

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZNSE/GRAFEN İNCE FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

HASAN ÖZKAYA

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZNSE/GRAFEN İNCE FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

HASAN ÖZKAYA

Prof.Dr. Ersin KAYAHAN
Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Doç.Dr. Erhan AKMAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Doç.Dr. Mustafa TÜRKMEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.01.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, ZnSe optik malzemesi ve ZnSe üzerine kaplanan Grafen ince filmler ile ZnSe/Gr yapısının yapısal ve optik olarak karakterize edilmesi ve optik özelliklerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamda desteğini esirgemeyen, çalışmalarına yön veren, bana güvenen ve yüreklendiren danışmanım Prof. Dr. Ersin KAYAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgileri ve görüşleri ile Elektro-Optik sistemlere bakış açımı ve bilgimi geliştiren, emek veren değerli Hocalarım Doç.Dr. Erhan AKMAN ve Doç.Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında bilgi ve destekleriyle katkıda bulunan arkadaşım Vahid Sazgari ARDAKANI'e teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamda gösterdiği anlayış ve destek için sayın Levent CANDAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana güç veren en büyük destekçilerim, her aşamada sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan sevgili eşim Taliha ÖZKAYA'a ve prensesim Ece Meva ÖZKAYA'a teşekkürlerimi sunarım.

Ocak – 2021

Hasan ÖZKAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. İnce Film Üretim Yöntemleri	3
1.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	3
1.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	4
1.1.3. Sol-jel yöntemi	5
1.1.4. Kimyasal banyo kaplama yöntemi	5
1.1.5. Elektro kimyasal kaplama yöntemi	5
1.2. Grafen Üretim Yöntemleri	6
1.2.1. Eksfoliasyon yöntemi	6
1.2.2. Epitaksiyel büyütme yöntemi	7
1.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	8
1.3. Znse Özellikleri	8
1.4. Z-Tarama Deneyi	12
1.4.1. Açık yarık z-tarama tekniği.....	13
1.4.2. Kapalı yarık z-tarama tekniği.....	15
1.5. Z-Tarama Tekniği Formülleri	17
1.5.1. 3. Dereceden doğrusal olmayan optik etki	17
1.5.2. Doğrusal olmayan kırılma.....	18
1.5.3. Doğrusal olmayan soğurma.....	22
1.6. Optik Sınırlama	25
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	28
2.1. ZnSe/Gr Örneğın Hazırlanması.....	28
2.1.1. Nikel ince film kaplama	28
2.1.2. Grafen büyütme.....	28
2.1.3. Grafenin yüzdürülmesi ve aktarımı.....	29
2.2. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri	31
2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu	31
2.2.2. Raman spektroskopisi	31
2.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu	33
2.3. Optik Karakterizasyon.....	33
2.3.1. Elipsometre ölçümleri	34
2.3.2. Z-tarama deney düzeneği	35
2.3.3. Z-tarama tekniği deneysel verilerinin analiz yöntemi.....	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
3.1. Yapısal Karakterizasyon Bulguları	40
3.2. Optik Karakterizasyon Bulguları	44

4. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	52
EKLER.....	56
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	59
ÖZGEÇMİŞ	60



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PVD sistemine tekniğinin genel gösterimi	4
Şekil 1.2. SİC (0001) heksogonal yapısı gösterimi.....	7
Şekil 1.3. Genel bir CVD sisteminin şematik gösterimi.	8
Şekil 1.4. Znse kristalinin kafes yapısı.	9
Şekil 1.5. ZnSe yarı iletkenin doğrudan band aralığının gösterimi.....	10
Şekil 1.6. ZnSe Kırılma indisi 0.5-21µm aralığında.	10
Şekil 1.7. ZnSe Sönüm katsayısı 0.5-21µm aralığında.	11
Şekil 1.8. Z-tarama deney düzeneği genel gösterimi	12
Şekil 1.9. Açık yarık z-tarama deneyi.....	14
Şekil 1.10. Kapalı yarık z-tarama deneyi	16
Şekil 1.11. İki foton soğurma şematik gösterimi	24
Şekil 1.12. Optik sınırlama grafiği	26
Şekil 2.1. Grafen büyütme süreci	29
Şekil 2.2. Altlık katmanları	29
Şekil 2.3. Altlıktan oksit aşındırma sonrasında kalan katmanlar	30
Şekil 2.4. Nikel aşındırma sonrası kalan katmanlar	30
Şekil 2.5. ZnSe altlığa grafen aktarıldıktan sonraki katmanlar	30
Şekil 2.6. ZnSe/grafen yapısının gösterimi	31
Şekil 2.7. Stokes ve anti-Stokes türü Raman kayması	32
Şekil 2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu genel gösterimi	33
Şekil 2.9. Elipsometre ölçümünün genel gösterimi	34
Şekil 2.10. Z-tarama deney düzeneği	35
Şekil 2.11. Normalize geçirgenliğe karşın z eksenine hareket grafiği.....	37
Şekil 2.12. Optik sınırlama grafiği gösterimi.....	39
Şekil 3.1. Ni ince film üzerinde büyütülmüş grafenin SEM görüntüsü	41
Şekil 3.2. ZnSe yüzeyi AKM taraması.....	42
Şekil 3.3. ZnSe yüzeyine grafen transfer edildikten sonra AKM taraması.....	42
Şekil 3.4. Raman spektroskopisi ile grafen film raman kayması.....	43
Şekil 3.5. ZnSe ve ZnSe/Gr ince filmin geçirgenlik ölçümü	44
Şekil 3.6. ZnSe optik malzemesinin farklı lazer güçlerinde geçirgenlik değeri	45
Şekil 3.7. ZnSe (12.38uw) numaralı ölçüme ait fit grafiği	45
Şekil 3.8. ZnSe/Gr optik malzemesinin farklı lazer güçlerinde geçirgenlik	46
Şekil 3.9. ZnSe/Gr (12.28uw) numaralı ölçüme ait fit grafiği	47
Şekil 3.10. ZnSe doğrusal olmayan optik etkiler ve optik sınırlama	48
Şekil 3.11. ZnSe/Gr doğrusal olmayan optik etkiler ve optik sınırlama.....	49
Şekil 4.1. ZnSe ve ZnSe/Gr karşılaştırma	51

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Doğrusal polarize ışık altında tepki süresi ve γ değerleri	21
Tablo 3.1. AKM taraması yüzey pürüzlülük.....	41
Tablo 3.2. ZnSe optik malzemesine ait açık yarık z-tarama ölçüm verileri	46
Tablo 3.3. ZnSe/Gr optik malzemesine ait açık yarık z-tarama ölçüm verileri	47



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

c	: Boşlukta Işık Hızı
I	: Işık Şiddeti
I_0	: Işık Şiddetin Fokus Eksenindeki Tepe Değeri
L	: Örnek Uzunluğu
L_{eff}	: $(1-e^{-\alpha L})/\alpha$ 3.Dereceden Doğrusal Olmayan Efektif Uzunluk
n	: Kırılma İndisi
P_0	: Lazer Giriş Gücü
q_0	: $\beta I_0 L_{eff}$
t	: Zaman
$T(z)$: Z Pozisyonundaki Örneğin Geçirgenliği
w_0	: Gaussyen Işın Demeti Beli Çapı
z	: Z Eksen Hareketi (herbir nokta için)
Z_0	: Rayleigh Uzunluğu
α	: Doğrusal Soğurma Katsayısı
β	: Doğrusal Olmayan Soğurma Katsayısı
Δn	: Kırılma İndisindeki Değişim
$\Delta T(z)$: Normalize Geçirgenliğe Örneğin Z Pozisyonundaki Foksiyonu
λ	: Dalga Boyu
$\chi^{(3)}$: 3. Dereceden Doğrusal Olmayan Duyarlılık
ω	: Işının Açısal Frekansı

Kısaltmalar

AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ZnSe	: Çinko Selenit
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
HOPG	: Yüksek Saflıkta Pyrolytic Grafit(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
SiC	: Silisyum Karbür
SVEA	: Slowly Varying-Envelope Approximation
SA	: Doyurulabilir Soğurma (Saturable Absorption)
RSA	: Tersine Doyurulabilir Soğurma (Reverse Saturable Absorption)

ZnSe/GRAFEN İNCE FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen grafen ince film, ZnSe optik malzemesi üzerine transfer edilmiştir. ZnSe/Grafen ince film yapısal ve optik olarak karakterize edilmiştir. Doğrusal olmayan optik özelliklerin incelenmesi için z-tarama deney düzeneği oluşturulmuştur.

Grafen tek atom katman kalınlığında, esnek ve karbon atomlarının altıgen şeklinde dizilimi ile oluşmuştur. Ayrıca fiziksel, elektriksel ve optik olarak üstün özelliklere sahip iki boyutlu malzemedir. ZnSe ise IR bölgesinde kullanıma uygun, termal şoklara karşı dirençli, soğurma kaynaklı kayıpları düşük olmasından kaynaklı termal görüntüleme tercih edilen optik bir malzemedir. Özellikleri yönünden bu iki malzemenin birlikte nasıl davranışları sergileyeceği incelenmiştir.

ZnSe ve ZnSe/Grafen'in yapısal ve optik olarak SEM, AKM, Raman, Elipsometre ve z-tarama deneyi ile karakterize edilmiştir. Üretilen grafen malzemesinin çok katmanlı olduğu gözlenmiştir. ZnSe altlık üzerine grafen transfer edildikten sonra ZnSe/Gr altlıkta doğrusal olmayan optik özellikler Lazerin düşük değerlerinde gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko Selenit (ZnSe), Doğrusal Olmayan Optik, Grafen, Optik Özellikler, Z-Tarama Deneyi.

OPTICAL PROPERTIES OF ZNSE/GRAPHENE THIN FILMS

ABSTRACT

In this thesis, graphene thin film growth by chemical vapor deposition method was transferred onto ZnSe optical material. ZnSe / Graphene has been characterized structurally and optically. A z-scan experiment setup has been created to examine nonlinear optical properties.

Graphene is a one-atom layer thick, flexible, two-dimensional material formed by the hexagonal arrangement of carbon atoms, and has superior physical, electrical and optical properties. ZnSe is an optical material suitable for use in the IR region, resistant to thermal shocks, and preferred in thermal imaging due to its low absorption losses. In terms of their properties, how these two materials behave together was examined.

ZnSe and ZnSe/Graphene have been structurally and optically characterized by SEM, AFM, Raman, Ellipsometer and z-scan tests. It has been observed that the graphene material produced is multi-layer. After transferring graphene onto ZnSe substrate, nonlinear optical properties were not observed at low laser power in ZnSe/Gr substrate.

Keywords: Zinc Selenide, Nonlinear Optics, Graphene, Optical Properties, Z-Scan Method.

GİRİŞ

Optik genel olarak, ışığın davranışını, özelliklerini, başka maddeler ile etkileşimini inceleyen fiziğin bir alt dalıdır. Işık elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalga türleri (X-ray, mikrodalga, radyo dalgaları gibi) ile benzer özellikler gösterir. Bu kapsamda gözle görülebilen ışık dalgalarının ve gözle görülemeyen (morötesi, kızılötesi) ışık dalgalarının hareketini optik bilimi incelemiştir [1].

Işık, uzay boyunca hareketi esnasında maddeler ile etkileşime girerek yansıma, kırılma, kırınım, soğurulma ve saçılma gibi etkiler gözlenir. Bu etkiler optik özellikler ile açıklanabilir. Işık şiddetinden bağımsız olarak optik olayları gözlememize doğrusal optik olarak isimlendirilmiştir.

20.yy ortalarında lazerin keşfi optik biliminde yeni bir sayfa açmıştır. Lazerlerin temel özellikleri eş fazlı, tek renkli ve tek dalga boyuna sahip ışınlar olmasıdır. Böyle güçlü bir kaynak ile etkileşime giren optik malzemeler artık ışığın şiddetinden bağımsız değildir. Bu tür etkileri ortaya çıkarmak için kullanılan üst seviyede ışık şiddetleridir. Hedef malzemelerin optik parametreleri ışık şiddetinin bir fonksiyonu haline gelmiştir. Kullanılan kaynağın şiddetinin bir fonksiyonu haline dönüşen bu olaylara doğrusal olmayan optik olarak isimlendirilmiştir [2].

Altık olarak kullanılacak olan ZnSe (Çinko selenit) işlenebilen, suya dayanıklı, termal şoklara karşı direnci yüksek, optik iletimi üstün, saçılma ve soğurmadan kaynaklanan kayıpları az olan bir malzemedir. Tüm bu özellikler ZnSe'yi IR bölgesindeki optik elemanlar için ideal bir malzeme yapmıştır.

İnce film olarak kaplanacak olan grafen malzemesi tek atom katmanı kalınlığında olduğu için iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altıgen şeklinde bir başka deyişle bal peteği örgüsü şeklinde dizilimleri sonucu oluşmuş sp^2 melezleşmesine sahip üstün özellikli nanomateryal olarak tanımlanmıştır [3, 4]. Grafen malzemesi dünyanın en güçlü malzemesi olarak bilinir iken aynı zamanda çoğu malzemeye göre esneklik özelliğine de sahiptir.

Bu tez çalışmasında; Znse ve Grafen malzemesi birleştirilmiştir. Grafen üretilmiş, üretilen grafen malzemesi ZnSe altlık üzerine aktarılmıştır. Hazırlanan ZnSe/grafen yapısal olarak ve optik olarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapısal karakterizasyon olarak SEM görüntüleme, Raman spektroskopisi, AKM görüntüleme yöntemleri kullanılmıştır. Optik karakterizasyon olarak Elipsometre ölçümü ve z-tarama tekniği kullanılmıştır.



1. GENEL BİLGİLER

19. yüzyılda bilim ve endüstride büyük gelişmeler gerçekleşti. Nanoteknolojinin gelişmesi, lazerin keşfi, vakum sistemlerinin gelişmesi, görüntüleme sistemlerinin gelişmesi gibi yüzyıla yön veren gelişmeler karşısında artık nano yapılar ve ince filmler üretildi. Üretilen ince filmler yapısal ve optik olarak karakterize edilebildi.

Bu bölümde ince film üretim yöntemlerinden, grafen üretim yöntemlerinden, ZnSe özelliklerinden ve z-tarama deneyinden bahsedilmiştir.

