

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**SAF VE BOR KATKILI GALYUM SELENİT (GaSe) TEK KRİSTALLERİNİN
BRİDGMAN YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEREK YAPISAL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ali Kemal MAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ERTAP**

**TEMMUZ-2017
KARS**

Bu tez çalışması **2016-FM-22** numaralı proje ile Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (**BAP**) Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

SAF VE BOR KATKILI GALYUM SELENİT (GaSe) TEK KRİSTALLERİNİN
BRİDGMAN YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEREK YAPISAL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali Kemal MAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ERTAP

TEMMUZ-2017
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ali Kemal MAK'ın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ERTAP'ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Saf ve Bor Katkılı Galyum Selenit (GaSe) Tek Kristallerinin Bridgman Yöntemiyle Büyütülerek Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

13/07/2017

Adı Soyadı	İmza
Başkan: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ERTAP	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../2017 gün ve .../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Özlem GÜRSOY KOL
Enstitü Müdür Vekili

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Bilim Dalı yüksek lisans programında hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında, Bridgman metodu kullanılarak büyütülen saf ve bor katkılı Galyum Selenit (GaSe) kristallerinin yapısal ve optik özellikleri araştırılmıştır.

Bu çalışmanın her aşamasında yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ERTAP'a, bu tez çalışmasının önemli bir kısmında beraber çalıştığımız ve daha sonra Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Fizik Bölümüne giden Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT'a ve Kafkas Üniversitesi Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Bölüm Başkanı Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK'e çok teşekkür ederim.

Kars, 2017

Ali Kemal MAK

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
RESİMLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1 Yarıiletkenler ve Bant Yapıları	10
2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma.....	11
2.2.1 Doğrusal Soğurma	11
2.2.2 Doğrusal Olmayan Soğurma	11
2.3 İki-Foton Soğurması	12
2.4 Eksitonlar	14
2.5 X-Işını Kırınımı (XRD)	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1 GaSe Kristalinin Genel Özellikleri	18
3.2 Kristal Büyütme Metodunun Seçilmesi	21
3.2.1 Epitaksiyel Büyütme	22
3.2.2 Eriyikten Kristal Büyütme	22
3.3 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu	23
3.4 Stockbarger Metodu	25
3.5 Bridgman Fırını ve GaSe Kristalinin Büyütülmesi	25

3.6 GaSe kristallerinin Külçe Kristal Olarak Soğurma Özellikleri.....	30
3.7 Z-Tarama Tekniği	31
3.7.1 Açık Yarıklı Z-Tarama Tekniği	31
3.8 XRD Ölçümleri	32
4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	34
4.1 GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> Kristallerinin XRD Ölçümleri	34
4.2 GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> Kristallerinin Optik Soğurma Özellikleri	41
4.3 Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri	45
4.3.1 Ultra-hızlı Pompa-Sonda (Pump-Probe) Deneylemleri	49
5. SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	60

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SAF VE BOR KATKILI GALYUM SELENİT (GaSe) TEK KRİSTALLERİNİN BRİDGMAN YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEREK YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali Kemal MAK

Kafkas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ERTAP

Bu tez çalışmasında, saf ve bor katkılı Galyum Selenit (GaSe) kristalleri Bridgman yöntemiyle büyütüldü ve elde edilen kristallerin yapısal, optik ve doğrusal olmayan optik özellikleri XRD, UV-VIS ve açık yarık Z-tarama yöntemleri ile araştırıldı. X-ışını kırınımı sonuçlarından, saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin hekzagonal yapıya sahip oldukları ve örgü sabitlerinin değişmediği görüldü. Ancak, XRD analizlerinden pik şiddetlerinde küçük de olsa değişimler olduğu gözlemlendi. Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bütün kristallerin yasak enerji bant aralıkları yaklaşık 2.004-2.007 eV olarak bulundu. İncelenen bütün kristallerin doğrusal olmayan soğurma katsayılarının, ışının şiddetinin artmasıyla arttığı gözlemlendi. Ayrıca, doğrusal olmayan soğurma katsayılarının bor konsantrasyonu bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Second Harmonic Generation (SHG) sinyalinin konumunun, bor konsantrasyonunun artmasıyla maviye kaydığı gözlemlendi.

2017, 73 sayfa

Anahtar Kelimeler: Saf ve bor katkılı GaSe tek kristalleri, XRD, Bridgman, optik soğurma, Z-tarama tekniği, iki foton soğurması, SHG.

ABSTRACT

Master's Degree Thesis

GROWTH of UNDOPED and BORON DOPED GALLIUM SELENIDE (GaSe) SINGLE CRYSTALS by BRIDGMAN METHOD, INVESTIGATION of STRUCTURAL and OPTICAL PROPERTIES

Ali Kemal MAK

Kafkas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Advisor: Assitant Professor Dr. Hüseyin ERTAP

In this thesis, undoped and boron doped gallium selenide crystals have been grown by Bridgman method and structural, optical and nonlinear optical properties of crystals have been investigated by XRD, UV-VIS and open aperture Z-scan methods. XRD analyses showed that both undoped and boron doped crystals had hexagonal structure and lattice parameters did not change with boron doping. However, some variations were observed in the XRD peak intensities with boron doping. The optic absorption measurements were conducted at room temperature. Band gaps of studied crystals were found to be in the 2.004-2.007 eV range. The nonlinear absorption coefficients of all crystals were found to increase with increasing light intensity. The nonlinear absorption coefficients were also varied with boron concentration. The position of the Second Harmonic Generation (SHG) signal was found to blue shift with increasing boron concentration.

2017, 73 pages

Keywords: Undoped and boron doped GaSe single crystals, XRD, Bridgman, optic absorbtion, Z-scan technique, two photons absorbtion, SHG.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

eV : Elektron Volt

keV : Kilo Elektron Volt

meV : Mili Elektron Volt

mV : Milivolt

Å : Angstrom

E_g : Yasak Enerji Bant Aralığı

I₀ : Işın Şiddeti

2. Kısaltmalar

B: Bor

Ga : Galyum

Se : Selenyum

GaSe : Galyum Selenit

GaTe : Galyum Tellürit

GaS : Galyum Sülfür

InS : İndiyum Sülfür

InSe : İndiyum Selenit

InTe : İndiyum Tellürit

XRD : X-Işını Kırınımı

TSC : Termal Uyarma Akımı

DFG : Farklı Frekans Üretici

NA: Doğrusal Olmayan Soğurma

SGH: İkinci Harmonik Üretici

TPA: İki Foton Soğurması

ESA: Uyarılmış Durum Soğurması

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Yarıiletkenlerde bantların oluşumu	10
Şekil 2.2: Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması.....	11
Şekil 2.3: İki foton soğurmasının şematik gösterimi. (a) Kendiliğinden çift foton soğurması, (b). Ultra hızlı spektroskopi (pump-probe) çift foton soğurması	13
Şekil 2.4: (a) Serbest Eksitonun (b) Sıkı bağlı eksitonun şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.5: Bir kristalin (hkl) düzlemlerinden x-ışını demetinin yansımaları	16
Şekil 3.1: GaSe kristalinin sıkı paketli tabaka gösterimi.	18
Şekil 3.2: GaSe'de tabakaların yığılması	19
Şekil 3.3: GaSe yarıiletken bileşiğinin birim paketinin perspektif görünüşü	20
Şekil 3.4: Bridgman fırının şematik gösterimi ve ısı dağılımı.....	24
Şekil 3.5: (a) Bridgman metodunda katılaşma süreci, (b) Isı dağılımı.	24
Şekil 4.1: GaSe<Saf> kristalinin XRD spektrumu	35
Şekil 4.2: GaSe<0.1B> kristalinin XRD spektrumu	35
Şekil 4.3: GaSe<0.5B> kristalinin XRD spektrumu	36
Şekil 4.4: GaSe<1.0B> kristalinin XRD spektrumu	36
Şekil 4.5: Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin XRD spektrumları.....	37
Şekil 4.6: GaSe<Saf> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.....	41
Şekil 4.7: GaSe<0.1B> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu	42
Şekil 4.8: GaSe<0.5B> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.	42
Şekil 4.9: GaSe<1.0B> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu	43
Şekil 4.10: Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin çizgisel soğurma spektrumları	43
Şekil 4.11: (a) Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin aynı şiddetteki (480 GW/cm ²) doğrusal olmayan soğurma ölçümleri (b) GaSe<1.0B> kristalinin 1200 nm dalga boyu ile farklı şiddetlerdeki (320, 480, 640 GW/cm ²) doğrusal olmayan soğurma ölçümü	45
Şekil 4.12: Saf ve bor katkılı GaSe kristalleri için ikinci harmonik üretici sinyalleri....	48
Şekil 4.13: 550 nm dalgaboyu üzerinde uyarılmış farklı gecikme sürelerine sahip (a) Saf ve (b) GaSe<0.5B> kristallerinin zaman-çözünümlü soğurma spektrumu ..	49

Şekil 4.14: (a) Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin 625 nm uyarma ve 625 nm sonda dalga boyundaki bozunma eğrileri, (b) GaSe<0.5B> kristalinin 625 nm sonda dalgaboyu ve farklı uyarma dalga boyundaki bozunma eğrisi50



RESİMLER DİZİNİ

Resim 3.1: Dikey Bridgman fırını.....	26
Resim 3.2: Sentezlenmek üzere hazırlanmış kuartz tüpler.	29
Resim 3.3: Dikey Bridgman yöntemi ile büyütülen GaSe kristalleri.....	29
Resim 3.4: Perkin Elmer UV-VIS Lambda 25 spektrometre.....	30
Resim 3.5: Soğurma ölçümleri yapılan GaSe kristalleri.....	31
Resim 3.6: Açık yarık Z-tarama tekniği.....	32
Resim 3.7: XRD ölçümleri için kullandığımız Bruker D8 Discover XRD cihazı.....	33



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1: GaSe kristalinin farklı politipleri için direk ve dolaylı aralıklarının 77 K'deki deneysel değerleri	20
Çizelge 3.2: Cr/Al termoçift için emk-sıcaklık değişim tablosu.....	27
Çizelge 3.3:Kristal büyütmek için kullandığımız dikey Bridgman fırınının sıcaklık emk tablosu	28
Çizelge 4.1: Büyütülen saf ve bor katkılı GaSe kristallerindeki bor oranları.	34
Çizelge 4.2: GaSe<Saf> kristalinin XRD spektrumlarında gözlenen piklerinin konumları.	38
Çizelge 4.3: GaSe<0.1B> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.	38
Çizelge 4.4: GaSe<0.5B> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.	39
Çizelge 4.5: GaSe<1.0B> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.	39
Çizelge 4.6: Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin 1200 nm'de aynı şiddetteki (480GW/cm ²) doğrusal olmayan soğurma katsayıları.	46

1. GİRİŞ

Yarıiletkenler, günümüz teknolojisinin en vazgeçilmez materyalleri arasında önemli bir yere sahiptir. Yarıiletken malzemeler diyot, transistör ve entegre devresi gibi bir çok elektronik devre elemanlarının yanısıra, optoelektronikte lazerler, LED' ler (Light Emitting Diodes), fotoiletken hücreler, LCD' ler (Liquid Crystal Display), güneş pilleri, heteroyapılar, kızılötesi(IR) ışık kaynakları, IR dedektörleri ve dönüştürücüler gibi bir çok optoelektronik cihazın yapımında geniş olarak kullanılmaktadır[1,2].

En önemli yarıiletken elementler Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge)'dur. III-VI ikili yarıiletken bileşikleri, III. Grup, Ga, In elementleri ile VI. Grup S, Se, Te elementlerinin stokiyometrik oranlarda birleşmesinden meydana gelmektedir. Bu bileşik yarıiletkenler arasında Galyum Sülfür (GaS), Galyum Selenit (GaSe), Galyum Tellürit (GaTe), Indiyum Selenit (InSe), Indiyum Sülfür (InS) ve Indiyum Tellürit (InTe) gibi bileşikler bulunmaktadır. $A^{III}B^{VI}$ tipi yarıiletken bileşikler, tabakalı yapıda kristalleşirler ve her bir tabaka anyon-katyon-katyon-anyon sırası ile sıkı paketlenmiş dört alt tabakadan oluşur. Tabakalar içerisindeki atomlar birbirlerine güçlü kovalent bağ ile bağlıyken, tabakalar arası bağlanma, çok zayıf van der Waals bağı ile sağlanmaktadır.

GaSe, $A^{III}B^{VI}$ bileşik yarıiletken ailesinin en önemli üyelerinden biridir. GaSe kristali, tabakalı yapısından dolayı oldukça anizotropik bir materyaldir. Bu anizotropi, tabaka içindeki bağlanmaların, tabakalar arasındaki bağlanmadan çok güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. Tabakalar arası zayıf van der Waals bağları olduğundan GaSe tabakalar boyunca kolaylıkla yarılabılır. Tabakalar arasındaki bağ çok zayıf olmasına karşın tabakalar içindeki atomlar birbirlerine güçlü kovalent bağı ile bağlıdır. GaSe kristali 300 K'de 2.02eV'luk geniş bir yasak bant aralığına sahiptir. Bu yüzden, GaSe kristali optik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir.

Aşırı anizotropik olan GaSe kristalinin optik ve elektriksel özellikleri ile ilgili yapılan araştırmalar, bu bileşiğin görünür bölgelede optoelektronik cihazlardaki uygulamalar için beklenen yarıiletken malzeme olduğunu göstermiştir. Çünkü GaSe tek kristali n- ve p- tipi olarak elde edilebilmektedir[1-6].

Literatürde GaSe yarıiletkeni kristali kullanılarak yapılmış birçok çalışma vardır. Yapılan bu çalışmalarda genellikle GaSe kristalinin büyütülmesi, yapısal, optik, elektriksel ve fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Bunlara ek olarak GaSe kristali, çeşitli atomlarla katkılanmış ve bu katkılama sonucunda oluşan kristalin optik, elektriksel, fotolüminesans ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca, farklı elementlerle (Zn, N, Gd-Ho-Dy, S, Cu, B, In, Si, Ge, Cd, Sn, Tm, Er gibi) katkılanmış GaSe kristali, geniş olarak araştırılmıştır. GaSe kristali üzerinde yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir[7-26].

Shigetomi, S. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Zn (çinko) katkılı GaSe tek kristalinin derin seviyeleri incelenmiştir. Bu çalışmada Hall etkisi ölçümleri kullanılarak katkılanan GaSe tek kristali için iyonizasyon enerjisi 0.140 eV olarak bulunmuştur. Diyot örnekler için DLTS (derin seviye geçiş spektroskopisi) ölçümlerinde iki yönde negatif voltaj uygulandığında bütün kontaklarda Schottky diyot karakteristiği gözlenmiştir. İki derin seviyede valans bandı değeri 0.34 eV ve 0.59 eV olarak bulunmuştur[7].

Karabulut, M. ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, GaSe kristallerine azot iyonları ekilerek bu kristallerin fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Azot katkılama işlemi 60 keV ve 100 keV enerjili ve 10^{14} iyon/cm² ile 10^{16} iyon/cm² dozlu iyon demetleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotolüminesans spektrumu, saf ve azot implant edilmiş GaSe kristalleri için farklı sıcaklıklarda ölçülmüş ve katkılamanın artmasıyla fotolüminesans şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Saf ve 10^{14} iyon/cm² azot ekilmiş numunelerde pikler, 2.107 eV-2.080 eV ve 2.107 eV-2.080 eV enerjilerinde gözlenirken, 10^{16} iyon/cm² azot ekilen numunelerde bu pikler 2.110 eV ve 2.104 eV enerjilerinde gözlenmiştir[8].

Abdinov, A. Sh. ve arkadaşları, nadir dünya elementleri (Gd, Ho, ve Dy) ile katkılanmış InSe ve GaSe tek kristallerinin fotolüminesans özelliklerini incelemiştir. Tabakalı kristaller olan InSe ve GaSe tek kristalleri Gd (Gadolinium), Ho (Holmiyum), ve Dy (Dispersiyum) ile katkılandırıldıktan sonra fotolüminesans davranışlarını 77-300 K aralığında araştırmışlardır. Nadir dünya element katkısı arttıkça, GaSe kristalinin

inhomojenliğinin, nonmonoton olarak değiştiğinden bahsetmişlerdir. Özet olarak, GaSe tek kristalinin fotoluminesans özelliklerinin, nadir dünya elementleri katkılanması sonucunda ayarlanabileceği ortaya çıkmıştır. GaSe kristalinin fotoluminesans davranışlarının katkı atomunun değerine değil, katkı düzeylerine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Katkı atomlarının tabakaların içine veya tabakaların arasına yerleşebilecekleri ifade edilmiştir.[9].

Voevdina, O. V. ve arkadaşları, sülfür'ün gaz ve sıvı fazlarıyla katkılanmış GaSe kristallerinin özelliklerini incelemişlerdir. Katkılama işlemi yüzde 0.01-3 oranında kükürt içeren, eriyikten Bridgman yöntemi ile GaSe kristali büyütülmüş ve kükürt atmosferinde tavlama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Sülfür katkılanmış GaSe kristalinin elektriksel, optiksel, mekanik ve fotoelektrik özellikleri araştırılmıştır. Elektriksel kontaklar indiyumun buharlaştırılmasıyla yapılmıştır. Kütlece yüzde 0.01 ile 0.1-0.5 oranında kükürt içeren örnekler Hall etkisi kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerden boşluk tipi iletkenliğin korunduğu, buna ek olarak iletkenlik, mobilite ve yük taşıyıcı konsantrasyon değerlerinin, katkısız GaSe için gözlenen değere yakın olduğu görülmüştür. Sülfür konsantrasyonu yüzde 0.1-3 oranında olduğunda ise bu değerlerin azaldığı görülmüştür. Bu çalışmadaki verilere göre materyalin optik şeffaflığının sülfür katkılanmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Tavlamanın, fonon piklerinin ortadan kalkmasına ve geçirgenliğin hafif azalmasına neden olduğu belirtilmiştir[10].

Veovdin, V. G. ve arkadaşları tek kristal GaSe'nin In katkılanması ve büyüme karakterizasyonunu incelemişlerdir. GaSe tek kristalinin optik, mekanik ve elektrofiziksel özellikleri In katkısı ile geliştirilmiştir. Kristaller, 10^{-5} mm.Hg vakum altında kuvars ampullerde hazırlanmıştır. Galyum, kuvars ampulün içinde bir tekne içine yerleştirilirken selenyum tekneye buhar fazında taşınmıştır. Böylece sentezlenen polikristal GaSe tamamen teknenin içine yerleştirilmiştir. Uygun miktarlarda In bota eklenerek (sentezleme öncesi) katkılama gerçekleştirilmiştir. Tek kristal büyütme için Bridgman-Stockbarger tekniği kullanılmıştır. Bu işlemlerden sonra amaca göre kalınlığı 0.5 ve 1.5 mm ile 5.0 ve 15.0 mm arasında örnekler alınmıştır. Bütün katkısız örnekler p tipi iletkenlik göstermiştir. İyonizasyon enerjileri konsantrasyona karşı logaritma eğilimlerinden hesaplanmıştır. Örneklerde taşıyıcı konsantrasyonlarının

artması, kusur konsantrasyonunun artmasıyla ve mobilitenin artmasıyla olmuştur. Örnekler boyunca elektrofiziksel özelliklerindeki inhomojenliğin, kristaldeki doğal kusurların düzgün olmayan dağılımından veya indiyum katkılmasından dolayı olabileceği ifade edilmiştir. Boşluk konsantrasyonu, sıcaklık değişiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri genellikle, 0.10-0.15 ve 0.35 eV değerlerinde kümelenmiştir. Sıcaklıkla mobilitenin azalması, örgü saçılmasının baskın olduğunu göstermiştir. Optik soğurmanın, indiyum konsantrasyonu ile lineer olarak değişmediği, ancak genelde indiyum katkısının artmasıyla artış eğilimi gösterdiği bulunmuştur[11].

