ANKARA ÜNİVERSİTESİ FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SELENYUM BİLEŞİKLİ BAZI YARIİLETKENLERİN ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Mustafa YÜKSEK

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

<u>ANKARA</u> 2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

SELENYUM BİLEŞİKLİ BAZI YARIİLETKENLERİN ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Mustafa YÜKSEK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

Bu tez çalışmasında tabakalı III-VI yarıiletken ailesinden dar yasak enerji aralıklı indiyum selenid (InSe = 1.3 eV) ve geniş yasak enerji aralıklı galyum selenid (GaSe = 2.1 eV) kristallerinin çizgisel olmayan soğurma özellikleri açık yarık Z-tarama deney yöntemi kullanılarak incelendi ve karşılaştırıldı. Daha sonra GaSe kristalleri % 0.01 oranında germanyum (Ge) ve % 0.5 oranında kalay (Sn) katkılandırıldı ve katkılandırmanın çizgisel olmayan soğurma tepkisi üzerindeki etkisi araştırıldı. Bu tez çalışmasında 20 ile 104 nm aralığında farklı kalınlıklarda InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin ince filmleri ısısal buharlaştırma yöntemiyle büyütülerek çizgisel olmayan soğurma özellikleri araştırıldı. Ayrıca, çizgisel olmayan soğurma davranışının bağlı olduğu, elektronların uyarılmış durumda kalma süreleri ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) yöntemiyle belirlendi.

Yukarıda bahsedilen yarıiletkenlerin çizgisel olmayan soğurma özellikleri farklı atma sürelerine (4 ns, 65 ps ve 44 fs) sahip üç lazer kaynağı kullanılarak Z-tarama deney yöntemiyle incelendi. Külçe (bulk) yapıdaki InSe ve GaSe kristalleri çizgisel olmayan soğurma göstermektedirler. Bununla beraber % 0.01 Ge ve % 0.5 Sn katkılı GaSe kristalleri düşük şiddetlerde doyurulabilir soğurma gösterirken daha yüksek şiddetlerde çizgisel olmayan soğurma baskın olmaktadır. Literatürde bu durum ilk kez gözlendi. Amorf halinde büyütülen filmlerden ince olanlar (20 - 55 nm), yasak enerji aralığındaki kusur ve katkı seviyeleri az olduğundan dolayı doyurulabilir soğurma, daha kalın (65 – 104) olanlar ise kalınlığa bağlı olarak kusur seviyelerinin artmasıyla çizgisel olmayan soğurma göstermektedirler. Bununla beraber filmlerin kalınlığının azaltılmasıyla doyum eşik şiddetlerinin düşürülebildiği gözlendi. Bu sonuçlar, amorf ince filmlerde kalınlık ve katkı oranının değiştirilmesiyle ince filmlerin doyum esik şiddetlerinin kontrol edilebileceğini göstermektedir. Örneğin en düşük doyum eşik şiddeti nanosaniye lazer kaynağıyla incelenen 20 nm kalınlığındaki InSe ince filmi için 3x10⁻³ GW/cm² olarak bulundu. Bu değer literatürde daha önce bulunmuş en düşük doyum eşik şiddetinden yaklaşık olarak 75 kat daha düşüktür. Elektronların uyarılmış durumda kalma sürelerini belirlemek için yapılan ultra hızlı spektroskopi deneylerinden, en yavaş bileşen yaklaşık 10 ns'dir ve bu elektronların tuzağa yakalanıp daha sonra deşiklerle birleşme işlemlerine dayanır.

Mayıs 2010, 112 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Çizgisel olmayan soğurma, doyurulabilir soğurma, InSe, GaSe kristalleri, amorf ince film, Z-tarama, ultra hızlı spektroskopi

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SOME SEMICONDUCTORS WITH SELENIUM COMPOUNDS

Mustafa YÜKSEK

Ankara University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

In the study of this thesis, nonlinear absorption properties of indium selenide (InSe = 1.3 eV) and gallium selenide (GaSe = 2.1 eV) crystals which have narrow and wide band gaps respectively have been investigated and compared by using open aperture Z-scan experimental technique. Afterward, GaSe crystals have been doped with % 0.01 germanium (Ge) and % 0.5 tin (Sn) and the effect of doping concentration on the nonlinear absorption have been investigated. In the study of this thesis, InSe, GaSe, GaSe:Ge and GaSe:Sn semiconductor thin films with thicknesses between 20 and 104 nm have been deposited by using thermal evaporation method and the nonlinear absorption properties of these films have been investigated. Besides, the lifetime of excited electrons which effect nonlinear absorption behavior was determined by using ultrafast spectroscopy (pump-probe) technique.

Nonlinear absorption properties of studied semiconductors were investigated with Z-scan experiment technique by using three laser sources with different pulse durations (4 ns, 65 ps and 44fs). Bulk InSe and GaSe crystals show nonlinear absorption. However, % 0.01 Ge and % 0.5 Sn doped GaSe crystals were showed saturable absorption at low input intensities. On the other hand, the nonlinear absorption become dominant at higher input intensities. This behavior was observed for the first time in the literature. Amorphous thin films at various thicknesses were deposited on glass substrates. The thin films (20 – 55 nm) showed saturable absorption due to low number of defects and doping states in the band gap, on the other hand thicker films (65 – 104 nm) showed nonlinear absorption because of increased defect and doping states in the band gap. It was observed that saturation threshold can be lowered by decreasing the thicknesses of the films. These results showed that saturation threshold of amorphous thin films can be controlled by altering defect and doping concentrations. For instance, the lowest saturation threshold was found about $3x10^{-3}$ GW/cm² for 20 nm film thickness with nanosecond pulse duration. This value is about 75 time lower than the lowest value studied in the literature. Ultrafast spectroscopy experiments was performed to determine the life times of excited electrons. It was observed that the slowest component is about 10 ns and this is attributed to slow trapping and recombination processes.

May 2010, 112 page

Key Words: Nonlinear absorption, saturable absorption, InSe, GaSe crystals, amorphous thin films, *Z*-scan experiment, ultrafast spectroscopy (pump-probe) experiment

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında, yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ayhan ELMALI (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü) başta olmak üzere, Yrd. Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü) ve Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER'e (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü), deneysel çalışmalarımda bana yardım eden Araş. Grv. Ulaş KÜRÜM'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü), sağladığı diğer katkılar yanında bu tezde çalışılan külçe kristalleri büyüten Doç. Dr. Aytunç ATEŞ (Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü), Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT (Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) ve Prof. Dr. Hasan MAMEDOV'a Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü), (Kafkas bu tezin değerlendirilmesinde katkılarından dolayı Doç. Dr. Hüseyin SARI'ya (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü) sonsuz teşekkür ederim.

Mustafa YÜKSEK Ankara, Mayıs 2010

ÖZETi
ABSTRACTii
TEŞEKKÜRiii
SİMGELER DİZİNİvii
ŞEKİLLER DİZİNİviii
ÇİZELGELER DİZİNİxii
1. GİRİŞ1
2. KURAMSAL TEMELLER7
2.1 Yarıiletkenler ve Bant Yapıları
2.2 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Soğurma10
2.2.1 Çizgisel soğurma10
2.2.2 Çizgisel olmayan soğurma10
2.2.2.1 Doyurulabilir soğurma11
2.2.2.1.1 İki seviyeli sistemlerde çizgisel olmayan soğurma12
2.2.2.2 İki-foton soğurması
2.2.2.1 Tek ışınla iki-foton soğurması14
2.2.2.2 İki ışınla iki-foton soğurması16
2.2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması17
2.2.2.4 Uyarılmış durum soğurması18
2.2.2.4.1 İki-foton yardımlı uyarılmış durum soğurması19
3. MATERYAL ve YÖNTEM21
3.1 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Yöntemi25
3.1.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn tek kristallerinin büyütülmesi26
3.2 Vakum Altında Isısal Buharlaştırma Yöntemi
3.2.1 GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin büyütülmesi
3.3 Yarıiletkenlerde Çizgisel Soğurma Katsayısı ve Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi
3.3.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristal ve amorf hallerinin çizgisel soğurma özellikleri
3.4 Kalınlıkların Belirlenmesi
3.4.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristal ve amorf
hallerinin kalınlıklarının belirlenmesi33

İÇİNDEKİLER

3.5 Z-Tarama Tekniği35
3.5.1 Açık yarık Z-tarama tekniği35
3.5.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristal ve amorf hallerinin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmalarının belirlenmesi38
3.6 Ultra Hızlı Spektroskopi (Pump-Probe Spektroskopisi)40
3.6.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinde serbest taşıyıcı ömürlerinin belirlenmesi
4 DULCULAD
4. DULGULAR
4.1 Kuiçe (Buik) Kristanerin Olçuni Sonuçiari
4.1.1 Inse, Gase, Gase: Ge ve Gase: Sn kuiçe yarınetken kristanerin kanınkiari.45
4.1.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarılletken kristallerin çizgisel soğurma spektrumları
4.1.3 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin yasak enerji aralıkları
4.1.4 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmaları
4.1.4.1 InSe
4.1.4.2 GaSe
4.1.4.3 GaSe:Ge
4.1.4.4 GaSe:Sn
4.2 Amorf İnce Filmlerin Ölçüm Sonuçları
4.2.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin XRD grafikleri
4.2.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin kalınlıkları
4.2.3 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin çizgisel soğurma spektrumları
4.2.4 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları
4.2.5 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmaları
4.2.5.1 InSe
4.2.5.2 GaSe
4.2.5.3 GaSe:Ge70
4.2.5.4 GaSe:Sn
5. TARTIŞMA VE SONUÇ75

5.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn Külçe Kristalleri	75
5.1.1 InSe külçe kristali	75
5.1.2 GaSe külçe kristali	77
5.1.3 GaSe:Ge külçe kristali	
5.1.4 GaSe:Sn külçe kristali	
5.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn Amorf İnce Filmleri	
5.2.1 InSe amorf ince filmleri	
5.2.2 GaSe amorf ince filmleri	
5.2.3 GaSe:Ge amorf ince filmleri	97
5.2.4 GaSe:Sn amorf ince filmleri	
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER DİZİNİ

$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlık
β	İki foton soğurma katsayısı
βeff	Çizgisel olmayan soğurma katsayısı
σ	Soğurma tesir kesiti
$\sigma_{\rm C}$	Serbest taşıyıcı arakesiti
Eg	Yasak enerji bant aralığı
α_0	çizgisel soğurma katsayısı
Ν	Sistemdeki molekül sayısı
N _C	(I) şiddete bağlı taşıyıcı yoğunluğu
Т	Geçirgenlik
τ	Atma süresi
$\tau_{\rm C}$	Elektron-deşik birleşme süresi
TPA	İki foton soğurması
RSA	Ardışık foton soğurması
SA	Doyurulabilir soğurma
Fs	Malzemenin doyum akısı
I_0	Odaktaki şiddet
Is	malzemelerin doyuma ulaşma eşik şiddeti
ω_{0}	Odaktaki ışın yarıçapı
Z_0	Işının kırınım uzunluğu (Rayleigh aralığı)
ns	Nanosaniye
ps	Pikosaniye
fs	Femtosaniye

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yarıiletkenlerde bant oluşumu.	8
Şekil 2.2 Yarıiletkenlerde indirek ve direk bant geçişleri	9
Şekil 2.3 Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması.	10
Şekil 2.4 İki seviyeli bir sistemin şematik gösterimi.	13
Şekil 2.5 İki foton soğurmasının şematik gösterimi	
a. Kendiliğinden çift foton soğurması, b. Ultra hızlı spektroskopi tekniğinde çift	
foton soğurması.	14
Şekil 3.1 GaSe kristalinin sıkı paketli tabakalarının gösterimi.	22
Şekil 3.2 a. GaSe'de verici gibi davranan Sn atomunun yerleşim şekli. Bu	
yerleşimde Sn atomu bir Ga atomuyla yer değiştirir. b. GaSe'de Sn	
atomunun iki Ga atomunun yerini alması durumundaki yerleşim	
şekli. Bu yerleşimde Sn atomu iki alıcı seviye oluşturur. GaSe'de	
iki alıcı seviye oluşturan Sn atomunun yerleşim şeklinin şematik	
gösterimi.	
Sn atomu Ga boşluğuna yakın, tabakalar arası oktahedral kenara bağlıdır	23
Şekil 3.3 β -GaSe, ε -GaSe ve γ -GaSe çok tiplerinin birim hücreleri.	24
Şekil 3.4 Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı	26
Şekil 3.5 Tabakalı GaSe kristalinden bir kesit (foto, 2010)	27
Şekil 3.6 Vakum altında ısısal buharlaştırma sistemi	28
Şekil 3.7 Fused silika üzerine büyütülmüş GaSe ince filmi (foto, 2010)	29
Şekil 3.8 Çizgisel soğurma spektroskopisi (Shimadzu UV-1800, foto, 2010)	31
Şekil 3.9 Spektroskopik elipsometrenin şematik gösterimi	33
Şekil 3.10 Spektroskopik elipsometre (Woollam,-M2000V, foto, 2010)	34
Şekil 3.11 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği.	
P: Prizma, A: Ayna, ND: ND Filtre, Y: Yarık, M: Mercek, N: Malzeme, D:	
Dedektör'ü göstermektedir	36
Şekil 3.12 Çizgisel olmayan soğurma eğrisi.	37
Şekil 3.13 Doyurulabilir soğurma eğrisi	37
Şekil 3.14 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği (foto, 2010)	38
Şekil 3.15 Ultra hızlı spektroskopi deney düzeneğinin şematik gösterimi.	
TFP : İnce film kutuplayıcı, A : Ayna, Y : Yarık, TYA : ters yansıtıcı ayna,	

S : Adım motoru, ND : ND filtre, SP : Safir plaka, N : Malzeme, M :	
Mercek, F : Filtre, FOK : Fiber optik kablo, FOS : Fiber optik spektrometre,	
OPA : Optik parametrik yükselteç, K : Kesici, P : Kutuplayıcı ve	11
Bi Bioklayiciyi gostermektedir	.41
Şekir 5.16 Olua nızır spektroskopi deney duzenegi (Spectra Physics, Henos,	40
Ioto, 2010).	42
Şekil 4.1 Inse kulçe kristalının SEM den belirlenen kalınlığı	44
Şekil 4.2 GaSe kulçe kristalının optik mikroskoptan elde edilen kalınlığı	.44
Şekil 4.3 GaSe:Ge külçe kristalının optik mikroskoptan elde edilen kalınlığı	45
Şekil 4.4 GaSe:Sn külçe kristalının optik mikroskoptan elde edilen kalınlığı.	45
Şekil 4.5 InSe külçe kristalının çızgisel soğurma spektrumu	46
Şekil 4.6 GaSe külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu	47
Şekil 4.7 GaSe:Ge külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu	47
Şekil 4.8 GaSe:Sn külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu	48
Şekil 4.9 InSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı	49
Şekil 4.10 GaSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı	.49
Şekil 4.11 GaSe:Ge külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı	50
Şekil 4.12 GaSe:Sn külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı	50
Şekil 4.13 InSe külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	51
Şekil 4.14 InSe külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	52
Şekil 4.15 GaSe külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	53
Şekil 4.16 GaSe külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	.53
Şekil 4.17 GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	.54
Şekil 4.18 GaSe:Ge külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	.55
Şekil 4.19 GaSe:Sn külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	56
Şekil 4.20 GaSe:Sn külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	56
Şekil 4.21 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin XRD verileri	57
Şekil 4.22 74 nm kalınlığındaki GaSe ince filminin XRD verileri	58
Şekil 4.23 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminin XRD verileri	58
Şekil 4.24 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin XRD verileri	59
Şekil 4.25 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin spektroskopik elipsometre	
yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ eğrileri	60
Şekil 4.26 74 nm kalınlığındaki GaSe ince filminin spektroskopik elipsometre	

yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ eğrileri60
Şekil 4.27 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminin spektroskopik
elipsometre yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ
eğrileri60
Şekil 4.28 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin spektroskopik
Elipsometre yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ
eğrileri61
Şekil 4.29 InSe ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları61
Şekil 4.30 GaSe ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları62
Şekil 4.31 GaSe:Ge ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları62
Şekil 4.32 GaSe:Sn ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları63
Şekil 4.33 InSe amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları
Şekil 4.34 GaSe amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları
Şekil 4.35 GaSe:Ge amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları
Şekil 4.36 GaSe:Sn amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları
Şekil 4.37 InSe ince filmlerinin $I_0 = 4.14 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan
nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri
Şekil 4.38 InSe ince filmlerinin $I_0 = 3.06 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan
pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri
Şekil 4.39 InSe ince filmlerinin $I_0 = 8.77 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan
femtosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri
Şekil 4.40 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 800 nm dalga boyu, 44
fs atma süresi ve farklı şiddetlerdeki femtosaniye açık yarık
Z-tarama eğrileri
Şekil 4.41 GaSe ince filmlerinin $I_0 = 1.94 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan
nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri
Şekil 4.42 GaSe ince filmlerinin $I_0 = 4.23 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan
pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri
Şekil 4.43 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin 1064 nm dalga
boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı şiddetlerde alınan
normalize geçirgenlik eğrileri70
Sekil 4.44 GaSe:Ge ince filmlerinin $I_0 = 1.94 \times 10^{12}$ W/m ² siddetinde alınan

nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	71
Şekil 4.45 GaSe:Ge ince filmlerinin $I_0 = 4.23 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan	
pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	71
Şekil 4.46 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge amorf ince filminin 1064 nm dalga	
boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı şiddetlerde alınan	
normalize geçirgenlik eğrileri	72
Şekil 4.47 GaSe:Sn ince filmlerinin $I_0 = 1.94 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan	
nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	73
Şekil 4.48 GaSe:Sn ince filmlerinin $I_0 = 4.23 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan	
pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri	73
Şekil 4.49 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminin 1064 nm dalga	
boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı şiddetlerde alınan	
normalize geçirgenlik eğrileri	74
Şekil 5.1 Ultra hızlı spektroskopi grafikleri.	
a. 800 nm dalga boyundaki zamana bağlı çizgisel olmayan soğurma, b. 800 nm	
dalga boyundaki, sıfır zamanı civarındaki zamana bağlı çizgisel olmayan soğurma	
ve c. (A) sıfır zamanından 1 ps sonraki, (B) sıfır zamanından 3 ns sonraki dalga	
boyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmayı göstermektedir	90
Şekil 5.2.a. 45 nm ve b. 74 nm kalınlıklarındaki GaSe amorf ince filmlerinin	
üç boyutlu AFM görüntüleri	94
Şekil 5.3 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin ultra hızlı	
spektroskopi deneylerinden 800 nm dalga boyunda elde	
edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği	95
Şekil 5.4 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge amorf ince filminin ultra hızlı	
spektroskopi deneylerinden 800 nm dalga boyunda elde	
edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği	98
Şekil 5.5 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminin ultra hızlı	
spektroskopi deneylerinden 800 nm dalga boyunda elde	
edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 InSe külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık	
Kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık	
Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma	
katsayıları (β). Burada L malzemenin kalınlığı ve α_0 çizgisel	
soğurma katsayısıdır.	76
Çizelge 5.2 GaSe külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık	
kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık	
Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma	
katsayıları (β). Burada L malzemenin kalınlığı ve α_0 çizgisel	
soğurma katsayısıdır.	78
Çizelge 5.3 GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık	
kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık	
Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma	
katsayıları (β).	82
Çizelge 5.4 GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık	
kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık	
Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma	
katsayıları (β)	83
Çizelge 5.5 InSe amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık	
kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama	
deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri	91
Çizelge 5.6 GaSe amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık	
kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama	
deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri	96
Çizelge 5.7 GaSe:Ge amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık	
kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama	
deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri	99
Çizelge 5.8 GaSe:Sn amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık	
kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama	
deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri	102

1. GİRİŞ

Optik, ışığın madde ile etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Optik ve optiğe dayalı teknolojiler her geçen gün hayatımıza daha çok girmektedir. Optiğin en önemli çalışma alanlarından birisi de çizgisel olmayan optik konusudur. Çizgisel olmayan optik, yüksek şiddetteki ışık ile malzemelerin optik özelliklerinin (soğurma, kırılma, yansıma... gibi) değiştirilmesi olaylarını inceleyen bir bilim dalıdır. Malzemelerin optik özelliklerini değiştirmek için yeterli yüksek şiddet sadece lazer ışık kaynaklarından elde edilebilmektedir. Çizgisel olmayan optik, 1960'ta *Maiman* tarafından ilk çalışan lazerin yapılmasından kısa bir süre sonra, 1961'de *Franken* ve çalışma arkadaşları tarafından ikinci harmonik üretiminin keşfiyle başlar (Boyd 1992, Franken vd. 1961) ve bu çizgisel olmayan optiğin ilk kilometre taşı olarak bilinir (Guang vd. 1999). Bundan kısa bir süre sonra, toplam frekans üretimi (Bass vd. 1962), üçüncü harmonik üretimi (Neihuhr 1963, Smith vd. 1963) ve optik parametrik yükseltme ve salınımını (Wang vd. 1965, Giordmaine vd. 1965) içeren, lazer ışınlarının kullanımına dayalı birkaç optik frekans karışımı etkisi deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Yarıiletkenler uzun yıllardır diyot, transistör gibi elektronik aygıtlarda ve fotovoltaik (güneş pilleri) teknolojisinde geniş bir kullanım alanı bulan malzeme gruplarından biridir. Aynı zamanda yarıiletkenlerin optik iletişim, optik anahtarlama ve optik sınırlama gibi diğer uygulama alanları da bulunmaktadır (Smektala vd. 1998).

Bu tez çalışmasında yer alan III-VI yarıiletken ailesinden biri olan indiyum selenid (InSe) kristali külçe (bulk) halinde çizgisel olmayan optik alanında ilk kez Catalano vd. (1979) tarafından çalışılmıştır. Burada geniş bir iletim aralığına $(1, 1 - 22 \ \mu m)$ sahip InSe kristalinin ikinci harmonik üretimi verimliliği incelenerek galyum selenid (GaSe) kristalinin ikinci harmonik üretimi verimliliği ile karşılaştırılmıştır.

InSe külçe kristalinin çizgisel olmayan soğurma davranışı, Segura vd. (1997) tarafından gözlenmiş ve bu davranış kristal simetrisine bağlı olarak değerlik (valans) bandı arasındaki izinli geçişe atfedilmiştir.

GaSe kristali, InSe kristali ile aynı yarıiletken ailesindendir. GaSe kristali çizgisel olmayan optik alanında geniş olarak incelenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

Catalano vd. (1978) tarafından GaSe ile diğer bazı tabakalı kristallerin 694 ve 1060 nm dalga boylarındaki ikinci harmonik üretimi verimlilikleri araştırılmış ve ikinci harmonik verimliliğinin yasak enerji aralığına önemli derecede bağlı olduğu gözlenmiştir.

Solomonov vd. (1982) üçüncü harmonik sinyali verimliliğini, GaSe kristaline gönderilen ışığın şiddeti ve malzemeye gelen ışık ile kristalin optik eksenine dik olan eksen arasındaki açıyı değiştirerek incelemişlerdir. GaSe kristalinden yansımada neodmiyum ışığının üçüncü harmonik üretimi ilk kez gözlenmiştir.

Bringuier vd. (1994) tarafından ikinci harmonik ışınını soğuran GaSe ve InSe kristallerinde ikinci harmonik üretimi ile ilgili çalışma yapılmıştır. Burada temel ve ikinci harmonik ışını arasındaki faz eşlemesi yeteri kadar iyi yapılamamıştır. İkinci harmoniğin soğurulması ve faz eşlemesinin yapılamaması olaylarının her ikisinin pompa ışınının (temel ışık) dalga boyunun azalmasına neden olduğu bulunmuştur. Son olarak GaSe ve InSe kristallerinde 1064 nm dalga boyunda temel ışık kullanılması durumunda ikinci harmoniğin çıkış şiddeti rapor edilmiştir.

