

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

$\text{TiGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) AMORF YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN
DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Türkan DİNÇBAY

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2022

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) AMORF YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN
DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Türkan DİNÇBAY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KARATAY

Tez çalışmasında, $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken kristallerinin farklı orandaki karışımlarından üretilen ince filmlerin, sabit film kalınlığında doğrusal olmayan soğurma özellikleri deneysel yöntem ve teorik model ile araştırılmıştır. Isısal buharlaştırma sistemi ile vakum ortamında üretilen ince filmlerin kalınlığı spektroskopik elipsometre ile 80 nm olarak ölçülmüştür. X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak yapılan ölçümlerde ince filmlerin amorf yapıda olduğu bulunmuştur. UV-VIS spektrometresi kullanılarak alınan veriler ile çizilen doğrusal soğurma spektrumundan, amorf yarıiletken ince filmlerin enerji bant değerleri ve Urbach enerjileri belirlenmiştir. TlGaSe_2 , $\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$, TlGaSSe , $\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ ve TlGaS_2 amorf yarıiletken ince filmleri için sırasıyla enerji bant değerleri 1.48, 1.53, 1.61, 1.64 ve 1.72 eV bulunurken, Urbach enerjileri ise 0.91, 1.03, 1.06, 1.18 ve 1.24 eV olarak bulunmuştur. S/Se oranındaki değişiklik, enerji bant değerinde 0.24 eV ve Urbach enerjisinde ise 0.33 eV artışa neden olmuştur. Artan S oranı ile Urbach enerjisinin arttığı görülmüştür. 4 ns atma süresine ve 1064 nm dalga boyuna sahip lazer ile açık yarık Z-tarama deneyleri yapılmıştır. Deneylerde 46.6 MW/cm^2 şiddeti için doyuma ulaşma eşik şiddeti değerleri (I_{sat}) $5.05 \times 10^3 - 5.31 \times 10^3 \text{ MW/cm}^2$ aralığında, doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β_{eff}) ise $2.93 \times 10^3 - 6.57 \times 10^3 \text{ cm/MW}$ aralığında bulunmuştur. Değişen S / Se oranının β_{eff} ve I_{sat} üzerindeki etkisi sabit film kalınlıkları ile incelenmiştir. Amorf yapıdaki yarıiletken ince filmlerin doğrusal olmayan soğurma yaptığı gözlenmiştir.

Eylül 2022, 47 sayfa

Anahtar Sözcükler: Doğrusal olmayan soğurma, Amorf yarıiletken, Z-tarama, Yarıiletken ince film, Doğrusal olmayan optik

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) AMORPHOUS SEMICONDUCTOR THIN FILMS

Türkan DİNÇBAY

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ahmet KARATAY

In the thesis study, nonlinear absorption properties of thin films produced from mixtures of $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) semiconductor crystals in different ratios were investigated by experimental method and theoretical model at constant film thickness. The thickness of the thin films produced in vacuum environment by the thermal evaporation system was measured as 80 nm with a spectroscopic ellipsometer. Thin films were found to be amorphous in measurements made using X-ray diffractometry (XRD). The energy band values and Urbach energies of amorphous semiconductor thin films were determined from the linear absorption spectrum drawn with the data obtained using UV-VIS spectrometry. While the energy band values of TlGaSe_2 , $\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$, TlGaSSe , $\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ and TlGaS_2 amorphous semiconductor thin films are 1.48, 1.53, 1.61, 1.64 and 1.72 eV, respectively, Urbach energies are 0.91, 1.03, 1.06, 1.18 and 1.24 eV. The change in the S/Se ratio caused an increase of 0.24 eV in the energy band value and 0.33 eV in the Urbach energy. It was observed that the Urbach energy increased with increasing S ratio. Open slit Z-scan experiments were performed with a laser with a pulse duration of 4 ns and a wavelength of 1064 nm. In the experiments, the threshold values for saturation (I_{sat}) for 46.6 MW/cm² intensity were found in the range of $5.05 \times 10^3 - 5.31 \times 10^3$ MW/cm², and nonlinear absorption coefficients (β_{eff}) were found in the range of $2.93 \times 10^3 - 6.57 \times 10^3$ cm/MW. The effect of changing S/Se ratio on β_{eff} and I_{sat} was investigated with constant film thicknesses. It has been observed that amorphous semiconductor thin films have nonlinear absorption.

September 2022, 47 pages

Key Words : Nonlinear absorption, Amorphous Semiconductor, Z-scan, Semiconductor thin film, Nonlinear optics

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ahmet Karatay başta olmak üzere, deneysel çalışmalarım boyunca göstermiş olduğu yardım ve yönlendirme için Araş. Gör. Bekir Asilcan Ünlü'ye, Optik Malzemeler Araştırma Grubu'muzun öncülüğünü üstlenmiş Prof. Dr. Ayhan Elmalı'ya, tezin değerlendirme ve savunma aşamasındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Elif Orhan'a, malzemelerin üretimini sağlayan Prof. Dr. Nizami Gasanly'ya, Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki tüm arkadaşlarıma ve tüm öğrencilik hayatım boyunca olduğu gibi tez süreci içerisinde de benden desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Türkan DİNÇBAY
Ankara, Eylül 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Yarıiletkenler	3
2.1.1 Yarıiletkenlerde soğurma.....	6
2.2 Doğrusal Soğurma ve Doğrusal Olmayan Soğurma	6
2.2.1 Doğrusal soğurma	6
2.2.2 Doğrusal olmayan soğurma.....	7
2.2.2.1 İki foton soğurması	8
2.2.2.2 Doyurulabilir soğurma	9
2.2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması	9
2.2.2.4 Uyarılmış durum soğurması.....	9
2.2.2.4.1 İki foton yardımıyla uyarılmış durum soğurması.....	10
2.3 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik	10
2.3.1 Yarıiletkenlerin doğrusal olmayan optik özellikleri	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Yöntemi	13
3.1.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken kristalinin büyütülmesi	14
3.2 Vakum Altında Isısal Buharlaştırma	15
3.2.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin hazırlanması ve büyütülmesi.....	16
3.3 Spektroskopik Elipsometre	17
3.3.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi	19

3.4 Doğrusal Soğurma Spektrometresi	19
3.4.1 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal soğurma katsayısı ve yasak enerji bant aralıklarının belirlenmesi	20
3.4.2 Yarıiletkenlerin Urbach enerji değerlerinin belirlenmesi.....	21
3.5 Z-Tarama Tekniği.....	22
3.5.1 Açık yarık Z-tarama tekniği	23
3.5.2 Açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş	27
3.5.3 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurmalarının belirlenmesi.....	28
3.5.4 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerlerinin bulunması	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) Yarıiletken İnce Filmleri.....	30
4.1.1 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi	30
4.1.2 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal soğurma spektrumları.....	31
4.1.3 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları.....	32
4.1.4 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin Urbach enerjileri	34
4.1.5 TiGaS_2 ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filminin XRD sonucu	35
4.1.6 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma özellikleri.....	36
4.1.7 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ince filmlerinin optik geçirgenlik özellikleri.....	37
4.1.8 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ yarıiletken ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerleri	39
5. SONUÇ	41
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER DİZİNİ

χ	Elektriksel alınganlık
$\chi(3)$	Üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlık
E_g	Yasak enerji bant aralığı
E_U	Urbach enerjisi
N	Sistemdeki molekül sayısı
ΔN	Serbest taşıyıcı yoğunluğu
α_0	Doğrusal soğurma katsayısı
β	İki foton soğurma katsayısı
β_{eff}	Doğrusal olmayan soğurma katsayısı
σ	Soğurma tesir kesiti
σ_0	Serbest taşıyıcı soğurma tesir kesiti
I_{sat}	Malzemelerin doyuma ulaşma eşik şiddeti
I_0	Odaktaki şiddet
ρ	Kutuplanmadaki değişim
ω_0	Odaktaki ışın yarıçapı
z_0	Işının kırınım uzunluğu
ns	Nanosaniye
nm	Nanometre
Hz	Hertz

Kısaltmalar

XRD	X-ışını difraksiyonu (X-ray Diffraction)
Nd:YAG	Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet
UV– VIS	Morötesi – Görünür ışık (Ultraviolet-Visible)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 İletken, yarıiletken ve yalıtkanların serbest taşıyıcı yoğunluğu.....	3
Şekil 2.2 İletken, yarıiletken ve yalıtkan bant yapıları.....	4
Şekil 2.3 Yarıiletkenlerde bant yapıları (Sari 2008)	5
Şekil 2.4 Yarıiletkenlerde bant aralıkları (Sari 2008)	6
Şekil 2.5 Işığın madde içerisindeki doğrusal soğurması	7
Şekil 2.6 İki foton soğurması	8
Şekil 3.1 TlGaS ₂ ve TlGaSe ₂ yarıiletkenlerinin kristalografik yapıları.	13
Şekil 3.2 Bridgman-Stockbarger Yöntemi (Duffar 2010).....	14
Şekil 3.3 Vakum altında ısısal buharlaştırma.....	15
Şekil 3.4 Vakum altında ısısal buharlaştırma sistemi (VAKSİS)	16
Şekil 3.5 Fused silika alttaşı üzerine büyütülen TlGaS ₂ ince filmi	17
Şekil 3.6 Spektroskopik elipsometrenin şematik gösterimi	17
Şekil 3.7 Spektroskopik elipsometrenin ölçüm geometrisi.....	18
Şekil 3.8 Spektroskopik elipsometre (Woollam- M2000V)	19
Şekil 3.9 Doğrusal soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800).....	20
Şekil 3.10 Z-tarama deney düzeneği	22
Şekil 3.11 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği	23
Şekil 3.12 Quantel Brilliant Nd: YAG lazeri	23
Şekil 3.13 Stanford Research Boxcar.....	24
Şekil 3.14 Tektronix Osiloskop	25
Şekil 3.15 Aerotech motorlu kızak	25
Şekil 3.16 Doğrusal olmayan soğurma grafiği.....	26
Şekil 3.17 Doyurulabilir soğurma grafiği	27
Şekil 3.18 Normalize geçirgenlik giriş akısı grafiği	28
Şekil 4.1 TlGaS _{2x} Se _{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) ince filmlerinin doğrusal soğurma spektrumları ...	31
Şekil 4.2 TlGaS _{2x} Se _{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) ince filmlerinin (αhv) ^{1/2} foton enerjisi grafikleri...	32
Şekil 4.3 TlGaS _{2x} Se _{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) ince filmlerinin lnα'ya karşılık hv grafikleri.....	33
Şekil 4.4 TlGaS ₂ yarıiletken ince filminin XRD grafiği	35
Şekil 4.5 Silikon için; (a) amorf, (b) polikristal ve (c) tek kristal XRD grafiği.....	35
Şekil 4.6 TlGaS _{2x} Se _{2(1-x)} (x ≤ 0.5) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama grafikleri.....	36

Şekil 4.7 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($x \geq 0.5$) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama grafikleri.....	37
Şekil 4.8 TlGaS_2 ve TlGaSe_2 ince filmlerinin doğrusal olmayan optik geçirgenliği	38
Şekil 4.9 β_{eff} 'in ince filmlerdeki Se (1-x) miktarı ile değişimi	40



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin E_g değerleri	32
Çizelge 4.2 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin E_U değerleri	34
Çizelge 4.3 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerleri	39



1. GİRİŞ

Optik, ışığın temel özelliklerini, ışık hareketlerini ve ışığın diğer maddeler ile etkileşiminde ortaya çıkan olayları inceleyen fiziğin alt dallarından biridir. Doğrusal olmayan optik, ışığın malzeme ile etkileşmesi sonucu maddelerin optik özelliklerindeki kırılma, saçılma ve soğurma gibi etkilerini incelemektedir.

Optik, fotonik, optoelektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılan yarıiletken maddeler iletkenlik bakımından iletken ve yalıtkan arasında olan maddelerdir ve katıların en önemli sınıfını oluştururlar. Bunun nedeni bu maddeler normal durumda yalıtkan iken ışık, ısı, elektriksel gerilim veya manyetik etkiler uygulandığı zaman değerlik elektronlarının bir kısmı serbest hale geçerek iletken olmaktadır. Dış etkiler ortadan kalktığında ise tekrar yalıtkan hale gelirler. Periyodik tablonun VI. grubunda bulunan yarıiletkenlerden O, S, Se kalkojen grubu elementlerdir ve Ga, Ge, In vb. elementlerle yaptığı bileşiklere kalkojenit denir. Kalkojenitler çok kuvvetli çizgisel olmayan optik özellikler gösterirler (Zakery, 2007).

Yarıiletken malzemelerin büyük bir kısmı doğrusal olmayan optik özellikler göstermekte ve optik sınırlama, optik anahtarlama ve benzeri alanlardaki optik uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Yarıiletken maddelerin çizgisel olmayan optik özelliklerini incelemek için en sık kullanılan metot açık yarı z-tarama metodudur. Z-tarama metodu, şiddeti değiştirilen lazer demeti boyunca odak noktasından geçecek şekilde malzemeyi yatay bir düzlemde hareket ettirerek yapılan bir tarama yöntemidir.

Bu tez çalışmasının amacı, $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin bileşimini değiştirerek hem değişen bant aralığı enerjilerinin hem de kusur durumlarının doğrusal olmayan soğurma özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır. $\text{TlGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ yarıiletkeninde 2 indisini parantez içine dağıttığımızda bileşik $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ şeklinde olur. TlGaSe_2 , $\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$, TlGaSSe , $\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$, TlGaS_2 bileşikler, görünür bölgedeki yüksek fotosensitivite ve 0.5-14.0 μm 'lik geniş geçirgenlik aralığının onları

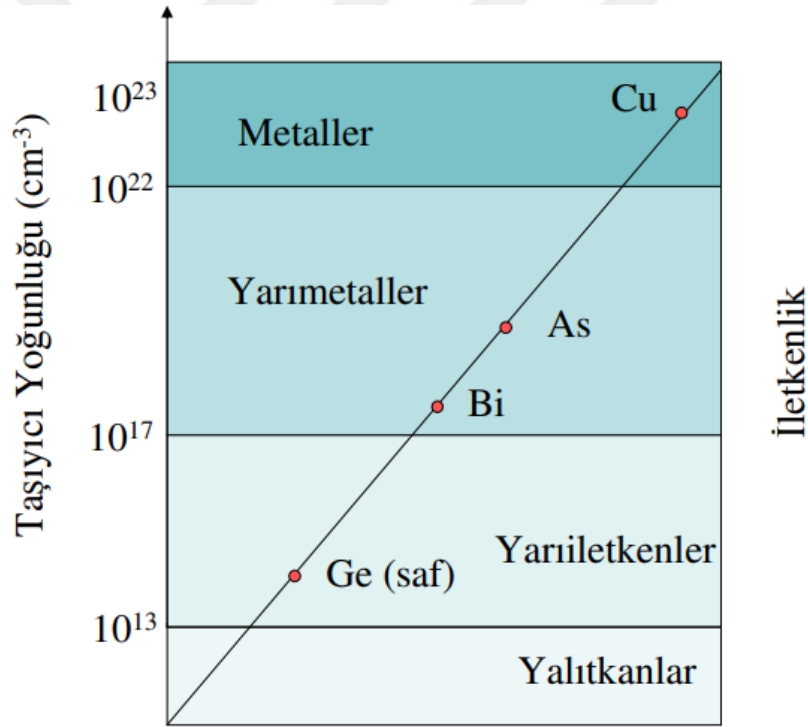
optoelektronik cihazlar için iyi adaylar haline getirmesi nedeniyle büyük bilimsel ilgi görmüşlerdir.

TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama verilerinden bulunan β_{eff} ve I_{sat} değerlerini literatürdeki diğer ince film çalışmalarıyla karşılaştırdık. Daha önceki çalışmalar, ince filmlerin kalınlığını ayarlayarak kusur durumlarının yoğunluğunu değiştirerek bu parametrelerin kontrolünü gerçekleştirmiş ve yapılan çalışmadan elde edilen β_{eff} değerleri daha büyük olarak bulunmuştur (Işık vd 2013). Bu tez çalışmasında ise, değişen Se / S oranının β_{eff} ve I_{sat} üzerindeki etkisi sabit film kalınlıkları ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, her iki parametrenin de bileşimdeki oranı değiştirilerek kontrol edilebileceğini göstermektedir. Deney sonuçlarına göre yüksek çıkan β_{eff} değerleri olan örnekler optik sınırlayıcı ve düşük çıkan I_{sat} değerleri olan örnekler doyurulabilir soğurucu malzemeler olarak teknolojik uygulamalarda kullanılmaya adaydırlar.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Yarıiletkenler

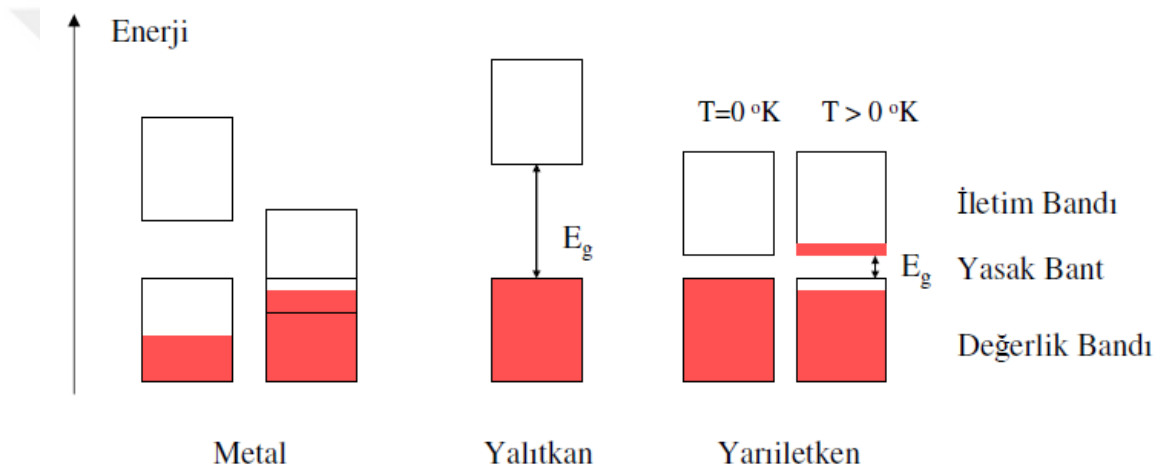
İletkenlik bakımından iletken ve yalıtkan madde arasında olan maddelere yarıiletkenler denir. Bu maddeler katıların en önemli sınıfını oluşturur. Çünkü bu maddeler normal durumda yalıtkan iken ışık, ısı, elektriksel gerilim veya manyetik etkiler uygulandığı zaman değerlik elektronlarının bir kısmı serbest hale geçerek iletken olmaktadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri ($\rho_{\text{yarıiletken}}$) $10^{-2}\Omega\text{cm}$ - $10^9\Omega\text{cm}$ arasında iken yalıtkanların özdirençleri ($\rho_{\text{yalıtkan}}$) $10^{22}\Omega\text{cm}$, iletkenlerin özdirençleri (ρ_{iletken}) ise $10^{-10}\Omega\text{cm}$ 'dir.



Şekil 2.1 İletken, yarıiletken ve yalıtkanların serbest taşıyıcı yoğunluğu

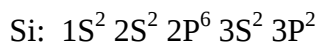
Yarıiletken maddelere uygulanan dış etkiler ortadan kalktığıında ise tekrar yalıtkan hale gelirler. Bu özelliklerinden dolayı periyodik tabloda geniş bir alanı kaplarlar ve yarıiletken tiplerine göre çeşitli uygulama alanları vardır.

Çok çeşitli yarıiletken tipleri vardır. Ga ve Se gibi aynı atomdan oluşan yarıiletkenler elektriksel yarıiletkenlerdir ve atomları birbirlerine kovalent bağıyla bağlanmıştır. İki veya daha fazla elementten oluşan bileşik yarıiletkenler ise iyonik ve kovalent bağlanmanın çeşitli kombinasyonu ile oluşurlar. Bileşik yarıiletkenlere başka bir elementin katılmasıyla oluşan üçlü veya dörtlü yarıiletkenlere alaşım yarıiletkenler denir. Alaşım yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri kendisini oluşturan yarıiletkenden farklı olur. Örnek olarak $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ve $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}$ gibi indisler alaşımı oluşturan element oranlarını gösterir ve oluşan alaşımlar Ga, S ve Se elementlerinden farklı özellikler gösterir.



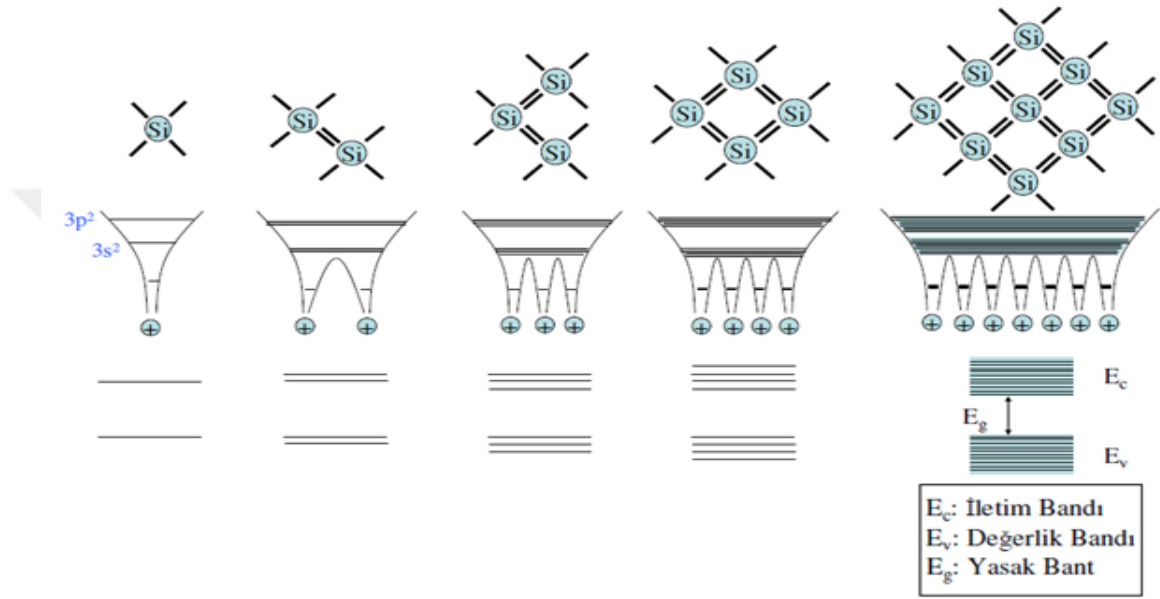
Şekil 2.2 İletken, yarıiletken ve yalıtkan bant yapıları

Enerji bantlarının tamamen boş veya tamamen dolu olduğu durumlarda elektrik alan uygulandığında bantta elektronun hareket edebileceği boş yer olmadığından dolayı yalıtkan davranışı sergilemektedir. Yarıiletkenlerin son yörüngeleri yarı dolu olduğu için elektronun hareket edebileceği boşluklar bulunmaktadır. En çok kullanılan yarıiletkenlerden silikonu ele aldığımızda elektron dağılımı;



şeklinde olur. Elektronların uyarılabildiği izinli kuantumlu enerji seviyeleri atomun etrafında veya çekirdeğinde bulunmaktadır.

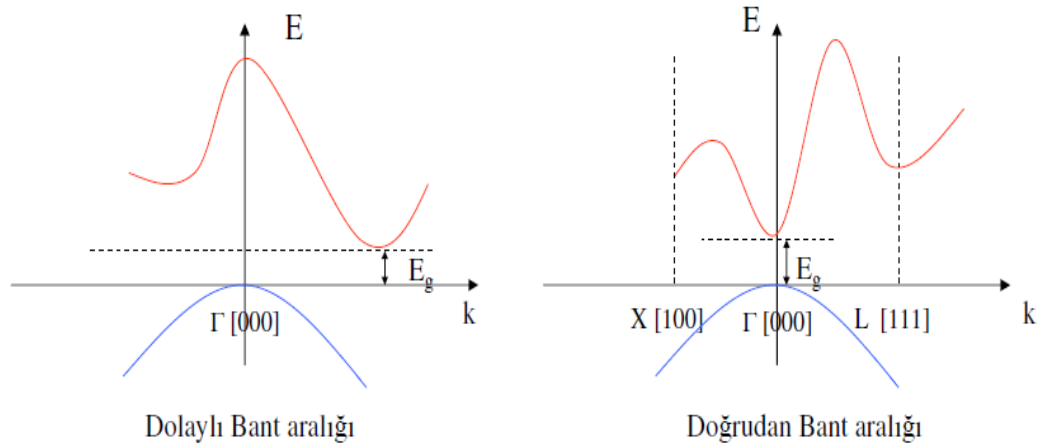
Aşağıdaki şekilde de görüldüğü üzere iki Silikon atomu yan yana geldiğinde 3. yörüngedeki yörünge enerjileri ikiye bölünür. İkiye bölünen bu yörünge enerjileri her iki atoma da aittir. İlave her Si atomu için son yörüngelerindeki enerjiler atom sayısı kadar bölünüp tüm atomlara ait olur. Eklenen atom sayısı arttıkça yörünge enerjileri Avagadro sayısı kadar yarılr ve bu kesikli enerjilerden oluşan sürekli bir bant aralığı oluşmuş olur.



Şekil 2.3 Yarıiletkenlerde bant yapıları (Sari 2008)

E_g ile gösterilen yasak enerji aralığı, yarıiletken maddelerin pek çok özelliklerini tanımlamakta kullanılmaktadır. İzinli enerji bölgeleri ise yasak enerji bandının altında kalan E_v ile gösterilen valans bandı ve yasak enerji bandının üstünde kalan ve E_c ile gösterilen iletim bandı olarak adlandırılır.

Enerji –dalga vektörü (E-k) grafiğinden enerji bantlarının şekli bize yarıiletkenler hakkında önemli bilgiler verir. Bu grafikten yola çıkarak yarıiletkenleri iki gruba ayırabiliriz. İletim bandı $k \neq 0$ 'da en düşük enerjiye sahip ise bu tür yarıiletkenler dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerdir. Eğer $k=0$ 'da valans bandı ile iletim bandı arasındaki en düşük enerjiye sahip ise bu tür yarıiletkenlere doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler denir. Dolaylı ve doğrudan bant geçişleri aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir.



Şekil 2.4 Yarıiletkenlerde bant aralıkları (Sari 2008)

2.1.1 Yarıiletkenlerde soğurma

Yarıiletken malzemelerin doğrusal olmayan alet ve aygıt yapımında elverişli olmasının nedeni; hızlı tepki süreleri ve çok büyük doğrusal olmayan soğurma yapabilmeleridir (Van Stryland vd. 1985). Yarıiletkenler doğrusal olmayan ve doyurulabilir soğurma yapabilme yeteneklerinden dolayı; Q anahtarlama, optik veri depolama, optik sınırlama gibi teknolojik ve bilimsel pek çok alanda tercih edilen malzemeler olmaktadır.

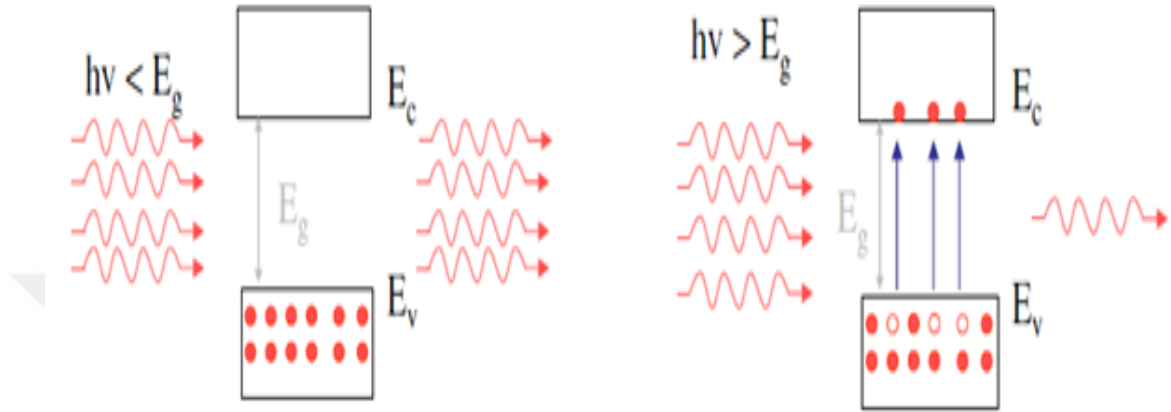
Yarıiletkenler, kullanılacak lazerin enerjisi ve bant aralığı enerjisinin rezonansa olup olmamasına bağlı olarak doyurulabilir ve doğrusal olmayan soğurma gösterirler. Kullanılan lazerin enerjisi ile yarıiletkenin bant aralığı enerjisi arasında $E_g > \hbar\omega > \frac{E_g}{2}$ ilişkisi olduğunda doğrusal olmayan soğurma gerçekleşmektedir (Vodopyanov vd. 1998).

2.2 Doğrusal Soğurma ve Doğrusal Olmayan Soğurma

2.2.1 Doğrusal soğurma

Malzemelerdeki çizgisel absorbsiyon katsayılarını bilmek bize malzemenin spesifik optik özelliklerini ve doğrusal olmayan soğurmalarını belirleyebilmemizi sağlar.

Enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığı kadar veya biraz fazla ($h\nu \geq E_g$) olan ışık demeti kalınlığı d olan bir malzeme üzerine gönderilirse yarıiletken malzemenin kristal formlarında malzemenin bir kısmı soğrulur. Çıkan ışığın şiddeti gelen ışığa göre daha küçüktür bu olaya da doğrusal soğurma denir.



Şekil 2.5 Işığın madde içerisindeki doğrusal soğurması

Şekilde gelen ışığın şiddetine I_0 , geçen ışığın şiddetine I dersek $I_0 > I$ 'dir ve bu iki parametre Lambert-Beer yasasıyla birbirine bağlanır:

$$dI = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (2.1)$$

Bu denklemde α doğrusal soğurma katsayısı, d ise ışığın geçtiği ortamın kalınlığıdır. Bu yasa bize ışığın şiddetindeki azalmanın, alınan yol ve soğurma katsayısına bağlılığını göstermektedir.

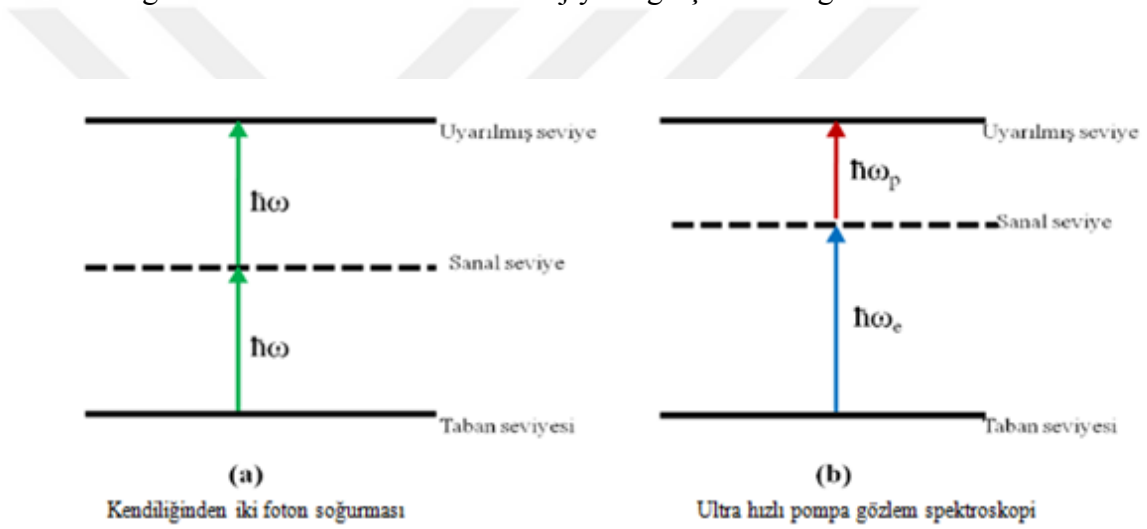
2.2.2 Doğrusal olmayan soğurma

Yüksek şiddetteki ışık ($> \text{MW/cm}^2$) bir malzeme üzerine düşürüldüğünde optik özelliklerindeki değişikliklerden olan doğrusal olmayan soğrulma gözlenir. Doğrusal olmayan soğurma ışığın şiddetiyle enerji yoğunluğuna göre değişiklikler göstermektedir. Malzemelerin büyük bir kısmında lazerin keşfi ile ikiden fazla foton soğurması, ardışık foton soğurması, uyarılmış soğurma ve yayılma üzerinde geniş

alışmalar yapılmıştır. Doğrusal soğurma artan şiddetle beraber artarken doğrusal olmayan soğurma artan şiddet ile azalır. Doğrusal olmayan soğurmaya; iki foton soğurması ve ardışık foton soğurması örnek olarak gösterilebilir.