Karabulut, O. ve arkadaşları GaSe tek kristaline N-iyonu ekilmesini 30-60 keV enerji değerlerine sahip 6×10^{15} iyon/cm² dozundaki iyon ışınlarıyla c-eksenine dik olacak şekilde gerçekleştirmişlerdir. İyon ekilen numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ve Hall mobiliteleri 100-320 K sıcaklık aralığında tabakalar boyunca ölçülmüş ve azot iyonlarının ekilmesinin direnç değerlerini tavlama sıcaklığına bağlı olarak saf numunelerin oda sıcaklığındaki 10^6 - 10^7 Ω .cm aralığındaki direnç değerlerinden 10^3 Ω .cm gibi bir değere düşürdüğü bulunmuştur. 500 ve 700 °C'de tavlanan örneklerin sıcaklığa bağlı iletkenlikleri 234-267 meV ve 26-74 meV aktivasyon enerjileriyle iki ayrı bölgede gösterilmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında mobilite-sıcaklık bağıllık analizi, yüksek sıcaklık değerine sahip farklı sıcaklık bölgelerinde, safsızlık saçılmasının ve örgü saçılmasının etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Azot implantasyonu sonucu oluşan kusurlar hakkında bilgi edinmek için taşıyıcı yoğunluğu tek donör-tek akseptör modeliyle analiz edilmiş ve alıcı iyonların iyonizasyon enerjisi $E_a=450$ meV, akseptör ve donör konsantrasyonları $N_a=1.3 \times 10^{13}$ ve $N_d=3.5 \times 10^{10}$ cm⁻³ olarak bulunmuştur. 500 ve 700 °C'de tavllanmış ve katkılı örnekler için oda sıcaklığında öz iletkenlik, 6.4×10^5 'den 2.3×10^3 Ω .cm'ye ve 3.2×10^2 Ω .cm'ye düşmüştür. Özetle bu çalışmada, GaSe tek kristallerine azot katkılması, örneklerin 500 ve 700 °C tavlama da öz direncin 10^5 kat düşmesine neden olmuştur. Tek donör-tek akseptör modelinden iyonizasyon enerjisi (450 meV) ve akseptör-donor konsantrasyonları için sağlanan değerler, diğer bulgularla uyumludur[12].

Capozzi, V., yaptığı çalışmada saf ve bakır katkılı GaSe kristalinin fotoluminesans spektrumu 80-300 K sıcaklık aralığında incelemiştir. Bakır katkılı kristallerin

fotolüminesans spektrumunda gözlenen bantlar katkısız kristallerde 655 ve 678 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Eksitonik rekombinasyon altındaki lüminesans, katkılama sonucu güçlenmiştir. Direk serbest eksitonun iyonizasyon enerjisi 80 K'de yaklaşık 20 meV'dir. Direk iletim bandı valans bandından yaklaşık 2.118 eV yukardadır. GaSe ve GaSe:Cu kristallerinin fotolüminesans ölçümleri foton enerji aralığının 1.5 eV'den 2.1 eV'ye çıktığı gözlenmiştir. Rekombinasyon modelinin getirdiği açıklamalar, ana hatlar için farklı sıcaklıklara bağlı bulgular, direk ve indirek serbest eksiton emisyonları için lineer, direk ve indirek bağlı eksiton hatlar için eksponansiyeldir. Bağlı eksiton emisyonu kristaldeki safsızlık seviyelerinin yoğunluğuna bağlıdır[13].

Karabulut, O. ve arkadaşları, Si eklenmiş GaSe tek kristallerinin elektriksel ve foto iletkenlik özelliklerine tavlamanın etkisini araştırmışlardır. GaSe tek kristali Bridgman yöntemiyle büyütülmüş ve iyon ekleme yöntemiyle katkılanmıştır. Sıcaklığa bağlı ölçümler 100-300 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında 1×10^{16} iyon/cm² ve 100 keV dozunda Si iyon ışınıyla c-eksenine paralel şekilde bombardıman edilmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak Si katkılanmasıyla oda sıcaklığında iletkenliğin 10^{-7} 'den 10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹'e arttığı gözlenmiştir. 600 °C ve üstünde, tavlamanın, iletkenlik ve fotoiletkenliği zayıflattığı bulunmuştur. 200-320 K aralığındaki örneklerin aktivasyon enerjileri, çalışılan dört örnek için 243-158-147 ve 37 meV olarak bulunmuştur. Aynı örneklerin 100-200 K arasındaki aktivasyon enerjileri ise 74-47-46 ve 14 meV olarak bulunmuştur. Katkılanmamış örneklerin fotoiletkenlik değeri, katkılı ve tavllanmış örneklerden daha büyük olduğu görülmüştür[14].

Micocci, G. ve arkadaşları kalay katkılı GaSe kristalinde safsızlık seviyelerini incelemişlerdir. GaSe kristali katkılanan maddeye ve büyütme koşullarına göre n -tipi ya da p-tipi olabilir. Bu çalışmada, kalay katkılı GaSe tek kristalinin öz direncine ve elektron yoğunluğuna bakılmıştır. Kalay katkılı GaSe tek kristalleri, Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüştür. Kristaller büyütülürken 250 ve 960 °C arasında 40 K/cm'lik bir sıcaklık gradyeni 0.5 mm/saat oranıyla uygulanmıştır. Oda sıcaklığında elektriksel özellikler, iletim bandının yaklaşık 0.52 eV altında elde edilmiştir. İletim bandının altında yaklaşık 0.36 ve 0,50 eV'da iki elektron tuzaklaması, termal uyarılmış akım deneyleri kullanılarak gözlenmiştir. Hall etkisi ölçümlerinden bulunan 0.53 eV

değerinin, derin-donor seviyeleriyle bulunmuş iyonizasyon enerjisine uyumlu olduğu görülmüştür[15].

Yüksek, M. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, saf ve germanyum katkılı GaSe kristallerindeki doğrusal olmayan optik özellikleri incelemişlerdir. GaSe kristali, bütün giriş parlaklıklarında iki fonon soğurması göstermiştir. Ge katkısının lineer spektrumunda önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Kristallerin doğrusal olmayan optik özellikleri 4ns ve 65ps atma sürelerine sahip 1064 nm dalga boylu ışık kullanılarak Z-tarama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Z-tarama ölçümlerinden, saf GaSe kristalinin iki fonon soğurması gösterdiği, Ge katkılı GaSe kristalinin ise ışığın şiddetinin artmasıyla doyum soğurmasından (Saf-saturable absorbtion) iki fonon soğurmasına geçiş yaptığı görülmüştür[16].

Mamedov, G. M. ve arkadaşları, germanyum katkılanmış GaSe kristallerinde eksiton fotoiletkenlik spektrumunu sıcaklığın fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Tabakalı kristallerde eksiton etkileri ve eksiton durumu, yüksek ve düşük sıcaklıklarda gözlenmiş ve geniş bir biçimde araştırılmıştır. Bütün tabakalı kristallerde olduğu gibi GaSe kristalinde de eksiton soğurmasının, fotoluminesansın ve fotoiletkenliğin, uzun dalga boyu sınırında, eksiton ve yük taşıyıcılarının, fonon, kusur ve safsızlıklarla etkileşimiyle belirlendiği görülmüştür. Saf GaSe kristalinin özdirenci yaklaşık $10^2 \Omega.cm$ ve %0.01 Ge katkılı GaSe kristalinin özdirenci ise $10^4 \Omega.cm$ olarak ölçülmüştür. Kristallerin özdirenci, yüksek katkı konsantrasyonlarında (%0.1-%0.5 Ge) yaklaşık olarak $10^6 \Omega.cm$ 'ye artmıştır. Fotoiletkenlik spektrumlarının uzun dalga boyu kuyruğu $I = I_0 \exp(h\nu - E_0) / E_U$ formülüyle fit edilmiştir. Serbest eksiton piki saf GaSe'de 40 K'nin altında gözlenirken, katkılı kristallerde bu pik 50 K'de gözlenmiştir. Eksiton fotoiletkenliğinin genliği 200 K'nin altında 20 meV'lik bir aktivasyon enerjisiyle artmaktadır. Katkılı GaSe kristallerinde eksiton fotoiletkenlik pikinin enerji konumunda gözlenen anizotropi, 250 K'nin üzerinde ortadan kalkmış ve pik, eksiton pikiyle birleşmiştir[17].

Karaağaç, H. ve arkadaşları, Bridgman tekniği ile büyütülmüş ve germanyum ekilmiş GaSe tek kristallerinin; yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir.

Germanyum ekilmiş GaSe'de uygun tavlama sürecinde, öz direncin 2.1×10^9 'dan $6.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı iletkenliklerden aktivasyon enerjileri saf GaSe'ler için; 4 meV, 34 meV ve 314 meV, germanyum ekilmiş GaSe'ler için; 36 meV ve 472 meV ve 500 °C'de tavllanmış ve germanyum ekilmiş örnekler için ise; 39 meV ve 647 meV olarak bulunmuştur. Kristaller üzerinde tavlama etkisini görmek için yapısal analizlerden önce örnekler, 300-500 ve 700 °C'de 20 dakika tavlanaştır. Örneklerin bant boşluklarında var olan, hemen hemen önemsiz optik değişimler, iletkenlik ölçümlerinde gözlenmemiştir[18].

Shigetomi, S. ve arkadaşları, kadmiyum katkılı p-tipi GaSe kristalinin elektriksel karakteristiğini incelemiştir. Kadmiyum katkılı GaSe tek kristalinin elektriksel özellikleri Hall etkisi ve derin seviye geçiş spektroskopisi (DLTS) kullanılarak araştırılmıştır. Hall etkisi ve DLTS ölçümleri kullanılarak, valans bandının yaklaşık 0.28 eV üzerinde orta derinlikte bir akseptör seviyesi bulunmuştur. Katkı atomları tarafından oluşturulan kusurların, akseptör seviyeleriyle ilişkili olduğu görülmüştür. Kadmiyum miktarı arttıkça boşluk konsantrasyonları da artmıştır. Derin bir akseptör seviyesinin var olduğu fotoluminesans ölçümlerinden bulunmuştur[19].

Drapak, S. I. ve arkadaşları, kadmiyum ve disporisyum katkılı GaSe yüzeylerinde ki oksit filmleri incelemiştir. Cd ve Dy katkılı GaSe kristallerinin yüzeyinde, hava ortamında, uzun saklama koşullarında oluşan oksit film, X-ışını kırınımı ve atomik kuvvet mikroskopu kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, GaSe tabanlı diyot yapıların, elektriksel karakteristiklerinin, külçe kristalden kesilen GaSe kristallerinin yüzeyinde hemen oluşan filmlerle belirlendiğini göstermiştir[20].

Guo, J. ve arkadaşları, lazer frekans dönüştürücüleri için katkılı GaSe kristallerini incelemiştir. Bu yayında, saf, hafif katkılı ve yoğun katkılı, yakın kızılaltı (IR-0.8 μm), orta ve uzak IR bölgesine (THz) kadar geniş bant yayılımı gösteren GaSe kristallerinin modern/gelişigüzel büyütme teknolojisi verilmiştir. Burada üretilen dönüştürme veriminde, sorumlu olan GaSe kristallerinin fiziksel özelliklerinin uygun katkılama ile kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Sülfür katkılı GaSe tek kristalinde, uzun dalga boyu sınırında, sülfür katkılmasının fazla olduğu yerlerde soğurma

katsayısı ve lineer spektral parlaklığın maksimum olduğu görülmüştür. Alüminyum katkısının artmasıyla Raman spektrumunda 213 cm^{-1} 'de bir bant görülmüştür. Saf ve katkılı GaSe kristallerinin bir avantajı da, orta IR ya da THz dalga üretme sistemi yapılmasında kullanılabilir olmalarıdır. Sadece saf olanlarda değil, ağır katkılanmış GaSe kristallerinde de faz eşleşme olanakları görülmektedir. Katkılama ile azalan optik kalite, uygun katkı seviyesinin varlığını işaret etmiştir. En uygun katkı konsantrasyonu, GaSe:S için; %2-3, GaSe:In için; %0.5-1, GaSe:Te için; %0.07-0.38, GaSe:Al için; %0.01-0.02 ve GaSe:Er için; %0.5'dir. Artan pompalama şiddeti ile %10'a düşen şeffaflığın tersinir bir süreç olduğu bulunmuştur[21].

Park, T. Y. ve arkadaşları, saf ve kadmiyum katkılı GaSe tek kristallerinin fotolüminesans spektrumunu 11 K'de araştırmışlardır. Optik soğurma, TSC (termal uyarma akımı) ve fotolüminesans spektrumları ölçülmüştür. Donor-akseptör rekombinasyonları ile ilgili geçiş bantları da gözlenmiştir. Cd katkılı GaSe tek kristalinde, Cd katkısına uygun emisyon pikleri gözlenmiştir. Saf ve Cd katkılı GaSe kristallerinin X-ışını kırınimleri benzerlik göstermiştir[22].

Hsu, Y. K. ve arkadaşları, orta IR bölgesi uygulamaları için erbiyum katkılı GaSe kristallerini incelemiştir. Bu çalışmada, $2.4 \mu\text{m}$ ve $28 \mu\text{m}$ aralığında, ayarlanabilir bir kohorent IR kaynağı olarak Er katkılı GaSe kristali temelli bir tip I farklı-frekans üretici (DFG) rapor edilmiştir. Sistem, $3.5 \mu\text{m}$ dalga boyunda ve maksimum $5 \mu\text{J}$ 'lük bir atma enerjisi üretir ki, bu değer 1.7 GW/cm^2 'lik bir pompalama şiddetinde %8'lik foton dönüştürme verimine karşılık gelmektedir. %0.5 Er katkılı GaSe kristalinde doğrusal olmayan soğurma katsayısı, saf GaSe kristalinden %24 veya 55.3 pm/V daha yüksek bulunmuştur. (008) pikinin tam genişliğin yarı maksimum değeri (FWHM) saf ve %0.5 Er katkılı GaSe kristalleri için sırasıyla 0.02° ve 0.025° olarak bulunmuştur[23].

Tagiev, B. G. ve arkadaşları, renyum geçiş elementi katkılı GaSe tek kristalinin elektrofiziksel özelliklerini incelemiştir. Re geçiş elementinin GaSe üzerindeki etkisi, statik volt-amper karakteristiği, sıcaklığa bağlı elektroiletkenlik ve 77-350 K aralığında termo-uyarılmış iletkenlik ölçümleri ile araştırılmıştır. Termal uyarma akımı sıcaklık arttıkça artmış ve 92 K'de maksimum akım gözlenmiştir. Elektrik alanın

artmasıyla, maksimum akımın gözlemlendiği sıcaklığın değişmediği ve maksimum değerdeki termo uyarma akımının (TSC) voltajla kuadratik olarak arttığı gözlemlenmiştir[24].

Barbu, A. ve arkadaşları, bor katkılı GaSe yarıiletken tek kristalinin, optik ve taşıma özelliklerini incelemiştir. Termal difüzyon, taşıyıcı difüzyon katsayısı, rekombinasyonun ortalama ömrü ve yüzey rekombinasyon hızlarını fotoakustik tekniği ile ölçmüşlerdir. Geçiş spektrumundan yasak enerji aralığı, 2.01 ± 0.015 eV olarak bulunmuş ve spektrumda eksiton piki gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen fotoakustik spektrum da eksiton piki net olarak görülmüştür. Aşırı taşıyıcı ortalama ömrü, yüzey rekombinasyon hızı, taşıyıcı dağılım uzunluğu ve termal dağılım, bor katkılı GaSe kristalleri için ilk kez bu yayında belirlenmiştir[25].

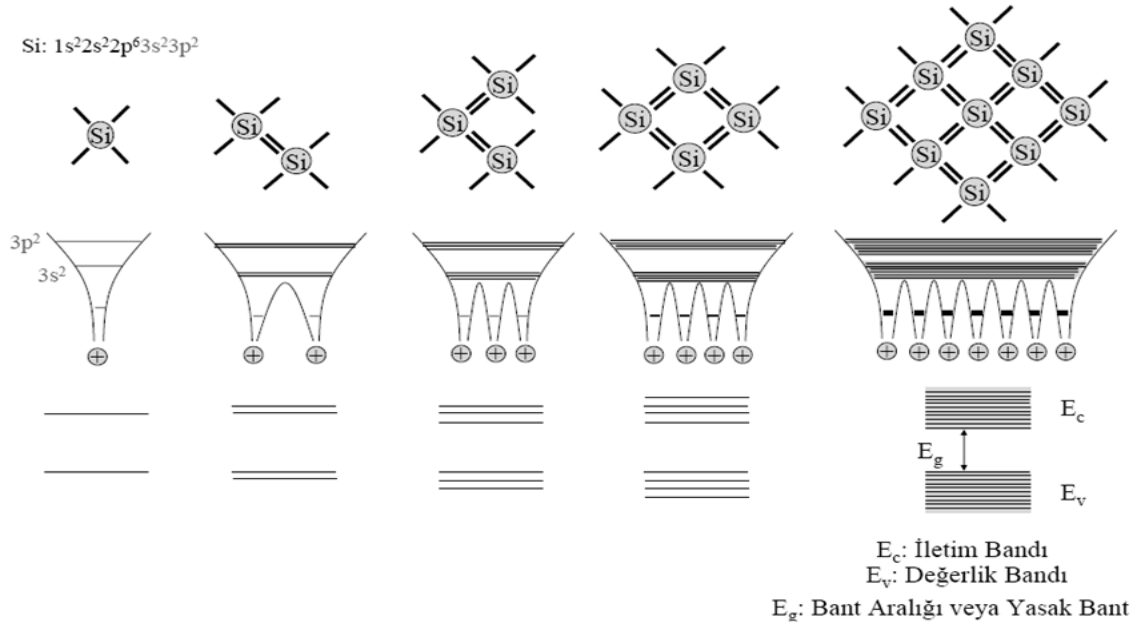
Kim, C. D. ve arkadaşları, tulum katkılı GaSe tek kristallerinin optik özelliklerini incelemiştir. Tm katkılı GaSe tek kristallerinin optik özellikleri, optik soğurma ve fotoluminesans ölçümleriyle araştırılmıştır. Optik soğurma spektrumu göstermiştir ki, bant sınırı yakınında keskin soğurma piki, direkt serbest eksitona uygun olup 582 nm'de gözlemlenmiştir. Ana emisyon bandı, direkt serbest eksiton ve indirek bağlı eksitonla bağlantılıdır. 10 K'de 582 nm'de (2.16 eV) gösterilen keskin soğurma piki, sıcaklığın artmasıyla, uzun dalga boyu kısmında ve 292 K'de 617 nm'de gözlemlenmiştir. Fotoluminesans spektrumunda 586 ve 613 nm'de gözlenen yayılım bantları, direkt serbest ve indirek bağlı eksitonlarla ilişkilendirilmiştir[26].

Bu tez çalışmasının birinci bölümü, yarıiletkenlerin tarihi gelişim süreci ve literatür taramasını içeren "Giriş"; ikinci bölümü, "Kuramsal Temeller"; üçüncü bölümü, GaSe tek kristallerinin genel özellikleri, saf ve bor katkılı GaSe tek kristallerinin büyütülmesi ve deneysel çalışmalar için gerekli olan sistemler ve metodların açıklandığı "Materyal ve Yöntem"; dördüncü bölüm, deneysel sonuçların incelendiği ve yorumlandığı "Deneysel Bulgular ve Tartışma" ve beşinci bölüm ise "Sonuç" kısmından oluşmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Yarıiletkenler ve Bant Yapıları

Malzemeler bant yapılarına göre genel olarak yalıtkan, yarıiletken, yarımetal ve metal olarak sınıflandırılırlar. Katılarda bantların oluşumu şematik olarak Şekil 2.1'de verilmektedir. Serbest bir atom kesikli enerji seviyelerine sahiptir. İki atom aralarında etkileşim olacak şekilde bir araya geldiğinde serbest atomlardaki bu seviyeler ikiye, üç atom bir araya geldiğinde ise üçe ayrılır ve bu böyle devam eder. Atomlar katıyı oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde yarılan seviyeler arasındaki mesafeler o kadar küçük olur ki biz onları bant olarak adlandırırız. Katıların en temel özelliklerinden biri birbirlerinden elektron yörüngelerinin bulunamayacağı yasak aralıklarla ayrılmış bantlara sahip olmalarıdır. Yarıiletkenler iletkenlik bakımından yalıtkanlarla iletkenler arasında malzemelerdir. Yarıiletkenlerde mutlak sıfırda tamamen dolu olan bant değerlik (valans) bandı olarak adlandırılır. Bu dolu bandı izleyen boş bant ise iletim bandı olarak bilinir. Yarıiletken malzemelerin yasak bant aralığı < 4 eV olup bu yasak enerji aralığından dolayı yarıiletkenler oda sıcaklığında yalıtkanlardır.