Oudar vd. (1979) tarafından GaSe kristali optik karıştırıcı olarak çalışılmıştır. Kızılötesi dalga boyunda çıkışı olan YAG:Nd³⁺ boya lazer ile Q-anahtarlı YAG:Nd³⁺ ışının GaSe içinde fark frekansı üretimi sonucunda 9 ile 19 µm aralığında ayarlanabilen çıkış elde edilmiştir.

Adduci vd. (1977) tarafından tabakalı yarıiletken kristallerden biri olan GaSe kristalinin iki foton soğurma özelliği ve serbest taşıyıcıların ömürleri sırasıyla çizgisel olmayan geçirgenlik ve çizgisel olmayan fotoiletkenlik yöntemleri ile araştırılmıştır. 20 ns atma süreli Q-anahtarlı Nd:YAG lazer kullanılarak GaSe kristalinin direk bant geçişli iki foton soğurma katsayısının 1.1×10^{-7} cm/W ve serbest taşıyıcı ömürlerinin 0.4 ns olduğu belirlenmiştir.

Vodopyanov vd. (1998) tarafından oda sıcaklığında GaSe kristalinin çizgisel olmayan geçirgenlik yöntemiyle iki foton soğurma katsayısı incelenmiştir. Burada atma süreleri ns ve ps olan üç farklı lazer kullanılmıştır. 70 nm atma süresi, 3 Hz tekrarlama frekansı ve 700 nm dalga boyuna sahip (2800 nm dalga boylu, mod-kilitli Er,Cr:YSGG lazerinin dördüncü harmoniğinden elde edilmiş) lazer kullanıldığında GaSe kristalinin iki foton soğurma katsayısı, $\beta = 6x10^{-9}$ cm/W olarak bulunmuştur.

Allakhverdiev (1999) kalkojen kristal ailesinden olan GaSe kristalinin iki foton soğurma özelliğini, 35 ps atma süresi ve 1064 nm dalga boyuna sahip Nd:YAG lazer kullanarak çizgisel olmayan geçirgenlik yöntemiyle araştırmıştır. Buradan iki foton soğurma katsayısı, $\beta = (6.3\pm2.2)\times10^{-9}$ cm/W olarak belirlenmiştir.

Kulibekov vd. (2004) farklı kalınlıklardaki (0.86, 1.92 ve 2.32 mm) GaSe kristalinin ultra hızlı spektroskopi yöntemiyle çizgisel olmayan soğurma özelliğini incelemişlerdir. Deneyde kullanılan ultra hızlı spektroskopi ışınlarının her ikisi 60 fs atma süresi ve 628 nm dalga boyuna sahiptir. Sıfır noktasındaki ($\Delta t = 0$, pompa ve geciktirilmiş olarak gönderilen diğer bir ışının zaman ekseninde üst üste bindiği an) yüksek soğurma iki foton soğurmasına atfedilmiştir. Burada şiddetin 3 mJ/cm²'den 16 mJ/cm²'ye arttırılması durumunda çizgisel olmayan soğurma katsayısının $\beta = 3x10^{-10}$ cm/W'tan 1x10⁻¹⁰ cm/W'a düştüğü bulunmuştur. $\Delta t = 1.5$ ps'deki (geciktirilmiş ışının pompa ışınından 1.5 ps kadar geciktirilmiş olduğu durum) serbest taşıyıcı soğurmasına atfedilmiştir.

Allakhverdiev vd. (2006) tarafından GaSe kristalinin optik eksenine dik veya optik eksenine paralel kutuplu ışık ile uyarılması durumunda çizgisel olmayan soğurma özelliğinin değişimi incelenmiştir. Deneyde 10 ps atma süresi, 81 MHz frekanslı ve 1064 nm dalga boylu Nd:YVO₄ lazeri kullanılmıştır. Geometriye bağlı çizgisel olmayan soğurma özelliğinde çok büyük farklılık gözlenmemiştir. Optik eksene dik kutuplu ışık ile uyarıldığında çizgisel olmayan soğurma katsayısı $\beta = 1.07 \times 10^{-9}$ cm/W ve optik eksene paralel kutuplu ışık ile uyarıldığında ise çizgisel olmayan soğurma katsayısı β = 1.88x10⁻⁹ cm/W olarak bulunmuştur.

Yarıiletkenler çok hızlı tepkime süresine ve büyük çizgisel olmayan soğurma davranışlarından dolayı çizgisel olmayan aygıt ve alet yapımı için elverişli malzemelerdir (Van Stryland vd. 1985). Yarıiletkenlerin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma özellikleri; optik sınırlama, optik veri depolama, Q-anahtarlama, foton enerjisini artırma (upconversion lasing) ve mod-kilitleme gibi bilimsel ve teknolojik uygulama alanlarında aranılan malzemeler olmalarına yol açmaktadır.

Yariiletkenlerin çizgisel olmayan veya doyurulabilir soğurma davranışı göstermeleri kullanılan lazer ışığının atma enerjisi ile yasak enerji aralıklarının rezonans durumda olup olmamasına bağlıdır. Kullanılan lazer ışığının atma enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığınının yarısından büyük ve tamamından küçük ise $(E_g > \hbar \omega \ge \frac{E_g}{2})$ çizgisel olmayan soğurma (iki foton soğurması) davranışı gözlenir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığında katkı veya kusur seviyelerinin olmaması durumunda bu kural geçerlidir. İki foton soğurması davranışı gösteren yarıiletkenlerde, kullanılan lazer ışığının atma enerjisinin yasak enerji aralığına oranı $(\frac{\hbar \omega}{E_g})$ 0.5'ten 1'e doğru yaklaştıkça iki foton soğurma olasılığı artar (Van Stryland vd. 1985, Mizunami vd. 1997, Mizunami vd. 1999, Gonzalez vd. 2009). Mizunami vd. (1997) tarafından optik fiberlerde dalga boyuna bağlı iki foton soğurma katsayısının değişimi incelenmiştir. Dalga boyu 440 nm'den 560 nm'ye arttırıldığında iki foton soğurma katsayısının $\beta = (9\pm2)\times10^{-5}$ cm/MW'tan $\beta = (4\pm1)\times10^{-5}$ cm/MW'a azaldığı bulunmuştur. $\frac{\hbar \omega}{E_g}$ oranı 1'e yaklaşmalı fakat 1 olmamalıdır. Çünkü 1 oranında olursa rezonans durumundan dolayı doyurulabilir soğurma gözlenme olasılığı doğar. Yarıiletkenin yasak enerji aralığında.

doyurulabilir soğurma gözlenme olasılığı doğar. Yarıiletkenin yasak enerji aralığında, kullanılan lazer ışığın atma enerjisine denk gelecek seviyelerde katkı veya kusur seviyeleri varsa ve lazer ışığının şiddeti iki foton soğurmasını baskın kılacak derecede yüksek değilse doyurulabilir soğurma gözlenir. Ayrıca kullanılan lazer ışığının enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyük ise ($\hbar \omega > E_g$) bu durumda da doyurulabilir soğurma gözlenir.

Bu tez çalışmasında Selenyum (Se) içeren bazı yarıiletkenlerden İndiyum Selenid (InSe), Galyum Selenid (GaSe), Germanyum (Ge) katkılı GaSe ve Kalay (Sn) katkılı GaSe yarıiletkenlerinin kristal ve amorf formunda çizgisel olmayan soğurma özellikleri *Z*-tarama deney sistemi yardımıyla incelendi. InSe dar yasak enerji bant aralığına (~ 1.3 eV) (Sreekumar vd. 2006) ve GaSe geniş yasak enerji bant aralığına (~ 2.11 eV) (Lee 1976, Grasso 1986) sahip yarıiletkenler olarak bunların çizgisel olmayan soğurma özellikleri karşılaştırıldı.

In, Ag ve S gibi atomlarla katkılandırılmış GaSe kristallerinin harmonik üretimi özellikleri literatürde incelenmiştir (Suhre vd. 1997, Singh vd. 1999, Das vd. 2006). Bu tez çalışmasında % 0.01 oranında Ge ve % 0.5 oranında Sn katkılı GaSe kristallerinin çizgisel olmayan soğurma özellikleri Z-tarama deney yöntemiyle incelenerek, saf GaSe kristalinin çizgisel olmayan soğurma özelliği ile karşılaştırıldı.

Literatürde çalışılan amorf filmler mikrometre mertebesindedirler ve bu filmler çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermektedirler (Troles vd. 2004, Henari 2008). Bu tez çalışmasında 20 ile 104 nm aralığında farklı kalınlıklarda InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin ince filmleri ısısal buharlaştırma yöntemiyle büyütülerek çizgisel olmayan soğurma özellikleri araştırıldı. Literatürde ilk defa ince amorf yarıiletkenlerde doyurulabilir soğurma gözlendi. Ayrıca yine ilk kez kalınlığın değiştirilmesiyle doyurulabilir soğurmadan çizgisel olmayan soğurmaya geçiş gözlendi. Ayrıca, çizgisel olmayan soğurma tavranışının bağlı olduğu, elektronların uyarılmış durumda kalma süreleri ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) yöntemiyle belirlendi.

Kullanılan lazer kaynağının atma süresine bağlı olarak malzemelerin çizgisel olmayan soğurma davranışları değişebilir. Ando vd. (1995) tarafından metal oksitlerde yapılan çalışmada, 7 ns atma süresine sahip lazer ışığı ile malzeme uyarıldığında elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayısı, 35 ps atma süreli lazer ışığıyla uyarılması durumundan elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayısı, durumundan elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayısı, atma süreli lazer uşuşından daha büyük

bulunmuştur. Bu nedenle, bu tez çalışmasında incelenen yarıiletkenlerin çizgisel olmayan soğurma özellikleri farklı atma sürelerine (4 ns, 65 ps ve 44 fs) sahip üç lazer kaynağı kullanılarak Z-tarama deney yöntemiyle incelendi.

Çizgisel olmayan optiğin tanımından da anlaşılacağı üzere, malzemelerin farklı şiddetlerde uyarılmaları durumunda malzemelerin optik tepkileri farlı olur. Nitekim Ge ve Sn ile katkılı GaSe kristallerinde düşük şiddetlerde doyurulabilir soğurma, daha yüksek şiddetlerde de çizgisel olmayan soğurma tepkisi gözlenmiştir. Bununla beraber bu tezde amorf ince filmler halinde incelenen ve çizgisel olamayan soğurma davranışı gösteren filmler (65-104 nm aralığındaki kalın filmler) ise şiddetin arttırılmasıyla doyurulabilir soğurma gösterdikleri bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Yarıiletkenler ve Bant Yapıları

Yarıiletkenler elektrik iletkenlikleri bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer almaktadırlar. Bu malzemeleri diğer malzemelerden ayıran en önemli özellik, serbest taşıyıcılarının (elektron ve deşikler) rahatlıkla hareket edebilecekleri geniş bantlara ve bu bantlar arasında farklı yasak enerji bant aralıklarına (E_g) sahip olmalarıdır.

Yarıiletkenlerin davranışlarını incelemede metallerin teorisi sınırlı bilgiler vermektedir (Wilson 1931). Üstelik bilinen bütün yarıiletkenlerde, periyodik tablonun IV. grubundan VII. grubuna kadar olan bölgede yer alan tek atomlu moleküllerde ve bir malzemenin yarıiletken olup olmadığı hakkında bu metot gerekli olan açıklamayı tam olarak yapamamaktadır. Bu nedenle üçlü bileşiklerin hazırlanması için değişik yaklaşımlar geliştirilmiştir. Mooser ve Pearson (1956) tarafından yarıiletkenlerin valans bandı teorisi ortaya koyulmuş ve bir yarıiletken bağın belirlenmesi de onlar tarafından yapılmıştır. Mooser ve Pearson (1956) yarıiletkenlerin kovalent yapıları üzerinde özellikle durmuşlardır. Bileşiği oluşturan elementlerin elektronegatifliklerindeki fark, bağdaki iyonlaşma derecesindeki yüzde oranı verir. Pauling 1960, ikili yarıiletkenlerin % 25'den daha fazla iyonik karaktere sahip olduklarını ileri sürmüştür. İki atom arasındaki iyoniklik aşağıdaki gibi ifade edilir,

% iyonik karakter =
$$1 - \exp\left(-\frac{(X_a - X_b)}{2}\right)$$
 (2.1)

 X_a ve X_b sırasıyla A ve B atomlarının elektronegatiflikleridir. Mooser ve Pearson'a (1956) göre yarıiletkenlerde birbirlerine tek bağla bağlı iki atomdan birisi valans bandındaki s ve p orbitallerini doldurmuştur. Böylece atomik orbitallerin doluluk oranlarına göre yarıiletkenlerin özellikleri tahmin edilebilir. Doğal olarak yarıiletkenler 8-N kuralına uyarlar yani, kovalent kristaldeki her bir atom 8 tane komşu atoma sahiptir, N atom çizgilerindeki periyodik grupların sıra sayılarını gösterir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\left(\frac{N_e}{N_a}\right) + b = 8 \tag{2.2}$$

Burada N_e; bir yarıiletkendeki her bir molekülün valans elektronlarının sayısını, N_a; IV-VII atom gruplarından olan moleküllerin sayısını ve b ise IV-VII atom gruplarından olan moleküllerin kendi aralarında ve diğer moleküllerle yaptıkları bağ sayısını temsil eder.

Yariiletkenlerde bant oluşumu: tek bir atomu ele aldığımızda, atom çekirdeği ve çekirdek etrafında elektronların uyarılabileceği izinli kuantum seviyeleri vardır. İki atom yan yana getirildiğinde atomların bu seviyeleri ikiye yarılır. Bir katıyı (malzemeyi) oluşturmak için *N* tane atom yan yana getirildiğinde her bir atomun bu seviyeleri *N* tane seviyeye yarılarak bantları oluştururlar. Bantlar arasında kalan boşluk ta yasak enerji bant aralığı olarak bilinir (Şekil 2.1). Bu bantlar arasında kalan boşluk ta elektronların oda sıcaklığında uyarılamayacakları kadar büyüktür ve yasak enerji aralığı olarak bilinir. Değerlik bandı mutlak sıfırda tamamen doludur.



E_c: İletim Bandı E_v: Değerlik Bandı E₅: Bant Aralığı veya Yasak Bant

Şekil 2.1 Yarıiletkenlerde bant oluşumu (Sari 2008)

Bu bant kovalent bağlanmadan sorumlu elektronları içerdiği için değerlik (valans) bandı olarak bilinir. En düşük işgal edilmemiş enerji bandı da iletkenlik bandı olarak bilinir (Hook ve Hall 1999).

Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında tipik olarak yaklaşık 1 eV'luk bir yasak enerji aralığı vardır (Hook ve Hall 1999) ve bu yasak enerji aralığının olması dolayısıyla oda sıcaklığında yalıtkan olan bu malzemelere; ısıtma, ışığa veya elektrik akımına maruz bırakma gibi işlemler uygulanarak elektronlarının değerlik bandından iletim bandına uyarılması sağlanır ve iletkenlik özelliği kazandırılır.

Yukarıda bahsedildiği gibi, yarı iletkenler sahip oldukları değerlik bandı, iletim bandı ve yasak enerji aralıklarıyla karakterize edilirler. Değerlik bandının maksimumu iletim bandının minimumunun tam üstünde yer alıyorsa bu yarıiletken malzeme direk bant aralığına sahiptir denir. Değerlik bandının maksimumu iletim bandının minimumunun üzerine denk gelmiyorsa bu yarıiletkene de indirek bant geçişli denir. Direk ve indirek bant geçişleri şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Yarıiletkenlerde indirek ve direk bant geçişleri (Sari 2008)

2.2 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Soğurma

2.2.1 Çizgisel soğurma

Malzemelerin çizgisel olmayan soğurmalarının belirlenebilmesi için bilinmesi gereken parametrelerden biri çizgisel soğurma katsayısıdır. Kalınlığı d olan saydam bir ortam üzerine enerjisi, birinci uyarılmış seviye ile taban seviyesi arasındaki enerji farkı kadar ya da ondan daha büyük (yarıiletkenler için $hv \ge E_g$) bir ışık demeti gönderildiğinde çizgisel soğurma gerçekleşir. Şiddeti I_o olan v frekanslı ışık demeti gönderildiğin (Şekil 2.3) bu ortamda bir soğrulma meydana geleceğinden (sadece soğrulma göz önüne alındığından ışığın yüzeyden yansıması ve saçılması göz önüne alınmayacaktır) çıkan ışığın şiddetinde bir azalma olur, yani $I < I_o$ olur (Ateş 2002). Burada malzemeye gönderilen ışığın şiddeti I_o malzemede çizgisel olmayan optik tepkiler gerçekleştiremeyecek kadar düşüktür.



Şekil 2.3 Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması

Bu soğurulma elektronların taban seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye tek foton yardımıyla çıkarılmaları sonucunda gerçekleşir.

2.2.2 Çizgisel olmayan soğurma

Lazer kaynaklı şiddetli bir ışıma malzemenin optik özelliklerinde belirgin değişikliklere neden olabilir. Çizgisel olmayan soğurma, şiddet veya akının bir fonksiyonu olarak

malzemenin geçirgenliğindeki değişikliğe atfedilir. Yeteri kadar yüksek şiddetlerde, malzemenin taban seviyesine inmeden önce birden fazla foton soğurmasının olasılığı büyük ölçüde arttırılabilir. Göppert-Meyer (1931) ikinci dereceden pertürbasyon teorisini kullanarak bir sistemde iki-fotonlu geçiş olasılığını teorik olarak türetmiştir (Sutherland vd. 2003). Lazerin keşfinden beri, malzemelerin geniş bir bölümünde sadece kendiliğinden iki-foton soğurması değil, ikiden çok foton soğurması geniş ölçüde çalışılmıştır. Buna ek olarak, şiddetli lazer alanları tarafından indüklenen nüfuslanmanın yeniden düzenlenmesi, katılarda serbest taşıyıcıların üretilmesi, karmaşık moleküllü sistemlerde karmaşık enerji geçişleri (ardışık foton soğurması) ve uyarılmış yayılma ve soğurma da çalışılmıştır. Bu olay optik olarak, artan şiddete bağlı olarak geçirgenlik artıyorsa; doyurulabilir soğurmaşı, serbest taşıyıcı soğurması ve uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

Malzemenin frekansa bağlı geçirgenliğinde çizgisel olmayan soğurma tarafından üretilen farklı birçok etki bilim ve teknolojide birçok farklı uygulamaya yol açmıştır. Bunlar çizgisel olmayan spektroskopi, optik veri depolama, optik anahtarlama ve optik sınırlama gibi değişik alanları kapsar.

2.2.2.1 Doyurulabilir soğurma

Çizgisel olmayan optik soğurmadan biri doyurulabilir soğurmadır. Malzeme sistemlerinin birçoğu şiddetin arttırılması durumunda soğurma katsayılarının azalması özelliğine sahiptirler ve bu malzemelere doyurulabilir soğurucular denir. Şiddetli lazer ışığına maruz bırakılan malzemenin ölçülen soğurma katsayısının (α) gelen lazer ışığının şiddetine (I) bağlılığı

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \tag{2.3}$$

eşitliği ile verilir, burada α_0 çizgisel soğurma katsayısı ve I_s malzemenin doyuma ulaşma şiddetidir. Doyurulabilir soğurmanın bir sonucu optik kararsızlıktır. Bu

özelliklere sahip olan malzemeler; atmalı lazerlerde lazer atmasının şeklinin düzenlenmesinde ve lazerlerde yüksek şidddetli ışık elde edilmesine neden olan kavite yapımında kullanılabilirler.

2.2.2.1.1 İki seviyeli sistemlerde çizgisel olmayan soğurma

İki seviyeli bir sistem, alt seviye değerlik bandı ve üst seviye iletim bandı olmak üzere, yarıiletkenlerin bant yapılarıyla en iyi sekilde açıklanabilir. Yarıiletkenin değerlik ve iletim bantları arasında kalan yasak enerji aralığına denk gelecek enerjiye sahip bir ışığa maruz bırakıldığında, bu ışık sayesinde değerlik bandındaki elektronlar direk iletim bandına uyarılırlar. İki seviyeli sistemlerde nüfuslanmanın yeni dağılımı, ışığın yüksek şiddetteki ışınlarının soğurulmasında bir azalmaya neden olur. Gelen ışığın fotonları, elektronları bir üst enerji seviyesine uyarmaları sonucunda taban seviyesindeki elektron sayısında azalma olur. Ayrıca üst seviyenin nüfuslanması fotonların kendiliğinden ve uyarılmış yayınımlarına yol açar. Sonuç olarak, sistem düşük şiddetlerdeki koşullarda olduğu kadar gelen ışığın büyük bölümünü soğurmayacaktır. Bu işlem doyurulabilir soğurma olarak adlandırılır (Shen 1984, Yariv 1989, Butcher ve Cotter 1990, Boyd 1992). Fakat bu işlemin taban (değerlik) seviyesindeki elektronların sayısı ve çıkarılacakları seviyelerin sayısıyla ilişkili olduğunu gözönünde bulundurmak gerekir. Gelen ışın demeti sayesinde taban seviyesindeki elektronların yarısı üst seviyeye uyarıldıklarında, bu malzemenin taban seviyesinde geri kalan elektronlarını uyarmak mümkün olmayacaktır ve malzeme doyuma ulaşmış olur. Aynı zamanda uyarılan elektronların yerleşebilecekleri seviye sayısı sınırlı ise, bu durumda da malzeme doyuma ulaştırılabilir ve üzerine gelen ışığın büyük bölümünü geçirebilir. Bunun tersi durumda, uyarılan elektronların çıkabilecekleri seviyeler fazla ise, bu seviyeleri belli bir şiddete kadar doyurmak mümkün olmayacağından malzeme doyurulabilir soğurma yerine çizgisel olmayan soğurma gösterecektir. İki seviyeli sistem şekil 2.4'te gösterilmektedir.

İki seviyeli sistemlerde doyurulabilir soğurmanın iki durumu göz önünde bulundurulur. Birincisi homojen genişleyen sistem olarak adlandırılır. Genişleme terimi soğurma spektrumunun genişliğini (genellikle frekans olarak ölçülür ve birimi Hz veya cm^{-1}) belirtmektedir. Homojen genişleyen bir sistemde, sistemin içinde yer alan atom veya moleküllerin hepsi iki seviye arasında kalan enerji ile rezonans frekansa sahiptirler. Homojen olmayan bir şekilde genişleyen bir sistemde ise, sistemi oluşturan atom veya moleküllerin bazıları farklı rezonans frekansına sahiptirler.



Şekil 2.4 İki seviyeli bir sistemin şematik gösterimi

Örneğin, katı malzemelerde homojen olmayan bir gerilim dağılımı homojen olmayan bir dağılıma yol açabilir. Buna örnek olarak amorf malzemeler verilebilir. Homojen ve homojen olmayan bir şekilde genişleyen sistemlerin soğurma çizgilerinin genişliği, düşük şiddetlerdeki mikroskobik sönüm faktörüyle belirlenir.

2.2.2.2 İki-foton soğurması

İki foton soğurması; gelen ışık demetinden elektrik alan yada alanlarından iki fotonun kendiliğinden soğurulmaları sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçişini içerir. Tek-foton soğurması enerjiye bağlı iken iki foton soğurması şiddete bağlıdır. Dolayısıyla iki foton soğurması spektroskopisi sistemlerin uyarılmış durumlarının çalışılmasında çizgisel soğurma spektroskopisini tamamlar.