2.2.2.1 İki foton soğurması

1931 yılında ilk defa Göppert-Mayer tarafından öne sürülen gelen ışık demeti bir ortamdan geçtiğinde iki fotonun taban seviyesinden bir üst seviyeye geçip kendiliğinden soğurulması iki foton soğurulması olarak adlandırılmıştır. İki foton soğurulması tek foton soğurulmasından farklı olarak enerjiye değil şiddete bağlıdır.



Şekil 2.6 İki foton soğurması

Şekilde görüldüğü üzere bu olayı açıklayan iki durum vardır. Her iki durumda da önce sanal seviyeye daha sonra uyarılmış seviyeye çıkılmaktadır. Şekil 2.6’da ilkinde (a) aynı frekanstaki (ω) iki fotonun ardışık soğurulmalar sonucunda taban enerji seviyesinden 2ω kadar rezonansa geçme durumu yani kendiliğinden iki foton soğurması gösterilmektedir. İkincisinde (b) ise birbirinden değişik frekansa sahip fotonların taban enerji durumundan $\omega_e + \omega_p$ rezonansa, iki foton soğurması sonucu geçişi yani pompa-gözlem iki foton soğurması gösterilmektedir. Bu gösterimde ω_e ile gösterilen uyarma (excite) ışını, ω_p ise gözlem (probe) ışınıdır.

2.2.2.2 Doyurulabilir soğurma

Doğrusal olmayan soğurmalarından bir tanesi olan doyurulabilir soğurmada malzemeler yüksek şiddetli ışına maruz kaldıklarında soğurma katsayıları düşmektedir. Sistem yüksek şiddetdeki ışığa maruz bırakıldığında ve taban enerji düzeyindeki tesir kesiti uyarılmış durumdaki soğurma tesir kesitinden büyük olduğunda sistemin geçirgenliği artar. Bu işleme doyurulabilir soğurma denmektedir (Sutherland vd. 2003).

Soğurma katsayısını α ;

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (2.2)$$

ifadesinde görüldüğü üzere giriş şiddeti I 'ya bağlılığı, doyuma ulaşma eşik şiddeti I_{sat} cinsinden gösterilmiştir.

2.2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması

Yarıiletkenlerdeki, yasak enerji aralığından fazla enerjisi olan fotonun soğurulmasıyla bir elektron iletim bandına geçer. Uyarılan elektron taban enerji seviyesine inebilmek için hemen fazla enerjisini ortama verir. Bundan sonra da iletim bandındaki uyarılmış bir deşikle birleşir.

Serbest taşıyıcı soğurması, yarıiletkenlerde serbest taşıyıcıların iletim bandından daha yüksek seviyelere foton destekli soğurmalar yapmasıdır.

2.2.2.4 Uyarılmış durum soğurması

Yarıiletkenlerde uyarılmanın olduğu seviye yakın enerji bantları bulunmaktadır. Elektron en alt enerji seviyesine inmeden önce foton soğurup bir üst seviyeye çıkmasına

uyarılmış durum soğurması denilmektedir. Uyarılmış durum soğurması genellikle gelen ışığın şiddeti arttırıldığında meydana gelir.

2.2.2.4.1 İki foton yardımıyla uyarılmış durum soğurması

Yarıiletkenlere ek olarak çok atomlu sistemlerde de iki foton soğurmaları fazla olduğunda iki fotona izinli olan seviyelerin dolmasıyla daha yüksek seviyelere ışınımların olmasına izin verilir. Bu durumda uyarılmış seviyenin artmasını ve sönümü veren ifadeler (Sutherland vd. 2003),

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\beta I^2}{2\hbar\Omega} - \frac{N}{\tau_1} \quad (2.3)$$

ve

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I - \beta I^2 - \sigma NI \quad (2.4)$$

şeklindedir.

Bu ifadede

- τ_1 iki foton yardımıyla uyarılan enerji düzeyinin ömrü,
- α ise doğal soğurma katsayısıdır.

2.3 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik

Optik sistemler doğrusal optik ve doğrusal olmayan optik olarak iki alana ayrılmaktadır. Doğrusal optik, aynaların, lenslerin ve diğer birçok optik sistem uygulamalarını içeren optiğin bir alt alanıdır.

Bir optik sistem doğrusal ise monokromatik ışığın giriş frekansı ve çıkış frekansı aynı olur. Süperpozisyon ilkesi de doğrusal optik sistemler için geçerlidir.

Doğrusal olmayan optik, malzemelerle lazer ışını etkileşiminin bir sonucudur. İlk lazer 1960 yılında Maiman tarafından ortaya çıkmıştır. 1961’de Frenken ve diğerleri tarafından doğrusal olmayan optiğin başlangıcı ikinci harmonik neslin keşfi olarak kabul edilir. (Boyd, 1992)

Bu alan her geçen gün büyümekte ve gelişen fotonik teknolojisinde önemli rol oynamaktadır. Doğrusal olmayan optik; sensörler, optik bilgisayarlar, ultra hızlı anahtarlar, lazer yükselticiler ve diğerleri gibi birçok optik alanda önemli rol oynamaktadır.

2.3.1 Yarıiletkenlerin doğrusal olmayan optik özellikleri

Yarıiletkenler iki foton soğurması özelliğini göstermelerinin yanında içerdikleri kusur durumlarından dolayı yasak enerji bant aralıklarında çok fazla enerji seviyeleri oluşmaktadır. İçerdikleri kusur seviyelerinden dolayı tüm doğrusal olmayan soğurma özellikleri gösterebilmektedirler. Bu özellikleri hepsini kapsayan ışığın malzeme içerisinde ilerlerken şiddetindeki değişim aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\alpha I}{1 + I/I_{sat}} - \frac{\beta I^2}{1 + I^2/I_{sat}^2} - \frac{\sigma_0 \Delta N I}{1 + I^2/I_{sat}^2} \quad (2.5)$$

Denklemde;

- β iki foton absorpsiyon katsayısı
- α tek foton absorpsiyon katsayısı
- σ_0 serbest taşıyıcı absorpsiyon tesir kesiti
- ΔN serbest taşıyıcı yoğunluğu
- I_{sat} doyurulabilir soğurma eşik şiddeti

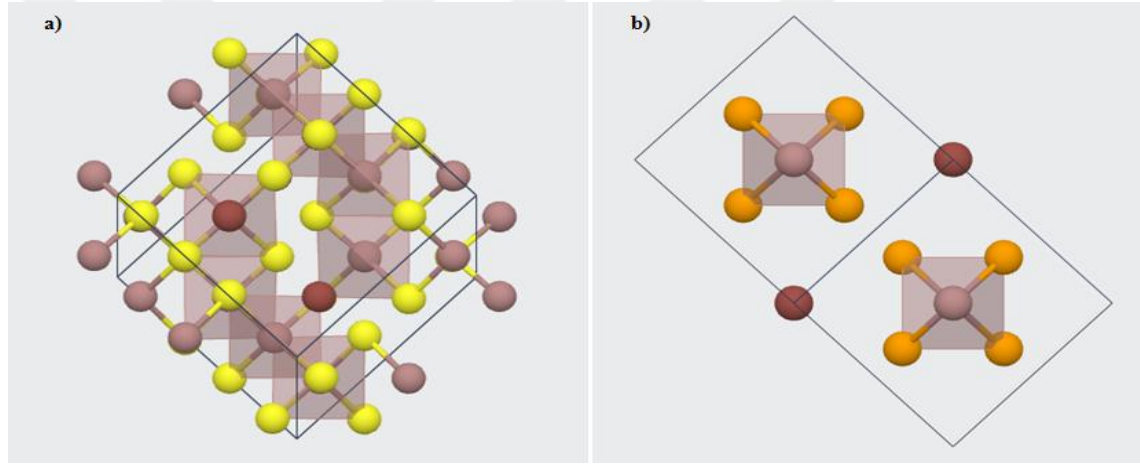
Denklem 2.5’te birinci ifade tek foton soğurması ve doyurulabilir soğurmayı, ikinci ifade iki foton soğurması ve doyurulabilir soğurmayı, üçüncü ifade serbest taşıyıcı soğurması ve doyurulabilir soğurmayı ifade eder.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

TlGaS₂ ve TlGaSe₂ kristallerinin farklı orandaki karışımlarından oluşturduğumuz TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin doğrusal olmayan optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılması gereken metotlar anlatılacaktır.

TlGaS₂ ve TlGaSe₂ kristalleri yarıiletkenler grubundadır. TlGaS₂ yarıiletken kristali monoklinik yapıya sahip, TlGaSe₂ yarıiletken kristali ise tetragonal yapıya sahiptir. Aşağıdaki şekilde TlGaS₂ ve TlGaSe₂ yarıiletkenlerinin kristalografik yapıları görülmektedir.



Şekil 3.1 TlGaS₂ ve TlGaSe₂ yarıiletkenlerinin kristalografik yapıları
a) TlGaS₂ monoklinik yapısıdır. b) TlGaSe₂ tetragonal yapısıdır.

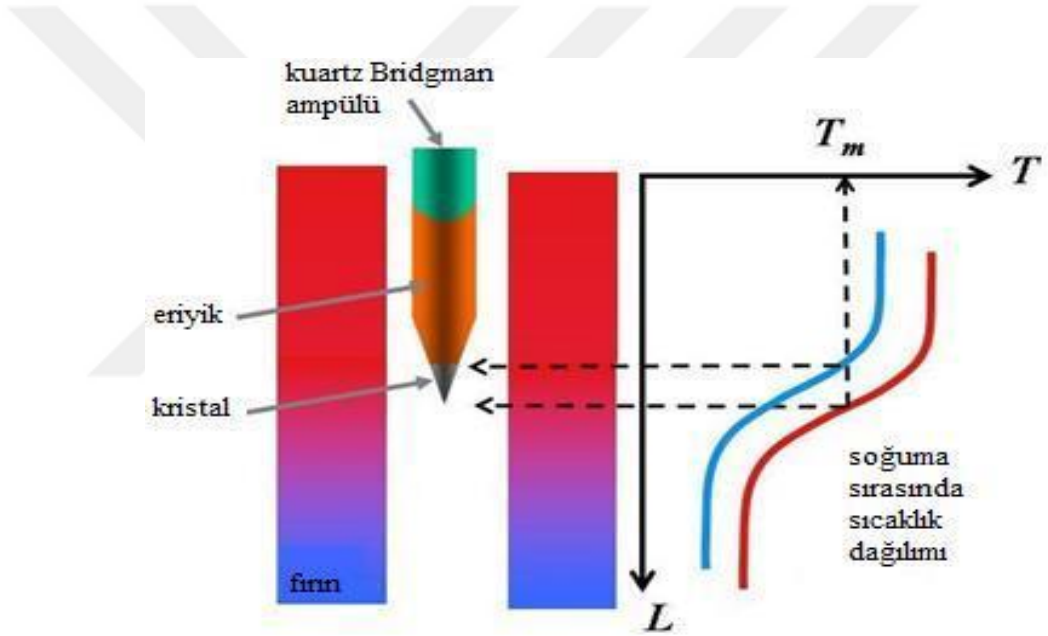
Bu tez çalışmasında Ankara Üniversitesi Optik Malzemeler Laboratuvarı'nda bulunan ısı buharlaştırma sistemi, spektroskopik elipsometri cihazı ve doğrusal soğurma spektrometresi kullanılmıştır.

3.1 Dikey Bridgman (Bridgman-Stockbarger) Yöntemi

Tek kristallerin üretiminde en çok kullanılan yöntem eriyikten kristalleştirme yöntemidir. Birkaç tane eriyikten kristalleştirme yöntemi vardır:

- Bridgman- Stockbarger Yöntemi
- Lely Yöntemi
- Czochralski Yöntemi
- Yüzer Bölge Yöntemi

Dikey Bridgman-Stockbarger yönteminde materyal şeklini de belirleyecek olan bir tüp (crucible) içerisinde tutulur. Daha sonra yüksek sıcaklığa dayanıklı bir ampul içerisine yerleştirilen materyale ısıtma ve soğutma işlemleri uygulanır. Ampul fırının sıcak bölgesinde eriyik haldedir. Ampulün alt kısmındaki bölgede soğuma başladığı zaman, sıcaklık materyalin erime sıcaklığının altına düştüğünde ise kristalleşme başlar.



Şekil 3.2 Bridgman-Stockbarger Yöntemi (Duffar 2010)

Bridgman-Stockbarger yönteminin en önemli avantajı kristaller içerisine konulduğu tüpün şeklini alacağı için, istenilen boyutta kristalin büyütülebilmesidir.

3.1.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken kristalinin büyütülmesi

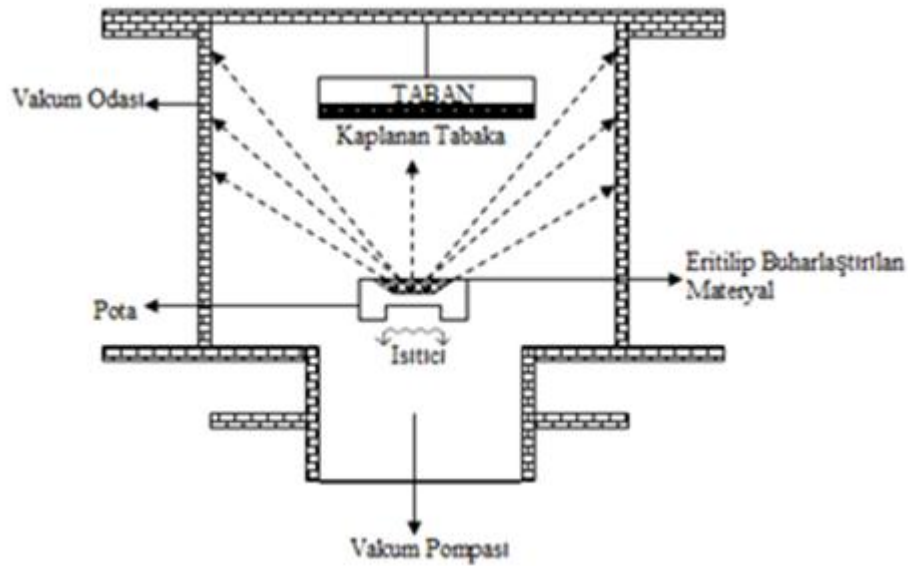
Polikristal malzeme bir ampül (10^{-5} Torr) içine konuldu ve ampul fırının sıcak bölgesine yerleştirildi. Fırının sıcak bölgesinden $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ 'lik dikey bir sıcaklık boyunca 1.0

mm/sa'lık bir hızla soğuk bölgeye hareket ettirilerek amorf kristal malzeme büyütülmüştür.

Bu tez çalışmasında vakum altında ısısal buharlaştırma yöntemi kullanılarak tek kristalden elde edilen amorf yarıiletken ince filmler incelenmiştir.

