde kullanılan Oriel Cornerstone<sup>TM</sup> 130 1/8m motorlu 74000 model monokromatör ve oda sıcaklığı fotolüminesans deneylerinde kullanılan Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m 77480 model görüntü spektrografinın kalibrasyonlarının nasıl gerçekleştirildikleri anlatılacak ve elde edilen kalibrasyon grafikleri verilecektir.

# 5.1 Oriel Cornerstone<sup>TM</sup> 130 1/8m Motorlu 74000 Model Monokromatörün Kalibrasyon İslemi



**Şekil 5.1** Oriel Cornerstone<sup>TM</sup> 130 1/8m motorlu 74000 model monokromatörün Oriel kalem tipi 6035 model civa-argon (HgAr) lambası ile kalibre edilişini gösteren optik düzenek.

Oriel Cornerstone 1/8m monokromatörün kalibrasyonun yapılmasında Oriel kalem tipi 6035 model civa-argon (HgAr) kalibrasyon lambasının görünür bölgedeki keskin tepelerinden faydalanıldı. Çizelge 5.1'de Oriel kalem tipi 6035 model civa-argon kalibrasyon lambasının görünür bölgedeki keskin tepelerinin Newport firması tarafından verilen dalgaboyu konumları gösterilmektedir. Monokromatörün kalibrasyon işlemi için Şekil 5.1'de gösterilen optik sistem kuruldu. Bu sistemde civa-argon kalibrasyon lambasının görünür ve morötesi bölgedeki ışık ışınları bir düzlem dış bükey mercek (f = 6 cm) yardımıyla monokromatörün giriş deliğine odaklandı. Civa-argon kalibrasyon lambasının 350-600 nm dalgaboyları arasındaki optik tayfı Şekil 5.1'deki optik sistem kullanılarak elde edildi. Elde edilen tayf spektrumundaki şiddet tepelerinin dalgaboyu konumlarının, Newport firması tarafından 6035 model civa-argon kalibrasyon lambasına ait dalgaboyu konumları ile aynı olması, monokromatörü kontrol eden yazılımın kalibrasyon seçeneğindeki kalibrasyon dalgaboyu kutusuna ölçülen tayfdaki en şiddetli tepenin olması gereken gerçek dalgaboyu (Oriel kataloğunda bu keskin tepe için verilen dalgaboyu) yazılarak sağlandı ve böylece monokromatörün kalibrasyon işlemi tamamlandı. Kalibrasyon işleminden sonra monokromatör kalibrasyonu 1 mW'lık helyum-neon (HeNe) lazerin 632,8 nm dalgaboyu kullanılarak kontrol edildi.



**Şekil 5.2** Oriel 6035 kalem tipi civa-argon kalibrasyon lambasının ön ve arka slit genişlikleri 0,1 mm'ye ayarlı, kalibre edilmiş Oriel Cornerstone 74000 model 1/8m monokromatör kullanılarak ölçülen dalgaboyu şiddet grafiği. Şekilde her bir tepenin yanında hesaplanan dalgaboyu konumu verilmiştir.

Şekil 5.2'de civa-argon kalibrasyon lambasının kalibrasyon işlemi tamamlanmış 1/8m monokromatörün 0,1 mm'lik arka ve ön slit genişlikleri için 350-600 nm dalgaboyları arasında ölçülen optik tayfi verilmiştir. Civa-argon kalibrasyon lambası için Newport firması tarafından verilen dalgaboylarının kalibre edilmiş monokromatör ile ölçülen dalgaboylarına göre çizilen kalibrasyon doğrusu Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun hesaplanan eğimi 1 olup, bu değer monokromatörün kalibrasyonunun yapıldığını göstermektedir.



**Çizelge 5.1** Oriel kalem tipi 6035 model civa-argon (HgAr) kalibrasyon lambasının Newport firması tarafından verilen dalga boyları.

Şekil 5.3 Oriel 6035 kalem tipi civa-argon kalibrasyon lambasının Oriel firması tarafından verilen dalgaboylarının ( $\lambda_{HgAr}$ ) ön ve arka slit genişlikleri (w) 0,1 mm'ye ayarlı kalibre edilmiş Oriel Cornerstone 74000 model 1/8m monokromatör kullanılarak ölçülen dalga boylarına ( $\lambda_{Monokromatör}$ ) karşı grafiği. Noktalardan geçen en uygun doğru grafikte çizgi ile gösterilmiş olup, grafik içinde verilen denklem bu doğrunun denklemidir.

## 5.2 Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m 77480 Model Görüntü Spektrografının Kalibrasyon İşlemi

Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m görüntü spektrografının kalibrasyonunda Oriel kalem tipi 6033 model ksenon (Xe) ve 6035 model civa-argon (HgAr) lambaları kullanıldı. Spektrografın kalibrasyon işlemi için Şekil 5.4'de gösterilen optik sistem kuruldu. Deneysel ölçümlerin yapılacağı dalga boyu aralığına uygun olarak seçilen kalibrasyon lambasının CCD dedektörün kanal numarasına bağlı şiddet grafiği Şekil 5.4'deki optik düzenek ile ölçüldü (Bölüm 4.3'e

bakınız). Kalibrasyon lambası için elde edilen grafikte görünen keskin tepelerin birbirlerine göre siddetleri ve dizilişleri, Newport firması tarafından verilen bu kalibrasyon lambasına ait dalgaboyu şiddet grafiği ile karşılaştırılarak, kalibrasyon lambasının kanal numarasına bağlı olarak ölçülen şiddet grafiğindeki her bir şiddetli keşkin tepenin gerçek dalgaboyu belirlendi. Spektrografin kırınım ağı döndürülerek (kırınım ağı bu model spektrografda spektrografin dısından el ile kontrol edilir), gercek dalgaboyları belirlenen bu keskin tepelerin CCD dedektörün kanal numaralarından istenilenlere karşılık gelmeleri sağlandı. Bu kanal numaraları ve karşılık gelen dalgaboyları arasında doğrusal bir grafik (kalibrasyon doğrusu) çizilerek CCD dedektörün diğer kanal numaralarının karşılık geldikleri dalgaboylarıda çizilen doğrudan hesaplandı. Ölçümün yapıldığı dalgaboyu aralığı ve bu aralığın orta noktası (spektrografin merkezi dalgaboyu olarak adlandırılır) bu grafikten hesaplanarak, spektrografin kalibrasyon islemi bu dalgaboyu aralığı için tamamlandı. Deneysel ölçümlerde spektrograf kırınım ağı ölçümün alınacağı dalga boyu aralığına uygun olarak döndürüldü ve yukarıdaki işlemlerin tekrarlanması ile spektrograf o dalgaboyu aralığı için tekrar kalibre edildi. Spektrografin kalibrasyon ölçümlerinde 200 µm yarık genişliği ve 1200 çizgi/mm'li kırınım ağı kullanıldı.



**Şekil 5.4** Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m 77480 model görüntü spektrografinın Oriel kalem tipi 6033 model ksenon (Xe) ve 6035 model civa-argon (HgAr) kalibrasyon lambaları ile kalibre edilişini gösteren optik düzenek.



**Şekil 5.5** Hamamatsu S7031-1006 model CCD dedektörlü Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m 77480 model görüntü spektrografinin Oriel kalem tipi 6033 model ksenon (Xe) lamba ile kalibre edilişini gösteren grafikler (630 nm merkezi dalgaboyu). a) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.4'de gösterilen optik sistemle ölçülen kanal numarasına bağlı şiddet grafiği, b) 630 nm merkezi dalgaboyuna ayarlı spektrograf için ksenon lambasının Şekil 5.5a'daki keskin şiddetli tepelerinin Newport katoloğundan (2006-2007) belirlenen dalgaboyları ve dedektörün karşılık gelen kanal numaraları arasındaki ilişkiyi gösteren kalibrasyon doğrusu, c) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.5a'daki kanal numaraları ayasına bağlı şiddet grafiği: Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.5a'daki kanal numarasına bağlı şiddet grafiği Şekil 5.5b'deki kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak dalgaboyuna bağlı şiddet grafiğine çevrildi.



Şekil 5.6 Hamamatsu S7031-1006 model CCD dedektörlü Oriel MS127i<sup>™</sup> 1/8m 77480 model görüntü spektrografinın Oriel kalem tipi 6033 model ksenon (Xe) lamba ile kalibre edilişini gösteren grafikler (730 nm merkezi dalgaboyu). a) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.4'de gösterilen optik sistemle ölçülen kanal numarasına bağlı şiddet grafiği, b) 730 nm merkezi dalgaboyuna ayarlı spektrograf için ksenon lambasının Şekil 5.6a'daki keskin şiddetli tepelerinin Newport katoloğundan (2006-2007) belirlenen dalgaboyları ve dedektörün karşılık gelen kanal numaraları arasındaki ilişkiyi gösteren kalibrasyon doğrusu, c) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.6a'daki kanal numaraları ayasına bağlı şiddet grafiği: Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.6a'daki kanal numarasına bağlı şiddet grafiği Şekil 5.6b'deki kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak dalgaboyuna bağlı şiddet grafiğine çevrildi.



**Şekil 5.7** Hamamatsu S7031-1006 model CCD dedektörlü Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m 77480 model görüntü spektrografinın Oriel kalem tipi 6033 model ksenon (Xe) lamba ile kalibre edilişini gösteren grafikler (680 nm merkezi dalgaboyu). a) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.4'de gösterilen optik sistemle ölçülen kanal numarasına bağlı şiddet grafiği, b) 680 nm merkezi dalgaboyuna ayarlı spektrograf için ksenon lambasının Şekil 5.7a'daki keskin şiddetli tepelerinin Newport katoloğundan (2006-2007) belirlenen dalgaboyları ve dedektörün karşılık gelen kanal numaraları arasındaki ilişkiyi gösteren kalibrasyon doğrusu, c) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.7a'daki kanal numarasına bağlı şiddet grafiği: Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.7a'daki kanal numarasına bağlı şiddet grafiği Şekil 5.7b'deki kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak dalgaboyuna bağlı şiddet grafiğine çevrildi.



**Şekil 5.8** Hamamatsu S7031-1006 model CCD dedektörlü Oriel MS127i<sup>TM</sup> 1/8m 77480 model görüntü spektrografinın Oriel kalem tipi 6033 model ksenon (Xe) lamba ile kalibre edilişini gösteren grafikler (780 nm merkezi dalgaboyu). a) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.4'de gösterilen optik sistemle ölçülen kanal numarasına bağlı şiddet grafiği, b) 780 nm merkezi dalgaboyuna ayarlı spektrograf için ksenon lambasının Şekil 5.8a'daki keskin şiddetli tepelerinin Newport katoloğundan (2006-2007) belirlenen dalgaboyları ve dedektörün karşılık gelen kanal numaraları arasındaki ilişkiyi gösteren kalibrasyon doğrusu, c) Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.8a'daki kanal numarasına bağlı şiddet grafiği: Ksenon kalibrasyon lambasının Şekil 5.8a'daki kanal numarasına bağlı şiddet grafiği Şekil 5.8b'deki kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak dalgaboyuna bağlı şiddet grafiğine çevrildi.

### 6. DENEYSEL ÖLÇÜMLER



#### 6.1 Oda Sıcaklığı Optik Soğurma Ölçümleri

Şekil 6.1 Açık atmosferde eritme-çift ısıl işlem yöntemi ile üretilen CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin optik soğurma grafikleri. "Eritilmiş" 1000°C'de 15 dakika eritilip hiç bir ısıl işlem uygulanmamış numunenin soğurma tayfını, "Tek ısıl işlem" 1000°C'de 15 dakika eritilip sadece 550°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanan numunenin soğurma tayfını ve "Alındığı gibi" herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin soğurma tayfını ve "Alındığı gibi" herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin soğurma tayfını çöstermektedir. 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra, sırasıyla, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 1 saat'den 126 saat'e kadar farklı sürelerde ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayfları ise 590°C'deki ısıl işlem süresi (ikinci ısıl işlem süresi) ile gösterilmektedir. Soğurma tayfları gösterilen cam numunelerin kalınlığı ~ 0,7 mm'dir.



Şekil 6.2 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra açık atmosferde tek ve çift ısıl işlem uygulanarak büyütülen CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin optik soğurma tayfları. Grafikte "4 saat tek basamak" ve "8 saat tek basamak", sırasıyla, 590°C'de 4 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayflarını, "4 saat çift basamak" ve "8 saat çift basamak", sırasıyla, 550°C'de 16 saat-590°C'de 4 saat ve 550°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayflarını, "550°C'de 16 saat-590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayflarını göstermektedir. Soğurma tayfları gösterilen cam numunelerin kalınlığı ~ 0,7 mm'dir.



**Şekil 6.3** 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra açık hava (kontrolsüz) ve yüksek saflıkta argon gazı (kontrollü) atmosferlerinde çift ısıl işlem uygulanarak büyütülen CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin optik soğurma tayfları. Grafikte "4 saat" ve "8 saat", sırasıyla, açık atmosferde 550°C'de 16 saat-590°C'de 4 saat ve 550°C'de 16 saat-590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayfların, "4 saat kontrollü" ve "8 saat kontrollü", sırasıyla, kontrollü atmosferde 550°C'de 16 saat-590°C'de 16 saat-590°C'de 4 saat ve 550°C'de 16 saat-590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayflarını göstermektedir. Soğurma tayfları gösterilen cam numunelerin kalınlığı ~ 0,7 mm'dir.

### 6.2 Oda Sıcaklığı Optik Soğurma Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Sekil 6.1'de farklı büyüklüklerde CdTe nanokristalleri barındıran (Bölüm 6.10'a bakınız) 16 borosilikat cam numunenin 1,4-2,7 eV enerji bölgesindeki (~ 459-886 nm dalgaboyu bölgesi) soğurma tayfları görülmektedir. Soğurma grafiğinde gösterilen "Eritilmiş" 1000°C'de 15 dakika eritilen numunenin soğurma tayfını, "Tek ısıl işlem" 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra 550°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanan numunenin soğurma tayfını ve "Alındığı gibi" herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin soğurma tayfını göstermektedir. Grafikte 1 saat'den 126 saat'e kadar gösterilen soğurma tayfları ise 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra, sırasıyla, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 1 saat'den 126 saat'e kadar farklı sürelerde ısıl işlem uygulanan numunelerin soğurma tayflarıdır. Grafikteki saat cinsinden süreler numunenin ikinci 1s1l islemi olan 590°C'deki 1s1l islem süresini göstermektedir. Eritilmiş numunenin soğurma katsayısı bu bölgede 1 cm<sup>-1</sup>'in altındadır. Tek ısıl işlem numunesinin soğurma katsayısı eritilmiş numuneye göre biraz artmış olup, bu bölgede 2 cm<sup>-1</sup>'in altında kalmıştır. 1 saat'lik numunenin soğurma katsayısı ise 2,7 eV'ye yaklaşıldıkça eritilmiş ve tek ısıl işlem görmüş numunelere göre belirgin bir şekilde artmaktadır. Soğurma tayfında soğurma katsayısındaki yükselişe ek olarak ilk şekil değişikliği 2 saatlik numunede görülmektedir. 2 saat'lik numunenin soğurma tayfında ~ 2,23 eV (~ 556 nm) enerji değerinde bir gausyen soğurma tepesi ortaya çıkmıştır. Bu enerji tepesinin soğurma katsayısı 2 saat'lik numuneden 48 saat'lik numuneye doğru 10 saatlik numune hariç numuneye uygulanan ısıl işlem süresiyle giderek artmış ve 48 saatlik numunede tepenin soğurma katsavısı  $\sim 33$  cm<sup>-1</sup>'e ulasmıştır. 63 ve 126 saatlik numunelerin soğurma tepelerinin katsayıları ise 48 saatlik numunenin oldukça aşağısında kalmıştır. 2 saatlik numunede ortaya çıkan gausyen tepenin enerjisi (enerji eksenindeki konumu) 2 saat'lik numuneden 126 saat'lik numuneye doğru numuneye uygulanan ısıl işlem süresiyle giderek azalmıştır. Alındığı gibi numunede ise soğurma tepesi soğurma tayfındaki belirginliğini hemen hemen kaybetmiş olup, tayfda omuz benzeri bir yapı görülmektedir.

2 saatlik numunenin soğurma tayfında belirgin olarak ortaya çıkan gausyen soğurma tepesi borosilikat cam içinde CdTe nanokristallerin büyütüldüğünün ilk göstergesidir. Gausyen tepenin enerji konumu (~ 2,23 eV) külçe CdTe yarıiletkenin yasak enerji aralığının (literatürde 1,44-1,606 eV arası) oldukça üzerinde yer almakta ve numuneye uygulanan ısıl işlem süresinin artmasıyla birlikte bu soğurma tepesi düşük enerjilere doğru yer değiştirmektedir. Bir başka deyişle, ısıl işlem süresindeki artış soğurma tepesinin kırmızıya kaymasına yol açmıştır. Bu etki nanokristallerde gözlemlenebilen üç boyutlu kuantum

kuşatma etkisinin bir sonucudur (Giriş ve Bölüm 2'ye bakınız). Eritilmiş cam numuneye uygulanan ısıl işlem Cd<sup>2+</sup> ve Te<sup>2-</sup> iyonlarının cam ortamında yayınımına neden olmakta, Cd<sup>2+</sup> ve Te<sup>2-</sup> iyonlarının yayınımı çok küçük nanokristallerin bu iyonlarla beslenerek büyümesine yol açmaktadır. Numuneye uygulanan ısıl işlem süresinin artırılmasıyla daha çok büyüyen nanokristallerin soğurma tayfi ise kuantum kuşatma etkisi gereği Şekil 6.1'deki gibi düşük enerjilere doğru kayma gösterir (Eşitlik 2.6'ya bakınız).

Soğurma katsayısındaki artış numunede büyütülen nanokristal sayısı ile orantılıdır (Eşitlik C.1'e bakınız). 48 saat ısıl işleme kadar numunenin soğurma katsayısı 8 saat'den 10 saat'e geçiş dışında sürekli arttığı için numunede büyütülen nanokristal sayısının da ısıl işlem süresiyle arttığı kolaylıkla söylenebilir. Ancak, 48 saat ısıl işlemden sonra soğurma katsayısındaki belirgin azalma ortamdaki nanokristal sayısının 48 saat'den sonra azalma eğilimine girdiğini açıkça göstermektedir. Cam ortamında büyütülen nanokristallerin sayısındaki bu ciddi düşüş nanokristallerin yarışmacı büyüme evresine (Ostwald parçalanması) girdiğinin bir belirtisidir (Giriş'e bakınız). Bu evrede cam ortamında Cd<sup>2+</sup> ve Te<sup>2-</sup> iyonlarının konsantrasyonu çok çok düşük olduğundan ortamdaki CdTe nanokristallerinden belirli bir yarıçapın (kritik yarıçap) altında olanlar üstünde olanları besler. Dolayısıyla, bu evrede nanokristal sayısı azalır.

Cam numunelerin soğurma tayflarındaki birinci soğurma tepesinin enerjisinden (birinci uyarcık tepesi enerjisinden) numune içindeki ortalama nanokristal yarıçapı ve tepenin enerji eksenindeki genişliğinden numunedeki yarıçap dağılımı hesaplanabilir. Ortalama nanokristal yarıçapını hesaplamak için Eşitlik (2.6) bağıntısından yararlanabiliriz. Ortalama nanokristal yarıçapı yeterince küçük, dolayısıyla kinetik enerji terimi diğer terimlere (Coulomb ve polarizasyon terimleri) kıyasla daha büyük olduğu için hesaplarda bu bağıntı aşağıdaki biçimiyle kullanılabilir.

$$E_{1s-1s}(R) = E_{g} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu R^{2}}$$
(6.1)

$$R = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{2\mu \left(E_{1s-1s} - E_{g}\right)}}$$
(6.2)

(6.2) numaralı bağıntıdan anlaşılacağı gibi, cam numunedeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapının hesaplanabilmesi için birinci soğurma tepesi enerjisinin ( $E_{1s-1s}$ ) CdTe'nin külçe yasak enerji aralığı değerinden ( $E_g$ ) ne kadar büyük olduğunun ( $E_{1s-1s} - E_g$ ) bilinmesi gerekir. 2 saat'den 48 saat'e kadar ısıl işlem gören numunelerin soğurma tayflarında görünen

birinci soğurma tepelerinin enerji konumları ve 48 saat'den daha uzun süre ısıl işlem gören numunelerin (63 saat ve 126 saat) soğurma tayflarında görünen omuz benzeri tepelerin enerji konumları soğurma tayflarının nümerik ikinci türevlerinin minimumlarına bakılarak belirlenebilir. İçlerinde CdTe nanokristallerinin üretildiği borosilikat cam numunelerin Şekil 6.1'de gösterilen soğurma tayflarının ikinci türevlerinden elde edilen birinci tepe ve omuz enerji konumlarının eşitlik (6.2)'de  $E_{1s-1s}$  yerine kullanılması ile bu camlardaki ortalama nanokristal yarıçapı hesaplanmış olur. Bu yöntemle hesaplanan ortalama nanokristal yarıçapları Çizelge 6.1'de listelenmiş olup, ısıl işlem gören numunelerin soğurma tayflarının ikinci türevleri Ek F'de verilmektedir. Hesaplarda kullanılan külçe CdTe'ye ait parametreler ise Çizelge 6.2'de özetlenmiştir\*.

**Çizelge 6.1** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat'den 126 saat'e kadar farklı sürelerde ısıl işlem gören borosilikat cam numunelerde büyütülen CdTe nanokristallerinin numunelerdeki ortalama yarıçapları ve yarıçap dağılımları.

<u>İkinci Isıl İşlem Süresi</u> (saat)	<u>Ortalama Nanokristal Yarıçapı</u> (nm)	<u>Nanokristal Yarıçap</u> <u>Dağılımı</u> (nm)
2	2,93	0,20
4	3,15	0,22
6	3,40	0,22
8	3,62	0,27
10	3,95	0,38
12	4,12	0,39
16	4,18	0,38
24	4,53	0,43
38,5	4,60	0,47
48	4,65	0,47
63	4,65	0,52
126	4,88	0,56

Çizelge 6.2 Külçe CdTe yarıiletkenine ait parametreler (Madelung vd., 1982).

Külçe CdTe Parametreleri			
Eg	1,606 eV		
<sup>a</sup> B	7,64 nm		
<sup>Ε</sup> γ <sub>ij</sub>	0,03 eV		
me*	0,09m <sub>0</sub>		
m <sub>h</sub> *	0,4m <sub>0</sub>		
3	10,6		

Cam ortamında CdTe nanokristallerini büyütmek için uygulanan ikinci ısıl işlem süresi ile ısıl işlem bitiminde elde edilen ortalama CdTe nanokristal yarıçapı arasındaki ilişki incelenerek CdTe nanokristallerinin bulundukları ortamda hangi ısıl işlem sıcaklık ve sürelerinde hangi büyüklüklerde hangi büyüme evresini yaşadıkları daha iyi anlaşılabilir. Şekil 6.4'de numuneye uygulanan ısıl işlem süresinin karekökünün ve küpkökünün numunedeki ortalama nanokristal yarıçapına karşı grafiği çizdirilmiştir (Çizelge 6.1'e bakınız). Normal büyüme sürecini yaşıyan nanokristallerin ortamdaki ortalama yarıçapının uygulanan ısıl işlem süresinin karekökü ile doğru orantılı olarak değişmesi gerekmektedir (Eşitlik 1.4'e bakınız). Şekil 6.4a'da ısıl işlem süresinin karekökü ile ortalama yarıçap arasındaki ilişki incelendiğinde, ortalama CdTe nanokristal yarıçapının 16 saat'e kadar ısıl işlem süresinin karekökü ile doğru orantılı olarak değiştiği ve 16 saat'den sonra aralarındaki bu doğrusal CdTe bozulduğu görülmektedir. Dolayısıyla, borosilikat cam içindeki ilskinin nanokristallerinin 16 saat'e kadar normal büyüme evresini yaşadıkları söylenebilir. Yarışmacı büyüme sürecini yaşıyan nanokristallerin ise ortalama yarıçapı uygulanan ısıl işlem süresinin küpkökü ile doğru orantılı olarak değişmeli ve ortamdaki sayıları normal büyüme evresindekine göre oldukça azalmalıdır (Eşitlik 1.5'e bakınız). Şekil 6.4b'de ortalama CdTe nanokristal yarıçapının uygulanan ısıl işlem süresinin küp kökü ile doğru orantılı değişimi 24 saatlik ısıl işlemden sonra başlamaktadır. CdTe nanokristal sayısındaki belirgin azalma ise 48 saatlik ısıl işlemden sonra görülmüştür. Dolayısıyla, ortamdaki CdTe nanokristallerinin tamamı 48 saat ısıl islemden sonra yarışmacı büyüme evresine girebilmiştir. 16 saat ve 48 saat arasında ise ortamdaki CdTe nanokristallerinden bir kısmının normal büyüme evresini yaşarken geri kalanının yarışmacı büyüme evresini yaşadığı ve 48 saat'e yaklaşıldıkça ortamda yarışmacı büyüme evresine giren nanokristallerin sayısının arttığı söylenebilir. Normal büyüme ve yarışmacı büyüme için ortalama CdTe nanokristal yarıçapının, sırasıyla, ısıl işlem süresinin karekökü ve küpkökü ile değişimleri Sekil 6.4a'da 16 saat'e kadar noktalardan geçen en uygun doğrunun belirlenmesi ve Şekil 6.4b'de 38,5 saat'den sonrası için noktalardan geçen en uygun doğrunun belirlenmesi ile bulunabilir. Bu değişimleri ifade eden doğrular Şekil 6.4a ve Şekil 6.4b'de kesiksiz çizgi ile çizilmiş ve denklemleri eşitlik (6.3) ve (6.4)'de verilmiştir. Eşitlik (6.3) ve eşitlik (6.4), sırasıyla, normal büyüme ve yarışmacı büyüme için borosilikat cam içindeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapının ısıl işlem süresi ile değişimini ifade etmektedir.

$$R(nm) = 0.59751(t(saat))^{\frac{1}{2}} + 2.0017$$
(6.3)

$$R(nm) = 0,17930(t(saat))^{\frac{1}{3}} + 3,9759$$
(6.4)

1

Borosilikat cam içinde büyütülen CdTe nanokristallerinin yarıçap dağılımı soğurma tayfındaki birinci soğurma tepesinin enerji eksenindeki genişliğinden elde edilebilir. CdTe nanokristallerinin yarıçap dağılımını soğurma tayfından hesaplayabilmek için öncelikle birinci soğurma tepesi üzerine uygun bir Gauss fonksiyonu yerleştirilir ve bu Gauss fonksiyonunun enerji ekseni üzerindeki standart sapması belirlenir. Gauss fonksiyonun enerji cinsinden hesaplanan standart sapması ortalama nanokristal yarıçapın nm cinsinden standart sapmasına Eşitlik (6.5) ile çevrilir.

$$\sigma_{\rm R}(\rm nm) = \frac{\mu R^3}{\hbar^2 \pi^2} \sigma_{\rm Gauss}(\rm eV) \tag{6.5}$$

(6.5) eşitliğinde  $\sigma_{Gauss}$  Gauss fonksiyonunun standart sapması, R ortalama nanokristal yarıçapı ve  $\sigma_R$  ortalama yarıçapın standart sapması, bir başka deyişle, ortamdaki nanokristallerin yarıçap dağılımıdır. Her bir numunenin bu yöntemle hesaplanan ortalama CdTe nanokristal yarıçap dağılımı Çizelge 6.1'de verilmiştir. Numunedeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapının yarıçapın standart sapmasına karşı grafiği Şekil 6.5'de gösterilmiştir. Şekil 6.5'den görüldüğü gibi, numunedeki yarıçap dağılımı 3,60 nm ortalama yarıçapa kadar ~ 0,2 nm civarında değer almış, 3,60 nm ortalama yarıçapdan sonra artma eğilimine girerek 0,56 nm'ye kadar yükselmişdir. Dolayısıyla, borosilikat cam numunelerde CdTe nanokristallerinin yarıçap dağılımının normal büyüme sürecinin ilk 8 saati için en küçük değerleri aldığı söylenebilir.