1.1. İnce Film Üretim Yöntemleri

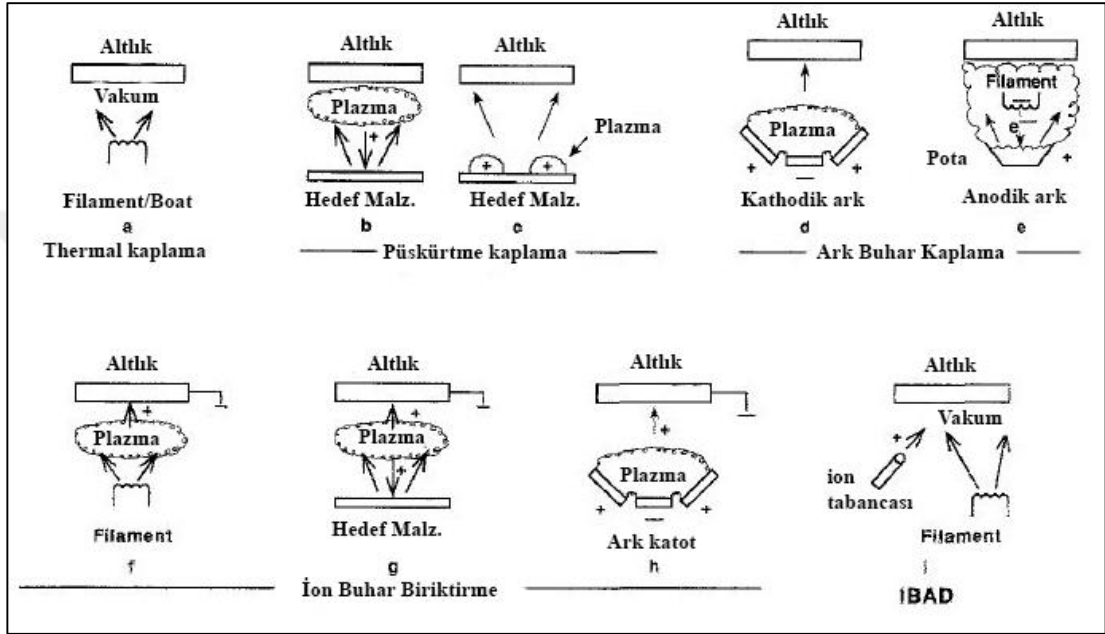
1.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak vakum/düşük basınçlı gaz ortamında kaynaktan atomlar yada moleküller halinde buharlaşan kaplama malzemesinin kaplanacak yüzeye taşınarak orada yoğunlaşması esasına dayanır [5].

Kaplama prosesi; Kaplama malzemesinin maruz kaldığı ısı enerjisi ile buhar fazına geçmesi ya da püskürtme ile buhar fazına geçmesi ile kaplama başlar. Buhar fazındaki kaplama malzemesi kaynaktan kaplanacak yüzeye doğrusal bir yol izlemektedir. Kaplama malzemesi gaz fazda olması ve kaplama ortamının vakum altında olması kısmı buhar basıncını değiştirir. Kaplanacak malzemenin buharlaşma ısısı düşer. Kaplama malzemesi kaplama yüzeyinde çekirdeklenme (nükleasyon) ile katılarak büyüme gerçekleşir [5].

PVD prosesi vakum altında gerçekleşmektedir. Vakum ortamında buhar fazında yer alan kaplama malzemesi kaplanacağı yüzeye ilerler. Ortamın vakum altında olması kaplama malzemesinin ortamda bulunan diğer moleküllerle çarpışmasının azaltılmasını sağlamaktadır. Kaplama prosesi esnasında kaplamada oluşacak kirliliklerin azaltılmasını sağlamaktadır. Vakum ortamını oluşturmak için kullanılan pompalarda yağlı ve kuru pompa olarak değişmektedir. Kullanılan pompa yağlı pompa ise ters akışa sebep olabilmektedir. Yağ ya da yağ buharı kaplama sisteminde kaplama yüzeyinde kirliliklere sebep olabilmektedir [6].

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri şekil 1.1’de gösterildiği gibi termal kaplama (Evaporation), püskürtme kaplama (sputtering), arc buhar biriktirme, İon buhar biriktirme ve İon demeti taşıyıcı biriktirme gibi yöntemler karşımıza çıkmaktadır. Kaynak malzemesinin maruz kaldığı ısıtma metoduna göre; rezistans ile buharlaştırma, ark ile buharlaştırma, elektron demeti ile buharlaştırma, ion ile buharlaştırma yöntemlerini kullanılır [7].



Şekil 1.1. PVD sistemine tekniğinin genel gösterimi; (a) ısıtılmış filament/boat ile kaplama, (b) plazma ortamında püskürtme, (c) sınırlandırılmış plazma ortamında püskürtme, (d) Kathodik arc buharlaştırma, (e) thermo elektron kaynağı ile anodic buhar biriktirme, (f) filament kaynak ile iyon buharlaştırma, (g) püskürtme kaynağı ile iyon kaplama, (h) ark kaynağı ile iyon kaplama (i) vakum altında iyon ışını yardımcı biriktirme (IBAD) [7]

1.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kapalı bir reaktör sistemi içerisinde, belirli sıcaklıklarda tavllanmış altlık malzemesi yüzeyinin buhar fazında taşıyıcı gaz ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan kaplama yöntemidir. CVD yönteminde süreç çoğunlukla düşük basınçta reaktör içine gönderilen bir ya da daha fazla gazları içermektedir. Alttaş yüzeyindeki gazların tepkimesi alttaş yüzeyindeki filme şekil vermektedir. CVD yöntemi ilerleyen bölümlerde daha ayrıntılı anlatılmaktadır.

1.1.3. Sol-jel yöntemi

Başlangıç çözücüsü içerisinde ana malzeme yoğunlaşır ve polimerizasyon tepkimeleri sonucunda koloidal yani sol yapısına dönüşür. Sol yapısı heterojen ile homojen arasında bir yapıdır. Çözülen yapı çözücüsünde çökerek ayrılmamaktadır. Kaplama yöntemi olarak sol yapısı döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanabilir. Altlık üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşür. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Sol-Jel yöntemi ile ince film kaplamalarında; aşırı gözenekli aerojel, seramik fiberler kaplamalar elde etmek mümkündür [8, 9].

1.1.4. Kimyasal banyo kaplama yöntemi

Kimyasal banyo kaplama yönteminde ısıtıcı, termometre, pH metre, kaplama çözeltisi ve manyetik karıştırıcıdan oluşur. Bu yöntem, kaplama yapılacak altlık üzerine kaplanacak malzemenin yer aldığı çözeltilerin kontrollü çökeltmesini içermektedir. Kaplanacak film için gerekli olan iyon tuzlarının çözelti içerisinde karıştırılmasıyla reaksiyonun başlatılır. Altlık çözeltiye daldırılması ile film oluşumu sağlanır. Değişen çökme süreleri ile filmlerin kalınlıkları arzu edilen kalınlıklara getirilir. Büyük parçacıkların çökmesinin engellenmesi, reaksiyonun yavaşlatılmasıyla mümkün olur. Çözelti içerisindeki metal, sülfür, hidroksil iyonları gibi uygun kompleksleştirici ajanları sayesinde çökme kontrol altına alınabilir. Kimyasal denge kurulur ise kontrollü homojen çökme ile kaplama gerçekleşir. Kompleksleştirici ajanlar çözelti içerisinde yer alması metalik iyonların serbest kalmasını yavaşlatır ve çözeltilerin kendiliğinden çökmemesini sağlar. Reaksiyon oluşum hızı kontrol altında tutularak katı bileşiğin yani kaplamanın oluşumu sağlanır [10].

1.1.5. Elektro kimyasal kaplama yöntemi

Elektro kimyasal kaplama yöntemi, metal iyonlarından oluşan elektrolit çözeltisi içinde meydana gelen bir kaplama çeşididir. Basit bir elektro kimyasal kaplama sistemi potansiyostat, çalışma elektrodu, karşıt elektrod ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Potansiyostat elektrokimyasal hücre içerisinde bulunan çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkını kontrol eden elektronik cihazdır.

Çalışma elektrodu (katot) üzerine kaplama yapılacak elektrottur. Karşıt elektrot (anot) ise kaplanacak elektrottur. Anotta yer alan malzeme katot üzerine kaplanır [11].

Elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan kaplanan ve kaplayan malzemeler elektrotlara yerleştirilir. Kaplama banyosunda bulunan sisteme elektrik akımı uygulandığında, pozitif kutuptan (anot) çözünen metaller negatif kutuptaki (katot) kaplanacak malzeme üzerine birikmesi prensibinde çalışır.

1.2. Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen, tek atom katmanı kalınlığında olduğundan iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altıgen şeklinde bir başka deyişle bal peteği örgüsü şeklinde dizilimleri sonucu oluşmuş sp^2 melezleşmesine sahip üstün özellikli nanomateryal olarak tanımlanmıştır [3, 4]. Ayrıca grafen malzemesi dünyanın en güçlü malzemesi olarak bilinir iken aynı zamanda çoğu malzemeye göre esneklik özelliğine de sahiptir. Grafen malzemesinin üstün özellikleri arasında sahip olduğu yüksek elektron mobilitesi ($200000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), yüksek ısı iletkenliği ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), geniş yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), yüksek Young modülü ($\sim 1100 \text{ GPa}$), yüksek optik geçirgenlik ($\sim 97,7\%$) ve yüksek kırılma direnci ($\sim 130\text{GPa}$) olarak sıralanabilir [12-14].

1.2.1. Eksfoliasyon yöntemi

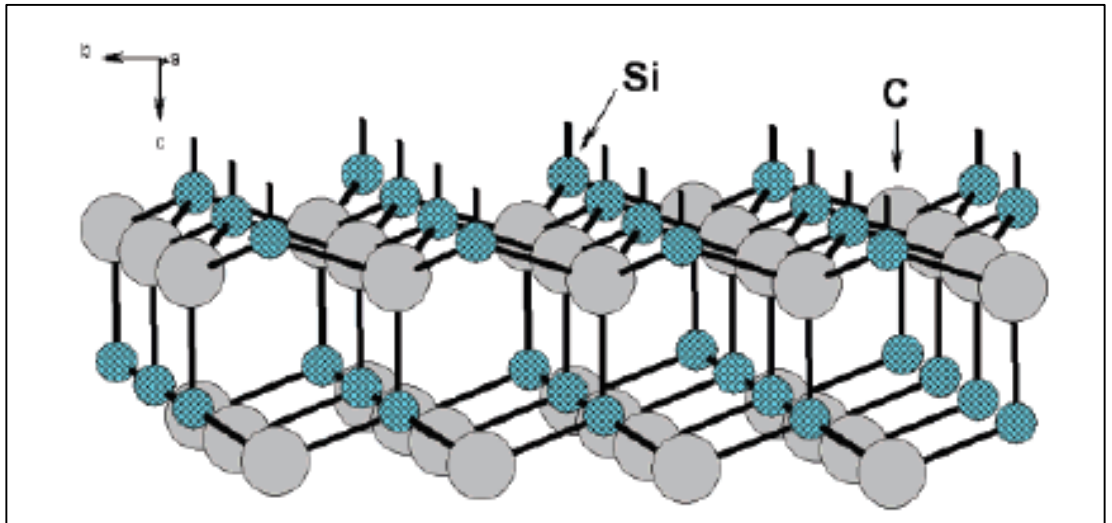
2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından geliştirilmiş ve Nobel ödülü kazanmalarını sağlamıştır. Bu yöntemde yüksek saflıkta pyrolytic grafit (Highly oriented pyrolytic graphite-HOPG) kullanılır. Grafit zayıf bağlar ile bağlanmış, paketlenmiş grafen tabakalarından oluşmuştur. Yöntemde grafit malzemesini inceltirilerek tek atom katmanı kalınlığındaki grafen malzemesine ulaşmak amaçlanmıştır. Grafite yapıştırılan Scotch bant birkaç kez yapıştırılıp çekilerek grafit tabakaları inceltirilir. Bu işlem sonunda, grafitten ayrılan grafen malzemesi bant yüzeyindedir. Bant SiO_x üzerine yapıştırılıp çekilerek grafen malzemesi altlık üzerine aktarılır. Bu yöntem kullanılarak bir ya da birkaç katmanlı grafeni kolaylıkla elde etmek mümkündür. Eksfoliasyon yönteminde 100 mikrondan küçük boyutlarda

ve kusursuz düzeyde grafen elde etmek mümkündür. Bu boyutlardaki grafen malzemesi temel bilimsel çalışmalarda yeterli olabilir [15-17].

1.2.2. Epitaksiyel büyütme yöntemi

Epitaksiyel büyütme yöntemi, (0001) yönündeki silisyum karbür (SiC) kristali büyütme şartlarına göre 1150°C ile 2000°C sıcaklıkta, vakum altında ya da inert atmosfer koşullarında bozundurulur. Yüksek sıcaklıkta SiC kristali (şekil 1.2) yüzeyinden Si atomları buharlaştırılır. Geriye yüzeyde C atomu yoğunluğu oluşur. Bu C atomları yapısal olarak dizilimleri kristal doğrultusunda gerçekleşir ve ana yapı ile aynı olarak bir araya gelir. C atomları birbirine sp^2 bağlarıyla bağlanarak grafen tabakasını oluştururlar.

SiC (0001) kristali ile yüksek nitelikli grafen elde edilmiştir. Ancak yüzeyde gerçekleşen büyütme sürecinin kontrolü zor olarak kabul edilmektedir. Büyüyen ilk katman grafen SiC'un yüzey katmanındadır. Diğer büyümeler ilk katmanın altında gerçekleşir. Grafenin büyümesinin devamında yüzeyden uzaklaştırılmaya çalışılan Si atomları, büyüyen grafen tabakasının altında kalmaya başlar. Grafen tabakasının altında kalan Si atomları, grafen tabakasını aşamaz ve ortamı terk edemez bu durumda büyüme son bulur. Epitaksiyel grafen elektronik aygıt uygulamaları için yüksek potansiyel taşımaktadır [18-20].