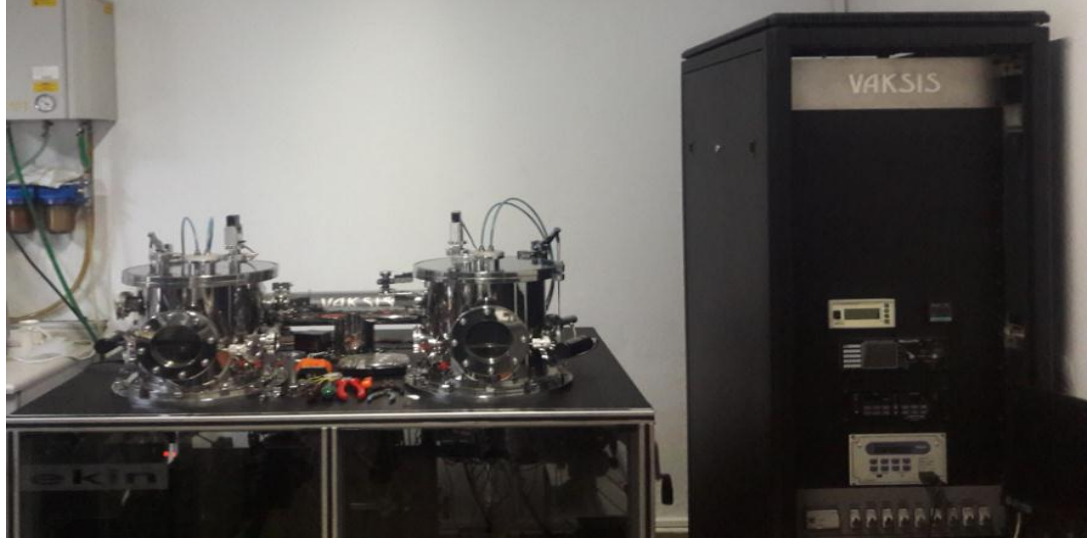
3.2 Vakum Altında Isısal Buharlaştırma

Vakum altında ısısal buharlaştırmayla ince film kaplama en çok kullanılan yöntemlerin başında gelir. Kaplama işlemi; yüksek vakumlu ortamdaki bir kaşık içinde bulunan malzemenin buharlaşma noktasına kadar ısıtılması sonucu buharlaşan tanecikler ısılarının bir kısmını alttaşa vererek tekrar katı hale gelir. Katı hale gelen tanecikler alttaş üzerine yapışır böylece alttaş istenilen malzeme ile kaplanmış olur.



Şekil 3.3 Vakum altında ısısal buharlaştırma

TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmleri Ankara Üniversitesi Optik Malzeme Araştırma Laboratuvarı'nda, Şekil 3.4'de gösterilen VAKSİS PVD-HandyTwin Çift Vakum Odalı Isısal Buharlaştırma Sistemi ile bilgisayara bağlı ve kontrollü bir şekilde istenilen hızda ve istenilen kalınlıklarda elde edilmiştir.



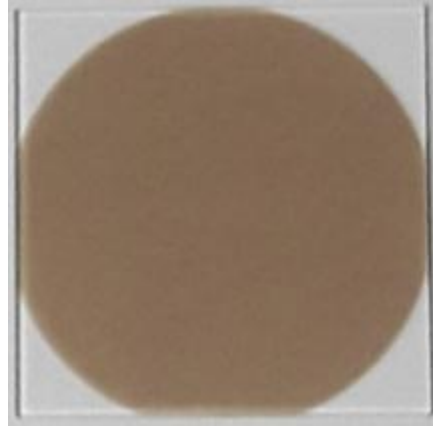
Şekil 3.4 Vakum altında ısısal buharlaştırma sistemi (VAKSİS)

3.2.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin hazırlanması ve büyütülmesi

Amorf kristalden ortalama 80nm kalınlıkta ince filmler büyütebilmek için belirlenen ağırlıklarda hassas terazide tartılan parçalar ısısal buharlaştırma sistemi VAKSİS içerisinde bulunan mobilden kaşık üzerine yerleştirilmiştir.

Kullanılacak olan silika alttaşları temizlenmek için ultrasonik banyoda ve deiyonize su içinde 2 saat süreyle bekletilip daha sonra ise azot gazı kullanılarak oksitlenme ortadan kaldırılmıştır.

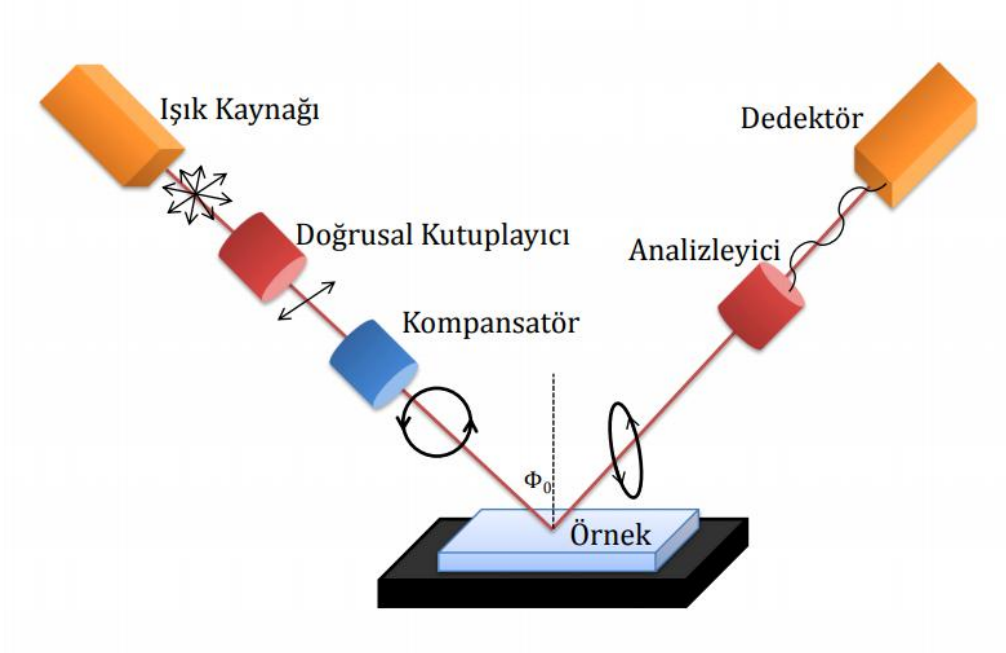
Temizlenen alttaşlar alttaş tutucuya yerleştirilip molibden kaşıktan yaklaşık 12cm yukarıya konulmuştur. Molibden kaşık üzerinden 50 amperlik akım geçirilerek ısıtıldı ve basınç 5×10^{-5} Torr'a getirildi. İnce filmlerin hepsinde yaklaşık olarak 38 amper'de kaşık kızarmaya başladı ve kristalin tamamı buharlaşınca işlem tamamlanmış oldu.



Şekil 3.5 Fused silika alttaş üzerinde büyütülen TlGaS₂ ince filmi

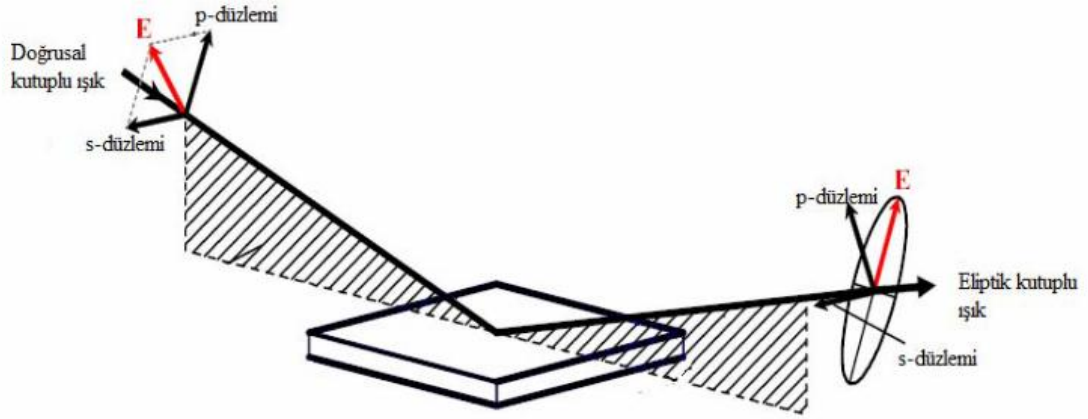
3.3 Spektroskopik Elipsometre

Elipsometre; malzemeden geçen ışığın geçerken yansıması ve kırılması sonucu kutuplanmasında oluşan değişiklikleri ölçmektedir. Elipsometre malzemenin optik sabitleri, kırılma indisi, sönüm katsayısı, kalınlık vb. özelliklerinin en hassas şekilde belirlenmesi için kullanılan bir alettir. Nanometre mertebesindeki ince filmlerin kalınlıkları bile spektroskopik elipsometre ile belirlenebilmektedir.



Şekil 3.6 Spektroskopik elipsometrenin şematik gösterimi

Işık kaynağından doğrusal kutuplayıcıya gelen kutuplanmamış ışık doğrusal kutuplanmış ışığa dönüştürülür. Oluşan ışık demetinin elektrik alanı s ve p olmak üzere iki düzlemde bileşenlerine ayrılır.



Şekil 3.7 Spektroskopik elipsometrenin ölçüm geometrisi

Örnek yüzeyinden yansıyan ışık eliptik kutuplu olduğu için ölçüm düzeneğimiz elipsometre olarak adlandırılmaktadır. Kutuplanmış yansıyan ışığın ve gelen ışığın s ve p genliklerinin birbirine oranı r_s ve r_p ile gösterilmektedir.

Kutuplanmadaki değişim ise matematiksel olarak ρ ile gösterilmektedir. Elipsometrede ölçülen ρ (ψ ve Δ) dalgaboyu ve gelme açısına bağlıdır.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (3.1)$$

Denklemden $\tan \psi$ ifadesi yansıma üzerindeki genlik oranı, Δ ile ifade edilen ise faz kaymasıdır.

3.3.1 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi

Kalınlıkların belirlenmesi için Ankara Üniversitesi Optik Malzemeler Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan spektroskopik elipsometre cihazı ile ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.8 Spektroskopik elipsometre (Woollam-M2000V)

Şekil 3.8’de gösterilen elipsometre yardımıyla ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek için 60° , 65° ve 70° olmak üzere 3 farklı açıda ışın gönderildi. Foton enerji aralığı 1.24 eV ve 3.35 eV’teki değerleri alarak amorf yarıiletken ince filmlerin kalınlıkları belirlendi.

3.4 Doğrusal Soğurma Spektrometresi

UV-VIS doğrusal soğurma spektrometresi yardımıyla 190-1100 nm dalgaboyu arasındaki soğurma spektrumunu incelemeye kullanılmıştır. Ölçümde ortamdaki gürültünün dahil olmaması için spektrumun ölçüleceği dalga boyu aralığı öncelikle

spektrometre boş iken taranır. Sonrasında kullanılan malzeme ışığa dik olacak şekilde konularak aynı dalga boyu aralığı tekrar taranır.



Şekil 3.9 Doğrusal soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800)

3.4.1 $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal soğurma katsayısı ve yasak enerji bant aralıklarının belirlenmesi

Yarıiletkenlerdeki çizgisel absorpsiyon katsayıları; amorf ve kristal yapılarda değişik şekilde belirlenmektedir. Bant aralığı enerjileri için aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte α soğurma katsayısı, A sabit, $h\nu$ foton enerjisi, E_g bant aralığı ve n ise doğrudan izin verilen veya dolaylı olarak izin verilen geçişler için sırasıyla 1/2 ve 2'dir.

Soğurma katsayısının $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ olduğu durumda denklem 3.2'deki eşitlik kullanılırken, soğurma katsayısının $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ olması durumunda ise aşağıdaki eşitlik kullanılır. (Pankove 1971, Qasrawi 2005)

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{E}{E_U} \right) \quad (3.3)$$

Eşitlikte α soğurma katsayısı, α_0 bir sabit, E gelen fotonun enerjisi ve E_U ise Urbach enerjisini ifade etmektedir.

Bant aralığının belirlenmesinde amorf yapıdaki yarıiletkenler için ilk eşitlik kullanılarak $(\alpha h\nu)^n$ 'ye karşılık $h\nu$ grafiği çizilir.

3.4.2 Yarıiletkenlerin Urbach enerji değerlerinin belirlenmesi

Yarıiletkenlerde soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisi $h\nu$ 'ye bağlıdır. Bant kenarına yakın bölgelerde fotonun enerjisi ile soğurma katsayısı arasındaki ilişki Urbach kuralı ile tanımlanmaktadır.

Denklem (3.3)'de eşitliğin her iki tarafının da $\ln$ 'i alınarak tekrar düzenlendiğinde;

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 \left(\frac{h\nu}{E_U} \right) \quad (3.4)$$

$\ln \alpha$ ve $h\nu$ arasındaki doğrusal ilişkiyi ifade eden denklem elde edilir. Eşitlikte verilen $\ln \alpha$ 'ya karşılık $h\nu$ grafiğindeki doğrunun eğiminin tersi bize Urbach enerjisini verir. Urbach enerjileri incelenerek ince filmlerin kusur yoğunlukları birbirleri ile karşılaştırılabilir.

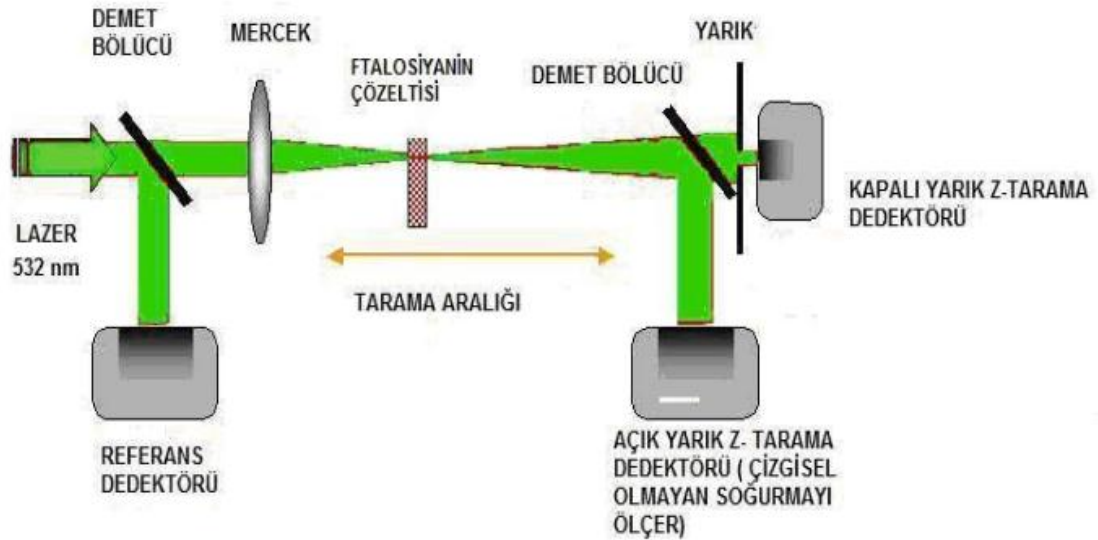
3.5 Z-Tarama Tekniği

Sheik- Bahae tarafından 1989 yılında geliştirilen ve malzemelerin üçüncü dereceden optik alınganlıklarını (χ^3) bulmaya yarayan tekniğe Z-tarama tekniği denir. Malzemelerin üçüncü dereceden optik alınganlıklarının gerçek kısmı doğrusal olmayan kırılma ve sanal kısmı doğrusal olmayan soğurmada oluşan kompleks bir ifadedir.

$$\chi^3 = \chi_R^3 + i\chi_{im}^3 \quad (3.5)$$

Doğrusal olmayan değışikliklerle birlikte soğurmadaki değışiklikleri de belirlemede sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni öncelikle tekniğin basit olması ve kolay yorumlanabilmesidir. Açık yarık ve kapalı yarık olmak üzere 2 çeşit Z-tarama tekniği vardır.