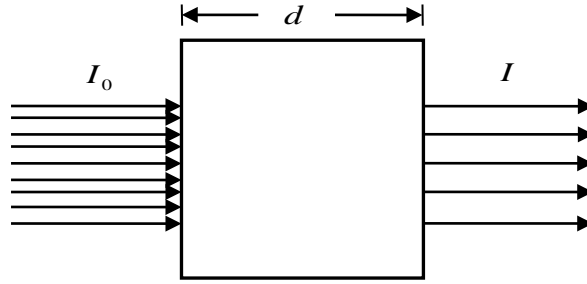
Şekil 2.1: Yarıiletkenlerde bantların oluşumu[27].

Ancak, bu malzemeler radyasyon, ısı veya elektrik akımına maruz bırakıldıklarında uygun şartlar oluştuğunda elektronlar uyarılarak değerlik bandından iletim bandına geçer ve iletkenlik özelliği kazanırlar[27].

2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma

2.2.1 Doğrusal Soğurma

Malzemelerin doğrusal olmayan optik özellikleri incelenirken bilinmesi gereken en önemli parametrelerden birisi de soğurma katsayılarıdır. d kalınlığında saydam bir ortam üzerine, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi enerjisi ilk uyarılmış seviye ile taban seviyesi arasındaki enerji farkı kadar veya daha büyük olan (yarıiletkenlerde $h\nu \geq E_g$) bir ışın demeti gönderildiğinde, bu ortamda bir soğurma meydana gelecek (yansıma ve saçılma gibi süreçleri ihmal edersek) ve çıkan ışının şiddetinde $I < I_0$ olacak şekilde azalma gerçekleşecektir. Burada I_0 , yani gönderilen ışının şiddetinin malzemede doğrusal olmayan optik değişimleri gerçekleştiremeyecek kadar küçük olduğu varsayılmaktadır[27].



Şekil 2.2: Işığın madde içinden geçerken doğrusal soğurulması[27].

2.2.2 Doğrusal Olmayan Soğurma

Doğrusal ve doğrusal olmayan optik soğurma, malzeme üzerine düşen yüksek şiddetli ışının madde ile etkileşimde ortaya çıkan bir durumdur. Doğrusal olmayan optik soğurmanın, günümüzde uygulama alanları oldukça fazladır. Doğrusal olmayan

soğurma özelliği gösteren malzemeler ikinci ve üçüncü harmonik üretiminde, yüksek şiddetteki ışınlarla maruz kalan optoelektronik sensörleri bu ışınlardan korumada, yüksek hızdaki iletişim için hızlı modüllerde, demodüllerde, optik bilgisayarlarda, optik bilgilerin işleme sürecinde ve optik depolama aygıtlarında kullanılmaktadır.

Lazer tabanlı şiddetli bir ışın, bazı malzemelerin özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilir. Doğrusal olmayan soğurma, şiddet ya da akının bir fonksiyonu olarak incelenen malzemenin geçirgenliğindeki meydana gelen değişiklik olarak tanımlanabilir.

Lazerin bulunmasından bu yana, incelenen malzemelerin büyük bir kısmında, sadece kendiliğinden iki-foton soğurması değil, ikiden fazla foton soğurması detaylıca araştırılmıştır. Malzemelerin geçirgenliklerinde frekansa bağlı olarak gerçekleşen doğrusal olmayan soğurma bilim ve teknolojiye doğrusal olmayan spektroskopi, optik veri depolama, optik anahtarlama ve optik sınırlama gibi farklı uygulamalara yol açmıştır[27].

2.3 İki-Foton Soğurması

Bir malzeme tarafından, enerjisi malzemenin yasak bant aralığına (E_g) eşit veya daha büyük olan tek bir fotonun soğurulmasıyla elektronun valans bandından iletkenlik bandına uyarıldığı durumların yanında, kuantum mekaniğine göre enerjileri toplamı geçiş için gerekli enerjiye eşit olan iki veya daha fazla foton böyle bir geçişi uyabilir. Foton sayısı arttıkça geçişin ihmal edilmesi azalır.

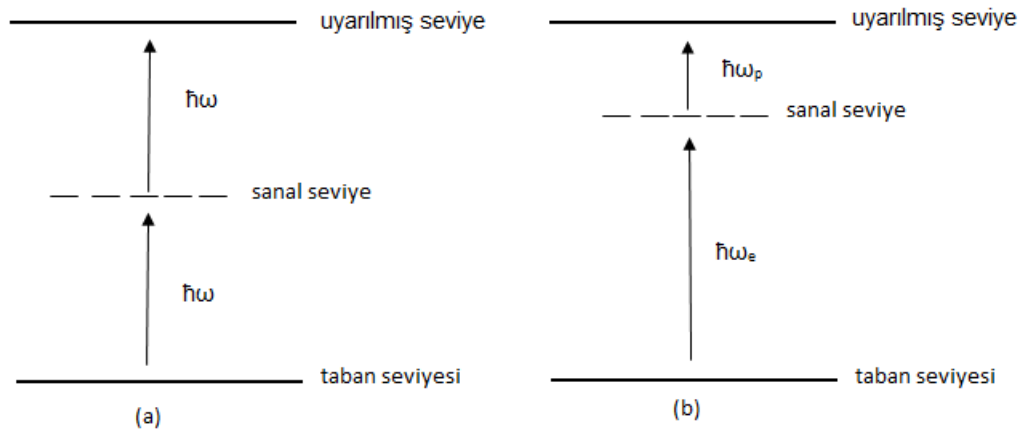
Yalnızca iki fotonu gösteren geçişleri göz önüne alırsak; iki foton aynı monokromatik (tek renkli) kaynaktan alındığında, fotonların her biri, yasak enerjinin yarısına sahip olurlar ve bu yüzden direkt bir geçiş durumunda geçişi uyarmak için tek bir fotonun dalgaboyunun iki katı gereklidir. Örneğin, oda sıcaklığında temel soğurma kenarı yaklaşık 7 μm olan InSb'un valans bandından iletkenlik bandına bir geçişi uyarmak için dalgaboyu 24 μm olan iki foton gereklidir. İki fotonun momentumu aynı doğrultuda hareket etseler bile çok küçük olduğu için, bu geçiş k 'daki çok küçük bir değişim ile

muhtemelen bir direkt geçiş ile olur. Tek foton geçişinde olduğu gibi, iki foton geçişi ihmaliyeti izinli veya izinsiz olmasına bağlıdır.

Tek bir fotonun soğurulmasıyla bir elektronun uyarılma olasılığı, uyarıcı demetteki birim hacim başına foton sayısı (I) ile orantılıdır. Bir foton geçişi ihmaliyeti I ile doğrusal olarak artarken iki foton geçişi ikinci dereceden bir artış gsterir.

İki foton geçişi frekansları ν_1 ve ν_2 olan iki farklı kaynak kullanılarak uyarılabilir. Bu durumda geçişi için gerekli enerji $E = h\nu_1 + h\nu_2$ olacaktır. Elektron ν_1 frekansı ile enerjisi ($E = h\nu_1$) ilk halin üzerinde olan hayali bir duruma ve sonra oradan enerjisi ($E - E_1 = h\nu_2$) hayali durumun üzerinde olan bir son duruma uyarılır.

Foton enerjilerinin toplamı eksitondan ziyade bir serbest elektron oluşturmaya yetecek kadar büyük ise, iki foton geçişleri fotoiletkenliğe sebep olur. İki foton soğurması ölçümlerinin değerlendirilmesinde, oluşan serbest taşıyıcıların soğurmasından ve rekombinasyonundan gelen katkılar soğurma katsayısının belirlenmesinde dikkate alınmalıdır[28]. Şekil 2.3’de iki-foton soğurma olayının Şematik gsterimi verilmektedir.



Şekil 2.3: İki foton soğurmasının Şematik gsterimi. (a). Kendiliğinden çift foton soğurması, (b). ultra hızlı spektroskopisi (pump-probe) çift foton soğurması[27].

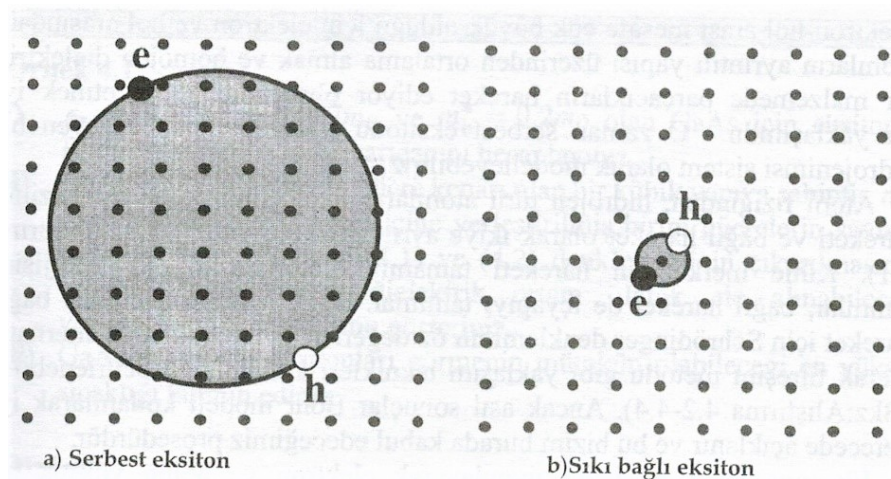
2.4 Eksitonlar

Bir yarıiletkende veya yalıtkanda bir fotonun soğurulması ile bandlar arası bir geçiş gerçekleştiğinde valans bandından iletim bandına bir elektron geçer ve böylece valans bandında bir boşluk meydana gelir. Böylece uzayda zıt yüklü parçacıklar oluşturulur ve bu parçacıklar karşılıklı Coulomb etkileşmesi ile birbirlerini çekerler. Bu çekici kuvvet bir elektron-boşluk çifti oluşturabilir. Bu doğal bağlı çift eksiton olarak adlandırılır. En basit bakış açısıyla eksiton kararlı bir yörüngede birbiri etrafında dönen elektron ve boşluğu olan pozitronyum atomuna benzeyen küçük bir hidrojenimsi sistem olarak gösterilebilir.

Eksitonlar birçok kristal malzemede görülebilir. Eksitonların iki tane genel tipi vardır. Bunlar;

- Wannier-Mott eksitonları (serbest eksitonlar olarak adlandırılırlar),
- Frenkel eksitonları (sıkı bağlı eksitonlar olarak da adlandırılırlar)

Wannier-Mott eksitonları genellikle yarıiletkenlerde, Frenkel eksitonları da yalıtkan kristallerde ve moleküler kristallerde gözlenirler. Şekil 2.4'de eksitonların iki tane genel tipi şematik olarak gösterilmiştir[28].



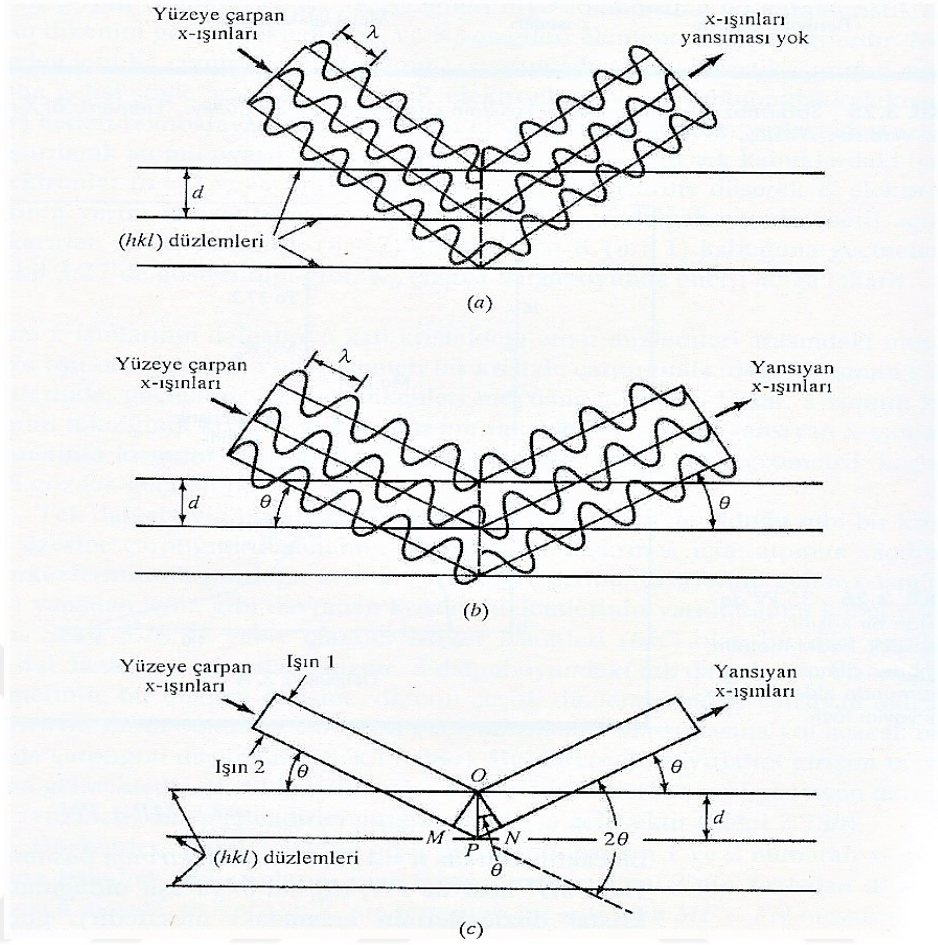
Şekil 2.4: a) Serbest eksitonun, b) Sıkı bağlı eksitonun şematik gösterimi[28].

Bu şekiller bir kristal içinde birbiri etrafında dönen bir elektron ve bir boşluğu göstermektedir. Wannier-Mott eksitonları birçok atomu çevreleyen büyük yarıçapa sahiptirler ve tüm kristal boyunca serbestce hareket edebilecek tarzda olup lokalize değildirler. Bu yüzden bu eksitonlara serbest eksitonlar da denilmektedir. Tersine, Frenkel eksitonları birim hücrenin boyutu ile karşılaştırıldığında çok daha küçük yarıçapa sahiptirler. Bu özellik bu eksitonları belirli atom veya moleküllere bağlı olan lokalize olmuş hallerde tutar. Bundan dolayı bunların diğer adı sıkı bağlı eksitonlardır. Sıkı bağlı eksitonlar serbest eksitonlardan çok daha az hareketlidirler.

Wannier-Mott eksitonları büyük yarıçaplarından dolayı tipik değerleri 0.01 eV civarında olan küçük bağlanma enerjilerine sahiptirler. Oda sıcaklığında $k_B T \sim 0.025$ eV (burada k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır) olduğundan çoğu malzemelerde eksitonlar belirgin bir şekilde sadece düşük sıcaklıklarda gözlemlenirler. Ancak Frenkel eksitonları, oda sıcaklığında kendilerini kararlı yapan 0.1-1 eV aralığındaki olan daha büyük bağlanma enerjilerine sahiptirler[28].

2.5 X-Işını Kırınımı (XRD)

Bazı x-ışınlarının dalgaboyu katı kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeye eşit olduğundan, x-ışını demeti bir kristal üzerine düşürüldüğünde, değişik ışınım şiddetlerinde, güçlenmiş kırınım dikenleri meydana gelebilir. Fakat, x-ışını kırınımı tekniğinin kristale uygulanmasını incelemeye önce, yansıyan x-ışınları demetinin kırınımı veya birbirini güçlendirmesi için gerekli geometrik koşullara bakılır. Tek dalgaboylu bir x-ışınları demetinin Şekil 2.5’de gösterildiği gibi bir kristal üzerine çarptığı durumu inceleyelim.



Şekil 2.5: Bir kristalin (hkl) düzlemlerinden x-ışını demetinin yansıması[29].

Konuyu basitleştirmek için atomun saçılma merkezlerinin oluşturduğu kristal düzlemleri yerine, üzerlerine gelen x-ışınlarını yansıtan ayna gibi davranan kristal düzlemlerinin var olduğunu kabul edelim. Şekil 2.5'de yatay çizgiler Miller indisleri (hkl) olan bir dizi paralel kristal düzlemini göstermektedir. Şekil 2.5a'da λ dalga boyu monokromatik bir x-ışını demetinin, bir düzlem dizisine, dizinin çeşitli düzlemlerinden yansıyan dalgaların aynı fazda olmadığı, birbirinin güçlendirmeden yansımadığı bir açıda çarptığı durum gösterilmektedir. Böyle bir durumda, zayıflatıcı girişim meydana gelmektedir. Buna karşılık, Şekil 2.5b'den görüldüğü gibi eğer çeşitli düzlemlerden geri yansıyan dalgalar aynı fazda ise, güçlendirici girişim meydana gelecektir.

Kristal düzlemleri ve Şekil 2.5c'de gösterildiği gibi çarpan 1 ve 2 numaralı X-ışınlarına bakalım. Bu ışınların aynı fazda olmaları için 2 nolu ışının fazladan katetmesi gereken yol, dalgaboyu λ 'nın tamsayı bir katı olan $MP + NP$ mesafesidir. Buna göre;

$$n\lambda = MP + PN$$

olacaktır. Burada $n = 1, 2, 3, \dots$ olup kırınım basamağı diye adlandırılmaktadır. Hem MP hem de NP, $d_{hkl}\sin\theta$ 'ya eşit olduğundan (d_{hkl} , indisleri hkl olan kristal düzlemlerinin arasındaki mesafedir), yapıcı girişimin gerçekleşmesi koşulu;

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

olmalıdır. Bragg yasası adı verilen bu eşitlik, yüzeye gelen x-ışınının λ dalgaboyu ve d_{hkl} kristal düzlemler arası mesafe cinsinden, kırınıma uğrayan ışınların birbirini güçlendirmesi için gerekli açısal bağlantıyı vermektedir. Çözümlemede çoğunlukla $n=1$ olan birinci basamak kırınımı kullanıldığından Bragg yasası;

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

şeklinde ifade edilir[29].

Ayrıca, XRD desenlerinde gözlenen pikler kullanılarak aşağıda verilen Scherrer formülü ile ortalama parçacık boyutları da bulunabilir.