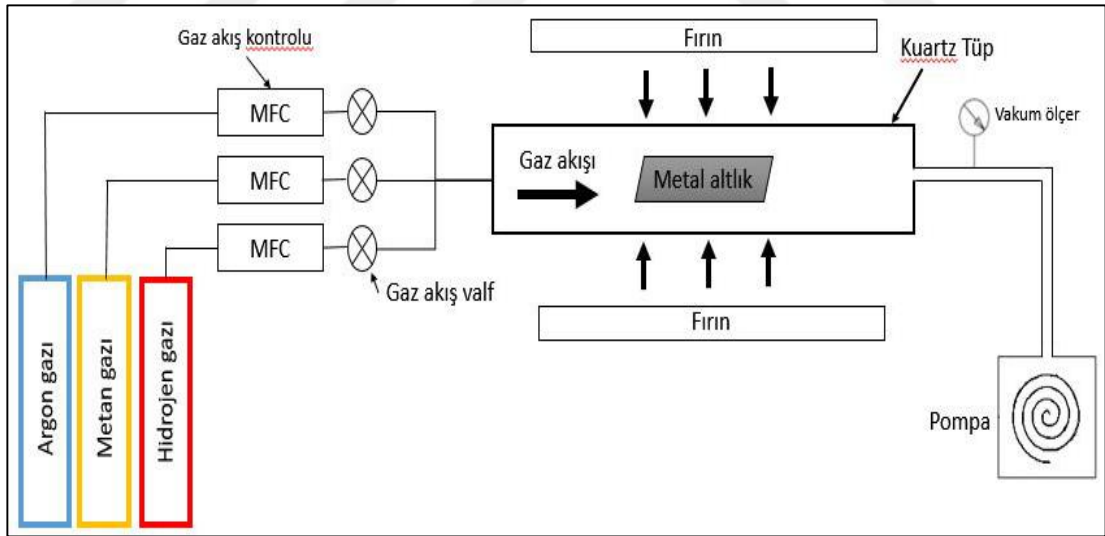


Şekil 1.2. SiC (0001) heksogonal yapısı gösterimi [20]

1.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile grafen büyütme yöntemi temel olarak geçiş metalleri (Cu, Ni, Pd, Ir vb.) üzerine karbon atomlarının biriktirilmesi esasına dayanmıştır. CVD yönteminde metal altlık yüksek sıcaklıkta tavllanır. Bu tavlama sonucunda metal altlığın tane yapısı kabalaşır [21]. Tane sınırları anizotropik olarak genişler. Karbon kaynağı olarak kullanılacak gaz yüksek sıcaklıkta metal üzerinden geçirilir. Karbon kaynağı sıcaklık altında yardımcı bir gaz ile parçalanmıştır [22]. Karbon atomları katalizör olan metal altlık içerisine hapis olur [23]. İner gaz atmosferinde soğutma esnasında karbon atomları difüzyonla metal altlığın yüzeyinde birikir. Karbon atomlarının yüzeyde birikmesi esnasında grafen malzemesi oluşmuştur [24, 25].

Grafen büyüme mekanizması; metal içerisinde karbon atomlarının çözünürlüğü, metalin kristal yapısı, metalin kafes yapısının yanısıra ortamın sıcaklık değeri, ortamın basınç değeri, soğutma aşamasının hızı ve ortamdaki büyütme gazlarının oranı büyütmeyi etkileyen önemli faktörlerdir [26, 27].

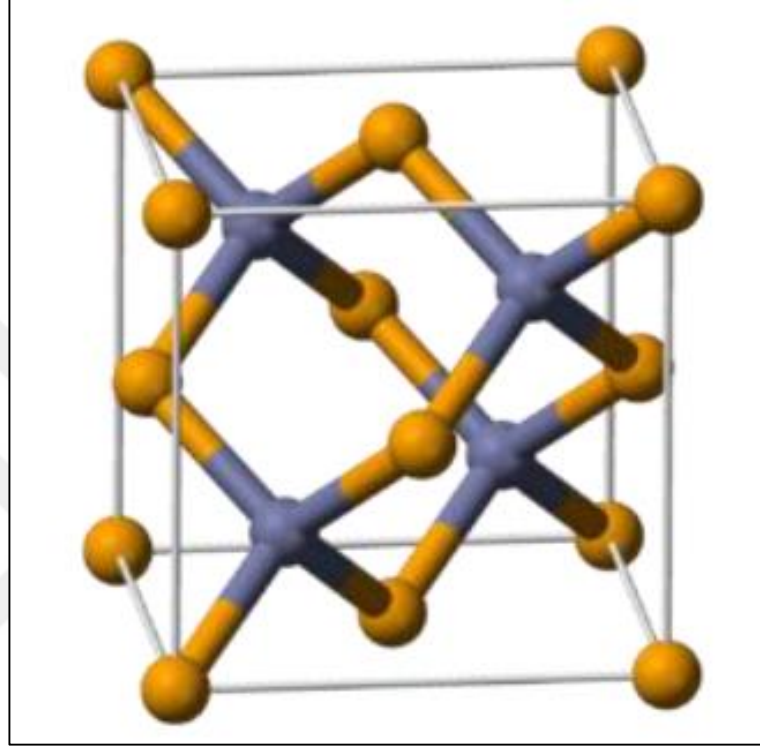


Şekil 1.3. Genel bir CVD sisteminin şematik gösterimi.

1.3. Znse Özellikleri

Zn sembolü ile gösterilen çinko atomu, periyodik tablonun 2B geçiş metalleri grubunda yer alır ve heksagonal kristal yapısına sahiptir. Se sembolü ile gösterilen selenyum atomu periyodik tablonun 6A ametal grubunda yer alır ve heksagonal

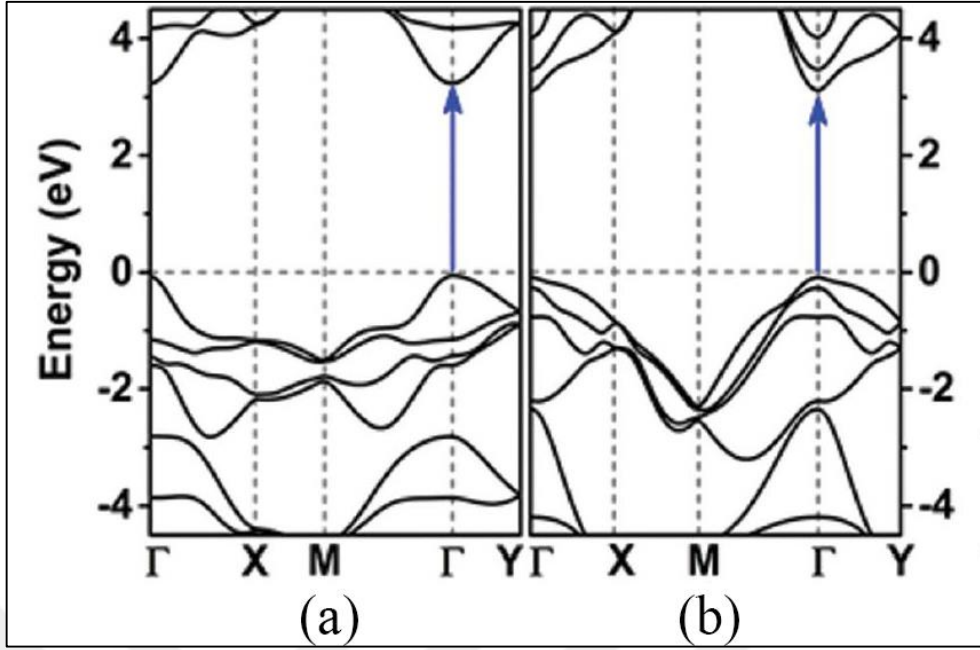
kristal yapısına sahiptir. ZnSe sembolü çinko selenid olarak tanımlanır ve 2,67 eV band aralığına, 5,6687 Å kristal örgü parametresine, 0,19 Wcm⁻¹K⁻¹ termal iletkenliğe ve 0,5-21µm dalga boyu aralığında geçirgenlik özelliğine sahip bir yarı iletken [28].



Şekil 1.4. Znse kristalinin kafes yapısı, sarı renkli atomlar Se, gri renkli atomlar Zn temsil etmektedir [29].

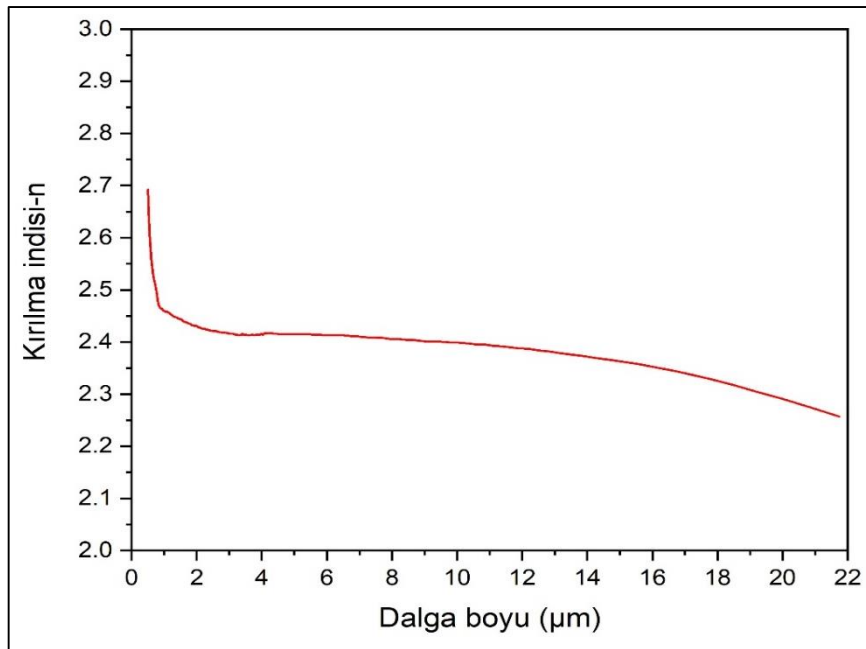
ZnSe band yapısı incelendiğinde, yarı iletken malzemenin iletim bandı ile değerlik bandı arasındaki en düşük enerji değere $k=0$ 'da sahip ise bu doğrudan bant aralıklı yarı iletkenidir. Yarı iletken malzemenin iletim bandının sahip olduğu en düşük enerjiye $k \neq 0$ 'da ise bu dolaylı bant aralıklı yarı iletkenidir. Yarı iletken bir malzemenin doğrudan veya dolaylı bant aralığına sahip olması malzemenin optik özelliklerini belirleyen bir göstergedir. Malzemenin elektro optik uygulamalar için uygunluğunu tespit etmek için dikkat edilebilecek göstergedir.

Lei Li. 2015 yılında yaptıkları çalışmada iki farklı kristal yapısındaki olan Pseudo hegzogonal ZnSe (ph-ZnSe) ve tetragonal ZnSe (t-ZnSe) yapılarının doğrudan bant aralığına sahip olduklarını şekil 1.5'de göstermişlerdir [30].



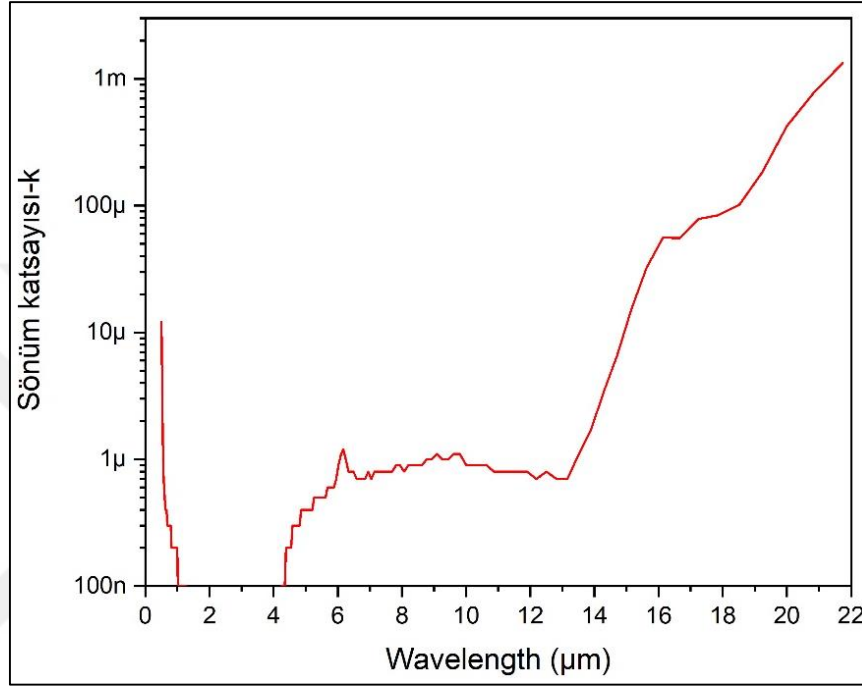
Şekil 1.5. ZnSe yarı iletkenin doğrudan band aralığının gösterimi (a)ph-ZnSe (b) t-ZnSe [30].

Şekil 1.6'da ZnSe kırılma indisi incelendiğinde, 0,5µm dalga boyunda 2,6 kırılma indisine sahiptir. 20.83µm dalga boyunda 2.27 kırılma indisine sahiptir. Optik olarak geçirgenlik gösterdiği 0,5-21µm dalga boyu aralığında kırılma indisindeki değişim azdır [31]. Kırılma indisindeki değişimin az olması sayesinde iletim üniform ve yüksektir.



Şekil 1.6. ZnSe Kırılma indisi 0.5-21µm aralığında [31].

Şekil 1.7’de ZnSe sönüm katsayısı incelendiğinde ZnSe 0,5µm dalga boyunda 1.21×10^{-5} sönüm katsayısına sahiptir. 20.83µm dalga boyunda 7.723×10^{-4} sönüm katsayısına sahiptir. Optik olarak geçirgenlik gösterdiği 0,5-21µm dalga boyu aralığında sönüm katsayısındaki değişim oldukça azdır [31]. Düşük sönme katsayısı nedeniyle iletim üniform ve yüksektir.



Şekil 1.7. ZnSe Sönüm katsayısı 0.5-21µm aralığında [31].

ZnSe sıcaklık ile kırılma indisindeki değişim incelendiğinde, oda sıcaklığında gerçekleştirilen görünür ve kızılötesi bölgedeki kırılma indisinin dalga boyuna göre azalan bir fonksiyon olarak görülmektedir. Kırılma indisi $2,66@0,55\mu\text{m}$ den $2,33@18\mu\text{m}$ arasında değişir. ZnSe'nin kırılma indisinin sıcaklığa bağımlılığı düşüktür. Örneğin dalga boyu $12\mu\text{m}$ 'de sıcaklık 90 K'dan 630 K'ye yükseldikçe kırılma indisi 2,38'den 2,41'e değişir [32].