**Şekil 6.4** Numuneye uygulanan ısıl işlem süresinin (t) karekökü ve küpkökünün ortalama CdTe nanokristal yarıçapına (R) karşı grafikleri. a) R'nin  $t^{1/2}$  ile değişimi, b) R'nin  $t^{1/3}$  ile değişimi. Numunelerin soğurma tayflarından hesaplanan ortalama yarıçap değerlerinde yapılan hatalar her bir yarıçap için grafikte gösterilmektedir. Grafiklerdeki kesiksiz çizgi, a grafiğinde 0-16 saat arasındaki noktalardan geçen ve b grafiğinde 38,5 üzerindeki noktalardan geçen en uygun doğrudur.



Şekil 6.5 Numunedeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapının (R) o numunedeki CdTe nanokristal büyüklük dağılımının standart sapmasına ( $\sigma_R$ ) karşı grafiği.

Bu bölümün devamında açık hava atmosferinde (kontrolsüz atmosferde) çift ısıl işlemle büyütülen CdTe nanokristallerinin soğurma tayfları, sırasıyla, açık hava atmosferinde tek ısıl işlem ve yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde (kontrollü atmosfer) çift ısıl işlemle büyütülen CdTe nanokristallerinin soğurma tayfları ile karşılaştırılacaktır. Açık atmosferde çift ısıl işlem uygulanarak hazırlanan 4 saat ve 8 saatlik numunelerin soğurma tayfları (Şekil 6.1'e bakınız) Şekil 6.2'de açık atmosferde sadece 590°C'de 4 saat ve 8 saat ısıl işlem uygulanarak hazırlanan numunelerin soğurma tayfları ile beraber verilmiştir. Şekil 6.2'de 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanan numunenin soğurma tayfı "4 saat tek basamak", 590°C'de 8 saat 1s1l islem uygulanan numunenin soğurma tayfı "8 saat tek basamak", 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat 1s1l işlem uygulanan numunenin soğurma tayfı "4 saat cift basamak" ve 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat 1s1l islem uvgulanan numunenin soğurma tayfı "8 saat çift basamak" ile gösterilmiştir. Açık atmosferde çift ısıl işlemle hazırlanan 4 saatlik numunenin (4 saat cift basamak) soğurma tayfındaki birinci tepenin soğurma katsayısı ve genişliğinin tek ısıl işlemle hazırlanan 4 saatlik numuneninkilere (4 saat tek basamak) oranı, sırasıyla, ~ 3,08 ve ~ 0,98'dir. Açık atmosferde çift ısıl işlemle hazırlanan 8 saatlik numunenin (8 saat çift basamak) soğurma tayfındaki birinci tepenin soğurma katsayısı ve genişliğinin tek ısıl işlemle hazırlanan 8 saatlik numuneninkilere (8 saat tek basamak) oranı ise, sırasıyla, ~ 2,02 ve ~ 0,99'dur. Bu oranlara bakılarak, açık atmosferde çift ısıl işlemle üretilen numunenin birinci soğurma tepesi şiddetinin tek ısıl işlemle üretilen numuneninkine göre oldukça yüksek ve genişliğinin ise biraz düşük olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, açık atmosferde çift ısıl işlem tek ısıl işleme göre hem borosilikat cam ortamında daha çok sayıda CdTe nanokristal üretilmesini hem de daha dar büyüklük dağılıma sahip bir CdTe nanokristal topluluğunun elde edilmesini sağlamıştır. Açık atmosferde çift ısıl işlemle tek ısıl işleme göre CdTe nanokristal yarıçap dağılımında 4 saatlik numune için  $\sim \%19$  ve 8 saatlik numune için  $\sim \%13'$ lük bir küçülme elde edilmiştir (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3'e bakınız). Tek ısıl işlem uygulanan numuneler için hesaplanan ortalama CdTe nanokristal yarıçapları ve yarıçap dağılımları Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.

<u>Açık Atmosfer Tek</u> <u>Isıl İşlem Numuneleri</u>	<u>Ortalama Nanokristal Yarıçapı</u> (nm)	<u>Nanokristal Yarıçap</u> <u>Dağılımı</u> (nm)
590°C – 4 saat (4 saat tek basamak)	3,07	0,27
590°C – 8 saat (8 saat tek basamak)	3,45	0,31

**Çizelge 6.3** Açık hava atmosferinde tek ısıl işlem uygulanarak borosilikat cam numunelerde büyütülen CdTe nanokristallerinin numunelerdeki ortalama yarıçapları ve yarıçap dağılımları.

Çift ısıl işlemin birinci ısıl işleminde borosilikat cam numuneler 550°C'de 16 saat bekletilmişti. Seçilen 550°C sıcaklık kullanılan camın camsı geçiş sıcaklığından (Schott firması RG850 renkli filitre cam için camsı geçiş sıcaklığını 554°C vermiştir) küçük olduğu için bu sıcaklıkta cam ortamında mümkün olduğu kadar çok sayıda CdTe nanokristalinin büyümeye başlamadan önce çekirdekleşme evresini başarılı bir biçimde tamamlaması sağlanır. İkinci ısıl işlemde seçilen 590°C sıcaklık camın camsı geçiş sıcaklığı üzerinde olduğu için çekirdekleşme evresini tamamlayan CdTe nanokristalleri cam ortamında büyürler. Cam numunelere 550°C'de ön bir ısıl işlem uygulanmadan 590°C'de bir ısıl işlemin uygulanması (tek ısıl işlem) ise cam ortamında daha az sayıda CdTe nanokristalinin büyütülebilmesine ve Şekil 6.2'de görüldüğü gibi daha düşük bir soğurmanın elde edilmesine neden olur.

Şekil 6.3'de açık hava atmosferinde (kontrolsüz atmosfer) çift ısıl işlemle üretilen numunelerin soğurma tayfları yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde (kontrollü atmosfer) çift ısıl işlemle üretilen numunelerin soğurma tayfları ile karşılaştırılmaktadır. Bu grafikte "4 saat" açık hava atmosferinde 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfını, "8 saat" açık hava atmosferinde 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfını, "4 saat kontrollü" yüksek saflıkta argon

gazı atmosferinde 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfını ve "8 saat kontrollü" yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfını göstermektedir. Şekil 6.3'de görüldüğü gibi, açık atmosferde çift ısıl işlem gören 4 saatlik numunenin (4 saat) soğurma tayfındaki birinci soğurma tepesinin soğurma katsayısı kontrollü atmosferde çift ısıl işlem gören 4 saatlik numuneninkinden (4 saat kontrollü) büyüktür. Benzer şekilde, açık atmosferde çift ısıl işlem gören 8 saatlik numuneninkinden (8 saat) soğurma tayfındaki birinci soğurma tepesinin soğurma tayfındaki birinci soğurma tepesinin (8 saat) soğurma tayfındaki birinci soğurma tepesinin soğurma katsayısı da kontrollü atmosferde çift ısıl işlem gören 8 saatlik numuneninkinden (8 saat kontrollü) büyüktür. Dolayısıyla, açık atmosferde borosilikat cam ortamında kontrollü atmosferde borosilikat cam numunelerde büyütülen CdTe nanokristallerinin numunelerdeki ortalama yarıçapları ve yarıçap dağılımları verilmiştir.

**Çizelge 6.4** Kontrollü yüksek saflıkta argon gazı atmosferinde çift ısıl işlem uygulanarak borosilikat cam numunelerde büyütülen CdTe nanokristallerinin numunelerdeki ortalama yarıçapları ve yarıçap dağılımları.

<u>Kontrollü Atmosfer</u> <u>Çift Isıl İşlem</u> <u>Numuneleri</u>	<u>Ortalama Nanokristal Yarıçapı</u> (nm)	<u>Nanokristal Yarıçap</u> <u>Dağılımı</u> (nm)
550°C – 16 saat ve 590°C – 4 saat (4 saat kontrollü)	3,11	0,23
550°C – 16 saat ve 590°C – 8 saat (8 saat kontrollü)	3,49	0,25



### 6.3 Oda Sıcaklığı Fotomodülasyon Ölçümleri

**Şekil 6.6** Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısı değişim eğrileri yani fotomodülasyon eğrileri gösterilmiştir. Her bir fotomodülasyon eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için ölçülmüştür.



**Şekil 6.7** Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısı değişim eğrileri yani fotomodülasyon eğrileri gösterilmiştir. Her bir fotomodülasyon eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için ölçülmüştür.



**Şekil 6.8** Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti  $\sim 12,73 \text{ Wcm}^{-2}$  olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısı değişim eğrileri yani fotomodülasyon eğrileri gösterilmiştir. Her bir fotomodülasyon eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için ölçülmüştür.



**Şekil 6.9** Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısı değişim eğrileri yani fotomodülasyon eğrileri gösterilmiştir. Her bir fotomodülasyon eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için ölçülmüştür.



**Şekil 6.10** Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısı değişim eğrileri yani fotomodülasyon eğrileri gösterilmiştir. Her bir fotomodülasyon eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için ölçülmüştür.



**Şekil 6.11** Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısındaki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin soğurma katsayısı değişim eğrileri yani fotomodülasyon eğrileri gösterilmiştir. Her bir fotomodülasyon eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için ölçülmüştür.

Bölüm 6.3'de CdTe nanokristallerini barındıran cam numunelerin argon-iyon lazer etkisi altında elde edilen fotomodülasyon tayfları gösterilmiştir. Bu tayflar argon-iyon lazerin iki farklı dalgaboyunda üç farklı çıkış şiddeti için hesaplanmıştır. Fotomodülasyon ölçümlerinde argon-iyon lazerin 488 nm ve 514,5 nm dalgaboyları ve bu dalgaboylarında ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>, ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddetleri kullanılmıştır. Argon-iyon lazerin yukarıda belirtilen dalgaboyları ve şiddetleri için ölçülen  $-\Delta\alpha$  fotomodülasyon tayfları, numunelerin herhangi bir uyarılma olmadan (lazer kapalıyken) ölçülen soğurma tayflarından lazer ile uyarılmaları esnasında (lazer açıkken) ölçülen soğurma tayflarının çıkarılması ile elde edilmiştir (Bölüm 4.2'ye bakınız). Ek G'de numunelerin lazer ışınına maruz bırakılmadan önce ve bırakıldıktan sonra oda sıcaklığında ölçülen soğurma tayfları verilmiştir. Ek G'deki grafiklerden anlaşılacağı gibi, lazer etkisi altında numunelerin soğurma tayfları hafifçe düşük enerjiye doğru yer değiştirmiş ve birinci uyarcık tepelerinin şiddetinde bir azalma meydana gelmiştir. Soğurma tayflarındaki bu değişim fotomodülasyon tayflarında dalgalı bir yapının oluşmasına neden olmuştur.

Numunelerin soğurma tayflarında lazer etkisi ile meydana gelen değişimlerin daha iyi görülebilmesi ve bu değişimlere neden olan fiziksel mekanizmaların anlaşılabilmesi amacıyla fotomodülasyon tayfları bilgisayar ortamında Visual Basic 6.0'da tasarlanan bir yazılım programı ile tekrar üretilmiştir. Bu programda numunenin lazer ile uyarılmadan ölçülen soğurma tayfının birinci soğurma tepesi üzerine uygun bir Gaus fonksiyonu yerleştirilir. Bu Gaus fonksiyonunun şiddeti, genişliği ve konumu program tarafından değiştirilerek ilk halinden çıkarılır. Elde edilen değişim eğrisi (iki Gaus fonksiyonunun farkı) numunenin programa girilen fotomodülasyon ölçümü ile uyuşuncaya kadar Gaus fonksiyonunun şiddeti, genişliği ve konumundaki değişim devam eder. Numunenin fotomodülasyon tayfi elde edilince birinci uyarcık tepesi üzerine yerleştirilen Gaus fonksiyonunun şiddeti, genişliği ve konumunda meydana gelen değişim de program tarafından hesaplanmış olur. Böylece, hazırlanan program ile lazer ışınına maruz bırakılan numunenin soğurma tayfındaki birinci uyarcık tepesinin düşük enerjiye doğru ne kadar yer değiştirdiği hassas olarak hesaplanabilir.

Şekil 6.12'de bir Gaus eğrisinde meydana getirilen değişimler ile üretilen üç farklı fotomodülasyon eğrisi gösterilmektedir. Şekil 6.12a'da kalın çizgi ile gösterilen Gaus eğrisi düşük enerjiye doğru şiddeti ve genişliği değiştirilmeden hareket ettirilmiştir. Meydana gelen Gaus eğrisi şekilde ince çizgi ile gösterilmiştir. Kalın çizgili Gaus eğrisinden ince çizgili Gaus eğrisinin çıkarılması ile şekilde gösterilen  $-\Delta\alpha$  fotomodülasyon eğrisi elde edilmiştir. Şekil 6.12b'de kalın çizgi ile gösterilen Gaus eğrisinin konumu değiştirilmeden şiddeti azaltılıp genişliği artırılarak şekildeki ince çizgili Gaus eğrisi oluşturulmuştur. Kalın çizgili Gaus eğrisinden ince çizgili Gaus eğrisinin çıkarılması ile şekilde gösterilen  $-\Delta\alpha$ fotomodülasyon eğrisi elde edilmiştir. Şekil 6.12c'de kalın çizgi ile gösterilen Gaus eğrisinin şiddeti azaltılmış, genişliği artırılmış ve ek olarak düşük enerjiye doğru yer değiştirilmiş ve şekildeki ince çizgili Gaus fonksiyonu oluşturulmuştur. Kalın çizgili Gaus eğrisinden ince çizgili Gaus eğrisi çıkarılırak şekilde gösterilen  $-\Delta\alpha$  fotomodülasyon eğrisi elde edilmiştir. Şekil 6.12'de üretilen  $-\Delta\alpha$  fotomodülasyon eğrileri incelendiğinde, Şekil 6.12a'da eğrinin negatif ( $-\Delta\alpha < 0$ ) ve pozitif ( $-\Delta\alpha > 0$ ) olmak üzere eşit şiddetli iki tepesinin, Şekil 6.12b'de iki eşit şiddetli negatif ve bir pozitif tepesinin ve Şekil 6.12c'de iki farklı şiddette negatif ve bir pozitif tepesinin olduğu görülür.



**Şekil 6.12** Fotomodülasyon tayflarının dalgalı yapısının elde edilmesi a) Kalın çizgi ile gösterilen Gaus eğrisi düşük enerjiye doğru şiddeti ve genişliği değiştirilmeden hareket ettirilirse ince çizgi ile gösterilen gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bu iki Gaus fonksiyonu arasındaki farkdır. b) Kalın çizgi ile gösterilen Gaus eğrisinin konumu değiştirilmeden şiddeti azaltılır ve genişliği artırılırsa ince çizgi ile gösterilen Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bu iki Gaus eğrisi arasındaki farkdır. c) Kalın çizgi ile gösterilen Gaus eğrisi şiddetindeki azaltılmaya ve genişletilmeye ek olarak düşük enerjiye doğru hareket ettirilirse ince çizgi ile gösterilen Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bu iki Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bi ile gösterilen Gaus eğrisi şiddetindeki azaltılmaya ve genişletilmeye ek olarak düşük enerjiye doğru hareket ettirilirse ince çizgi ile gösterilen Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bi iki Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bi iki Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bi ile gösterilen Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bi iki Gaus eğrisi elde edilir. Kalın çizgili dalgalı eğri bi iki Gaus fonksiyonu arasındaki farkdır.



**Şekil 6.13** Birinci uyarcık tepesinin 488 nm dalgaboyunda  $\sim 6,37$  Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddete sahip argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak düşük enerjiye yerdeğiştirmesi. Grafikteki açık daireler deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.14** Birinci uyarcık tepesinin 488 nm dalgaboyunda  $\sim 9,55$  Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddete sahip argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak düşük enerjiye yerdeğiştirmesi. Grafikteki açık daireler deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.15** Birinci uyarcık tepesinin 488 nm dalgaboyunda ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddete sahip argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak düşük enerjiye yerdeğiştirmesi. Grafikteki açık daireler deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.16** Birinci uyarcık tepesinin 514,5 nm dalgaboyunda  $\sim 6,37$  Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddete sahip argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak düşük enerjiye yerdeğiştirmesi. Grafikteki açık daireler deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.17** Birinci uyarcık tepesinin 514,5 nm dalgaboyunda ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddete sahip argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak düşük enerjiye yerdeğiştirmesi. Grafikteki açık daireler deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.18** Birinci uyarcık tepesinin 514,5 nm dalgaboyunda ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddete sahip argon-iyon lazer ile uyarılması sonucu CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak düşük enerjiye yerdeğiştirmesi. Grafikteki açık daireler deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.

Farklı lazer dalgaboyları ve şiddetleri için her bir numunenin birinci uyarcık soğurma tepesinin düşük enerjiye doğru olan yerdeğiştirmesi (kırmızıya kayması) Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de numunedeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapına bağlı olarak verilmektedir. Numunelerin birinci uyarcık soğurma tepelerinin düşük enerjiye doğru olan yerdeğiştirme miktarları grafiklerde  $\Delta E$  ile gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde, nanokristal yarıçapının 3,95 nm'den 4,65 nm'ye artması ile birinci uyarcık tepesindeki kırmızıya kaymanın da arttığı görülür. En yüksek kırmızıya kayma değerleri 4,65 nm ortalama nanokristal yarıçapına ve 0,47 nm yarıçap dağılımına sahip numune için elde edilmiştir.

Numunelerin soğurma tayflarının argon-iyon lazer etkisi altında düşük enerjiye doğru yer değiştirdikleri ve birinci uyarcık tepelerindeki yer değiştirmenin bir kaç meV olduğu yukarıdaki grafiklerde görülmüştü. Nanokristallerin ısınması, elektron ve delik enerji seviyelerinin eğilmesi veya nanokristallerde çift uyarcık oluşumu uyarcık tepesinin düşük enerjiye kaymasına neden olabilmektedir. Yarıiletken nanokristallerde çift uyarcıklar santimetrekareye megaWatt veya daha yüksek mertebelerde şiddet uygulayabilen güçlü atmalı lazerler ile üretilmektedir. Çift uyarcık üretilen II-VI grubu nanokristallerin  $-\Delta \alpha$ fotomodülasyon tayflarında en düşük enerjili elektron-delik geçişine karşılık gelen (1s-1s geçişi) pozitif şiddetli tepe ile bu tepeye enerji ekseninde en yakın olan daha düşük enerjili negatif şiddetli tepenin enerjileri arasındaki fark bir kaç meV'dir. Bu enerji farkı çift uyarcığın bağlama enerjisi değeridir. CdTe nanokristallerinin Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Sekil 6.9, Sekil 6.10 ve Sekil 6.11'de gösterilen fotomodülasyon tayflarında bu iki tepe arasındaki enerji farkının 90 meV'den büyük olduğu ve ölçümlerde santimetrekareye Watt mertebesinde şiddet uygulandığı göz önüne alındığında CdTe nanokristallerinde çift uyarcığın oluşmadığı açık bir şekilde anlaşılır. Uyarcık tepesinin düşük enerjiye kaymasının ısısal etkilerden kaynaklanıp kaynaklanmadığı ölçümler sırasında araştırılmıştır. Lazer çalışırken gözlemlenen kaymanın lazer kapatılır kapatılmaz ortadan kalkması etkinin kısa süreli olduğunu gösterir. Birinci uyarcık tepesinin sadece 1 meV kadar düşük enerjiye kayabilmesi için CdTe nanokristallerinin sıcaklığındaki artış en az 2°C olmalıdır (Bölüm 6.8'e bakınız). Birinci uyarcık tepesindeki kayma miktarının bir kaç meV olabilmesi ise numune sıcaklığında 2°C üzerinde ciddi bir yükseliş demektir. Fotomodülasyon ölçümlerinde numunelerin sıcaklığında herhangi bir artış gözlenmediği ve ısısal etkilerin uzun süreli olduğu düşünülürse birinci uyarcık tepesindeki kaymanın sebebinin ısısal etkiler olmadığı anlaşılır. Dolayısıyla, birinci uyarcık tepesinin düşük enerjiye kaymasına CdTe nanokristallerinin eğilen elektron ve delik enerji seviyelerinin neden olduğu ileri sürülebilir. Nanokristallerin enerji seviyelerinde

meydana gelen eğilmenin nedeni aşağıdaki gibi açıklanabilir. Lazer ile uyarılan nanokristallerindeki elektron veya deliklerin nanokristallerin dışına çıkarak nanokristallerin yüzey tuzaklarında veya cam içindeki tuzaklarda tutulması nanokristallerin statik bir elektrik alan altında kalmasına yol açacaktır. Ortaya çıkan statik alan nanokristallerin enerji seviyelerini eğecektir. Enerji seviyelerindeki eğilmenin derecesini ise statik elektrik alanın şiddeti belirliyecektir. Statik elektrik alanın yük taşıyıcılarına sağlayacağı ek enerji, optik geçişlerin daha düşük enerjili foton soğurulmaları ile gerçekleşmesine, dolayısıyla birinci uyarcık tepesinin daha düşük enerjide gözlemlenmesine yol açacaktır. Bu etki *kuantum kuşatma Franz-Keldysh etkisi* olarak bilinmektedir (Bölüm 2.2.2'ye bakınız). Lazer ışığı ile uyarılan nanokristallerin elektronlarını veya deliklerini kaybetmeleri yani fotoiyonizasyonları ve fotoiyonizasyon sonucu enerji seviyelerindeki eğilmeler Şekil 6.19'da şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 6.19** Cam içinde elektronlarını ve deliklerini kaybetmiş yarıiletken nanokristaller. Kırmızı ok elektrik alan altındaki bir yarıiletken nanokristalin eğilen elektronik enerji düzeylerini göstermektedir.

Birinci uyarcık tepesinin bilinen  $\Delta E$  kırmızıya kayma değerinden nanokristaller üzerinde lazer ile oluşturulan statik elektrik alan değeri eşitlik (6.6) yardımıyla hesaplanabilir. Yarıiletken nanokristallerin bulunduğu bir cam numuneye uygulanan elektrik alanın birinci uyarcık tepesinin enerjisinde meydana getirdiği azalmayı ifade eden bu bağıntı kuvvetli kuşatma durumunda bulunan nanokristaller için ikinci dereceden tedirgenme kuramı kullanılarak elde edilmiştir (Rossmann vd., 1990; Henneberger vd., 1991).

$$\Delta E(meV) \cong -24 \times 10^{-7} M[F(kV/cm)]^2 [R(nm)]^4$$
(6.6)

Eşitlik (6.6)'da M elektron ve deliğin toplam kütlesi, F numuneye uygulanan elektrik alan, R nanokristallerin numunedeki ortalama yarıçapı ve ΔE birinci uyarcık tepesinin düşük enerjiye yerdeğiştirme miktarıdır. Yapılan deneyler açısından F değeri numune içinde fotoiyonizasyona uğrayan nanokristallerin doğurduğu iç elektrik alanı ifade eder. Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da tuzaklanan yük taşıyıcılarının farklı yarıçaplardaki CdTe nanokristalleri üzerinde oluşturduğu iç elektrik alan değerleri verilmiştir.

**Çizelge 6.5** Argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyunda üç farklı şiddetiyle uyarılan CdTe nanokristallerinin iç elektrik alan değerleri.