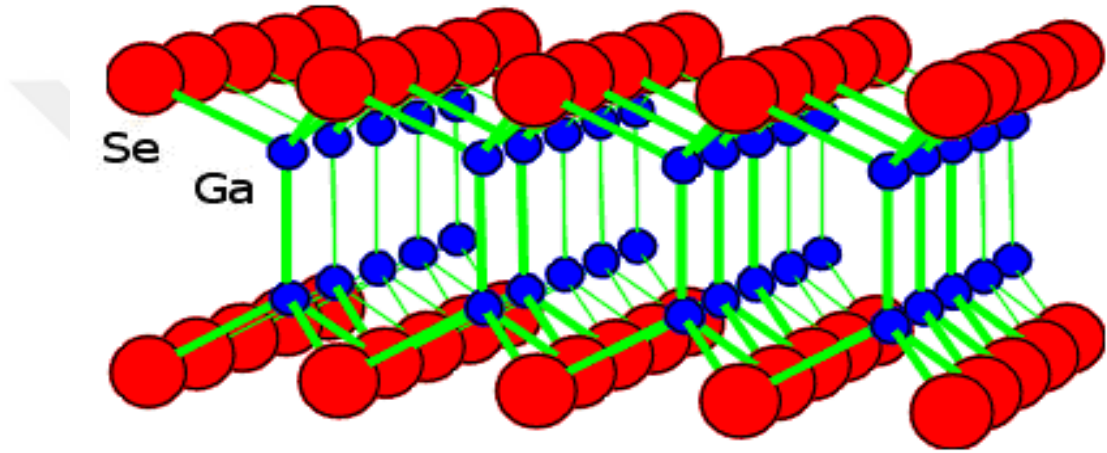
$$L = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

Burada; L , parçacık boyutu, k , değeri 0.9 olan sabit, λ , kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ ; dikkate alınan pikin kırınım açısı ve B ; pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM)'dir[2, 30].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

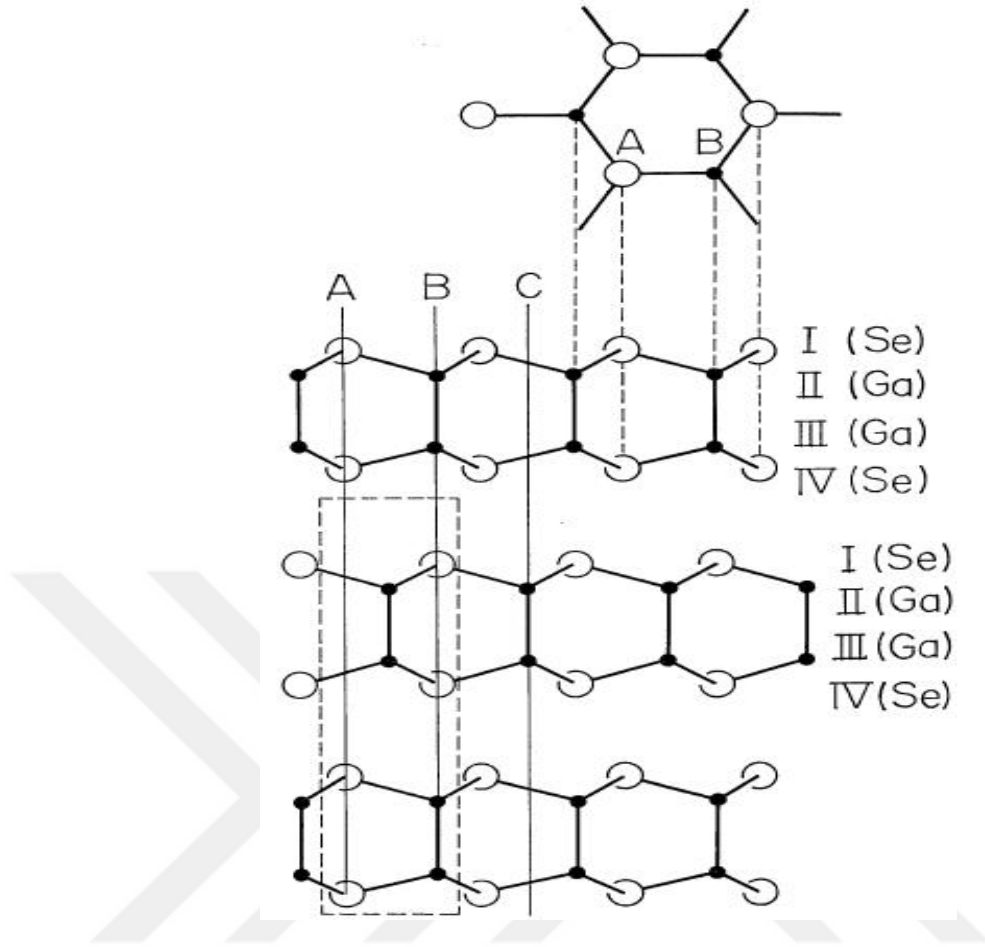
3.1 GaSe Kristalinin Genel Özellikleri

GaSe kristallerinin kendilerine has yapısal özellikleri vardır. GaSe kristali bileşik paketler halinde kristalleşir. Tek bir paket içindeki atom diziliş düzeni GaSe ve GaS için aynı olsa da paketlerin yığılması bakımından birbirlerinden farklıdır[1]. Şekil 3.1’de GaSe kristalinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.1: GaSe kristalinin sıkı paketli tabaka gösterimi[2, 31].

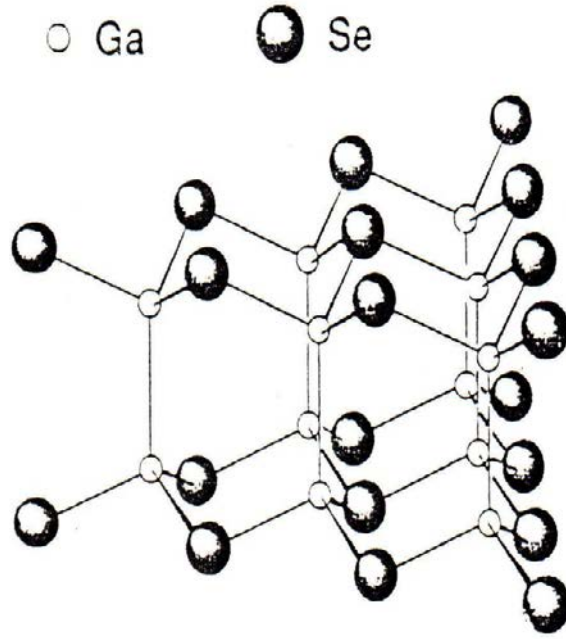
GaSe gibi tabakalı kristal yapılar, tabakalar arası zayıf bağlanmadan dolayı yığılma kusurları veya dislokasyonlar içerirler. Tabakaların, yığılma yönünde (optik c-ekseni yönünde olan kristalografik z-ekseni boyunca) farklı şekilde düzenlenmeleri sonucu farklı politiplerde kristaller oluşur. GaSe’deki bu tabaka yığılması Şekil 3.2’de gösterilmiştir[4, 32].



Şekil 3.2: GaSe’de tabakaların yığılması[32].

GaSe’nin kristal yapısı hekzagonal olan ϵ -GaSe , β -GaSe , δ -GaSe üç politipinin yanında, rombohedral yapıda olan γ -GaSe politipi vardır. Sırasıyla ϵ , β , δ ve γ politiplerinin uzay grupları D^1_{3h} , D^4_{6h} , C^4_{6v} , ve C^5_{3v} ’dir[1].

Şekil 3.3’de, bir paketteki birbirine yakın Se-Ga-Ga-Se tabaka düzeni verilmiştir. Ga atomu, üç halojen Se atomu tarafından çevrilir ve bir Ga atomu da bu durumda olursa bu kristal yapı hekzagonal yapıyı oluşturur. Tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağı vardır[1, 3].



Şekil 3.3: GaSe yarıiletken bileşiğinin birim paketinin perspektif görünüşü[1, 3].

Çizelge 3.1: GaSe kristalinin farklı politipler için direkt ve dolaylı aralıkların 77 K'deki deneysel değerleri[1, 33].

Politip	Direkt Aralık (eV)	İndirekt Aralık (eV)
β	2.17	2.15
ε, γ	2.12	2.10

3.2 Kristal Büyütme Metodunun Seçilmesi

İkili ya da üçlü bileşik yarıiletkenlerin büyütülme tekniklerinin seçimi için aşağıdaki özelliklerin bilinmesi gerekir[2-4, 34]:

1. Bileşiğin ve bileşen elementlerin kimyasal reaksiyona girebilme yetenekleri,
2. Büyütme sıcaklığında bileşiğin ayrışma buhar basıncı,
3. Bileşiğinin erime sıcaklığının, büyütmede kullanılan potaya uygunluğu,
4. Bileşik kompozisyonunun stokiyometrik formdan ayrılması durumunda kristal fazının sürdürülebildiği stokiyometrik sınır,
5. Bilinen faz geçişlerinin var olup olmadığının kristal büyütebilmek için ilgilenilen kristallere ait faz diyagramlarının bilinmesi.

Ayrıca, büyütme tekniğine göre farklı sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bridgman-Stockbarger metodu ile eriyikten külçe kristal büyütme sürecinde ise aşağıdaki problemlerle karşılaşılabilir:

1. Bileşen elementlerin yüksel buhar basıncı sebebiyle, ampulün çatlaması ve külçe yüzeyinin oksitlenmesi,
2. Eriyiğin kristalleşme sırasında ampul duvarına yapışması,
3. Külçe içinde çatlaklar oluşması,
4. Külçe içinde kabarcıklar ve yüzey çekirdeklerinin oluşması,
5. Külçenin farklı bölgelerinde farklı yapılar ve iletim tiplerinin olması.

Bu tür sorunlar, eriyikten külçe kristal büyütme tekniklerinin dezavantajlarıdır. Bu sorunların önüne geçebilmek için teknik şartların iyi ayarlanması, büyütme ampulü için uygun malzemenin seçilmesi, uygun çözeltilerle temizlenmesi ve kaplanması gerekmektedir[2-4, 34]. Kristal büyütme işlemi genel olarak iki ana grupta incelenmektedir.

3.2.1 Epitaksiyel Büyütme

Epitaksiyel büyütme işlemi, gaz ya da sıvı fazında istenilen kristalin altlık adı verilen taban üzerinde biriktirilmesiyle sağlanır. Epitaksiyel bir tabaka aynı materyalin alttabakası üzerinde büyütüldüğünde, bu süreç Hemoepitaksi adını alır. Silikon alttabaka üzerine silikonun büyütülmesi hemoepitaksi'ye bir örnektir. Epitaksiyel kristaller elektronik devre elemanları ve modern elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sıvı- faz epitaksi diğer bir epitaksiyel büyütme yöntemidir. Yarıiletken alttabaka, sıvı içinde tutulmalıdır ve eriyiğin sıcaklığı alttabakanın erime sıcaklığından daha düşük olduğu için alttabaka erimemiş olacaktır. Çözelti yavaş yavaş soğutulduğunda kristal alttabakası üzerinde kristal büyümüş olur.

Külçe kristal büyütme için eriyikten büyütme metotları en uygun metotlardır. Bu metotlarla metallerin, organik maddelerin, bileşiklerin ve yüksek erime noktasına sahip malzemelerin büyük boyutta kristalleri büyütülmektedir[1, 2, 36]

3.2.2 Eriyikten Kristal Büyütme

- a) Normal katılaşma
- b) Bölgesel büyütme metotları

Özel bir büyütme tekniğinin seçimi, buharlaşabilme veya ayrışabilme, kimyasal etkileşme ve malzemenin erime noktası gibi etkenlere dayanır. Normal katılaşma metotlarında, katılaşma süresinde elde edilen ısı uzaklaştırılıp ilk çekirdeğin kontrollü şekilde katılaşması sağlanır. Isının uygun bir havzadan uzaklaştırılması ile sıvı-katı ara yüzeyinde katılaşma meydana gelir. Bölgesel büyütme metotlarında, polikristal külçe boyunca erimiş bölgenin hareketi sağlanır. Bölgesel eritme teknikleri hem kristal büyütme hem de kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılır.

Eriyikten kristal büyüme teknikleri ana hatlarıyla aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

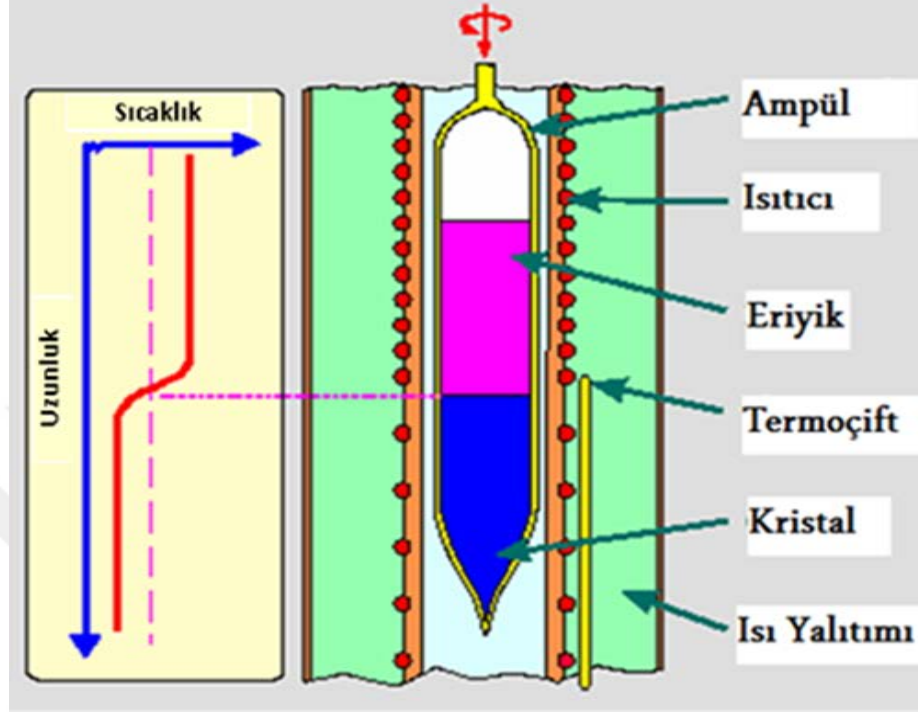
- 1) Normal Katılma Metotları
 - a. Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu
 - b. Yatay Bridgman (BOT Büyütme) Metodu
 - c. Czochralski Metodu
 - d. Kyropoulos Metodu
 - e. Verneuil Metodu
- 2) Bölgesel Büyütme Metotları
 - a. Yüzey Bölge Metotları
 - b. Bölgesel Eritme Metotları[1-3].

3.3 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Metodu

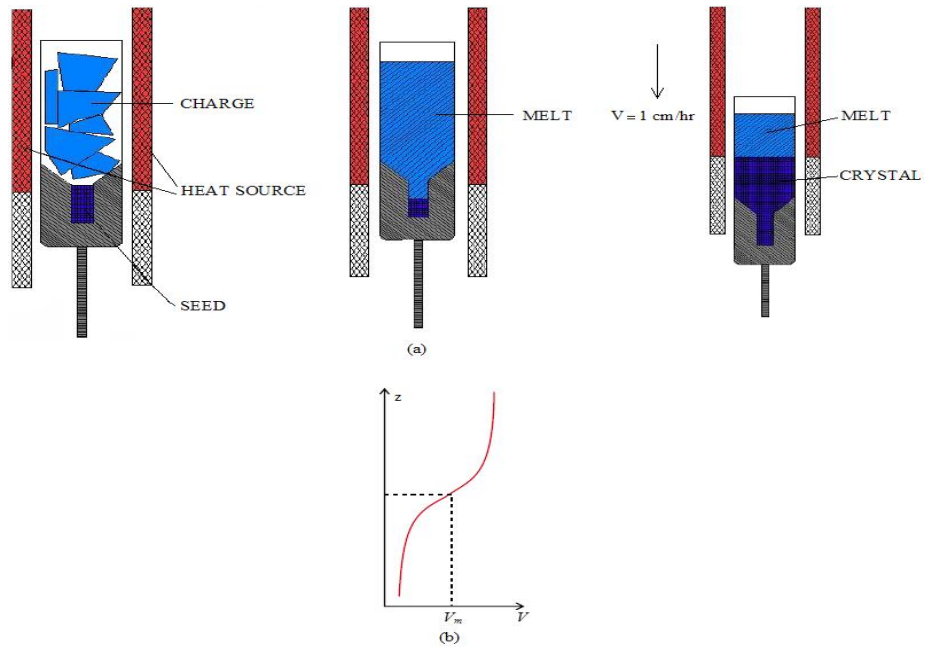
Bu metotta, sabit sıcaklık gradyanına sahip iki ya da üç bölgeli düşey durumda sabit bir büyüme fırını kullanılır. Büyütülecek malzeme genellikle başlangıç çekirdeğinin oluşması için alt ucu sivriltilmiş bir pota/büyütme ampülü içine yerleştirilir. Malzemenin özelliğine göre büyüme ampülü açık veya kapalı olabilir. Fırın içinde sıcaklık gradyeni oluşturmak için bölgeleri birbirinden ayıran ve sıcaklık değişimini kontrol eden ayırıcı bir levha kullanılır. Sıcaklık erime noktasının üzerine kadar yükseltilerek fırın içinde dikey olarak yerleştirilmiş potada bileşik eritilir. Bu metotla katılma sağlamasının diğer bir yolu, fırın ve pota sabit tutulup fırın sıcaklığı belirli bir hızda azaltmaktır.

Katılmanın uç kısımda başlamasını sağlamak için büyüme ampülü sıcaklık gradyeni boyunca yavaşça aşağı indirilir. Potanın uç kısmı erime noktasının altına indiğinde, katılma başlayarak ilk çekirdek oluşur ve potanın indirme hızına bağlı olarak yukarı yönde katılmaya neden olur. Bu metot, sabit fırın içindeki hareketli pota kullanıldığından Bridgman tekniği, sabit fırın ve sabit pota kullanılarak sıcaklık düşürüldüğünde ise Stockbarger tekniği olarak adlandırılır. Bu tekniğin amacı, kristaller potanın şeklini alacağı için istenilen boyutlarda silindirik külçelerin büyütülmesidir. Bununla beraber, eriyik kristal ve pota duvarlarının temasta olmaları, ciddi bir zorlanma

kaynağıdır. Bu metotta katılaırken genişleyen malzemelerin büyütülmesinin imkansız olduğu bilinmektedir[1, 2, 5, 35, 37, 38].



Şekil 3.4: Bridgman fırınının şematik gösterimi ve ısı dağılımı[39].



Şekil 3.5: (a) Bridgman metodunda katılaşma süreci, (b) Isı dağılımı[5, 37].

3.4 Stockbarger Metodu

Stockbarger metoduyla kristal büyüme, Bridgman metodunun geliştirilmiş halidir. Bridgman metodunda sabit bir sıcaklık gradyenine sahip sabit fırın içinde büyüme ampulü hareketliken, Stockbarger metodun da ampul ve fırın hareketsiz olup, fırın tüpü boyunca oluşturulan uygun sıcaklık gradyeni, belli bir hızda düşürülür. Stockbarger metoduyla kristal büyüme için genellikle 25 °C/cm sıcaklık gradyeni uygun olup, bazı durumlarda ise daha keskin gradyenler gerekmektedir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul, oluşturulan sıcaklık gradyeni boyunca uygun noktaya sabitleştirilir.

Büyütülmek istenen kristalin özelliklerine göre fırın sıcaklığı (sıcaklık gradyeni sabit olmak şartıyla) 4-10 C°/saat'lik adımlarla oda sıcaklığına düşürülerek işlem tamamlanır. Stockbarger tekniği uygun sıcaklık gradyeni oluşturulup, çekirdekleşmenin ampulün alt ucundan başlatılarak ampul boyunca yukarı doğru oluşması da sağlanabilir. Bu tekniğe ise yönlendirilmiş katılaşma metodu denir[2, 34].

3.5 Bridgman Fırını ve GaSe Kristalinin Büyütülmesi

Saf ve bor katkılı Galyum Selenit (GaSe) kristallerini büyütmek için kullandığımız kristal büyüme fırını, Bridgman-Stockbarger büyüme metodu ile kristalleri büyütmeye olanak verecek şekilde daha önce araştırma laboratuvarımızda yapıldı. Büyütme fırını ile ilgili detaylar daha önceki çalışmalarda verilmiştir[1, 2].

GaSe tabakalı kristallerinin büyüülmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri Bridgman yöntemidir. Tabakalı GaSe kristallerinin büyüüldüğü sistem Resim 3.1'de verilmiştir.



Resim 3.1: Dikey Bridgman fırını[1, 2].

Bu sistem de Dikey Bridgman fırını, multimetre, Cr-Al termoçift ve güç kaynağı bulunmaktadır. Sıcaklık ölçümlerinde Cr-Al termoçiftin emk-sıcaklık tablosundan faydalandık. Sistemde kullandığımız termoçiftin emk-sıcaklık tablosu mV-°C olarak Çizelge 3.1’de verilmiştir[1].