ZnSe termal görüntüleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılan malzemedir. Termal görüntüleme sistemlerinde yer alan optik bileşenlerde ışığın kırılması esnasında doğru renkleri sağlar. ZnSe işlenebilir, suya dayanıklı ve termal şoklara karşı direnci yüksektir. Üstün bir optik iletme sahiptir. Saçılma ve soğurmadan kaynaklanan kayıpları düşüktür. Tüm bu özellikler kızıl ötesi bölgesinde kullanılan optik elemanlar içinde ZnSe'i ideal bir malzeme yapar. Bu nedenlerden dolayı optik malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılır [33].

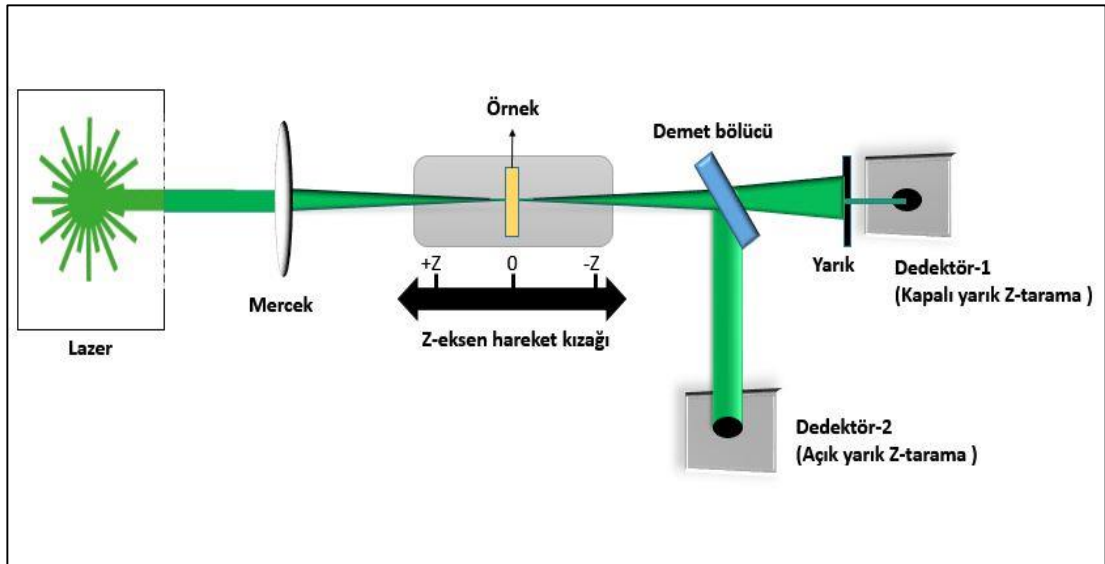
Thermal görüntüleme sistemleri dışında ışık yayan diyot (LED), foto dedektör, field emitters, nem sensörü, gaz sensörü, fotokatalizör ve güneş pili uygulamalarında mevcuttur [34].

1.4. Z-Tarama Deneyi

M. Sheik-bahae ve arkadaşları tarafından 1989 yılında geliştirilen Z-tarama tekniği yardımıyla optik özellik gösteren malzemelerin üçüncü dereceden optik alınganlıklarını ($\chi^{(3)}$) bulmak için kullanılan deney yöntemidir. Z-tarama tekniği ile optik malzemenin doğrusal olmayan kırılma ve doğrusal olmayan soğurma değerlerinin büyüklükleri ve işareti bulunmuştur [35].

Optik malzemelerin $\chi^{(3)}$ değeri kompleks bir ifadedir. $\chi^{(3)}$ değeri doğrusal olmayan kırılma ve doğrusal olmayan soğurma değerlerine bağlıdır. $\chi^{(3)}$ değeri kompleks ifadesinin gerçel kısmı $\chi_R^{(3)}$ doğrusal olmayan kırılmayı, sanal kısmı $\chi_i^{(3)}$ doğrusal olmayan soğurmayı oluşturmaktadır.

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_i^{(3)} \quad (1.1)$$



Şekil 1.8. Z-tarama deney düzeneği genel gösterimi

Z-tarama tekniği açık yarık z-tarama tekniği ve kapalı yarık Z-tarama tekniği olarak iki kısımdan oluşur. Optik özellik gösteren malzemenin doğrusal olmayan soğurma değeri açık yarık Z-tarama tekniği ile incelenir. Doğrusal olmayan kırılma değeri

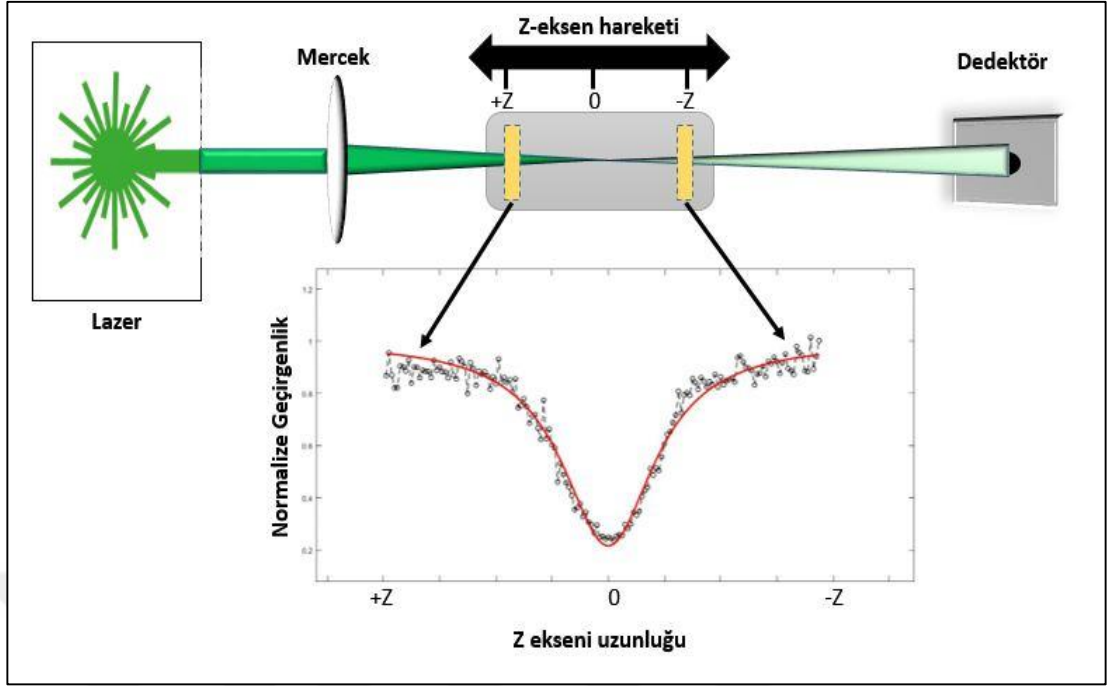
kapalı yarık Z-tarama tekniği ile incelenir. Z-tarama deneyinin genel olarak şu şekilde gerçekleşir; lazer ışını mercekle tarafından odaklanır ve incelenecek örnek üzerine düşürülür. İncelenecek örnek maruz kaldığı lazer ışığı ekseninde hareket etmeye başlanır ve hareket düzlemi üzerinde farklı ışık şiddetlerine maruz bırakılır. Demet bölücüden geçen lazer ışını 2 demete bölünür ardından foto dedektörlere ulaşır. Bir lazer ışık demeti önünde bir açıklık bulunan detektöre gelir ve z-tarama deneyinin kapalı yarık kısmını oluşturur. Diğer lazer ışık demeti ise hiçbir engelle uğramadan diğer detektöre gelir ve z-tarama deneyinin açık yarık kısmını oluşturur [36].

1.4.1. Açık yarık z-tarama tekniği

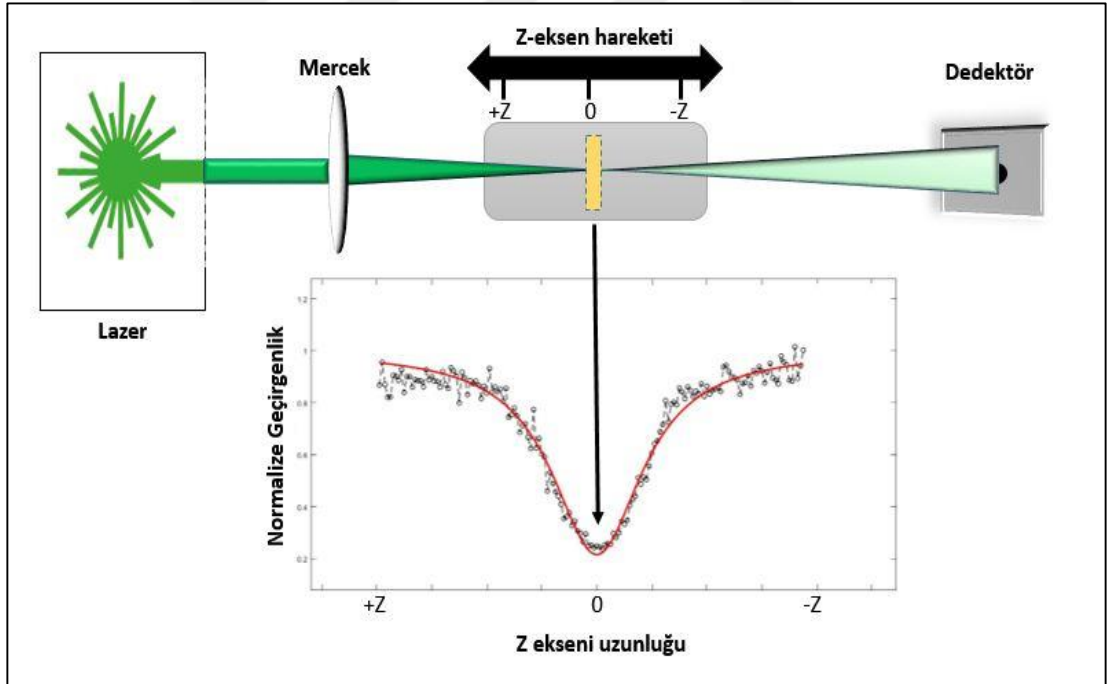
Açık yarık Z-tarama tekniğinde; lazer kaynağından çıkan ışın demeti ince kenarlı mercekle tarafından odaklanır. Lazer ışını en fazla şiddete odak noktasında sahip olur. Örneğin pozitif kırılma indisine sahip olduğunu varsayalım. Örnek z ekseninde hareketine başlar. Örnek z eksenindeki hareketi esnasında odaklanan lazer ışık demeti boyunca hareket eder. Örneğin z eksenini boyunca konumuna bağlı olarak dedektör tarafından güç değeri takip edilir. Z eksenindeki konumuna bağlı güç değerleri kayıt edilir.

Örneğin z ekseninde hareketi esnasında, z ekseninin başında ve sonunda -merceğin odak noktasından uzakta- iken lazerin şiddetinin merceğin odağına göre daha az olduğundan örnek tarafından sadece doğrusal soğurma olur. Z ekseninde hareket eden örnek odak noktasına yaklaştığında, lazerin şiddeti artmaya başlar. Bunun sonucunda örneğin maruz kaldığı bu güçlü ışık şiddeti etkisi ile doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurmada gerçekleşir. Doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurmanın etkisi ile foto dedektörde gözlenen lazer demetinin şiddetinin azaldığı gözlenir.

Örnek lazer ışık demetinin odak noktasından uzaklaştığında örneğin maruz kaldığı lazer demetinin şiddeti tekrar azalmaya başlar. Sonunda doğrusal olmayan soğurma etkisi azalarak sadece doğrusal soğurma gözlenir. Açık yarık z tarama deneyinde dedektörde gözlenen lazer ışık şiddetinin değişimi Şekil 1.9 da görülmektedir [36].



(a)



(b)

Şekil 1.9. Açık yarık z-tarama deneyi, (a) Örnek düşük lazer gücüne maruz kaldığında, (b) Örnek yüksek lazer gücüne maruz kaldığında

1.4.2. Kapalı yarık z-tarama tekniği

Kapalı yarık Z-tarama tekniğinde; Açık yarık z-tarama tekniğinden farkı foto dedektör önüne yerleştirilen yarıktır. Lazer kaynağından çıkan lazer ışın demeti örnek ile etkileştikten sonra detektöre ulaşmadan bu açıklıktan geçer. Lazer ışık demeti ince kenarlı mercek ile odaklanır. Örnek z ekseninde hareketi esnasında odaklanan lazer ışık demeti boyunca hareket eder. Örneğin z ekseni boyunca konumuna bağlı olarak dedektör tarafından güç değeri takip edilir. Z eksenindeki konumuna bağlı güç değerleri kayıt edilir.

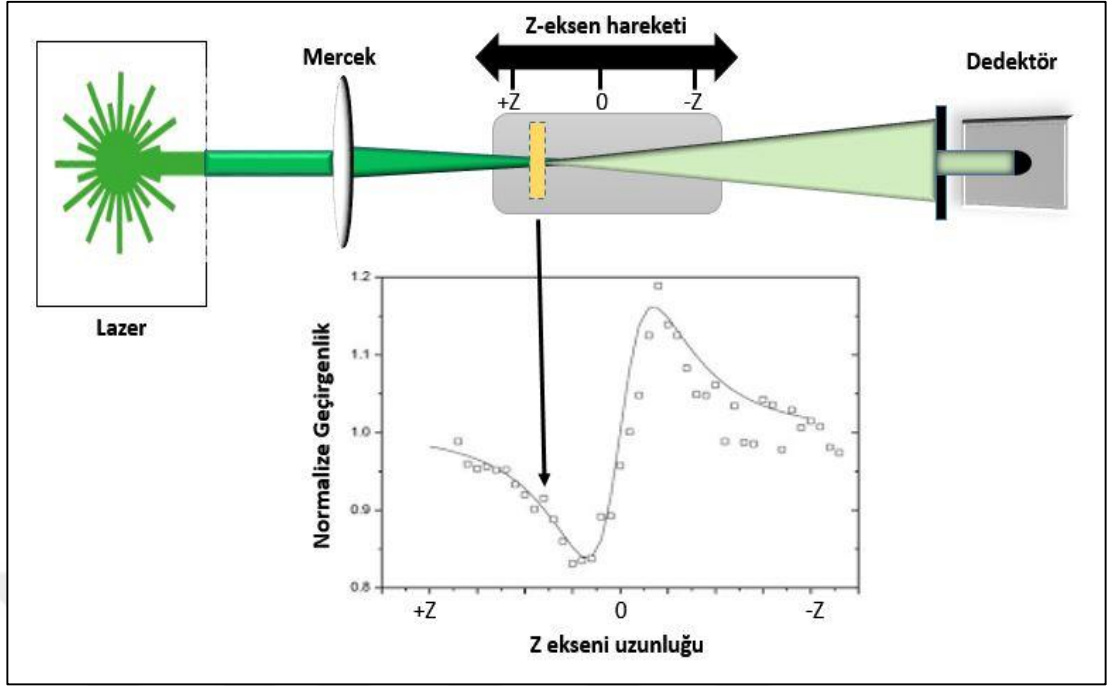
Başlangıçta örnek odaklanan lazer ışık demetinin odak noktasına uzak olduğundan maruz kaldığı ışığın şiddeti azdır. Lazer demetinin şiddeti az olduğundan doğrusal kırılma gözlenir.