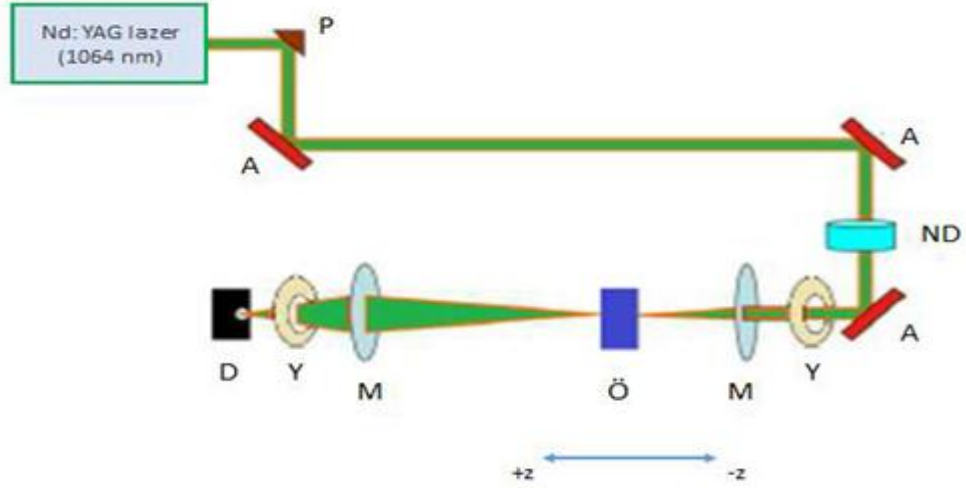
Kapalı yarık z-tarama tekniğinde, örnek malzeme odak noktasından geçecek şekilde eksen boyunca hareket ettirilmektedir. Örnekten geçen lazer demeti bir yarıktan geçirilerek detektöre gelen sinyal ölçülmektedir. Bu tez çalışmasında kapalı yarık Z-tarama tekniği kullanılmamıştır.



Şekil 3.10 Z-tarama deney düzeneği

3.5.1 Açık yarık Z-tarama tekniği

Kapalı yarık tekniğinden farklı olarak açık yarıktaki dedektörün önünde yarık yerine mercek yerleştirilir ve ışığın tümünün mercekte toplanması sağlanır.

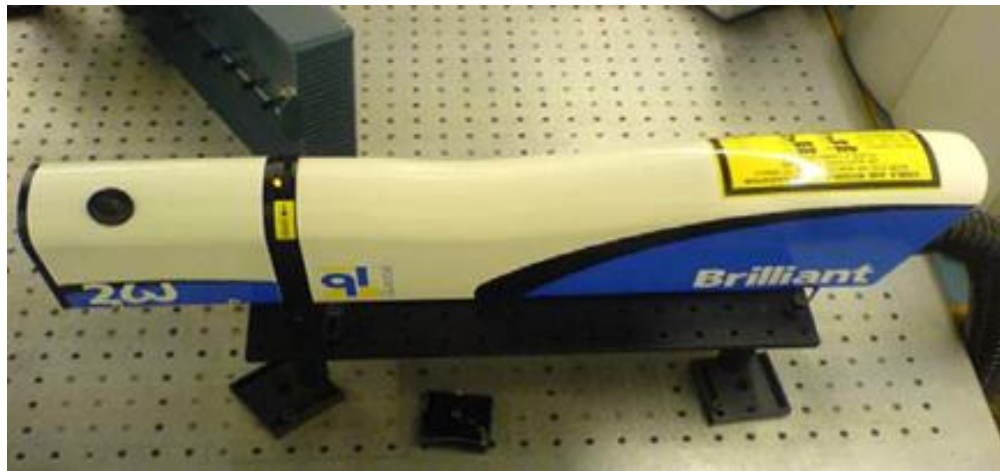


P: prizma, A: ayna ND: döner optik yoğunluk filtresi, Y: yarık, M: ince kenarlı mercek, D: dedektör

Şekil 3.11 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği

Açık yarık Z-tarama deney düzeneğinde kullanılan ekipmanlar;

Lazer sistemi: Bu deneylerde kullanılan (Nd:YAG) lazeri; 10 Hz frekansa, 4 ns atma süresine ve 1064 nm dalga boyuna (1.16 eV) sahiptir.



Şekil 3.12 Quantel Brilliant Nd: YAG lazeri

Mercek: Kullanılan farklı odak uzaklıklarına sahip mercekler gelen ışığın açık yarık z-tarama dedektörüne odaklanmasını sağlar.

ND filtre: Thorlabs firmasının emici ve değişken yansıtıcı nötr yoğunluklu filtre kiti kullanılarak istenilen ışık şiddeti elde edilmiştir.

Prizma: İncelenen malzeme ve düzenepteki optik elemanları yüksek ışık şiddetinden korumak için gelen ışığın yüzde 10'unu yansıtan prizmalar kullanılmaktadır.

Ayna: Gelen ışığa yön vermek için özel olarak kaplanan aynalar 532-1064 nm dalgaboylarında kullanılabilir.

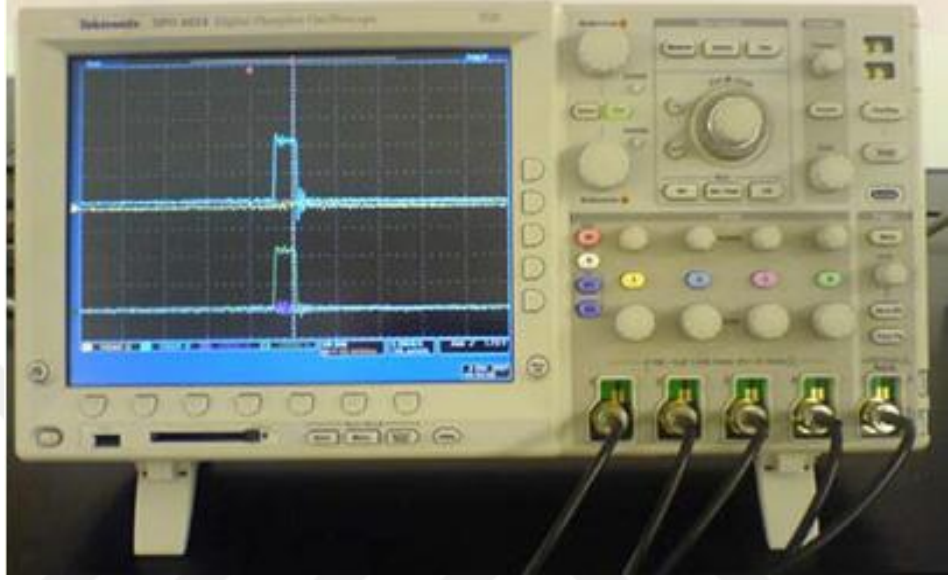
BOXCAR: Ortalama alıcı sistemin Z-tarama deneylerindeki işlevi dedektörden gelen analog sinyallerin ortalamasını alıp sinyaldeki gürültüyü azaltarak dijital hale getirip bilgisayar ortamına aktaran bir cihazdır.



Şekil 3.13 Stanford Research Boxcar

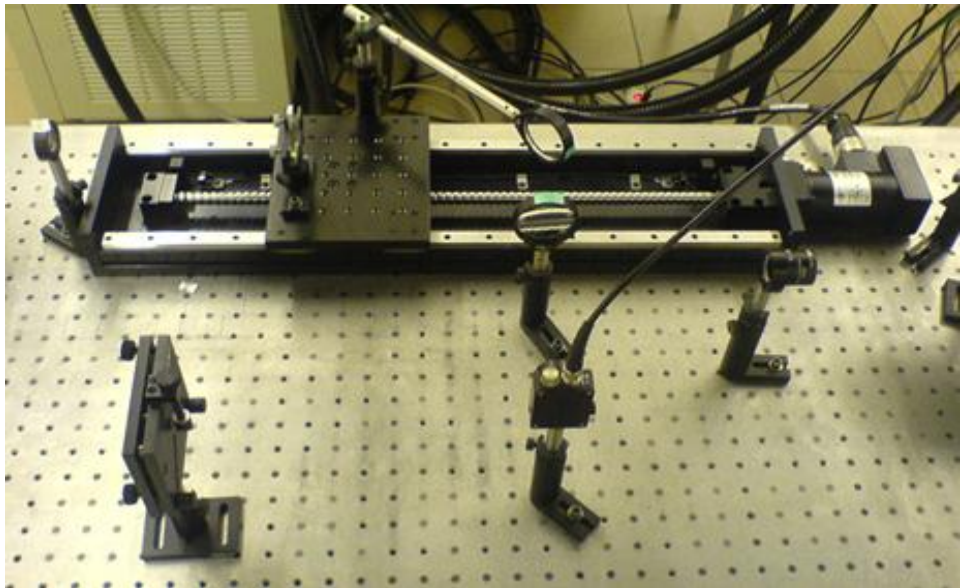
Osiloskop: Dedektöre gelen sinyaller Tetronix DPO-4104 marka osiloskop kullanılarak gözlemlenmiştir. Osiloskop sayesinde gelen sinyalin boxcar'da oluşan kapı sinyali ile

aynı fazda olup olmadığını kontrol edebiliriz. Osiloskop sayesinde dedektörlerin doyuma ulaşp ulaşmadığı da gözleyebiliriz. Eğer gözlediğimiz sinyal doyuma ulaşmışsa dedektörlerin önüne soğurucu filtreler yerleştirilip aynı fazda olmalarını sağlayabiliriz.



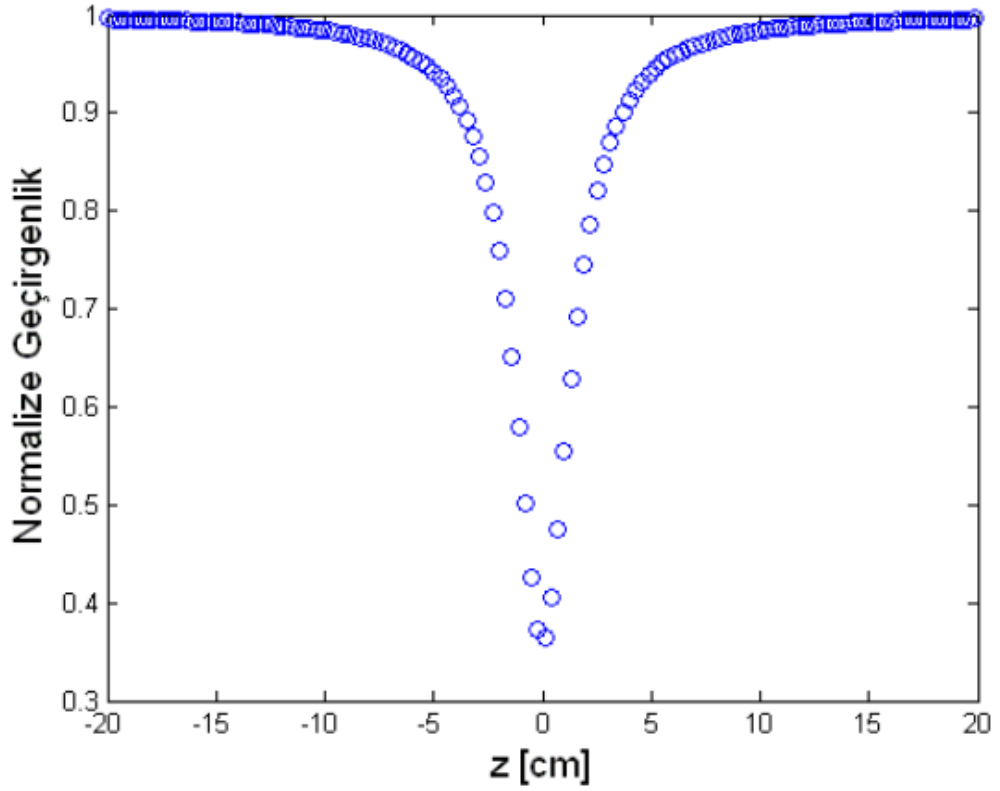
Şekil 3.14 Tektronix Osiloskop

Motorlu kızak: İncelenecek olan örnek Aerotec marka kızak üzerine konularak yatay eksenle $1\mu\text{m}$ adımlarla hareket ettirilmesi sağlanır.



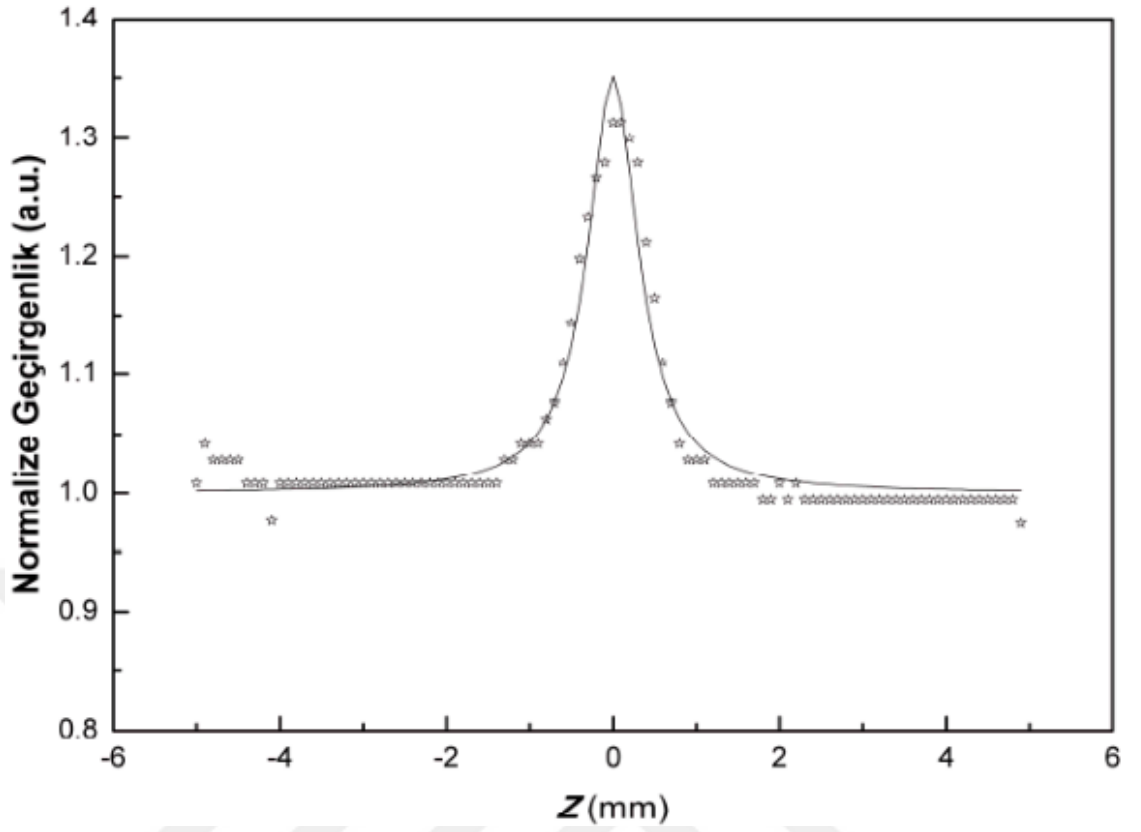
Şekil 3.15 Aerotech motorlu kızak

Açık yarıklı Z-tarama deneyinde malzeme merceğin önünden başlanarak odak etrafında hareket ettirilir ve böylece farklı şiddetlere maruz kalmış olur. Malzemenin odağı yaklaştırılıp, odakta geçirilerek oradan uzaklaşması ile dedektördeki enerji oranında iki farklı durum oluşur. Birincisi malzeme odak noktasına yaklaştığında şiddet arttığı için doğrusal soğurmalarla ek olarak doğrusal olmayan soğurmalar meydana gelir. Yani odak noktasında şiddet maksimum olduğu için soğurma minimum olacaktır. Dedektörde ölçülen enerji değerlerinden en yüksekine 1'e normalize edilince Şekil 3.16'da görüldüğü üzere normalize geçirgenliğin konuma bağlı olduğu grafik elde edilir.



Şekil 3.16 Doğrusal olmayan soğurma grafiği

İkinci olarak odak geçildikten sonra dedektöre gelen enerji yine azalmaya başlar. Tekrar doğrusal bölgeye geçilmiş olur. Alınan veriler 1'e normalize edildiğinde ise aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere doyurulabilir soğurma grafiğine ulaşılmış olur.