Çizelge 3.2: Cr/Al termoçift için emk-sıcaklık değişim tablosu[1].

Sıcaklık (°C)	Emk (mV)	Sıcaklık (°C)	Emk (mV)	Sıcaklık (°C)	Emk (mV)	Sıcaklık (°C)	Emk (mV)
-200	-5.891	160	6.540	520	21.497	880	36.524
-190	-5.730	170	6.941	530	21.924	890	36.925
-180	-5.550	180	7.340	540	22.350	900	37.326
-170	-5.354	190	7.739	550	22.776	910	37.725
-160	-5.141	200	8.138	560	23.203	920	38.124
-150	-4.913	210	8.539	570	23.629	930	38.522
-140	-4.669	220	8.940	580	24.055	940	38.918
-130	-4.411	230	9.343	590	24.480	950	39.314
-120	-4.138	240	9.747	600	24.905	960	39.708
-110	-3.852	250	10.153	610	25.330	970	40.101
-100	-3.554	260	10.561	620	24.755	980	40.494
-90	-3.243	270	10.971	630	26.179	990	40.885
-80	-2.920	280	11.382	640	26.602	1000	41.276
-70	-2.587	290	11.795	650	27.025	1010	41.665
-60	-2.243	300	12.209	660	27.447	1020	42.053
-50	-1.889	310	12.624	670	27.869	1030	42.440
-40	-1.527	320	13.040	680	28.289	1040	42.826
-30	-1.156	330	13.457	690	28.710	1050	43.211
-20	-0.778	340	13.874	700	29.129	1060	43.595
-10	-0.392	350	14.293	710	29.548	1070	43.978
0	0	360	14.713	720	29.965	1080	44.359
10	0.397	370	15.133	730	30.382	1090	44.740
20	0.798	380	15.554	740	30.798	1100	45.119
30	1.203	390	15.975	750	31.213	1110	45.497
40	1.612	400	16.397	760	31.628	1120	45.873
50	2.023	410	16.820	770	32.041	1130	46.249

60	2.435	420	17.243	780	32.453	1140	46.623
70	2.851	430	17.667	790	32.865	1150	46.995
80	3.267	440	18.091	800	33.275	1160	47.367
90	3.682	450	18.516	810	33.685	1170	47.737
100	4.096	460	18.941	820	34.093	1180	48.105
110	4.509	470	19.366	830	34.501	1190	48.473
120	4.920	480	19.792	840	34.908	1200	48.838
130	5.328	490	20.218	850	35.313		
140	5.735	500	20.644	860	35.718		
150	6.138	510	21.071	870	36.121		

Kristallerimizi büyüttüğümüz fırının boyu 46 cm'dir ve sıcaklık gradyanı, aşağıdan yukarıya 15,5 cm' dir ve yukarıdan aşağıya 22 cm arasındadır. Sıcaklığın yüksek olduğu bölge 1100 °C'dir[1, 2]. Bu yüksek sıcaklık bölgesinde, fırının üzerinde yapılan voltaj dereceleme ölçümleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.3: Kristal büyütmek için kullandığımız dikey Bridgman fırınının sıcaklık-emk tablosu

Voltaj(Volt)	Sıcaklık(mV)	Sıcaklık(°C)
50	23,8	570
55	24,9	620
60	28,4	680
65	31,9	760
70	33,9	810
75	37,2	900
80	38,7	940
85	40,1	970
90	42	1020

Kristal büyütmeye yapılmadan önce, saf ve bor katkılı GaSe bileşikler sentezlenerek GaSe bileşikler elde edildi. Bunun için planlanan oranlarda, yüksek saflıkta Galyum (%99.999) ve Selenyum (%99.999) maddeleri ile Bor (%99.7) uygun oranlarda tartıldı ve kuartz tüplere doldurularak 10^{-4} mm.Hg basınçta kapatıldı. Sentezleme fırınına

yerleştirilmek üzere hazırlanmış kuartz tüpler Resim 3.2’de gösterilmiştir. Ayrıca Bridgman yöntemiyle büyüttüğümüz GaSe kristallerinin bir örneği Resim 3.3’de verilmiştir.



Resim 3.2: Sentezlenmek üzere hazırlanan kuartz tüpler.



Resim 3.3: Dikey Bridgman yöntemi ile büyütölen GaSe kristalleri.

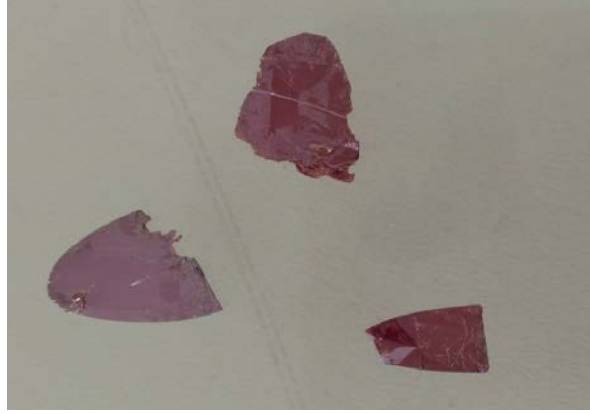
3.6 GaSe kristallerinin Külçe Kristal Olarak Soğurma Özellikleri

Bu tez çalışmasında Bridgman yöntemiyle külçe kristal olarak büyütülen saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin soğurma spektrumları, Perkin Elmer marka UV-VIS Lambda 25 model spektrometre kullanılarak elde edildi. Resim 3.5’de soğurma ölçümlerinin yapıldığı spektrometre verilmiştir.

Kalınlıkları 70 ± 5 μm olan saf ve bor katkılı GaSe kristallerini optik soğurma ölçümleri 350-1100 nm aralığında gerçekleştirildi. GaSe ve GaSe:B kristallerinden optik soğurma ölçümleri için kestiğimiz numuneler Resim 3.6’de gösterilmiştir.



Resim 3.4: Perkin Elmer UV-VIS Lambda 25 spektrometre.



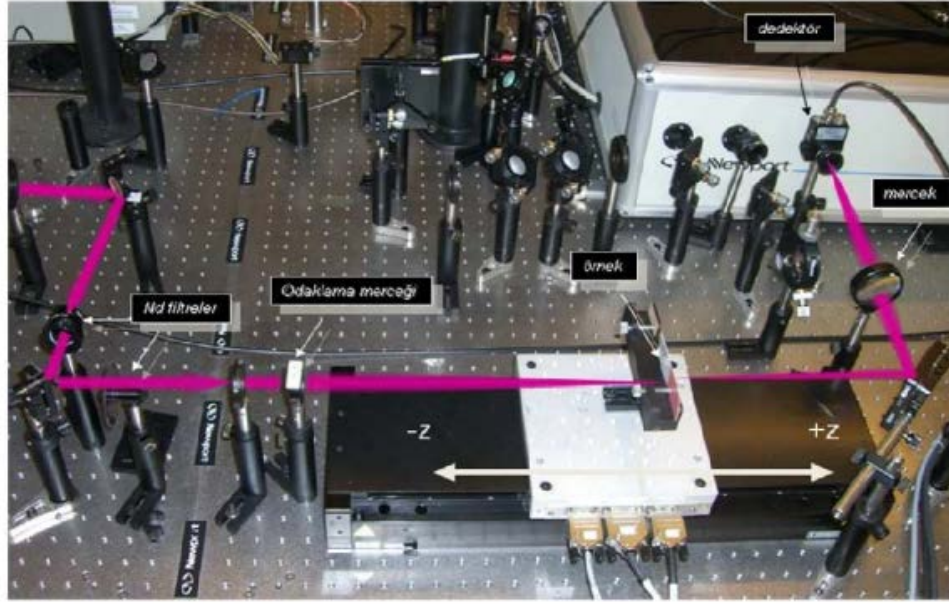
Resim 3.5: Soğurma ölçümleri yapılan GaSe kristalleri

3.7 Z-Tarama Tekniği

Z-tarama metodu, doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemede kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknik, hem basit yorumlanma hem de basit uygulanabilir olması nedeniyle kullanışlıdır ve bu nedenle tercih edilmektedir. Bu tekniği 1990 yılında Bahae ve çalışma arkadaşları keşfetmiştir. Bu metot ışın demeti ile yapıldığından diğer tekniklere göre daha basittir. Z-tarama tekniği açık yarık ve kapalı yarık Z-tarama olarak iki bölüme ayrılmaktadır. Kapalı yarık Z-tarama metodunda malzemelerin doğrusal olmayan kırılma indisleri belirlenirken, açık yarık Z-tarama metodunda ise doğrusal olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurma etkileri belirlenmektedir[27].

3.7.1 Açık Yarık Z-Tarama Tekniği

Doğrusal olmayan soğurma katsayısı ve doyum eşik şiddetinin belirlemede kullanılan yöntemlerden biridir. Açık yarık Z-taramada malzemeden geçen ışığın tamamı bir mercekle toplanır ve dedektöre gönderilir. Yani, doğrusal olmayan geçirgenlik sadece doğrusal olmayan soğurma veya doyurulabilir soğurma olması durumunda değişir. Resim 3.7’de açık yarık Z-tarama deney düzeneği gösterilmektedir[27].

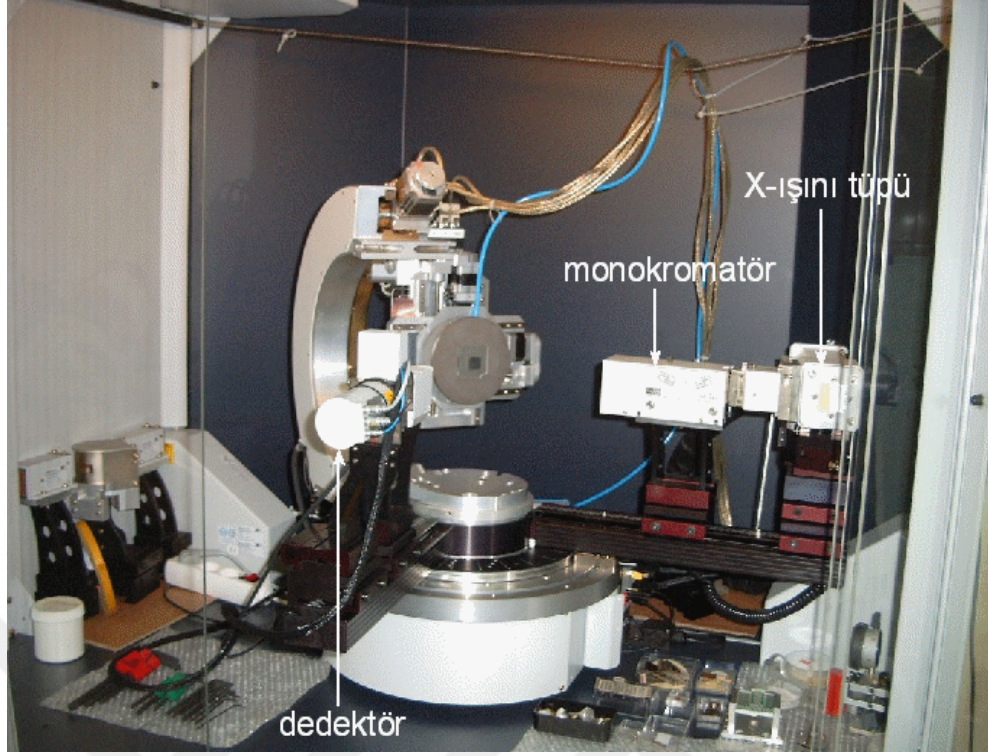


Resim 3.6: Açık yarık Z-tarama tekniği [40].

3.8 XRD Ölçümleri

GaSe ve GaSe:B kristallerinin XRD (X-ışını kırınımı) ölçümlerini yapmak için, kristallerden 70 ± 5 μm kalınlığında 3×4 mm^2 boyutlarında numuneler hazırlandı. Bu kristaller tabakalı yapıda oldukları için jilet yardımıyla istenilen boyutlarda kolayca hazırlanabilmektedir.

XRD ölçümleri Resim 3.8'de gösterilen Bruker marka D8 Discover x-ışınları difraktometresi ile Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirildi. XRD ölçümleri için kullandığımız bu cihaz yüksek çözünürlükte Ge (002) yönelimli monokromatöre sahiptir. Bu sistemin kurulumunda NaI dedektör, ışık kaynağı olarak Cu-K_α ($\lambda = 1.54180$ Å) ve farklı durumlar için solar ve silit sistemleri kullanılmaktadır. XRD ölçümleri 5° - 70° aralığında ve saniyede 0.02° 'lik artışlarla gerçekleştirildi[2].



Resim 3.7: XRD ölçümleri için kullandığımız Bruker D8 Discover XRD cihazının resmi[41].

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

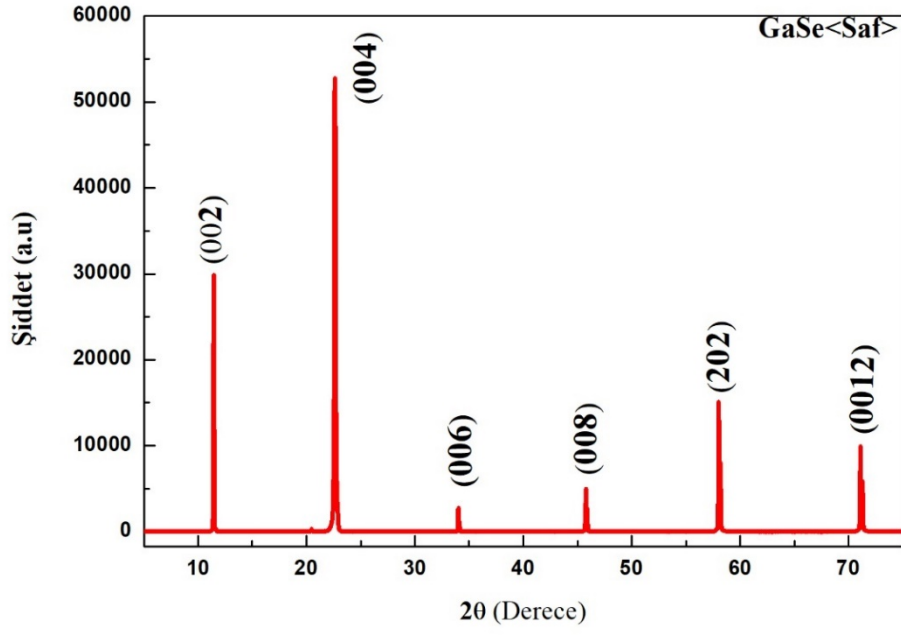
Bu bölümde, Bridgman yöntemiyle büyütülen saf ve farklı oranlarda (%0.1, %0.5 ve %1.0) bor (B) atomları ile katkılanmış Galyum Selenit (GaSe) kristallerinin X-Işını Kırınımı (XRD), Optik Soğurma ve Doğrusal Olmayan Soğurma ölçümlerinin analizlerinden elde edilen sonuçlar açıklanmaktadır. Büyütülen saf ve bor katkılı GaSe kristalleri Çizelge 4.1'deki gibi adlandırılmıştır.

Çizelge 4.1: Büyütülen saf ve bor katkılı GaSe kristallerindeki bor oranları.

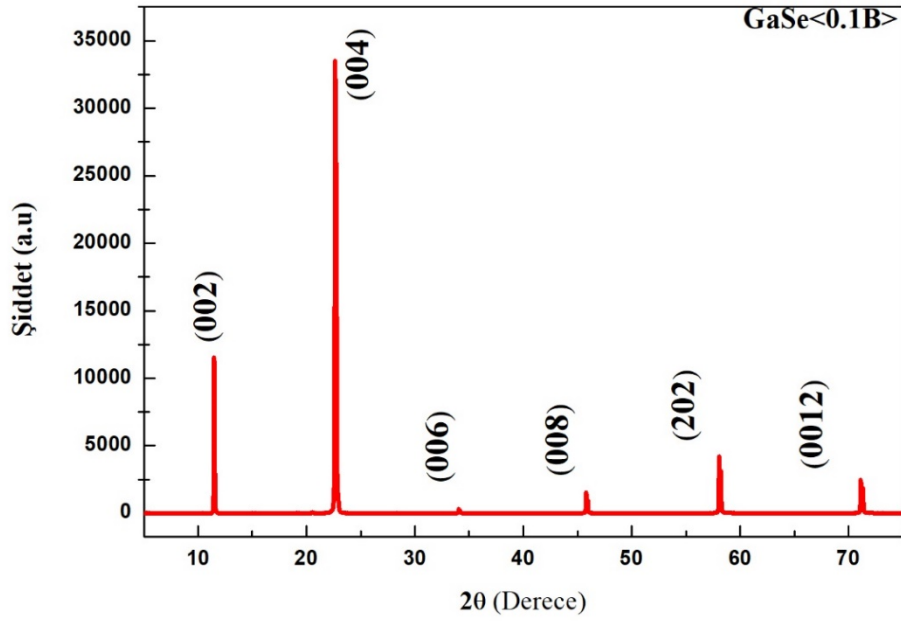
Bileşik No	Kristal Adı	Katkı Oranı (%)
1	GaSe<Saf>	0
2	GaSe<0.1B>	0.1
3	GaSe<0.5B>	0.5
4	GaSe<1.0B>	1.0

4.1 GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> Kristallerinin XRD Ölçümleri

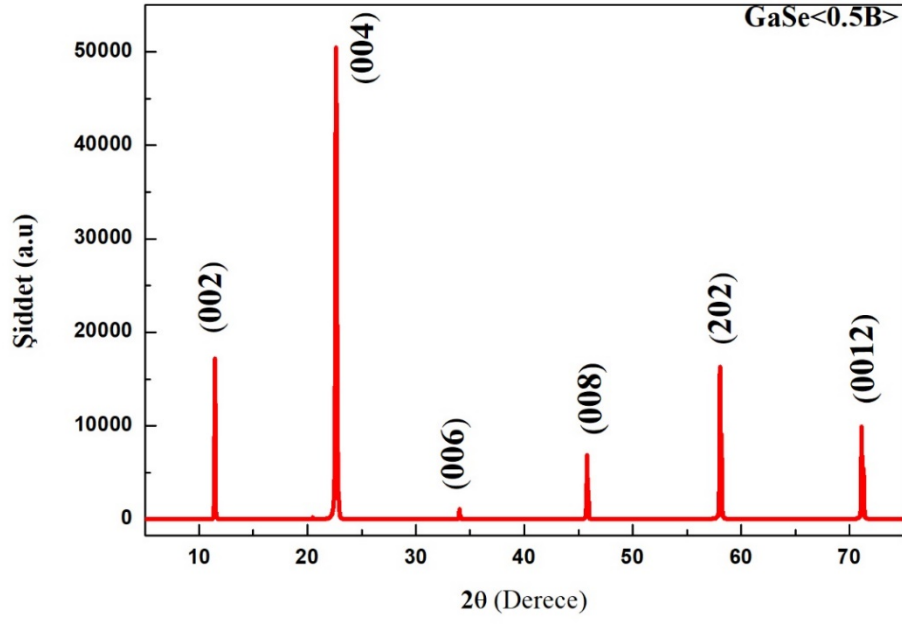
Saf ve farklı oranlarda bor katkılı GaSe kristallerinin yapısı yaklaşık olarak 70 ± 5 μm kalınlığında numuneler hazırlanarak, XRD metodu ile araştırıldı. XRD ölçümlerinden, büyütülen saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin örgü sabitleri ve uzay grubu parametreleri belirlendi. GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin XRD spektrumları Şekil 4.1-4.4'de verilmektedir. Ayrıca Şekil 4.5'de saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin XRD spektrumları birlikte verilmektedir.