Bu olayı açıklayan muhtemel iki durum şekil 2.5'te gösterilmektedir. Birincisinde, ω frekansında salınan, aynı optik alandan iki fotonun yaklaşık olarak rezonansa (2ω) geçişini sağlayan soğurmadır. İkinci durumda, ω_e ve ω_p frekanslarına sahip iki alandan

birer foton soğurularak yaklaşık olarak $\omega_e + \omega_p$ ile rezonansta olan geçiş sağlanır. Bu durumdaki ilk alan (*e* alt indisli olan) pompa veya uyarma ışını, ikincisi ise (*p* alt indisli olan) pompa ışınına göre geciktirilmiş diğer bir ışın (probe) olarak düşünülebilir. Her iki durumda, aradaki seviye gerçek değil sanal seviyedir. Dolayısıyla sistem kendiliğinden iki fotonu soğurmalıdır. Bu, işlemleri ani optik şiddete karşı hassaslaştırır.



Şekil 2.5 İki foton soğurmasının şematik gösterimi. a. Kendiliğinden çift foton soğurması, b. ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) çift foton soğurması

Geçiş gerçel ara seviye içermemesine rağmen, genellikle var olan safsızlıklardan dolayı az miktarda da olsa çizgisel soğurma oluşur. Bu soğurma işlemin son durumuna geçişte bir katkıda bulunmaz, fakat ek bir kayıp mekanizması olarak görev yapar. Tek fotonlu pompalama sonucu seviyeler arası geçişi içeren iki-basamaklı soğurma uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

2.2.2.1 Tek ışınla iki-foton soğurması

Bu durumda çizgisel olmayan soğurma anlık şiddetin karesiyle orantılıdır. Işık malzemeden geçerken oluşan optik kaybı tanımlayan diferansiyel eşitlik:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \tag{2.4}$$

şeklinde verilir. Burada α safsızlıklardan kaynaklanan çizgisel soğurma katsayısı ve β iki foton soğurma katsayısıdır.

İki foton soğurması katsayısı " β " malzemeyi karakterize eden makroskobik bir parametredir. Genellikle, iki foton soğurma ara-kesiti (σ_2) olarak adlandırılan özgün moleküllerin iki foton soğurması özelliği ile ilgilenilir. σ_2 ile β arasındaki bağıntı:

$$\sigma_2 = \frac{\hbar\omega\beta}{N} \tag{2.5}$$

şeklindedir, burada N sistemdeki molekül sayısı ve $\hbar \omega$ gelen optik alandaki fotonların enerjisidir.

İki foton soğurma katsayısının üçüncü dereceden alınganlıkla ilişkisi de:

$$\beta = \frac{3\pi}{\varepsilon_0 n^2 c \lambda} \operatorname{Im} \chi^{(3)}$$
(2.6)

şeklindedir. $\chi^{(3)}$ 'ün sanal (imajiner) kısmından çizgisel olmayan soğurma gücü belirlenir.

Bir ölçüm alındıktan sonra iki foton soğurması gibi nicelikleri belirlemek için ω frekansındaki ışığa karşı malzemenin net geçirgenliğinden faydalanılır. Sürekli lazer veya atmalı lazer kullanımına bağlı olarak malzemenin geçirgenliği değişir. Her zaman ölçülen fiziksel nicelik optik enerjidir. Böylece geçirgenlik (*T*) geçen enerjinin gelen enerjiye oranı olarak adlandırılır. Gaussian atmalı lazer kullanıldığında malzemelerin geçirgenliği (Sutherland vd. 2003):

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha L)}{\sqrt{\pi}q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1+q_0 \exp(-x^2)] dx$$
(2.7)

ile verilir. Burada, $q_0 = \beta(1-R)I_0L_{eff}$, $L_{eff} = \frac{1-\exp(-\alpha L)}{\alpha}$ ve $x = z/z_0$ (z_0 Rayleigh aralığıdır).

Bütün durumlarda I_0 havadan malzeme üzerine gelen pik siddetine karşılık gelirken, R parametresi malzemenin yüzeyindeki Fresnel yansımasıdır.

Atmalı ışınlar için, zamanın integrasyonu atma süresine göre uzun olarak farzedilir. Dolayısıyla sınırları $\pm \infty$ aralığında alınır. Gaussian şekilli atmalara sahip ışınların kullanılması durumunda atma t = 0 zamanında yerleştirilir ve τ parametresiyle ölçülür. Bu parametre Gaussian atması için atma yarı genişliğidir (1/e). Parametre her zaman ölçülür ve maksimumun yarısındaki tam genişlik (full width at half maximum) olarak adlandırılır. Gaussian atması için τ ile t_{FWHM} arasındaki bağıntı (Sutherland vd. 2003):

$$\tau = \frac{t_{FWHM}}{2\sqrt{\ln 2}} \tag{2.8}$$

ile verilir.

2.2.2.2.2 İki ışınla iki-foton soğurması

Bu işlem Şekil 2.5.b'de gösterildiği gibi farklı frekanslardaki iki fotonun eşzamanlı soğurulmasını içerir. Bu işlem, malzemelerde uyarılan elektronların ömürlerini (uyarılmış durumda kalma sürelerini) belirlemek için yapılan ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) deneylerinde kullanılmaktadır. Bunlar pompa veya uyarma frekansı (ω_e) ve geciktirilmiş diğer bir ışığın (probe) frekansı (ω_p) olarak belirlenirler. Her iki ışının şiddetleri karşılaştırılabilir derecede olmalıdır, fakat genelde $I_p \ll I_e$ olur.

Bu işlemde yer alan iki foton soğurması katsayıları da üçüncü dereceden alınganlıkla ilişkilendirilirler. Pompa ve geciktirilmiş ışık ışınları ortogonal kutuplanmaya sahip olmalılar, yani bu çizgisel olmayan işlemler malzemede uyarılmış iki renkliliğe

(dichroism) yol açmalıdır. Işınların güç yitirimini tanımlayan diferansiyel eşitlikler (Sutherland vd. 2003):

$$\frac{dI_e}{dz} = -\alpha_e I_e - 2 \left(\frac{\omega_e}{\omega_p}\right)^{\frac{1}{2}} \beta_{ep} I_e I_p - \beta_{ee} I_e^2$$

$$\frac{dI_p}{dz} = -\alpha_p I_p - 2 \left(\frac{\omega_p}{\omega_e}\right)^{\frac{1}{2}} \beta_{pe} I_p I_e - \beta_{pp} I_p^2 \qquad (2.9)$$

şeklinde verilirler.

Bu eşitliklerde ortadaki terimler uyarılmış iki renkliliği tanımlarken, ilk ve son terimler sırasıyla çizgisel ve kendiliğinden uyarılmış iki foton soğurmasını tanımlarlar. Burada iki durum göz önünde bulundurulur. Birincisi, pompa fotonunun enerjisi ilk iki foton geçişine izinli enerjinin yarısından küçüktür. Böylece β_{ee} içeren terim ihmal edilir. Ayrıca, geciktirilmiş ışının enerjisinin pompa ışınının enerjisinden daha zayıf olduğu varsayıldığından dolayı kendiliğinden uyarılmış soğurmayı içeren β_{pp} terimi de ihmal edilir. İkinci durumda, pompa ışını tarafından kendiliğinden uyarılmış iki foton soğurmasına izinli ve pompa ışınının yanında geciktirilmiş ışın ile beraber uyarılmış iki renkliliğin ihmal edildiği göz önünde bulundurulur. Bu pompa ışınının tek başına iki fotonla ($2\omega_e$ 'deki) ve geciktirilmiş diğer ışınla beraber ($\omega_e + \omega_p$ 'deki) seviyeleri pompalayabildiği durumdur. Yarıiletkenlerin iletim bandında ve çok atomlu moleküllerin uyarılmış durum spektrumunda meydana gelen iki fotona izinli seviyelerin yoğunluğunun çok olması durumuda bu olay gerçekleşir.

2.2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması

Yarıiletkenlerde çizgisel soğurma ile üretilen serbest taşıyıcılar, iletim bandında daha yüksek (değerlik bandında daha düşük seviyelere) seviyelere fonon yardımlı soğurma yaparak geçerler. Bu işlem serbest taşıyıcı soğurması olarak bilinir. Düşük soğurma düzeninde sönümleme;

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_0 I - \sigma_c N_c(I) I \tag{2.10}$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada $N_c(I)$ şiddete bağlı taşıyıcı yoğunluğu ve σ_c serbest taşıyıcı ara kesitidir. Yüksek frekans geçirgenliğine $\frac{1}{\omega^2}$ ile orantılı olarak katkıda bulunmaktadır, yani yarıiletkenlerde kızılötesi ışımalarda çok önemli bir yere sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu orantı denklemlerinden;

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} = \frac{\alpha_0 I}{\hbar \omega} - \frac{N_c}{\tau_c}$$
(2.11)

şeklinde verilir. Burada τ_c elektron-deşik birleşmesine bağlı serbest taşıyıcı durulma süresidir.

Malzemeye gelen ışığın atma süresi taşıyıcı durulma süresinden daha düşük olduğunda eşitlik (2.11)'deki ikinci terim ihmal edilir ve akı sönümleme eşitliğini elde etmek için eşitlik (2.10) ve (2.11) zaman üzerinden integre edilirler:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\alpha_0 \left(1 + \frac{F}{2F_s} \right) F \tag{2.12}$$

Burada $F_s = \frac{\hbar\omega}{\sigma_c}$ doyum akısıdır (buradaki doyum akısının tanımlamasında yer alan ara kesit serbest taşıyıcı arakesitidir, yani çizgisel soğurma ara kesiti değildir).

2.2.2.4 Uyarılmış durum soğurması

Gelen ışığın şiddeti doyum şiddetinden çok büyük ise uyarılan seviye önemli derecede doldurulmuş olur. Yarıiletkenler ve çok atomlu sistemlerde uyarılan seviyenin yakınında yüksek yoğunlukta seviyeler vardır. Uyarılan bir elektron taban seviyesine inmeden bu seviyelerden birine hızlı bir şekilde geçiş yapar. Ayrıca uyarılan seviyeden daha yukarıda yer alan ve gelen foton ile yakın rezonansta olan seviyeler de mevcuttur.

Bu yüzden, elektron taban seviyesine inmeden bir foton soğurarak yukarıdaki seviyelere geçiş yapabilir. Bu işlem uyarılmış durum soğurması olarak bilinir ve gelen ışığın şiddeti taban seviyesinin nüfuslanması önemli derecede azalttığında meydana gelir. Uyarılan seviyenin soğurma tesir kesiti taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden daha küçük olması durumunda, sistem yüksek şiddetlerdeki ışığa maruz bırakılması durumunda sistemin geçirgenliği artacaktır. Bu işlem duyurulabilir soğurma olarak adlandırılır (Sutherland vd. 2003). Bu işlem iki seviyeli sistemlerdeki doyurulabilir soğurma, gelen ışığın atma süresi uyarılmış elektronun taban seviyesine veya herhangi bir alt seviyeye inme süresinden daha düşük olduğunda ve daha yüksek bir seviyeye geçiş olmadığında gerçekleşir.

Yarıiletkenlerde, yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip bir foton soğurulması durumunda, yarıiletkenin bir elektronu iletim bandına yükseltilir. Uyarılan elektron iletim bandının üstünde kalan fazlalık enerjisini hızlı bir şekilde ortama vererek iletim bandının tabanına iner. Buradan da karakteristik birleşme süresinden sonra değerlik bandındaki uyarılmış bir deşikle birleşir. Bununla beraber, yeteri kadar yüksek şiddetlerde, iletim bandında iken büyük bir olasılıkla başka bir foton soğurur. Bu işlem serbest taşıyıcı soğurması olarak adlandırılır (Sutherland vd. 2003).

2.2.2.4.1 İki-foton yardımlı uyarılmış durum soğurması

Malzemede iki foton soğurması fazla ise iki fotona izinli bir seviyenin önemli derecede dolmasına yol açar ve genellikle bu seviyeden sistemin daha yüksek seviyelerine ışımalı geçiş için izin verir. Bu işlem yarıiletkenler ve çok atomlu sistemlerde meydana gelir. Bu durumda sönüm ve uyarılmış seviyenin nüfuslanmasını veren eşitlikler (Sutherland vd. 2003):

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I - \beta I^2 - \sigma N I \tag{2.13}$$

ve

$$\frac{\partial N}{dt} = \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} - \frac{N}{\tau_1}$$
(2.14)

şeklinde verilir. Burada α safsızlık soğurucularının çizgisel soğurma katsayısı ve τ_1 iki fotonla uyarılan seviyenin ömrüdür. Malzemenin uyarıldığı ışığın atma süresi iki fotonla uyarılan seviyenin ömründen çok büyük ise eşitlik (2.14)'teki ikinci terim ihmal edilebilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletken ince filmlerinin hazırlanması, film kalınlıklarının belirlenmesi ve çizgisel ve çizgisel olmayan optik özelliklerini belirlemek için kullanılan ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

InSe ve GaSe A^{III} - B^{VI} grubunda tabakalı yapıda kristalleşen yarıiletken ailesindendirler. Bu kristaller fotovoltaik ve optik özellikleri bakımından oldukça ilginçtirler. InSe, Se-In-In-Se (Blasi vd. 1982, Ateş 2002) ve GaSe, Se-Ga-Ga-Se (Therhell 1983, Mc Canny ve Murray 1977) şeklinde bir yapıda paketler halinde şekillenirler. Şekil 3.1'de sıkı paketlenmiş dört GaSe tabakasının oluşturduğu yapı gösterilmektedir (Kamimura ve Nakao 1968). InSe de aynı yapıda kristalleşir. Her bir tabaka diğer bir tabakaya van der Waals kuvvetiyle bağlıdır. InSe ve GaSe büyütülme yöntem ve koşullarına bağlı olarak hekzagonal veya rombohedral yapıda kristalleşebilirler. Ayrıca bu kristaller büyütülme koşullarına bağlı olarak *n*-tipi veya *p*-tipi yarıiletkenler şeklinde elde edilebilmektedirler (Sanchez-Royo vd. 1998, Ateş 2002). Bu tezde çalışılan InSe kristali *n*-tipi (Ateş 2002), GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn kristalleri ise *p*-tipi (Yüksek vd. 2009, Yüksek vd. 2010a) yarıiletkenlerdir.

GaSe'ye Ge veya Sn elementleri katkılandırıldığında Ga ile Ge veya Ga ile Sn tek elektronla katkı seviyesi oluştururlar (Therhell 1983), yani Ge veya Sn atomları Ga atomuyla bağ yaparlar. Ge ve Sn atomları kristal içerisinde bağlandıkları yer ve şekillerine bağlı olarak alıcı (akseptör) veya verici (donor) katkı seviyeleri oluştururlar. Şekil 3.2'de (Sanchez-Royo vd. 1998) GaSe kristaline Sn atomu katkılandırıldığında Sn atomunun kristal içerisinde yerleştiği yere göre oluşturduğu katkı seviyeleri gösterilmektedir. InSe ve GaSe kristallerinin diğer bazı özellikleri ise;

InSe kristalinin özellikleri (Ateş 2002);

Tabakalı yapıya sahiptirler. Tabakalı yapılar oldukça fazla anizotropik özelliklere sahiptirler. Atomlar birbirlerine kovalent veya iyonik bağla bağlanmışlardır. Her bir tabaka arasında ise van-der Waals bağı vardır.

Oda sıcaklığında 1.3 eV'luk bir enerji bant aralığına sahiptir.

InSe'in dört farklı çok tipi vardır bunlar; In_4Se_3 , InSe, $In_{0,8}Se_{1,2}$ ve In_2Se_3 . Bunlar arasında InSe en basit kristal yapıya sahiptir.

InSe; Se-In-In-Se tabakaları şeklinde kristalleşir.

Isıya ve ışığa duyarlıdır.

Erime sıcaklığı 660 °C' dir.

Eksiton seviyelerine sahiptirler.

Güneş enerjisi ile çalışan aletlerde, elektronik teknolojisinde kapasitör ve mikro batarya gibi mikro devre elemanlarında temel malzeme olarak kullanılmaktadır (Ateş 2002).



Şekil 3.1 GaSe kristalinin sıkı paketli tabakalarının gösterimi (Kamimura ve Nakao 1968)

GaSe kristalinin özellikleri:

InSe kristali gibi bu kristal de tabakalı yapıya sahiptir ve tabakalar birbirlerine van-der Waals kuvvetleriyle bağlanarak, *c*-ekseni doğrultusunda büyüyen hekzagonal veya rombohedral yapılar oluştururlar. Bu yüzden bu kristalleri rastgele bir doğrultuda kesmek zor olsa da *c*-eksenine dik bir şekilde keserek tabakaları birbirinden ayırmak kolaydır (Mc Canny ve Murray 1977). Oda sıcaklığında ~ 2.11 eV'luk indirek yasak enerji bant aralığına sahiptir (Lee 1976, Grasso 1986) ve direk veya indirek bant geçişli yasak enerji aralıkları arasında sadece 25 meV'luk fark vardır (Chikan ve Kelley 2002).



Şekil 3.2.a. GaSe'de verici gibi davranan Sn atomunun yerleşim şekli. Bu yerleşimde Sn atomu bir Ga atomuyla yer değiştirir, b. GaSe'de Sn atomunun iki Ga atomunun yerini alması durumundaki yerleşim şekli. Bu yerleşimde Sn atomu iki alıcı seviye oluşturur, c. GaSe'de iki alıcı seviye oluşturan Sn atomunun yerleşim şeklinin şematik gösterimi.

Sanchez-Royo vd. (1998) Sn atomu Ga boşluğuna yakın, tabakalar arası oktahedral kenara bağlıdır

GaSe'nin erime sıcaklığı 936 °C'dir (Gouskov vd. 1982).

GaSe kristali çok geniş bir iletim aralığına $(0.62 - 2.0 \ \mu\text{m})$ sahiptir.

Çok yüksek çift kırıcılık özelliğine sahiptir (Fernelius 1994).

Koyu kırmızı renkte olan GaSe çok kırılgan, yumuşak ve kolayca bölünebilen tabakalar halinde kristalleşir (Gouskov vd. 1982).
GaSe gibi tabakalı yapılar, zayıf olan bantlar arası bağlanmadan dolayı yığılma kusurları veya dislokasyonlar içerir.

GaSe'nin üç hekzagonal kristal (ε -GaSe , β -GaSe , δ -GaSe) çok tiplerinin yanında rombohedral γ -GaSe tipi mevcuttur. ε ile β -çok tiplerinin birim hücreleri iki tabakadan ve γ ile δ --çok tiplerinin birim hücreleri ise üç veya dört tabakadan oluşmaktadır. Tabakalar aralarında mevcut olan ilişki neticesinde tabakaların bazı bölümlerinin birbirlerine temas etmesi mümkündür ve çok tiplerinin oluşmasının bir nedeni de budur. GaSe kristalinin β , ε ve γ -çok tiplerinin birim hücreleri şekil 3.3'te gösterilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn kristalleri Dikey Bridgman yöntemi ile büyütülmüştür.



Şekil 3.3 β -GaSe, ε -GaSe ve γ -GaSe çok tiplerinin birim hücreleri (Nagel vd. 1979)

3.1 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Yöntemi

Dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi oldukça kolay olmasından dolayı külçe kristal büyütme için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde iyi belirlenmiş bir sıcaklık eğrisine sahip, iki veya üç bölgeli düşey durumda sabit bir büyütme firini kullanılır. Büyütülecek malzeme kuartz ampul içerisine yerleştirilir. GaSe ve InSe bileşiklerinin çok iyi kristalleri sivri ve düz uçlu ampuller kullanılarak büyütülebilmektedir. Ampul içerisine yerleştirilen malzeme kristal büyütme firininin sıcak bölgesinde eriyik halindedir. Kristalleşme sürecinin başlaması için firin ile ampul arasında büyütme ampulünün alt ucunda sıcaklık azalmasıyla sonuçlanan göreli bir hareket başlar. Dipteki sıcaklık, erime sıcaklığının altına düştüğünde kristalleşme süreci başlar. Sonuç olarak tüm kristal oluşuncaya kadar daha fazla hareketle çok daha fazla materyal katılaşır. Bu süreç devam ederken göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametre firin ve ampuldeki sıcaklık dağılımıdır (Gouskov vd. 1982, Boschert vd. 2000, Kokh vd. 2005). Şekil 3.4'te Bridgman firininin şematik gösterimi ve ısı dağılımı yer almaktadır.

Kristal büyütme için Bridgman metodunun kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları özet olarak aşağıda verilmiştir.

Bridgman metodunun avantajları;

- Basit: kapalı büyütme şeklinde yapılır,
- Kristal şeklini bulunduğu kap belirler,
- Kristal şeklini belirlemek için radyal sıcaklık gradyanlarına gerek yoktur,
- Düşük ısısal gerilimler, gerilimin neden olduğu çizgisel kusurların az olmasını sağlar,
- Kristaller kapatılmış ampullerde büyütülebilir, dolayısıyla uçucu bileşenlere sahip eriyiklerin stokiyometrisinin kontrolü kolaydır,
- Eriyik dengelenmiş sıcaklık gradyanlarına maruz kalır,
- Kristalleştirme süreci başladıktan sonra çok az bakım gerektirir.

Bridgman metodunun dezavantajları ise şöyle özetlenebilir;

• Kapalı büyütme: soğutma süresince kristal üzerinde kabın basıncı,

- Çekirdeklenme (Seeding) süreci ve kristalin büyümesini gözlemleme zorluğu,
- Eriyik kristalleştikçe doğal iletim seviyesi değişir, dışarıdan iletime müdahale etmek zordur,
- Ampul ve tabanın hazırlanması, contalama (sealing).....vs. büyük ölçekli üretimi zorlaştırmaktadır.



Şekil 3.4 Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı

3.1.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn tek kristallerinin büyütülmesi

InSe külçe kristali Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü'nde (Ateş 2002), GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn kristalleri de Kafkas Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Bridgman Stochbarger yöntemiyle büyütüldüler (Yüksek vd. 2009, Yüksek vd. 2010a). Elde edilen tabakalı GaSe kristalinin bir kesiti şekil 3.5'te gösterilmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan amorf ince filmler vakum altında ısısal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.5 Tabakalı GaSe kristalinden bir kesit (foto, 2010)

3.2 Vakum Altında Isısal Buharlaştırma Yöntemi

Isısal buharlaştırma yöntemi ince film büyütme yöntemlerinden biridir. Katı durumdaki malzemelerin vakum altında ısıtılarak buharlaştırılması durumunda herhangi bir engelle karşılaşmadan alttaş üzerine direk gitmeleri sağlanır. Alttaş üzerine gelen buhar halindeki tanecikler enerjilerinin çok büyük bölümünü alttaş ile paylaşarak soğurlar ve tekrar katı hale geçerler. Bu şekilde tanecikler birbirlerinin üzerine eklenerek istenilen büyüklüklerde ince film elde edilebilir.

InSe ince filmler Erzurum Atatürk Üniversitesi araştırma labaratuvarlarında vakum altında ısısal buharlaştırma yöntemiyle büyütüldü (Yüksek vd. 2010b). GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmleri ise laboratuvarımızda şekil 3.6'da gösterilen vakum altında ısısal buharlaştırma sistemiyle büyütüldü. Vakum altında ısısal buharlaştırma sisteminin bilgisayara bağlı bir programa sahip olması nedeniyle kontrollü bir şekilde (saniyede 0.1 Angsröm'den başlayarak) istenilen hızda ince film büyütülebilmektedir. Çok kısa sürede (~20 dak.) 8x10⁻⁶ Torr basınca inebilmektedir. Sahip olduğu kalınlık dedektörü ve monitörü sayesinde alttaş üzerine hangi kalınlıkta ince filmin büyüdüğü hakkında bilgi vermektedir (yaklaşık %20 hata ile).