Z ekseninde hareket eden örnek odak noktasına yaklaştığında, ışık şiddeti artmaya başlar. Doğrusal kırılmanın yanı sıra doğrusal olmayan kırılmada gerçekleşmeye başlar. Örneğin pozitif kırılma indisine sahip olduğunu varsayalım. Örnek lazerin odaklandığı -şiddetinin en güçlü olduğu noktaya- yaklaştıkça ince kenarlı mercek gibi davranıp ışığı toplamaya başlar. Toplanan lazer demeti yoluna devam eder iken demet açılır ve yarık üzerine düşen lazer demetinin alanı artar. Lazer demetinin alanı arttığı için açıklıktan geçen ve detektöre ulaşan ışığın şiddeti azalır.

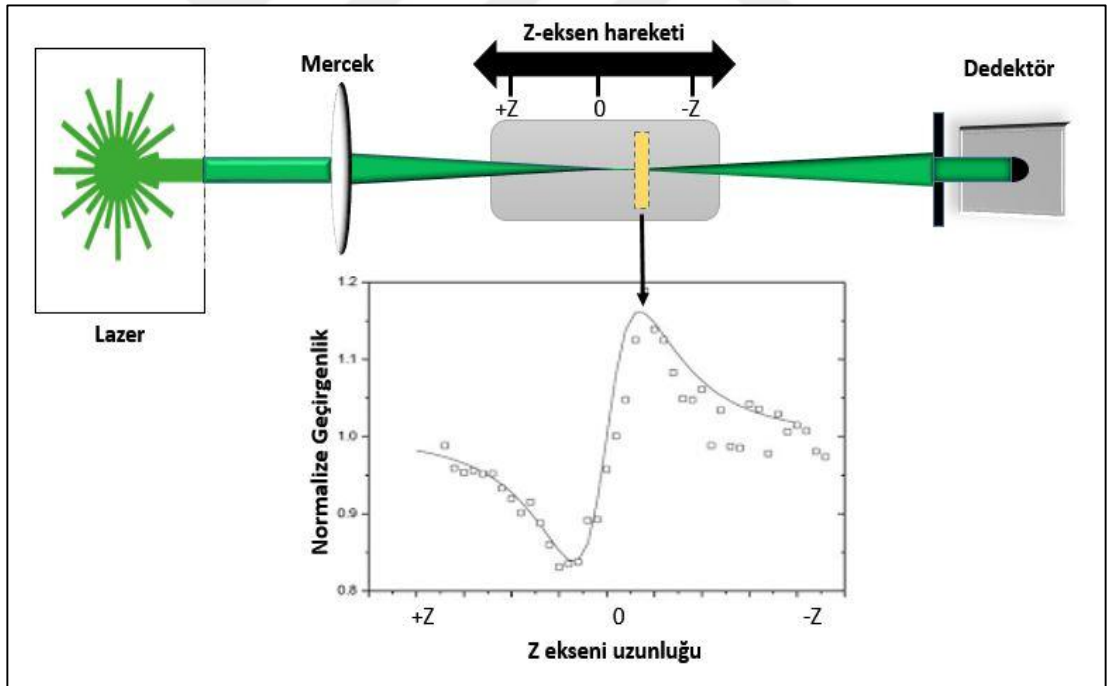
Örnek odak noktasını geçtiğinde açılan lazer demeti toplanmaya başlar ve lazer ışığını yarık üzerindeki alanı azalır. Lazer demetinin alanı azaldığı için açıklıktan geçen ve detektöre ulaşan ışığın şiddeti artar.

Örnek lazer demetinin odağından uzaklaştıkça doğrusal olmayan kırılma azalır ve doğrusal kırılma gözlenmeye başlar. Yarık üzerine düşen lazer demetinin alanı başlangıçtaki haline geri döner.

Örnek negatif kırılma indisine sahip olsaydı. Bu sefer kalın kenarlı mercek gibi davranacak ve ışığı açmaya başlayacaktı. Bu durumda önce şiddet artacak sonra azalacaktır[36].



(a)



(b)

Şekil 1.10. Kapalı yarık z-tarama deneyi, (a) Örnek düşük lazer gücüne maruz kaldığında, (b) Örnek yüksek lazer gücüne maruz kaldığında

1.5. Z-Tarama Tekniği Formülleri

1.5.1. 3. Dereceden doğrusal olmayan optik etki

Doğrusal olmayan etkiler ortamın bir özelliğidir. Işığın şiddeti bu özellikleri gözlememize sebep olur. İzotropik (Homojen) ortam ile ω frekanslı ışık demetinin etkileşmesi sonucunda doğrusal ve doğrusal olmayan optik etkiler oluşur. Doğrusal olmayan optik etkilerin ortaya çıkması için ışık demetinin yüksek şiddetli olması gerekir. Polarizasyonun ışığın şiddetine göre dağılım denklemi incelendiğinde sadece doğrusal optik değerlerinden oluşmadığı gözlenir. İlk başta gözlenen kutuplanma değerleri doğrusal daha sonra gözlenen kutuplanma değerleri doğrusal olmayan değerleri temsil eder.

$$P [E(\omega)] \quad (1.2)$$

$$= P_0 + P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots$$

$$= P_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega)^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E(\omega)^3 + \dots$$

Buradaki P elektriksel kutuplanma vektörü, $\chi^{(1)}$ doğrusal duyarlılık, $\chi^{(2)}$ ikinci, $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan duyarlılıktır. İkinci dereceden doğrusal olmayan duyarlılık $\chi^{(2)}$ ihmal edilebilir. Bütün polarizasyon ifadesi [37].

$$P [E(\omega)] = P^{(1)} + P^{(3)} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2] E(\omega) \quad (1.3)$$

Doğrusal polarizasyon $P^{(1)}$ ve doğrusal olmayan polarizasyon $P^{(3)}$ dur. Doğrusal duyarlılık $\chi^{(1)}$ ve doğrusal olmayan duyarlılık $\chi^{(3)}$ dur. Polarizasyon gerçek (real) ve sanal (imaginary) kısımlarda aşağıdaki gibi belirtilir.

$$\begin{cases} P^{(1)} = P_R^{(1)} + iP_I^{(1)} \\ P^{(3)} = P_R^{(3)} + iP_I^{(3)} \end{cases} \quad (1.4)$$

Aynı şekilde optik duyarlılıklar $\chi^{(1)}$ ve $\chi^{(3)}$ de gerçek (real) ve sanal (imaginary) kısımlarda aşağıdaki gibi belirtilir.

$$\begin{cases} \chi^{(1)} = \chi_R^{(1)} + i\chi_I^{(1)} \\ \chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \end{cases} \quad (1.5)$$

Optik duyarlılığın $\chi_R^{(1)}$ ve $\chi_R^{(3)}$ real kısımları doğrudan kırılma ile ilişkili iken $\chi_I^{(1)}$ ve $\chi_I^{(3)}$ imajinal kısımları da doğrudan soğurma ile ilişkilidir.

1.5.2. Doğrusal olmayan kırılma

Optik özellikler gösteren izotropik bir malzemenin dalga ile etkileşimi sonucunda yansıma, kırılma, kırınım ve girişim gibi etkiler gözlenir. Doğrusal olmayan etkileşimler altında doğrusal olmayan polarizasyonu şu şekilde yazabiliriz.

$$P^{(3)}[E(\omega)] = 3\epsilon_0\chi_R^{(3)}|E(\omega)|^2E(\omega) \quad (1.6)$$

Kırılmayı değerlendirir iken tek bir lazer ışını ile 3.derece doğrusal olmayan kırılmada daha üst terimleri ihmal edebiliriz. Bu durumda toplam polarizasyon şu şekilde yazılır.

$$P_R[E(\omega)] = P_R^{(1)} + P_R^{(3)} = \epsilon_0[\chi_R^{(1)} + 3\chi_R^{(3)}|E(\omega)|^2]E(\omega) \equiv \epsilon_0\chi_R^{eff}E(\omega) \quad (1.7)$$

Burada doğrusal duyarlılığın $\chi_R^{(1)}$ gerçek kısmıdır.

Efektif alınganlık $\chi^{eff} = \chi_R^{eff} + i\chi_I^{eff}$ olarak tanımlanır. χ_R^{eff} ve χ_I^{eff} efektif alınganlığın gerçek ve sanal kısımlarını oluşturur.

Formül 1.7 e göre χ_R^{eff} şu şekilde yazılır.

$$\chi_R^{eff} = \chi_R^{(1)} + \chi_{eR}^{(3)}|E(\omega)|^2 \quad (1.8)$$

ile

$$\chi_{eR}^{(3)}|E(\omega)|^2 = 3\chi_R^{(3)}|E(\omega)|^2 \quad (1.9)$$

Doğrusal olmayan tüm alınganlık olarak etkili alınganlık düşünülürse

$$\chi_{eR}^{(3)}|E(\omega)|^2 \sim \chi_R^{(3)}|E(\omega)|^2 \quad (1.10)$$

Elektriksek yer değiştirme D tanımı;

$$D = \epsilon_0E + P = \epsilon_0[1 + \chi_R^{(1)} + \chi_R^{(3)}|E(\omega)|^2]E(\omega) \quad (1.11)$$

Elektriksel yer değiştirme $D = \epsilon E$ ye dayalı toplam elektriksek geçirgenlik

$$\epsilon = \epsilon_0 \left[1 + \chi_R^{(1)} + \chi_R^{(3)} |E(\omega)|^2 \right] \quad (1.12)$$

Relatif geirgenlikde

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi_R^{(1)} + \chi_R^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (1.13)$$

Kırılma indisi řu şekilde tanımlanır

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (1.14)$$

Magnetik olmayan malzemeler μ_r 1'e eşit olur. Bu göre n

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (1.15)$$

n de yer alan ϵ_r değerini yerine koyar isek

$$n = \sqrt{1 + \chi_R^{(1)} + \chi_R^{(3)} |E(\omega)|^2} \quad (1.16)$$

Doğrusal kırılma indisi řu şekilde tanımlanır

$$n_0^2 = 1 + \chi_R^{(1)} \quad (1.17)$$

Böylece n (1.15) tekrar yazar isek

$$n = n_0 \left[1 + \frac{\chi_R^{(3)} |E(\omega)|^2}{n_0^2} \right]^{1/2} \quad (1.18)$$

Genel olarak $\frac{\chi_R^{(3)} |E(\omega)|^2}{n_0^2}$ terimi 1'den çok küçük bir değerdir. Taylor serisi açılımı ile

n değeri

$$n \approx n_0 + \frac{\chi_R^{(3)}}{2n_0} |E(\omega)|^2 \quad (1.19)$$

Doğrusal ve doğrusal olmayan kırılma indisini içeren genel kırılma indisi řu şekilde yazılabilir

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + \gamma I \quad (1.20)$$

Burada Δn , 3. dereceden doğrusal olmayan uyarılmış duyarlılığın kırılma indisi değişimi ve γ , doğrusal olmayan kırılma katsayısıdır.

I ışık şiddeti şu şekilde tanımlanır

$$I = \frac{v\epsilon_r\epsilon_0}{2} \langle \tilde{E}(\omega, t)^2 \rangle \quad (1.21)$$

Burada, $v = c/n_0$ ortamdaki ışık hızı, $\tilde{E}(\omega, t)$ zamana bağlı optik alan (Optical Field) ve $\epsilon_r \approx n_0^2$

Böylelikle ışık şiddeti

$$I \approx \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_0 \langle \tilde{E}(\omega, t)^2 \rangle \quad (1.22)$$

Optik alan R.W Boyd'a göre elektrik alan dalga formunda gösterir isek[38]

$$\tilde{E}(\omega, t) = E(\omega) e^{-i\omega t} + c.c \quad (1.23)$$

Optik alanın ışık şiddetinde (I) yerine yazmak için düzenleyelim

$$\langle \tilde{E}(\omega, t)^2 \rangle = 2E(\omega)E^*(\omega) = 2|E(\omega)|^2 \quad (1.24)$$

Işık şiddetinde optik alan ($\langle \tilde{E}(\omega, t)^2 \rangle$) yerine, elektrik alanı dalga formunda yerine yazalım

$$|E(\omega)|^2 = \frac{1}{\epsilon_0 c n_0} I \quad (1.25)$$

Elde ettiğimiz formulu n değerinde yerine yazalım

$$n \approx n_0 + \frac{\chi_R^{(3)}}{2\epsilon_0 c n_0^2} I \quad (1.26)$$

Bu formulu $n = n_0 + \gamma I$ ile karşılaştırdığımızda doğrusal olmayan kırılma katsayısı ifadesi olan γ değeri şu şekilde elde edilmiş olur.

$$\gamma = \frac{\chi_R^{(3)}}{2\epsilon_0 c n_0^2} \quad (1.27)$$

Formül 1.26 'e göre γ değeri elde edilebilir. Farklı fiziksel mekanizmalar farklı γ değerlerine neden olabilir. Tipik γ değeri ve tepkime süresi Tablo 1.1' de listelenmiştir.

$\gamma > 0$ ise kendi kendine odaklanma (Self-focusing) gerçekleşir. Kırılma indisinin şiddete bağlı bir fonksiyon gibi davranması sonucu gözlenebilen bir olaydır. Bu olay doğrusal olmayan kırılma indisi $\gamma > 0$ olduğu pozitif bir ortamda gözlenir. Bu koşullar altında optik ortam pozitif bir merceğe gibi davranır ve optik ortama gelen ışınlar bir noktada toplanır. Bu durumda optik ortam üzerine gelen ışın, Gaussyen dağılımlı olduğunda ve ışın demetinin merkezindeki şiddetin fazla olmasından ötürü daha büyük bir kırılma indisi görülür. Kendi kendine odaklanma durumu gözlenir.