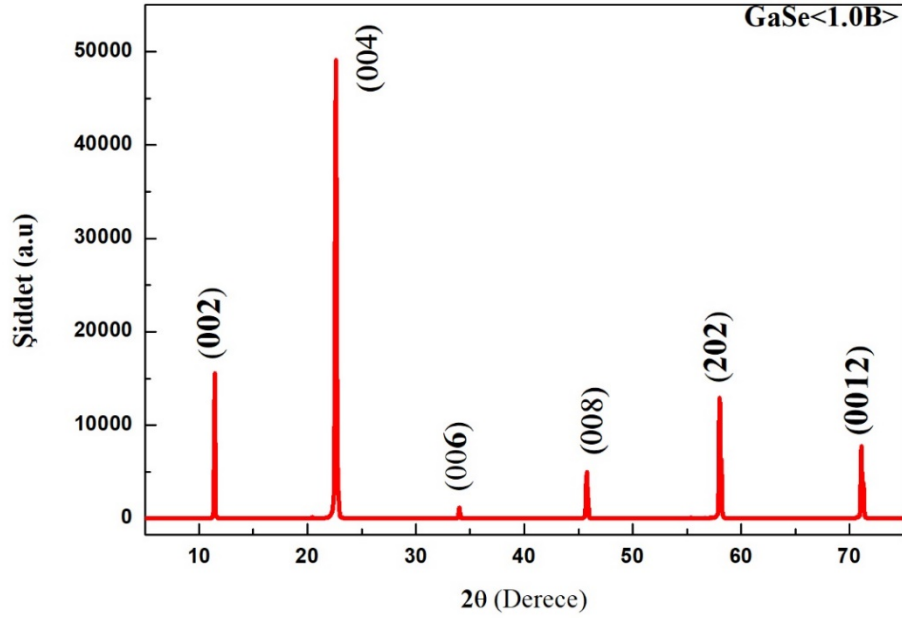
Şekil 4.1: GaSe<Saf> kristalinin XRD spektrumu.



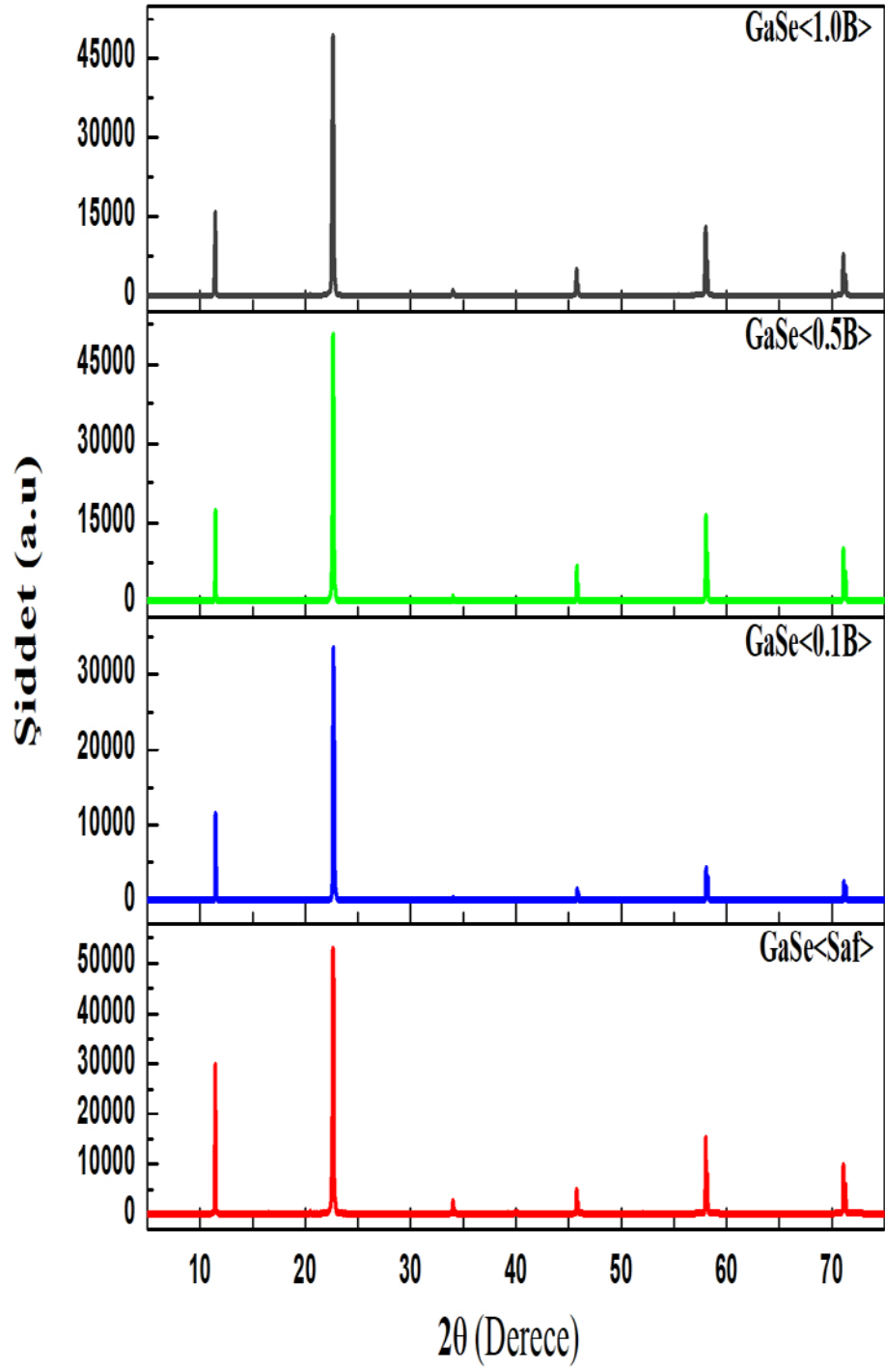
Şekil 4.2: GaSe<0.1B> kristalinin XRD spektrumu.



Şekil 4.3: GaSe<0.5B> kristalinin XRD spektrumu.



Şekil 4.4: GaSe<1.0B> kristalinin XRD spektrumu.



Şekil 4.5: Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin XRD spektrumları.

XRD spektrumlarının analizinden katkı oranına bağlı olarak saf GaSe kristaline oranla, katkılı GaSe kristallerinin XRD pik şiddetlerinde zayıflama gözlenmiştir. Büyütülen saf ve bor katkılı GaSe kristallerin x-ışını spektrumlarının analizi, bu kristallerin (004) düzleminde *c* ekseninde boyunda tercihli yönelimini göstermektedir. X-ışını spektrumlarında gözlemlenen kırınım pikleri tipik (00*l*) çizgilerine sahip hegzagonal yapıdaki GaSe kristalini göstermektedir. X-ışını kırınımı spektrumlarında, saf ve bor katkılı GaSe kristallerin deneysel verilerinin literatürle karşılaştırılması[42] Çizelge 4.2-4.5’de verilmektedir.

Çizelge 4.2: GaSe<Saf> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

2θ (Derece)		d (Å)		Düzlem
Gözlenen	PDF Dosyası	Gözlenen	PDF Dosyası	(h k l)
11.440	11.101	7.729	7.964	0 0 2
22.630	22.261	3.926	3.990	0 0 4
34.020	33.802	2.633	2.650	0 0 6
45.760	45.623	1.981	1.987	0 0 8
58.030	57.924	1.588	1.591	2 0 2
71.080	71.025	1.325	1.326	0 0 12

Çizelge 4.3: GaSe<0.1B> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

2θ (Derece)		d (Å)		Düzlem
Gözlenen	PDF Dosyası	Gözlenen	PDF Dosyası	(h k l)
11.470	11.101	7.709	7.964	0 0 2
22.660	22.261	3.921	3.990	0 0 4
34.060	33.802	2.630	2.650	0 0 6
45.790	45.623	1.980	1.987	0 0 8
58.090	57.924	1.587	1.591	2 0 2
71.110	71.025	1.325	1.326	0 0 12

Çizelge 4.4: GaSe<0.5B> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

2θ (Derece)		d (Å)		Düzlem
Gözlenen	PDF Dosyası	Gözlenen	PDF Dosyası	(h k l)
11.470	11.101	7.709	7.964	0 0 2
22.630	22.261	3.926	3.990	0 0 4
34.030	33.802	2.632	2.650	0 0 6
45.790	45.623	1.980	1.987	0 0 8
58.060	57.924	1.587	1.591	2 0 2
71.080	71.025	1.325	1.326	0 0 12

Çizelge 4.5: GaSe<1.0B> kristalinin XRD spektrumunda gözlenen piklerin konumları.

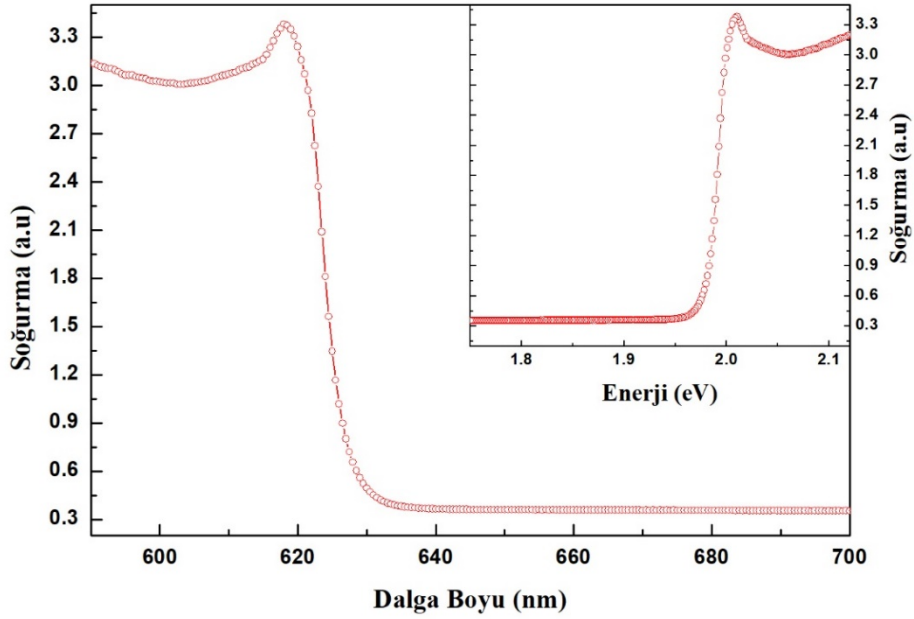
2θ (Derece)		d (Å)		Düzlem
Gözlenen	PDF Dosyası	Gözlenen	PDF Dosyası	(h k l)
11.440	11.101	7.729	7.964	0 0 2
22.630	22.261	3.926	3.990	0 0 4
34.030	33.802	2.632	2.650	0 0 6
45.760	45.623	1.981	1.987	0 0 8
58.030	57.924	1.588	1.591	2 0 2
71.080	71.025	1.325	1.326	0 0 12

Yapılan analizler sonucunda, GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin hekzagonal yapıya sahip oldukları ve örgü sabitlerinin değişmediği görüldü. GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin örgü sabitlerinin $a = 3.750 \text{ Å}$, $c = 15.950 \text{ Å}$ ve $z = 4$ olan hekzagonal yapıda olduğu ve uzay grubunun P63/mmc olduğu görüldü (PDF No: 37-0931)[42]. XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçların daha önceki çalışmalara uyumlu olduğu görülmektedir. XRD spektrumlarının analizinden görüldüğü gibi (0 0 4) yönelimli pik GaSe<Saf> kristali

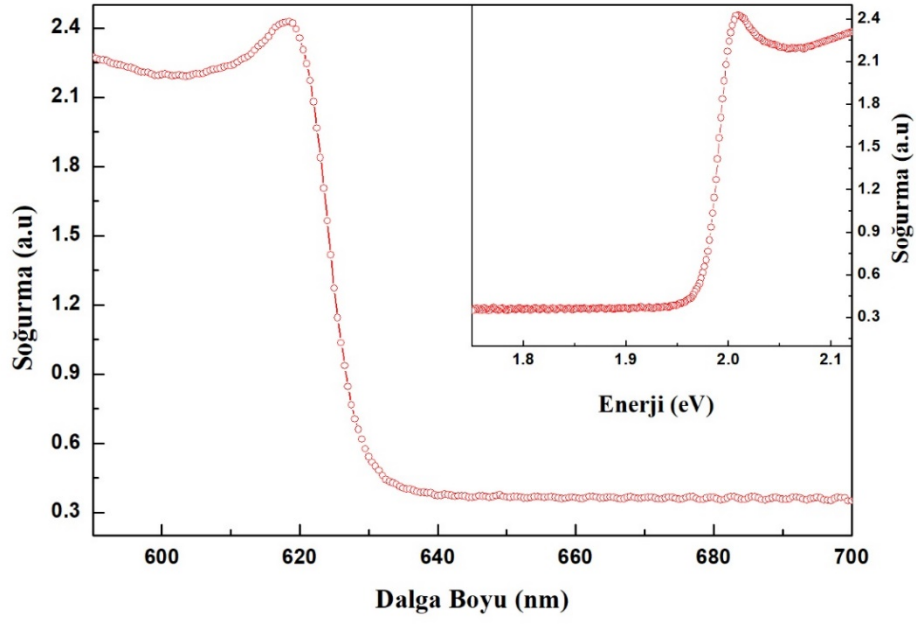
için $2\theta = 22.630^\circ$, GaSe<0.1B> kristali için $2\theta = 22.660^\circ$, GaSe<0.5B> kristali için $2\theta = 22.630^\circ$ ve GaSe<1.0B> kristali için $2\theta = 22.630^\circ$ değerlerinde en şiddetli yansımayı yapmaktadır. Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin örgü sabitlerinin değişmediği ancak bor katkılı kristallerde pik şiddetlerinin zayıfladığı ve pik konumlarında küçük değişiklikler olduğu gözlemlendi. Pik konumları ve pik şiddetlerindeki değişimin nedeni, katkılamadan dolayı numunelerdeki yapısal deformasyondan kaynaklanabilmektedir. Bor katkılı GaSe kristallerinde görünen kaymalar, örgü kusurlarına bağlı olarak bor atomlarının örgüdeki konumlarıyla da ilgilidir. Borun küçük yarıçapından dolayı ($r_B = 0.529 \text{ \AA}$) [43], daha büyük yarıçapa sahip Ga ($r_{Ga} = 1.39 \text{ \AA}$) [44] ile yer değişmesinden dolayı örgü deformasyonunda değişiklikler olabilmektedir. Buna ek olarak Se atomunun yarıçapı $r_{Se} = 1.300 \text{ \AA}$ [45] olarak verilmektedir. Yapılan bir çalışmada nadir toprak elementleri ile katkılı InSe ve GaSe kristallerinin bazı özellikleri araştırılmıştır. Yapılan araştırma sonucunda nadir toprak elementlerinin (Gd, Ho ve Dy) iyonlarının küçük yarı çaplarından dolayı GaSe ve InSe kristallerinin içine kolayca girebildiği, daha büyük yarı çaplı olan Ga ve In atomlarıyla yer değiştirebildiği ve bu yer değiştirmelerin, tabakalar arasındaki açıklıklara interkalasyonu şeklinde veya arayer pozisyonlarını işgal etme şeklinde olduğu belirtilmiştir[9]. Buradan yola çıkarak Ga atomları yerine örgüye küçük yarıçaplı bor atomunun ilave edilmesiyle örgüde küçük deformasyonların olması beklenmektedir.

4.2 GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> Kristallerinin Optik Soğurma Özellikleri

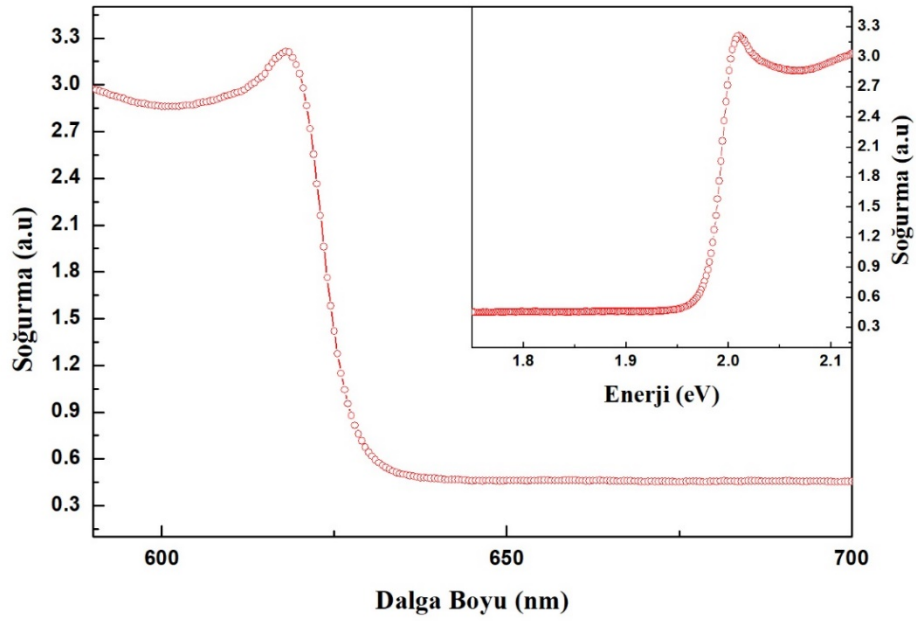
Optik soğurma ölçümleri, genellikle üzerinde çalışılan numunenin direk ve indirek yasak enerji aralıklarını, eksiton enerji seviyelerini, safsızlık seviyelerini, optik soğurma katsayısını, bağlanma enerjilerini ve bant yapısını belirlemede kullanılan en yaygın tekniklerden birisidir. Bu teknikte numuneye ışık gönderilir ve numuneden geçen ışık, dalga boyunun fonksiyonu olarak elde edilir. Ayrıca optik soğurma ölçümleri saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin bant yapıları hakkında da bilgi verir. Kalınlıkları $70 \pm 5 \mu\text{m}$ olan saf ve bor katkılı GaSe kristallerinden hazırlanan numunelerin soğurma ölçümleri oda sıcaklığında, UV-VIS spektrometresiyle gerçekleştirildi. Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin optik soğurma spektrumları Şekil 4.6-4.9’da verilmektedir.



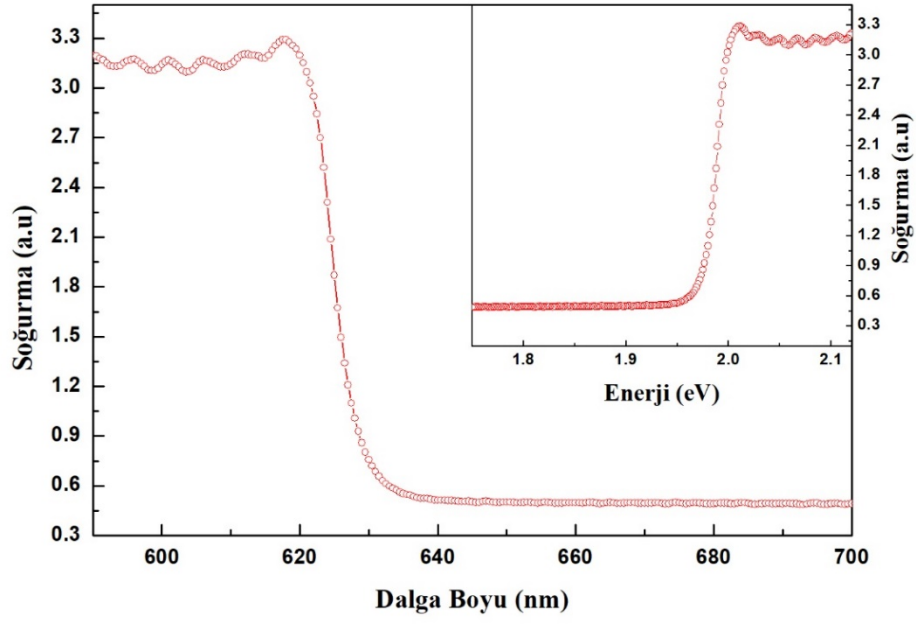
Şekil 4.6: GaSe<Saf> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.