Şekil 3.17 Doyurulabilir soğurma grafiği

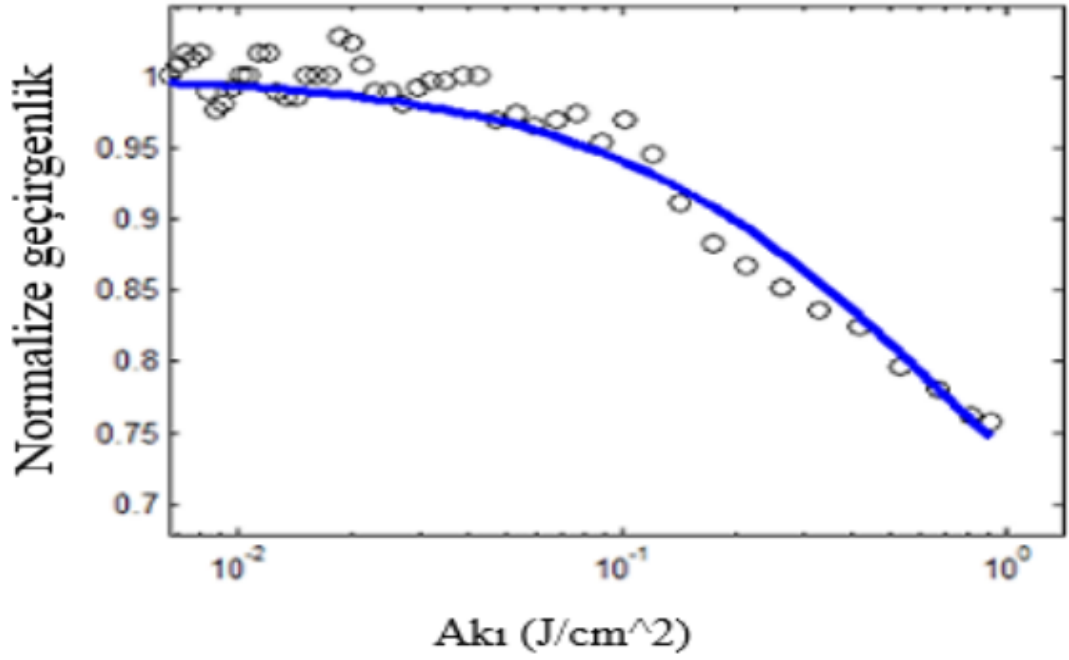
3.5.2 Açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş

Malzemelerin optik sınırlama özellikleri iki şekilde belirlenebilir. Birincisi optik sınırlama deneyi yapmak, ikincisi ise deney yapmadan açık yarık Z-tarama grafiğini kullanarak optik sınırlama grafiğini elde etmektir.

Bu tez çalışmasında açık yarık Z- tarama verilerini kullanarak daha duyarlı bir şekilde malzemenin optik sınırlayıcı özelliği bulunmuştur. Optik sınırlama özelliğini bulmak için aşağıdaki denklem de kullanılmaktadır:

$$\omega_z = \omega_0 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

Denklem 3.6 kullanılarak her nokta için enerji yoğunluğuna geçilmektedir.



Şekil 3.18 Normalize geçirgenlik giriş akısı grafiği

3.5.3 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurmalarının belirlenmesi

Yapılan deneylerde kristalin çizgisel olmayan absorpsiyon özelliğini belirlemek için Nd-YAG lazeri kullanılmıştır. Mercek kullanılarak da ışığın malzeme üzerine odaklanması sağlanmıştır.

Deneylerde ince filmlerin farklı şiddette doğrusal olmayan soğurmalarındaki değişim incelenmektedir.

3.5.4 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerlerinin bulunması

Amorf yarıiletken ince filmlerde kusurlar ve safsızlıktan kaynaklı olarak pek çok seviye bulunmaktadır. Çizgisel olmayan absorpsiyona, iki foton absorpsiyonun yanı sıra tek foton absorpsiyonun ve serbest taşıyıcı absorpsiyonunun katkısı vardır.

Eğer malzemelerdeki serbest taşıyıcıların uyarılmış durumda kaldıkları süreler, kullanılan lazerlerin atma sürelerinden daha fazla ise serbest taşıyıcı yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir.(Kamaraju vd. 2007)

$$\Delta N = \frac{\alpha \tau_0}{\hbar \omega_0} I \quad (3.7)$$

Bu durumda denklem:

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\alpha I}{1 + I/I_{sat}} - \frac{\beta_{eff} I^2}{1 + I^2/I_{sat}^2} = f(I) \quad (3.8)$$

ile verilir.

Yukarıdaki denklemdeki β_{eff} terimi, etkin doğrusal olmayan soğurma katsayısıdır ve hem serbest taşıyıcı soğurması hem de iki foton soğurmasının katkısını içerir. Denklem'deki serbest taşıyıcı soğurması terimi ihmal edilmiştir. Etkin doğrusal olmayan soğurma katsayısı ise;

$$\beta_{eff} = \beta + \frac{\sigma_0 \alpha \tau_0}{\hbar \omega_0} \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında ısı buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiş olan $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) amorf yarıiletken ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerleri bulundu. Yasak enerji aralıkları ve doğrusal soğurma spektrumları gibi ölçüm sonuçlarına yer verilmektedir. Bunun yanında ince film yapılarının belirlenebilmesi için de XRD ölçümleri yapılmıştır.

4.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) Yarıiletken İnce Filmleri

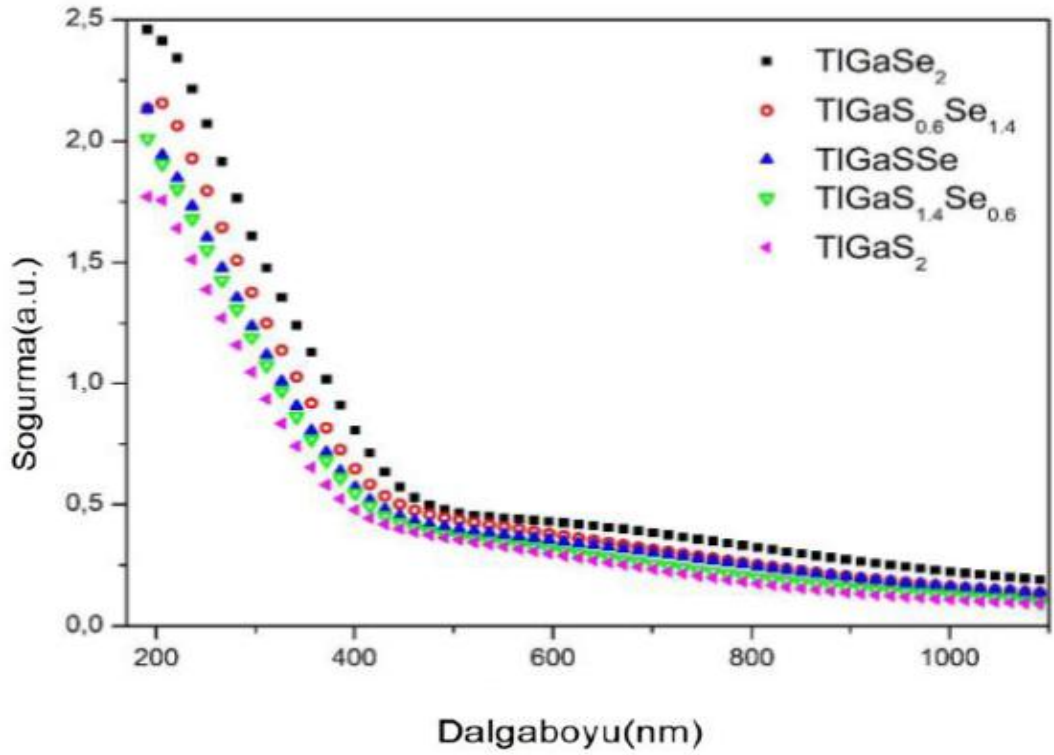
4.1.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi

Şekil 3.7’de gösterilen spektroskopik elipsometre yardımıyla amorf yarıiletken ince filmlerin kalınlıklarını belirlemek için 60° , 65° ve 70° olmak üzere 3 farklı açıda ışın gönderildi. Foton enerji aralığı 1.24 eV ve 3.35 eV arasındaki değerleri alarak amorf yarıiletken ince filmlerin kalınlıkları belirlendi.

Spektroskopik elipsometre yardımıyla amorf yapıdaki ince filmlerin kalınlık ölçümleri yapıldı ve ince filmlerin kalınlıkları 80 nm olarak belirlendi.

4.1.2 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal soğurma spektrumları

Doğrusal soğurma spektrometresi yardımıyla ince filmlerinin doğrusal soğurma spektrumları 190-1100 nm dalgaboyu arasındaki soğurma spektrumunu incelenmiştir. Ölçümde ortamdaki gürültünün dahil olmaması için spektrumun ölçüleceği dalga boyu aralığı öncelikle spektrometre boş iken taranır. Sonrasında kullanılan malzeme ışığa dik olacak şekilde konularak aynı dalga boyu aralığı tekrar taranır. Elde edilen veriler ile çizilen grafik Şekil 4.1’deki grafikte görülmektedir.



Şekil 4.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerin doğrusal soğurma spektrumları

Artan Se miktarı ile, amorf yarıiletken ince filmlerin soğurma kenarlarının daha büyük dalga boyuna doğru kayma eğiliminde olduğu ve bu da bant aralığı enerjisinde bir azalmayı işaret ettiği görülebilir.

S/Se oranının artmasıyla soğurma kenarının genişlediği gözlenmektedir. Amorf yarıiletkenlerde düzensizliğin kusur durumlarına yol açtığı bilinmektedir. S oranının artmasıyla soğurma kenarının genişlemesi kusur durumlarındaki artışı göstermektedir.

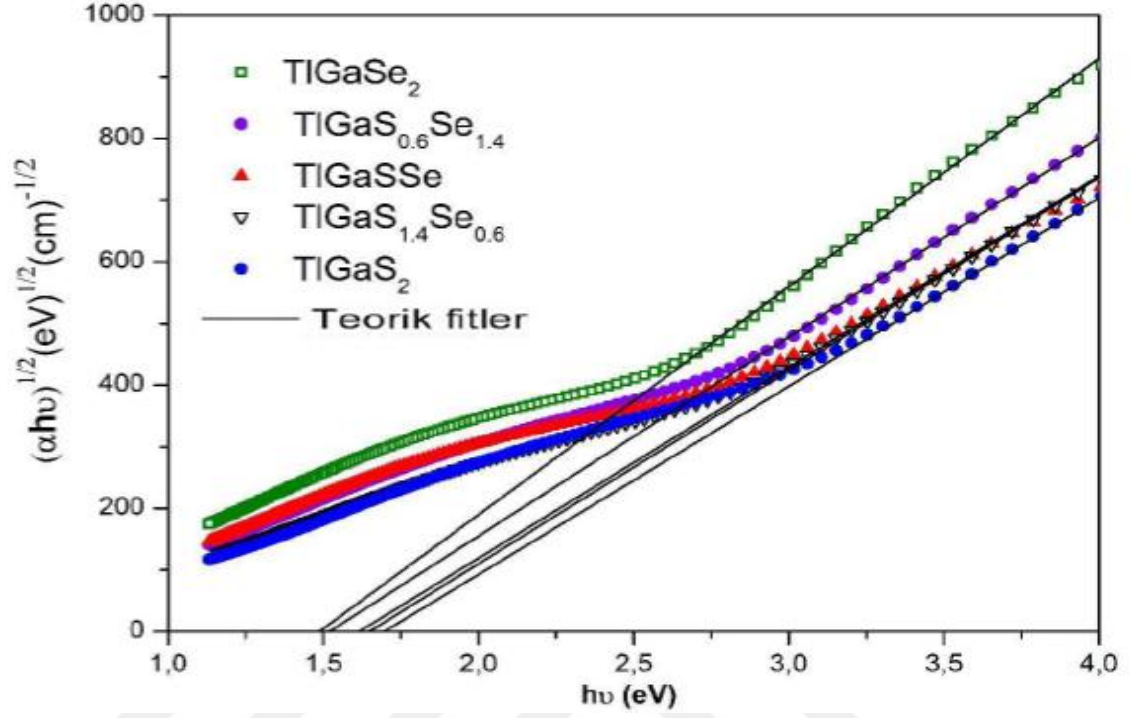
4.1.3 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin yasak enerji bant aralıkları

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken filmlerin yasak enerji bant aralığını tayin etmek için ;

- α absorpsiyon katsayısı,
- $h\nu$ gelen fotonun enerjisi,

ifadeleri kullanılarak Şekil 4.2'deki grafik çizilir.

UV-VIS spektrumundan alınan verilerle, Denklem 3.2'deki formülde dolaylı bant geçişleri için $n=2$ alınarak çizilen grafiklerden bant aralıkları hesaplanmıştır.



Şekil 4.2 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) filmlerinin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ foton enerjisi grafikleri

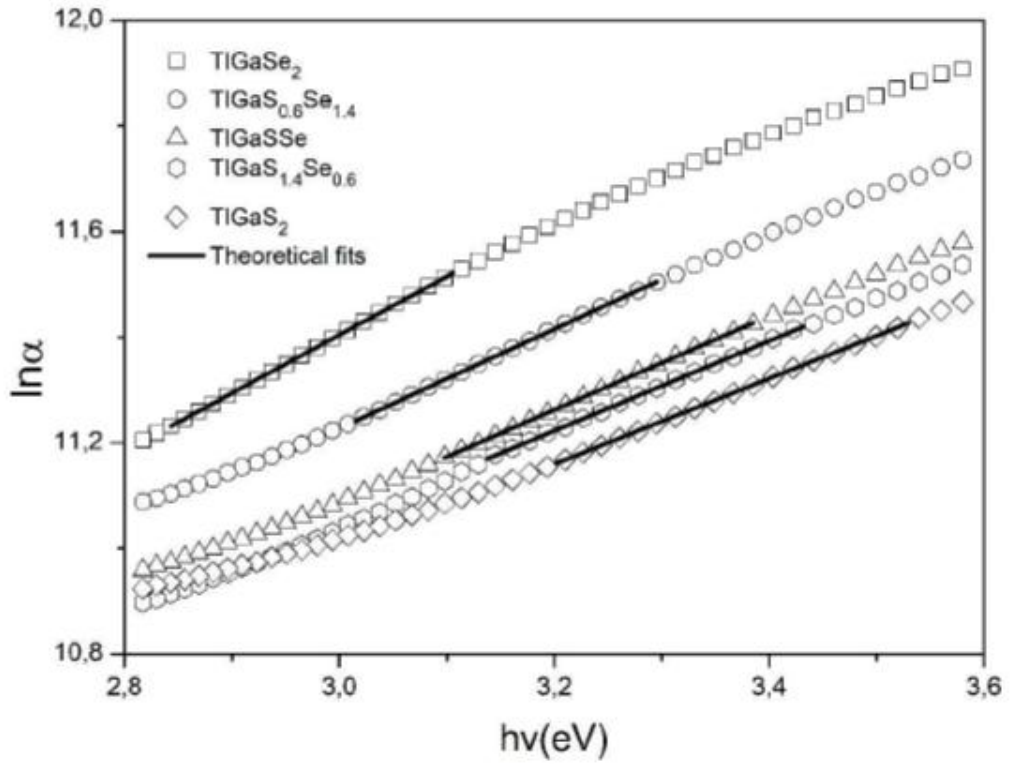
Çizelge 4.1 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin E_g değerleri

Malzeme	Kalınlık (nm)	E_g (eV)
TlGaSe_2	80	1.48
$\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$		1.53
TlGaSSe		1.61
$\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$		1.64
TlGaS_2		1.72

Bant aralıklarını TlGaSe_2 , $\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$, TlGaSSe , $\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ ve TlGaS_2 amorf yarıiletken ince filmleri için yazdığımızda 1.48, 1.53, 1.61, 1.64 ve 1.72 eV olarak hesaplanmıştır. Artan S ve azalan Se miktarı ile yasak enerji bant aralıklarında artış olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.4 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin Urbach enerjileri

Şekil 4.1'den aldığımız veriler ile Denklem 3.4 kullanılarak $\ln\alpha$ 'ya karşılık $h\nu$ grafiği çizilmiştir. Grafiklerde doğrusal bölgede çizilen doğruların eğimlerinin tersi alınarak Urbach enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 4.3 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin $\ln\alpha$ 'ya karşılık $h\nu$ grafikleri

Şekil 4.3'teki grafik kullanılarak Urbach enerjileri bulunmuştur. Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere TlGaSe_2 , $\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$, TlGaSSe , $\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$, TlGaS_2 amorf yarıiletken ince filmleri için sırasıyla 0.91, 1.03, 1.06, 1.18 ve 1.24 eV olarak hesaplanmıştır.