Şekil 3.6 Vakum altında ısısal buharlaştırma sistemi (foto, 2010)

3.2.1 GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin büyütülmesi

İnce filmlerin büyütüldükleri kristaller (GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn) bir jilet yardımıyla küçük parçalar halinde kesilerek hassas terazide tartıldılar. GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn kristallerinden 38, 45, 55, 65 ve 74 nm kalınlıklarında ince filmler büyütmek için sırasıyla; 0.0072, 0.0088, 0.01, 0.0108 ve 0.0118 gram'lık kütleler tartıldı. Buharlaştırma esnasında kesilip tartılan kristaller Molibden kasık icerisine yerleştirildiler. Büyütülen her bir malzeme için farklı Molibden kaşık kullanıldı. İnce filmlerin üzerinde büyütüldükleri fused silika alttaşlar ultrasonik banyoda yaklaşık 2 saat süreyle yıkandı ve oksitlenmenin engellenmesi amacıyla azot gazına maruz bırakıldıktan sonra hemen alttaş tutucuya yerleştirildiler. Alttaş tutucu Molibden kaşıktan yaklaşık olarak 14 cm yukarıda asıldı. Alttaş tutucu ve malzemeler yerlerine yerleştirildikten sonra vakum odasının basıncı 8x10⁻⁶ Torr'a getirildi ve kaşık içinden elektrik akımı geçirilerek ısıtılmaya başlandı. Kaşık ~44 Amper'de kızarmaya başladı ve büyüme hızı ~0.5Å/s olacak şekilde kaşıktan geçirilen akım ayarlandı (53 Amper civarında). Fused silika alttaş üzerine büyütülen bir GaSe ince filmi şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7 Fused silika üzerine büyütülmüş GaSe ince filmi (foto, 2010)

3.3 Yarıiletkenlerde Çizgisel Soğurma Katsayısı ve Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerde çizgisel soğurma katsayıları iki farklı durum için iki şekilde belirlenirler. Külçe formundaki yarıiletken kristaller için (Urbach 1953, Pankove 1971);

$$\alpha = \frac{\left[A\left(E - E_g\right)^n\right]}{E} \tag{3.1}$$

eşitliğinden bulunabilir. Burada *A* bir sabit, *E* uygulanan dalgaboyundaki fotonun enerjisi, E_g yasak enerji aralığı ve n = 2, 3, 1/2 ve 3/2 gibi değerler alır. Burada n = 2indirek bant geçişli fakat yasak enerji aralığında safsızlık yada katkı seviyelerinin olması, n = 3 indirek bant geçişli ve yasak enerji aralığında herhangi bir seviyenin olmaması, n = 1/2 direk bant geçişli olup yasak enerji aralığında safsızlık veya katkı seviyelerinin olması ve n = 3/2 direk bant geçişli olup yasak enerji aralığında herhangi bir seviyenin olmaması durumlarında kullanılır (Qasrawi 2005).

Amorf formundaki yarıiletkenler için durum biraz farklıdır. Amorf yarıiletkenlerde soğurma katsayısı $\alpha > 10^4 cm^{-1}$ olması durumunda eşitlik (3.1) kullanılırken,

 $1 < \alpha < 10^4 cm^{-1}$ aralığında olması durumunda (Pankove 1971, Tauc 1974, Qasrawi 2005);

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_e}\right) \tag{3.2}$$

eşitliği kullanılır. Burada α_0 sabit, *E* gelen fotonun enerjisi ve E_e ekponansiyel kenar bölgesinin eğimini karakterize eder ve filmde var olan kusur veya katkı seviyelerinin bant kuyruğunun genişliğine karşılık gelir.

Hem külçe hem de amorf formundaki yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesi için ise eşitlik (3.1) kullanılır. Bu durumda hv'ye karşılık $(\alpha hv)^n$ çizdirilir (x-ekseni hv ve y-ekseni $(\alpha hv)^n$ olmak üzere). Burdaki n yukarıda bahsettiğimiz aynı sayı değerlerini aynı durumlar için alır. Soğurma kenarıyla çakışık bir çizgi çizilip x-eksenine indirilir, bu çizginin x-eksenini kestiği noktanın enerji değeri o malzemenin yasak enerji aralığının değeridir.

3.3.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristal ve amorf hallerinin çizgisel soğurma özellikleri

Bu tez kapsamında çalışılan yarıiletkenlerin külçe kristal ve fused silika alttaş üzerine büyütülen amorf ince film hallerinin çizgisel soğurma spektrumları şekil 3.8'de gösterilen çizgisel soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800) ile alındı. Bu çizgisel soğurma spektrometresi yardımıyla morötesi (ultraviyole) ile kızılötesi (infrared) (190 – 1100 nm) arasındaki bölgenin çizgisel soğurma spektrumu alınabilmektedir.



Şekil 3.8 Çizgisel soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800 foto, 2010)

Külçe kristallerin çizgisel soğurma spektrumları alınırken, ortamdaki gürültüyü yok etmek için spektrumun alınacağı bölge malzeme yok iken tarandı. Daha sonra malzeme ışığa dik şekilde konumlandırılarak tekrar aynı spektrum bölgesi tarandı.

Amorf halindeki ince filmlerin çizgisel soğurma spektrumları belirlenirken, önce referans spektrumu (baseline) almak için spektrometrenin içinde hem referans hem de malzemenin konulacağı yerlere fused silika alttaşlar (ince filmler fused silika alttaşlar üzerine büyütüldükleri için) konularak alınacak spektrum bölgesi tarandı. Daha sonra malzemenin konulacağı yerden fused silika alttaş kaldırılıp, onun yerine üzerine ince film kaplanmış fused silika alttaş konuldu ve spektrum bölgesi tarandı. Böylece alttaştan kaynaklanan ve soğurma spektrumuna katkıda bulunabilecek etki önlenmiş oldu.

3.4 Kalınlıkların Belirlenmesi

Çizgisel olmayan soğurma katsayısının belirlenebilmesi için fit denkleminde kullanılan ve bilinmesi gereken parametrelerden biri örneğin kalınlığıdır. Külçe formundaki yarıiletken kristallerin kalınlıkları, üzerine kamera monte edilmiş optik mikroskop veya taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenebilirken, nanometre mertebesindeki kalınlıklara sahip ince filmlerin kalınlıklarını daha hassas bir şekilde ölçebilen spektroskopik elipsometre yardımıyla belirlenebilmektedir.

Elipsometre yansıma ve geçirgenliğin üzerine kutuplanmanın değişimini ölçer. İdeal elipsometre yansımaya dayalı ölçüm yapan elipsometredir. Malzemelerin kalınlık, kırılma indisi, sönüm katsayısı gibi özellikleri kutuplanmanın değişiminden belirlenmektedir. Spektroskopik elipsometreler birkaç Angström ile birkaç mikrometre kalınlıkları arasındaki kalınlıkları Angström hassasiyetinde ölçebilmektedir. Şekil 3.9'da bir spektroskopik elipsometrenin şematik gösterimi yer almaktadır.

Elipsometrenin çalışma prensibi şöyle özetlenebilir: bir ışık kaynağından çıkan, bir kutuplayıcı tarafından kutuplanmış, çizgisel kutuplu ışık, dalga plakasından geçirilerek malzeme üzerine düşürülür. Işık yansıdıktan sonra tekrar sırasıyla; dalga plakası, analizör denilen bir kutuplayıcıdan geçirilerek dedektöre düşürülür. İncelenen filmin tabakalarından yansıyan ışının kutupluluğundaki değişim malzemenin tabakalarının optik sabitleri ve kalınlığı ile ilgili bilgi verir.

Malzeme üzerine gelen ışığın kutuplanma durumu bir *s* ve bir *p* bileşenine ayrışmış olmalıdır (*s* bileşeni geliş düzlemine dik ve malzemenin yüzeyine paralel titreşir, *p* bileşeni ise geliş düzlemine paralel titreşir). Yansıyan ışının *s* ve *p* bileşenlerinin genliklerinin, gelen ışının *s* ve *p* bileşenlerine oranları sırası ile r_s ve r_p ile verilir. Elipsometre kompleks Frensel yansıma katsayılarının (ρ) oranlarını ölçmeye dayanır. Kompleks yansıma oranı Ψ ve Δ gibi iki parametre ile tanımlanır:

$$\rho = r_p / r_s = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) \tag{3.3}$$

Eşitliğin sağ tarafı kompleks bir sayının başka bir ifadesi olarak düşünülebilir.



Şekil 3.9 Spektroskopik elipsometrenin şematik gösterimi

Burada tan Ψ yansıma üzerindeki genlik oranı ve Δ faz kaymasıdır. Yapılan arıtım sonucunda Fresnel eşitlikleri kullanılarak, hesaplanan Ψ ve Δ değerleri deneyle en iyi şekilde uyum gösterdiğinde malzemenin optik sabitleri dediğimiz çizgisel kırılma indisi, sönüm katsayısı ve kalınlığı belirlenir.

Spektroskopik elipsometrede farklı dalga boylarında ölçüm yapılabildiği için kırılma indisi ve sönüm katsayısının dalgaboyuna bağlı değişimi incelenebilir.

3.4.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristal ve amorf hallerinin kalınlıklarının belirlenmesi

InSe külçe kristalinin kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlendi. GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe kristallerinin kalınlıkları üzerine kamera monte edilmiş optik mikroskop (Nikon-OPTIPHOT-100) yardımıyla belirlendi.

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletken ince filmlerin kalınlıkları şekil 3.10'da gösterilen spektroskopik elipsometre yardımıyla 1.24 eV ile 3.34 eV (999 – 370 nm) arasındaki foton aralığı kullanılarak belirlendi. Bütün ince filmler için malzemeye üç



Şekil 3.10 Spektroskopik elipsometre (Woollam,-M2000V foto, 2010)

farklı açıda (60°, 65° ve 70°) ışık gönderilerek spektrumlar alındı. Bu durum arıtım (fit) doğruluğunu arttırmaktadır.

3.5 Z-Tarama Tekniği

Z-tarama tekniği çizgisel olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Basit bir şekilde yorumlanabilmesinin yanında basit uygulanabilirliğinin olması bu tekniği kullanışlı kılmaktadır. Bu teknik ilk olarak *Bahae* ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir (Bahae vd. 1990). Bu teknikte tek ışın demeti kullanıldığından dolayı diğer tekniklere göre çok daha kolaydır. *Z*- tarama tekniğini diğer tekniklerden üstün kılan bir diğer özelliği, çizgisel olmayan kırılma indisi ve soğurma değerlerinin büyüklüğüne ve işaretlerine duyarlı olmasıdır. Bu teknik iki bölümünde noluşmaktadır; açık yarık- ve kapalı yarık *Z*-tarama bölümü. Kapalı yarık bölümünde malzemelerin çizgisel olmayan kırılma indisleri belirlenirken, açık yarık *Z*-tarama bölümünde çizgisel olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurma etkileri belirlenebilmektedir. Çizgisel olmayan kırılma indisi değişimleri bu tez kapsamının dışında olduğundan dolayı kapalı yarık *Z*-tarama bölümü üzerinde durulmayacaktır.

3.5.1 Açık yarık Z-tarama tekniği

Çizgisel olmayan soğurma katsayısı (β) veya doyum eşik şiddetini (I_{SAT}) belirleme yöntemlerinden biridir. Açık yarık Z-tarama bölümünde malzemeden geçen ışının tamamı bir mercek vasıtasıyla toplanır ve dedektöre gönderilir. Böylece, bu durumda çizgisel olmayan geçirgenlik sadece çigisel olmayan soğurma veya doyurulabilir soğurma olması durumunda değişir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği şekil 3.11'de gösterilmektedir. TEM₀₀ moduna ve Gaussian profiline sahip bir ışın demeti ince kenarlı bir mercek yardımı ile ($L \ll z_R$, burada z_R havada ışık demetinin Rayleigh aralığıdır) odaklanarak malzemeye düşürülmektedir. Malzeme merceğin önünden başlayarak hareket ettirilerek odağa getirilir ve odaktan geçirilip uzaklaştırılarak farklı şiddetlere maruz bırakılır. Bu durumda malzemenin odağa gelip ordan uzaklaşması durumunda dedektöre düşürülen enerji oranında iki farklı durum oluşabilir. Bu durumlardan birincisinde; Merceğin önünde şiddetin düşük olmasından dolayı sadece çizgisel soğurma oluşur. Malzeme çizgisel olmayan tepkinin gözleneceği şiddetin olduğu bölgeye geldiğinde (odağa yaklaştığında), çizgisel soğurmaya ek olarak çizgisel olmayan soğurma da katkıda bulunur ve dedektöre ulaşan enerjide düşüş oluşur. Bu düşüş, şiddetin en yüksek olduğu odak noktasına ulaşılıncaya kadar devam eder. Malzeme odağı geçtikten sonra şiddet tekrar artmaya başlayacağından dolayı, dedektöre ulaşan enerji giderek artmaya başlar ve tekrar çizgisel olmayan tepkinin gözlenemeyeceği bölgeye ulaşıldığında sadece çizgisel soğurma gözlenir. Dedektör tarafından ölçülen enerji değerleri 1'e normalize edilerek şekil 3.12'de gösterilen eğri elde edilir.



Şekil 3.11 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği. P: Prizma, A: Ayna, ND: ND Filtre, Y: Yarık, M: Mercek, N: Malzeme, D: Dedektör'ü göstermektedir

Bu tepki, çizgisel olmayan soğurma tepkisi olarak bilinir ve bu tepkiye tek foton soğurması (bu etki şiddete değil akıya bağlıdır), iki foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması, ardışık foton soğurması gibi etkiler katkıda bulunur. İkinci durumda ise; çizgisel bölge geçildikten sonra çizgisel olmayan tepkinin gözleneceği noktaya gelindikten sonra odağa kadar dedektöre gelen enerjide bir artış olur, odak geçilip çizgisel olmayan tepkinin gözlenemeyeceği noktaya gelene kadar dedektöre gelen enerjide tekrar azalma olur ve çizgisel bölgeye geçilir. Burada dedektörden alınan veriler de 1'e normalize edilerek şekil 3.13'deki gibi bir eğri elde edilir. Bu tepkiye de doyurulabilir soğurma denir ve bu tepkiye yukarıda bahsedilen tek foton soğurması, iki foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması ve ardışık foton soğurmasından kaynaklı soğurmalar katkıda bulunur.



Şekil 3.12 Çizgisel olmayan soğurma eğrisi



Şekil 3.13 Doyurulabilir soğurma eğrisi

3.5.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristal ve amorf hallerinin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmalarının belirlenmesi

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletken malzemelerinin hepsinin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmaları literatürde tanımlanan açık yarık Z-tarama deney yöntemiyle (Bahae vd. 1990) belirlendi. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği şekil 3.14'te gösterilmektedir. Açık yarık Z-tarama deneyleri üç farklı lazer ışık kaynağı kullanılarak yapıldı. Bu ışık kaynaklarından birincisi, 4 ns atma süreli, 1064 nm dalga boylu (1.16 eV) ve 10 Hz frekanslı, neodmiyum katkılı yitriyum-alüminyum garnat (Nd:YAG) lazeridir (Quantel Brillant). İkinci ışık kaynağı 65 ps atma süreli, 1064 nm dalga boylu (1.16 eV) ve 10 Hz frekanslı diğer bir Nd:YAG lazeridir (Continuum Leopard SV). Üçüncü ışık kaynağı 44 fs atma süreli, 800 nm dalga boylu (1.55 eV) ve 1 kHz frekanslı, mod-kilitli Ti:Safir lazer yükselteç sistemidir (Spectra Physics, Spitfire Pro XP).



Şekil 3.14 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği (foto, 2010)

InSe külçe kristalinin çizgisel olmayan soğurma davranışı hem nanosaniye hem de pikosaniye lazer sistemleri kullanılarak incelendi. Açık yarık Z-tarama deneylerinde odaklama merceği olarak, 20 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercek kullanıldı. Nanosaniye lazer ışık kaynağı yardımıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri $I_0 = 5.02 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ ile $I_0 = 1.08 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ odak şiddetleri aralığında 4 farklı şiddette yapıldı. Pikosaniye lazer ışık kaynağı yardımıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri de $I_0 = 7.81 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ ile $I_0 = 1.49 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ odak şiddetleri aralığında 4 farklı şiddette şiddette yapıldı.

GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe kristallerinin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışlarını belirlemek için de nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık kaynakları kullanıldı. Burda da yola bağlı olarak şiddeti değiştirmek için odaklama merceği olarak, 20 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercek kullanıldı. GaSe ve GaSe:Ge külçe kristallerinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri I_0 = 4.90×10^{11} W/m² ile I_0 = 1.06×10^{12} W/m² arasındaki odak şiddetleri aralığında 6 farklı şiddette yapıldı. GaSe:Sn külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Ztarama deneyleri I_0 = 4.90×10^{11} W/m² ile I_0 = 1.06×10^{12} W/m² arasındaki odak şiddetleri aralığında 3 farklı şiddette yapıldı.

InSe amorf ince filmlerinin kalınlığa bağlı olarak çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışlarını belirlemek için açık yarık Z-tarama deneylerinde, nanosaniye, pikosaniye ve femtosaniye lazer ışık kaynakları kullanıldı. Nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinde odaklama merceği olarak 20 cm, femtosaniye deneylerinde ise 40 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercekler kullanıldı. Nanosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri $I_0 = 4.14 \times 10^{11}$ W/m² odak şiddetinde, pikosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri $I_0 = 3.06 \times 10^{13}$ W/m² şiddettinde ve femtosaniye deneyleri de I_0 $= 8.77 \times 10^{15}$ W/m² şiddetinde yapıldı. Ayrıca 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin I_0 $= 0.88 \times 10^{16}$ W/m² ile $I_0 = 1.41 \times 10^{16}$ W/m² arasındaki odak şiddetleri aralığında 4 farklı şiddette açık yarık Z-tarama deneyleri yapıldı.

GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin kalınlığa bağlı olarak çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışlarını belirlemek için açık yarık Z-tarama

deneylerinde nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık kaynakları kullanıldı. Nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinde odaklama merceği olarak 20 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercek kullanıldı. Nanosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri $I_0 = 1.94 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ şiddetinde ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri de $I_0 = 4.23 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde yapıldı. Ayrıca 74 nm kalınlığındaki GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin pikosaniye lazer kullanılarak $I_0 = 0.86 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ ile $I_0 = 3.06 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ arasındaki odak şiddetleri aralığında 4 farklı şiddette açık yarık Z-tarama deneyleri yapıldı.

3.6 Ultra Hızlı Spektroskopi (Pump-Probe Spektroskopisi)

Ultra hızlı spektroskopi tekniği, kısa süreli soğurma spektroskopisinde kullanılır. Bu teknik malzemelerdeki elektronların uyarılabilecekleri izinli seviyeleri ve elektronların birinci uyarılmış seviyesinde kalma sürelerini belirlemeye yardımcı olur. Beyaz ışıklı ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) deney düzeneği şematik olarak şekil 3.15'te gösterilmektedir.

Ultra hızlı spektroskopi tekniği ile incelenen örneklerin elektronları şiddetli ve çok hızlı bir pompa (pump) atmasıyla taban seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye uyarılırlar. Şiddetçe zayıf olan geciktirilmiş diğer ışın (genellikle beyaz ışık kullanılır ve probe olarak adlandırılır) elektronlar birinci uyarılmış seviyesine uyarıldıkları anda gönderilerek, pompa ve beyaz ışık atmalarının fiziksel olarak aynı anda, malzeme üzerinde aynı noktaya düşürülür ve birinci uyarılmış seviyesindeki elektronların büyük bir kısmının daha üst uyarılmış seviyelere çıkmaları sağlanır. Bu olay zamanda sıfır noktası olarak bilinir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalgaboyları vasıtası ile elektronların uyarılabilecekleri izinli seviye yada seviyeler belirlenebilir. Birinci uyarılmış seviyesine uyarılan elektronların bir kısmı da beyaz ışık atması ile karşılaşmadan taban seviyesine inebilirler. Beyaz ışık atmaları pompa atmalarına göre geciktirilir. Bu durumda beyaz ışık ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayısında artış olacağından, daha üst uyarılmış seviyelere uyarılabilen elektronların sayısında eksponansiyel olarak azalma olur. Beyaz ışık atmalarının geciktirilmesi işlemi birinci uyarılmış seviyesinden daha üst seviyelere elektronlar uyarılamayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalgaboyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, eksponansiyel düşüş ifadesi ile arıtılarak bu dalgaboyuna karşı gelen seviyenin ömrü yani elektronların bu seviyede kalma süreleri belirlenir.

OPA'nın (Optik Parametrik Yükselteç) çıkışı 250 – 2800 nm arasında ayarlanabilir bir pompa ışını elde etmek için kullanılır. Beyaz ışık (probe) Spitfire'den çıkan 800 nm dalga boyundaki ışık safir plaka üzerine gönderilerek üretilir. Pompa ve beyaz ışık atmalarının malzeme üzerinde fiziksel olarak aynı noktadan geçmeleri sağlanır. Malzemenin içinden geçen pompa ışını malzemenin arkasında bir bloklayıcı ile kesilirken, malzemeden geçen beyaz ışık optik spektrometre ile algılanır. Pompa ile beyaz ışık atmaları arasında zamandaki gecikme, üzerine ters yansıtıcı ayna (retroreflector mirror) monte edilmiş adım motorunun hareket ettirilip beyaz ışığın geciktirilmesiyle ayarlanır. Pompa ve beyaz ışık atmalarının malzeme üzerinde aynı anda aynı noktadan geçmelerini sağlamak bu deneyin önemli bir aşamasıdır.



Şekil 3.15 Ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) deney düzeneğinin şematik gösterimi. TFP : İnce film kutuplayıcı, A : Ayna, Y : Yarık, TYA : ters yansıtıcı ayna, S : Adım motoru, ND : ND filtre, SP : Safir plaka, N : Malzeme, M : Mercek, F : Filtre, FOK : Fiber optik kablo, FOS : Fiber optik spektrometre, OPA : Optik parametrik yükselteç, K : Kesici, P : Kutuplayıcı ve B : Bloklayıcıyı göstermektedir

3.6.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinde serbest taşıyıcı ömürlerinin belirlenmesi

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinde serbest taşıyıcı ömürleri ultra hızlı spektroskopi yardımıyla belirlendi. Bu deneyin yapıldığı ultra hızlı spektroskopi (Spectra Physics, Helios) şekil 3.16'da gösterilmektedir.

Bu deneyde pompa ışını olarak, Ti:Safir lazer yükselteci-optik parametrik yükselteç sisteminden elde edilen, 800 nm dalga boylu, 1 kHz frekanslı ve 200 fs atma süreli lazer ışığı kullanıldı. Sonda ışını olarak da, safir plakadan üretilen süreli beyaz ışık kullanıldı. Sonda ışınının geciktirilmesi motorize hareket düzeneği yardımıyla gerçekleştirildi.



Şekil 3.16 Ultra hızlı spektroskopi deney düzeneği (Spectra Physics, Helios foto, 2010)

4. BULGULAR

Bu tez kapsamında InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin kristal ve amorf hallerinin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma özellikleri incelendi. Çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma parametrelerinin arıtımdan (fitten) elde edilebilmeleri için, malzemelerin çalışılan dalga boyundaki çizgisel soğurma katsayıları, yasak eneji bant aralıkları ve kalınlıkları gibi parametrelerin bilinmesi gerekir. Bununla beraber, incelenen yarıiletkenlerin çizgisel olmayan davranışlarının modellenerek arıtımlarının yapılabilmesi için, serbest taşıyıcıların ömürlerinin belirlenmesi gerekir. Örneğin incelenen yarıiletkende taşıyıcı ömürleri kullanılan lazer atma süresinden daha kısa ise bu yarıiletkende doyurulabilir soğurmanın gözlenememesi gerekir. Ancak incelenen yarıiletkenin taşıyıcı ömürleri kullanılan lazer atma süresinden büyük olması durumunda doyurulabilir soğurma gözlenebilir. Yarıiletkenlerde çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmaya neden olan fiziksek olaylar hakkında yorum getirilebilmesi için, yarıiletkenlerin kristal veya amorf halinde oldukları, yasak enerji aralıkları, amorf yapıda olmaları durumunda parça büyüklükleri ve yasak enerji aralığında kusur veya katkı seviyelerinin var olup olmadıklarının bilinmesi gerekir.