$\gamma < 0$ ise kendi kendine dağılma (Self-defocusing) gerçekleşir. Kırılma indisinin şiddete bağlı bir fonksiyon gibi davranması ve doğrusal olmayan kırılma indisi $\gamma < 0$ olduğu negatif bir ortamda gözlenir. Bu koşullar altında ışık demeti ortamdan geçerken kendi kendine dağılma (self-defocusing) olayı gözlenecektir. Optik ortam ile etkileşime giren ışın demeti, Gaussyen dağılımlı olduğunda optik ortam kırılma indisi demet kenarındaki kırılma indisinden az olacaktır. Optik ortam gelen ışın demetini açıcı bir özellik gösterecektir.

Diğer olay da ışının kendi kendine tuzağa düşmesidir (self-trapping). Bu durumda ışın kendi kendine odaklanma olayı (ışını toplayacak) ve kendi kendine dağılma (ışını saçacak) olayları gözlenir. İki durumun dengeye gelmesi ile gelen ışın demeti sabit bir çapta yoluna devam eder.

Tablo 1.1. Doğrusal polarize ışık altında tepki süresi ve γ değerleri [38]

Mekanizma	$\gamma(m^2/W)$	Tepkime süresi (s)
Elektronik polarizasyon	$\sim 10^{-20}$	$\sim 10^{-15}$
Molekül konumu	$\sim 10^{-18}$	$\sim 10^{-12}$
Elektriksel büzülme	$\sim 10^{-18}$	$\sim 10^{-9}$
Doymuş atomik soğurma	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-8}$
Isıl etkiler	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-3}$
Fotoreaktif etkiler	büyük	Yoğunluk ile bağlantılı

1.5.3. Doğrusal olmayan soğurma

Lazer kaynağından çıkan tek dalga boylu ve şiddetli ışın demeti optik özellikler gösteren bir malzeme ile etkileşime girmesiyle, optik malzeme üzerinde önemli değişimlere sebep olabilir. Doğrusal olmayan soğurma, lazerin şiddetine ya da enerji yoğunluğuna bağlı olarak optik malzemenin geçirgenlik özelliğinde değişime sebep olur. Yüksek şiddetler kullanılarak uyarılan optik bir malzemenin uyarılan moleküllerinin taban seviyesine inmeden birden fazla foton soğurma olasılığı artabilir [38].

Doğrusal olmayan soğurmada polarizasyon denklemini gerçek kısmını yazdığımız gibi sanal kısmı belirtirsek

$$P_I[E(\omega)] = P_I^{(1)} + P_I^{(3)} = i\epsilon_0[\chi_I^{(1)} + \chi_I^{(3)}|E(\omega)|^2]E(\omega) \quad (1.28)$$

İzotropik ortamda ince örnek yaklaşımı (SVEA-Slowly varying-envelope approximation) temel alınarak örneğin z eksenindeki ilerlemesi esnasında elektrik alan şu şekilde belirtilir

$$\frac{dE}{dz} = \frac{i\omega}{2\epsilon_0 c n_0} P_I \quad (1.29)$$

$\frac{dE}{dz}$ açalım. Sanal polarizasyon (P_I) değerini ve elektrik alanın ışığın şiddetine göre ($|E(\omega)|^2$) elde ettiğimiz değerleri yerlerine yazalım

$$\frac{dE}{dz} = -\left(\frac{\omega}{2cn_0}\chi_I^{(1)} + \frac{\omega}{2\epsilon_0 c^2 n_0^2}\chi_I^{(3)}I\right)E \quad (1.30)$$

Soğurma katsayısının tanımını yapalım.

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\alpha_0}{2} + \frac{\Delta\alpha}{2} = \frac{\omega}{2cn_0}\chi_I^{(1)} + \frac{\omega}{2\epsilon_0 c^2 n_0^2}\chi_I^{(3)}I \quad (1.31)$$

Tanımladığımız α ile elektrik alanın z eksenindeki hareketi ile değişimini tekrar tanımlayalım

$$\frac{dE}{dz} = -\frac{\alpha}{2}E \quad (1.32)$$

Bu durumda E 'nin örneğin kalınlığı ile olan değişimini gözlemleriz

$$E(L) = E_0 e^{(-\frac{\alpha}{2}L)} \quad (1.33)$$

L değeri örneğin kalınlığını temsil eder. Buna göre azalan ışık yoğunluğu

$$I(L) = I_0 e^{-\alpha L} \quad (1.34)$$

$I(L)$ ışık doğrusal olmayan malzemeler içerisinde ilerlemesi esnasında aldığı mesafe ile ışığın şiddeti değişir.

Böylelikle,

$$\begin{cases} \alpha_0 = \frac{\omega}{cn_0} \chi_I^{(1)} \\ \Delta\alpha = \frac{\omega}{\epsilon_0 c^2 n_0^2} \chi_I^{(3)} I \end{cases} \quad (1.35)$$

α_0 doğrusal soğurma katsayısını tanımlar ve $\Delta\alpha$ doğrusal olmayan ışık şiddetine bağımlı soğurma katsayısıdır. Şu şekilde tanımlar ise

$$\Delta\alpha = \beta I \quad (1.36)$$

β doğrusal olmayan soğurma katsayısı olarak tanımlanır

$$\beta = \frac{\omega}{\epsilon_0 c^2 n_0^2} \chi_I^{(3)} \quad (1.37)$$

n_0 : Doğrusal kırılma indisi

ϵ_0 : Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği

c : Boslukta ışık hızı

ω : Işının açısal frekansı

Benzer malzemeler için $\beta < 0$ ise soğurma doyuma ulaşmıştır, $\beta > 0$ ise çoklu foton soğurma ya da soğurma doyumu tersinedir.

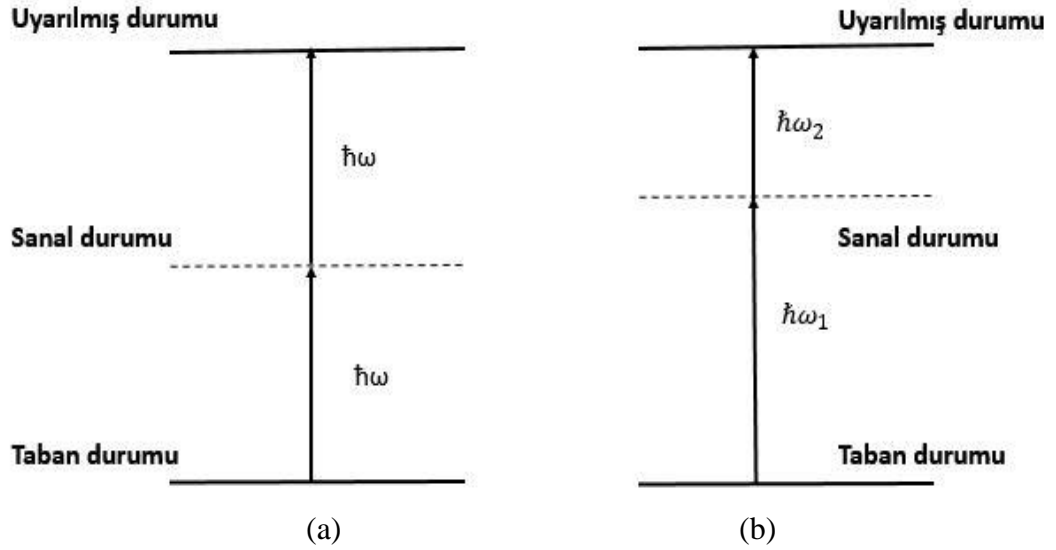
Örnekten çıkan ışık yoğunluğu m sheik-Bahae ve arkadaşlarına göre [39]

$$I_e = \frac{I_0 e^{(-\alpha_0 L)}}{1 + \beta I_0 L_{eff}} \quad (1.38)$$

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{(-\alpha_0 L)}}{\alpha_0}$$

1.5.3.1. İki foton soğurması

Tek bir ışık kaynağı iki fotonun eş zamanlı soğurmasına olayına iki foton soğurma (TPA-Two-Photon Absorption) denilmektedir. TPA ilişkin olası iki durumlar şekil 1.11 gösterilmiştir. Şekil 1.11a durumunda aynı enerji seviyesine sahip eş optik alanlar karşımıza çıkmaktadır. Bu durumda aynı ω frekansında titreşen iki foton soğurulmaktadır. Şekil 1.11b durumunda farklı enerji seviyelerine sahip optik alanlar karşımıza çıkmaktadır. Bu durumda farklı $\sim\omega_1$ ve $\sim\omega_2$ frekanslarında titreşen fotonlar farklı rezonansa sahip optik alanlar içinde iki foton soğurulmuştur. Her iki durumda da ara seviye sanaldır ve sistemde bu geçişlerin olabilmesi için iki foton eş zamanlı olarak soğurulmalıdır.



Şekil 1.11. İki foton soğurma şematik gösterimi (a) aynı ω frekansında titreşen foton soğurma (b) farklı ω frekansında titreşen foton soğurma

Soğurma katsayısı β optik malzemeye özel bir parametredir. TPA soğurma tesir kesiti σ dır. σ ve β arasındaki ilişki, N sistemdeki molekül sayısı yoğunluğu, $\hbar\omega$ gelen fotonların enerjisi olmak üzere $\sigma_2 = \frac{\hbar\omega\beta}{N}$ dır.

1.5.3.2. Doyurulabilir ve tersine doyurulabilir soğurma

Doyurulabilir soğurma (saturable absorption-SA), optik malzemenin maruz kaldığı ışığın şiddetinin fazla olmasıyla uyarılmış seviyeler önemli ölçüde dolmaya müsait olmasıdır. Eğer uyarılmış durumun soğurma ara kesiti, temel durumun soğurma ara kesitinden daha küçükse sistemin geçirgenliğinde bir artış ortaya çıkar ve bu tip süreçler doyurulabilir soğurma olarak adlandırılır. Diğer taraftan, uyarılmış durumun soğurma ara kesiti, temel durumun soğurma ara kesitinden daha büyük ise sistem daha az geçirgen olacaktır ve bu tür işlemlere tersine (geri) doyurulabilir soğurma (reverse saturable absorption-RSA) denir [40].

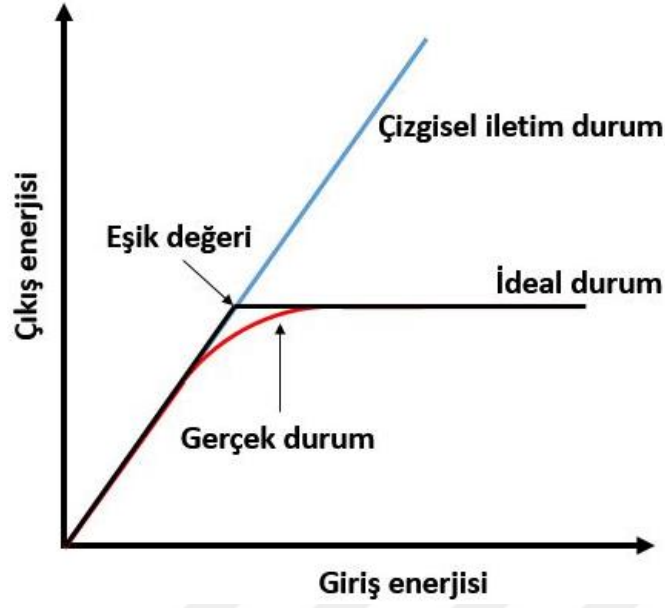
1.5.3.3. Serbest taşıyıcı soğurması

Yarı iletken özellik gösteren malzemeler doğrusal soğurmanın bir sonucu olarak, serbest taşıyıcıların fononlar yardımı ile iletkenlik bandının daha üst seviyelerine taşınması olayına serbest taşıyıcı soğurmasıdır [41].

1.6. Optik Sınırlama

Lazer kaynaklarının keşfi ile canlıların ve optik malzemelerin maruz kaldığı ışık şiddeti artmıştır. Bu sebepten ışığın şiddetini sınırlayan bir başka deyişle optik sınırlama sağlayan optik malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Optik sınırlayıcılar, düşük gelen ışık şiddeti için yüksek geçirgenliğe ve yüksek gelen ışık şiddeti için düşük geçirgenliğe sahip cihazlardır. Işık şiddeti belirli bir eşiği aştığında göz retinası hasarı meydana gelebileceğinden, optik sınırlayıcılara insan gözünün korunması için büyük ilgi var [42].

Başka bir deyişle optik sınırlayıcılar maruz kaldıkları ışığın şiddeti ne kadar artarsa artsın, eşik değerinin üstünde geçirmeyen aletler olarak tanımlanabilir. Doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzemeler optik sınırlama özellikleri konusunda araştırmalarda yer bulmaktadır.



Şekil 1.12. Optik sınırlama grafiği

Şekil 1.12 optik sınırlama grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde, optik sınırlamada kullanılacak olan malzemenin maruz kaldığı enerji giriş enerjisi ve malzemedan geçtikten sonraki enerjisi çıkış enerjisi olarak tanımlanmıştır. Giriş enerjisi eşik değerine ulaştığı zaman, çıkış enerjisi sabit kalmaktadır. Bu noktaya eşik değeri denilmektedir. İdealde beklenen bu durum çok keskin iken, gerçekte gözlenen durum keskin olmamaktadır.

Optik sınırlayıcı olarak kullanılacak malzeme, tehlikeli kabul edilen ışık şiddetine maruz kaldığı zaman sadece güvenli sınıra kadar olan ışığı geçirmelidir. Bu sayede kullanıcının maruz kalacağı tehlikeli kabul edilen şiddet sınırlandırılır ve maruziyet azaltılır. Optik sınırlayıcı gelen ışık şiddetine maruz kaldığı süre boyunca güvenli bir seviyede tutmalıdır. Optik sınırlayıcıların eşik değeri kullanıcıların ihtiyacı ve kullanım yerine göre değişmektedir.

Optik sınırlayıcı malzemenin özellikleri:

- Optik sınırlayıcı malzemenin sınırlama eşik değeri düşük olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı malzemenin fiziksel dayanımı yüksek olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı malzeme geniş dalgaboyu aralığında etkili olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı malzemenin tepki süresi lazer kaynağının tekrarladığı süre boyunca etkili çalışmalıdır. Düşük tepki süresine sahip optik sınırlayıcı malzeme korumada yetersiz olacaktır.

- Optik sınırlayıcı malzemenin geçirgenliği yüksek olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı malzeme iklim şartlarına ve fiziksel etmenlere karşı dayanıklı ve kararlı olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı malzeme düşük maliyetli ve uzun süre raf ömrüne sahip olmalıdır.