<u>Argon-İyon</u> <u>Lazerin Şiddeti</u> (mWcm <sup>-2</sup> )	<u>Ortalama</u> <u>Nanokristal</u> <u>Yarıçapı</u> (nm)	<u>Nanokristal</u> <u>Yarıçap Dağılımı</u> (nm)	<u>Nanokristalin</u> <u>İç Elektrik Alanı</u> (kVcm <sup>-1</sup> )
	3,40	0,22	97
	3,62	0,27	56
	3,95	0,38	6
	4,12	0,39	43
6,37	4,18	0,38	44
	4,53	0,43	51
	4,60	0,47	63
	4,65	0,47	67
	4,65	0,52	52
	3,40	0,22	46
	3,62	0,27	40
	3,95	0,38	6
	4,12	0,39	33
9,55	4,18	0,38	41
	4,53	0,43	49
	4,60	0,47	60
	4,65	0,47	65
	4,65	0,52	50
12,73	3,40	0,22	47
	3,62	0,27	37
	3,95	0,38	23
	4,12	0,39	38
	4,18	0,38	40
	4,53	0,43	48
	4,60	0,47	59
	4,65	0,47	65
	4,65	0,52	47
<u>Argon-İyon</u> <u>Lazerin Şiddeti</u> (mWcm <sup>-2</sup> )	<u>Ortalama</u> <u>Nanokristal</u> <u>Yarıçapı</u> (nm)	<u>Nanokristal</u> <u>Yarıçap Dağılımı</u> (nm)	<u>Nanokristalin</u> <u>İç Elektrik Alanı</u> (kVcm <sup>-1</sup> )
--	--	---	---
	3,40	0,22	55
	3,62	0,27	39
	3,95	0,38	
6,37	4,12	0,39	40
	4,18	0,38	39
	4,53	0,43	48
	4,60	0,47	58
	4,65	0,47	67
	4,65	0,52	48
	3,40	0,22	62
	3,62	0,27	53
	3,95	0,38	24
9,55	4,12	0,39	32
	4,18	0,38	45
	4,53	0,43	50
	4,60	0,47	61
	4,65	0,47	69
	4,65	0,52	48
12,73	3,40	0,22	44
	3,62	0,27	39
	3,95	0,38	21
	4,12	0,39	38
	4,18	0,38	36
	4,53	0,43	45
	4,60	0,47	58
	4,65	0,47	61
	4,65	0,52	49

**Çizelge 6.6** Argon-iyon lazerin 514,5 nm dalgaboyunda üç farklı şiddetiyle uyarılan CdTe nanokristallerinin hesaplanan iç elektrik alan değerleri.

Argon-iyon lazerle uyarılan numunelerin birinci uyarcık tepelerinin şiddetlerinde oluşan azalmanın nedeni ise aşağıdaki gibi açıklanabilir. Argon-iyon lazerin deneylerde kullanılan dalgaboyları 488 nm ve 514,5 nm'dir. 488 nm ve 514,5 nm dalgaboylarının enerji karşılıkları , sırasıyla, ~ 2,54 eV ve ~ 2,41 eV olacaktır. 2,54 eV veya 2,41 eV'lik lazer enerjileri numunelerin birinci uyarcık tepe enerjilerinin oldukça üzerinde olduğu için bu enerjilere sahip lazer fotonları ile cam içindeki CdTe nanokristallerinin üst enerji seviyeleri rezonant uyarılabilir. Nanokristallerin rezonant uyarılması elektron-delik geçişlerinin oluşmasına ve enerji seviyelerinin elektronlar ve delikler ile dolmasına yol açacaktır. Uyarma devam ettiği müddetçe nanokristallerin yeni fotonlar soğurarak işgal edilen enerji seviyelerinde yeni elektronlar ve delikler oluşturması güçleşecektir. Numunedeki nanokristallerin foton soğurma kapasitelerinde ortaya çıkan bu azalma birinci uyarcık tepesinin şiddetinde düşüşe yol açacaktır. Külçe yarıiletkenlerde *kuşak dolması* olarak bilinen doğrusal olarak karşımıza tekrar çıkmaktadır.



Şekil 6.20 -  $\Delta \alpha$  fotomodülasyon eğrisi. Şekil fotomodülasyon eğrisinin metinde bahsedilen üç tepesini göstermektedir. Pozitif şiddetli tepe nanokristallerde en düşük enerjili elektron-delik geçişine (1s-1s geçişi) karşılık gelen tepe olup, enerji konumu E<sub>2</sub> ve şiddeti –  $\Delta \alpha(E_2)$ 'dir. Pozitif şiddetli tepenin her iki yanında, E<sub>1</sub> ve E<sub>3</sub> enerji konumlarında negatif şiddetli tepeler bulunmaktadır. Negatif şiddetli bu iki tepeden düşük enerjili olanın şiddeti –  $\Delta \alpha(E_1)$  ve yüksek enerjili olanın şiddeti –  $\Delta \alpha(E_3)$ 'dür.

Birinci uyarcık tepesinin şiddetinin azalması, kırmızıya kayması ve genişlemesinin sonucu olarak fotomodülasyon tayfında görülen dalgalı yapının oluşumuna neden olan fiziksel nedenler yukarıda tartışıldı. Ancak,  $-\Delta\alpha$  fotomodülasyon tayflarının daha iyi anlaşılabilmesi için dalgalı yapıda en düşük enerjili elektron-delik geçişine karşılık gelen pozitif şiddetli tepe ve her iki yanında bulunan en yakın enerjili negatif şiddetli tepelerin yakından incelemesi gerekir. Şekil 6.12'de bu tepelerin oluşumları şematik olarak gösterilmişti. Şimdi incelemenin daha anlaşılır olması için bir S değişkeni tanımlanacaktır. S değişkeni negatif şiddetli bu iki tepeden yüksek enerjili olanının şiddetinin düşük enerjili olana oranıdır. Yüksek ve düşük enerjide bulunan negatif şiddetli tepelerin enerji konumları, sırasıyla,  $E_3$  ve  $E_1$  olarak adlandırılırsa, S değişkeni matematiksel olarak eşitlik (6.7)'daki gibi yazılabilir. Şekil 6.20'de bu tepeler enerji konumları ile birlikte şematik olarak gösterilmektedir.

$$S = \frac{-\Delta\alpha(E_3)}{-\Delta\alpha(E_1)}$$
(6.7)

S değişkeninin değeri birinci uyarcık tepesinde ortaya çıkan değişimi açık bir sekilde ifade etmektedir. S boyutsuz pozitif bir niceliktir. Birinci uyarcık tepesinin sadece kırmızıya kayması S'nin 0 olması demektir. Çünkü böyle bir durumda E3 enerji konumundaki tepenin şiddeti  $(-\Delta\alpha(E_3))$  sıfır olacaktır. Şekil 6.12a S'nin 0 olduğu duruma karşılık gelir. Birinci uyarcık tepesinin enerji konumu değişmez, şiddeti azalır ve genişlerse S'nin değeri 1 olur. Çünkü E<sub>3</sub> ve E<sub>1</sub> enerji konumlarında bulunan tepelerin şiddetleri birbirine eşit olacaktır. Şekil 6.12b S'nin 1 olduğu duruma karşılık gelir. Birinci uyarcık tepesi kırmızıya kayar, şiddeti azalır ve genişlerse E<sub>3</sub> enerji konumunda bulunan tepenin şiddeti E<sub>1</sub> enerji konumunda bulunan tepeden daha küçük olacağı için S 0 ile 1 arasında değer alacaktır. Sekil 6.12c S'nin 0 ile 1 arasında olduğu duruma karşılık gelir. S'nin 1'den büyük olabilmesi birinci uyarcık tepesinin maviye kayması veya ikinci uyarcık tepesindeki kırmızıya kaymanın hesaba katılması ile mümkün olabilir. Birinci uyarcık tepesinde maviye kayma görülmediği için S'nin 1'den büyük olması ikinci uyarcık tepesindeki kırmızıya kayma ile kolayca açıklanabilir. Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de S değişkeni ile CdTe nanokristal yarıçapı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Grafiklerden 3,95 nm yarıçapa kadar yarıçapın artması ile S'nin arttığı ve 3,95 nm'den sonra yarıçapdaki artışla S'nin azaldığı görülmektedir. Ortalama yarıçapı 3,95 nm olan CdTe nanokristallerinin 488 nm dalgaboylu lazerin ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddeti ile uyarılması dışında diğer tüm yarıçaplarda ve uyarma koşullarında S 1,0 veya 1,0'den küçükdür. 3,95 nm ortalama yarıçaplı CdTe nanokristallerinin lazerin 488 ve 514,5 nm dalgaboylarında ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup> şiddeti ile uyarılmalarında S'nin değeri ~ 1,0 olmuştur.



**Şekil 6.21** Farklı yarıçaplardaki CdTe nanokristallerinin argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyunda ölçülen fotomodülasyon tayflarından hesaplanan S değerleri. Grafikteki çarpı (×), artı (+) ve açık daire ( $\circ$ ) işaretleri, sırasıyla, lazerin ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>, ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> şiddetli fotomodülasyon tayfları için hesaplanmıştır.



**Şekil 6.22** Farklı yarıçaplardaki CdTe nanokristallerinin argon-iyon lazerin 514,5 nm dalgaboyunda ölçülen fotomodülasyon tayflarından hesaplanan S değerleri. Grafikteki çarpı (×), artı (+) ve açık daire ( $\circ$ ) işaretleri, sırasıyla, lazerin ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>, ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> şiddetli fotomodülasyon tayfları için hesaplanmıştır.

Bölüm 2.3'de görüldüğü gibi, Kramers-Kronig ilişkileri (Kramers-Kronig dönüşümleri) bir malzemenin kırılma indisi değişimini (soğurma değişimini) soğurma değişiminden (kırılma indisi değişiminden) hesaplayabilmeye olanak vermektedir. Numunelerin Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de gösterilen dalgaboyuna bağlı soğurma katsayısı değişim eğrileri dalgaboyuna bağlı kırılma indisi değişim eğrilerine eşitlik (2.9) ile verilen Kramers-Kronig dönüşümü kullanılarak çevrilebilir. Bu dönüşüm eşitlik (6.8)'de tekrar verilmiştir.

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} P \int_{0}^{+\infty} \frac{\Delta \alpha(\omega')}{{\omega'}^2 - \omega^2} d\omega'$$
(6.8)

Eşitlik (6.8) daha kullanışlı bir biçimde aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta \mathbf{n}(\mathbf{E}) = \frac{c\hbar}{\pi} \mathbf{P} \int_{0}^{+\infty} \frac{\Delta \alpha(\mathbf{E}')}{\mathbf{E}'^2 - \mathbf{E}^2} d\mathbf{E}'$$
(6.9)

Eşitlik (6.9)'da kırılma indisi değişiminin bulunabilmesi için gereken tümlev hesabı gerçekte bir sayısal çözümleme problemidir (Chapra ve Canale, 2002). Bu tümlevin kübik şerit ara değer bulma (interpolasyon), hızlı Fourier dönüşümü gibi sayısal yöntemlere dayalı hesaplamaları kaynakçada ayrıntılı olarak ele alınmıştır (Bruzzoni vd., 2002). Bu tezde eşitlik (6.9) kübik şerit ara değer bulma tekniği kullanılarak hesaplanacaktır. Bu nedenle, eşitlik (6.9) öncelikle aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta n(E) = \frac{c\hbar}{\pi} \sum_{E'=E_1, E'\neq E}^{E_2} \frac{\Delta \alpha(E')}{E'^2 - E^2} \delta E'$$
(6.10)

Bu bağıntı gerçekte tümlevin toplama çevrilmiş halidir. Toplam, soğurma katsayısındaki değişimin ( $\Delta\alpha(E')$ ) sıfırdan farklı olduğu E<sub>1</sub>-E<sub>2</sub> enerji aralığı üzerinden alınmıştır. Herhangi bir E enerjisindeki kırılma indisi değişimi ( $\Delta n(E)$ ) hesaplanırken E' indisi E<sub>1</sub> enerjisinden E<sub>2</sub> enerjisine kadar eşit  $\delta E'$  artımlarla artırılır ve E''nün E'ye eşit olduğu durum toplamın ıraksamasına neden olacağı için hesaba katılmaz. (6.10) eşitliğinden hesaplanan  $\Delta n(E)$ 'nin (6.9) eşitliğindeki ile aynı olması  $\delta E'$ 'nün seçilen değeri ile yakından ilişkilidir. (6.10) eşitliğindeki toplamın doğru sonuçlar üretebilmesi için  $\delta E'$  yeterince küçük seçilmeli ve her E' enerji değeri için  $\Delta \alpha(E')$  hesaplanabilmelidir. Kübik şerit ara değer bulma bu aşamada kullanılan ve sayısal hesabın yapılabilmesini sağlayan bir çözümleme tekniğidir. Bu çözümleme tekniğinde soğurma katsayısı değişiminin enerjiye bağlı çizilen grafiğinin (fotomodülasyon eğrisinin) ardışık her iki veri noktası (ölçüm değeri) arasına üçüncü mertebeden bir polinom yerleştirilerek veri noktaları arasındaki aradeğerler elde edilmeye çalışılır (Şekil 6.23'e bakınız). Kübik şerit ara değer bulma tekniğiyle yeterince aradeğer doğru olarak üretilebildiği için (6.10) eşitliğindeki toplam daha küçük  $\delta E'$  artımları ile yapılmakta ve kırılma indisi değişimi doğru olarak hesaplanmaktadır. Şekil 6.12'de gösterilen  $-\Delta\alpha(E)$  fotomodülasyon eğrilerinin (6.10) Kramers-Kronig bağıntısı kullanılarak elde edilen dönüşümleri Şekil 6.24'de verilmiştir.



**Şekil 6.23** Kübik şerit ara değer bulma yöntemi ile  $\Delta\alpha(E)$  fotomodülasyon eğrisinin ölçüm verileri arasındaki değerlerin bulunması. Soğurma katsayısındaki değişimin sıfırdan farklı olduğu  $E_1-E_2$  enerji aralığında her iki ölçüm verisi (şekildeki kırmızı noktalar) arasına  $aE^3 + bE^2 + cE + d$  polinomu (şekildeki siyah çizgiler) fotomodülasyon eğrisinin gerçek şeklini bozmayacak şekilde yerleştirilir. Polinomların eğrinin şekline uygun olarak yerleştirilebilmesi yani birbirleriyle uyumlu olabilmesi için kesişim noktalarındaki değerlerinin, birinci ve ikinci türevlerinin eşit olması gerekir.



**Şekil 6.24**  $-\Delta\alpha(E)$  soğurma katsayısı değişiminden Kramers-Kronig bağıntısı ile elde edilen  $\Delta n(E)$  kırılma indisi değişimi. Grafiklerde soğurma katsayısı değişimleri ince çizgi ve kırılma indisi değişimleri kalın çizgi ile gösterilmektedir. Düz ve noktalı yatay çizgiler, sırasıyla, soğurma ve kırılma indisi değişimlerinin sıfır olduğu yeri gösterir.

Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de gösterilen soğurma katsayısı değişim eğrileri (6.10) Kramers-Kronig bağıntısı kullanılarak, sırasıyla, Şekil 6.26, Şekil 6.27, Şekil 6.28, Şekil 6.29, Şekil 6.30 ve Şekil 6.31'de kırılma indisi değişim eğrilerine çevrilmiştir. Böylece, farklı yarıçaplardaki CdTe nanokristallerinin kırılma indisi değişim eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerde kırılma indisi değişiminin sıfırdan küçük olduğu bölgede ( $\Delta n < 0$ ) oluşan en şiddetli negatif tepenin enerji değeri, CdTe nanokristallerinin en düşük enerjili elektron-delik geçişine karşılık gelir (Şekil 6.25'e bakınız). Şekil 6.32 ve Şekil 6.33 argon-iyon lazerin 488 nm ve 514,5 nm dalgaboylarında ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>, ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup>'lik şiddetleri ile uyarılan CdTe nanokristallerinde bu tepenin şiddetini nanokristal yarıçapına bağlı olarak göstermektedir. Kırılma indisindeki negatif değişim, 2,93 nm'den 4,60 nm nanokristal yarıçapına kadar, 3,62–3,95 nm aralığındaki belirgin azalmanın haricinde, artan nanokristal yarıçapıyla artmış, 4,60 nm'den sonra ise azalmıştır. Kırılma indisinde meydana gelen en büyük değişim ~  $-8,52.10^{-6}$  olup, bu değişim 488 nm dalgaboylu ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> şiddetli lazer ışını ile uyarılan CdTe nanokristallerinin 4,60 nm ortalama yarıçap değeri için elde edilmiştir.



**Şekil 6.25**  $\Delta n(E)$  kırılma indisi değişim eğrisi. Şekilde nanokristallerin en düşük enerjili elektron-delik geçiş enerjisinden (1s-1s geçişi) çok az düşük bir enerjide ve kırılma indisi değişiminin sıfırdan küçük olduğu bölgede ( $\Delta n < 0$ ) oluşan en şiddetli negatif tepe gösterilmektedir.



**Şekil 6.26** Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değişim ( $\Delta n$ ) eğrileri gösterilmiştir. Her bir kırılma indisi değişim eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı Noktalı yatay çizgiler her bir eğri için kırılma indisi değişimin sıfır olduğu yeri gösterir.



Şekil 6.27 Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değişim ( $\Delta n$ ) eğrileri gösterilmiştir. Her bir kırılma indisi değişim eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı.



Şekil 6.28 Dalgaboyu 488 nm ve şiddeti ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değişim ( $\Delta n$ ) eğrileri gösterilmiştir. Her bir kırılma indisi değişim eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için hesaplanmıştır.



**Şekil 6.29** Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değişim ( $\Delta n$ ) eğrileri gösterilmiştir. Her bir kırılma indisi değişim eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için hesaplanmıştır.



**Şekil 6.30** Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değişim ( $\Delta n$ ) eğrileri gösterilmiştir. Her bir kırılma indisi değişim eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı.



Şekil 6.31 Dalgaboyu 514,5 nm ve şiddeti ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> olan argon iyon lazer ile uyarılan CdTe nanokristallerinin kırılma indisindeki değişim. Şekilde borosilikat cam içinde farklı ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımına (parantez içindeki) sahip CdTe nanokristallerinin Kramers-Kronig ilişkileri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değişim ( $\Delta n$ ) eğrileri gösterilmiştir. Her bir kırılma indisi değişim eğrisi, altında belirtilen ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımı için hesaplanmıştır.



**Şekil 6.32** Argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyunda üç farklı şiddeti ile uyarılan CdTe nanokristallerinin ortalama yarıçapına bağlı kırılma indisi değişimi. Grafikteki açık üçgen ( $\int$ ), açık eşkenardörtgen ( $\Box$ ) ve açık daire ( $\circ$ ) işaretleri, sırasıyla, lazerin ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>, ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> şiddetleri için hesaplanmış kırılma indisi değişimlerini göstermektedir.



**Şekil 6.33** Argon-iyon lazerin 514,5 nm dalgaboyunda üç farklı şiddeti ile uyarılan CdTe nanokristallerinin ortalama yarıçapına bağlı kırılma indisi değişimi. Grafikteki açık üçgen ( $\int$ ), açık eşkenardörtgen ( $\Box$ ) ve açık daire ( $\circ$ ) işaretleri, sırasıyla, lazerin ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>, ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup> ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup> şiddetleri için hesaplanmış kırılma indisi değişimlerini göstermektedir.

## 6.5 Oda Sıcaklığı Fotolüminesans Ölçümleri



**Şekil 6.34** 1000°C'de 15 dakika eritilen numunenin (eritilmiş numunenin) fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.35** 1000°C'de 15 dakika eritilen ve 550°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanan numunenin (tek ısıl işlem numunesinin) fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.36** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.37** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.38** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.39** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.40** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.41** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.42** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.43** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.44** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.45** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.46** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



**Şekil 6.47** 1000°C'de 15 dakika eritilen, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanan numunenin fotolüminesans ve soğurma tayfları.



Şekil 6.48 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi numunenin) fotolüminesans ve soğurma tayfları.

## 6.6 Oda Sıcaklığı Fotolüminesans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Bölüm 6.5'de, numunelerin fotolüminesans tayfları Bölüm 6.1'deki soğurma tayfları ile beraber verilmiştir. Fotolüminesans (FL) ve soğurma tayfları bu grafiklerde keyfi birim sisteminde (k.b.) gösterilmiştir. Fotolüminesans ölçümlerinde numunelerdeki CdTe nanokristalleri argon-iyon lazerin 488 nm dalgaboyu ile uyarılmış ve nanokristallerin yapmış olduğu ışıma CCD dedektörlü bir spektrograf kullanılarak ölçülmüştür (Bölüm 4.3'e bakınız). Yukarıdaki grafikler incelendiğinde, eritilmiş, tek ısıl işlem, alındığı gibi ve 63 saat (numunenin ikinci ısıl işlem süresi) numunelerinin grafiklerinde bir lüminesans tepesinin olmadığı görülmektedir. Lazerin farklı siddetleri ve ölçüm sisteminde yapılan bazı küçük değişiklikler (lazer ışınının numune yüzeyiyle yaptığı açı gibi) ile tekrar edilen fotolüminesans deneylerinde eritilmiş, tek ısıl işlem ve alındığı gibi numunelerin lüminesanslarında herhangi değişiklik gözlenmezken, 63 saatlik numunenin bir fotolüminesans tayfında bir lüminesans tepesi gözlenmiştir. 63 saatlik numune için daha yüksek lazer şiddetinde sonradan elde edilen bu tayf Ek H'de verilmiştir. Eritilmiş ve tek ısıl işlem numunelerinde CdTe nanokristalleri büyütülmeye başlanmadığı için (Bölüm 3 ve Bölüm 6.2'ye bakınız) numunelerde var olan nanokristal sayısı yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla, soğurma tayflarında olduğu gibi fotolüminesans tayflarında da herhangi bir yapı görülmemiştir. Alındığı gibi numunede ise nanokristallerin zayıf kuşatma durumunda olmaları\* yine nanokristallerden istenen lüminesans sinyalinin alınamamasına neden olmuştur.

Numunelerin fotolüminesans tepeleri birinci uyarcık soğurma tepelerinden daha düşük bir enerjide ortaya çıkmıştır. Fotolüminesans tepesinin birinci soğurma tepe enerjisinden daha düşük bir enerjide bulunması lüminesansın nanokristallerin yasak enerji aralığı içindeki tuzak seviyelerinden kaynaklandığını göstermektedir. Tuzak seviyelerinin nanokristallerin yasak enerji aralığı içindeki konumları türlerinin belirlenmesinde büyük önem taşır. Numunelerin fotolüminesans özelliklerini inceleyebilmek için öncelikle fotolüminesans tayflarındaki tepeler üzerine uygun Gaus fonksiyonları yerleştirilmiştir. Böylece, bu tepelerin enerji konumları, şiddetleri ve genişlikleri belirlenmiştir (Çizelge 6.7'e bakınız). Şekil 6.49'da numunelerin birinci uyarcık soğurma tepeleri ile fotolüminesans tepeleri arasındaki enerji farklarının numunelerdeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapına bağlı değişimi gösterilmiştir. Grafikten bu iki tepe arasındaki enerji farkının (Stokes kayması olarak da adlandırılır) 80-240

<sup>\*</sup> Banfi ve arkadaşları, RG850 Schott cam içindeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapını Laue Langevin araştırma merkezinde gerçekleştirdikleri Küçük Açı Nötron Saçılması deneyleri ile ~ 11 nm ölçmüştür (Banfi vd., 1993).



**Şekil 6.49** Birinci uyarcık soğurma ve fotolüminesans tepesi arasındaki enerji farkının CdTe nanokristal yarıçapına bağlı değişimi. Grafikteki açık daireler ( $\circ$ ) deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.

	Fotolüminesans Tepesinin Özellikleri			
<u>Numuneler</u>	Enerji Konumu (eV)	Şiddet (Sayım)	Yarım Yükseklikte Tam Genişlik (eV)	
2 saat	1,978	56	0,177	
4 saat	1,889	109	0,198	
6 saat	1,883	3180	0,186	
8 saat	1,848	2226	0,179	
10 saat	1,765	22	0,158	
12 saat	1,735	181	0,151	
16 saat	1,728	25	0,174	
24 saat	1,762	985	0,148	
38,5 saat	1,76	1633	0,155	
48 saat	1,750	695	0,155	
63 saat				
126 saat	1,718	64	0,167	

**Çizelge 6.7** Numunelerin fotolüminesans tepelerinin özellikleri. Çizelgede numuneler ikinci ısıl işlem süreleri ile gösterilmiştir.

meV arasında olduğu görülmektedir. Bu nedenle, fotolüminesansın CdTe nanokristallerinin en düşük enerjili elektron seviyesinden  $(1s_e)$  80-240 meV aşağıda bulunan tuzak seviyelerinden kaynaklandığı kolaylıkla söylenebilir. Fotolüminesans tepesinin külçe CdTe'nin yasak enerji aralığı üzerinde ve birinci uyarcık soğurma tepesinden en fazla ~ 234 meV kadar aşağıda ortaya çıkması lüminesansın nanokristallerin yüzey tuzaklarından kaynaklandığını göstermektedir.

## 6.7 Yüksek Sıcaklık Optik Soğurma Ölçümleri



**Şekil 6.50** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerinde ölçülen soğurma tayfları. Grafikte numunenin 26-501°C sıcaklık aralığında ölçülen soğurma tayfları farklı renkler ile gösterilmiştir. 26°C ve 501°C'deki soğurma tayfları siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 76°C, 100°C, 126°C, 150°C, 176°C, 200°C, 226°C, 251°C, 300°C, 351°C, 401°C'deki soğurma tayfları, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir. Ölçümler için yeniden hazırlanan numunenin kalınlığı ~ 0.6 mm'dir.