Bu bölümde, açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma verileri, bu verilerin arıtımı ve yorumlanması için gerekli diğer fiziksel niceliklerin (kalınlık, yasak enerji bant aralığı, çizgisel soğurma spektrumu gibi) ölçüm sonuçları yer almaktadır. Bu bölümde önce külçe (bulk) kristallerin ölçüm sonuçları (bölüm 4.1'de), daha sonra amorf ince filmlerin ölçüm sonuçları (bölüm 4.2'de) verilecektir.

4.1 Külçe (Bulk) Kristallerin Ölçüm Sonuçları

4.1.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin kalınlıkları

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin kalınlıkları şekil 4.1-4.4'te verilmektedir. InSe külçe kristalinin kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlendi. Bununla beraber GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe kristallerinin kalınlıkları, üzerine kamera monte edilmiş optik mikroskop (Nikon-OPTIPHOT-100) yardımıyla belirlendi.



Şekil 4.1 InSe külçe kristalinin SEM'den belirlenen kalınlığı



Şekil 4.2 GaSe külçe kristalinin optik mikroskoptan elde edilen kalınlığı



Şekil 4.3 GaSe:Ge külçe kristalinin optik mikroskoptan elde edilen kalınlığı



Şekil 4.4 GaSe:Sn külçe kristalinin optik mikroskoptan elde edilen kalınlığı

4.1.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin çizgisel soğurma spektrumları

Bu tez kapsamında çalışılan, InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletkenlerinin külçe kristallerinin Shimadzu UV-1800 spektrometresi yardımıyla alınan çizgisel soğurma spektrumları sırasıyla şekil 4.5-4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.5 InSe külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu



Şekil 4.6 GaSe külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu



Şekil 4.7 GaSe:Ge külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu



Şekil 4.8 GaSe:Sn külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumu

4.1.3 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin yasak enerji aralıkları

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları 3. bölümde bahsedildiği gibi çizgisel soğurma spektrumlarından yararlanılarak hesaplandı. InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerinin yasak enerji aralıkları eşitlik 3.1'den hesaplandı. Bu yarıiletken kristaller direk bant geçişine sahip olduklarından dolayı, eşitlik 3.1'deki "*n*" 1/2 olarak seçildi ve yasak enerji bant aralıkları hesaplandı. Elde edilen yasak enerji bant aralıkların değerleri sonuç ve tartışma bölümünde (5. Bölümde) tablolar içerisinde verilecektir. Yasak enerji bant aralıkları belirlenirken InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerinin yapılan arıtımları şekil 4.9-4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.9 InSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı



Şekil 4.10 GaSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı



Şekil 4.11 GaSe:Ge külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı



Şekil 4.12 GaSe:Sn külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı

4.1.4 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn külçe yarıiletken kristallerin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmaları

4.1.4.1 InSe

InSe külçe kristalinin, nanosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.13'te ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri de şekil 4.14'te verilmektedir.



Şekil 4.13 InSe külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.14 InSe külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri

4.1.4.2 GaSe

GaSe külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.15'te ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri de şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.15 GaSe külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.16 GaSe külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri

4.1.4.3 GaSe:Ge

GaSe:Ge (% 0.01 oranında Ge katkılı GaSe) külçe kristalinin açık yarık Z-tarama deneylerinden, nanosaniye lazer ışık kaynağı kullanılarak elde edilen çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma eğrileri şekil 4.17'de ve pikosaniye lazer ışık kaynağı kullanılarak elde edilenler de şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4.17 GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.18 GaSe:Ge külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri

4.1.4.4 GaSe:Sn

GaSe:Ge (% 0.5 oranında Sn katkılı GaSe) külçe kristalinin açık yarık Z-tarama deneylerinden, nanosaniye lazer ışık kaynağı kullanılarak elde edilen çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma eğrileri şekil 4.19'da ve pikosaniye lazer ışık kaynağı kullanılarak elde edilenler de şekil 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.19 GaSe:Sn külçe kristalinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.20 GaSe:Sn külçe kristalinin pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri

4.2 Amorf İnce Filmlerin Ölçüm Sonuçları

4.2.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin XRD grafikleri

Çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışları incelenmek üzere büyütülen InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletken ince filmlerinin kristal ya da amorf yapıda olduklarını belirlemek için X-ışını kırınım (XRD) tekniği kullanıldı. XRD verileri *Cu* K_{α} kullanılarak, InSe ince fimleri için $2\theta = 20^{\circ} - 80^{\circ}$, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmleri için ise $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ aralığında kaydedildi. Buradan InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin hepsinin amorf yapıda oldukları belirlendi. 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin XRD grafiği şekil 4.21'de ve 74 nm kalınlıklarındaki GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn ince filmlerinin XRD grafiği şekil 4.21'de ve 74 nm kalınlıklarındaki



Şekil 4.21 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin XRD verileri



Şekil 4.22 74 nm kalınlığındaki GaSe ince filminin XRD verileri



Şekil 4.23 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminin XRD verileri



Şekil 4.24 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin XRD verileri

4.2.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin kalınlıkları

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometre yardımıyla belirlendi. 3. bölümde bahsedildiği gibi, elipsometre Stokes parametrelerinden iki tanesini (Ψ ve Δ) dalga boyuna bağlı olarak ölçer. Bu parametreler elipsometre ile gelen bilgisayar programı kullanılarak teorik olarak Fresnel yansıma katsayıları yardımı ile hesaplandı. Hesaplanan ve ölçülen parametreler kırılma indisleri ile film kalınlığı değiştirilerek arıtıldılar. InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometreden elde edilen Ψ ve Δ parametrelerinin dalga boyuna bağlı grafikleri sırasıyla şekil 4.25-4.28'de verilmektedir. Çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışlarını incelemek üzere, InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn yarıiletken malzemelerinin her birinden farklı kalınlıklarda birkaç ince film büyütüldü, ancak aynı malzemenin bütün ince filmleri benzer davranışlar gösterdiği için, her bir malzemeden sadece bir ince filmin spektroskopik elipsometreden alınmış, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ değerlerinin eğrileri verilmektedir.


Şekil 4.25 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin spektroskopik elipsometre yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ eğrileri



Şekil 4.26 74 nm kalınlığındaki GaSe ince filminin spektroskopik elipsometre yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ eğrileri



Şekil 4.27 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminin spektroskopik elipsometre yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ eğrileri



Şekil 4.28 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin spektroskopik elipsometre yardımıyla ölçülen, dalga boyuna karşılık Ψ ve Δ eğrileri

4.2.3 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin çizgisel soğurma spektrumları

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin Shimadzu UV-1800 spektrometresi yardımıyla alınan çizgisel soğurma spektrumları sırasıyla şekil 4.29-4.32'de verilmektedir.



Şekil 4.29 InSe ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları



Şekil 4.30 GaSe ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları



Şekil 4.31 GaSe:Ge ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları



Şekil 4.32 GaSe:Sn ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları

4.2.4 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları soğurma spektrumlarından hesaplandı. InSe amorf ince filmlerinin yasak enrji bant aralıkları belirlenirken, InSe amorf ince filmleri direk bant geçişine sahip olduklarından dolayı eşitlik 3.3'teki n terimi 1/2 olarak alındı. GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları belirlenirken, n terimi 2 olarak alındı. Çünkü GaSe amorf ince filmleri indirek bant geçişine sahiptirler (Thamiselvan vd. 2004) ve bu tez kapsamında çalışılan GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları belirlenirken aralıklarının belirlenmesi için yapılan arıtım işlemlerinde en iyi sonuç n teriminin yerine 2 sayısı alındığında elde edilmiştir. InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları sırasıyla şekil 4.33-4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.33 InSe amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları



Şekil 4.34 GaSe amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları



Şekil 4.35 GaSe:Ge amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları



Şekil 4.36 GaSe:Sn amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları

4.2.5 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerin çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurmaları

4.2.5.1 InSe

20, 52, 70 ve 104 nm kalınlıklarındaki InSe amorf ince filmlerinin kalınlığa bağlı çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma özellikleri nanosaniye (Şekil 4.37), pikosaniye (Şekil 4.38) ve femtosaniye (Şekil 4.39) açık yarık Z-tarama deneyleri yapıldı. Ayrıca 70 nm kalınlığındaki InSe amorf ince filminin şiddete bağlı çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışı da femtosaniye açık yarık Z-tarama deney yöntemi ile incelendi (Şekil 4.40).



Şekil 4.37 InSe ince filmlerinin $I_0 = 4.14 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.38 InSe ince filmlerinin $I_0 = 3.06 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.39 InSe ince filmlerinin $I_0 = 8.77 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan femtosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.40 70 nm kalınlığındaki InSe ince filminin 800 nm dalga boyu, 44 fs atma süresi ve farklı şiddetlerdeki femtosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri

4.2.5.2 GaSe

Farklı kalınlardaki (45, 55, 65 ve 74 nm) GaSe amorf ince filmlerinin nanosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri şekil 4.41'de, pikosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri şekil 4.42'de verilmektedir. 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin 1064 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı odak şiddetlerinde elde edilen normalize geçirgenlik eğrileri şekil 4.43'te verilmektedir.



Şekil 4.41 GaSe ince filmlerinin $I_0 = 1.94 \times 10^{12}$ W/m² şiddetinde alınan nanosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri



Şekil 4.42 GaSe ince filmlerinin $I_0 = 4.23 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri



Şekil 4.43 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin 1064 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı şiddetlerde alınan normalize geçirgenlik eğrileri

4.2.5.3 GaSe:Ge

Farklı kalınlardaki (45, 55, 65 ve 74 nm) GaSe:Ge amorf ince filmlerinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri şekil 4.44'te, pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri şekil 4.45'te verilmektedir. 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge amorf ince filminin 1064 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı odak şiddetlerinde elde edilen normalize geçirgenlik eğrileri şekil 4.46'da verilmektedir.



Şekil 4.44 GaSe:Ge ince filmlerinin $I_0 = 1.94 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan nanosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri



Şekil 4.45 GaSe:Ge ince filmlerinin $I_0 = 4.23 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan pikosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri



Şekil 4.46 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge amorf ince filminin 1064 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı şiddetlerde alınan normalize geçirgenlik eğrileri

4.2.5.4 GaSe:Sn

Farklı kalınlardaki (38, 45, 55, 65 ve 74 nm) GaSe:Ge amorf ince filmlerinin nanosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri şekil 4.47'de, pikosaniye açık yarık Z-tarama eğrileri şekil 4.48'de verilmektedir. 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminin 1064 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı odak şiddetlerinde elde edilen normalize geçirgenlik eğrileri şekil 4.49'da verilmektedir.



Şekil 4.47 GaSe:Sn ince filmlerinin $I_0 = 1.94 \times 10^{12}$ W/m² şiddetinde alınan nanosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri



Şekil 4.48 GaSe:Sn ince filmlerinin $I_0 = 4.23 \times 10^{13}$ W/m² şiddetinde alınan pikosaniye açık yarık *Z*-tarama eğrileri



Şekil 4.49 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminin 1064 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve farklı şiddetlerde alınan normalize geçirgenlik eğrileri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn Külçe Kristalleri

5.1.1 InSe külçe kristali

Kalınlığı 28.85 µm olan (Şekil 4.1) InSe külçe kristali şekil 4.5'ten görüldüğü gibi 1020 nm dalga boyuna denk gelen soğurma kenarına sahiptir. Kristal bu dalga boyundan daha düşük dalga boylarındaki ışığı şiddetli bir şekilde soğurmaktadır. Bu durum, 1020 nm dalga boyundan daha düşük enerjili ışınların, değerlik bandındaki elektronları iletim bandının üstüne (rezonans durumu) uyaracağı anlamına gelir. Bu soğurma kenarı InSe kristalinin yasak enerji bant aralığını göstermektedir. Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi, InSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığını literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralığının literatürde incelenen InSe külçe kristallerinin yasak enerji bant aralıklarından (1.29 eV (Ateş 2002), 1.3 eV (Sreekumar vd. 2006)) daha düşük çıkması, kristalin büyütülme koşullarına bağlı olarak safsızlık veya kusur seviyeleri içermesi ile açıklanabilir. Şekil 4.1'de InSe külçe kristalinin soğurma kenarının keskin yükselmemesi, bu kristalin safsızlık veya kusur seviyeleri içerdiğini göstermektedir.

InSe külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçümler sırasıyla şekil 4.13 ve 4.14'te verilmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi InSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı 1.22 eV'tur ve nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinde kullanılan lazer ışıklarının her ikisinin enerjisi 1.16 eV'tur (1064 nm). Bu durumda kullanılan lazer ışıklarının enerjileri rezonansa çok yakın olmaktadır. Bu nedenle burada gözlenen çizgisel olmayan soğurma, uyarılmış durum soğurması olarak alınabilir. Uyarılmış durum soğurması, çoklu atomlardan oluşan yapılarda oluşan ardışık foton soğurmasına (reverse saturable absorption, RSA) benzemektedir. Bu tip soğurmalar şiddete bağlı soğurmalardır (çizgisel olmayan soğurma). Bununla beraber, iki foton soğurması da bu çizgisel olmayan soğurma grubunda yer almaktadır. Şiddete bağlı soğurmalarda, soğurma katsayısı,

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \tag{5.1}$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada α_0 çizgisel soğurma katsayısı ve β çizgisel olmayan soğurma katsayısıdır. Buradan geçirgenlik denklemi (Bahae vd. 1990)

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_0(z, 0)e^{-\tau^2} \right] d\tau$$
(5.2)

şeklinde verilir. Burada; $q_0(z,0) = \beta I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$, $z_0 = k\omega_0^2 / 2$, I_0 lazer ışınının odaktaki (z = 0) şiddeti, $x = z / z_0$ ve L_{eff} malzemenin etkin kalınlığıdır. InSe külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deney verileri eşitlik 5.2 kullanılarak arıtıldılar. Elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayıları (β) çizelge 5.1'de verilmektedir. Z-tarama deney verilerinin arıtımından, arıtım parametresi olarak seçilen lazer ışığının odaktaki yarıçapı nanosaniye lazer için 27.6 µm ve pikosaniye lazer için 29.2 µm olarak bulunmuştur. Nanosaniye lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde odaktaki şiddet 5.02×10^{11} W/m²'den 1.08×10^{12} 'ye arttırıldığında β değerlerinin 2.77x10⁻⁸ m/W'tan 7.83x10⁻⁸ m/W'a arttığı görülmektedir. Bununla beraber pikosaniye lazer ışık kaynağı kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde şiddet 7.81×10^{12} W/m²'den 1.49×10^{13} W/m²'ye arttırıldığında β değerlerinin 2.43x10⁻⁹ m/W'tan 5.94x10⁻⁹ m/W'a arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.1 InSe külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayıları (β). Burada L malzemenin kalınlığı ve α_0 çizgisel soğurma katsayısıdır

<i>L</i> (µm)	$\alpha_{\theta} (\mathrm{m}^{-1})$	Nanosaniye sonuçları	Şiddet	Pikosaniye sonuçları	Şiddet
		β (m/W)	(W/m^2)	β (m/W)	(W/m^2)
28.85	21906	2.77x10 ⁻⁸	5.02×10^{11}	2.43x10 ⁻⁹	7.81×10^{12}
		3.81x10 ⁻⁸	8.54×10^{11}	3.39x10 ⁻⁹	9.24×10^{12}
		5.63x10 ⁻⁸	9.51×10^{11}	4.15x10 ⁻⁹	1.23×10^{13}
		7.83x10 ⁻⁸	1.08×10^{12}	5.94x10 ⁻⁹	1.49×10^{13}

Nanosaniye atma süresine (4 ns) sahip lazer ile yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β değerleri, aynı şiddetlerde fakat farklı atma süresine (65 ps) sahip pikosaniye lazer kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β değerlerinden daha büyüktür. Bunun nedenlerinden bir tanesi nanosaniye atma süresine sahip lazer ile yapılan deneylerde çizgisel olmayan soğurma tepkilerine serbest taşıyıcıların katkılarının çok daha fazla olması, diğeri de nanosaniye atmaların malzemeyle etkilesme sürelerinin pikosaniye atmalara göre daha uzun olması dolayısıyla ısınmanın bu tepkilere katkıda bulunmasıdır. Literatürde külçe kristallerin genellikle çizisel olmayan soğurma özellikleri (iki foton soğurma özellikleri) incelenmiştir (Van Stryland vd. 1985). İki foton soğurma özellikleri rezonanstan uzak durumlarda incelendiğinden dolayı β değerleri 10⁻¹¹ m/W mertebesinde bulunmuştur (Van Stryland vd. 1985). Burada incelenen InSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığı ile kullanılan lazer ışığının enerjileri rezonansa yakın olması ve InSe kristalinin yasak enerji bant aralığında safsızlık veya kusur seviyelerinin var olması nedeniyle, β değerleri literatürde incelenen külçe kristallerin β değerlerinden büyük bulunmuştur. Mitchell vd. 2006, indiyum arsenat (InAs, Eg = 0.36 eV) plakasının çizgisel olmayan soğurma özelliklerini açık yarık Z-tarama deney yöntemiyle, 200 ns atma süreli, 9550 nm dalga boyunda CO_2 lazerinin ikinci harmoniğini (4780 nm = 0.26 eV) kullanarak incelemişlerdir. Çizgisel olmayan soğurma katsayısını $\beta = 8.90 \times 10^{-9}$ m/W olarak bulmuşlardır (Henari vd. 2006). Bu sonuç, burada nanosaniye açık yarık Z-tarama deney yöntemi ile incelenen InSe külçe kristalinin çizgisel olmayan soğurma katsayılarıyla aynı mertebededir.

5.1.2 GaSe külçe kristali

Kalınlığı 300.6 µm (Şekil 4.2) olan GaSe külçe kristalinin çizgisel soğurma spektrumundan (Şekil 4.6), soğurma kenarının 628 nm de (1.98 eV) olduğu görülmektedir. Bu da, bu tez çalışmasında yer alan GaSe külçe kristalinin yasak enerji bant aralığının Eg = 1.98 eV olduğunu gösterir (Şekil 4.10). Çizgisel soğurma kenarındaki pik, GaSe kristalinin bu dalga boyu civarında bir ekziton bölgesine sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde GaSe kristalinin yasak enerji bant aralığı 2.0 eV (Vodopyanov vd. 1998) ve 2.11 eV (Lee 1976, Grasso 1986) olarak bulunmuştur. Bu

77

tez çalışmasında incelenen GaSe kristalinin yasak enerji bant aralığının bunlardan küçük çıkması, Frenkel ekzitonları olarak adlandırılan ve GaSe kristalinin çok tipli oluşundan kaynaklanan kusur seviyelerinden kaynaklanmaktadır (Yüksek vd. 2010a).

GaSe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama ölçümleri benzer davranış göstermektedirler. 1064 nm dalga boyu ve 4 ns atma süreli nanosaniye lazer ile yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden alınan ölçümler şekil 4.15'te ve 1064 nm dalga boyu ve 65 ps atma süreli pikosaniye lazer ile yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden alınan ölçümler de şekil 4.16'da verilmektedir. Şekil 4.15 ve 4.16'dan görüldüğü gibi GaSe kristali çizgisel olmayan soğurma göstermektedir. Açık yarık Ztarama deneylerinde kullanılan lazerlerin enerjileri (1.16 eV) GaSe kristalinin yasak enerji bant aralığının (1.98 eV) yarısından büyük ve tamamından küçük olduğu için $(E_g > hv > \frac{E_g}{2})$ buradaki çizgisel olmayan soğurma, iki foton soğurması olarak

gerçekleşir. Nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden alınan ölçümler eşitlik 5.2 ile verilen arıtım denklemiyle arıtıldılar. Elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayıları çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2 GaSe külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayıları (β). Burada L malzemenin kalınlığı ve α_0 çizgisel soğurma katsayısıdır

<i>L</i> (µm)	$\alpha_{\theta} (\mathrm{m}^{-1})$	Nanosaniye sonuçları	Pikosaniye sonuçları	Şiddet (W/m ²)
		β (m/W)	β (m/W)	-
300	8.83	$+1.73 \times 10^{-9}$	$+3.20 \times 10^{-10}$	4.90×10^{11}
		$+1.94 \times 10^{-9}$	$+3.46 \times 10^{-10}$	5.40×10^{11}
		+2.26x10 ⁻⁹	$+3.63 \times 10^{-10}$	$6.60 \mathrm{x10}^{11}$
		$+2.47 \times 10^{-9}$	$+3.92 \times 10^{-10}$	7.60×10^{11}
		+2.77x10 ⁻⁹	$+4.11 x 10^{-10}$	8.20×10^{11}
		$+3.30 \times 10^{-9}$	$+4.32 \times 10^{-10}$	1.06×10^{12}

Çizelge 5.2'den görüldüğü gibi, odaktaki şiddet $I_0 = 4.90 \times 10^{11}$ W/m²'den $I_0 = 1.06 \times 10^{12}$ W/m² ye arttırıldığında çizgisel olmayan soğurma katsayılarının nanosaniye sonuçları β = 1.73x10⁻⁹ m/W'tan β = 3.30x10⁻⁹ m/W'a ve pikosaniye sonuçları β = 3.20x10⁻¹⁰ m/W'tan β = 4.32x10⁻⁹ m/W'a artmaktadır. GaSe külçe kristalinin literatürde yapılan çalışmalarında 1064 nm dalga boyunda elde edilen iki foton soğurma katsayıları (Adduci vd. 1977, Vodopyanov vd. 1998, Allakhverdiev 1999, Kulibekov vd. 2004, Allakhverdiev vd. 2006) referanslarında verilmektedir. GaSe külçe kristalinin literatürde elde edilen iki foton soğurma katsayıları de elde edilen iki foton soğurma katsayıları birbirleriyle tutarlı değildir. Adduci vd. 1977, yaptıkları çalışmada GaSe külçe kristalinin iki foton soğurma katsayısını β = 1.1x10⁻⁹ m/W bulurken, Allakhverdiev 1999, yaptığı çalışmada β = 6.3x10⁻¹¹ m/W bulmuştur.