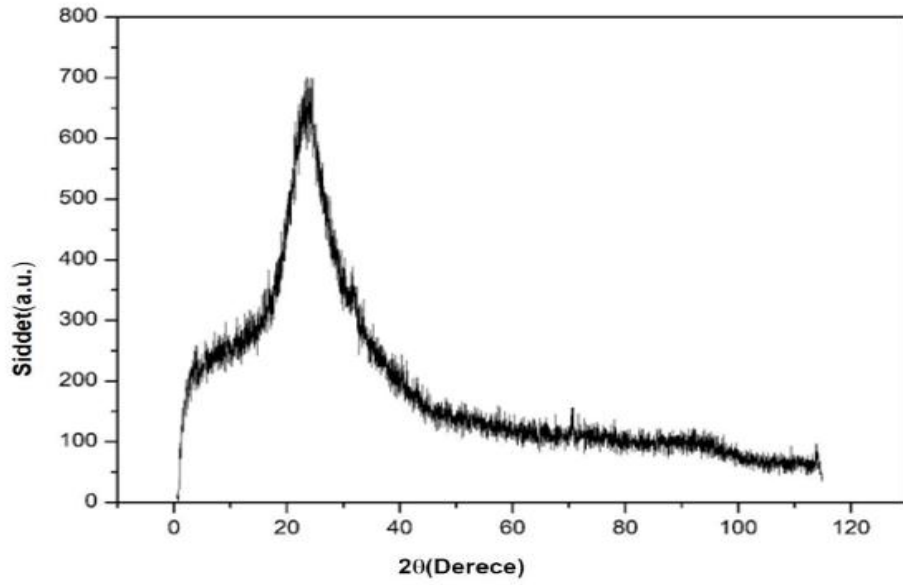
Çizelge 4.2 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin E_U değerleri

Malzeme	Kalınlık (nm)	$E_U(\text{eV})$
TlGaSe_2	80	0.91
$\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$		1.03
TlGaSSe		1.06
$\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$		1.18
TlGaS_2		1.24

Bu sonuçlarda da aynı şekilde artan S ve azalan Se miktarı ile Urbach enerjileri değerlerinin arttığı görülmektedir. S miktarının artmasıyla filmlerdeki kusur seviyelerinin arttığı bu yüzden de Urbach enerjilerinin 0.91 eV'dan 1.24 eV'a yükseldiği belirlenmiştir.

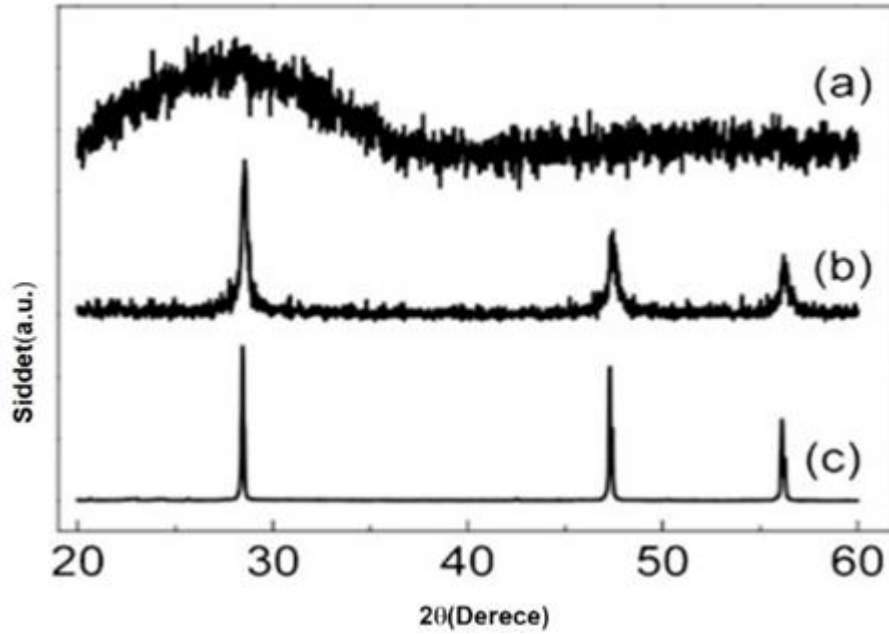
4.1.5 TlGaS_2 yarıiletken ince filminin XRD sonucu

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletkenlerinin XRD yapılarını tayin etmek için 0.179 nm dalga boyuna sahip radyasyon kaynağı CuK_α kullanılarak $2\theta = 0^\circ$ - 115° aralığında tüm ince filmler için ölçümler yapıldı. Bulduğumuz sonuçlar bize araştırdığımız bütün ince filmlerin amorf yapıda olduğu göstermiş oldu. Şekil 4.4'de 80 nm kalınlıktaki TlGaS_2 amorf ince filminin XRD grafiği verilmektedir.



Şekil 4.4 TlGaS₂ yarıiletken ince filminin XRD grafiği

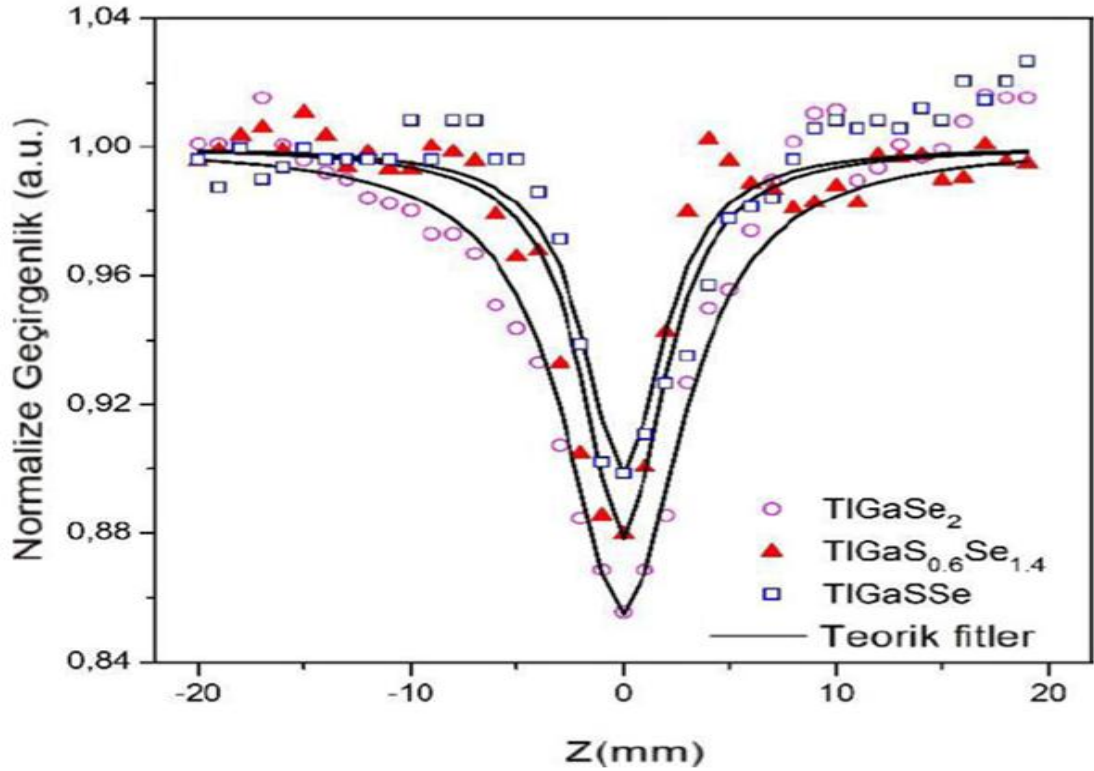
İnce filmlerin XRD ölçümlerinin hiçbirinde şekil 4.5'teki grafikte görüldüğü üzere tek kristal yapıyı gösteren keskin zirveler veya polikristal yapıyı gösteren daha geniş zirveler gözlenmemiştir. Sürekli bir XRD modeli ve soğurma kenarlarının keskin olmaması bize elde edilen ince filmlerin amorf yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.5 Silikon için; (a) amorf, (b) polikristal ve (c) tek kristal XRD grafiği

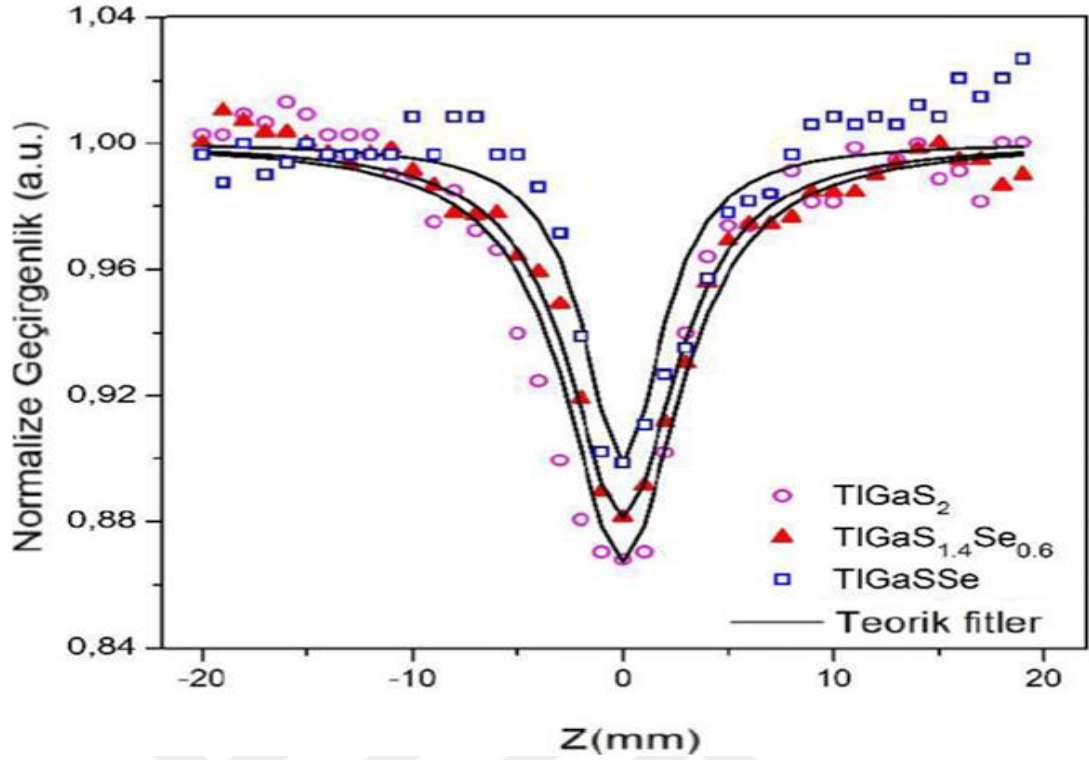
4.1.6 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma özellikleri

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin nanosaniye lazerle yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri sonucunda bulunan veriler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki grafiklerde görülmektedir.



Şekil 4.6 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($x \leq 0.5$) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama grafikleri

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin açık yarık Z-tarama grafiklerini incelediğimizde yaptığımız deneylerde iki farklı davranış gözlemlenmektedir. ($x \leq 0.5$) için artan Se miktarı ile normalize geçirgenlik azalırken, doğrusal olmayan soğurma artmaktadır. Bu davranışın nedeni Se oranı arttıkça bant aralığındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.



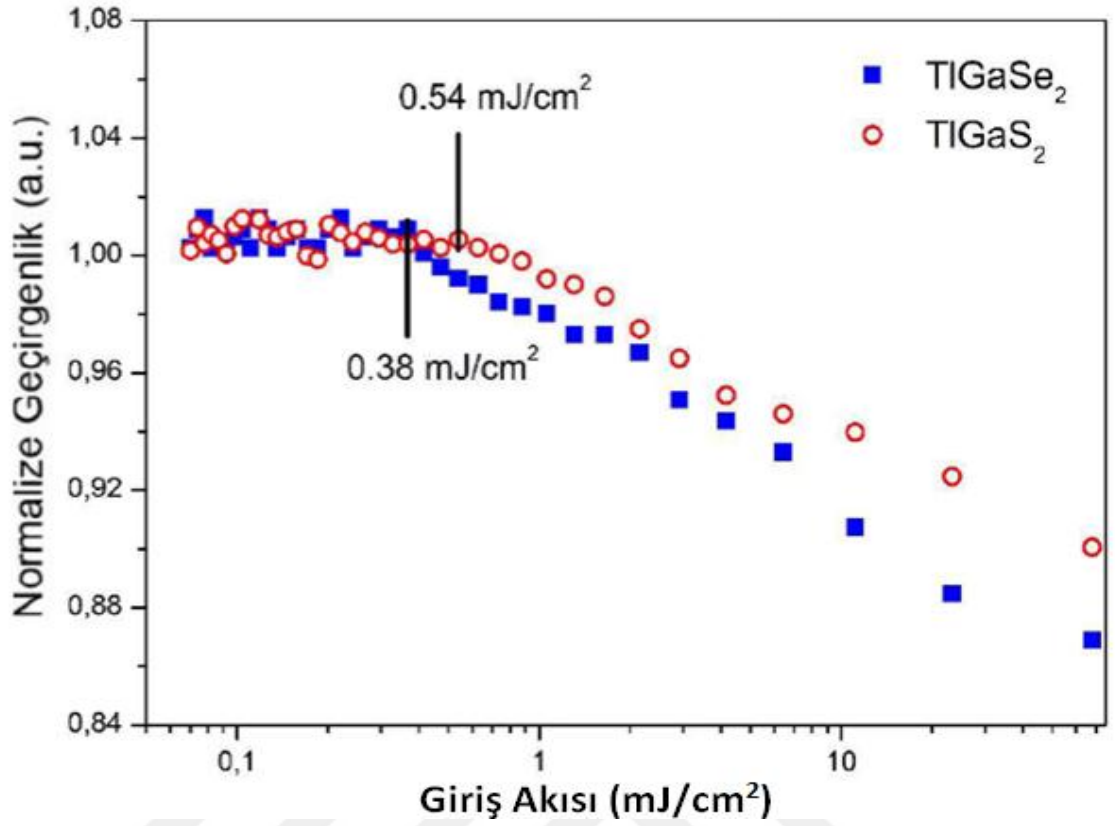
Şekil 4.7 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($x \geq 0.5$) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama grafikleri

Görüldüğü üzere ($x \geq 0.5$) olduğunda ise artan S miktarı ile normalize geçirgenlik azalmakta ve doğrusal olmayan soğurma artmaktadır. Bunun nedeni $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinde ($x \geq 0.5$) olduğunda S miktarının artması ile kusur seviyelerinin ve Urbach enerjilerinin artmasıdır.

4.1.7 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin optik geçirgenlik özellikleri

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinde S miktarı ile artan bant aralığı enerjilerine ek olarak Z-tarama verilerinde de doğrusal olmayan soğurmada artış gözlenmiştir. Bu nedenden dolayı $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin optik sınırlayıcı özellikleri de incelenmiştir.

Açık yarık Z-tarama deneyinden bulduğumuz veriler ile TlGaS_2 ve TlGaSe_2 yarıiletken ince filmlerinin giriş akısına bağlı optik geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.8 TlGaS₂ ve TlGaSe₂ ince filmlerinin doğrusal olmayan optik geçirgenliği

Geçirgenliğin düşmeye başladığı optik geçirgenlik eşik değerleri şekil 4.8’de görüldüğü üzere; TlGaS₂ ve TlGaSe₂ için sırasıyla 0.54 mJ/cm² ve 0.38 mJ/cm² olarak bulunmuştur.

Düşük giriş akısı değerlerinde normalize geçirgenlik sabitken, giriş akısı değeri yükseldiğinde doğrusal olmayan soğurmanın artması nedeniyle normalize geçirgenlik düşmeye ve malzeme iletilen ışığı sınırlamaya başlamıştır.

TlGaSe₂ amorf yarıiletken ince filmi daha düşük sınırlayıcı bir eşik değerine sahipken TlGaS₂ ise daha büyük bir bant aralığına ve optik geçirgenliğe sahiptir.