Şekil 6.51 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerinde ölçülen soğurma tayfları. Grafikte numunenin 28-500°C sıcaklık aralığında ölçülen soğurma tayfları farklı renkler ile gösterilmiştir. 28°C ve 500°C'deki soğurma tayfları siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 76°C, 102°C, 126°C, 151°C, 176°C, 201°C, 225°C, 251°C, 301°C, 351°C, 401°C'deki soğurma tayfları, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir. Ölçümler için yeniden hazırlanan numunenin kalınlığı ~ 0.6 mm'dir.



Şekil 6.52 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerinde ölçülen soğurma tayfları. Grafikte numunenin 27-500°C sıcaklık aralığında ölçülen soğurma tayfları farklı renkler ile gösterilmiştir. 27°C ve 500°C'deki soğurma tayfları siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 76°C, 100°C, 126°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 251°C, 300°C, 351°C, 401°C'deki soğurma tayfları, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir. Ölçümler için yeniden hazırlanan numunenin kalınlığı ~ 0.6 mm'dir.



Şekil 6.53 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerinde ölçülen soğurma tayfları. Grafikte numunenin 27-500°C sıcaklık aralığında ölçülen soğurma tayfları farklı renkler ile gösterilmiştir. 27°C ve 500°C'deki soğurma tayfları siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 75°C, 101°C, 126°C, 151°C, 176°C, 200°C, 225°C, 250°C, 299°C, 351°C, 400°C'deki soğurma tayfları, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir. Ölçümler için yeniden hazırlanan numunenin kalınlığı  $\sim 0.6$  mm'dir.

Bölüm 6.7'de, açık atmosferde eritme ve çift ısıl işlem uygulanarak hazırlanan dört yeni numunenin oda sıcaklığında ve üzerindeki sıcaklıklarda ölçülen soğurma tayfları verilmiştir. Soğurma tayfları, numuneler 25°C'den 250°C'ye kadar ısıtılırken her 25°C'lik artımda ve 250°C'den 500°C'ye kadar her 50°C'lik artımda sıcaklık sabitlendikten sonra ölçülmüştür. Bu deneyde kullanılan ölçüm sistemi ve ölçümlerin nasıl yapıldığı Bölüm 4.4 ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Şekil 6.50, Şekil 6.51, Şekil 6.52 ve Şekil 6.53'den görüldüğü gibi, ~ 25°C'den  $\sim 500^{\circ}$ C'ye doğru artan sıcaklıkla beraber numunelerin birinci uyarcık tepesinin şiddetinde ve enerjisinde azalma meydana gelmiştir. Doğal olarak, birinci uyarcık tepesinde görülen bu değişim cam numunelerdeki CdTe nanokristallerinin ısıtılmasının bir sonucudur. Bölüm 2.4'de yarıiletken bir nanokristalin yasak enerji aralığının nanokristalin sıcaklığına ve kendisine uygulanan basınca bağlı olduğu anlatılmıştı. Cam numunenin bulunduğu ortamın sıcaklığının artırılması ile numune içindeki CdTe nanokristallerinin de sıcaklığı artacak ve CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralıkları, bir başka deyişle CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralıklarının ortalama değeri (nanokristallerin numunedeki yasak enerji aralığı) küçülecektir. Aynı zamanda, sıcaklıktaki yükselme nanokristallerdeki elektron-delik ciftlerinin daha kolay iyonize olabilmesine (uyarcık sayısında azalmaya) neden olacaktır. Yasak enerji aralığında meydana gelen küçülme nedeniyle birinci uyarcık tepesi düşük enerjiye kayarken, elektron-delik ciftlerinin sayısında meydana gelen azalma ile de birinci uvarcık tepesinin siddetinde bir düsüs meydana gelecektir.

CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklığa bağımlılığını araştırabilmek için öncelikle numunelerin soğurma tayf kıyılarınının sıcaklığa bağlı değişim eğrilerinin çizilmesi gerekmektedir. Şekil 6.54'de bu dört yeni numune için soğurma kıyısı-sıcaklık grafiği verilmiştir. Numunelerin soğurma kıyıları hesaplanırken, CdTe yarıiletken malzeme doğrudan geçişli olduğu için Bölüm 6.7'deki tüm soğurmaların kareleri alınmış ve soğurmanın karesinin ( $\alpha^2$ ) 0,3-1 cm<sup>-2</sup> olduğu bölgede eğriler düz kısımlarından ekstrapole edilmiştir. Eğrilerin düz kısımlarına yerleştirilen doğruların enerji eksenini kestiği noktalar numunelerin her bir sıcaklıktaki soğurma kıyısı değerini vermiştir. Ek I'da numunelerin 0-1 cm<sup>-2</sup> aralığında çizilen soğurma kareleri ve bu eğrilerin ekstrapolasyonları (düz kısımlarına yerleştirilen doğrular) gösterilmiştir.



**Şekil 6.54** CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin soğurma kıyılarının sıcaklıkla değişimi. Numunelerin soğurma kıyısı değerleri grafikte geometrik semboller ile gösterilmiştir. Açık daireler ( $\circ$ ), açık eşkenar dörtgenler ( $\Box$ ), açık kareler ( $\Box$ ) ve açık üçgenler ( $\int$ ), sırasıyla, ortalama CdTe nanokristal yarıçapı, 3,48 nm, 3,73 nm, 4,22 nm ve 4,40 nm olan numunelere aittir. Grafikteki çizgiler soğurma kıyısı değerlerinden geçen en uygun doğrulardır.

Şekil 6.54'de numunelerin hesaplanan soğurma kıyısı değerleri geometrik semboller ile gösterilmiştir. Grafikte 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem gören numunenin soğurma kıyısı değerleri açık daireler, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem gören numunenin soğurma kıyısı değerleri açık eşkenardörtgenler, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem gören numunenin soğurma kıyısı değerleri açık kareler, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem gören numunenin soğurma kıyısı değerleri açık kareler, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem gören numunenin soğurma kıyısı değerleri açık kareler, 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem gören numunenin soğurma kıyısı değerleri açık üçgenler ile verilmiştir. Numunelerin soğurma kıyılarının artan sıcaklıkla doğrusal olarak düşük enerjiye kaydığı yukarıdaki grafikten açık bir şekilde görülmektedir. Numuneye ait soğurma kıyısı enerjileri o numudeki CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığı değeri olduğundan, soğurma kıyısının sıcaklıkla değişimi aynı zamanda CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığı verilerinden en uygun Varshni eğrisi geçirilerek numunedeki CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla ne ölçüde değiştiği görülebilir. Eşitlik 6.11'de Varshni'nin deneysel bağıntısı (Eşitlik 2.14'e bakınız) verilmiştir. Bu bağıntıdaki  $\theta_{\rm D}$  Debye sıcaklığı 290 K (17°C)

sıcaklıktaki külçe CdTe yarıiletkeni için 44 K olup, artan sıcaklıkla azalma eğilimi gösterir. Oda sıcaklığı üzerinde  $\theta_D/T < 0.15$  olacağı için Varshi bağıntısı eşitlik 6.12'deki gibi yazılabilir.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\theta_D + T}$$
(6.11)

$$E_g(T) \cong E_g(0) - \alpha T \tag{6.12}$$

Eşitlik (6.12) bir doğru denklemi olup bu doğrunun eğiminin mutlak değeri Varshni'nin  $\alpha$  değişkeni vermektedir. Burada  $\alpha$  değişkeni yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimininin bir ölçüsüdür. Şekil 6.54'de (6.12) Varshni bağıntısına uygun olarak numunelerin verilerinden geçirilen doğrular görülmektedir. Bu doğruların denklemlerinden elde edilen  $\alpha$  ve E<sub>g</sub>(0) değerleri Çizelge 6.8'de listelenmiştir.

**Çizelge 6.8** Numunelerdeki ortalama CdTe nanokristal yarıçapları ve numunelerin soğurma kıyılarının sıcaklıkla değişimini ifade eden Varshni değerleri.

<u>İkinci Isıl İşlem Süresi</u> (saat)	<u>Ortalama Nanokristal</u> <u>Yarıçapı</u> (nm)	E <sub>g</sub> (0) (eV)	α □ 10 <sup>4</sup> (eV/K)
6	3,48	1,97	4,45
8	3,73	1,93	4,88
16	4,22	1,87	5,11
24	4,40	1,85	5,03

Çizelge 6.8'de dört farklı CdTe nanokristal yarıçapı için elde edilen  $\alpha$  değerleri görülmektedir.  $\alpha$ 'nın bu değerlerinden CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminin 10<sup>-4</sup> mertebesine olduğu anlaşılır. Külçe CdTe yarıiletkeninin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminin yine 10<sup>-4</sup> mertebesinde olması, kuantum kuşatmanın CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi üzerinde hissedilebilir bir etki oluşturmadığını açık bir şekilde göstermektedir (Madelung vd., 1982; Adachi, 2004). Külçe CdTe yarıiletkeninin yasak enerji aralığının 300-800 K arasında alacağı değerler iki osilatör modeli kullanılarak üretilebilir. İki osilatör modeli külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının 300-800 K arasında alacağı değerler iki osilatör modeli kullanılarak üretilebilir. İki osilatör modeli külçe yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının alacağı değerler iki osilatör modeli külçe üretebilen bir modeldir. 300 K'den 800 K'ye ısıtılan bir külçe CdTe yarıiletkenin her bir sıcaklıkta yasak enerji aralığının alacağı değerler bu modelle üretilir ve bu değerlerden (6.12) Varshi eğrisi geçirilirse eğrinin  $\alpha$  değeri 3,06×10<sup>-4</sup> eV/K bulunur. Bu değer 300-800 K arasından elde edilmiş biçimi olup, Çizelge 6.8'de CdTe nanokristallerine ait  $\alpha$  değerleriyle kolaylıkla

karşılaştırılabilir. CdTe'nin külçe ve nanokristal hallerinin  $\alpha$  değerleri karşılaştırılırsa nanokristallerin  $\alpha$  değerlerinde çok küçük bir artışın olduğu görülür. Bu bölümün geri kalan kısmında bu artışın nedenleri tartışılacaktır.

Bir yarıiletken nanokristalin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimini belirleyen beş önemli fiziksel etmen vardır. Bu etmenler nanokristal örgüsünde meydana gelen genleşme, nanokristal ve içinde bulunduğu ortamın farklı miktarlarda genleşmeleri sonucu nanokristal üzerinde ortaya çıkan basınç, nanokristalin yüzey geriliminden doğan basınç, yük taşıyıcılarının nanokristaldeki kuşatma durumu (kuantum kuşatma durumu) ve bu yük taşıyıcıları ile fononlar arasındaki etkileşmelerdir. Eşitlik (6.13) yarıiletken bir nanokristalin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimini matematiksel olarak ifade etmektedir.

$$\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{nano} = \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{\delta g} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{gb} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{ygb} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{kh} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{yfe}$$
(6.13)

Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafındaki terimler nanokristalin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimine, sırasıyla, örgü genleşmesinden (ö.g.), nanokristalin genleşmesi ile oluşan basınçtan (g.b.), nanokristalin yüzey geriliminden doğan basınçtan (y.g.b.), yük taşıyıcılarının kuantum kuşatma durumundan (k.h.) ve yük taşıyıcılarının fononlar ile etkişlemelerinden (y.f.e.) gelen katkıları ifade etmektedir. Külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığındaki değişim temel olarak örgüsünde meydana gelen genleşme ve yük taşıyıcıları ile fononlar arasındaki etkileşmelerden kaynaklandığı için bir külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı değişimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{\text{bulk}} = \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{\delta g} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{\text{yfe}}$$
(6.14)

(6.13) ve (6.14) eşitlikleri arasındaki fark, nanokristal ve külçe halinin sıcaklık ile olan örgü genleşmeleri aynı kabul edilirse ve nanokristalin yüzey geriliminden doğan basınç önemsenmezse aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{nano} - \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{bulk} = \left[\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{yfe} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{kh} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{gb}\right]_{nano} - \left[\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{yfe}\right]_{bulk}$$

$$(6.15)$$

(6.15) eşitliğindeki her bir terimin açık ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{yfe} = -2S \frac{\langle \hbar \omega \rangle^{2}}{k_{B}T^{2}} \left[ \frac{e^{\frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k_{B}T}}}{\left(e^{\frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k_{B}T}} - 1\right)^{2}} \right]$$
(6.16)

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{kh} = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{\mu R^2} \overline{\beta}_{nano} = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{\mu R^2} \left(\frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} \beta(T) dT\right)$$
(6.17)

$$\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{gb} = -\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial P}\right) \left(3B_{0}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta a}{a_{0}}\right)\right) = -\left(\frac{\partial E_{g}}{\partial P}\right) \left[3B_{0}\left(\overline{\beta}_{cam} - \overline{\beta}_{nano}\right)\right]$$
(6.18)

Bu eşitliklerde, S elektron-fonon etkileşmesini ifade eden bir sabit,  $\hbar$  Planck sabiti'nin  $1/(2\pi)$  katı,  $\omega$  açısal frekans,  $k_B$  Boltzman sabiti,  $\mu$  elektron ve deliğin indirgenmiş kütlesi, R nanokristalin yarıçapı,  $\overline{\beta}_{nano}$  nanokristalin ortalama genleşme katsayısı,  $(\partial E_g / \partial P)$  nanokristalin yasak enerji aralığının basınçla değişimi, B<sub>0</sub> külçe modülü, a<sub>0</sub> nanokristalin örgü sabiti,  $\Delta a$  nanokristalin örgü sabitinde basınç nedeniyle meydana gelen değişim ve  $\overline{\beta}_{cam}$  camın ortalama genleşme katsayısıdır. (6.15) eşitliği yüksek sıcaklık limitinde (T  $\rightarrow \infty$  veya T >>  $\theta_D$ ) incelenirse,

$$\lim_{T \to \infty} \left[ \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{nano}} - \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{bulk}} \right] = \lim_{T \to \infty} \left[ \left[ \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{yfe}_{\text{nano}}} - \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{yfe}_{\text{bulk}}} \right] + \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{kh}} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{gb}} \right] (6.19)$$

$$\lim_{T \to \infty} \left[ \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{nano}} - \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{bulk}} \right] = 2k_B \left( S_{\text{bulk}} - S_{\text{nano}} \right) + \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{kh}} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{gb}}$$
(6.20)

$$\left(\alpha_{\text{bulk}} - \alpha_{\text{nano}}\right) = 2k_{B}\left(S_{\text{bulk}} - S_{\text{nano}}\right) + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{kh} + \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{gb}$$
(6.21)

elde edilir. (6.21) eşitliğinde  $\alpha_{bulk}$  ve  $\alpha_{nano}$ , sırasıyla, yarıiletkenin külçe ve nanokristal hallerinin Varshi  $\alpha$  değişkenleridir. (6.21) bağıntısında  $\alpha_{nano} - \alpha_{bulk}$  ve  $S_{nano} - S_{bulk}$  ifadeleri yerine, sırasıyla,  $\Delta \alpha$  ve  $\Delta S$  kısaltmaları kullanılırsa eşitlik (6.22) elde edilir.

$$\Delta \alpha = 2k_{B}\Delta S - \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{kh} - \left(\frac{\partial E_{g}}{\partial T}\right)_{gb}$$
(6.22)

(6.22) eşitliği debye sıcaklığı üzerinde, yarıiletken bir nanokristalin ve külçe halinin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla değişimleri arasındaki farkı basit olarak ifade etmektedir. (6.22) bağıntısından anlaşıldığı gibi, bu fark nanokristal hale geçen bir külçe yarıiletkenin elektron-fonon etkileşmesinde meydana gelen farklılaşma ( $2k_B\Delta S$ ), nano ölçeklerde ortaya çıkan kuantum kuşatma (k.h. indisli terim) ve nanokristale ortam tarafından uygulanan basıncın (g.b. indisli terim) bir sonucudur. (6.22) eşitliğinin sağ tarafındaki terimlerin büyüklükleri hesaplanarak, nano ölçeklerde yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimine hangi mekanizmalardan ne büyüklükte bir katkı geldiği görülebilir. Her bir numune için bu terimlerin büyüklükleri, Çizelge 6.8'deki ortalama yarıçap,  $\alpha_{nano}$  ve Çizelge 6.9'da listelenen değerlerin (6.17), (6.18) ve (6.22) eşitliklerinde kullanılması ile elde edilebilir. Çizelge 6.10'da her bir numune için elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

**Çizelge 6.9** CdTe yarıiletkeni ve RG850 Schott cam için hesaplarda kullanılan değerler (Madelung vd., 1982; Madelung, 2004).

$$\beta_{CdTe}(T) 4,932.10^{-6}+1,165.10^{-9} T+1,428.10^{-12} T^{2} K^{-1}$$

$$\mu \qquad 0,0735.m_{O}$$

$$B_{O} \qquad 42 \text{ GPa}$$

$$(\partial E_{g}/\partial P) 80 \text{ meV/GPa}$$

$$\beta_{Cam} \qquad 10,5.10^{-6} K^{-1}$$

**Çizelge 6.10** CdTe nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminin külçe CdTe'ye göre yüksek olmasında rol oynayan elektron-fonon etkileşmesi (2.sütun), kuantum kuşatma (3.sütun) ve genleşme basıncı (4. sütun) terimlerinin hesaplanmış değerleri.

<u>Ortalama Nanokristal</u> <u>Yarıçapı</u> (nm)	$(2k_{\rm B}\Delta S) \times 10^4$ (eV/K)	$ \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{kh} \times 10^4 $ (eV/K)	$ \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{gb} \times 10^4 $ (eV/K)
3,48	0,89	-0,051	-0,45
3,73	1,32	-0,045	-0,45
4,22	1,56	-0,035	-0,45
4,40	1,48	-0,032	-0,45

Çizelge 6.10'da külçe halden nanokristal hale geçen bir yarıiletkenin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimine gelen katkılar nanokristalin yarıçapına bağlı olarak gösterilmiştir. Çizelgedeki değerlerden en büyük katkının elektron-fonon etkileşmelerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, nanokristallerin  $\alpha$  değerlerinde gözlemlenen küçük artışın sorumlusunun nanokristallerdeki elektron-fonon etkileşmeleri olduğu söylenebilir.

## 6.9 Rezonant Raman Ölçümleri



**Şekil 6.55** CdTe nanokristallerini barındıran borosilikat cam numunelerin rezonant Raman ölçümleri. Kesikli çizgiler külçe CdTe ve külçe ZnTe yarıiletkenlerinin boyuna optik fonon dalgasayılarını göstermektedir (Çizelge 2.3'e bakınız).
### 6.10 Rezonant Raman Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Sekil 6.55'de numunelerin rezonant Raman ölçümleri gösterilmiştir. Her bir Raman ölcümünün sağ üst kısmında ölcümü alınan numunenin adı verilmistir. Grafikteki kesikli çizgiler külçe CdTe ve külçe ZnTe yarıiletkenlerinin boyuna optik fonon dalgasayılarına (Raman kaymalarına) karşılık gelmektedir. Numunelerin Raman tayfları incelendiğinde, eritilmiş ve tek ısıl işlem numunelerinin tayflarında her hangi bir tepenin olmadığı görülmüştür. Bir başka deyişle, bu numunelerden 100-300 cm<sup>-1</sup> dalgaşayısı bölgesinde herhangi bir Raman sinyali alınamamıştır. Külçe CdTe yarıiletkeninin boyuna optik (LO) fonon dalga sayısı  $\sim 169 \text{ cm}^{-1}$  olduğu için, cam numune içinde üretilen CdTe nanokristalleri Raman tayfında bu dalga sayısı civarında bir tepenin ortaya çıkmasına neden olur. Ancak, eritilmis ve tek ısıl islem numunelerinde böyle bir tepe bulunmadığı icin bu numunelerde CdTe nanokristallerinin bulunmadığı kolayca söylenebilir. Diğer numunelerin Raman tayflarında ise iki tepe göze çarpmaktadır. Raman tepeleri  $\sim 158$  cm<sup>-1</sup> ve  $\sim 193$  cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmıştır. Numune bileşimi incelendiğinde bu Raman tepelerine yol açabilecek yapının üçlü  $Zn_xCd_{1-x}Te$  olması oldukça olası gözükmektedir. Şekil 6.56'da külçe  $Zn_xCd_{1-x}Te$ yarıiletkeninin bileşimindeki Zn oranına (x mol oranına) bağlı optik fonon dalgasayısı eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden ~ 158 cm<sup>-1</sup> ve ~ 193 cm<sup>-1</sup>'deki optik fonon dalgasayılarını üretebilecek x değeri araştırıldığında  $x \ge 0,44$  olduğu görülmektedir. Ancak, numunelerde üretilmesi muhtemel  $Zn_xCd_{1-x}$ Te nanokristallerinde 0,44 oranında Zn bulunması numunelerin soğurma ölçümleri ile tutarlılık göstermemektedir. Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te yarıiletkeninin x'e bağlı külçe yasak enerji aralığını ifade eden Eşitlik (6.23)'de x için 0,44 değeri kullanılırsa  $Zn_{0.44}Cd_{0.56}Te$ variiletkeninin külçe yasak enerji aralığı  $\sim 1.80$  eV hesaplanır. Alındığı gibi ve uzun süre ısıl islem gören numunelerin soğurma kıyılarının 1,80 eV'nin oldukça altında olması numunelerde Zn<sub>0.44</sub>Cd<sub>0.56</sub>Te nanokristallerinin bulunma olasılığını oldukça düşürmektedir.

$$E_{g}(x) = 1,510 + 0,606.x + 0,139.x^{2}$$
(6.23)

Alındığı gibi numunedeki nanokristaller külçe hale yakın olduklarından, bu numunenin soğurma kıyısı enerjisi (~ 1,592 eV) Eşitlik (6.23)'de kullanıldığı taktirde x'in ~ 0,13 olduğu görülür. Numunelerin Raman ve soğurma tayfları birlikte değerlendirildiklerinde nanokristallerin saf CdTe olarak büyütülemediği ve nanokristallerdeki Zn oranının ~ 0,13-0,44 arasında olabileceği söylenebilir\*.

<sup>\*</sup> Banfi ve arkadaşları, ticari RG850 Schott camlarda bulunan nanokristallerin türünü CdTe olarak rapor etmişlerdir (Banfi vd., 1993, 1994, 1998).

Diğer tarafdan, yarıiletken nanokristallerin Raman kaymaları bileşimleri yanında büyüklükleri ve içinde bulundukları ortama da yakından bağlıdır. Eşitlik (6.24)'de cam içindeki yarıiletken bir nanokristalin Raman kayması yarıçapına bağlı olarak ifade edilmiştir.

$$\omega(\mathbf{R}) = \mathbf{A} - \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{R}^2} \tag{6.24}$$

Bu eşitlikteki A ve B, sırasıyla, (6.25) ve (6.26) eşitliklerinde verilmiştir.

$$A = \omega_{L} \left[ 1 - 3\gamma (\beta_{cam} - \beta_{nano}) (T - T_{g}) \right]$$
(6.25)

$$B = \omega_{L} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\beta_{L} \mu_{n_{p}}}{\omega_{L}} \right)^{2} - \gamma kb \right]$$
(6.26)

(6.25) ve (6.26) bağıntılarında,  $\omega_L$  külçe yarıiletkenin boyuna optik fonon frekansı,  $\gamma$  Grüneisen katsayısı,  $\beta_{cam}$  ve  $\beta_{nano}$ , sırasıyla, cam ve nanokristalin ısısal genleşme katsayıları, T ve T<sub>g</sub>, sırasıyla, ölçümün yapıldığı ve nanokristallerin büyütüldüğü sıcaklıklar,  $\beta_L$  yarıiletkenin fonon dispersiyonu,  $\mu_{n_p}$  tan  $\mu$ 'nün  $n_p$ . kökü, k sıkıştırılabilirlik ve b yüzey gerilim sabitidir (Hwang vd., 1996). (6.24), (6.25) ve (6.26) bağıntılarından anlaşıldığı gibi, B terimi pozitif ve negatif değerler alabileceği için nanokristallerin Raman kaymaları yarıçaplarına bağlı olarak kırmızıya ve maviye kaymalar gösterebilecektir (Şekil 6.57'ye bakınız).



**Şekil 6.56** Külçe  $Zn_xCd_{1-x}$ Te yarıiletkeninin *x* mol oranına bağlı boyuna (LO) ve enine (TO) optik fonon dalgasayıları (Madelung vd., 1982).



Şekil 6.57 Nanokristalin optik fonon frekansının yarıçapla değişimi. Şekilde B'nin negatif, pozitif ve sıfır olduğu durumlar için optik fonon frekansının yarıçapla değişim eğrileri görülmektedir.