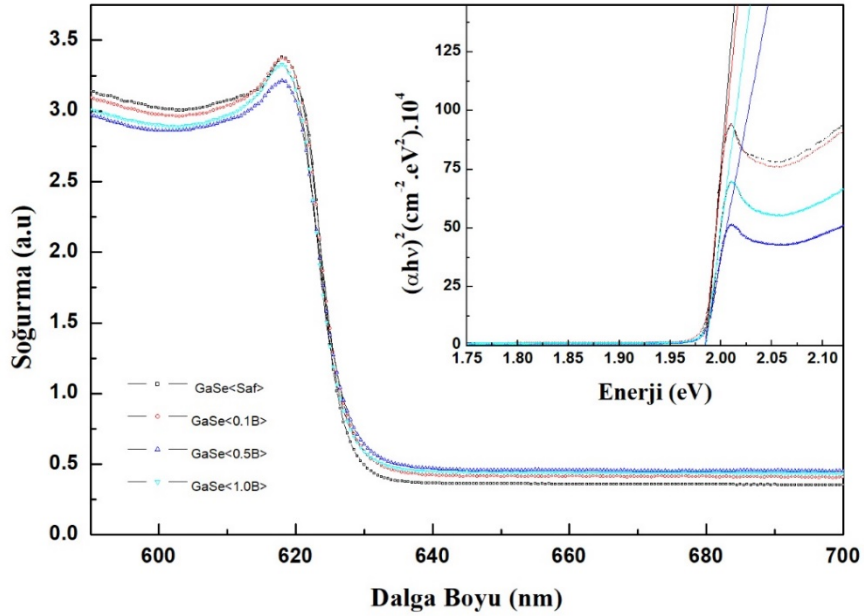
Şekil 4.7: GaSe<0.1B> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.



Şekil 4.8: GaSe<0.5B> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu.



Şekil 4.9: GaSe<1.0B> kristalinin çizgisel soğurma spektrumu

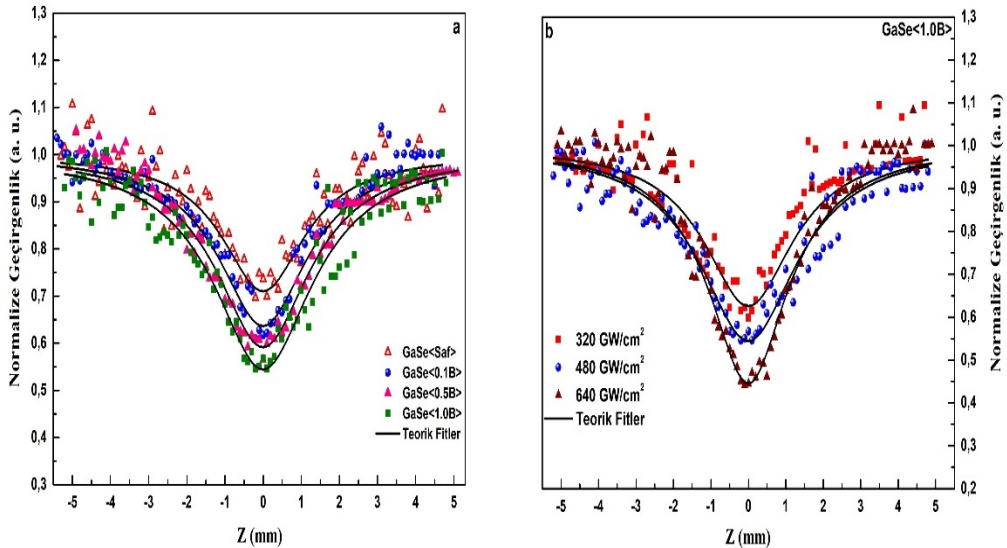


Şekil 4.10: Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin çizgisel soğurma spektrumları[46].

Şekil 4.6-4.10'daki çizgisel soğurma spektrumlarından görüldüğü gibi saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin hepsinde eksiton piki net olarak gözlenmektedir. Oda sıcaklığında ($T = 300 \text{ K}$) tabakalı kristallerde eksiton pikinin net olarak gözlenmesi, büyütülen kristallerinin kalitesini göstermektedir. Büyütülen kristalin kalitesi, büyütme koşulu, iyi sentezlenme ve iyi bir sıcaklık gradyanına bağlıdır. Buradan yola çıkarak bu tez çalışmasında kullandığımız saf ve bor (%0.1, %0.5 ve %1.0) katkılı GaSe kristallerinde eksiton piki net olarak gözlenmektedir. Ayrıca bor katkılı numunelerde eksiton pikinin saf kristaldekine oranla azda olsa genişlediği ve enerji konumunun değiştiği görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda GaSe kristalinin direk serbest eksiton bağlanma enerjisi 20 meV olarak belirlenmiştir[47, 48]. Bu bağlanma enerjisinin değeri dikkate alındığında oda sıcaklığında GaSe<Saf> kristalinin yasak enerji bant aralığı 2.006 eV olarak hesaplandı. Aynı şekilde GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin 300 K'deki yasak enerji bant aralıkları sırasıyla 2.004 eV, 2.006 eV ve 2.007 eV olarak bulundu. GaSe kristalleri için bulduğumuz yasak enerji bant aralıkları GaSe kristalleri için daha önce yapılan çalışmalarda bulunan değerler ile uyum içerisindedir[25, 26, 49]. Barbu A. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bor katkılanmış GaSe kristalinde yasak enerji bant aralığı 2.01 eV olarak bulunmuştur[25]. Kim, C.D. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, GaSe kristaline katkıladıkları tulyum (Tm) atomlarının yasak enerji bant aralığına etkisi araştırılmış ve Tm katkılı GaSe kristalinin yasak enerji bant aralığı 10 K'de 2.13 eV, 292 K'de ise 2.01 eV olarak hesaplanmıştır[26]. Anis, M.K. yaptığı çalışmada saf GaSe kristalinin yasak bant enerji aralığını oda sıcaklığında 2.0 eV olarak bulmuştur[49]. Bir önceki bölümde XRD ölçümlerinde bahsettiğimiz gibi küçük yarıçapa sahip bor atomlarının Ga ve Se atomlarıyla yer değiştirmesi, tabakalar arasına girmesi ve arayer pozisyonlarını işgal etmesi, saf GaSe kristaline oranla bor katkılı numunelerde yasak enerji bant aralığı değerlerinde değişime neden olduğunu göstermektedir.

4.3 Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin doğrusal olmayan soğurma (NA) ve ikinci harmonik üretimi (SHG) özellikleri 1200 nm dalga boylu ve 1 kHz frekansa sahip femtosaniye lazer kaynağı kullanarak, açık yarık Z-tarama ve ikinci harmonik üretici deneyleriyle incelendi. Femtosaniye atma ile uyarmanın daha uzun atmalarla uyarıya göre avantajları vardır. Örneğin; birkaç nJ (nanojoule) enerji ile her bir atmanın GW/cm^2 şiddete ulaşması mümkündür. Bu durumda femtosaniye atma lazerin ısı etkisi ihmal edilebilecek kadar küçüktür ve iki foton kaynaklı serbest taşıyıcı soğurmasını arttırır[50]. Kullanılan lazerin uyarma dalga boyu veya enerjisi (1200 nm, $h\nu = 1.034$ eV), çalışılan GaSe kristallerinin yasak enerji aralıklarının yarısının üstüne denk gelmektedir. Bu uyarma, saf GaSe kristalinde iki foton soğurması (TPA) ve bor katkılı GaSe kristallerinde, hem iki foton soğurması hem de uyarılmış durum soğurmasına (ESA) neden olur. Bu iki etki, bu kristallerde doğrusal olmayan soğurmayı oluşturmaktadır. 100 fs atma genişliği için 1200 nm'deki doğrusal olmayan soğurma ölçümleri Şekil 4.11 a'da gösterilmektedir.



Şekil 4.11: (a) Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin aynı şiddetteki ($480 \text{ GW}/\text{cm}^2$) doğrusal olmayan soğurma ölçümleri (b) GaSe<1.0B> kristalinin 1200 nm dalga boyu ile farklı şiddetlerdeki ($320, 480, 640 \text{ GW}/\text{cm}^2$) doğrusal olmayan soğurma ölçümü[46].

Doğrusal olmayan soğurma katsayısı β , açık yarıık Z-tarama verilerinin Ref[51]'e göre fitinden elde edildi. Çalışılan kristallerin hepsinin doğrusal olmayan soğurma değerleri Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6: Saf ve bot katkılı GaSe kristallerinin 1200 nm'de aynı şiddetteki (480 GW/cm²) doğrusal olmayan soğurma katsayıları[46].

Materyal	α_0 (cm ⁻¹)	β (cm/W)	ω_0 (μm)
GaSe<Saf>	27.3	1.69 x 10 ⁻¹⁰	-63
GaSe<0.1B>	24.6	2.51 x 10 ⁻¹⁰	
GaSe<0.5B>	34.7	3.16 x 10 ⁻¹⁰	
GaSe<1.0B>	34	3.98 x 10 ⁻¹⁰	

İki foton soğurma ve uyarılmış durum soğurmasının varlığında, optik doğrusalsızlık;

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada α_0 doğrusal soğurma katsayısı, β doğrusal olmayan soğurma katsayısı ve T geçirgenliği;

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi q_0(z, 0)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, 0) \cdot e^{-r^2}] dr$$

eşitliği ile verilir[52]. Burada, $q_0(z, 0) = \beta I_0 L_{eff} / (1 + \frac{z^2}{z_0^2})$, Z odak pozisyonuna göre, malzemenin pozisyonu, $Z_0 = kw_0^2/2$ Rayleigh aralığı, w_0 odakta ışın demetinin yarıçapı, I_0 gelen lazer demetinin odaktaki şiddeti, $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha_0$ malzemenin etkin kalınlığı ve L malzemenin boyudur. Aynı şiddette, 100 fs atma süresi ve 1200 nm dalga boyunda, çalışılan bütün kristallerin doğrusal olmayan soğurma katsayı değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, bor katkılı GaSe kristallerinde bor konsantrasyonu değıştikçe doğrusal olmayan soğurma

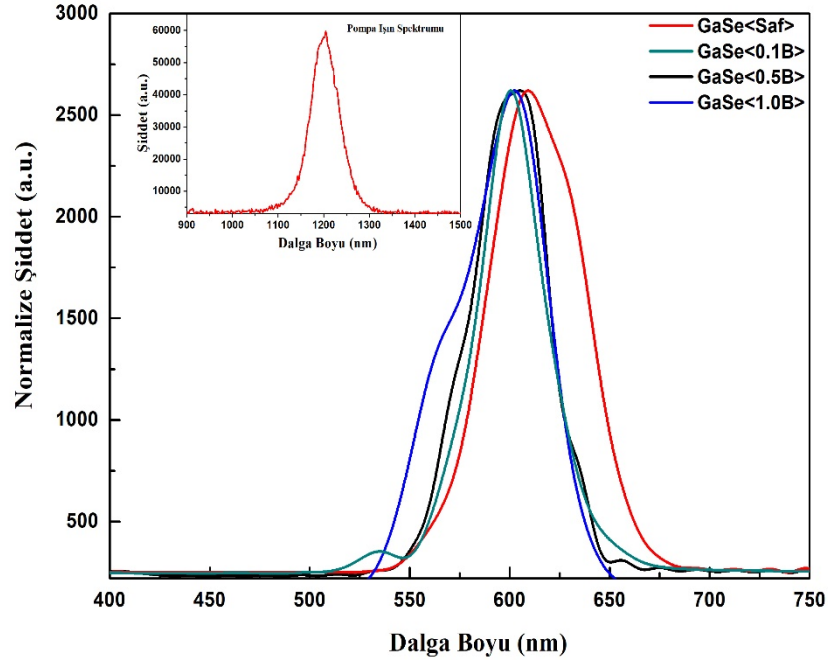
özellikleri de değişmektedir. Bor konsantrasyonunun artmasıyla, doğrusal olmayan soğurma katsayıları 1.69×10^{-10} 'dan 3.98×10^{-10} cm/W'a artmaktadır. Bor konsantrasyonunun artışı, yasak enerji aralıklarında katkı seviyelerinin artmasına neden olmuş ve bu durum da, uyarılmış durum soğurmasını arttırarak doğrusal olmayan soğurma katsayısının artmasına neden olmuştur.

1064 nm dalga boylu lazer kaynağı kullanılarak literatürde GaSe kristali için yapılmış çalışmalarda, iki foton soğurma katsayıları 10^{-9} - 10^{-7} cm/W aralığında bulunmuştur[53-55]. Daha önce yapılan çalışmalarda Sn ve Ge katkılı GaSe kristalleri için doğrusal olmayan soğurma katsayıları, nanosaniye ve pikosaniye atma süresinde ve 1064 nm dalga boyunda lazer kaynakları kullanarak sırasıyla, 10^{-7} cm/W ve 10^{-8} cm/W civarında bulunmuştur[16, 56]. Daha önce yapılan bir başka çalışmada ise uyarma enerjisinin, yasak enerji aralığına yaklaştıkça doğrusal olmayan soğurma katsayılarında artışa neden olduğu rapor edilmiştir[50, 57].

Bant-elektron etkilerinden kaynaklanan üçüncü mertebeden doğrusalsızlıklar, femtosaniye zaman bölgelerinde önemli olurken, serbest taşıyıcı soğurma etkileri nanosaniye veya daha uzun zaman bölgelerinde önemli olmaktadır[58]. Bu nedenle, bu çalışmada femtosaniye, açık yarık Z-tarama deneylerinden bor katkılı GaSe kristalleri için elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayıları, nanosaniye atma sürelerine sahip lazer kaynağı kullanılarak, Ge ve Sn katkılı GaSe kristalleri için yapılan [16, 56] açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayılarından daha küçüktür. Bu azalma, ısınma etkisinin yokluğuna, daha küçük uyarma enerjisinin kullanılmasına ve atma süresi ile ilişkili taşıyıcı dinamiklerinin davranışlarına atfedilebilir[59]. Diğer taraftan, daha önceki sonuçlarla[16] uyumlu olan, giriş şiddetinin arttırılmasıyla GaSe<1.0B> kristalinin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin arttığı Şekil 4.11 b 'de gösterilmektedir. Çalışılan diğer kristaller de (GaSe<Saf>, GaSe<0.1B> ve GaSe<0.5B>) benzer özellikler göstermektedirler.

Doğrusal olmayan soğurma özelliklerine ek olarak, bu tez çalışmasında araştırılan bütün kristaller 1200 nm dalga boyunda lazer kaynağı ile uyarıldıklarında 600 nm civarında

ikinci harmonik üretici sinyali (Second Harmonic Generating Signal-SHG) göstermektedir. Bu SHG sinyali Şekil 4.12’de göstermektedirler.

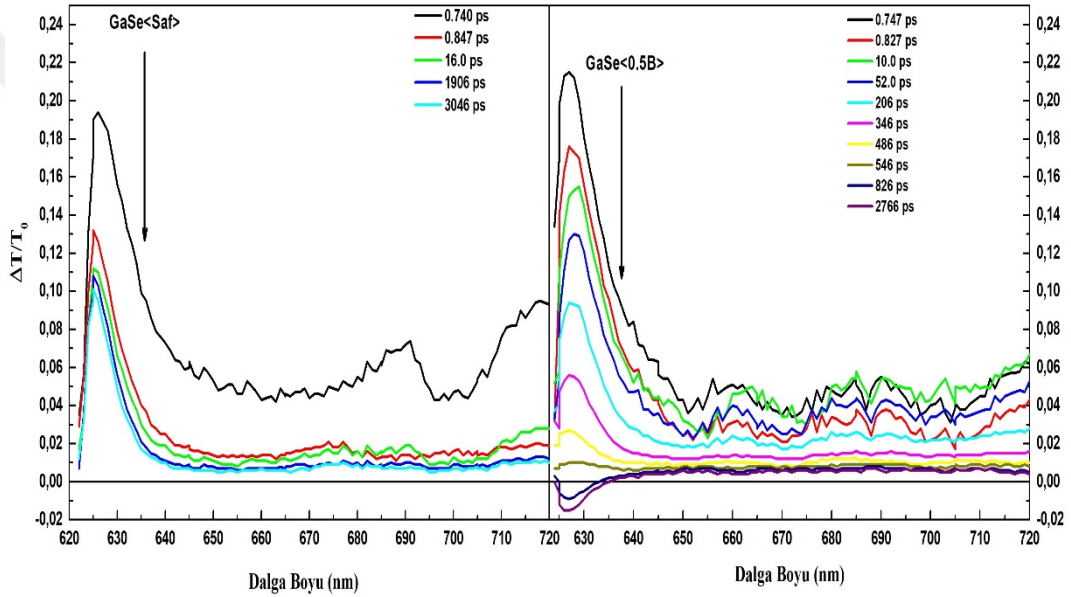


Şekil 4.12: Saf ve bor katkılı GaSe kristalleri için ikinci harmonik üretici sinyalleri[46].

Şekil 4.12’den bor katkılı GaSe kristallerinin SHG pikinin enerji olarak maviye kaydığı açıkça görülmektedir. Buna karşın eksiton ve katkı seviyelerinden dolayı soğurma kenarında kırmızıya kayma gözlenmektedir ve bu durum Şekil 4.10’da verilmiştir. Bu davranış, bor katkılı GaSe kristallerinin yasak enerji aralığında genişleme olduğunu göstermektedir. Yasak enerji aralıkları için benzer davranışlar geçiş metali katkılı ZnO, çinko trisülfat ve KTiOpO₄ tek kristali için rapor edilmiş ve bu durum, iletim bandının altındaki seviyeleri dolduran katkı elektronlarıyla düşük enerji geçişlerinin bloklanması sonucu oluştuğu belirtilmiştir[60-62]. Bu davranış, yarıiletkenlerde frekans dönüştürmenin ayarlanması için bir potansiyel oluşturmaktadır[63].

4.3.1 Ultra-hızlı Pompa-Sonda (Pump-Probe) Deneyleri

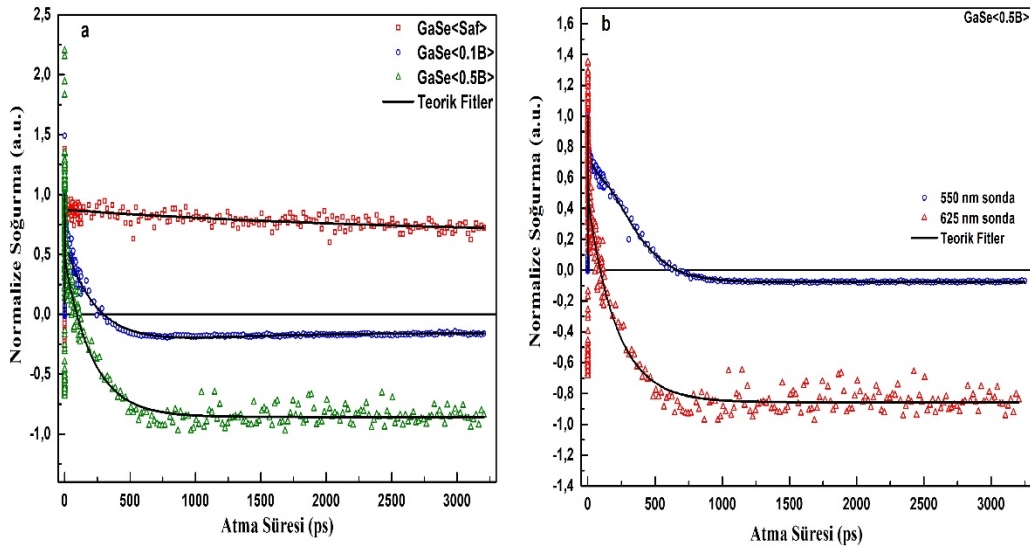
Yarıiletkenlerde taşıyıcı dinamiklerinin aydınlatılması, elektronik ve optoelektronik uygulamalar için çok önemlidir. İletim pompa-sonda spektroskopisi deneyleri, katkılamanın doğrusal olmayan soğurma mekanizması ve serbest taşıyıcıların ömürleri üzerindeki etkisini anlamak için 550 nm ve 625 nm pompa ışınları kullanılarak yapıldı. Şekil 4.13'de 550 nm dalgaboyu ile uyarılmış saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin iletim soğurma spektrumları verilmektedir.