Çizelge 5.2'den görüldüğü gibi, nanosaniye atma süresine sahip lazer kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β değerleri, pikosaniye atma süresine sahip lazer kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β değerlerinden yaklaşık olarak 10 kat daha büyüktür. Bağlı elektron etkilerinden kaynaklanan üçüncü dereceden optik tepkiler femtosaniye süresinde önemli olurken, serbest taşıyıcı etkilerinden kaynaklanan optik tepkiler nanosaniye veya daha uzun sürelerde önemli olmaktadırlar. Yarıiletkenlerde, bu artış atma süresiyle ilişkili taşıyıcı hareketlerinin davranışlarından kaynaklanmaktadır (Van Stryland vd. 1993). Daha önce, yüksek şiddetteki pikosaniye atma süreleriyle incelenen yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı üretimi oluşabileceğinin göz önünde bulundurulması gerektiği bulunmuştur (Li vd. 2001). Pikosaniyeden daha uzun atmalar iki foton uyarmalı serbest taşıyıcı soğurması gibi birbirini takip eden çizgisel olmayan soğurma işlemleri gerçekleştirebilirler. Bu olay iki foton soğurmasından daha büyük bir kaybın olmasına yola açar. Aynı pik şiddetine fakat farklı sürelere sahip atmalar malzeme üzerine gönderilirlerse, daha fazla enerjiye sahip olan daha uzun atma daha fazla taşıyıcı üretecektir. Yariiletkenlerde taşıyıcı ömürleri birkaç on nanosaniyeye kadar çıkabilir, hatta silikon yeya germanyum gibi indirek geçişe sahip yarıiletkenlerin taşıyıcılarının ömürleri milisaniye mertebesinde olabilir (Fox ve Van Driel 1993). Örneğin, CdS ve ZnSe için elektrondeşik birleşme süreleri 0,6 - 4,0 ns mertebesinde bulunmuştur (Fox ve Van Driel 1993, Wang vd. 1994, Tseng vd. 1996, Lami ve Hirlimann 1999, Li vd. 2001) ve bu olay nanosaniye atma süreli lazer kullanılması durumunda serbest taşıyıcıların çizgisel

olmayan soğurma tepkisine katkılarının önemli derecede olacağını göstermektedir. Bizim açık yarık Z-tarama deneylerimizde, aynı şiddet değerlerinde farklı atma sürelerine sahip (4 ns ve 65 ps) lazerler kullanıldı. Nanosaniye atma süresine sahip lazerle yapılan deneylerde serbest taşıyıcıların çizgisel olmayan soğurma tepkisine katkılarının pikosaniye atma süresine sahip lazerle yapılan deneylerden kaynaklanan katkıdan çok daha büyük olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.2). Bununla beraber nanosaniye atmalar, pikosaniye atmalardan daha uzun bir süre malzemeyle etkileştiklerinden dolayı, nanosaniye atma süresine sahip lazerle yapılan deneylerde çizgisel olmayan soğurma tepkisine ısının da katkısı olabilmektedir.

5.1.3 GaSe:Ge külçe kristali

Kalınlığı 312 µm olan (Şekil 4.3) % 0.01 oranında Ge katkılı GaSe külçe kristalinin soğurma kenarı 623 nm'de yer almaktadır (Şekil 4.7). Bu dalga boyuna karşılık gelen enerji (1.99 eV) GaSe:Ge külçe kristalinin yasak enerji bant aralığıdır (Şekil 4.11). GaSe:Ge külçe kristalinin soğurma kenarı civarında GaSe külçe kristalinde olduğu gibi çok tipli bir kristal olması ve katkı seviyeleri içermesi dolayısıyla bir ekziton bölgesi görülmektedir (Şekil 4.7).

GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye (Şekil 4.17) ve pikosaniye (Şekil 4.18) açık yarık *Z*-tarama ölçümleri benzer davranış göstermektedirler.

Malzemelerin doyurulabilir soğurma göstermeleri durumunda, şiddete bağlı soğurma katsayısı;

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \left(\frac{I}{I_s}\right)}$$

ile verilir. Burada I_s malzemenin doyuma ulaşma eşik şiddetidir. Eğer malzemenin uyarıldığı şiddet (I), I_s 'den daha küçük ise doyurulabilir soğurma şiddete bağlı çizgisel

olmayan soğurma işlemi gibi göz önünde bulundurulabilir ve $-\frac{\alpha_0}{I_s}$, β 'ya eşdeğerde olur (Irimpan vd. 2008). Bu durumda geçirgenlik denklemi eşitlik 5.2'deki gibi olur, sadece denklem önüne eksi işareti alır. Dolayısıyla, burada GaSe:Ge'nin yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçümlerden çizgisel olmayan soğurma gösterenler eşitlik 5.2 ile ve doyurulabilir soğurma gösterenler eşitlik 5.2'nin eksi işaretlisine göre arıtıldılar. Elde edilen β değerleri çizelge 5.3'te verilmektedir.

Doyurulabilir soğurma karakteristikleri malzemeye özgü özelliklere ve kullanılan lazerin şiddeti ve atma süresi gibi parametrelere bağlıdır (Philip vd. 2000, Kulibekov vd. 2004, Gurudas vd. 2008). Teorik model homojen genişleyen iki seviyeli bir sistemde doyurulabilir soğurma etkisini çok iyi açıklamaktadır. Kullanılan foton enerjisi (hv) yasak enerji bant aralığından (E_g) daha küçük ise iki foton soğurması veya iki foton soğurmasıyla ilişkili işlemler baskın olur (GaSe külçe kristalinde gözlendiği gibi). $hv \ge E_g$ olması durumunda, bandın doldurulabilmesinden dolayı doyurulabilir soğurma önemli olmaktadır. Burada kullanılan lazer ışığının enerjisi ~1.16 eV ve kristalin yasak enerji bant aralığı ~ 2 eV olduğundan dolayı nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Ztarama denylerinde, GaSe:Ge külçe kristali düşük şiddetlerde doyurulabilir soğurma gösterirken daha yüksek şiddetlerde iki foton soğurması daha baskın olmaktadır. Daha önce genelde, doyurulabilir soğurmadan çizgisel olmayan soğurmaya geçiş şiddete bağlı gözlenmiştir. Burada yapılan çalışmada ise çizgisel olmayan soğurmadan doyurulabilir soğurmaya geçiş kristalin yasak enreji bant aralığında katkı seviyeleri oluşturularak sağlanmaktadır. Germanyum atomunun alıcı (akseptör) seviyelerinde oluşturduğu katkı seviyelerinin sayısının az olması dolayısıyla düşük şiddetlerde bu seviyelerin doyurulabilmesi ve aynı şiddetlerde iki foton soğurmasının çok zayıf olmaması dolayısıyla negatif soğurma (doyurulabilir soğurma) gözlenmektedir. Daha yüksek şiddetlere çıkıldığında ise, alıcı seviyelerden kaynaklı doyurulabilir soğurma olmasına rağmen iki foton soğurması baskın olmakta ve pozitif soğurma (çizgisel olmayan soğurma) gözlenmektedir. Aynı dalga boyunda doyurulabilir ve çizgisel olmayan soğurma gösteren kristaller optik atma daraltma işlemlerinde kullanılabilirler (Band vd. 1986).

$\pmb{\alpha}_{\!\theta} \left(\mathrm{m}^{-1} \right)$	Nanosaniye sonuçları	Pikosaniye sonuçları	Şiddet (W/m ²)
	β (m/W)	β (m/W)	-
9.16	-1.49x10 ⁻⁹	-1.87×10^{-10}	4.90×10^{11}
	-7.86×10^{-10}	-7.67×10^{-11}	5.40×10^{11}
	-7.86×10^{-10}	$+8.48 \times 10^{-11}$	6.60×10^{11}
	+1.37x10 ⁻⁹	$+1.26 \times 10^{-10}$	7.60×10^{11}
	+1.61x10 ⁻⁹	$+1.54 \times 10^{-10}$	8.20×10^{11}
	+2.71x10 ⁻⁹	$+2.57 \mathrm{x10}^{-10}$	1.06×10^{12}
	α ₀ (m ⁻¹) 9.16	$\alpha_{\theta} (m^{-1}) = \frac{Nanosaniye sonuçları}{\beta (m/W)}$ -1.49×10^{-9} -7.86×10^{-10} -7.86×10^{-10} $+1.37 \times 10^{-9}$ $+1.61 \times 10^{-9}$ $+2.71 \times 10^{-9}$	$\alpha_{\theta} (m^{-1}) \frac{\text{Nanosaniye sonuçları}}{\beta (m/W)} \frac{\text{Pikosaniye sonuçları}}{\beta (m/W)}$ $-1.49 \times 10^{-9} -1.87 \times 10^{-10}$ $-7.86 \times 10^{-10} -7.67 \times 10^{-11}$ $-7.86 \times 10^{-10} +8.48 \times 10^{-11}$ $+1.37 \times 10^{-9} +1.26 \times 10^{-10}$ $+1.61 \times 10^{-9} +1.54 \times 10^{-10}$ $+2.71 \times 10^{-9} +2.57 \times 10^{-10}$

Çizelge 5.3 GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayıları (β)

Nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer kaynaklarıyla yapılan açık yarık *Z*-tarama deneylerinde şiddet 4.90x10¹¹ W/m²'den 1.06x10¹² W/m²'ye arttırıldığında, β değerleri sırasıyla, nanosaniye için $\beta = -1.49x10^{-9}$ m/W'tan 2.71x10⁻⁹ m/W'a ve pikosaniye için $\beta = -1.87x10^{-10}$ m/W'tan 2.57x10⁻¹⁰ m/W'a artmaktadır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3'ten görüldüğü gibi, nanosaniye atma süresine (4 ns) sahip lazer ile yapılan deneylerden elde edilen β değerleri, pikosaniye atma süresine (65 ps) sahip lazer ile yapılan deneylerden elde edilen β değerlerinden 10 kat daha büyüktür. Bu fark nanosaniye atma süresine sahip lazer kullanıldığında serbest taşıyıcı ve ısınma etkilerinin çizgisel olmayan soğurma tepkisine katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır.

5.1.4 GaSe:Sn külçe kristali

Kalınlığı 93.2 µm (Şekil 4.4) olan % 0.5 oranında kalay katkılı GaSe (GaSe:Sn) külçe kristalinin soğurma kenarı 629 nm'de oluşmaktadır (Şekil 4.8). Bu dalga boyuna karşılık gelen enerji de (1.97 eV) GaSe:Sn külçe kristalinin yasak enerji bant aralığıdır (Şekil 4.12). Şekil 4.8'den görüldüğü gibi, GaSe ve GaSe:Ge külçe kristallerinde

gözlendiği gibi GaSe:Sn külçe kristalinin de soğurma kenarı civarında çok tiplilik ve katkı atomlarından dolayı oluşan Frenkel ekzitonları gözlenmektedir.

GaSe:Sn külçe kristalinin nanosaniye atma süreli (4 ns) lazer kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçümler (Şekil 4.19) ile pikosaniye atma süresine (65 ps) sahip lazer kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçümler (Şekil 4.20) benzer davranış göstermektedirler.

Çizgisel olmayan soğurma iki gruba ayrılabilir; birincisi, optik şiddetin artmasıyla geçirgenliğinin artmasıdır. Bu çizgisel olmayan soğurma doyurulabilir soğurmaya karşılık gelir. İkincisi, optik şiddetin artmasıyla geçirgenliğin azalmasıdır. Bu çizgisel olmayan soğurma da iki foton soğurması, ikiden fazla foton soğurması, uyarılmış durum soğurması ve ardışık foton soğurması gibi soğurmaları içerir.

Bu çalışmada GaSe:Sn külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçümlerden çizgisel olmayan soğurma gösterenler eşitlik 5.2 ile ve doyurulabilir soğurma gösterenler de eşitlik 5.2'nin eksi işaretlisi ile arıtıldılar. Farklı odak şiddetlerinde elde edilen β değerleri çizelge 5.4'te verilmektedir.

<i>L</i> (µm)	$\boldsymbol{\alpha}_{\boldsymbol{\theta}} \left(\mathbf{m}^{-1} \right)$	Nanosaniye sonuçları	Pikosaniye sonuçları	Siddot (W/m^2)
		β (m/W)	(m/W) β (m/W)	
		-4.72×10^{-7}	-6.62x10 ⁻⁸	4.90×10^{11}
93.2	25.2	-1.02×10^{-6}	-1.15×10^{-7}	8.20×10^{11}
		$+9.49 \times 10^{-7}$	$+1.63 \times 10^{-8}$	1.06×10^{12}

Çizelge 5.4 GaSe:Ge külçe kristalinin nanosaniye ve pikosaniye lazer ışık kaynaklarıyla farklı odak şiddetlerinde yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma katsayıları (β)

Buradan görüldüğü gibi GaSe:Ge külçe kristalinde olduğu gibi düşük şiddetlerde doyurulabilir soğurma baskın iken daha yüksek şiddetlerde iki foton soğurması baskın olmaktadır. Çizelge 5.3 ve 5.4 göz önünde bulundurulduğunda GaSe:Ge külçe kristali

8.20x10¹¹ W/m² şiddetinde çizgisel olmayan soğurma (iki foton soğurması) gösterirken GaSe:Sn külçe kristali aynı şiddette doyurulabilir soğurma göstermektedir. Bu durum katkılama oranlarıyla ilişkilendirilebilir. GaSe:Ge külçe kristalinde germanyumun katkısı % 0.01 oranında ve GaSe:Sn külçe kristalinde ise kalayın katkısı % 0.5 oranındadır. Dolayısıyla GaSe:Sn külçe kristalinde katkı seviyelerinin sayısı GaSe:Ge külçe kristalindeki katkı seviyelerinin sayısı GaSe:Ge külçe kristalindeki katkı seviyelerinin sayısından daha fazla olacaktır. Bu yüzden 8.20x10¹¹ W/m²'lik şiddet GaSe:Ge külçe kristalindeki katkı seviyelerini doyurmaya yeterli olurken, GaSe:Sn külçe kristalindeki katkı seviyelerini doyurmaya yeterli olurken.

Çizelge 5.4'ten görüldüğü gibi, nanosaniye atma süresine (4 ns) sahip lazer kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β değerleri, pikosaniye atma süresine (65 ps) sahip lazer kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β değerlerinden yaklaşık olarak 10 kat daha büyüktür. Yukarıda da açıkladığımız gibi, nanosaniye atma süresine sahip lazer kullanıldığında serbest taşıyıcı soğurması ve ısınmanın etkisinin üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik tepkilere katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Pikosaniye atma süresine sahip lazer kullanılması tepkisine şahip lazer kullanılması ve ısınmanın etkisinin çizgisel olmayan soğurma tepkisine katkısı çok daha küçüktür.

5.2 InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn Amorf İnce Filmleri

Amorf yarıiletkenlerde, safsızlık ve kusurlardan kaynaklanan birçok kusur seviyesi var olduğundan dolayı yasak enerji aralığı bulanık bir durumda olur, buna bağlı olarak da bu yarıiletkenlerde iki foton soğurmasının yanında, tek foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması ve bunların doyurulabilir durumları çizgisel olmayan soğurmaya katkıda bulunurlar. Bu nedenle, amorf ince filmlerinin açık yarık *Z*-tarama deneylerinden elde edilen verileri arıtmak için yukarıdaki fiziksel etkiler göz önünde bulundurulduğunda, malzeme içerisinde hareket ederken (yayılırken) şiddetteki (*I*) kayıp

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\alpha I}{1 + I / I_{SAT}} - \frac{\beta I^2 + \sigma_0 \Delta NI}{1 + I^2 / I_{SAT}^2},$$
(5.3)

diferansiyel eşitliği ile verilir. Burada z malzeme içinde yayılma mesafesi, α tek foton soğurma katsayısı, I_{SAT} doyurulabilir soğurmanın eşik şiddeti, β iki foton soğurma katsayısı, σ_0 serbest taşıyıcı soğurma tesir kesiti ve ΔN serbest taşıyıcı yoğunluğudur. Üretilen serbest taşıyıcı yoğunluğu α ve β 'nın her ikisine bağlıdır. Deneylerde rezonans durumunda olmayan femtosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağı kullanılması durumunda, doyurulabilir soğurmaya sadece iki foton soğurmasının katkıda bulunacağı göz önüne alınarak eşitlik (5.3)'ün ikinci terimi Adomian ayrıştırma yöntemiyle çözüldü (Adomian 1994). Burada incelenen amorf ince filmlerde yasak enerji bant aralığında kusur ve katkı seviyeleri var olduğundan dolayı, hem nanosaniye hem pikosaniye hem de femtosaniye atma süresine sahip lazer 151k kaynakları kullanılması durumunda doyurulabilir soğurmaya tek foton soğurmasının katkısı daima var olur. Oysa, nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer ışık kaynakları kullanılması durumunda, serbest taşıyıcı soğurması da doyurulabilir soğurmaya katkıda bulunur. Literatürde genellikle, sadece tek foton soğurmasının veya sadece iki foton soğurmasının doyurulabilir soğurmaya katkısı incelenmiş. Bu tez çalışmasında ise, tek fotonla doyurulabilir soğurmanın iki foton soğurması ve serbest taşıyıcı soğurmasına katkısı göz önünde bulundurulurken, doyurulabilir soğurmaya iki foton soğurması ve serbest taşıyıcı soğurmasının katkısı hesaba katılmamıştır (Kamaraju vd. 2007). Bu modelle literatürde ilk kez tek foton soğurması, iki foton soğurması ve serbest taşıyıcı soğurmasının doyurulabilir soğurmaya katkıları hesaba katılmıştır.

Malzemenin serbest taşıyıcılarının uyarılmış durumda kalma süreleri kullanılan lazer ışık kaynağının atma süresinden daha uzun ise, üretilen serbest taşıyıcı yoğunluğu (Kamaraju vd. 2007),

$$\Delta N = \frac{\alpha \tau_0}{\hbar \omega_0} I \tag{5.4}$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda eşitlik (5.3),

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\alpha I}{1 + I/I_{SAT}} - \frac{\beta_{eff} I^2}{1 + I^2/I_{SAT}^2} = f(I)$$
(5.5)

halini alır. Burada

$$\beta_{eff} = \beta + (\sigma_0 \alpha \tau_0 / \hbar \omega_0) \tag{5.6}$$

 ω_0 odaktaki Gaussian atmalarının oluşturduğu ışık demetinin yarıçapıdır. Bu tez çalışmasında kullanılan nanosaniye, pikosaniye ve femtosaniye lazer ışık kaynakları Gaussian atmalara sahiptirler. Eşitlik (5.5)'teki ilk terim tek fotonla doyurulabilir soğurmayı göstermektedir. İkinci terim ise hem iki foton soğurması hem de serbest taşıyıcılardan kaynaklanan doyurulabilir soğurmayı göstermektedir. Eşitlik (5.5)'in tam analitik çözümünü bulmak çok zordur. Adomian ayrıştırma metodu (Adomian 1994), açık yarık Z-tarama teorisi için doyurulabilir soğurmanın çözümü için bir yaklaşıklık sağlar (Gu vd. 2006, Gu vd. 2007). Eşitlik (5.5)

$$I_{c} = I_{G} - \int_{0}^{L} f(I)dz$$
(5.7)

şeklinde integre edilebilir. Burada I_{c} malzemeden geçen, malzemenin çıkış yüzeyindeki optik şiddet, I_{g} malzemenin girişindeki Gaussian atmalarından oluşan ışık demetinin optik şiddeti ve *L* malzemenin kalınlığıdır. Adomian ayrıştırma metodunun ilk beş mertebesi kullanılarak (Gu vd. 2006, Gu vd. 2007); I_{c} polinom terimleriyle verilebilir. Göreli *x* konumundaki malzemenin bir fonksiyonu olarak normalize geçirgenlik;

$$T(x,L) = \frac{\int_{0}^{\infty} I_{\mathcal{C}}(x,t) r dr}{e^{-\alpha_0 L} \int_{0}^{\infty} I_{\mathcal{G}} r dr}$$
(5.8)

ile verilir. Burada $x = z/z_0$ malzemenin göreli konumu, z malzemenin konumu, $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ Rayleigh aralığı ve λ kullanılan lazerin dalga boyudur. Atmalı lazer için açık yarık z-tarama ifadesi

$$T(x) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} T(x,t)h(t)dt}{\int_{-\infty}^{\infty} h(t)dt}$$
(5.9)

ile verilebilir. Burada h(t) lazer atmasının zamansal profilini tanımlar, Gaussian atmalar için $h(t) = \exp[-(t/t_0)^2]$ şeklinde verilir. Eşitlik (5.5) iki terimden oluştuğu için, I_{ζ} için Adomian polinomları gösterimi çok fazla terim içerir. Bu yüzden, I_{ζ} , T(x,t) ve T(x) nümerik olarak hesaplandı.

Eğer eşitlik (5.5)'teki sadece ilk terim hesaplanırsa, doyuma ulaşma eşik şiddetini düşürerek çok yüksek doyum değerlerine ulaşılabilir. Bu davranış, $\pm z$ doğrultusunda genişlemiş ve deneysel sonuçlarla tutarlı olmayan açık yarık Z-tarama şekline yol açar. Bununla beraber, sadece ikinci terim hesaba katılırsa, iki foton soğurması ve serbest taşıyıcı soğurmasından kaynaklanan doyurulabilir soğurma ancak yüksek I_{SAT} değerlerinde gerçekleşir. Bu da açık yarık Z-tarama şeklinin $\pm z$ doğrultusunda daralmasına yol açar. Fakat, doyurulabilir soğurmanın açık yarık Z-tarama şeklinin yüksek normalize geçirgenliği sadece iki foton soğurması ve serbest taşıyıcı soğurmasından elde edilemez. Bu nedenle, incelenen filmlerin deneysel verilerinin arıtımını yapmak için her iki terim hesaba katılmalıdır.

5.2.1 InSe amorf ince filmleri

Bu tez kapsamında çalışılan InSe ince filmlerinin alınan XRD ölçümleri sonucunda hepsinin amorf yapıda oldukları belirlenmiştir. Bütün InSe ince filmlerin XRD ölçümleri benzer davranış gösterdikleri için sadece 70 nm kalınlığındaki ince filmin XRD ölçümü şekil 4.21'de verilmektedir. İnce filmlerin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometreden ölçülen Δ ve Ψ değerlerinin ve arıtımlarının dalga boyuna göre grafiği şekil 4.25'te (70 nm kalınlığındaki ince fim için ölçülen değerler) verilmektedir. Farklı kalınlıklardaki (20, 52, 70 ve 104 nm) InSe amorf ince filmlerinin çizgisel soğurma spekrumlarından (Şekil 4.29) görüldüğü gibi soğurma kenarları külçe kristallerde olduğu gibi keskin bir şekilde yükselmemektedir. Bu durum, InSe amorf ince filmlerin yasak enerji bant aralıklarında kusur seviyelerinin olduğunu göstermektedir. Burada InSe amorf ince filmlerinin kalınlıklarının yasak enerji bant aralıkları üzerine etkisi de incelendi ve literatürde gözlendiği gibi (Ateş vd. 2006, Ateş vd. 2008) kalınlık arttıkça yasak enerji bant aralığının daraldığı gözlenmiştir. Kalınlığa bağlı yasak enerji bant aralıkları şekil 4.33'te ve değer olarak çizelge 5.5'te verilmektedir. Film kalınlıkları arttıkça çizgisel soğurma spektrumlarında yüksek dalga boylarında farklı davranışlar gözlenmektedir (Şekil 4.29). Daha kalın filmler yüksek dalga boylarında soğurma tepecikleri oluşturmaktadırlar. Bu gözlenen özellik, film kalınlıkları arttıkça yerleşik (localized) kusur seviyelerinin önemli derecede artmasına atfedilebilir.

Nanosaniye, pikosaniye ve femtosaniye açık yarık Z-tarama deney verileri sırasıyla şekil 4.37-4.39'da verilmektedir. Deneysel veriler film kalınlığına bağlı olarak çizgisel doyurulabilir soğurmanın olmayan ve her ikisini göstermektedir. Amorf yarıiletkenlerde, yerleşik kusur seviyeleri yasak enerji bant aralığında dağılmış olduklarından dolayı, rezonans olmayan kosullarda iki foton soğurmasının yanında tek foton soğurması da gözlenebilir. Bu nedenle, gözlenen çizgisel olmayan ve doyurulabilir soğurma davranışları yerleşik kusur seviyelerine atfedilebilir. Çok ince filmler, daha kalın filmlere göre daha az sayıda kusur seviyesi içerirler. Eğer kusur seviyelerinin ömürleri uzun ise, bu seviyeler düşük şiddetlerde de çok kolay bir şekilde doyurulabilirler. Bu, ince filmlerde (20 ve 52 nm) doyurulabilir soğurma davranışının gözlenmesiyle açıklanabilir. Daha kalın filmler (70 ve 104 nm) daha çok kusur seviyesi içerdikleri için düşük şiddetlerde doyurulamadıklarından dolayı çizgisel olmayan soğurma gözlenir.