4.1.8 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerleri

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinin Z-tarama verilerinden hesaplanan S/Se oranına bağlı β_{eff} ve I_{sat} değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.3 $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin β_{eff} ve I_{sat} değerleri

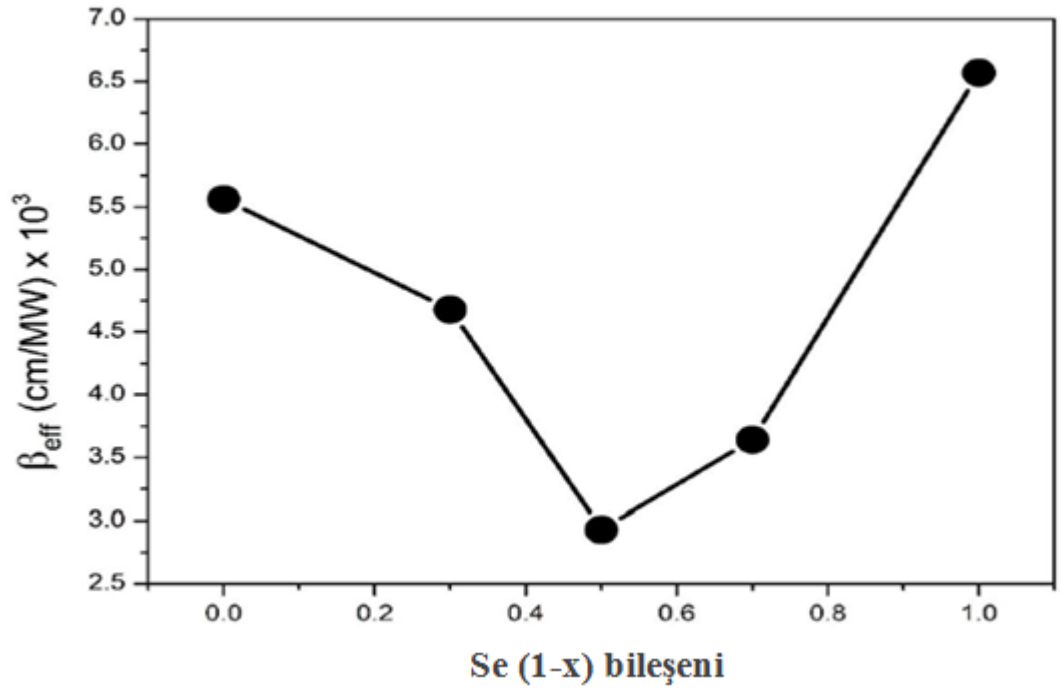
Malzeme	I_0 (MW/cm ²)	β_{eff} (cm/MW)	I_{sat} (MW/cm ²)	E_g (eV)
TlGaSe_2	46.6	6.57×10^3	5.05×10^3	1.48
$\text{TlGaS}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$		3.64×10^3	5.15×10^3	1.53
TlGaSSe		2.93×10^3	5.12×10^3	1.61
$\text{TlGaS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$		4.68×10^3	5.18×10^3	1.64
TlGaS_2		5.56×10^3	5.31×10^3	1.72

Doğrusal olmayan optik uygulamalar için β_{eff} ve I_{sat} değerlerinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada değişen Se/S oranının β_{eff} ve I_{sat} üzerindeki etkisi sabit film kalınlıkları ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, oranların değiştirilmesiyle her iki parametrenin de kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmlerinde $x \leq 0.5$ değerlerinde Se miktarı arttıkça β_{eff} ve I_{sat} değerleri artmakta, $x \geq 0.5$ olduğu durumlarda ise Se miktarı azaldıkça β_{eff} ve I_{sat} değerleri artmaktadır.

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama verilerinden bulunan β_{eff} ve I_{sat} değerlerini literatürdeki diğer ince film çalışmalarıyla karşılaştırdık. Daha önceki çalışmalar, ince filmlerin kalınlığını ayarlayarak kusur durumlarının yoğunluğunu değiştirerek bu parametrelerin kontrolünü gerçekleştirmiş ve yapılan çalışmadan elde edilen β_{eff} değerleri daha büyük olarak bulunmuştur (Işık vd 2013).

β_{eff} 'in ince filmlerdeki Se ($1-x$) miktarı ile değişimi Şekil 4.9'daki grafikte görülmektedir.



Şekil 4.9 β_{eff} 'in ince filmlerdeki Se ($1-x$) miktarı ile değişimi

Şekil 4.9'de, β_{eff} değerlerinin Se miktarına bağımlılığını göstermektedir. Görüldüğü gibi $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerin Se miktarı $(1-x) \geq 0.5$ olan ince filmler için Se miktarındaki artış ile β_{eff} değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu davranış, bileşimdeki Se miktarı arttıkça bant aralığındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

Se miktarı $(1-x) \leq 0.5$ için Se miktarındaki azalma ile β_{eff} değerlerinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni; S miktarının artması ile ince filmlerdeki kusur seviyelerinin artması ve beraberinde doğrusal olmayan soğurmadaki artıştır.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasının amacı, $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin bileşimdeki miktarlarını değiştirerek hem değişen bant aralığı enerjilerinin hem de kusur durumlarının doğrusal olmayan soğurma özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır.

Isıl buharlaştırma sistemi VAKSİS yardımıyla ince filmler istenilen kalınlığa ulaşmaya kadar 5×10^{-5} Torr'luk vakum altında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. İnce film biriktirmeyi takiben kalınlık ölçümleri için spektroskopik elipsometre kullanılmıştır. Her ince film için kalınlıklar 80 nm olarak elde edilmiştir.

Filmlerin doğrusal soğurma spektrumları ise spektrometre yardımıyla ölçülmüştür. Yarıiletken ince filmlerinin doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.1'deki grafikte gösterilmektedir. Grafikte artan Se miktarı ile ince filmlerin soğurma kenarlarının daha büyük dalga boyuna doğru kayma eğiliminde olduğu ve bu da bant aralığı enerjisinde bir azalmayı işaret ettiği görülebilir. İnce filmlerin soğurma kenarlarında keskin artışların görünmemesi bize bant aralıklarında kusur durumlarının olduğunu göstermektedir. Bu kusurlar nedeniyle, iletim bandı seviyesine yakın lokalize seviyeler meydana gelir ve bu seviyelerin oluşması da Urbach enerjisini artırır.

Soğurma spektrumu yardımıyla hesaplanan yasak enerji bant aralıklarının, S oranının artmasıyla; 1.48 eV'dan 1.72 eV'a, aynı şekilde Urbach enerjilerinin de S oranının artmasıyla beraber 0.91 eV'tan 1.24 eV'a yükseldiği görülmektedir.

$\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin XRD ölçümü yapılmış ve şekil 4.4'de TlGaS_2 yarıiletken ince filminin XRD grafiği verilmiştir. İnce filmlerin XRD ölçümlerinin hiçbirinde kristal yapıyı gösteren keskin zirveler veya polikristalin yapıyı gösteren daha geniş zirveler gözlenmemiştir. Sürekli bir XRD modeli ve soğurma kenarlarının keskin olmaması bize elde edilen ince filmlerin amorf yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.

TlGaSe₂, TlGaS_{0.6}Se_{1.4}, TlGaSSe, TlGaS_{1.4}Se_{0.6}, TlGaS₂ bileşikleri, görünür bölgedeki yüksek fotosensitivite ve 0.5-14.0 µm'lik geniş geçirgenlik aralığının onları optoelektronik cihazlar için iyi adaylar haline getirmesi nedeniyle büyük bilimsel ilgi görmüşlerdir. Bununla birlikte bildiğimiz kadarıyla TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) amorf yarıiletkenlerinin doğrusal olmayan soğurmaları ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurmalarını incelemek amacıyla yapılan açık yarık Z-tarama grafiklerini incelediğimizde yaptığımız deneylerde iki farklı davranış gözlemlenmektedir. (x ≤ 0.5) için artan Se miktarı ile normalize geçirgenlik azalırken, doğrusal olmayan soğurma artmaktadır. Bu davranışın nedeni Se oranı arttıkça bant aralığındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. (x ≥ 0.5) olduğunda ise artan S miktarı ile normalize geçirgenlik azalmakta ve doğrusal olmayan soğurma artmaktadır. Bunun nedeni TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) yarıiletken ince filmlerinde (x ≥ 0.5) olduğunda S miktarının artması ile kusur seviyelerinin ve Urbach enerjilerinin artmasıdır.

TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} (0 ≤ x ≤ 1) ince filmlerinin açık yarık Z-tarama verilerinden bulunan β_{eff} ve I_{sat} değerlerini literatürdeki diğer ince film çalışmalarıyla karşılaştırdık. Daha önceki çalışmalar, ince filmlerin kalınlığını ayarlayarak kusur durumlarının yoğunluğunu değiştirerek bu parametrelerin kontrolünü gerçekleştirmiş ve yapılan çalışmadan elde edilen β_{eff} değerleri daha büyük olarak bulunmuştur (Işık vd 2013). Bu tez çalışmasında ise, değişen Se / S oranının β_{eff} ve I_{sat} üzerindeki etkisi sabit film kalınlıkları ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, her iki parametrenin de bileşimdeki oranı değiştirilerek kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Pasif q-anahtarlama yönteminde malzemelerin doyurulabilir soğurucu kullanımı için doyum eşik şiddeti (I_{sat}) değerlerinin küçük, optik sınırlama için ise doğrusal olmayan soğurma katsayısının (β_{eff}) büyük olması gerekmektedir. Deney sonuçlarına göre yüksek çıkan β_{eff} değerleri olan örnekler optik sınırlayıcı, düşük çıkan I_{sat} değerleri olan

örnekler doyurulabilir soğurucu malzemeler olarak teknolojik uygulamalarda kullanılmaya adaydırlar.

En büyük bant aralığı enerjisine sahip olmasına rağmen TlGaS₂ için yüksek doğrusal olmayan soğurma katsayısının (β_{eff}) elde edilmesi, kızılötesi bölgede optik sınırlama uygulamaları için iyi bir aday olabileceğini gösterdi. Son olarak, doyum eşik şiddeti (I_{sat}) kusur durumlarıyla orantılı bulundu ve TlGaS₂ için en yüksek değer elde edildi.



KAYNAKLAR

- Adduci, F., Catalano, I. M., Cingolani, A. and Minafra, A. (1977). Direct and Indirect Two Photon Process in Layered Semiconductors. *Phy. Rev. B*. Vol. 15, 926-931.
- Allakhverdiev, K.R. (1999). Two-photon absorption in layered TlGaSe_2 , TlInS_2 , TlGaS_2 and GaSe crystals. *Solid State Communications* Vol. 111, 253-257.
- Bahae, M. S., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J. and Stryland, E. W. V. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J.Quantum Electron*. Vol. 26, 760-769.
- Bass, M., Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1962. Optical Mixing. *Phys. Rev. Lett*. Vol. 8, 18-18.
- Bass, M., Franken, P. A., Ward, J. F. and Weinreich, G. 1962. Optical Rectification. *Phys. Rev. Lett*. Vol. 9, 446-448.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear optics*. Academic Press.
- Dmitriev V.G., G. G. (1999). *Handbook for Nonlinear Optical Crystals*. Springer.
- Duffar, T. (2010). *Crystal Growth Processes Based on Cappilarity, Czochalski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*, Wiley, 2010.
- Hook, J. R. and Hall, H. E. (Çeviri: Köksal, F., Altuntaş, M., Dinçer, M. and Başaran, E.) 1999. *Katıhal Fiziği. Literatür Yayınları*.
- Isik, P., Karatay, A., Yaglioglu, H.G., Elmali, A., Kurum, U., Ates, A., Gasanly, N., (2013) The effect of film thickness, Se/S ratio and annealing temperature on the nonlinear absorption behaviors in amorphous GaSexS_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) thin films, *Opt. Commun*. 288, 107-113.
- Kamaraju, N., Kumar, S., Sood, A. K., Guha, S., Krishnamurty, S. and Rao, C. N. R. 2007. Large Nonlinear Absorption and Refraction Coefficients of Carbon Nanotubes Estimated from Femtosecond Z-scan Measurements. *Appl. Phys. Lett*. Vol. 91, pp.251103-251105.
- Karatay, A., Aksoy, Ç., Yağlıoğlu, H. G., Elmali, A.; Kürüm, U., Ateş, A., Gasanly, N. 2011. "The nonlinear and saturable absorption characteristics of $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{Se}$ and $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Se}$ semiconductor crystals and their amorphous thin films" *Journal of Optics* Vol. 13, 075203p
- Karatay, A., Kucukoz, B., Cankaya, G., Ates, A., Elmali, A., (2017). The effect of Se/Te ratio on transient absorption behavior and nonlinear absorption properties of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) amorphous semiconductor thin films, *Opt Mater* 73, 20-24.

Kürüm, U., Yüksek, M., Yaglioglu, H.G., Elmali, A., Ates, A., Karabulut, M. and Mamedov, G. M. (2010). The Effect Of Thickness And/Or Doping On The Nonlinear and Saturable Absorption Behaviors In Amorphous Gase Thin Films. Journal of Appl. Phys. Vol. 108 , 063102p.

Materials Project. TlGaS₂ Material Details. Erişim adresi: [\(materialsproject.org/materials/mp-4016/\)](https://materialsproject.org/materials/mp-4016/)

Materials Project. TlGaSe₂ Material Details. Erişim adresi: [\(materialsproject.org/materials/mp-9580/\)](https://materialsproject.org/materials/mp-9580/)

Pankove J.I. (1971). Optical Process in Semiconductors. Dover Publications.

Pepe, Y., Karatay, A., Donar, Y.O., Sinag, A., Unver, H., Elmali, A., (2020). Tuning the energy bandgap and nonlinear absorption coefficients of CdO nanocomposite films with doping and annealing process, Opt Mater 103, 109880p

Sarı, H. Optoelektronik Ders Notları. Erişim adresi: <http://www.huseyinsari.net.tr>.

Shabir, Q., Pokale, A., Loni, A., Johnson, D.R., Canham, L.T., Fenollosa, R., Tymczenko, M., Rodr guez, I., Meseguer, F., Cros, A., Cantarero, A. (2011). Medically biodegradable hydrogenated amorphous silicon microspheres. Silicon, Vol. 3, 173-176.

Sutherland, R.L., McLean, D.G. and Kirkpatrick S., (2003). Handbook of Nonlinear Optics. New York Basel.

Unlu, B.A., Karatay, A., Yuksek, M., Unver, H., Gasanly, N., Elmali, A. (2020). The effect of Ga/In ratio and annealing temperature on the nonlinear absorption behaviors in amorphous TlGa_xIn_(1-x)S₂ (0 ≤ x ≤ 1) chalcogenide thin films, Opt Laser Technol 128.

Unlu, B.A., Karatay, A., Yildiz, E.A., Dincbay, T., Unver, H., Gasanly, N., Elmali, A. (2022). Defect assisted nonlinear absorption and optical limiting in amorphous TlGaS₂(1-x)Se₂(x) (0 ≤ x ≤ 1) thin films. Journal of Luminescence, Vol. 241, 118540.

Urbach, F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, Phys Rev 92(5) 1324-1324.

Qasrawi, A. F. (2005). Refractive Index, Band Gap and Oscillator Parameters of Amorphous GaSe Thin Films. Cryst. Res. Technol. 40, 610-614.

Van Stryland, E. W., Vanherzeele, H., Woodall, M. A., Soileau, M. J., Smiri, A. L., Guha, S. and Boggess, T. F. (1985). Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, and Optical Limiting in Semiconductors. Opt. Eng. 24, 613-623.

- Van Stryland, E. W., Woodall, M. A., Vanherzeele, H. and Soileau, M. J. (1985). Energy Band-Gap Dependence of Two-Photon Absorption. Opt. Lett. 10, pp.490-492.
- Vodopyanov, K. L., Mirov, S. B., Veovodin, V. G. and Schunemann, P. G. 1998. Two photon absorption in GaSe and CdGeAs₂. Optics Commun. Vol. 155, pp.47-50
- Yüksek, M., Kürüm, U., Yaglioglu, H.G., Elmali, A., Ateş, A., (2010). Nonlinear and saturable absorption characteristics of amorphous InSe thin films, J Appl Phys 107(3)
- Zakery, A. ve Elliott, S.R., 2007, Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and Their Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 199 s.