Kaynakça incelendiğinde, Ochoa ve arkadaşları'nın ortalama çapları ~ 2,4-13 nm arasında değişen CdTe nanokristallerinin optik boyuna dalgasayısında külçe CdTe'ye göre ~ 6-10 cm<sup>-1</sup>'lik bir azalma gözlemledikleri görülür (Ochoa vd., 1997). Hwang ve arkadaşları'nın yapmış olduğu çalışmada ise farklı bileşime sahip camlar içinde (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ve GeO<sub>2</sub> camları) ortalama yarıçapı  $\sim$  3 nm olan CdSe nanokristallerinin optik boyuna dalgasayısında camın bileşimine bağlı olarak külçe hale göre  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 'den daha küçük bir azalma ortaya çıkmıştır (Hwang vd., 1996). Scamarcio ve arkadaşları, cam içinde ortalama yarıçapı ~ 2,5-10 nm arasında değişen  $CdS_xSe_{1-x}$  nanokristallerinin optik boyuna CdS ve CdSe benzeri dalgaboylarının külçe CdS ve CdSe dalgaboylarına göre ~ 0-15 cm<sup>-1</sup>'lik artışını nanokristal büyüklüğüne bağlı fonon kuşatma, nanokristal yüzeyi ve üzerindeki basınçtan kaynaklanan gerilimler ile açıklamaya çalışmıştır (Scamarcio vd., 1992). Bazı araştırmacılar ise CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanokristallerinin optik boyuna CdS ve CdSe benzeri dalgaboylarında görülen değişimleri nanokristal bileşimi ve başınç gerilmeşine dayandırmıştır (Gomonnai vd., 2003; Azhniuk vd., 2004; Alcalde vd., 2006). İkili ve üçlü yapıya sahip yarıiletken nanokristallerin Raman çalışmaları sonuç olarak, cam ortamında büyütülen nanokristallerin optik boyuna (LO) dalgasayılarının,

- Camın bileşimine,
- Nanokristalin bileşimine,
- Nanokristalin büyüklüğüne (fonon kuşatmasının ölçüsünü belirler),
- Nanokristalin üzerine etkiyen basınca (basınç gerilmesine; baskı zoruna),
- Nanokristalin yüzey gerilimine

bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.

Şekil 6.58'de numunelerin Raman tayflarından elde edilen külçe CdTe ve külçe ZnTe benzeri optik fonon dalgasayıları (frekansları) ve aralarındaki fark yarıçapa bağlı olarak çizdirilmiştir.



**Şekil 6.58**  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristallerinin külçe CdTe ve külçe ZnTe benzeri optik fonon dalgasyısının yarıçapa bağlı değişimleri. Açık eşkenar dörtgenler ( $\Box$ ): Külçe ZnTe benzeri optik fonon dalgasayıları, açık daireler ( $\circ$ ): Külçe CdTe benzeri optik fonon dalgasayıları ve açık kareler ( $\Box$ ): Külçe ZnTe ve CdTe benzeri optik fonon dalgasayıları arasındaki fark. Şekildeki noktalı çizgiler, külçe ZnTe'nin dalgasayısı, külçe CdTe'nin dalga sayısı ve aralarındaki farka karşılık gelmektedir.

Şekil 6.58'den nanokristallerin CdTe ve ZnTe benzeri fonon dalgasayılarının külçe CdTe ve külçe ZnTe fonon dalgasayılarından, sırasıyla, ~ 11 cm<sup>-1</sup> ve ~ 14 cm<sup>-1</sup> kadar daha düşük enerjili olduğu görülmektedir. Nanokristallerin ZnTe ve CdTe benzeri fonon dalgasayıları arasındaki fark ise külçe fonon dalgasayısıları arasındaki farkdan ~ 6 cm<sup>-1</sup> daha küçüktür. Fonon dalgasayıları arasındaki farkın (şekildeki açık kareler) büyük ölçüde Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin bileşimindeki değişimden kaynaklandığı söylenebilir. Bu durumun başlıca nedeni, bir Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristalin büyüklüğü, yüzey gerilimi ve üzerindeki basınçtan kaynaklanan etkilerin nanokristalin Raman tayfındaki her iki boyuna optik fonon dalga sayısının ( $\omega_{LO-ZnTe}$  ve  $\omega_{LO-CdTe}$ ) aynı yönde değişmesine neden olması, kompozisyondaki değişimin ise zıt yönde değişim oluşturmasıdır. Cam ortamındaki Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin ZnTe ve CdTe benzeri optik fonon dalgasayıları arasındaki farkın en yüksek ve en düşük değerleri arasındaki fark ~ 6 cm<sup>-1</sup> olup, nanokristallerdeki bileşim değişikliklerinin fonon dalgasayısında ~ 6 cm<sup>-1</sup> düzeyinde bir değişikliğe yol açabileceğini göstermektedir.

#### 7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasına başlanırken gerçekleştirilmesi düşünülen hedeflerin neler olduğunu kısaca hatırlayalım. Bu hedefler :

- i) Cam içinde CdTe nanokristallerinin başarılı bir biçimde büyütülmesi,
- Büyütülen CdTe nanokristallerinin elektronik, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılması,
- iii) CdTe nanokristallerinin nanoboyutlarda ortaya çıkan yeni fiziksel özelliklerinin belirlenmesidir.

Bu amaçlar doğrultusunda, CdTe nanokristallerini borosilikat cam ortamında oluşturabilmek için ticari RG850 kodlu Schott cam tercih edilmiştir. CdTe nanokristallerinin Schott firmasından alınan bu cam bileşimi içinde cama eritme ve ısıl işlem uygulanarak nasıl en başarılı bir biçimde oluşturulacağı, bir başka deyişle en dar büyüklük dağılımı ve en fazla sayıya sahip olarak üretilebileceği sorusunun cevabı araştırmanın ilk hedefini oluşturmuştur. RG850 Schott camdan kesilen numuneler 1000°C'de 15 dakika eritildikten sonra nanokristaller ısıl işlem yönteminin temel olarak üç farklı biçimi kullanılarak üretilmeye çalışılmıştır. Kullanılan ısıl işlem biçimleri :

- i) Eritilen numunelere açık hava atmosferinde tek ısıl işlem uygulanması,
- ii) Eritilen numunelere açık hava atmosferinde çift ısıl işlem uygulanması,
- iii) Eritilen numunelere kontrollü argon gazı atmosferinde tek ve/veya çift ısıl işlem uygulanması.

Yukarıda sıralanan ısıl işlemler numuneler üzerinde denenerek hangi ısıl işlem biçiminin en küçük büyüklük dağılımlı en fazla sayıda nanokristali sağladığı belirlenmek istenmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde, eritilen numunelere açık hava atmosferinde çift ısıl işlem uygulanmasının diğer seçeneklere göre daha başarılı olduğu görülmüştür. Açık hava atmosferinde uygulanan çift ısıl işlemin ilk basamağı olan, borosilikat camın camsı geçiş sıcaklığının biraz altında uygulanan 550°C'deki ısıl işlemin nanokristallerin daha iyi bir çekirdekleşme dönemi geçirmesine ve iyi çekirdekleşmenin de daha küçük dağılıma sahip daha fazla sayıda nanokristal eneden olduğu anlaşılmıştır. Örneğin, 590°C'de 4 saatlik tek ısıl işlemle elde edilen nanokristal sayısı 550°C'de 16 saat ve ardından 590°C'de 4 saatlik ısıl işlemlerle ~ 3 katına çıkarılabilmiştir. 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 1 saat ile 126 saat arası uygulanan ısıl işlemler ile üretilen, yani çift ısıl işlem ile üretilen numunelerin soğurma

tayflarındaki birinci uyarcık (exciton) tepeleri incelendiğinde, ikinci ısıl işlemde 2 saat, 4 saat ve 6 saat uygulanan numunelerin tepe genişliklerinin diğer numunelere göre daha küçük olduğu görülmüştür. 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanan numunedeki nanokristal dağılımının neden olduğu birinci uyarcık tepesinin yarım yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ~ 42 nm hesaplanmıştır. Birinci uyarcık tepesinin yarım yükseklikteki tam genişliği ~ 40 nm altında olan nanokristaller dar dağılımlı (monodisperse) olarak adlandırıldığından, çift ısıl işlem yöntemiyle hemen hemen dar dağılıma sahip nanokristallerin borosilikat cam ortamında üretilebildiği açıkça gösterilmiştir. Numunelerdeki ortalama nanokristal yarıçapları, yarıçap dağılımları ve yarıçap hesabındaki hatalar etkin kütle model çerçevesinde soğurma tayflarından hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda, cam içindeki nanokristallerin ortalama yarıçap ve yarıçap dağılımının nanokristallerin büyümesine neden olan ikinci 1511 islem süresi ile iliskisi incelenebilmistir. Bir baska devisle, nanokristallerin cam ortamındaki büyüme kinetiği ele alınmıştır. İkinci ısıl işlem basamağının ilk 16 saatlik kısmında ortalama nanokristal yarıçapı ısıl işlem süresinin karekökü ile doğru orantılı artış göstermiş ve 16 saatden sonra aralarındaki bu doğrusal ilişkinin bozulduğu görülmüştür. Dolayısıyla, nanokristallerin ilk 16 saatlik süre içinde normal büyüme evresini yaşadıkları, yani cam ortamından gelen atomlar, moleküller ve iyonlar ile beslendikleri, ancak 16 saatden sonra ortamdaki besleyici atomlar, moleküller ve iyonların giderek tükenmesi ile yavaş yavaş yarışmacı büyüme evresine geçildiği belirlenmiştir. Nanokristallerin yarıçap dağılımı ise ilk sekiz saat içinde  $\sim 0.2$  nm civarında değer alırken, sekiz saatden sonra dağılımda dikkate değer bir artış görülmüştür. En düşük  $\sigma_{\scriptscriptstyle R}\,/\,R\,$  oranı (yarıçap dağılımının ortalama varicapa orani) 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat isil islem uygulanmis numune için gözlenmiş olup, bu oran  $\sim 0.065$ 'dir. Üretilen nanokristallerin bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla, numunelerin rezonant Raman ölçümleri yaptırılmıştır. Numunelerin elde edilen Raman tayflarında, CdTe ve ZnTe benzeri fonon tepeleri gözlemlenmiştir. Nanokristallerin CdTe ve ZnTe benzeri boyuna optik (LO) fonon enerjilerinin külçe CdTe (bulk CdTe) ve külçe ZnTe (bulk ZnTe) fonon enerjilerinden, sırasıyla, ~ 11 cm<sup>-1</sup> ve ~ 14 cm<sup>-1</sup> kadar daha düsük enerjili olduğu belirlenmiştir. Numunelerin soğurma tayf kıyısı enerjileri ve Raman kaymalarının birarada değelendirilmesi, cam içinde büyütülen nanokristallerin gerçekte saf CdTe olmayıp, bileşimlerinde çinkonun var olduğunu göstermiştir. Üretilen nanokristallerin olası bileşimi  $Zn_xCd_{1-x}Te$  olup, bileşimdeki çinko mol oranının (x) 0,44'den küçük değerler alabileceği anlaşılmıştır.

Numunelerdeki  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristallerinin birinci uyarcık soğurma tepeleri argon-iyon lazer ile sürekli uyarılarak tepelerin şiddetlerinde, enerjilerinde ve genişliklerinde meydana

gelen değişimler lazer şiddeti, enerjisi ve nanokristal ortalama yarıçapına bağlı olarak incelenmistir. Siddeti 6-13 W/cm<sup>2</sup> arasında olan argon-iyon lazerin 488 nm ve 514,5 nm dalgaboyları kullanılarak uyarılan nanokristallerin birinci uyarcık tepesi şiddetinde ve enerjisinde bir azalma gözlenmiştir. Numunelerdeki ortalama yarıçapı ~ 3-5 nm arasında değişen  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristallerinin ~ 10 W/cm<sup>2</sup> civarındaki lazer şiddetleri ile rezonant uvarılmaları, yani birinci uyarcık tepesi enerjilerinden biraz daha büyük enerjilerle uyarılmaları, sonucunda birinci uyarcık tepesi enerjisinde en fazla ~ 2,7 meV'lik düşük enerjiye kayma (kırmızıya kayma) gözlemlenebilmiştir. Ortalama yarıçapı ~ 3,95 nm olan nanokristallerin birinci uyarcık tepesinin lazerin yukarıda belirtilen uyarmaları altındaki kırmızıya kaymalarının ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu (< 0,2 meV) belirlenmiştir. Birinci uyarcık tepesi şiddetinde ve enerjisinde gözlemlenen azalma tepenin uyarılmış ve uyarılmamış durumları arasındaki farka, yani fotomodülasyon eğrisine bakılarak tartışılmıştır. Her bir numunenin fotomodülasyon eğrisinin modellenerek incelenmesi sonucu, birinci uyarcık tepesi şiddetinde gözlemlenen azalmanın nanokristal seviyelerinin yük taşıyıcıları ile isgal edilmesi ve enerjisindeki azalmanın nanokristal seviyelerinin statik alan nedeniyle eğilmesi sonucu oluştuğu anlaşılmıştır. Özet olarak, uyarılan  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristallerinde doğrusal olmayan optik özelliklerin ortaya çıkmasında i) seviyelerin dolması ve ii) Franz-Keldysh etkisinin baş rolü oynadıkları görülmüştür. Franz-Keldysh etkisi, nanoboyutlardaki adıyla kuantum kuşatma Franz-Keldysh etkisinin Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristali ve içinde bulunduğu cam ortam arasında oluşan yüzey tuzaklarına yakalanan yük taşıyıcıları (elektronlar ve delikler) nedeniyle ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Yüzey tuzaklarının varlığı numunelerin fotolüminesans ölçümleriyle açıkça gösterilmiştir. Fotolüminesans ölçümlerinde birinci uyarcık tepe enerjisinin biraz aşağısında yüzey tuzaklarından kaynaklanan lüminesans tepesi gözlemlenmiştir. Yarıçapları ~ 3-5 nm arasında değişen  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristallerinin birinci uvarcık tepesi ile lüminesans tepesi arasındaki enerji farkının, yani Stokes kaymasının 80-240 meV arasında değerler aldığı belirlenmiştir. Düşük yarıçaplı nanokristallerde daha büyük Stokes kaymaları elde edilmiştir. Diğer tarafdan, nanokristallerin soğurmalarında argon-iyon lazer uyarması ile meydana gelen değişimler Kramers-Kronig dönüşümü kullanılarak kırılma indisi değişimlerine çevrilmiştir. Böylece, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristalinin kırılma indisindeki değişimi büyüklüğüne bağlı olarak araştırma imkanı ortaya çıkmıştır. Rezonant uyarılan ve yarıçapı ~ 3-5 nm arasında olan  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristalinin (cam ortamındaki ortalama yarıçap) yasak enerji aralığı civarındaki kırılma indisinde  $(0,42-8,52).10^{-6}$  mertebesinde bir azalmanın meydana geldiği görülmüştür.

Bu çalışmada, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristalinin yasak enerji aralığının sıcaklığa olan bağımlılığı da ele alınmıştır. Bu amaçla, numuneler ~  $27^{\circ}$ C'den (Oda sıcaklığı) ~  $500^{\circ}$ C'ye ısıtılırken, çalışılan sıcaklık bölgesinde her bir numunenin soğurma tayfı farklı sıcaklıklar için ölçülmüstür. Numunelerin farklı sıcaklıklar için elde edilen soğurma tayflarının karelerinin ekstrapolasyonları sonucunda, her bir numunedeki Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla olan değişimi bulunmuştur. 27°C-500°C sıcaklık aralığında borosilikat cam ortamındaki Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin ısıtılmasıyla yasak enerji aralığının külçe yarıiletkenlerdeki gibi doğrusal olarak küçüldüğü görülmüştür. Cam içindeki ortalama yarıçapları 3-5 nm arasında olan  $Zn_xCd_{1-x}$ Te nanokristallerinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimleri ~  $(-4,5).10^{-4} - (-5,1).10^{-4}$  eV/K hesaplanmıştır. Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin ve külçe  $Zn_xCd_{1-x}$ Te yarıiletkeninin yasak enerji aralıklarının sıcaklıkla olan değişimleri karşılaştırıldığında nanokristallerin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişiminin biraz daha büyük olmakla birlikte her ikisininde değişmin aynı mertebede olduğu olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, bu ölçeklerdeki bir  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristalinde ortaya çıkan kuvvetli kuantum kuşatma etkisinin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimine önemli bir katkı sağlamadığı anlaşılmıştır. Külçe Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te yarıiletkeninin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimine uyarcık Bohr yarıçapı (4,6 nm  $< a_B \le 6,5$  nm) altında gelen küçük katkının sorumlusunun nanokristallerdeki elektron-fonon etkileşmeleri olduğu anlaşılmıştır. Diğer tarafdan, 500°C sıcaklığa kadar birinci uyarcık tepesinin soğurma tayfında açık bir şekilde gözlemlenebilir olması ise nanokristallerdeki uyarcıkların (elektron-delik çiftlerinin) iyonizasyon enerjisinin 66 meV'den büyük olduğunu göstermiştir. Külçe CdTe yarıiletkeninde bir uyarcığı iyonize edebilmek için gereken enerjisinin ~ 12 meV olduğu düşünülürse, nanoölçekte iyonizasyonun en az ~ 5,5 kat arttığı söylenebilecektir.

"CdTe nanokristallerinin cam içinde üretilmesi, elektronik, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılması" konulu bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- 1000°C'de 15 dakika eritilen ve açık hava atmosferinde 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2-126 saat arası ısıl işlem gören RG850 Schott camlarda ortalama yarıçapları ~ 3-5 nm arasında değişen Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristalleri üretilir.
- Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te bileşimli nanokristallerin çinko mol oranının (x) soğurma ve Raman ölçümleri dikkate alınarak ~ 0,13-0,44 arasında değer alabileceği hesaplanmıştır. Kadmiyuma göre düşük çinko mol oranına sahip bu nanokristaller *saf olmayan* CdTe nanokristalleri olarak da adlandırılabilir.

- Ticari olarak, uzun dalga boylarını geçirmek ve kısa dalgaboylarını kesmek amacıyla kullanılan RG850 Schott cam (long-pass filter) içinde büyütülen ~ 3 nm ortalama yarıçaplı  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nanokristalleri sergiledikleri kuvvetli kuantum kuşatma etkisi ile camın soğurma kıyısı enerjisinin ~ 513 meV yüksek enerjiye (maviye) kaymasına neden olmuştur (Deneysel camın kalınlığı ~ 0,7 mm'dir).
- Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin birinci uyarcık tepesi argon-iyon lazer ile rezonant uyarılmış ve birinci uyarcık tepesi enerjisinde 0-2,7 meV arası azalma gözlemlenmiştir.
- Rezonant uyarılan Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinde en düşük enerjili elektronik geçişler nedeniyle ortaya çıkan kırılma indisi değişimi yasak enerji aralığı civarında en fazla
   ~ 10<sup>-5</sup> ölçülmüştür.
- Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin elektronik nedenli (1s1sal olmayan) soğurma ve kırılma indisi değişimlerini yöneten en önemli doğrusal olmayan optik mekanizmalar seviyelerin dolması ve kuantum kuşatma Franz-Keldysh etkisidir.
- Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristalleri ve borosilikat cam ortam arayüzünde ortaya çıkan yüzey tuzakları nanokristallerin ışımalarında etkin rol oynamıştır. Nanokristallerin yüzey tuzaklarından kaynaklanan ışıma tepesi ve birinci uyarcık soğurma tepesi arasındaki enerji farkı (Stokes kayması) 80-240 meV arasındadır.
- Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanokristallerinin yasak enerji aralığının oda sıcaklığı üzerinde (27°C) sıcaklıkla değişim katsayısı, yani  $(\partial E_g / \partial T)_P \sim -(5\pm0,3).10^{-4} \text{ eV/K'dir.}$

#### KAYNAKLAR

Abdullah, A.H. ve Sherman, W.F. (1997), "Kramers-Kronig Type Analysis of Short Spectral Range Reflection Spectra", Vibrational Spectroscopy, 13:133-142.

Adachi, S. (2004), Handbook on Physical Properties of Semiconductors: Volume III, Kluwer Academic Publishers, Boston.

Alcalde, A.M., Ribeiro, A.A., Dantas, N.O., Mendes Jr. D.R., Marques, G.E. ve Giner, C.T. (2006), "Optical Phonons and Raman Scattering in Ternary II-VI Spheroidal Nanocrystals Embedded in A Glass Matrix", Journal of Non-Crystalline Solids, 352:3618-3623.

Alivisatos, A.P., Harris, A.L., Levinos, N.J., Steigerwald, M.L. ve Brus, L.E. (1988), "Electronic States of Semiconductor Clusters: Homogeneous and Inhomogeneous Broadening of The Optical Spectrum", Journal of Chemical Physics, 89(7):4001-4011.

Alivisatos, A.P., Harris, T.D., Carroll, P.J., Steigerwald, M.L. ve Brus, L.E. (1989), "Electron-Vibration Coupling in Semiconductor Clusters Studied by Resonance Raman Spectroscopy", Journal of Chemical Physics, 90(7):3463-3468.

Allahverdi, Ç., Yükselici, M.H., Turan, R. ve Seyhan, A. (2004), "Photoluminescence Spectroscopy in The Study of Growth of  $CdS_xSe_{1-x}$  Nanocrystals in Glass", Semiconductor Science and Technology, 19:1005-1009.

Apte, S.K., Kale, B.B., Sonawane, R.S., Naik, S.D., Bodhale, S.S. ve Das, B.K. (2006), "Homogeneous Growth of CdS/CdSSe Nanoparticles in Glass Matrix", Materials Letters, 60:499-503.

Artemyev, M.V. ve Woggon, U. (2000), "Quantum Dots in Photonic Dots", Applied Physics Letters, 76(11):1353-1355.

Aşıkoğlu, A. (2007), Sıvı Benzen Titreşim Kiplerinin Optik Bileşenler Kullanılarak Geliştirilen Raman Spektroskopisi Deney Düzeneği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Azhniuk, Y.M., Milekhin, A.G., Gomonnai, A.V., Lopushansky, V.V., Turok, I.I., Yukhymchuk, V.O. ve Zahn, D.R.T. (2004), "Incorporation of Zinc into  $CdS_{1-x}Se_x$  Nanocrystals in Glass Matrix Studied by Optical Spectroscopies", Physica Status Solidi (A), 201(7):1578-1587.

Baleva, M., Georgiev, T. ve Lashkarev, G. (1990), "On The Temperature Dependence of The Energy Gap in PbSe and PbTe", Journal of Physics: Condensed Matter, 1:2935-2940.

Banfi, G., Degiorgio, V. ve Speit, B. (1993), "Neutron Scattering Investigation of The Structure of Semiconductor-Doped Glasses", Journal of Applied Physics, 74(11):6925-6935.

Banfi, G.P., Degiorgio, V., Ghigliazza, M., Tan, H.M. ve Tomaselli, A. (1994), "Two-Photon Absorption in Semiconductor Nanocrystals", Physical Review B, 50(8):5699-5702

Banfi, G., Degiorgio, V. ve Ricard, D. (1998), "Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals", Advances in Physics, 47(3):447-510.

Banyai, L., Hu, Y.Z., Lindberg, M. ve Koch, S.W. (1988), "Third-Order Optical Nonlinearities in Semiconductor Microstructures", Physical Review B, 38(12):8142-8153.

Banyai, L., Gilliot, P., Hu, Y.Z. ve Koch, S.W. (1992), "Surface Polarization Instabilities of Electron –Hole Pairs in Semiconductor Quantum Dots", Physical Review B, 45(24):14136-14142.

Barbosa, L.C., Reynoso, V.C.S., de Paula, A.M., de Oliveira, C.R.M., Alves, O.L., Craievich, A.F., Marotti, R.E., Cruz, C.H.B. ve Cesar, C.L. (1997), "CdTe Quantum Dots by Melt Heat Treatment in Borosilicate Glasses", Journal of Non Crystalline Solids, 219:205-211.

Bawendi, M.G., Wilson, W.L., Rothberg, L., Carroll, P.J., Jedju, T.M., Steigerwald, M.L. ve Brus, L.E. (1990), "Electronic Structure and Photoexcited-Carrier Dynamics in Nanometer-Size CdSe Clusters", Physical Review Letters, 65(13):1623-1626.

Bawendi, M.G., Carroll, P.J., Wilson, W.L. ve Brus, L.E. (1992), "Luminescence Properties of CdSe Quantum Crystallites: Resonance between Interior and Surface Localized States", Journal of Chemical Physics, 96(2):946-954.

Bindra, K.S., Oak, S.M. ve Rustagi, K.C. (1998), "Optical Nonlinearities in Semiconductor-Doped Glasses near and below The Band Edge", Pure Applied Optics, 7:345-349.

Bodnar, I.V., Gurin, V.S., Molochko, A.P. ve Solovei, N.P. (2004), "Preparation and Properties of Silicate Glasses Containing  $CdSe_xTe_{1-x}$  Nanoparticles", Inorganic Materials, 40(2):115-121.

Borovitskaya, E. ve Shur, M.S. (2002), Quantum Dots, World Scientific, New Jersey.

Borrelli, N.F., Hall, D.W., Holland, H.J. ve Smith, D.W. (1987), "Quantum Confinement Effects of Semiconducting Microcrystallites in Glass", Journal of Applied Physics, 61(12):5399-5409.

Brus, L.E. (1983), "A Simple Model for The Ionization Potential, Electron Affinity, and Aqueous Redox Potentials of Small Semiconductor Crystallites", 79(11):5566-5571.

Brus, L.E. (1984), "Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of The Lowest Excited Electronic State", Journal of Chemical Physics, 80(9):4403-4409.

Brus, L. (1986), "Zero-Dimensional "Excitons" in Semiconductor Clusters", Journal of Quantum Electronics, 22(9):1909-1914.

Bruzzoni, P., Carranza, R.M., Lacoste, J.R.C. ve Crespo, E.A. (2002), "Kramers-Kronig Transforms Calculation with A Fast Convolution Algorithm", Electrochimica Acta, 48:341-347.

Burkitbaev, S., Bertolotti, M., Fazio, E., Ferrari, A., Liakhou, G. ve Sibilia C. (1992), "Luminescence Kinetics of Semiconductor Doped Glasses in The Long Time Region", Journal of Applied Physics, 71(2):942-945.