Doyurulabilir soğurma, ancak yerleşik kusur seviyelerinin tuzaklama süresinin kullanılan lazer ışık kaynağının atma süresinden daha uzun olursa gözlenebilir. Bu nedenle tuzaklama sürelerini belirlemek için ultra hızlı spektroskopi deneyleri yapıldı. Zamana bağlı ultra hızlı spektroskopi verileri şekil 5.1.a,b'de verilmektedir. Başlangıçtaki hızlı bileşen (~1 ps), iletim bandının üstüne uyarılan, ısınmış taşıyıcı gazının örgüyle etkileşip InSe'nin örgü sıcaklığına soğuması süresidir. Soğuma

88

işleminden sonra, taşıyıcılar yerleşik kusur seviyeleri tarafından tuzaklanarak veya yeniden birleşme merkezlerinde birleşerek yok olurlar. Daha yavaş ve yaklaşık birkaç yüz pikosaniye mertebesinde olan bileşen herhangi bir tuzak tarafından yakalanmadan birleşme süresidir. En yavaş bileşen (14 ns) yavaş tuzaklama ve yeniden birleşme işlemlerine atfedilir. Şekil 5.1.c'den görüldüğü gibi, beklendiği gibi yasak enerji bant aralığının üstünde sürekli çizgisel olmayan soğurma vardır. (A) t = 0 ve (B) t = 3ns'deki çizgisel olmayan soğurma spektrumları birbirlerine çok yakındır. Yani, çizgisel olmayan soğurmadan dolayı, ayrıca daha düşük dalga boylarında da yavaş tuzaklama ve yeniden birleşme işlemleri oluşmaktadır.

InSe ince filmlerinin açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen veriler, I_{SAT} ve β_{eff} arıtım parametresi seçilerek, teoriye göre arıtıldılar. ω_0 nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer ışık kaynaklarıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen veriler arıtılırken 31 µm ve femtosaniye lazer ışık kaynağı kullanılarak yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen veriler arıtılırken 28 µm olarak alındı. Arıtım işlemlerinden belirlenen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri çizelge 5.5'te verilmektedir.



Şekil 5.1 Ultra hızlı spektroskopi grafikleri.

a. 800 nm dalga boyundaki zamana bağlı çizgisel olmayan soğurma, b. 800 nm dalga boyundaki, sıfır zamanı civarındaki zamana bağlı çizgisel olmayan soğurma ve c. (A) sıfır zamanından 1 ps sonraki, (B) sıfır zamanından 3 ns sonraki dalga boyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmayı göstermektedir

L (nm)	I_{SAT} (W/m ²)	B_{eff} (m/W)	E_g (eV)	Atma süresi (s)
20	3.0×10^{10}	3.0×10^{-18}	1.89	
52	4.8×10^{10}	9.4×10^{-18}	1.74	4×10^{-9}
70	2.6×10^{15}	1.6×10^{-6}	1.52	4x10
104	3.1×10^{15}	1.0×10^{-5}	1.27	
20	0.8×10^{12}	1.0×10^{-8}	1.89	
52	$0.9 x 10^{12}$	4.0×10^{-7}	1.74	65×10^{-12}
70	8.3x10 ¹⁵	4.1×10^{-7}	1.52	03X10
104	9.0×10^{15}	9.0x10 ⁻⁷	1.27	
20	0.6×10^{15}	2.2×10^{-10}	1.89	
52	0.9×10^{15}	7.5×10^{-10}	1.74	44×10^{-15}
70	3.0×10^{15}	1.1x10 ⁻⁹	1.52	44X1U
104	8.0×10^{15}	2.0x10 ⁻⁹	1.27	

Çizelge 5.5 InSe amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri

Çizelge 5.5'ten görüldüğü gibi nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden 104 nm kalınlığındaki ince filmin β_{eff} değeri 1.0×10^{-5} m/W civarında bulunmuştur. 20 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 3.0×10^{10} W/m² 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değerinden on bin kat daha küçüktür. Pikosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden, 104 nm kalınlığındaki ince filmin β_{eff} değeri 9.0×10^{-7} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 9.0×10^{-7} m/W olarak bulunmuş ve 20 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 9.0×10^{15} W/m² olarak deneylerinden, 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 2.0×10^{-7} m/W olarak bulunmuş ve 20 nm kalınlığındaki ince filmin β_{eff} değeri 2.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuş ve 20 nm kalınlığındaki ince filmin β_{eff} değeri 2.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin β_{eff} değeri 2.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin β_{eff} değeri 2.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 8.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 8.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 8.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 8.0×10^{-9} m/W olarak bulunmuştur. 104 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri 8.0×10^{-15} W/m² olarak bulunmuştur.

Açık yarık Z-tarama deneylerinde kullanılan bütün atma süreleri için, filmin kalınlığının artışına bağlı olarak I_{SAT} değerlerinin arttığı bulunmuştur. Bu durum, yasak enerji bant aralığında yerleşik kusur seviyelerinin sayısının artmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu davranış, InSe amorf ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumlarındaki büyük dalga boylarında gözlenen tepeciklerle tutarlıdır. Bunun yanında, tek foton soğurması enerji akısına bağlı olduğu için bütün atma süreleri için karşılaştırılabilir. Nanosaniye atma süresine sahip lazerle yapılan deneylerde β_{eff} değerlerinin yüksek çıkması serbest taşıyıcı soğurmasının katkısının iki foton soğurma katkısından daha büyük olduğunu göstermektedir. Böylece, doyuma ulaşma davranışı nanosaniye atma süresine sahip lazerlere kıyasla daha düşük I_{SAT} değerlerinde gerçekleşir.

Yukarıda bahsedildiği gibi, doyuma ulaşma eşik şiddeti, atma süresinin değiştirilmesi veya film kalınlığının düşürülmesiyle azaltılabilir. Bu çalışmada, doyuma ulaşma eşik şiddeti nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan deneylerden elde edilmiştir (3.0×10^{10} W/m²). Bu değer literatürdeki ZnO için bulunan I_{SAT} değerinden yaklaşık olarak 75 kat daha düşüktür (Irimpan vd. 2008).

Hesaplanan doyuma ulaşma eşik şiddetini doğrulamak için, femtosaniye açık yarık Ztarama deneyleri I_{SAT} değerinin üstündeki birkaç farklı şiddette yapıldı. Şiddete bağlı doyurulabilir soğurma davranışı şekil 4.40'ta verilmektedir. Şiddete bağlı doyurulabilir soğurma, nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer ışık kaynaklarıyla yapılan deneylerde de benzer davranış göstermektedir.

5.2.2 GaSe amorf ince filmleri

Bu tez çalışmasında yer alan GaSe ince filmlerinin XRD ölçümlerinden hepsinin amorf olduğu belirlenmiştir. GaSe ince filmlerinin XRD ölçümlerinin hepsi benzer davranış gösterdiğinden, şekil 4.22'de 74 nm kalınlığındaki GaSe ince filminin XRD ölçümü verilmektedir. GaSe amorf ince filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometreden dalga boyuna karşılık Δ ve Ψ değerleri ölçülüp arıtılmıştır. Bu tez çalışmasında yer alan GaSe amorf ince filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometreden 45, 55, 65 ve 74 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.26'da 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin spektroskopik elipsometreden ölçülen dalga boyuna karşılık Δ ve Ψ değerleri ve arıtımları verilmektedir. GaSe amorf ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları şekil 4.30'da verilmektedir. Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi, GaSe amorf ince filmlerinin soğurma kenarları keskin bir şekilde yükselmemektedir. Bu durum, GaSe amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıklarında kusur seviyeleri içerdiklerini göstermektedir. Aynı dalga boylarındaki çizgisel soğurmanın kalınlığa bağlı olarak artması da, kalınlık arttıkça kusur seviyelerinin sayısının da arttığını gösterir.

Şekil 4.34'ten görüldüğü gibi, GaSe amorf ince filmlerinin kalınlıkları arttıkça yasak enerji bant aralıkları da artmaktadır. 45 ve 74 nm kalınlıklarındaki GaSe ince filminin yasak enerji bant aralıkları sırasıyla 0.85 ve 1.48 eV olarak bulunmuştur. Bu beklenen bir durum değildir. InSe amorf ince filmlerinde olduğu gibi, genellikle ince filmlerin kalınlıkları arttıkça yasak enerji bant aralıkları azalmaktadır (Yüksek vd. 2010b).

Literatürden bilindiği gibi, amorf nanotabakaların ebatlarının küçülmesiyle yasak enerji bant aralıkları artmaktadır (Allan vd. 1997, Tang vd. 2000). Bu olay kuantum sınırlama (quantum confinement) etkisine atfedilebilir. Amorf yarıiletkenlerde enerji seviyeleri; kristal yapılarda görülen yerleşik olmayan (delocalized) seviyeler, değerlik ve iletim bandı arasına yayılmış yerleşik kusur seviyeleri ve yasak enerji aralığının alt tarafında zayıf olarak (düşük enerjilerle) yerleşik seviyeler olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Allan vd. 1997). Yerleşik olmayan seviyeler malzemenin küçük parçalardan oluşması (Bohr yarıçapı mertebesinde) durumunda quantum sınırlamasından etkilenirlerken, değerlik bandı ile iletim bandı arasında bulunan yerleşik kusur seviyeleri quantum sınırlaması etkisine duyarsızdırlar. Bununla beraber, amorf yarıiletkenlerde zayıf olarak yerleşik seviyeler quantum sınırlaması etkisinden orta derecede etkilenirler. Bu nedenle, nanometre mertebesindeki büyüklüklere sahip amorf yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıklarında maviye kayma görülebilir.

Bu çalışmada parçacık ebatlarının maviye kayma üzerine etkisini görmek için, GaSe amorf ince filmlerinin morfolojik yapıları atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile

incelendi. Şekil 5.2.a ve b. sırasıyla 45 ve 74 nm kalınlıklarındaki GaSe amorf ince filmlerinin yüzeylerinin üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 5.2.a. 45 nm ve b. 74 nm kalınlıklarındaki GaSe amorf ince filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri

45 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin ortalama parçacık büyüklükleri 8-16 nm aralığında ve 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin parçacık büyüklükleri 7-12 nm aralığında bulunmuştur. Burada ince film kalınlıklarının artmasıyla parçacık büyüklüklerinde azalma ve yüzey morfolojisinde değişimler gözlenmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi GaSe amorf ince filmlerinin kalınlıklarının artmasıyla yasak enerji bant aralıklarının artması, kalınlık arttıkça parçacık büyüklüklerinin azalması ve buna bağlı olarak kuantum sınırlaması etkisinin gözlenmesi ile ilişkilendirilebilir.

Şekil 4.41 ve 4.42 farklı kalınlıklardaki (45, 55, 65 ve 74 nm) GaSe amorf ince filmlerinin, sırasıyla nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer ışık kaynaklarıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen grafikleri vermektedirler. Şekillerden görüldüğü gibi ince filmler doyurulabilir soğurma gösterirken, daha kalın filmler çizgisel olmayan soğurma göstermektedirler. Bu gözlenen durum, GaSe amorf ince filmlerinin yasak enerji bant aralıklarında var olan kusur seviyeleriyle ilişkilendirilebilir. Şekil 4.41 ve 4.42'den görüldüğü gibi, nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden gözlenen doyurulabilir soğurma, pikosaniye lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden gözlenen doyurulabilir soğurmadan daha büyüktür. Bilindiği gibi bu malzemelerin doyurulabilir soğurma davranışına tek foton soğurması, iki foton soğurması ve serbest taşıyıcı soğurması katkıda bulunmaktadır. Tek foton soğurması enerji akısına bağlı fakat atma süresine bağlı olmadığından, tek foton soğurması aynı kalınlıktaki filmler için hem nanosaniye hem de pikosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynaklarıyla yapılan deneylerde aynı etkiyi gösterecektir. Serbest taşıyıcı soğurması pikosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan deneylerden ziyade nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan deneylerde daha çok etkisini gösterir. İki foton soğurması şiddete bağlı olduğundan dolayı pikosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan

Tuzaklama sürelerini belirlemek için ultra hızlı spektroskopi deneyleri yapıldı. Zamana bağlı ultra hızlı spektroskopi verileri şekil 5.3'te verilmektedir. Başlangıçtaki hızlı bileşen (~1 ps), iletim bandının üstüne uyarılan, ısınmış taşıyıcı gazının örgüyle etkileşip GaSe'nin örgü sıcaklığına soğuması süresidir. Soğuma işleminden sonra, taşıyıcılar yerleşik kusur seviyeleri tarafından tuzaklanarak veya yeniden birleşme merkezlerinde birleşerek yok olurlar. Daha yavaş ve yaklaşık birkaç yüz pikosaniye mertebesinde olan bileşen herhangi bir tuzak tarafından yakalanmadan birleşme süresidir. En yavaş bileşen (10 ns) yavaş tuzaklama ve yeniden birleşme işlemlerine atfedilir.

Nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen veriler eşitlik 5.9'a göre arıtıldılar. Arıtımdan elde edilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri çizelge 5.6'da verilmektedir.


Şekil 5.3 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminin ultra hızlı spektroskopiden 800 nm dalga boyunda elde edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği

Çizelge 5.6 GaSe amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri

L (nm)	I_{SAT} (W/m ²)	B_{eff} (m/W)	E_g (eV)	Atma süresi (s)
45	1.9×10^{10}	4.4×10^{-8}	0.85	
55	9.6×10^{10}	6.2×10^{-8}	0.92	4x10 ⁻⁹
65	5.5×10^{11}	8.2x10 ⁻⁷	1.12	
74	4.5×10^{12}	3.1x10 ⁻⁶	1.48	
45	9.1x10 ¹¹	5.5x10 ⁻⁹	0.85	
55	4.0×10^{12}	3.5×10^{-8}	0.92	65×10^{-12}
65	6.7×10^{12}	1.7×10^{-7}	1.12	03210
74	8.5×10^{12}	2.5×10^{-7}	1.48	

Çizelge 5.6'dan görüldüğü gibi nanosaniye atma süresine (4 ns) sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β_{eff} değerleri, 74 nm kalınlığındaki GaSe ince film için 3.1×10^{-6} m/W olarak bulunmuştur ve 45 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminkinden yaklaşık yüz kat daha büyüktür. 45 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filmi için I_{SAT} değeri 1.9×10^{10} W/m² olarak bulunmuş ve bu değer 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filmi ediler filminkinden yaklaşık yüz kat daha küçüktür. Pikosaniye atma süresine (65 ps) sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β_{eff} değerleri, 74 nm kalınlığındaki GaSe ince

film için 2.5×10^{-7} m/W olarak bulunmuştur ve 45 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminkinden yaklaşık elli kat daha büyüktür. 45 nm kalınlığındaki GaSe amor ince filmi için I_{SAT} değeri 9.1×10^{11} W/m² olarak bulunmuş ve bu değer 74 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filminkinden yaklaşık olarak on kat daha küçüktür.

Literatürden bilindiği gibi çizgisel olmayan soğurma davranışı gösteren, daha kalın filmler yüksek şiddetlerde doyurulabilir soğurma gösterebilirler. Hesaplanan doyuma ulaşma eşik şiddetini doğrulamak için, pikosaniye açık yarık *Z*-tarama deneyleri I_{SAT} değerinin üstündeki birkaç farklı şiddette yapıldı. Şiddete bağlı doyurulabilir soğurma davranışı şekil 4.43'te verilmektedir.

Bu çalışmada nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık *Z*tarama deneylerinden 45 nm kalınlığındaki GaSe amorf ince filmi için elde edilen I_{SAT} değeri (1.9x10¹⁰ W/m²), literatürde çalışılmış ince filmlerin arasında en düşük I_{SAT} değerine sahip olan ince filminkinden daha düşüktür (Yüksek vd. 2010b).

5.2.3 GaSe:Ge amorf ince filmleri

GaSe:Ge amorf ince filmlerinden 74 nm kalınlığındaki ince filmin XRD ölçümü şekil 4.23'te ve spektroskopik elipsometreden elde edilen dalga boyuna karşılık Δ ve Ψ değerleri ve arıtımları şekil 4.27'de verilmektedir. Şekil 4.24'ten 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Diğer GaSe:Ge ince filmleri de benzer davranış göstermektedirler. Bu tez çalışmasında yer alan GaSe:Ge ince filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometreden 45, 55, 65 ve 74 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.31'de GaSe:Ge amorf ince filmlerinin çizgisel soğurma spektrumları gösterilmektedir. Bu ince filmlerin de soğurma kenarlarının keskin bir şekilde yükselmemesi yasak enerji bant aralıklarında kusur seviyelerinin var olduğunu göstermektedir. Ayrıca, aynı dalga boylarında kalınlığın artmasıyla soğurmanın artması, kalınlığa bağlı olarak kusur seviyelerinin sayısının da arttığını göstermektedir. GaSe amorf ince filmlerinde olduğu gibi bu filmlerde de kalınlık arttıkça yasak enerji bant aralığı artmaktadır. Bu davranışın kuantum sınırlaması etkisinden kaynaklandığı yukarıda vurgulanmıştı.

GaSe:Ge amorf ince filmlerinde tuzaklama süresini belirlemek için ultra hızlı spektroskopi deneyi yapıldı ve 800 nm dalga boyunda elde edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği şekil 5.4'te verilmektedir. GaSe:Ge amorf ince filmlerinin tuzaklama süreleri GaSe amorf ince filmlerinin tuzaklama süreleriyle aynı bulunmuştur ve en uzun tuzaklama süresi 10 ns'dir.



Şekil 5.4 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge amorf ince filminin ultra hızlı spektroskopiden 800 nm dalga boyunda elde edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği

Şekil 4.44 ve 4.45 farklı kalınlıklardaki (45, 55, 65 ve 74 nm) GaSe:Ge amorf ince filmlerinin, sırasıyla nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer ışık kaynaklarıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen grafiklerini göstermektedirler. InSe ve GaSe amorf ince filmlerinde olduğu gibi, GaSe:Ge amorf ince filmlerinden daha ince olanlar doyurulabilir soğurma gösterirken, daha kalın olanlar çizgisel olmayan soğurma göstermektedirler. GaSe ve GaSe:Ge amorf ince filmlerinin açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen şekillerden görüldüğü gibi, GaSe amorf ince filmlerinde doyurulabilir soğurmaya göre çizgisel olmayan soğurmayanın baskın olduğu kalınlık 74 nm iken, GaSe:Ge amorf ince filmlerinde bu davranış 65 nm kalınlığında gerçekleşmektedir. Bu durum, GaSe:Ge ince filmlerindeki Germanyum katkısının da yasak enerji bant aralığında katkı seviyeleri oluşturduğu ve bu katkı seviyelerinin kusur seviyeleri gibi davranmasıyla açıklanabilir. Nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen veriler eşitlik 5.9'a göre arıtıldılar. Arıtımdan elde edilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri çizelge 5.7'de verilmektedir.

<i>L</i> (nm)	I_{SAT} (W/m ²)	B_{eff} (m/W)	E_g (eV)	Atma süresi (s)
45	2.2×10^{10}	5.4×10^{-8}	0.78	4x10 ⁻⁹
55	$1.2 x 10^{11}$	8.7×10^{-8}	0.86	
65	4.1×10^{12}	3.4x10 ⁻⁶	1.03	
74	6.3×10^{12}	4.3×10^{-6}	1.43	
45	2.9×10^{12}	6.8x10 ⁻⁹	0.78	
55	6.7×10^{12}	2.8×10^{-8}	0.86	65x10 ⁻¹²
65	7.9×10^{12}	4.8×10^{-7}	1.03	
74	9.3×10^{12}	6.3x10 ⁻⁷	1.43	

Çizelge 5.7 GaSe:Ge amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık Z-tarama deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri

Çizelge 5.7'den görüldüğü gibi, GaSe:Ge amorf ince filmlerinden 74 nm kalınlığındaki ince filmin nanosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β_{eff} değeri 4.3x10⁻⁶ m/W olarak bulunmuştur ve 45 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminkinden yaklaşık olarak yüz kat büyüktür. I_{SAT} değeri de 45 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filmi için 2.2x10¹⁰ W/m² bulunmuş ve 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminkinden yaklaşık yetmiş kat daha küçüktür. Pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen verilerden, 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge için elde edilen β_{eff} değeri 6.3x10⁻⁷ m/W olarak bulunmuş ve 45 nm kalınlığındaki GaSe:Ge amorf ince filminkinden yaklaşık yüz kat daha büyüktür. 45 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri de 2.9x10¹² W/m² olarak bulunmuş ve 74 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri de 2.9x10¹² W/m² olarak bulunmuş ve 74 nm kalınlığındaki ince filminkinden yaklaşık üç kat daha küçüktür. Nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan deneylerden elde edilen I_{SAT} değerlerinin pikosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan deneylerden elde edilen I_{SAT} değerlerinden daha büyük çıkmaktadır. Bu durum, nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan deneylerde serbest taşıyıcı soğurmasının doyurulabilir soğurmaya katkısının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizgisel olmayan soğurma davranışı gösteren, daha kalın filmler yüksek şiddetlerde doyurulabilir soğurma gösterebilirler. GaSe:Ge amorf ince filmleri için hesaplanan doyuma ulaşma eşik şiddetini doğrulamak için, 74 nm kalınlığındaki GaSe:Ge ince filminin pikosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri I_{SAT} değerinin üstündeki birkaç farklı şiddette yapıldı. Şiddete bağlı doyurulabilir soğurma davranışı şekil 4.46'da verilmektedir.

5.2.4 GaSe:Sn amorf ince filmleri

Bu tez çalışmasında yer alan GaSe:Sn ince filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometreden 38, 45, 55, 65 ve 74 nm olarak belirlenmiştir. GaSe:Sn ince filmlerinin alınan XRD ölçümlerinden amorf yapıda oldukları gözlenmiştir. 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminin XRD ölçümü şekil 4.24'te ve spektroskopik elipsometreden alınan dalga boyuna karşılık Δ ve Ψ değerleri ve arıtımları şekil 4.28'de gösterilmektedir. GaSe:Sn amorf ince filmlerinin soğurma spektrumlarından (Şekil 4.32) görüldüğü gibi, soğurma kenarlarının yavaş yükselmesi yasak enerji bant aralıklarında kusur seviyeleri içerdiklerini göstermektedir. GaSe amorf ince filmlerinde olduğu gibi, GaSe:Sn ince filmlerinin de kalınlıkları arttıkça yasak enerji bant aralıkları artmaktadır. Bu davranış yukarıda bahsedildiği gibi, quantum sınırlaması etkisine dayanır.

GaSe:Sn amorf ince filmlerinde tuzaklama süresini belirlemek için ultra hızlı spektroskopi deneyi 800 nm dalga boyunda yapıldı ve elde edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği şekil 5.5'te gösterilmektedir. GaSe:Sn amorf ince filmlerinin tuzaklama süreleri GaSe ve GaSe:Ge amorf ince filmlerinin tuzaklama süreleriyle aynı olmak üzere, en uzun tuzaklama süresi 10 ns olarak bulunmuştur.