Optik sınırlama mekanizmaları iki grupta yer alır. İlk olarak enerji yayıcı tipte optik sınırlayıcı malzemeler ve ikinci olarak enerji soğurucu tipte yani doğrusal olmayan soğurma yapanlardır. Doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzemelerde doğrusal olmayan kırılma veya doğrusal olmayan soğurma gösterebilirler. Doğrusal olmayan kırılma gösteren malzemeler enerji yayıcı tipte optik sınırlayıcılarda kullanılabilir. Doğrusal olmayan kırılma gösteren malzemelerin optik sınırlayıcılarında yarık kullanmak gerektiğinden pratik uygulamalarda tercih edilmez. Doğrusal olmayan soğurmaya bağlı optik sınırlayıcılarda yarık kullanmaya gerek yoktur. Doğrusal olmayan soğurmaya gösteren optik malzemeler, düşük ışık şiddetlerinde saydamlık göstermekte, yüksek şiddetlerde malzemenin soğurması artmakta ve geçirgenlik azalmaktadır [43].

Optik sınırlayıcı olarak kullanılabilen malzemelere bazı örnekler vermek gerekirse yapısında karbon olan malzemeler (Grafen, karbon nanotüpler, fullerenler), yarı-iletken özellik gösteren nanokristaller (ZnSe, ZnS, GaAs, CdS, CdSe vb.) malzemeler optik sınırlayıcı özellik gösterebilir [44, 45].

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. ZnSe/Gr Örneğın Hazırlanması

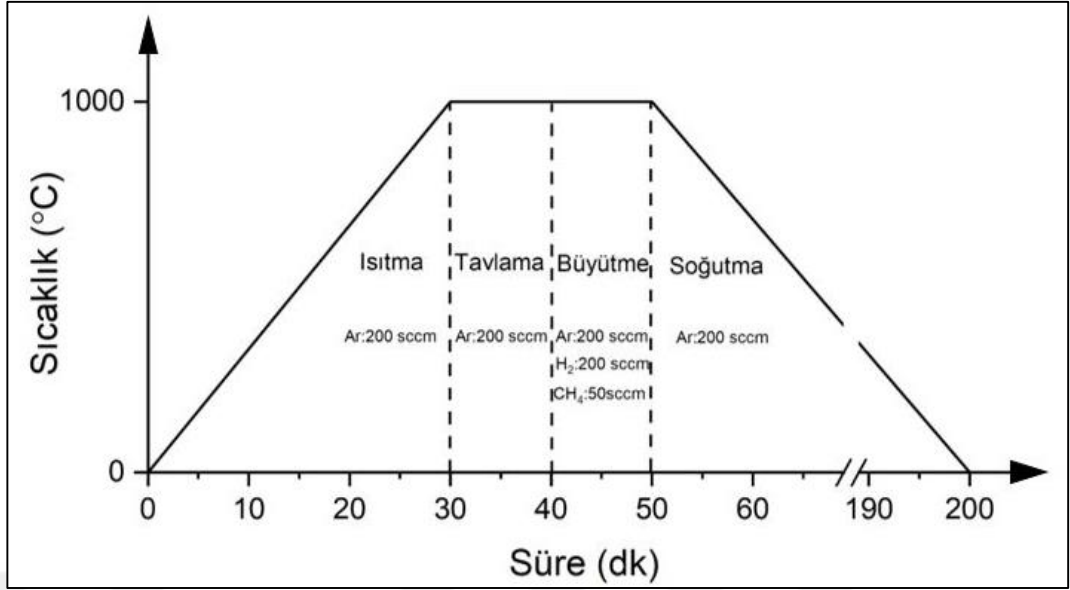
Optik özellikleri incelenecek olan altlığımızın hazırlaması sırası ile PVD yöntemi ile silisyum pul üzerine nikel ince film kaplama, CVD yöntemi ile grafen büyütme, Wet transfer yöntemi ile Grafenin ZnSe üzerine aktarılmasını içermektedir.

2.1.1. Nikel ince film kaplama

Grafen büyütme işlemi bir geçiş metali olan nikel üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nikel ince film PVD yönteminde termal kaplama yöntemi elektron demeti tekniğı kullanılarak kaplanmıştır. Nova Electronic Materials, LLC. Firmasından temin edilen yüzeyi 300 nm termal oksit kaplı silisyum pul (Si/SiO_x) kullanılmıştır. Silisyum pul torr e-beam buharlaştırma sistemi yüklenmiş ve ardından gece boyunca vakuma bırakılmıştır. Hedeflenen vakum değeri olan 8×10^{-6} Torr vakum değerine geldikten sonra elektron demeti kaplama yöntemi kullanılarak ~ 3 Å/s kaplama hızı ile 300 nm kalınlığında nikel ince film kaplanmıştır.

2.1.2. Grafen büyütme

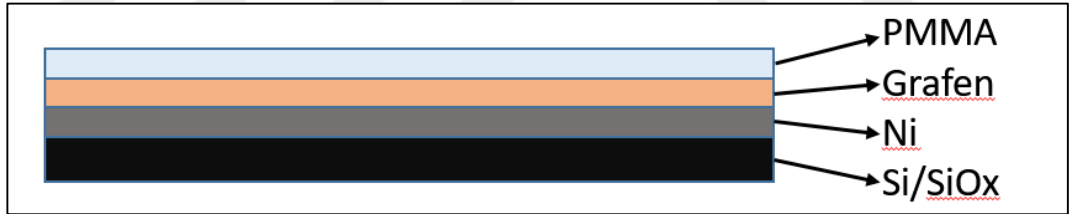
PVD yöntemi ile nikel ince film kaplanan silisyum pul altlığımız CVD sistemimize yüklenmiştir. CVD sistemi mekanik bir pompa yardımı ile 10^{-2} torr değerinin altında vakuma alınmıştır. CVD sistemi 200 sccm yüksek saflıktaki Ar gazı akışı altında ısıtmaya başlanmıştır. Hedeflediğimiz ısı değeri olan 1000°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. 1000°C sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra Ar gazı akışı altında tavlama işlemi için 10 dakika beklenmiştir. Tavlama işlemi tamamlandıktan sonra 200 sccm H₂ ve 50 sccm CH₄ gazı 10 dakika boyunca sisteme gönderilmiştir. Bu sürede grafen büyütme işlemi gerçekleşmiştir [46]. Grafen büyütme işleminin sonunda CH₄ ve H₂ gazları kesilmiştir. Ar gazı atmosferinde oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Grafen büyütme süreci

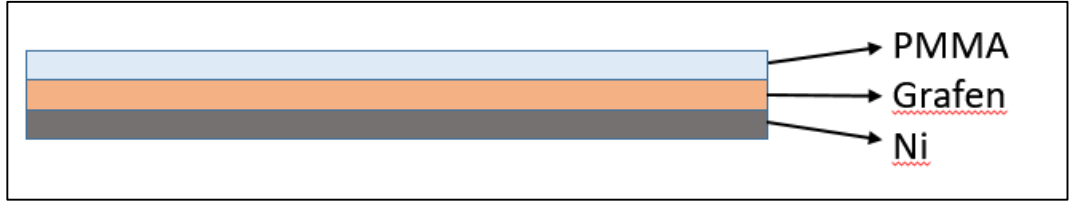
2.1.3. Grafenin yüzdürülmesi ve aktarımı

Grafen büyütülmüş olan Si altlık artık sırası ile aşağıdan yukarıya doğru Si/SiO_x/Ni/Grafenden oluşmuştur.



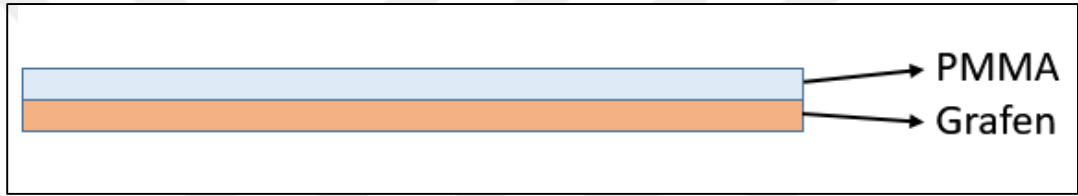
Şekil 2.2. Altlık katmanları

Altlık yüzeyine PMMA (polimetil metakrilat) polimeri spin kaplama yöntemi ile serilmiştir. Polimerin sertleşerek dayanıklı hale gelmesi için PMMA polimeri, 180°C'ye ayarlanmış olan sıcak tabla (hot plate) üzerinde ısıtılarak polimerin rijit hale gelmesi sağlanmıştır. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi artık altlık Si/SiO_x/Ni/Grafen/PMMA yapısındadır. Hedeflediğimiz grafen malzemesine ulaşabilmek için öncelikle oksit tabakası (SiO_x) aşındırılmıştır. Aşındırma işleminde BOE 7:1 (HF:NH₄F = 12,5:87,5%) çözeltisi kullanılmıştır. BOE çözeltisi içerisinde yer alan hidroflorik asit (HF) cam aşındırıcı özelliğine sahiptir. Bu sebepten BOE ile yapılan aşındırma işlemlerinde Polietilen plastik kap kullanılmıştır. BOE çözeltisi içerisine örnek bırakılmıştır. Oksit tabakasının aşındırılması sonucunda Si puldan Ni/Grafen/PMMA yapısı ayrılmıştır (Şekil 2.3.).



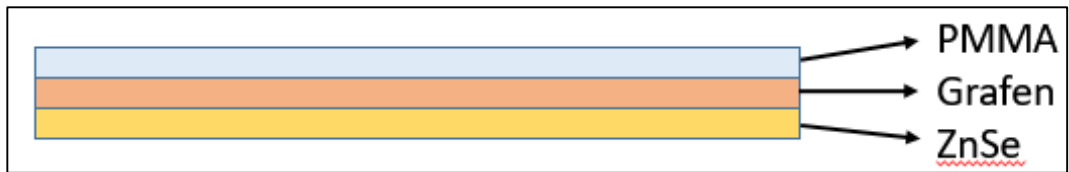
Şekil 2.3. Altlıktan oksit aşındırma sonrasında kalan katmanlar

Sırada nikel aşındırma vardır. Nitrik asit (HNO_3) nikel aşındırma işleminde kullanılmıştır. Ni/Grafen/PMMA yapısı 1 molar hazırlanan HNO_3 çözeltisi (HNO_3 :Deiyonize su = 16:234ml) içerisine bırakılmıştır. Ni ince film katmanının aşınması beklenmiştir. Nikel aşındırılmasından sonra Grafen/PMMA yapısı kalmıştır (Şekil 2.4.).



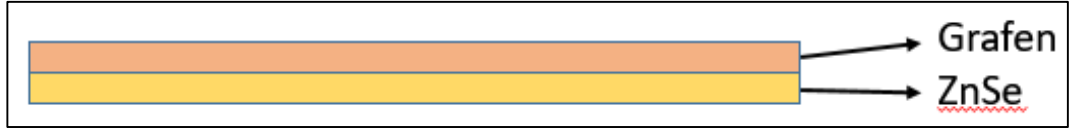
Şekil 2.4. Nikel aşındırma sonrası kalan katmanlar

Grafen/PMMA yapısı iyonlardan ayrıştırılmış su (deiyonize su) içerisine transfer edilmiştir. Grafeni aktarmak istediğimiz altlık olan Çinko Selenit (ZnSe) temizlenmiştir. Grafen ıslak aktarma (wet transfer) tekniği kullanılarak transfer edilmiştir. Deiyonize su içerisinde Grafen/PMMA yüzer iken, suya daldırılan ZnSe arkadan dikkatlice yaklaştırılmıştır. Grafen/PMMA katmanları ZnSe yüzeyine dokunmasının ardından yavaş şekilde sudan çıkarılmıştır [47, 48].



Şekil 2.5. ZnSe altlığa grafen aktarıldıktan sonraki katmanlar

Aktarma işleminin sonunda yapımız ZnSe /Grafen/PMMA şeklinde oluşmuştur (Şekil 2.5). PMMA'in yüzeyden temizlenmesi için önceden 80°C ısıtılmış sıcak aseton içerisinde 5-10 dk arasında bekletilmiştir. PMMA'in yüzeyden uzaklaştırılmasından sonra ZnSe yüzeyine kaplanmış grafen yapısı elde edilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. ZnSe/grafen yapısının gösterimi

2.2. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışmasında yapısal karakterizasyon yöntemi olarak kullanılan SEM ile grafen yüzeyinin yüksek çözünürlükte görüntüsü, Raman ile büyütülen grafenin karakterize edilmesi, AKM ile ZnSe ve ZnSe/Gr yapılarının yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir. Bu bölümde SEM görüntüleme, Raman spektroskopisi ve AKM taramalarının genel çalışma prensiplerinden kısaca söz edilmiştir.

2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu

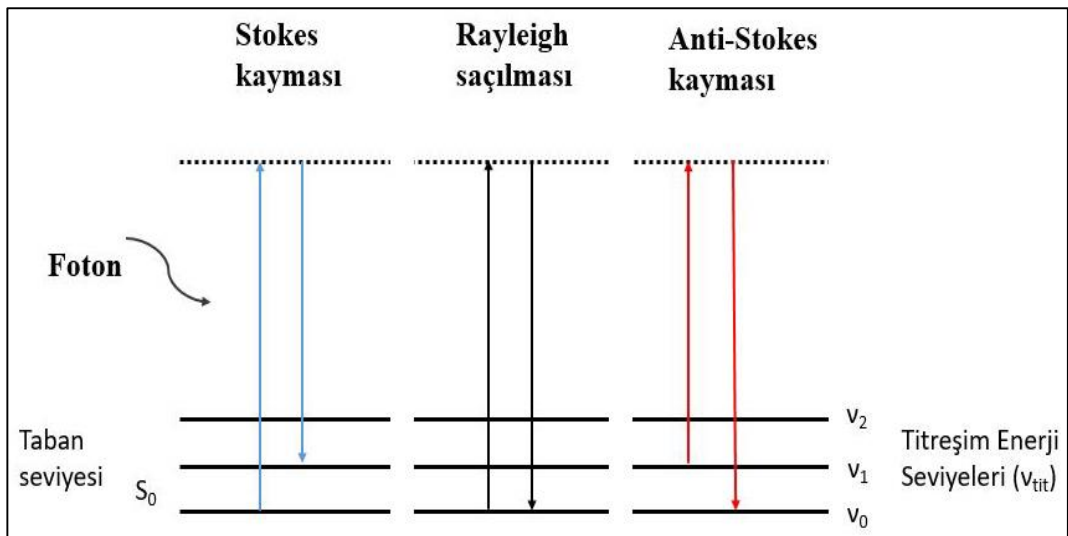
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), elektronların görüntülecek olan örnek yüzeyine bombardıman edilerek üç boyutlu ve yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler almaya yarayan bir sistemdir. SEM sisteminin optik mikroskoba göre farkı, örnek yüzeyine fotonlar yerine yüksek voltaj ile hız kazandırılmış elektronların bombardıman edilmesidir. Elektronların dalga boyu, fotonların dalga boylarına göre daha küçük olması sebebiyle SEM görüntüleri optik mikroskoplara göre daha yüksek çözünürlükte elde edilebilir. SEM görüntülerinde elektronlar aracılığı ile elde edilmesi sebebiyle malzemenin yüklenmesine (charging) sebep olur. Örneğin yüklenmesi görüntümüzü bozacaktır. Bu sebepten örnekler iletken olmalıdır. Örneğimiz iletken değilse örneğin yüzeyine iletken film kaplamak gerekir. Görüntülenecek örnek yük fazlasını toprağa iletmesi için topraklanmalıdır. Malzeme yüzeyinin iletken hale getirilmesi ve topraklanması ile yüzeyin yüklenmesinin önüne geçilir.