Şekil 4.13: 550 nm dalgaboyu üzerinde uyarılmış farklı gecikme sürelerine sahip (a) Saf ve (b) GaSe<0.5B> kristallerinin zaman-çözünümlü soğurma spektrumu[46].

Ultra hızlı pompa-sonda deneyleri sonucunda sürekli uyarılmış durum soğurması gözlemlendi. Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin karakteristik davranışlarında önemli farklar vardır. Bu farklılıklar, bütün katkılı kristaller için 625 nm dalga boyundaki sonda ışını kullanılarak elde edildi. Bütün katkılı kristallerin uyarılmış durum soğurması sinyali birkaç yüz pikosaniye içinde azaldığı ve daha sonra bu sinyalin doyum sinyaline dönüştüğü görüldü. Bu doyum sinyali, yasak enerji aralığında bor katkılmasından kaynaklanan katkı seviyelerinin doymasına karşılık gelir. Saf GaSe kristali için çok

uzun ömre sahip uyarılmış durum soğurma sinyali mevcuttur. Bu uzun gecikmenin eksitonları içeren Auger süreçlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer gözlemler In_2Se_3 tek kristalinde üç yük taşıyıcının dikkate alındığı Auger süreçleriyle açıklanmıştır[64]. Aksine 625 nm dalga boyuna sahip sonda kullanıldığında bor katkılı GaSe kristallerinde uyarılmış durum soğurması, doyum sinyaline yaklaşık 100-300 ps arasında bir sürede ulaşmaktadır. Doyum sinyali bor katkılamaıyla meydana gelen tuzak seviyelerinin bir sonucudur. Bor konsantrasyonunun artmasıyla dönüş süresindeki azalmanın, katkılama sonucu artan tuzak seviyelerinin serbest taşıyıcıların tuzaklanmasını hızlandırması ve böylece bu sürecin eksitonlardan kaynaklanan Auger sürecini baskılaması sonucu gerçekleştiği görülmektedir. Bor katkılı GaSe kristallerinde iletim bandının altındaki tuzak seviyelerine elektronların relaksasyonu üzerinde uyarma dalga boyunun etkisini incelemek için GaSe<0.5B> kristali için 550 ve 625 nm dalga boylarındaki uyarma ışınları kullanıldı. Şekil 4.14 a'da saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin 625 nm uyarma ve 625 nm sonda dalga boyundaki bozunma eğrileri verilmektedir. Şekil 4.14 b'de ise GaSe<0.5B> kristali için 625 nm sonda (probe) ve 550, 625 nm uyarma dalgaboyları için bozunma eğrisi verilmektedir.



Şekil 4.14: (a) Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin 625 nm uyarma ve 625 nm sonda dalga boyundaki bozunma eğrileri, (b) GaSe<0.5B> kristalinin 625 nm sonda dalgaboyu ve farklı uyarma dalga boyundaki bozunma eğrisi[46].

Şekil 4.14'ten görüldüğü gibi uyarma ışının enerjisinin artmasıyla dönüş süresi artmaktadır. Elde edilen bu sonuç beklenen bir durumdur, çünkü daha yüksek bir uyarma enerjisi ile iletim bandının daha üst seviyeleri uyarılmaktadır. Bor konsantrasyonu, GaSe yarıiletken kristalinin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır. Ultra hızlı pompa-sonda deneyleri bor katkısıyla GaSe kristallerinin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinde bir iyileşme olduğunu göstermektedir[46].



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, Bridgman yöntemi ile büyütülen saf ve bor (%0.1, %0.5 ve %1.0) katkılı Galyum Selenit (GaSe) kristallerin, yapısal, optik ve doğrusal olmayan soğurma özellikleri araştırıldı.

XRD sonuçlarından, GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin hekzagonal yapıya sahip oldukları ve örgü sabitlerinin değişmediği görüldü. GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin örgü sabitlerinin $a = 3.750 \text{ \AA}$, $c = 15.950 \text{ \AA}$ ve $z = 4$ olan hekzagonal yapıda olduğu ve uzay grubunun P63/mmc olduğu görüldü (PDF No: 37-0931)[50]. XRD sonuçları, büyütülen bütün kristallerin (0 0 4) düzleminde c eksenine yönelimli olduklarını gösterdi. Bor katkılı GaSe kristallerinin XRD desenlerinde gözlenen piklerin şiddetlerinin saf GaSe kristaline oranla zayıfladığı ve pik konumlarında küçük değişiklikler olduğu gözlemlendi. Pik konumları ve pik şiddetlerinde gözlenen bu değişimin, katkılamadan dolayı numunelerdeki yapısal deformasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında (300 K) gerçekleştirildi. Bütün kristallerin yasak enerji bant aralıkları belirlendi. Optik soğurma ölçümlerinde, saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin hepsinin eksiton piki net olarak gözlemlendi. Ayrıca bor katkılı numunelerde eksiton pikinin saf kristaldekine göre azda olsa genişlediği görüldü ve enerji konumunun değiştiği gözlemlendi. GaSe<Saf>, GaSe<0.1B>, GaSe<0.5B> ve GaSe<1.0B> kristallerinin yasak enerji bant aralıkları sırasıyla, 2.006 eV, 2.004 eV, 2.006 eV ve 2.007 eV olarak bulundu.

Saf ve bor katkılı GaSe kristallerinin doğrusal olmayan soğurma ve ultra-hızlı dinamikleri açık yarık Z-tarama ve ultra-hızlı pompa-sonda (pump-probe) teknikleriyle araştırıldı. Bu tez çalışmasında incelenen tüm kristallerin doğrusal olmayan soğurma katsayılarının 100 fs atma süresi ve 1200 nm dalgaboyu için numune üzerine düşürülen ışının şiddetinin artmasıyla arttığı gözlemlendi. Doğrusal olmayan soğurma katsayılarının aynı zamanda bor konsantrasyonu ile de arttığı gözlemlendi. İncelenen kristallerin hepsinde gözlenen SHG sinyalinin konumun bor konsantrasyonunun

artmasıyla maviye kaydığı bulunmuştur. Saf GaSe kristali, uzun ömürlü bir uyarılmış duruma sahipken bu sinyal katkılı kristallerde uyarılmış durum soğurmasından doyum sinyaline dönüşmektedir. Bu sonuçlar GaSe kristalinin doğrusal olmayan soğurma ve ultra-hızlı dinamik özelliklerinin bor atomları ile katılama yoluyla kontrol edilebileceğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Ertap, H. “Tabakalı Galyum Selenit (GaSe) Kristalinde Schottky Eklemin Yapılması ve I-V Karakteristiğinin Araştırılması”, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kars, (2008).
- [2] Ertap, H., “Saf ve Bor Katkılı İndiyum Selenit (InSe) Tek Kristallerinin Bridgman Yöntemiyle Büyütülmesi, Yapısal, Optik, Elektriksel ve Fotoluminesans Özelliklerinin Araştırılması”, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Kars, (2015).
- [3] Gürbulak, B., “İkili (InSe:Er, GaSe, GaSe:Gd) ve Üçlü (TlGaSe₂, TlGaSe₂:Gd) Tek Kristallerinin Büyütülmesi Soğurma ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, (1997).
- [4] Soylu, M., “InSe ve InSe:N Yarıiletken Kristallerinin Büyütülmesi ve Optik Karakterizasyonu”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, (2002).
- [5] Hook, J.R., Hall, H.E., “Katıhal Fiziği 3rd ed.”, Çeviri Editörleri, Köksal, F., Altunbaş, M., Dinçer, M., Başaran, E., John Wiley & Sons Ltd., England, (1999).
- [6] Bilir, G., “Azot İyonları Ekilmiş Tabakalı Galyum Selenit Kristallerinde Fotoluminesans” ,Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kars, (2006).
- [7] Shigetomi, S., Ikari, T., Nakashima H. and Nishimura, H., “Deep Levels of Zn-Doped p-GaSe” phys. Stat. Sol. (a) 128, K95 (1991).
- [8] Karabulut, M., Bilir, G., Mamedov, G. M., Seyhan, A. and Turan, R., “Photoluminescence Spectra of Nitrogen Implanted GaSe Crystals,” J.Lumin. (2008).
- [9] Abdinov, A. SH., Babaeva, R. F., Rzaev, R. M. and Gasanov, G. A., “Photoluminescence of Rare-Earth-Doped InSe and GaSe Single Crystals” 0020-1685/04/4006-0567 , (2004).

- [10] Voevdina, O.V., Morozov, A.N., Sarkisov, S.YU., Bereznaya, S.A., Korotchenko, Z.V. and Dikov, D.E., “Properties of Gallium Selenide Doped with Sulfur from Melt and from Gas Phase”, Korus, (2005) .
- [11] V.G.Voevdin, O.V.Veovdina, S.A.Bereznaya, Z.V.Korotchenko, A.N.Morozov, S.Y.Sarkisov, N.C.Fernelius and J.T.Goldstein , “Large Single Crystals of Gallium Selenide: Growing, Doping by In and Characterization”, Ptical Materials, Optical Materials, 459-499 (2004).
- [12] Karabulut, O., Parlak, M., Turan, R., Serincan, U., Tasarkuyu, E. and Akinoğlu, B.G., “Electrical Properties of Nitrogen Implanted GaSe Single Crystals”, Cryst . Res. Technol, 38, No:9,811-816 (2003) .
- [13] Capozzi, V., “Kinetics of Radiative Recombinations in GaSe and influence of Cu Doping on the Luminescence Spectra”, The American Physical Society volume 28, number 8, (1982).
- [14] Karabulut, O., Parlak, M., Yılmaz, K., Turan, R. and Akinoğlu, B.G., “Annealing Effect on Electrical and Photoconductive Properties of Si Implanted GaSe Single Crystals”, Cryst. Res. Technol.38 No:12, 1071-1076 (2003) .
- [15] Micocci, G., Serra, A. and Tepore, A., “Impurity Levels in Sn-Doped GaSe Semiconductor” phys . stat. sol. (a) 162, 649 (1997).
- [16] Yüksek, M., Elmalı, A., Karabulut, M. and Mamedov, G.M., “Nonlinear Absorption in Undoped and Ge Doped Layered GaSe Semiconductor Crystals”, Appl Phys B 98:77-81 (2010).
- [17] Mamedov, G.M., Karabulut, M., Kodolbaş, A.O. and Öktü, Ö., “Exciton Photoconductivity in Ge-Doped GaSe Crystals”, phys . stat. sol. (b),1-7 (2005) .
- [18] Karaağaç, H., Parlak, M., Karabulut, O., Serincan, U. – Turan, R. and Akinoğlu, B.G., “Structural , Electrical and Optical Properties of Ge Implanted GaSe Single Crystals Grown by Bridgman Technique”, Cryst . Res . Technol . 41, No:12,1159-1166 (2006).
- [19] Shigetomi, S., Ikari, T. and Nakashima, H., “Electrical Characteristics of Layer Semiconductor p-GaSe Doped with Cd”, J.Appl . Phys. 73 (9) , (1993).

- [20] Drapak, S.I., Gavriluk, S.V., Kovalyuk, Z.D. and Litvin, O.S., “Oxide Films on the Surface of GaSe Doped with Cd or Dy”, *Neorganicheskie Materialy*, Vol.44 , No.7 , pp.781-789 (2008).
- [21] Guo, J., Xie, J.J., Li, D.J., Yang, G.L., Chen, F., Wang, C.R., Zhang, L.M., Andreev, Y.M., Kokh, K.A., Lanskii, G.V. and Svetlichnyi, V.A., “Doped GaSe Crystals for Laser Frequency Conversion”, *Light:Science & Applications*, 4 , e362 (2015).
- [22] Park, T.Y., So, S.C. and Jin, M.S., “Photoluminescence Spectra of Undoped and Cd-Doped GaSe Single Crystals”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.38, No.6, pp.754-757 (2001).
- [23] Hsu, Y.K., Chen, C.W., Huang, J.Y., Pan, C.L., Zhang, J.Y. and Chang, C.S., “Erbium Doped GaSe Crystal for Mid-IR Applications”, *12/Vol.14, No.12/OPTICS EXPRESS* 5484 (2006).
- [24] Tagiev, B.G., Tagiev, O.B., Abusov, S.A. and Eyyubov, G.Y., “Electrophysical Properties of GaSe Single Crystals Doped by Re Transition Element”, *Electrophysics and Electrical Materials*.
- [25] Barbu, A., Cristea, GH., Bratu, I., Mushinskii, V.P. and Bobis, I., “Optical and Transport Properties of B-Doped GaSe Semiconductor Single Crystal”, *Journal of Molecular Structure*, 410-411 /259-262 (1997).
- [26] Kim, C.D., Jang, K.W. and Lee, Y.H., “Optical Properties of Tm-Doped GaSe Single Crystals”, *Solid State Communications* 130 / 701-704 (2004).
- [27] Yüksek, M., “Selenyum Bileşikli Bazı Yarıiletkenlerin Çizgisel Olmayan Soğurma Özellikleri”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi*, Ankara, (2010).
- [28] Fox, M., “Optical Properties of Solids”, Çeviren: Aydoğan , Ş. Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd, Şti. Ankara, (2014).
- [29] Smith, W.F., “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği” Çeviren, Kınıkoğlu, N.G., *Literatür Yayıncılık İstanbul* (2001).

- [30] Karabulut, M., Ertap, H., Mammadov, H., Uğurlu, G., Öztürk, M. K., “Properties of PbS Thin Films Grown on Glass and Layered GaSe Crystal Substrates by Chemical Bath Deposition”, Turkish Journal of Physics, 38, 104-110, (2014).
- [31] https://www.webelements.com/compounds/gallium/gallium_selenide.html “GaSe kristalinin sıkı paketli tabaka gösterimi”.
- [32] Kamimura, H. and Nakao, K., “Band Structures and Optical Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe”, J. Phys. Soc. Jpn., 24 (6), 1313-1325, (1968).
- [33] Nagel, S., Baldereschi, A. And Maschke, K., “Tight-Binding Study of the Electronic States in GaSe Polytypes”, J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 1625-1639, (1979).
- [34] Duman, S., “InSe ve n-InSe:Sn Tek Kristallerinin Yasak Bant Aralığına Elektrik Alanın Etkisi ve n-InSe:Sn Yarıiletkeninin Schottky Kontak Davranışı” ,Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, (2006).
- [35] Gousskov, A., Camassel, J. and Gousskov, L., “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, (1982).
- [36] Neamen, D. A., “Semiconductor Physics and Devices Basic Principles”, 3rd ed., Mc Graw Hill, New York, 16-19 (2003).
- [37] Kokh, K. A. and et al., “Application of Rotating Heat Field in Bridgman-Stockbarger Crystal Growth”, Journal of Crystal Growth, 275: e2129-e2134, (2005).
- [38] Boschert, S. and et al., “Simulation of Industrial Crystal Growth by the Vertical Bridgman Method”, Universitat Bremen, Zentrum für Technomathematik, Fachbereich 3-Mathematik und Informatik, Report 00-01, Mai, (2000).
- [39] Karaağaç, H. And et al., “İyon Ekme Yöntemi Kullanılarak Ge ile Katkılandırılmış GaSe Kristalinin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu”, 23. Uluslararası Fizik Kongresi, 214, Muğla/Türkiye, (2005).

- [40] Karatay, A., “In_{0.15}Ga_{0.85}Se Tek Kristalinin ve Amorf Yapıdaki İnce Filmlerinin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, (2011).
- [41] Çörekçi, S., “Grup III-V Bileşik Yarıiletkenlerde AFM Yüzey Karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, (2008).
- [42] Anis, M., K., Nazar, F., M., “X-ray and Electron Diffraction Analysis of GaSe Crystals” J. Mater. Sci. Lett., volume 2, page 471, (1983).
- [43] Karaoğlu, B., “Kuantum Mekaniğine Giriş”, 5. Baskı, Seçkin Yayıncılık, Ankara, (2006).
- [44] Balyts’kyi, O. O., “Degradation and Fracture of Crystals of Gallium and Indium Selenides”, Materials Science, 39 (4), 561-565 (2003).
- [45] Bakhtinov, A. P., Kovalyuk, Z. D., Sydor, O. N., Katerinchuk, V. N., Lytvyn, O. S., “Formation of Nanostructure on the Surface of Layered InSe Semiconductor Caused by Oxidation Under Heating”, Physics of the Solid State, 49 (8), 1572-1578 (2007).
- [46] Karatay, A., Yuksek, M., Ertap, H., Mak, A.K., Karabulut, M., Elmali, A., “Influence of Boron Concentration on Nonlinear Absorption and Ultrafast Dynamics in GaSe Crystals”, Opt. Matter 60 74e80, (2016).
- [47] Kamaura, H., Nakao, K., “Band Structures and Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe”, Journal of the Physical Society of Japan, Vol, 24, No. 6, June, (1968).
- [48] Kyazym-Zade, A.G., Agaeva, A.A., Salmanov, V.M. and Mokhtari, A.G., “Optical Detectors on GaSe and InSe Layered Crystals” 10.1134/S1063784207120146, (2007).
- [49] Anis, M.K., “The growth of single crystals of GaSe”, J. Crystal Growth 55, 465 (1981).
- [50] M. Dabbicco, M. Brambilla, Solid State Commun. 114 / 515e519 (2000).
- [51] J. Shah, “Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures”, Springer, Berlin, (1999).

- [52] M. Sheikbahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Vanstryland, IEEE J.Quantum Elect. 26 / 760e769 (1990).
- [53] K.L. Vodopyanov, S.B. Mirov, V.G. Voevoolin, P.G. Schunemann, Opt. Commun.155 / 47e50 (1998).
- [54] A.M. Kulibekov, K. Allakhverdiev, D.A. Guseinova, E.Y. Salaev, O. Baran, Opt.Comm. 239 / 193e198 (2004).
- [55] K.R. Allakhverdiev, T. Baykara, S. Joosten, E. Gunay, A.A. Kaya, A. Kulibekov, A. Seilmeier, E.Y. Salaev, Opt. Commun. 261 / 60e64 (2006).
- [56] M. Yuksek, A. Elmali, M. Karabulut, G.M. Mamedov, Opt. Mater 31 / 1663e1666 (2009).
- [57] B. Imangholi, M.P. Hasselbeck, M. Sheik-Bahae, Opt. Commun. 227 / 337e341 (2003).
- [58] E.C.V.D. Fox, H.M., Ultrashort Processes in Condensed Matter, Plenum Press, New York, (1993).
- [59] E.W. Vanstryland, M. Sheikbahae, A.A. Said, D.J. Hagan, M.J. Soileau, Laser-Induced Damage Opt. Mater. 1993 (2114) / 444e468 (1994).
- [60] S.K. Kushwaha, K.K. Maurya, D. Haranath, G. Bhagavannarayana, J. Appl. Crystallogr. 44 / 1054e1061 (2011).
- [61] L.T. Cheng, L.K. Cheng, R.L. Harlow, J.D. Bierlein, Appl. Phys. Lett. 64 / 155e157 (1994).
- [62] D.P. Joseph, C. Venkateswaran, J. Atom. Mol. Opt. Phys. / Article ID 270540 (2011).
- [63] D.N. Nikogosyan, Nonlinear Optical Crystals: a Complete Survey, Springer Science&Business Media, USA, (2005).
- [64] X. Tao, E. Mafi, Y. Gu, Appl. Phys. Lett. 103 (2013).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ali Kemal MAK

Doğum Yeri: Tunceli/Pertek

Doğum Tarihi: 05.08.1985

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yılı)

Lise: Pertek Mustafa Kemal Çok Programlı Lisesi Haziran 2004

Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Haziran 2014

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı
Temmuz 2017