Camassel, J. ve Auvergne, D. (1975), "Temperature Dependence of The Fundamental Edge of Germanium and Zinc-Blende-Type Semiconductors", Physical Review B, 12(8):3258-3267.

Chamarro, M. Gourdon, C., Lavallard, P., Lublinskaya, O. ve Ekimov, A.I. (1996), "Enhancement of Electron-Hole Exchange Interaction in CdSe Nanocrystals: A Quantum Confinement Effect", Physical Review B, 53(3):1336-1342.

Chang, K. ve Xia, J.B. (1998), "The Effects of Electric Field on The Electronic Structure of A Semiconductor Quantum Dot", Journal of Applied Physics, 84(3):1454-1459.

Chapra, S.C. ve Canale, R.P. (2002), Numerical Methods for Engineers, McGraw-Hill Companies, New York.

Conde, J.P. ve Bhattacharjee, A.K. (1999), "Electronic Structure of CdTe Nanocrystals: A Tight-Binding Study", Solid State Communications, 110:259-264.

Cotter, D., Burt, M.G., ve Manning, R.J. (1992), "Below-Band-Gap Third-Order Optical Nonlinearity of Nanometer-Size Semiconductor Crystallites", Physical Review Letters, 68(8):1200-1203.

Dai, Q., Song, Y., Li, D., Chen, H., Kan, S., Zou, B., Wang, Y., Deng, Y., Hou, Y., Yu, S, Chen, L., Liu, B., ve Zou, G. (2007), "Temperature Dependence of Band Gap in CdSe Nanocrystals", Chemical Physics Letters, 439:65-68.

D'Amore, F., Pietralunga, S.M., Lorusso, P., Martinelli, M., Zappettini, A., Bo, E.D., Tassone, F., Tognini, P. ve Travagnin, M. (2004), "Nonlinear Optical Characterisation of CdS and PbS Quantum Dots Dispersed in A Glass Matrix", Physica Status Solidi (C), 1(4):1001-1004.

Daneshvar, K., Kang, K. ve Tsu, R. (2005), "Three-Dimensional Quantum Dot Array", Microelectronics Journal, 36, 250-252.

Davies, J.H. (1998), The Physics of Low-Dimensional Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge.

Delin A. (1999), "Relation Between Broadening and Kramers-Kronig Transformation of Calculated Optical Spectra", Optics Communications, 167:105-109.

Efros, Al.L. ve Efros, A.L. (1982), "Interband Light Absorption in Semiconductor Sphere", Semiconductors, 16:1209-1214.

Ekimov, A.I. ve Onushchenko, A.A. (1982), "Quantum-Size Effect in Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals", Semiconductors, 16:1215-1219.

Ekimov, A.I., Efros, A.L. ve Onushchenko, A.A. (1985), "Quantum-Size Effect in Semiconductor Microcrystals", Solid State Communications, 56(11):921-924.

Esch, V., Fluegel, B., Khitrova, G., Gibbs, H.M., Jiajin, X., Kang, K., Koch, S.W., Liu, L.C., Risbud, S.H. ve Peyghambarian, N. (1990), "State Filling, Coulomb, and Trapping Effects in The Optical Nonlinearity of CdTe Quantum Dots in Glass", Physical Review B, 42(12):7450-7453.

Fan, H.Y. (1951), "Temperature Dependence of The Energy Gap in Semiconductors", Physical Review, 82(6):900-905.

Firth, A.V. ve Hamilton, D.J.C. (1999), "Optical Properties of CdSe Nanocrystals in A Polymer Matrix", Applied Physics Letters, 75(20):3120-3122.

Fonthal, G., Mejía, L.T., Hurtado, J.I.M., Calderón, H.A. ve Alvarez, J.G.M. (2000), "Temperature Dependence of The Band Gap Energy of Crystalline CdTe", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61:579-583.

Fox, M. (2001), Optical Properties of Solids, Oxford University Press, Oxford.

Fragnito, H.L., Rios, J.M.M., Duarte, A.S., Palange, E., Neto, J.A.M., Cesar, C.L., Barbosa, L.C., Alves, O.L. ve Cruz, C.H.B. (1993), "Non-Linear Optical Properties and Femtosecond Dynamics of CdTe Quantum Dots", Journal of Physics: Condensed Matter, 5:A179-A180.

Freire, P.T.C., Silva, M.A.A., Reynoso, V.C.S., Vaz, A.R. ve Lemos, V. (1997), "Pressure Raman Scattering of CdTe Quantum Dots", 55(11):6743-6746.

Fuyu, Y., ve Parker, J.M. (1988), "Quantum Size Effects in Heat Treated, Cd(S,Se) Doped Glasses", Materials Letters, 6(7):233-237.

Gao, M., Lesser, C., Kirstein, S., Möhwald, H., Rogach, A.L. ve Weller, H. (2000), "Electroluminescence of Different Colors from Polycation/CdTe Nanocrystal Self-Assembled Films", Journal of Applied Physics, 87(5):2297-2302. Gaponenko, S.V., Woggon, U., Saleh, M., Langbein, W., Uhrig, A., Müller, M. ve Klingshirn, C. (1993), "Nonlinear-Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots and Their Correlation with The Precipitation Stage", Journal of Optical Society American B, 10(10):1947-1954.

Gaponenko, S.V. (1998), Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, Cambridge University Press, Cambridge.

Garmire, E. (2000), "Resonant Optical Nonlinearities in Semiconductors", IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, 6(6):1094-1110.

Ghanassi, M., Klein, M.C.S., Hache, F., Ekimov, A.I., Ricard, D. ve Flytzanis, C. (1993), "Time-Resolved Measurements of Carrier Recombination in Experimental Semiconductor-Doped Glasses: Confirmation of The Role of Auger Recombination", Applied Physics Letters, 62(1):78-80.

Gilliland, S., González, J., Güder, H.S., Segura, A., Mora, I. ve Muñoz, V. (2003), "Pressure and Temperature Dependence of The Band-Gap in CdTe", Physica Status Solidi (B), 235(2):441-445.

Giorgi, M.D., Tarì, D., Manna, L., Krahne, R. ve Cingolani, R. (2005), "Optical Properties of Colloidal Nanocrystal Spheres and Tetrapods", Microelectronics Journal, 36:552-554.

Gogolin, O., Mshvelidze, G., Schmidt, M., Tsitsishvili, E., Bakradze, O., Hepting, A. ve Klingshirn, C. (2003), "Spectroscopically Detected, Size-Dependent Temperature Effects in I-VII Compound Nanocrystals: Phase Transitions and Shift of The Exciton Peak Energies", Journal of Luminescence, 102(103):451-454.

Gomonnai, A.V., Azhniuk, Y.M., Yukhymchuk, V.O., Kranjčec, M. ve Lopushansky, V.V. (2003), "Confinement-, Surface- and Disorder-Related Effects in The Resonant Raman Spectra of Nanometric  $CdS_{1-x}Se_x$  Crystals", Physica Status Solidi (B), 239(2):490-499.

Grahn, H.T. (1999), Introduction to Semiconductor Physics, World Scientific, Singapore.

Guerreiro, P.T., Ten, S., Borelli, N.F., Butty, J., Jabbour, G.E. ve Peyghambarian, N. (1997), "PbS Quantum-Dot Doped Glasses as Saturable Absorbers for Mode Locking of A Cr:Forsterite Laser", Applied Physics Letters, 71(12):1595-1597.

Gupta, G., Rath, S., Abbi, S.C. ve Jain, F.C. (2003), "Temperature Dependence of The Fundemental Band Gap Parameters in Cadmium-Rich  $Zn_xCd_{1-x}Se$  Using Photoluminescence Spectroscopy", Pramana Journal of Physics, 61(4):729-737.

Hache, F., Ricard, D. ve Flytzanis, C. (1989), "Quantum-Confined Stark Effect in Very Small Semiconductor Crystallites", Applied Physics Letters, 55(15):1504-1506.

Hache, F., Klein, M.C., Ricard, D. ve Flytzanis, C. (1991), "Photoluminescence Study of Schott Commercial and Experimental CdSSe-Doped Glasses: Observation of Surface States", Journal of Optical Society American B, 8(9):1802-1806.

Harrison, P. (2005), Quantum Wells, Wires and Dots, John Wiley&Sons, Chichester.

Haselhoff, M. ve Weber, H.J. (1998), "Nanocrystal Growth in Alkali Halides Observed by Exciton Spectroscopy", Physical Review B, 58(8):5052-5061.

Haug, H. ve Koch, S.W. (1990), "Quantum Theory of The Optical and Electronic Properties of Semiconductors", World Scientific, Singapore.

Heniti, S.A. ve Hajry, A.A. (2005), "Lattice Thermal Expansion of  $CdTe_{0.9}Se_{0.1}$  Solid Solution", Journal of Alloys and Compounds, 387:5-7.

Henneberger, F., Puls, J., Spiegelberg, C., Schülzgen, A., Rossman, H., Jungnickel, V. ve Ekimov, A.I. (1991), "Optical and Electro-Optical Properties of II-VI Quantum Dots", Semiconductor Science and Technology, 6:A41-A50.

Henry, C.H. ve Nassau, K. (1970), "Lifetimes of Bound Excitons in CdS", Physical Review B, 1(4):1628-1634.

Herron, N., Wang, Y. ve Eckert, H. (1990), "Synthesis and Characterization of Surface-Capped, Size-Quantized CdS Clusters. Chemical Control of Cluster Size", Journal of American Chemical Society, 112:1322-1326.

Herz, K., Kümmel, T., Bacher, G., Forchel, A., Jobst, B., Hommel, D. ve Landwehr, G. (1997), "Biexcitons in Low-Dimensional CdZnSe/ZnSe Structures", Physica Status Solidi (A), 164:205-208.

Hlídek, P., Bok, J., Franc, J. ve Grill, R. (2001), "Refractive Index of CdTe: Spectral and Temperature Dependence", Journal of Applied Physics, 90(3):1672-1674.

Hu, Y.Z., Koch, S.W., Lindberg, M., Peyghambarian, N., Pollock, E.L. ve Abraham, F.F. (1990), "Biexcitons in Semiconductor Quantum Dots", Physical Review Letters, 64(15):1805-1807.

Hwang, Y.N., Shin, S., Park, H.L., Park, S.H., Kim, U., Jeong, H.S., Shin, E.J. ve Kim, D. (1996), "Effect of Lattice Contraction on The Raman Shifts of CdSe Quantum Dots in Glass Matrices", Physical Review B, 54(21):15120-15124.

Hwang, Y., Um, Y., Kim, H., Jeen, G. ve Park, H. (1999), "Temperature Dependence of The Absorption Edge of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Crystals", Journal of The Korean Physical Society, 34(4):405-408.

Jacak, L., Hawrylak, P. ve Wójs, A. (1998), Quantum Dots, Springer, Berlin.

Jain, R.K. ve Lind, R.C. (1983), "Degenerate Four-Wave Mixing in Semiconductor-Doped Glasses", Journal of The Optical Society of America, 73(5):647-653.

Jose, R., Biju, V., Yamaoka, Y., Nagase, T., Makita, Y., Shinohara, Y., Baba, Y. ve Ishikawa, M. (2004), "Synthesis of CdTe Quantum Dots Using A Heterogeneous Process at Low Temperature and Their Optical and Structural Properties", Applied Physics A, 79:1833-1838.

Joshi, A., Narsingi, K.Y. ve Manasreh, M.O. (2006), "Temperature Dependence of The Band Gap of Colloidal CdSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals Embedded into an Ultraviolet Curable Resin", Apllied Physics Letters, 89:131907(1)- 131907(3).

Junior, D.R.M., Qu, F., Alcalde, A.M. ve Dantas, N.O. (2003), "Photoluminescence and Optical Absorption in  $CdS_xSe_{1-x}$  Nanocrystals", Microelectronics Journal, 34:643-645.

Kang, K.I., McGinnis, B.P., Sandalphon, Hu, Y.Z., Koch, S.W. ve Peyghambarian, N. (1992), "Confinement-Induced Valence-Band Mixing in CdS Quantum Dots Observed by Two-Photon Spectroscopy", Physical Review B, 45(7):3465-3468.

Kang, K., Kepner, A.D., Hu, Y.Z., Koch, S.W., Peyghambarian, N., Li, C.Y., Takada, T., Kao, Y. ve Mackenzie, J.D. (1994), "Room Temperature Spectral Hole Burning and Elimination of Photodarkening in Sol-Gel Derived CdS Quantum Dots", Applied Physics Letters, 64(12):1487-1489.

Katari, J.E.B., Colin, V.L. ve Alivisatos, A.P. (1994), "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of The Nanocrystal Surface", Journal of Physical Chemistry, 98:4109-4117.

Kayanuma, Y. (1986), "Wannier Exciton in Microcrystals", Solid State Communications, 59(6):405-408.

Kayanuma, Y. (1988), "Quantum-Size Effects of Interacting Electrons and Holes in Semiconductor Microcrystals with Spherical Shape", Physical Review B, 38(14):9797-9805.

Kawaguchi, K., Ekawa, M., Kuramata, A., Akiyama, T., Ebe, H., Sugawara, M. ve Arakawa, Y. (2004), "Fabrication of InAs Quantum Dots on InP(100) by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy for 1,55 µm Optical Device Applications", Applied Physics Letters, 85(19):4331-4333.

Kawazoe, T. ve Masumoto, Y. (1996), "Luminescence Hole Burning and Quantum Size Effect of Charged Excitons in CuCl Quantum Dots", Physical Review Letters, 77(24):4942-4945.

Kiang, L.L. (1976), "Study on The Optical Properties of Semiconductors by Kramers-Kronig Transformation", Chinese Journal of Physics, 14(2):93-100.

Kim, S., Fisher, B., Eisler, H.J. ve Bawendi, M. (2003), "Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe (Core/Shell) and CdSe/ZnTe (Core/Shell) Heterostructures", Journal of The American Chemical Society, 125:11466-11467.

Klein, M.C., Hache, F., Ricard, D. ve Flytzanis, C. (1990), "Size Dependence of Electron-Phonon Coupling in Semiconductor Nanospheres: The Case of CdSe", Physical Review B, 42(17):11123-11132.

Klein, M.C.S., Piveteau, L., Ghanassi, M. ve Ricard D. (1995), "The Size Dependence of The Resonant Kerr Nonlinearity of Cd(S,Se)-Doped Glasses Revisted", Applied Physics Letters, 67(5):579-581.

Kulish, N.R., Kunets, V.P. ve Lisitsa, M.P. (1997), "Determination of Semiconductor Quantum Dot Parameters by Optical Methods", Superlattices and Microstructures, 22(3):341-351.

Kunets, V.P., Kulish, N.R., Kunets, V.P., Lisitsa, M.P. ve Malysh, N.I. (2002), "Temperature Dependence of The Optical Energy Gap for The  $CdS_xSe_{1-x}$  Quantum Dots", Semiconductors, 36(2):219-223.

Kobayashi, J.T., Kobayashi, N.P., Zhang, X., Dapkus, P.D. ve Rich, D.H. (1998), "Structural and Optical Emission Characteristics of InGaN Thin Layers and The Implications for Growing High-Quality Quantum Wells by MOCVD", Journal of Crystal Growth, 195:252-257.

Kolesnikov, N.N., Kveder, V.V., James, R.B., Borisenko, D.N. ve Kulakov, M.P. (2004), "Growth of CdTe Nanocrystals by Vapor Deposition Method", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 527:73-75.

Kolobkova, E.V., Lipovskii, A.A., Melekhin, V.G. ve Petrikov, V.D. (2005), "Investigation into The Growth Kinetics of CdTe Nanocrystals in Germanophosphate Glasses by Optical Spectroscopy", Glass Physics and Chemistry, 31(6):713-720.

Lee, J., Sundar, V.C., Heine, J.R., Bawendi, M.G. ve Jensen, K.F. (2000), "Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites", Advanced Materials, 12(15):1102-1105.

Levy, R., Mager, L., Gilliot, P. ve Hönerlage, B. (1991), "Biexciton Luminescence in CuCl Microcrystallites", Physical Review B, 44(20):11286-11292.

Li, C. ve Murase, N. (2004), "Synthesis of Highly Luminescent Glasses Incorporating CdTe Nanocrystals through Sol-Gel Processing", 20(1):1-4.

Li, C.L., Ando, M. ve Murase, N. (2004), "Preparation and Characterization of Glass Embedding Photoluminescent CdTe Nanocrystals", Journal of Non-Crystalline Solids, 342:32-38.

Li, J., Li, G.H., Xia, J.B., Zhang, J.B., Lin, Y. ve Xiao, X.R. (2001), "Optical Spectra of CdSe Nanocrystals under Hydrostatic Pressure", Journal of Physics: Condensed Matter, 13:2033-2043.

Lifshitz, I.M. ve Slyozov, V.V. (1961), "Kinetics of Diffusive Decay of Supersaturated Solid Solutions", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 28:35-46.

Lippens, P.E. ve Lannoo, M. (1990), "Comparison between Calculated and Experimental Values of The Lowest Excited Electronic State of Small CdSe Crystallites", Physical Review B, 41(9):6079-6081.

Liptay, T.J. ve Ram, R.J. (2006), "Temperature Dependence of The Exciton Transition in Semiconductor Quantum Dots", Applied Physics Letters, 89:223132(1)-223132(3).

Lipovskii, A.A., Kolobkova, E.V. ve Petrikov, V.D. (1998), "Formation of II-VI Nanocrystals in A Novel Phosphate Glass", Journal of Crystal Growth, 184(185):365-369.

Liu, L. C. ve Risbud, S.H. (1990), "Quantum Dot Size-Distribution Analysis and Precipitation Stages in Semiconductor Doped Glasses", Journal of Applied Physics, 68(1):28-32.

Liu, Y., Reynoso, V.C.S., Barbosa, L.C., Rojas, R.F.C., Fragnito, H.L., Cesar, C.L. ve Alves, O.L. (1995), "Trap Elimination in CdTe Quantum Dots in Glasses", Journal of Materials Science Letters, 14:635-639.

Liu, Y., Reynoso, V.C.S., Barbosa, L.C., Cruz, C.H.B., Cesar, C.L., Fragnito, H.L. ve Alves, O.L. (1996a), "Improvement of Size Dispersion in CdTe Quantum Dots in Glass by Using Double Annealing Process", Journal of Materials Science Letters, 15:142-144.

Liu, Y., Reynoso, V.C.S., Rojas, R.F.C., Cruz, C.H.B., Cesar, C.L., Fragnito, H.L., Alves, O.L. ve Barbosa, L.C. (1996b), "Laser Induced Darkening in CdTe Quantum Dots without Traps", Journal of Materials Science Letters, 15:892-894.

Lu, S., Jia, R., Jiang, D. ve Li, S. (2003), "Lasing of CdSSe Quantum Dots in Glass Spherical Microcavity", Physica E, 17:453-455.

Madelung, O., Schulz, M. ve Weiss, H. (1982), Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Volume 17, Springer-Verlag, Berlin.

Madelung, O. (2004), Semiconductors: Data Handbook, Springer-Verlag, Berlin.

Masumoto, Y., Okamoto, S. ve Katayanagi, S. (1994), "Biexciton Binding Energy in CuCl Quantum Dots", Physical Review B, 50(24):18658-18661.

Masumoto, Y. ve Sonobe, K. (1997), "Size-Dependent Energy Levels of CdTe Quantum Dots", 56(15):9734-9737.

Masumoto, Y. ve Takagahara, T. (2002), Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications, Springer, Berlin.

Mathew, X. ve Enriquez, J.P. (2000), "Temperature Dependence of The Optical Transitions in CdTe Thin Film-Investigation with Photoresponce Spectra", Solar Energy Materials and Solar Cells, 63:347-354.

Mathew, X. (2002), "Band Gap of CdTe Thin Films-The Dependence on Temperature", Journal of Materials Science Letters, 21:529-531.

Mathieu, H., Richard, T., Allègre, J., Lefebvre, P. ve Arnaud, G. (1995), "Quantum Confinement Effects of CdS Nanocrystals in A Sodium Borosilicate Glass Prepared by The Sol-Gel Process", Journal of Applied Physics, 77(1):287-293.

Mei, G., Carpenter, S. ve Persans, P.D. (1991), "Steady-State Photomodulation Mechanisms in  $CdS_xSe_{1-x}$  Doped Glass", Solid State Communications, 80(8):557-561.

Mei, G. (1992), "A Photoluminescence Study of  $CdS_xSe_{1-x}$  Semiconductor Quantum Dots", Journal of Physics: Condensed Matter, 4:7521-7528.

Menezes, F.D., Brasil, A.G., Moreira, W.L., Barbosa, L.C., Cesar, C.L., Ferreira, R.C., Farias P.M.A. ve Santos, B.S. (2005), "CdTe/CdS Core Shell Quantum Dots for Photonic Applications", Microelectronics Journal, 36:989-991.

Mohanta, D. ve Choudhury, A. (2006), "Measurement of Third Order Susceptibility by Nonresonant Nondegenerate Four Wave Mixing in Polymer Embedded Cadmium Sulfide Quantum Dot Systems", Optical Materials,

Moniatte, J., Gilliot, P., Valenta, J. ve Ekimov, A.I. (1998), "Exciton Dephasing Time in CuBr Quantum Dots", Optical Materials, 9:516-519.

Moseley, A.J., Thompson, J., Kightley, P., Wallis, R.H. ve Stirland, D.J. (1991), "CODE:A Novel Single Step MOVPE Technique for The Fabrication of Low-Dimensional Devices, Quantum Wires and Quantum Dots", Journal of Crystal Growth, 108:203-218.

Munn, R.W. ve Ironside, C.N. (1993), Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials, Chapman&Hall, London.

Murray, C.B., Norris, D.J. ve Bawendi, M.G. (1993), "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE(E=S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites", Journal of American Chemical Society, 115:8706-8715.

Nair, S.V., Sinha, S. ve Rustagi, K.C. (1987), "Quantum Size Effects in Spherical Semiconductor Microcrystals", 35(8):4098-4101.

Nakamura, K., Shimizu, A., Fujii, K., Koshiba, M. ve Hayata, K. (1992), "Numerical Analysis of The Absorption and The Refractive Index Change in Arbitrary Semiconductor Quantum-Well Structures", IEEE Journal of Quantum Electronics, 28(7):1670-1677.

Nanda, K.K., Kruis, F.E., Fissan, H. ve Behera, S.N. (2004), "Effective Mass Approximation for Two Extreme Semiconductors: Band Gap of PbS and CuBr Nanoparticles", Journal of Applied Physics, 95(9):5035-5041.

Nasu, H., Tanaka, A., Kamada, K. ve Hashimoto, T. (2005), "Influence of Matrix on Third Order Optical Nonlinearity for Semiconductor Nanocrystals Embedded in Glass Thin Films Prepared by Rf-Sputtering", Journal of Non-Crystalline Solids, 351:893-899.

Němec, P. ve Malý, P. (2000), "Temperature Study of Trap-Related Photoluminescence Decay in  $CdS_xSe_{1-x}$  Nanocrystals in Glass", Journal of Applied Physics, 87(7):3342-3348.

Neto, J.A.M., Barbosa, L.C., Cesar, C.L., Alves, O.L. ve Galembeck, F. (1991), "Quantum Size Effects on  $CdTe_xS_{1-x}$  Semiconductor-Doped Glass", Applied Physics Letters, 59(21):2715-2717.

Nomura, S. ve Kobayashi, T. (1992), "Exciton-LO-Phonon Couplings in Spherical Semiconductor Microcrystallites", Physical Review B, 45(3):1305-1316.

Norris, D.J., Sacra, A., Murray, C.B. ve Bawendi, M.G. (1994), "Measurement of The Size Dependent Hole Spectrum in CdSe Quantum Dots", Physical Review Letters, 72(16):2612-2615.

Ochoa, O.R., Colajacomo, C., Witkowski III, E.J., Simmons, J.H. ve Potter, B.G. (1996), "Quantum Confinement Effects on The Photoluminescence Spectra of CdTe Nanocrystallites", 98(8):717-721.

Ochoa, O.R., Witkowski III, E.J., Colajacomo, C., Simmons, J.H. ve Potter, B.G. (1997), "Raman Characterization of CdTe Nanocrystallites Embedded in A Glass Matrix", Journal of Materials Science Letters, 16:613-616.

O'Donnell, K.P., ve Chen, X. (1991), "Temperature Dependence of Semiconductor Band Gaps", Applied Physics Letters, 58(25):2924-2926.

Ohtsuka, S., Koyama, T., Tsunetomo, K., Nagata, H. ve Tanaka, S. (1992), "Nonlinear Optical Property of CdTe Microcrystallites Doped Glasses Fabricated by Laser Evaporation Method", Applied Physics Letters, 61(25):2953-2954.

Okamoto, S. ve Masumoto, Y. (1997), "Correlation between Cu<sup>+</sup>-Ion Instability and Persistent Spectral Hole-Burning Phenomena of CuCl Nanocrystals", Physical Review B, 56(24):15729-15733.

Okuno, T., Lipovskii, A.A., Ogawa, T., Amagai, I. ve Masumoto, Y. (2000), "Strong Confinement of PbSe and PbS Quantum Dots", Journal of Luminescence, 87(89):491-493.

Olbright, G.R. ve Peyghambarian, N. (1986), "Interferometric Measurement of The Nonlinear Index of Refraction,  $n_2$ , of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Doped Glasses", Applied Physics Letters, 48(18):1184-1186.

Oliveira, C.R.M., Paula, A.M., Filho, F.O.P., Neto, J.A.M., Barbosa, L.C., Alves, O.L., Menezes, E.A., Rios, J.M.M., Fragnito, H.L., Cruz, C.H.B. ve Cesar, C.L. (1995), "Probing of The Quantum Dot Size Distribution in CdTe-Doped Glasses by Photoluminescence Excitation Spectroscopy", Applied Physics Letters, 66(4):439-441.