Şekil 5.5 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminin ultra hızlı spektroskopiden 800 nm dalga boyunda elde edilen çizgisel olmayan soğurma grafiği

Farklı kalınlıklardaki (45, 55, 65 ve 74 nm) GaSe:Sn amorf ince filmlerinin nanosaniye ve pikosaniye atma sürelerine sahip lazer ışık kaynaklarıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen grafikleri sırasıyla şekil 4.47 ve 4.48'de göstermektedir. GaSe amorf ince filmlerinde 74 nm'de, GaSe:Ge amorf ince filmlerinde 65 nm gerçekleşen doyurulabilir soğurmadan çizgisel olmayan soğurmaya geçiş, GaSe:Sn amorf ince filmlerinde 55 nm'de gerçekleşmektedir. GaSe:Ge amorf ince filmlerinde Ge katkısı % 0.01 ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinde Sn katkısı % 0.5 olduğundan dolayı GaSe:Sn de GaSe:Ge'den daha çok katkı seviyesi oluşur. Bununla beraber, katkı seviyesi veya kusur seviyelerinin sayısının artması malzemenin düşük şiddetlerde doyuma ulaşmamasına neden olur.

GaSe:Sn amorf ince filmlerinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen verileri eşitlik 5.9'a göre arıtıldılar. Arıtımdan elde edilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri çizelge 5.8'de verilmektedir.

<i>L</i> (nm)	I_{SAT} (W/m ²)	B_{eff} (m/W)	E_g (eV)	Atma süresi (s)
38	3.2×10^{10}	9.8x10 ⁻⁸	0.42	
45	6.6×10^{10}	6.8×10^{-7}	0.64	
55	9.1×10^{11}	3.2×10^{-6}	0.73	410 ⁻⁹
65	6.1×10^{12}	5.5×10^{-6}	0.87	4x10
74	9.4×10^{12}	7.3×10^{-6}	1.36	
38	1.9×10^{11}	4.8x10 ⁻⁹	0.42	
45	4.2×10^{12}	3.2×10^{-8}	0.64	
55	8.1×10^{12}	2.9x10 ⁻⁷	0.73	65×10^{-12}
65	9.3×10^{12}	7.2×10^{-7}	0.87	03X10
74	1.3×10^{13}	9.0×10^{-7}	1.36	

Çizelge 5.8 GaSe:Sn amorf ince filmlerinin kalınlığa ve kullanılan lazer ışık kaynağının atma süresine bağlı olarak açık yarık *Z*-tarama deneylerinden elde dilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri

Çizelge 5.8'den görüldüğü gibi, GaSe:Sn amorf ince filmlerinden 74 nm kalınlığındaki ince filmin nanosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen β_{eff} değeri 7.3x10⁻⁶ m/W olarak bulunmuştur ve 38 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin β_{eff} değerinden yaklaşık olarak yüz kat büyüktür. I_{SAT} değeri, 38 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filmi için 3.2x10¹⁰ W/m² bulunmuş ve 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin I_{SAT} değerinden yaklaşık altmış kat daha küçüktür. Pikosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen verilerden, 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn için elde edilen β_{eff} değeri 9.0x10⁻⁷ m/W olarak bulunmuş ve 38 nm kalınlığındaki GaSe:Sn amorf ince filminkinden yaklaşık iki yüz kat daha büyüktür. 38 nm kalınlığındaki ince filmin I_{SAT} değeri de 1.9x10¹¹ W/m² olarak bulunmuş ve 74 nm kalınlığındaki ince filminkinden yaklaşık yüz kat daha küçüktür.

GaSe:Sn amorf ince filmleri için hesaplanan doyuma ulaşma eşik şiddetini doğrulamak için, 74 nm kalınlığındaki GaSe:Sn ince filminin pikosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri I_{SAT} değerinin üstündeki birkaç farklı şiddette yapıldı. Şiddete bağlı

doyurulabilir soğurma davranışı şekil 4.49'da verilmektedir. Aynı deneyler nanosaniye atma süresine sahip lazer ışık kaynağıyla yapıldığında benzer davranışlar gözlenmiştir.

InSe, GaSe, GaSe:Ge ve GaSe:Sn amorf ince filmlerinin nanosaniye ve pikosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen I_{SAT} ve β_{eff} değerleri göz önünde bulundurulduğunda, amorf ince filmlerinin doyuma ulaşma eşik şiddetlerinin, doyurulabilir soğurma veya çizgisel olmayan soğurma davranışlarının, film kalınlıklarının ve buna bağlı olarak kusur seviyelerinin sayısının değiştirilmesi ile ya da ince filmlerin katkılandırılarak kontrol edilebileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adduci, F., Catalano, I. M., Cingolani, A. and Minafra, A. 1977. Direct and Indirect Two-Photon Processes in Layered Semiconductors. Phys. Rev. B, 15, 926-931.
- Adomian, G. 1994. Solving Frontier Problems of Physics: The decomposition Method. Kluwer, Dortrecht.
- Allakhverdiev, K. R. 1999. Two-Photon Absorption in Layered TIGaSe₂, TIInS₂, TIGaS₂ and GaSe Crystals. Solid State Commun. 111, 253-257.
- Allakhverdiev, K. R., Baykara, T., Joosten, S., Günay, E., Kaya, A. A., Kulibekov, A., Seilmeier, A. and Salaev, E. Yu. 2006. Anisotropy of Two-Photon Absorption in Gallium Selenide at 1064 nm. Opt. Commun. 261, 60-64.
- Allan, G., Delerue, C. and Lannoo, M. 1997. Electronic Structure of Amorphous Silicon Nanoclusters. Phys. Rev. Lett. 78, 3161-3164.
- Ando, M., Kadono, K., Hatura, M., Sakaguchi, T. and Miya, M. 1995. Large Third-Order Optical Nonlinearities in Transititon-Metal Oxides. Nature, 374, 625-627.
- Ateş, A. 2002. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ateş, A., Yıldırım, M. and Gurbulak, B. 2006. Absorption Measurement and Urbach's Rule in InSe and InSe:Ho_{0.0025}, InSe:Ho_{0.025} Single Crystals. Opt. Mater. 28, 488-493.
- Ateş, A., Kundakçı, M., Astam, A. and Yıldırım, M. 2008. Annealing and Light Effect on Optical and Electrical Properties of Evaporated Indium Selenide Thin Films. Physica E (Amsterdam) 40, 2709-2713.
- Bahae M. S., Said A. A., Wei T. H., Hagan D. J. and Stryland E. W. V. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. IEEE J.Quantum Electron. 26, 760-769.
- Band, Y. B., Harter, D. J. ve Bavli, R. 1986. Optical Pulse Compressor Composed of Saturable and Reverse Saturable Absorbers. Chem. Phys. Lett. 126, 280-284.
- Bass, M., Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1962. Optical Mixing. Phys. Rev. Lett. 8, 18-18.
- Bass, M., Franken, P. A., Ward, J. F. and Weinreich, G. 1962. Optical Rectification. Phys. Rev. Lett. 9, 446-448.

- Blasi, C. De., Micocci, G., Mongelli, S. and Tepore, A. 1982. Large InSe Single Crystals Grown from Stoichiometric and Non-Stoichiometric Melts. J. of Cryst. Growth, 57, 482-486.
- Boschert, S., Schmidt, A., Siebert, K. G., Bansch, E., Benz, Klaus-Werner, Dziuk, G. and Kaiser, T. 2000. Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method. Universitat Bremen, Zentrum für Technomathematik, Fachbereich 3-Mathematik und Informatik, Report 00-01, Mai.
- Boyd, R. W. 1992. Nonlinear Optics. Academic Press.
- Bringuier, E., Bourdon, A., Piccioli, N. and Chevy, A. 1994. Optical Second-Harmonic Generation in Lossy Media: Application to GaSe and InSe. Phys. Rev. B, 49, 16971-16982.
- Butcher P. N. and Cotter D. 1990. The Elements of Nonlinear Optics. Cambridge Univ. Press.
- Catalano, I. M., Cingolani, A., Minafra, A. and Paorici, C. 1978. Second Harmonic Generation in Layered Compounds. Opt. Commun. 24, 105-108.
- Catalano, I. M., Cingolani, A., Cali, C. and Riva-Sanseverino, S. 1979. Second Harmonic Generation in InSe. Solid State Commun. 30, 585-588.
- Chikan, V. and Kelley, D. F. 2002. Synthesis of Highly Luminescent GaSe Nanoparticles. Nano Lett. 2, 141-145.
- Das, S., Ghosh, C., Voevodina, O. G., Andreev, Yu, M. and Sarkisov, S. Yu. 2006. Modified GaSe Crystal as a Parametric Frequency Converter. Appl. Phys. B 82, 43-46.
- Fernelius, N. C. 1994. Properties of Gallium Selenide Single Crystal. Prog. Cryst. and Charac. 28, 275-353.
- Fox, E. C. and Van Driel, H. M. 1993. In Ultrashort Processes in Condensed Mater. ed. By Born, W. E. Plenum, New York.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1961. Generation of Optical harmonics. Phys. Rev. Lett. 7, 118-119
- Giordmaine, J. A. and Miller, R. C. 1965. Tunable Coherent Parametric Oscillation in LiNbO₃ at Optical frequencies. Phys. Rev. Lett. 14 973-976.

- Gonzalez, L. P., Murray, J. M., Krishnamurthy, S. and Guha, S. 2009. Wavelength Dependence of Two Photon and Free Carrier Absorptions in InP. Opt. Express, 17, 8741-8748.
- Gouskov, A., Camassel, J. and Gouskov, L. 1982. Growth and Characterization of III– VI Layered Crystals Like GaSe, GaTe, InSe, GaSe_{1-x}Te_x and Ga_xIn_{1-x}Se. Prog. Crystal Growth and Charact. 5, 323-413.
- Göppert-Meyer, M. 1931. Elementarakte mit zwei Quentensprungen. Ann. Phys. 9, 273-294.
- Grasso, V. 1986. Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials. Reidel: Dordrecht.
- Gu, B., Fan, Y. X., Wang, J., Chen, J., Ding, J. P., Wang, H. T. and Guo, B. 2006. Characterization of Saturable Absorbers Using an Open-Aperture Gaussian-Beam Z- scan. Phys. Rev. A 73, 065803-065806.
- Gu, B., Fan, Y. X., Chen, J., Wang, H. T., He, J. and Ji, W. 2007. Z-scan Theory of Two-Photon Absorption Saturation and Experimental Evidence. J. Appl. Phys. 102, 083101-083105.
- Guang, S. H. and Song, H. L. 1999. Physics of Nonlinear Optics. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Gurudas, U., Brooks, E., Bubb, D. M., Heiroth, S., Lippert, T. and Wokaun, A. 2008. Saturable and Reverse Saturable Absorption in Silver Nanodots at 532 nm Using Picosecond Laser Pulses. J. Appl. Phys. 104, 073107-073114.
- Henari, M. B., Kingham, S. R. and Milsom, P. K. 2006. Nonlinear Absorption and Refraction in Indium Arsenide. J. Appl. Phys. 99, 013514-013518.
- Henari, F. Z. 2008. Optical Nonlinearity in Hydrogenated Amorphous Silicon-Selenium Film. Opt. Commun. 281, 5894-5897.
- Hook, J. R. and Hall, H. E. (Çeviri: Köksal, F., Altuntaş, M., Dinçer, M. and Başaran,E.) 1999. Katıhal Fiziği. Literatür Yayınları.
- Irimpan, L., Deepthy, A., Krishnan, B., Kukreja, L. M., Nampoori, V. P. N. and Radhakrishnan, P. 2008. Effect of Self Assembly on the Nonlinear Optical Characteristics of ZnO Thin Films. Opt. Commun. 281, 2938-2943.

- Irimpan, L., Deepthy, A., Krishnan, B., Nampoori, V. P. N. and Radhakrishnan, P. 2008. Nonlinear Optical Characteristics of Self-Assembled Films of ZnO. Appl. Phys. B: Lasers Opt. 90, 547-556.
- Kamaraju, N., Kumar, S., Sood, A. K., Guha, S., Krishnamurty, S. and Rao, C. N. R. 2007. Large Nonlinear Absorption and Refraction Coefficients of Carbon Nanotubes Estimated from Femtosecond Z-scan Measurements. Appl. Phys. Lett. 91, 251103-251105.
- Kamimura, H. and Nakao, K. 1968. Band Structure and Optical Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe. J. Phys. Soc. Jpn. 24, 1313-1325.
- Kokh, K. A., Nenashev, B. G., Kokh, A. E. and Shvedenkov, G. Yu. 2005. Application of a rotating heat field in Bridgman–Stockbarger crystal growth J. Cryst. Growth. 275, e2129-e2134.
- Kulibekov, A. M., Allakhverdiev, K., Guseinova, D. A., Salaev, E. Y. and Baran, O. 2004. Optical Absorption in GaSe Under High-Density Ultrashort Laser Pulses. Opt. Commun. 239, 193-198.
- Lami, J. F. and Hirlimann, C. 1999. Two-Photon Excited Room-Temperature Luminescence of CdS in the Femtosecond Regime. Phys. Rev. B. 60, 4763-4770.
- Lee, P. A. 1976. Physics and Chemistry of Materials with Layered Crystal Structures. D. Reidel: Dordrecht.
- Li, H. P., Kam, C. H., Lam, Y. L. and Ji, W. 2001. Optical Nonlinearities and Photo-Excited Carrier Lifetime in CdS at 532 nm. Opt. Commun. 190, 351-356.
- Mc Canny, J. V. and Murray, R. B. 1977. The Band Structures of Gallium and Indium Selenide. J. Phys. C 10, 1211-1222.
- Mizunami, T., Hashimoto, M., Gupta, S., Uchida, Y. and Shimomura, T. 1997. Wavelength Dependence of Two-Photon Absorption in Germanosilicate Optical Fibers. Opt. Commun. 138, 40-44.
- Mizunami, T., Yamashiro, M., Gupta, S. and Shimomura, T. 1999. Two-Photon Absorption Coefficient Measurements in Hydrogen-Loaded Germanosilicate Optical Fibers. Opt. Commun. 162, 85-90.

- Mooser, E. and Pearson W. B. 1956. The Chemical Bond in Semiconductors- The Group V-B to VII-B Elements and Compounds Formed Between Them. Canadian J. of Phys. 34, 1369-1376.
- Nagel, S., Baldereschi, A. and Maschke, K. 1979. Tight-Binding Study of the Electronic States in GaSe Politypes. J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 1625-1639.
- Neihuhr, K. E. 1963. Generation of Laser Axial Mode Difference Frequencies in a Nonlinear Dielectric. Appl. Phys. Lett. 2, 136-137.
- Oudar, J. L., Kupecek, Ph. J. and Chemla, D. S. 1979. Medium Infrared Tunable Down Conversion of a YAG-Pumped Infrared Dye Laser in Gallium Selenide. Opt. Commun. 29, 119-122.
- Pankove, J. I. 1971. Optical Process in Semiconductors. Dover, New York, 34.
- Pauling, L. 1960. Nature of the chemical bond. Cornell Univ.
- Philip, R., Kumar, G. R., Sandhyarani, N. and Pradeep, T. 2000. Picosecond Optical Nonlinearity in Monolayer-Protected Gold, Silver, and Gold-Silver Alloy Nanoclusters. Phys. Rev. B 62, 13160-13166.
- Qasrawi, A. F. 2005. Refractive Index, Band Gap and Oscillator Parameters of Amorphous GaSe Thin Films. Cryst. Res. Technol. 40, 610-614.
- Sanchez-Royo, J. F., Errandonea, D. and Segura, A. 1998. Tin-Related Double Acceptors in Gallium Selenide Single Crystals. J. Appl. Phys. 83, 4750-4755.
- Sari, H. 2008. Optoelektronik ders notları. Web sitesi: <u>http://www.huseyinsari.net.tr</u> Erişim Tarihi: 03.02.2010
- Segura, A., Bouvier, J., Andres, M. V., Manjon, F. J. and Munoz, V. 1997. Strong Optical Nonlinearities in Gallium and Indium Selenides Related to Inter-Valance-Band Transitions Induced by Light Pulses. Phys. Rev. B. 56, 4075-4084.
- Shen, Y. R. 1984. The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley, New York.
- Singh, N. B., Suhre, D. R., Rosch, W., Meyer, R., Marable, M., Fernelius, N. C., Hopkins, F. K., Zelmon, D. E. and Narayanan, R. 1999. Modified GaSe Crystals for mid-IR Applications. J. Cryst. Growth, 198, 588-592.
- Smektala, F., Quemard, C., Leneindre, L., Lucas, J., Barthèlèmy, A. and De Angelis, C. 1998. Chalcogenide Glasses with Large Non-linear Refractive Indices. J. Non-Cryst. Sol. 239, 139-142.

- Smith, A. W. and Braslou, N. 1963. Observation of an Optical Difference Frequency. J. Appl. Phys. 34, 2105-2106.
- Solomonov, Y. F. and Sobashiev, V. K. 1982. The Study of the Third Order Nonlinear Susceptibility in GaSe. Phys. Status. Solidi A. 74, 75-78.
- Sreekumar, R., Kumar, P.M. R., Kartha, C. S., Vijayakumar, K.P., Kabiraj, D., Khan, S.A. and Avasthi, D.K. 2006. SHI Induced Single-Phase InSe Formation at Lower Annealing Temperature. Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Res. B 244, 190-193.
- Suhre, D. R., Singh, N. B., Balakrishna, V., Fernelius, N. C. and Hopkins, F. K. 1997. Improved Crystal Quality and Harmonic Generation in GaSe Doped with Indium. Opt. Lett. 22, 775-777.
- Sutherland, R. L., McLean D. G. and Kirkpatrick, S. 2003. Handbook of Nonlinear Optics. Marcel Dekker Press
- Tang, X. G., Zeng, H. R., Ding, A. L., Qui, P. S., Luo, W. G., Liu, H. Q. and Mo, D. 2000. Microstructure and Optical Properties of Amorphous and Crystalline PbZrO₃ Thin Films Grown on Si(100) Substrates by a Sol–Gel Process. Solid State Commun. 116, 507-511.
- Tauc, J. 1974. Amorphous and Liquid Semiconductors. New York: Plenum Ch.4.
- Terhune, R. W., Maker, P. D. and Savage, C. M. 1962. Optical harmonic Generation in Calcite. Phys. Rev. Lett. 8, 404-406.
- Thamiselvan, M., Premnazeer, K., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa. K. and Yi, J. 2004. Influence of Density of States on Optical Properties of GaSe Thin Film Cryst. Res. Technol. 39, 137-142.
- Therhell, J. C. J. M. 1983. Polytypism in the III-VI Layer Compounds. Prog. Cryst. Growth Charac. Mater. 7, 55-110.
- Troles, J., Smektala, F., Boudebs, G., Monteil, A., Bureau, B. and Lucas, J. 2004. Chalcogenide Glasses as Solid State Optical Limiters at 1.064 µm. Opt. Mater. 25, 231-237.
- Tseng, K. Y., Wong, K. S. and Wong, G. K. L. 1996. Femtosecond Time-Resolved Zscan Investigations of Optical Nonlinearities in ZnSe. Opt. Lett. 21, 180-182.
- Urbach, F. 1953. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. Phys. Rev. 92, 1324-1324.

- Van Stryland, E. W., Vanherzeele, H., Woodall, M. A., Soileau, M. J., Smiri, A. L., Guha, S. and Boggess, T. F. 1985. Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, and Optical Limiting in Semiconductors. Opt. Eng. 24, 613-623.
- Van Stryland, E. W., Woodall, M. A., Vanherzeele, H. and Soileau, M. J. 1985. Energy Band-Gap Dependence of Two-Photon Absorption. Opt. Lett. 10, 490-492.
- Van Stryland, E. W., Bahae, M. S., Said, A. A., Hagan, J. D., Soileau, M. J. 1993. Characterization of Nonlinear Optical Materials. Proc. SPIE. 2114, 444-468.
- Vodopyanov, K. L., Mirov, S. B., Voevodin, V.G. and Schunemann, P.G. 1998. Two Photon Absorption in GaSe and CdGeAs₂. Opt. Commun. 155, 47-50.
- Wang, C. C. and Racette, G. W. 1965. Measurement of Parametric Gain Accompanying Optical Difference Frequency Generation. Appl. Phys. Lett. 6, 169-171.
- Wang, J., Bahae, M. S., Said, A. A., Hagan, G. J. and Van Stryland, E. W. 1994. Time-Resolved Z-scan Measurements of Optical Nonlinearities. J. Opt. Soc. Am. B 11, 1009-1017.
- Wilson, A. H. 1931. The Theory of Electronic Semi-Conductors. Proc. Roy. Soc. A 133, 458-491.
- Yariv, A. 1989. Quantum Electronics. John Wiley, New York.
- Yüksek, M., Elmali, A., Karabulut, M. and Mamedov, G. M. 2009. Switching from Negative to Positive Nonlinear absorption in p Type 0.5 at% Sn Doped GaSe Semiconductor Crystal. Opt. Mater. 31, 1663-1666.
- Yüksek, M., Elmali, A., Karabulut, M. and Mamedov, G. M. 2010a. Nonlinear Absorption in Undoped and Ge Doped Layered GaSe Semiconductor Crystals. Appl. Phys. B Lasers and Opt. 98, 77-81.
- Yüksek, M., Kürüm, U., Yaglioglu, H. G., Elmali, A. and Ateş, A. 2010b. Nonlinear and saturable absorption characteristics of amorphous InSe thin films. J. Appl. Phys. 107, 033115-033120.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mustafa YÜKSEK

Doğum Yeri : Samandağ

Doğum Tarihi: 01.11.1979

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Samandağ Lisesi, 1996

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Edeb. Fak. Fizik Bölümü, 2002

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 2005

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kafkas Üniversitesi Fen Edeb. Fak. Fizik Bölümü, 2004-2005

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2005-2010

Yayınları (SCI ve diğer)

1- The nonlinear refraction and absorption dependence on the thermal effect for 4 ns pulse duration in binuclear Zn(II) phthalocyanine solution Optics Communications, Volume 281, Issue 14, 15 July 2008, Pages 3897-3901 Mustafa Yüksek, Tanju Ceyhan, Fulya Bağcı, H. Gül Yağlıoğlu, Ayhan Elmali, Özer Bekaroğlu

2- Trimeric metallo-phthalocyanines with good performances for nanosecond optical limiting in solution

Optics Communications, Volume 281, Issue 10, 15 May 2008, Pages 2970-2974 **Mustafa Yüksek**, Tanju Ceyhan, H.Gül Yağlıoğlu, Ayhan Elmali, Özer Bekaroğlu

3- Synthesis, characterization and nonlinear absorption of novel octakis-POSS substituted metallophthalocyanines and strong optical limiting property of CuPc

Dalton Transactions 18, 2008, 2407-2413**DOI:** 10.1039/b717523j Tanju Ceyhan, **Mustafa Yüksek**, H. Gül Yağlıoğlu, Bekir Salih, Mehmet K. Erbil, Ayhan Elmalı and Özer Bekaroğlu

4-Structural features of hafnium iron phosphate glasses

J. of Non-Crystalline Solids, **355**, 2009 1571-1573 M. Karabulut, **M. Yuksek**, G.K. Marasinghe, D.E. Day

5- Switching from negative to positive nonlinear absorption in p type 0.5 at% Sn doped GaSe semiconductor crystal

Optical Materials, **31** 2009 1663-1666 **M. Yuksek**, A. Elmali, M. Karabulut, G.M. Mamedov

6- Nonlinear absorption inundoped and Ge doped layered GaSe semiconductor crystals

Applied Physics : Lasers and optics, **98** 2009 77-81 **M. Yuksek**, A. Elmali, M. Karabulut, G.M. Mamedov

7- Nonlinear and saturable characteristics of amorphous InSe thin films *Journal of Applied Physics*, **107** 033115-033120 (2010).

M. Yüksek, U. Kürüm, H. Gul Yaglioglu, A. Elmali, and A. Ateş

8- Good optical limiting performance of indium and gallium phthalocyanines in a solution and co-polymer host

Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 12 015208-015217 (2010).

Mustafa Yüksek, Ayhan Elmali, Mahmut Durmuş, H Gul Yaglioglu, Hüseyin Ünver and Tebello Nyokong