Olkhovets, A., Hsu, R.C., Lipovskii, A., Wise, F.W. (1998), "Size-Dependent Temperature Variation of The Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots", Physical Review Letters, 81(16):3539-3542.

Ortner, G., Schwab, M., Bayer, M., Pässler, R., Fafard, S., Wasilewski, Z., Hawrylak, P. ve Forchel, A. (2005), "Temperature Dependence of The Excitonic Band Gap in  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  Self-Assembled Quantum Dots", Physical Review B, 72:085328(1)-085328(7).

Osugi, J., Shimizu, K., Nakamura, T. ve Onodera, A. (1966), "Electrical Conductivity of Cadmium Sulfide under High Pressure and High Temperature", The Review of Physical Chemistry of Japan, 36(2):74-80.

Padilha, L.A., Neves, A.A.R., Cesar, C.L., Barbosa, L.C. ve Cruz, C.H.B. (2004), "Recombination Processes in CdTe Quantum-Dot-Doped Glasses", Applied Physics Letters, 85(15):3256-3258.

Padilha, L.A., Neves, A.A.R., Rodriguez, E., Cesar, C.L., Barbosa, L.C. ve Cruz, C.H.B. (2005a), "Ultrafast Optical Switching with CdTe Nanocrystals in A Glass Matrix", Applied Physics Letters, 86:161111(1)-161111(3).

Padilha, L.A., Cesar, C.L., Barbosa, L.C. ve Cruz, C.H.B. (2005b), "CdTe Quantum-Dot Doped Glass for 1Tbit/s All-Optical-Switching", Quantum Electronics and Laser Science Conference.

Padilha, L.A., Fu, J., Hagan, D.J. ve Stryland, E.W.V., Cesar, C.L., Barbosa, L.C. ve Cruz, H.B. (2005c), "Two-Photon Absorption in CdTe Quantum Dots", Optics Express, 13(17):6460-6467.

Paula, A.M., Barbosa, L.C., Cruz, C.H.B., Alves, O.L., Sanjurjo, J.A. ve Cesar, C.L. (1996), "Size Effects on The Phonon Spectra of Quantum Dots in CdTe-Doped Glasses", Applied Physics Letters, 69(3):357-359.

Paula, A.M., Barbosa, L.C., Cruz, C.H.B., Alves, O.L., Sanjurjo, J.A. ve Cesar, C.L. (1998), "Quantum Confinement Effects on The Optical Phonons of CdTe Quantum Dots", Superlattices and Microstructures, 23(5):1103-1106.

Parvathy, N.N., Pajonk, G.M. ve Rao, A.V. (1997), "Synthesis of Various Size CdS Nanocrystals in Porous Silica Matrix and Their Spectral and Physical Properties", NanoStructured Materials, 8(7):929-943.

Pässler, R. (2001), "Temperature Dependence of Fundamental Band Gaps in Group IV, III-V, and II-VI Materials via A Two-Oscillator Model", Journal of Applied Physics, 89(11):6235-6240.

Persans, P.D., Yükselici, H., Lurio, L.B., Pant, J., Stapleton, M. ve Hayes, T.M. (1996), "Homogeneous Nucleation of CdS Nanocrystals in Glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 203:192-194.

Persans, P.D., Lurio, L.B., Pant, J., Yükselici, H., Lian, G. ve Hayes, T.M. (2000), "Combining X-Ray and Optical Spectroscopies in The Study of Dilute Semiconductor Nanoparticle Composites", Journal of Applied Physics, 87(8):3850-3857.

Persans, P.D., Lurio, L.B., Pant, J., Lian, G.D. ve Hayes, T.M. (2001), "Zn Incorporation in CdS Nanoparticles in Glass", Physical Review B, 63:115320(1)-115320(8).

Peyghambarian, N., Fluegel, B., Hulin, D., Migus, A., Joffre, M., Antonetti, A., Koch, S.W. ve Lindberg, M. (1989), "Femtosecond Optical Nonlinearities of CdSe Quantum Dots", IEEE Journal of Quantum Electronics, 25(12):2516-2522.

Peyghambarian, N., Koch, S.W. ve Mysyrowicz, A. (1993), Introduction to Semiconductor Optics, Prentice-Hall, New Jersey.

Potter, B.G. ve Simmons, J.H. (1988), "Quantum Size Effects in Optical Properties of CdS-Glass Composites", Physical Review B, 37(18):10838-10845.

Potter, B.G. ve Simmons, J.H. (1990), "Quantum-Confinement Effects in CdTe-Glass Composite Thin Films Produced Using Rf Magnetron Sputtering", Journal of Applied Physics, 68(3):1218-1224.

Potter, B.G. ve Simmons, J.H. (1991), "Quantum Confinement Effects at The L Point in CdTe", Physical Review B, 43(3):2234-2238.

Potter, B.G., Simmons, J.H., Kumar, P. ve Stanton, C.J. (1994), "Quantum-Size Effects on The Band Edge of CdTe Clusters in Glass", Journal of Applied Physics, 75(12):8039-8045.

Raffaelle, R.P., Castro, S.L., Hepp, A.F. ve Bailey, S.G. (2002), "Quantum Dot Solar Cells", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 10:433-439.

Rakovich, Y.P., Gerlach, M., Donegan, J.F., Gaponik, N. ve Rogach, A.L. (2005), "Three-Dimensional Photon Confinement in A Spherical Microcavity with CdTe Quantum Dots: Raman Spectroscopy", Physica E, 26:28-32.

Ramaniah, L.M. ve Nair, S.V. (1993), "Optical Absorption in Semiconductor Quantum Dots: A Tight-Binding Approach", Physical Review B, 47(12):7132-7139.

Ravindran, T.R., Arora, A.K., Balamurugan, B. ve Mehta, B.R. (1999), "Inhomogeneous Broadening in The Photoluminescence Spectrum of CdS Nanoparticles", NanoStructured Materials, 11(5):603-609.

Red'golo, M.L., Arellano, W.A., Barbosa, L.C., Cruz, C.H.B., Cesar, C.L. ve Paula, A.M. (1999), "Temperature Dependence of The Absorption Spectra in CdTe-Doped Glasses", Semiconductor Science and Technology, 14:58-63.

Reynoso, V.C.S., Liu, Y., Rojas, R.F.C., Aranha, N., Cesar, C.L., Barbosa, L.C. ve Alves, O.L. (1996), "The Influence of Semiconductor Concentration on The Size Dispersion of Quantum Dots in Glass", Journal of Materials Science Letters, 15:1037-1040.

Richard, T., Lefebvre, P., Mathieu, H. ve Allègre, J. (1996), "Effects of Finite Spin-Orbit Splitting on Optical Properties of Spherical Semiconductor Quantum Dots", Physical Review B, 53(11):7287-7298.

Rodden, W.S.O., Torres, C.M.S. ve Ironside, C.N. (1995), "Three-Dimensional Phonon Confinement in CdSe Microcrystallites in Glass", Semiconductor Science and Technology, 10:807-812.

Rodrigues, P.A.M., Tamulaitis, G., Yu, P.Y. ve Risbud, S.H. (1995), "Size Selective Photoluminescence Excitation Spectroscopy in CdSe Nanocrystals", Solid State Communications, 94(8):583-587.

Romestain, R. ve Fishman, G. (1994), "Excitonic Wave Function, Correlation Energy, Exchange Energy, and Oscillator Strength in a Cubic Quantum Dot", Physical Review B, 49(3):1774-1781.

Rossmann, H., Schülzgen, A., Henneberger, F. ve Müller, M. (1990), "", Physica Status Solidi (B), 159:287.

Roussignol, P., Ricard, D., Flytzanis, C. ve Neuroth, N. (1989), "Phonon Broadening and Spectral Hole Burning in Very Small Semiconductor Particles", Physical Review Letters, 62(3):312-315.

Roy, A. ve Sood, A.K. (1996), "Surface and Confined Optical Phonons in  $CdS_xSe_{1-x}$ Nanoparticles in a Glass Matrix", Physical Review B, 53(18):12127-12132.

Sanguinetti, S., Poliani, E., Bonfanyi, M., Guzzi, M., Grilli, E., Gurioli, M. ve Koguchi, N. (2006), "Electron-Phonon Interaction in Individual Strain-Free GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As Quantum Dots", Physical Review B, 73:125342(1)-125342(7).

Santhi, S., Berstein, E. ve Paille, F. (2006), "Temperature-Dependence of Trap Luminescence of CdS Doped Glasses", Journal of Luminescence, 117:101-112.

Scamarcio, G., Lugará, M. ve Manno, D. (1992), "Size-Dependent Lattice Contraction in  $CdS_{1-x}Se_x$  Nanocrystals Embedded in Glass Observed by Raman Scattering", 45(23):13792:13795.

Scamarcio, G., Spagnolo, V., Ventruti, G., Lugará, M. ve Righini, G.C. (1996), "Size Dependence of Electron-LO-Phonon Coupling in Semiconductor Nanocrystals", Physical Review B, 53(16):10489-10492.

Schmid, G. (2004), Nanoparticles, Wiley-VCH, Weinheim.

Sedrakian, D.M., Petrosyan, P.G., Grigoryan, L.N. ve Badalyan, V.D. (2007), "Investigation of The Temperature Coefficient of The Forbidden Band Energy of  $CdSe_{1-x}S_x$  Semiconductor Nanostructures", Journal of Contemporary Physics, 42(1):5-10.

Selvan, S.T., Bullen, C., Ashokkumar, M. ve Mulvaney, P. (2001), "Synthesis of Tunable, Highly Luminescent QD-Glasses Through Sol-Gel Processing", Advanced Materials, 13(12):985-988.

Sen, P. ve Andrews, J.T. (2001a), "Nonlinear Absorption in Semiconductor Quantum Dots", Solid State Communications, 120:195-200.

Sen, P.K. ve Andrews, J.T. (2001b), "Pump-Probe Absorption/Gain Spectroscopy of Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals", Superlattices and Microstructures, 29(4):287-299.

Seró, I.M., Zaera, R.T., González, J. ve Sanjosé, V.M. (2004), "MOCVD Growth of CdTe on Glass: Analysis of In Situ Post-Growth Annealing", Journal of Crystal Growth, 262:19-27.

Sheik-Bahae, M., Hagan, D.J. ve Stryland, E.W.V. (1991), "Dispersion of Bound Electronic Nonlinear Refraction in Solids", IEEE Journal of Quantum Electronics, 27(6):1296-1309.

Shen, Q., Abe, K., Shigenari, T. ve Toyoda, T. (2000), "Photoluminescence and Photoacoustic Investigations of The Photodarkening Effect in  $CdS_xSe_{1-x}$  Nanocrystal-Doped Glasses", Journal of Luminescence, 87(89):444-446.

Shim, M. ve Sionnest, P.G. (2001), "Intraband Hole Burning of Colloidal Quantum Dots", Physical Review B, 64:245342(1)- 245342(4).

Surendran, S., Pokorný, J., Jurek, K., Bernstein, E. ve Malý, P. (2003), "Temperature Dependence of The Optical Energy Gap of CdSSe Nanocrystals in Glass", Materials Science and Engineering B, 104:54-57.

Steffen, R., Oshinowo, J., Koch, T. ve Forchel, A. (1995), "InGaAs/GaAs Quantum Wires and Dots Defined by Low-Voltage Electron-Beam Lithography", Journal of Vacuum Science and Technology B, 13(6):2888-2891.

Stroscio, M.A. ve Dutta, M. (2001), Phonons in Nanostructures, Cambridge University Press, Cambridge.

Suraprapapich, S., Kanjanachuchai, S., Thainoi, S. ve Panyakeow, S. (2005), "Ordered Quantum Dots Formation on Engineered Template by Molecular Beam Epitaxy", Microelectronic Engineering, 78(79):349-352.

Takagahara, T. (1987), "Excitonic Optical Nonlinearity and Exciton Dynamics in Semiconductor Quantum Dots", Physical Review B, 36(17):9293-9296.

Takagahara, T. (1993), "Effects of Dielectric Confinement and Electron-Hole Exchange Interaction on Excitonic States in Semiconductor Quantum Dots", Physical Review B, 47(8):4569-4584.

Tanaka, A., Onari, S. ve Arai, T. (1993), "Low-Frequency Raman Scattering from CdS Microcrystals Embedded in A Germanium Dioxide Glass Matrix", 47(3):1237-1243.

Tamulaitis, G., Gulbinas, V., Kodis, G., Dementjev, A., Valkunas, L., Motchalov, I.ve Raaben, H. (2000), "Optical Nonlinearities of Glass Doped with PbS Nanocrystals", Journal of Applied Physics, 88(1):178-182.

Tommasi, R., Lepore, M., Ferrara, M. ve Catalano, M. (1992), "Observation of High-Index States in  $CdS_{1-x}Se_x$  Semiconductor Microcrystallites by Two-Photon Spectroscopy", Physical Review B, 46(19):12261-12265.

Tu, A. ve Persans, P.D. (1991), "Raman Scattering as A Compositonal Probe of II-VI Ternary Semiconductor Nanocrystals", Applied Physics Letters, 58(14):1506-1508.

Uhrig, A., Wörner, A., Klingshirn, C., Banyai, L., Gaponenko, S., Lacis, I., Neuroth, N., Speit, B. ve Remitz, K. (1992), "Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots", Journal of Crystal Growth, 117:598-602.

Uozumi, T., Kayanuma, Y., Yamanaka, K., Edamatsu, K. ve Itoh, T. (1999), "Excited-State Absorption of Excitons Confined in Spherical Quantum Dots", Physical Review B, 59(15):9826-9829.

Vahala, K.J. ve Sercel, P.C. (1990), "Application of A Total-Angular-Momentum Basis to Quantum-Dot Band Structure", Physical Review Letters, 65(2):239-242.

Valenta, J., Dian, J., Gilliot, P. ve Lévy, R. (2000), "Growth and Decay of Persistent Spectral Holes in CuBr Semiconductor Quantum Dots", Journal of Luminescence, 86:341-347.

Vasilevskiĭ, M.I., Akinkina, E.I., Paula, A.M. ve Anda, E.V. (1998), "Effect of Size Dispersion on The Optical Absorption of An Ensemble of Semiconductor Quantum Dots", Semiconductors, 32(11):1229-1233.

Viejo, J.R., Jensen, K.F., Mattoussi, H., Michel, J., Dabbousi, B.O. ve Bawendi, M.G. (1997), "Cathodoluminescence and Photoluminescence of Highly Luminescent CdSe/ZnS Quantum Dot Composites", Applied Physics Letters, 70(16):2132-2134.

Vossmeyer, T., Katsikas, L., Giersig, M., Popovic, I.G., Diesner, K., Chemseddine, A., Eychmüller, A. ve Weller, H. (1994), "CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift", The Journal of Physical Chemistry, 98(31):7665-7673.

Wang, Y. ve Herron, N. (1990), "Quantum Size Effects on The Exciton Energy of CdS Clusters", Physical Review B, 42(11):7253-7255.

Wang, Y.S., Wang, R.Z., Sun, P., Tu, Q.Y., Yan, Q.L. ve Huang, P. (2001), "Electro-Optical Properties of CdS<sub>0,1</sub>Se<sub>0,9</sub> Nanocrystals", Physica E, 9:310-313.

Wang, Y.S., Sun, P., Wang, Y.H., Wang, R.Z., Zheng, D. ve Li, Y.L. (2003), "Sharp Photoluminescence of CdSeS Nanocrystals Embedded in Silica Glass", Applied Physics Letters, 82(1):49-51.

Wang, Z.G. ve Wu, J. (2003), "Controllable Growth of Semiconductor Nanometer Structures", Microelectronics Journal, 34:379-382.

Wehrenberg, B.L., Wang, C. ve Sionnest, P.G. (2002), "Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots", 106:10634-10640.

Wind, O., Gindele, F. ve Woggon, U. (1997), "Excited State Luminescence and Fine Structure in CdSe Quantum Dots", Journal of Luminescence, 72(74):300-301.

Woggon U., Gaponenko, S., Langbein, W., Uhrig, A. ve Klingshirn, C. (1993), "Homogeneous Linewidth of Confined Electron-Hole Pair States II-VI Quantum Dots", 47(7):3684-3689.

Woggon, U. (1997), Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer, Berlin.

Xia, J.B. (1989), "Electronic Structures of Zero-Dimensional Quantum Wells", Physical Review B, 40(12):8500-8507.

Yang, M. ve Zhu, J.J. (2005), "Synthesis and Characterizations of Nanoribbons and Monodispersed Nanocrystals of CuBr", Materials Research Bulletin, 40:265-270.

Yoffe, A.D. (2001), "Semiconductor Quantum Dots and Related Systems: Electronic, Optical, Luminescence and Related Properties of Low Dimensional Systems", Advances in Physics, 50(1):1-208.

Yu, B., Zhu, C. ve Gan, F. (2000), "Nonlinear Optical Absorption and Refraction by CdTe Microcrystals Doped in Glass", Journal of Applied Physics, 87(4):1759-1761.

Yu, W.W., Wang, Y.A. ve Peng, X. (2003), "Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals:Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals", Chemistry of Materials, 15:4300-4308.

Yue, F., Shao, J., Lü, X., Huang, W., Chu, J., Wu, J., Lin, X. ve He, L. (2006), "Anomalous Temperature Dependence of Absorption Edge in Narrow-Gap HgCdTe Semiconductors", Applied Physics Letters, 89:021912(1)-021912(3).

Yuang, Y.S., Chen, Y.F., Lee, Y.Y. ve Liu, L.C. (1994), "Photothermal Deflection and Photoluminescence Studies of CdS and CdSe Quantum Dots", Journal of Applied Physics, 76(5):3041-3044.

Yükselici, H., Persans, P.D. ve Hayes, T.M. (1995), "Optical Studies of The Growth of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  Nanocrystals in Borosilicate Glass", Physical Review B, 52(16):11763-11772.

Yükselici, H. ve Persans, P.D. (1996), "High Temperature Optical Properties of CdS Crystals in Borosilicate Glass", Journal of Non Crystalline Solids, 203:206-210.

Yükselici, M.H. (2001), "Two Different Mechanisms of Formation of Quantum Dots in Borosilicate Glass", Journal of Physics: Condensed Matter, 13:6123-6131.

Yükselici, M.H. (2002), "Growth Kinetics of CdSe Nanoparticles in Glass", Journal of Physics: Condensed Matter, 14:1153-1162.

Yükselici, M.H. ve Allahverdi, Ç. (2003), "Solid-Phase Precipitation of CdTe Nanoparticles in Glass", Physica Status Solidi (B), 236(3):694-701.

Yükselici M. H. ve Allahverdi, Ç. (2008), "Size-Dependent Photo-Induced Shift of The First Exciton Band in CdTe Quantum Dots in Glass Prepared by A Two-Stage Heat-Treatment Process", Journal of Luminescence, 128:537-545.

Zhao, J., Ikezawa, M., Fedorov, A.V. ve Masumoto, Y. (2000), "Shape-Dependent Confined Excitons and Acoustic Phonons of CuCl Nanocrystals Embedded in NaCl Crystals", 87(89):525-527.

Zhou, Y.C., He, G.P. ve Wang, Z.M. (1997), "Effect of A Static Electric Field on The Optical Spectrum of A Quantum Dot", Physics Letters A, 229:379-386.

#### EKLER

# A. Kuvvetli Kuşatma Durumunda Küresel Yarıiletken Bir Nanokristal için Elektron ve Delik Enerji Düzeyleri

Küresel bir potansiyel kuyu içinde bulunan elektron ve deliğin hamiltoniyeni (A.1) ifadesindeki gibi yazılabilir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + U_p$$
(A.1)

(A.1) ifadesindeki terimler, sırasıyla, elektron kinetik enerjisi, delik kinetik enerjisi, elektron ve delik arasındaki Coulomb çekim potansiyel enerjisi ve yüklü taşıyıcının (elektron veya delik) küresel kuyu dışına çıkması durumunda doğan polarizasyon enerjisidir. (A.1) hamiltoniyeni için sistemin (küresel kuyu içinde elektron delik çifti) toplam enerjisi ilk iki terim için küresel kuyunun sınırları sonsuz yükseklikte kabul edilerek Schrödinger denkleminin çözülmesi, üçüncü terim için kuvantum mekaniğinin tedirgenme (pertürbasyon) yöntemi ve son terim için elektromanyetik teorinin sınır değer problemlerinin çözüm yöntemlerinin kullanılması ile bulunabilir.

Sonsuz yükseklikte sınırları olan küresel bir kuyu içinde bulunan elektronun hamiltoniyeni (A.2), dalgafonksiyonu (A.3) ve Schrödinger denklemi (A.4) ifadelerindeki gibi yazılabilir.

$$H_{e} = -\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}^{*}}\nabla_{e}^{2}$$
(A.2)

$$\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{C_n}{r} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$
(A.3)

$$H_{e}\Psi_{100} = E_{1}\Psi_{100}$$
(A.4)

(A.3) ifadesinde n baş kuantum sayısı,  $C_n$  bir sabit,  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  küresel harmonik ve R küresel kuyunun yarıçapıdır. (A.4) Schrödinger denklemi (n = 1,  $\ell = 0$  ve m = 0 dalgafonksiyonu için yazıldı) çözülürse sonsuz küresel kuyu içinde bulunan bir elektronun enerjisi (A.5) ifadesindeki gibi bulunur.

$$E_e = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2}$$
(A.5)

Sonsuz küresel kuyu içinde bulunan bir deliğin enerjiside (A.5) ifadesine benzer bir biçimde (A.6)'daki gibi yazılabilir.

$$E_{d} = \frac{\hbar^{2} \pi^{2}}{2m_{h}^{*}R^{2}}$$
(A.6)

Sonsuz yükseklikte sınırları olan küresel bir kuyu içinde bulunan elektron ve delik için toplam enerji (A.5) ve (A.6) enerjilerinin toplanması ile kolayca elde edilir.

$$E_{1} = E_{e} + E_{d} = \frac{\hbar^{2} \pi^{2}}{2R^{2}} \left[ \frac{1}{m_{e}^{*}} + \frac{1}{m_{h}^{*}} \right]$$
(A.7)

(A.7) ifadesinde köşeli parantez içinde verilen terim elektron ve deliğin indirgenmiş kütlesinin tersidir. Dolayısıyla, (A.7) ifadesi (A.8)'deki gibi yazılabilir.

$$E_{1} = E_{e} + E_{d} = \frac{\hbar^{2} \pi^{2}}{2\mu R^{2}}$$
(A.8)

(A.8) ifadesinde  $\mu$  yarıiletkendeki elektron ve deliğin indirgenmiş kütlesidir.

Hamiltoniyenin üçüncü terimi olan Coulomb çekim potansiyel enerjisinin elektron ve deliğin kinetik enerjilerine  $(E_1)$  katkısı tedirgenme kuramı kullanılarak hesaplanabilir.

$$E_{2} = \int \Phi^{*}(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) \frac{-e^{2}}{\epsilon |\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} \Phi(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) d^{3}r_{1} d^{3}r_{2}$$
(A.9)

(A.9) ifadesinde  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  elektron delik çiftinin dalga fonksiyonu ve  $E_2$  elektron delik çiftinin Coulomb çekim potansiyel enerjisidir.  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  (A.10) ifadesiyle verilir.

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2)$$
(A.10)

(A.10) ifadesinde  $\Psi(\vec{r}_1)$   $\vec{r}_1$  konumunda bulunan elektronun dalga fonksiyonu ve  $\Psi(\vec{r}_2)$   $\vec{r}_2$ konumunda bulunan deliğin dalga fonksiyonudur. (A.9) ifadesi  $\Phi_{100}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$  (n = 1,  $\ell = 0$  ve m = 0 dalgafonksiyonu) dalgafonksiyonu için aşağıdaki gibi çözülebilir.

$$\Phi_{100}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{100}(\vec{r}_1)\Psi_{100}(\vec{r}_2) \tag{A.11}$$

$$\Phi_{100}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = |\mathbf{C}_{1}|^{2} \frac{1}{4\pi \mathbf{r}_{1}\mathbf{r}_{2}} \sin\left(\frac{\pi \mathbf{r}_{1}}{R}\right) \sin\left(\frac{\pi \mathbf{r}_{2}}{R}\right)$$
(A.12)

(A.12) ile verilen  $\Phi_{100}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  dalga fonksiyonu (A.9) ifadesinde yerine yazılırsa  $E_2$  için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$E_{2} = -\frac{|C_{1}|^{4}}{(4\pi)^{2}} \int \frac{1}{(r_{1}r_{2})^{2}} \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{1}}{R}\right) \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{2}}{R}\right) \frac{e^{2}}{\varepsilon |\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} d^{3}r_{1}d^{3}r_{2}$$
(A.13)

(A.13) ifadesinde (A.14), (A.15) ve (A.16) eşitlikleri kullanılır ve tümlev  $\theta$  için  $[0,\pi]$ ,  $r_1$  ve  $r_2$  için [0,R] aralığında hesaplanırsa (A.17) bağıntısı elde edilir.

$$\frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{e^2}{\epsilon \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta}}$$
(A.14)

$$d^{3}r_{1} = 4\pi r_{1}^{2} dr_{1}$$
(A.15)

$$d^{3}r_{2} = 2\pi r_{2}^{2}\sin\theta d\theta dr_{2}$$
(A.16)

$$E_{2} = -\frac{|C_{1}|^{4} e^{2}}{2\epsilon} \int_{0}^{R} \int_{0}^{\pi} \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{1}}{R}\right) \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{2}}{R}\right) \frac{1}{\sqrt{r_{1}^{2} + r_{2}^{2} - 2r_{1}r_{2}\cos\theta}} \sin\theta d\theta dr_{1} dr_{2}$$
(A.17)

(A.17) ifadesinde (A.18) eşitliği kullanılır ve tümlev hesaplanırsa hamiltoniyenin Coulomb enerji terimi için (A.22) bağıntısı elde edilir.

$$\int_{0}^{\pi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{r_{1}^{2} + r_{2}^{2} - 2r_{1}r_{2}\cos\theta}} d\theta = \frac{-\left|r_{1} - r_{2}\right| + \left|r_{1} + r_{2}\right|}{r_{1}r_{2}}$$
(A.18)

$$E_{2} = -\frac{\left|C_{1}\right|^{4} e^{2}}{2\varepsilon} \int_{0}^{R} \int_{0}^{R} \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{1}}{R}\right) \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{2}}{R}\right) \left[\frac{-\left|r_{1}-r_{2}\right|+\left|r_{1}+r_{2}\right|}{r_{1}r_{2}}\right] dr_{1} dr_{2}$$
(A.19)

$$E_{2} = -\frac{|C_{1}|^{4} e^{2}}{2\epsilon} \int_{0}^{R} \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{1}}{R}\right) dr_{1} \left[ \int_{0}^{R} \sin^{2}\left(\frac{\pi r_{2}}{R}\right) \left[ \frac{-|r_{1} - r_{2}| + |r_{1} + r_{2}|}{r_{1}r_{2}} \right] dr_{2} \right]$$
(A.20)

$$E_{2} = -\frac{|C_{1}|^{4}e^{2}}{2\epsilon}\int_{0}^{R}\sin^{2}\left(\frac{\pi r_{1}}{R}\right)dr_{1}\left[\int_{0}^{r_{1}}\frac{2}{r_{1}}\sin^{2}\left(\frac{\pi r_{2}}{R}\right)dr_{2} + \int_{r_{1}}^{R}\frac{2}{r_{2}}\sin^{2}\left(\frac{\pi r_{2}}{R}\right)dr_{2}\right]$$
(A.21)

$$E_{2} = -\frac{|C_{1}|^{4}e^{2}}{2\varepsilon} (0.893037R)$$
(A.22)

(A.22) bağıntısındaki  $|C_1|^4$  katsayısı  $\Phi_{100}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  dalga fonksiyonunun normalizasyonundan hesaplanabilir. (A.23) bağıntısı ile verilen normalizasyon koşulu kullanılırsa  $|C_1|^4$ ,

$$\int \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 = 1$$
(A.23)

$$\left|C_{1}\right|^{4} = \frac{4}{R^{2}} \tag{A.24}$$

bulunur. (A.24) ifadesi (A.22)'de yerine yazılırsa hamiltoniyenin Coulomb enerji terimi ( $E_2$ ) için (A.25) bağıntısı elde edilir.

$$E_2 = -(1,78607)\frac{e^2}{\epsilon R}$$
(A.25)

Polarizasyon terimini hesaplamak için  $\varepsilon$  dielektrik sabitli küresel yarıiletken bir nanokristalin  $\varepsilon_1$  dielektrik sabitli başka bir ortam içinde bulunduğunu ve yarıiletken nanokristal içinde bulunan elektronun nanokristal dışına çıkarak bir polarizasyon enerjisinin oluşmasına neden olduğunu düşünelim (Şekil A.1'e bakınız).



Şekil A.1  $\varepsilon$  dielektrik sabitli küresel yarıiletken bir nanokristalin  $\varepsilon_1$  dielektrik sabitli başka bir ortam içinde bulunduğu gösteren şematik şekil. Yarıiletken küre içinde bulunan pozitif yüklü deliğin kürenin merkezine uzaklığı s'dir.

Şekil A.1'de şematik olarak gösterilen kürenin içindeki ve dışındaki potansiyeller, sırasıyla, (A.26) ve (A.27) ifadeleri ile verilir.

$$V_{i}(r,\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell} r^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) + \frac{e}{\varepsilon |\vec{r} - \vec{s}|} \qquad (r < R)$$
(A.26)

$$V_{d}(\mathbf{r},\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{B_{\ell}}{\mathbf{r}^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos\theta) + \frac{e}{\varepsilon_{1} |\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{s}}|} \qquad (\mathbf{r} > \mathbf{R})$$
(A.27)

(A.26) ve (A.27) ifadelerinde  $P_{\ell}(\cos\theta)$  Legendre polinomlarıdır. Böyle bir küre için sınır şartları (A.28) ve (A.29)'daki gibi yazılabilir.

$$\left. V_{i}(r,\theta) \right|_{r=R} = V_{d}(r,\theta) \right|_{r=R}$$
(A.28)

$$\left. \epsilon \frac{\partial}{\partial r} \left( V_{i}(r,\theta) \right) \right|_{r=R} - \epsilon_{1} \frac{\partial}{\partial r} \left( V_{d}(r,\theta) \right) \right|_{r=R} = 0$$
(A.29)

(A.26) ve (A.27) numaralı potansiyeller (A.29) sınır şartında kullanılırsa (A.30) bağıntısı elde edilir.

$$A_{\ell} = \frac{(\varepsilon'-1)(\ell+1)}{\varepsilon(\varepsilon'\ell+\ell+1)} \frac{1}{R^{2\ell+1}} s^{\ell} e$$
(A.30)

Burada  $\varepsilon' = \varepsilon / \varepsilon_1$ 'dir.

$$\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{s}\right|} = \frac{1}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{s}{r}\right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta)$$
(A.31)

(A.26) ve (A.27) numaralı potansiyeller, (A.30) ve (A.31) bağıntıları (A.28) numaralı sınır şartında kullanılırsa kürenin içindeki potansiyel (A.32)'deki gibi bulunur.

$$V_{i}(r,s,\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(\epsilon'-1)(\ell+1)}{\epsilon(\epsilon'\ell+\ell+1)} \frac{1}{R^{2\ell+1}} s^{\ell} r^{\ell} e P_{\ell}(\cos\theta) + \frac{e}{\epsilon |\vec{r}-\vec{s}|} \qquad (r < R)$$
(A.32)

(A.32) bağıntısı (A.26)'da kullanılır ve  $r = s + \delta$  ( $\delta \ll s$ ) için (A.33) tümlevi hesaplanırsa (A.34) eşitliği ile verilen polarizasyondan kaynaklanan enerji elde edilir.

$$E_{3} = \int_{0}^{e} V_{i}(s+\delta,s,\theta) dq$$
(A.33)

$$E_{3} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[ \frac{(\varepsilon'-1)}{\varepsilon(\varepsilon'\ell+\ell+1)R} (\ell+1) \left(\frac{r}{R}\right)^{2\ell} \right] \frac{e^{2}}{2} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{|\delta|} \frac{e^{2}}{2}$$
(A.34)

Sistemin (Küresel kuyu içinde elektron ve delik) enerjisi  $E_1$ ,  $E_2$  ve  $E_3$  enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir. Bu enerji kuvvetli kuşatma durumunda bulunan yarıiletken bir nanokristalde foton soğurulması ile meydana gelen en düşük enerjili delik-elektron geçişi (1s-1s geçişi) olup (A.36) eşitliğindeki gibi ifade edilir (Brus, 1983; Brus, 1984; Brus, 1986; Kayanuma, 1986).

$$E_{1s-1s} = E_g + E_1 + E_2 + E_3$$
(A.35)

$$E_{1s-1s} = E_{g} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu R^{2}} - (1,78607)\frac{e^{2}}{\epsilon R} + \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\frac{(\epsilon'-1)}{2\epsilon(\epsilon'\ell+\ell+1)}(\ell+1)\left(\frac{r}{R}\right)^{2\ell}\right]\frac{e^{2}}{R}$$
(A.36)

#### B. Küresel Yarıiletken Nanokristallerin Durum Yoğunluğu

Şekil B.1 yarıiletken nanokristallerin durum yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimini göstermektedir. Yarıiletken nanokristallerin durum yoğunluğu külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) üzerinde bulunan, belirli enerjilere sahip bir dirac delta fonksiyonu ( $\delta$ ) serisidir. Yarıiletken nanokristallerin durum yoğunlukları matematiksel olarak Eşitlik (B.1)'de verilmektedir.

$$g_0(E) = 2\sum_i \delta(E - E_{nano_i})$$
(B.1)

(B.1) ifadesinde  $E_{nano}$  yarıiletken bir nanokristalin elektronik enerji geçişleri olup, bu geçişler etkin kütle modelde  $E_{1s-1s}$ ,  $E_{1p-1p}$ ,  $E_{1d-1d}$ ,... olarak adlandırılır. (B.1) durum yoğunluğunda 2 çarpanı spin yozlaşmasını (dejenereliğini) gösterir.



Şekil B.1 Yarıiletken nanokristalin durum yoğunluğu. Şekilde sürekli çizgi yarıiletken nanokristalin durum yoğunluğunu, kesikli çizgi ise külçe yarıiletkenin durum yoğunluğunu göstermektedir. Yarıiletken nanokristalin durum yoğunluğu külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) üzerinde bulunan, belirli enerjilere sahip bir dirac delta fonksiyonu ( $\delta$ ) serisidir.

#### C. Küresel Yarıiletken Nanokristal Topluluğunun Soğurma Katsayısı

N tane yarıiletken nanokristalden oluşan bir nanokristal topluluğunda her bir nanokristalin yarıçapa bağımlı soğurma katsayısının  $\alpha_{Tek}(E,R)$  olduğu kabuledilirse, bu nanokristal topluluğu için toplam soğurma katsayısı eşitlik (C.1)'deki gibi yazılabilir.

$$\alpha_{\text{Toplam}}(E) = N \int \alpha_{\text{Tek}}(E, R) f(R) dR$$
(C.1)

(C.1) ifadesinde f(R) nanokristal topluluğunun yarıçapa bağımlı dağılım fonksiyonudur. Bu nanokristal topluluğundaki nanokristallerin küresel şekle sahip oldukları ve R<sub>0</sub> ortalama yarıçapı etrafında standard sapması  $\sigma_{R_0}$  olan bir gausyen dağılıma sahip olduğu varsayılırsa, (C.1) eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\alpha_{\text{Toplam}}(E) = N \int_{R_0 - 6\sigma_{R_0}}^{R_0 + 6\sigma_{R_0}} \alpha_{\text{Tek}}(E, R) \left[ e^{-0.5 \left(\frac{R - R_0}{\sigma_{R_0}}\right)^2} \right] dR$$
(C.2)

(C.2) eşitliği gausyen dağılım gösteren, küresel şekle sahip yarıiletken nanokristallerden oluşan bir topluluktaki tüm nanokristallerin toplam soğurma katsayısı olup bu bağıntıdaki  $\alpha_{Tek}(E,R)$  yoğunluk matris yaklaşımına göre aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\alpha_{\text{Tek}}(E) = \frac{4\pi E}{\hbar c \sqrt{\epsilon}} \sum_{e} \left| \left\langle e \left| d \right| o \right\rangle \right|^2 \frac{E_{\gamma_e}}{E_{\gamma_e}^2 + (E_e - E)^2}$$
(C.3)

(C.3) ifadesinde  $\varepsilon$  yarıiletken nanokristalin dielektrik sabiti,  $\langle e|d|o\rangle$  o indisli taban durumdan (elektron delik çiftinin olmadığı durum) e indisli bir elektron-delik çiftinin enerji seviyesine geçişin dipol matris elemanı,  $E_{\gamma_e}$   $o \rightarrow e$  geçişinin homojen çizgi genişliğine ( $\gamma_e$ ) karşılık gelen enerji ( $E_{\gamma_e} = \hbar \gamma_e$ ),  $E_e$   $o \rightarrow e$  geçişinin enerjisidir.  $E_e$  geçiş enerjisi (C.4) eşitliğiyle verilir.

$$E_{e}(R) = E_{g} + \frac{\hbar^{2} \chi_{n\ell}^{2}}{2\mu R^{2}}$$
(C.4)

Yukarıdaki ifadede  $E_g$  yarıiletkenin külçe yasak enerji aralığı,  $\mu$  elektron-delik çiftinin indirgenmiş kütlesi,  $\chi_{n\ell}$   $\ell$ . mertebe küresel Bessel fonksiyonunun n. kökü (Çizelge C.1'e bakınız) ve R yarıiletken nanokristalin yarıçapıdır (Haug ve Koch, 1990; Peyghambarian vd., 1993).

<b>Cizelge C.1</b> $n = 1$	için küresel Bessel for	ksiyonunun ilk sekiz kökü	(Gaponenko, 1998	3).
----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------	-----

	$\chi_{1\ell}$	
ℓ=0	3.142	
ℓ=1	4.493	
<i>ℓ</i> =2	5.764	
<i>ℓ</i> =3	6.988	
<i>ℓ</i> =4	8.183	
ℓ=5	9.356	
<i>l=</i> 6	10.513	
ℓ=7	11.657	

#### D. Küresel Yarıiletken Nanokristallerin Soğurma Tayfı Osilatör Kuvvetleri

Bir yarıiletken nanokristalin osilatör kuvveti eşitlik (D.1) ile verilir.

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_{1s,\text{bulk}} \cdot \mathbf{F}_{o} \frac{\hbar \omega_{1s,\text{bulk}}}{\left. \mathbf{V} \right| \Phi_{1s,\text{bulk}}(0) \right|^{2} \hbar \omega}$$
(D.1)

bu bağıntıda,

$$F_{o} = \left| \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d^{3} \mathbf{r} \right|^{2}$$
(D.2)

Yukarıdaki eşitliklerde  $f_{1s,bulk}$  külçe yarıiletkende 1s uyarcığınun osilatör kuvveti, V bir yarıiletken molekülün hacmi,  $\Phi_{1s,bulk}$  ( $\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ ) külçe yarıiletkende 1s uyarcığı için elektron ve deliğin birbirlerine göre göreceli hareketinin dalga fonksiyonu,  $\hbar\omega_{1s,bulk}$  külçe yarıiletkende 1s uyarcığınun optik geçiş enerjisi,  $\hbar\omega$  elektron delik çiftinin optik geçiş enerjisi,  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r})$  aynı konumda bulunan elektron ve delik için dalgafonksiyonudur. Eşitlik (D.1) küresel yarıiletken bir nanokristal için aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_{1s,\text{bulk}} \left| \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right|^2 \frac{(\mathbf{E}_g - \mathbf{R}_y)}{\left(\frac{4}{3} \left(\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{a}_B}\right)^3\right) \mathbf{E}_e}$$
(D.3)

(D.3) bağıntısında  $E_g$  külçe yarıiletkenin yasak enerji aralığı,  $R_y$  uyarcığın Rydberg enerjisi (2.3 eşitliğine bakınız),  $a_B$  uyarcığın Bohr yarıçapı, R nanokristalin yarıçapı ve  $E_e$  kuantum kuşatma geçiş enerjileridir (C.4 ifadesine bakınız) (Henry ve Nassau, 1970; Nair vd., 1987; Takagahara , 1987; Kayanuma, 1988; Romestain ve Fishman, 1994).

#### E. Kramers-Kronig Dönüşümü için Yazılım Programı

Soğurma katsayısındaki değişimi kırılma indisindeki değişime çeviren Matlab 6.5 yazılım programında hazırlanan Kramers-Kronig dönüşüm programıdır.

------

%Kramers-Kronig Dönüşümü için Matlab 6.5 Yazılım Programı: Soğurma katsayısındaki %değişim kırılma indisindeki değişime çevirilir.

%Soğurma katsayısı verilerinin olduğu dosyada ilk sütun enerji, ikinci sütun %soğurma katsayısı değişimi ve dosyadaki enerjiler büyükten küçüğe doğru sıralanmış olmalıdır.

clear all

format long e

clc

sprintf('Kramers-Kronig donusumunun alinacagi dalgaboyu araligi') sprintf('-----') dalgaboyu1=input('Birinci dalgaboyu (nm) :'); %Düşük dalgaboyu dalgaboyu2=input('Ikinci dalgaboyu (nm) :'); %Yüksek dalgaboyu

[c\_enerji, fark]=textread('sogurma\_degisim\_dosyasi.txt','%f%f'); %Soğurma katsayısındaki değişimin dosyadan okunması

[d\_s onemsiz]=size(fark);

for i=1:d\_s

sogurma fark(i)=fark(i);

end

for i=1:d\_s

```
dalgaboyu(i)=1239.85/c_enerji(i);
dalgaboyu_round(i)=round(1239.85/c_enerji(i));
```

end

```
for i=1:d_s
```

```
if dalgaboyu1==dalgaboyu round(i)
```

sira1=i;

end

```
if dalgaboyu2==dalgaboyu_round(i)
```

sira2=i;

end

end

%(CGS) sisteminde sabitler

c=3\*10^10; hasbar=6.626\*10^(-34)\*10^7/(2\*pi); h=(6.626\*10^(-34))\*10^7;

%(CGS) sisteminde Kramers-Kronig dönüşümünün hesaplanması

for i=1:d s

enerji(i)=h\*c\*10^7/dalgaboyu(i); enerji eV(i)=1239.85/dalgaboyu(i);

end

```
enerji1=h*c*10^7/dalgaboyu(sira1); %Yüksek enerji
enerji2=h*c*10^7/dalgaboyu(sira2); %Düşük enerji
```

aralik=enerji2:10^(-15):enerji1;

sogurmafark spline=interp1(enerji(sira2:-1:sira1), sogurma fark(sira2:-1:sira1), aralik,'spline');

```
[onemsiz sogurmafark_s]=size(sogurmafark_spline);
[onemsiz aralik_s]=size(aralik);
```

toplam=0;

for i=1:aralik\_s

for j=1:aralik\_s

```
if abs(aralik(j)-aralik(i))>10^(-70) %Tümlev ıraksama kontrolü
```

if j<aralik\_s

integrand=sogurmafark\_spline(j)\*(aralik(j+1)-aralik(j))/(aralik(j)^2-aralik(i)^2);

toplam=toplam+integrand;

end

end

end

```
delta_n(i)=(toplam)*c*hasbar/pi;
enerji_ekseni(i)=aralik(i)*10^(-7)/(1.6*10^(-19));
```

```
toplam=0;
son=i;
```

end

```
sutun1=transpose(enerji_ekseni);
sutun2=transpose(delta_n);
```

dosya=fopen('kirilma\_degisim\_dosyasi.txt','wt'); %Kırılma indisindeki değişimin dosyaya kayıt edilmesi

for i=1:son

fprintf(dosya,'%e %e\n',sutun1(i),sutun2(i));

end

fclose(dosya);

figure %Enerji-soğurma katsayısındaki değişim grafiği plot(enerji\_eV(sira1:sira2),sogurma\_fark(sira1:sira2)) xlabel('\bf{Enerji(eV)}') ylabel('\bf{\Delta\alpha(cm^{-1})}')

figure %Enerji-kırılma indisindeki değişim grafiği plot(aralik(1:10:aralik\_s)\*10^(-7)/(1.6\*10^(-19)),delta\_n(1:10:aralik\_s),'.') xlabel('\bf{Enerji(eV)}') ylabel('\bf{\Deltan}')

## F. Soğurma Tayfları Gösterilen Isıl İşlem Görmüş Numunelerin İkinci Türev Grafikleri



**Şekil F.1** 550°C'de 16 saat (Tek ısıl işlem) ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.2** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.


**Şekil F.3** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.4** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.5** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.6** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.7** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.8** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.9** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.10** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.11** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.12** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.



**Şekil F.13** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem görmüş numunenin soğurma tayfı ve soğurma tayfının ikinci türevi.

G. Numunelerin Uyarılmadan Önceki ve Uyarılma Esnasındaki Soğurma Tayfları

G.1 Argon-İyon Lazerin 488 nm Dalgaboyu ve ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>'lik Şiddeti ile Uyarılma



**Şekil G.1** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.2** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.3 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.4** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.5** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.6** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.7** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.8** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

166



**Şekil G.9** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.10** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.11** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.12 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.13 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi) argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

## G.2 Argon-İyon Lazerin 488 nm Dalgaboyu ve ~ 9,55 Wcm<sup>-2</sup>'lik Şiddeti ile Uyarılma



**Şekil G.14** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

169



Şekil G.15 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.16 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.17 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.18** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.19** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.20** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.21** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.22 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.23** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.24** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.25 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.26 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi) argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



G.3 Argon-İyon Lazerin 488 nm Dalgaboyu ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup>'lik Şiddeti ile Uyarılma

Şekil G.27 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.28** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.29** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.30 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.31 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.32 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.33 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.34 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.35 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.36** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.37** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.38 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.39 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi) argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

## G.4 Argon-İyon Lazerin 514,5 nm Dalgaboyu ve ~ 6,37 Wcm<sup>-2</sup>'lik Şiddeti ile Uyarılma



**Şekil G.40** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

182



**Şekil G.41** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.42** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.43 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.44 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.45 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.46 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.47 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.48 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.49** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.50** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.51 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.52 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi) argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.53 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.54** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.55 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.56 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.57** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.58** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.59** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.60** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.61** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.62** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.63** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.64 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.


Şekil G.65 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi) argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

## G.6 Argon-İyon Lazerin 514,5 nm Dalgaboyu ve ~ 12,73 Wcm<sup>-2</sup>'lik Şiddeti ile Uyarılma



**Şekil G.66** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 2 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

195



Şekil G.67 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.68 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.69** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



**Şekil G.70** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 10 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.71 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 12 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.72 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.73 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.74 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 38,5 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.75 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 48 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.76 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.77 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 126 saat ısıl işlem uygulanmış numunenin argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.



Şekil G.78 Herhangi bir işlem uygulanmamış numunenin (Alındığı gibi) argon-iyon lazer ile uyarılmadan önceki ve uyarılma esnasındaki soğurma tayfları. Grafikte uyarmadan önceki ve uyarma esnasındaki soğurma tayfları, sırasıyla, kesiksiz ve kesikli çizgiler ile gösterilmektedir.

## H. Fotolüminesans Tayfı



Şekil H.1 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 63 saat ısıl işlem gören numunenin fotolüminesans tayfı.

## I. Soğurma Tayflarının Kareleri ve Ekstrapolasyonları



**Grafik I.1** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 6 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerindeki soğurma kıyılarının belirlenmesi. Grafikte numunenin farklı sıcaklıklarda ölçülen soğurma tayflarının 0-1 cm<sup>-2</sup> aralığında çizilen kareleri ve bu bölgedeki düz kısmınlarına yerleştirilen doğrular (kesikli çizgililer) gösterilmektedir. 26°C ve 501°C'deki soğurma tayfları kareleri siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 76°C, 100°C, 126°C, 150°C, 176°C, 200°C, 226°C, 251°C, 300°C, 351°C, 401°C'deki soğurma tayfları kareleri, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir.



**Grafik I.2** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 8 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerindeki soğurma kıyılarının belirlenmesi. Grafikte numunenin farklı sıcaklıklarda ölçülen soğurma tayflarının 0-1 cm<sup>-2</sup> aralığında çizilen kareleri ve bu bölgedeki düz kısmınlarına yerleştirilen doğrular (kesikli çizgililer) gösterilmektedir. 28°C ve 500°C'deki soğurma tayfları kareleri siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 76°C, 102°C, 126°C, 151°C, 176°C, 201°C, 225°C, 251°C, 301°C, 351°C, 401°C'deki soğurma tayfları kareleri, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir.



**Grafik I.3** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 16 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerindeki soğurma kıyılarının belirlenmesi. Grafikte numunenin farklı sıcaklıklarda ölçülen soğurma tayflarının 0-1 cm<sup>-2</sup> aralığında çizilen kareleri ve bu bölgedeki düz kısmınlarına yerleştirilen doğrular (kesikli çizgililer) gösterilmektedir. 27°C ve 500°C'deki soğurma tayfları kareleri siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 76°C, 100°C, 126°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 251°C, 300°C, 351°C, 401°C'deki soğurma tayfları kareleri, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir.



**Grafik I.4** 550°C'de 16 saat ve 590°C'de 24 saat ısıl işlem uygulanan numunenin oda sıcaklığı üzerindeki soğurma kıyılarının belirlenmesi. Grafikte numunenin farklı sıcaklıklarda ölçülen soğurma tayflarının 0-1 cm<sup>-2</sup> aralığında çizilen kareleri ve bu bölgedeki düz kısmınlarına yerleştirilen doğrular (kesikli çizgililer) gösterilmektedir. 27°C ve 500°C'deki soğurma tayfları kareleri siyah renkte ve bu sıcaklık aralığında 50°C, 75°C, 101°C, 126°C, 151°C, 176°C, 200°C, 225°C, 250°C, 299°C, 351°C, 400°C'deki soğurma tayfları kareleri, sırasıyla, mavi, turkuaz, yeşil, pembe, kırmızı, sarı, koyu mavi, koyu turkuaz, koyu yeşil, koyu pembe, koyu kırmızı ve koyu sarı renklerde verilmektedir.

## ÖZGEÇMİŞ

DOĞUM TARİHİ	18.04.1978
DOĞUM YERİ	ERZİNCAN/TÜRKİYE
E-POSTA	<u>caverdi@yildiz.edu.tr</u>
	<u>caverdi1@yahoo.com</u>
EĞİTİM	<ul> <li>ORTAÖĞRETİM ve LİSE (1988-1995):</li> </ul>
	TEVFİK SIRRI GÜR LİSESİ (MERSİN)
	• LİSANS (1995-1999) :
	YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
	FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ
	FİZİK BÖLÜMÜ
	• YÜKSEK LİSANS (2000-2002) :
	YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
	FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ
	FİZİK BÖLÜMÜ
	• DOKTORA (2002-2008) :
	YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
	FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ
	FİZİK BÖLÜMÜ