2.2.2. Raman spektroskopisi

Işık bir madde ile etkileşime girdiğinde, ışığı oluşturan fotonlar emilebilir, saçılabilir ya da madde ile etkileşime girmeden doğruca geçebilir. Eğer maddeye gelen fotonun enerjisi, bir molekülün temel düzeyi ile uyarılmış düzeyi arasındaki enerji boşluğuna karşılık gelirse foton soğurulabilir. Temel enerji düzeyinden bir üst enerji seviyesine yükseltilir. Bu değişiklik, emilim spektroskopisinde radyasyon enerjisinin kaybı ile

ölçülür. Ayrıca gelen foton, molekül ile etkileştikten sonra saçılıma da uğrayabilir [49]. Raman saçılmasında saçılan ışığın enerjisinde, gelen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Yani bu enerji farkı, saçılan moleküllerin titreşim enerjisiyle orantılıdır. Raman saçılması ile örneklerin spektroskopik olarak incelendiği ve moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi veren bu yöntem Raman spektroskopisi adını alır [50].

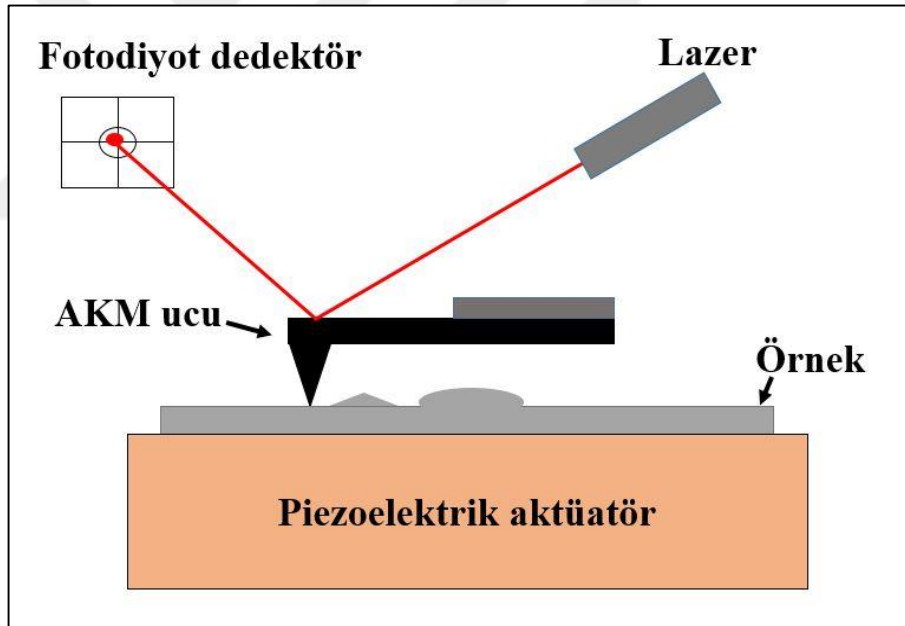
Raman saçılmasının Stokes ve anti-Stokes türleri bulunmaktadır. $h\nu$ enerjiye sahip bir foton molekül ile etkileşime girer. Etkileşimden önce elektronlar farklı titreşim seviyelerinde yer alabilir. Fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyinde bulunan elektron, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma olur. Bu durumda saçılan ışımalar Stokes olarak isimlenir. Fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyinde bulunan bir elektron, etkileşme sonrası temel titreşim enerji düzeyine dönüyorsa fotonun enerjisi saçılma sonrası artar. Böylece molekülden fotona molekülün iki enerji düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda saçılan ışımalar anti-Stokes olarak isimlenir. Stokes ve anti-stokes durumlarında gerçekleşen titreşim enerjisi değişimi Raman kayması (Raman shift) olarak gözlenir (Şekil 2.7). Enerji kaymaları saçılma gerçekleşen moleküllerin kimyasal yapılarına özeldir. Moleküllerin analizleri için karakteristik Raman spektrumları oluşturur [51, 52].



Şekil 2.7. Stokes ve anti-Stokes türü Raman kayması

2.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) genel olarak x-y yönünde hareket edebilen bir düzenden (piezoelektrik aktüatör), lazer kaynağından, foto diyot dedektörden ve AKM ucundan (cantalever) oluşmaktadır (Şekil 2.8). AKM ile örnek yüzeyinin taranması, AKM ucunun örnek yüzeyinde x-y yönünde hareketi esnasında AKM ucu ile örnek yüzeyi arasında oluşan etkileşim kuvvetlerinin incelenmesidir. AKM ucu ile örnek yüzeyi arasında oluşan kuvvetler, Hooke yasasına göre $F=-kx$ formülüne AFM ucunda sapmalara neden olur. AFM ucunda oluşan sapmalar üzerine düşen lazer ışın demetininde sapmasına neden olur. Yansıyan lazer ışın demeti foto diyot ile dedekte edilir. Foto diyotta elde edilen veriler yazılım sayesinde işlenerek yüzeyin nanometre mertebesindeki görüntüleri elde edilir. AKM ucunun fiziksel özelliği ve yay hassasiyeti (k) AKM ölçümlerinin hassasiyetini etkileyen faktörlerdir.



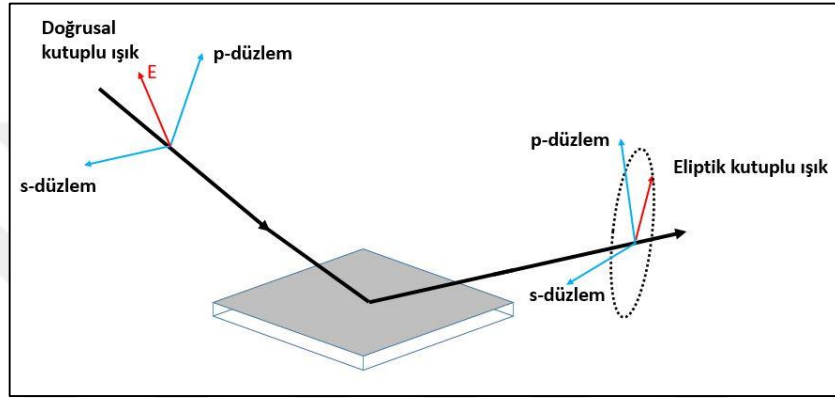
Şekil 2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu genel gösterimi

2.3. Optik Karakterizasyon

Tez çalışmasında optik karakterizasyon yöntemi olarak kullanılan Elipsometre ile ZnSe ve ZnSe/Gr yapısının optik geçirgenliği, z-tarama deneyi ile doğrusal olmayan optik özellikleri ve optik sınırlama grafikleri elde edilmiştir. Bu bölümde elipsometre ve z-tarama deneylerinden kısaca söz edilmiştir.

2.3.1. Elipsometre ölçümleri

Elipsometre, ışığın bir malzemeden geçmesi veya yansması sırasında kutuplanmasında oluşan değişikliği ölçer. Kutuplanmadaki değişim genlik oranı Ψ ve faz değişimi Δ ile ifade edilir. Elde edilen veriler her bir malzemenin optik özelliklerine ve ölçülen filmin kalınlığına bağlıdır. Kullanımına göre elipsometre geçirgenlik, film kalınlığı ve malzemelerin optik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 2.9. Elipsometre ölçümünün genel gösterimi

Şekil 2.9’da doğrusal kutuplu gelen ışık demetinin elektrik alanı E ile gösterilmiştir. Doğrusal kutuplu ışık demeti p-düzlemi ve s-düzleminden oluşmuştur. Düzlemler birbirine diktir. Örnek ile etkileştikten sonra yansıyan ışın demetinin elektrik alanında değişimler oluşur. Yansıyan ışık demeti artık eliptik kutuplanmıştır. Elipsometre ismini eliptik olarak kutuplanan ışık demetinden alır. Elektrik alanda gerçekleşen değişimler bize örnek hakkında optik bilgileri verir.

Matematiksel olarak kutuplanma vektörü;

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.1)$$

Ψ Genliği ifade eder iken Δ fazdaki değişimi ifade eder. Işık dalgasının p ve s düzlemleri için r_p ve r_s Fresnel yansıma katsayılarıdır. r_p ve r_s matematiksel ifadesi Maxwell farklı malzemeler için elektromanyetik yayılım eşitliğinden;

$$r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \quad (2.2)$$

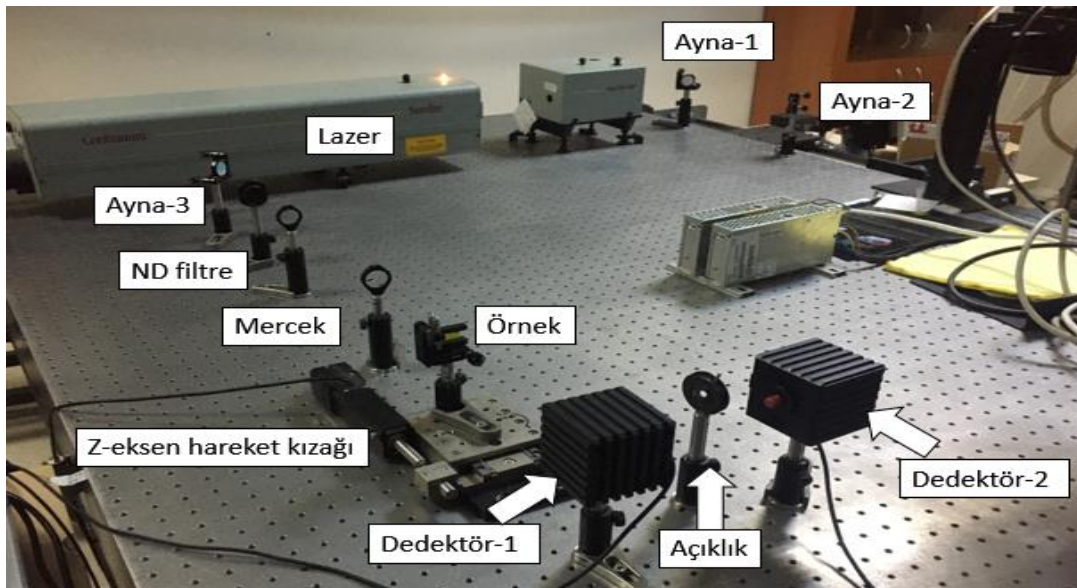
$$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \quad (2.3)$$

Gelen ışığın kırılması ile ilgili elipsometrede optik sabitler bulunur. Kırılma indisi kompleks ifadesi;

$$N = n + ik \quad (n = \text{kırılma indisi} \quad k = \text{sönüm katsayısı}) \quad (2.4)$$

2.3.2. Z-tarama deney düzeneği

LATARUM laboratuvarlarında gerçekleştirilen z-tarama deney düzeneği şekil 2.10 de görülmektedir. Deney düzeneği hazırlandıktan sonra deneyde sırası ile yapılanlar şöyledir. ZnSe ve ZnSe/Gr örneğimiz Z-eksen hareket kazağı üzerine sabitlenmiştir. Lazer kullanım güvenlik kuralları sağlanmasının ardından lazer güvenli şekilde çalıştırılmıştır. Lazer kaynağından çıkan lazer ışın demeti aynalar yardımı ile ince kenarlı merceğe ulaştırılmıştır. İnce kenarlı mercek lazer demetini z-ekseni boyunca odaklamış ve örnek üzerine lazer ışık demeti düşürülmüştür. Örnek ile etkileşime giren lazer ışın demetinin dedektöre tam olarak gelmesi için lazer ışın demeti hizalanmıştır. Ardından örnek z-ekseninde $-z$ den $+z$ yönüne doğru mikron mertebesinde hareket ettirilmeye başlanmıştır. Örneğin $-z$ den $+z$ yönünde hareketi esnasında lazer demetindeki değişimler dedektör aracılığı ile tespit edilmiştir. Lazer ışın demetindeki değişimler, örneğin z eksenindeki hareketine karşın lazer gücündeki değişim olarak kayıt edilmiştir.



Şekil 2.10. Z-tarama deney düzeneği

Lazer kaynağı: Continuum Surelite marka SL III-10 model Pulsed Nd:YAG lazer kullanılmıştır. Dalga boyu 532 nm 10Hz frekansında 4ns atım süreli 1,42kW 450mj değerlerine sahiptir.

Ayna: Thorlab firmasına ait NB1-K13 model aynalar lazer kaynağına yön verebilmek için kullanılmıştır. 532-1064nm dalga boyunda çalışan ve lazer ışığına dayanıklı aynalardır.

Mercek: Newport firmasına ait kpx-106 model mercek kullanılmıştır. 200 mm odak uzaklığına sahip kaplamasız plano-konveks mercek kullanılmıştır.

Nd filtre: Thorlabs marka soğurucu filtre seti kullanılmıştır. Optik yoğunluğu 0.1 den 4 e kadar olan set kullanılmıştır. Lazer ışık demetinin örnek üzerindeki tahribati engellenmiş ve örnek üzerine değişik güçlerde lazer demetinin gelmesi sağlanmıştır.

Z-eksen hareket kızıağı: Thorlab firmasına ait LNR-50S/M model kızak kullanmıştır. Örnek Mikron mertebesinde Z-ekseninde hareket etmesi sağlanmıştır.

Dedektör: Thorlab firmasına ait S142C model dedektör kullanılmıştır. 1µw-5w aralığında 1nw çözünürlükte ölçüm yapabilme yeteneğine sahiptir.

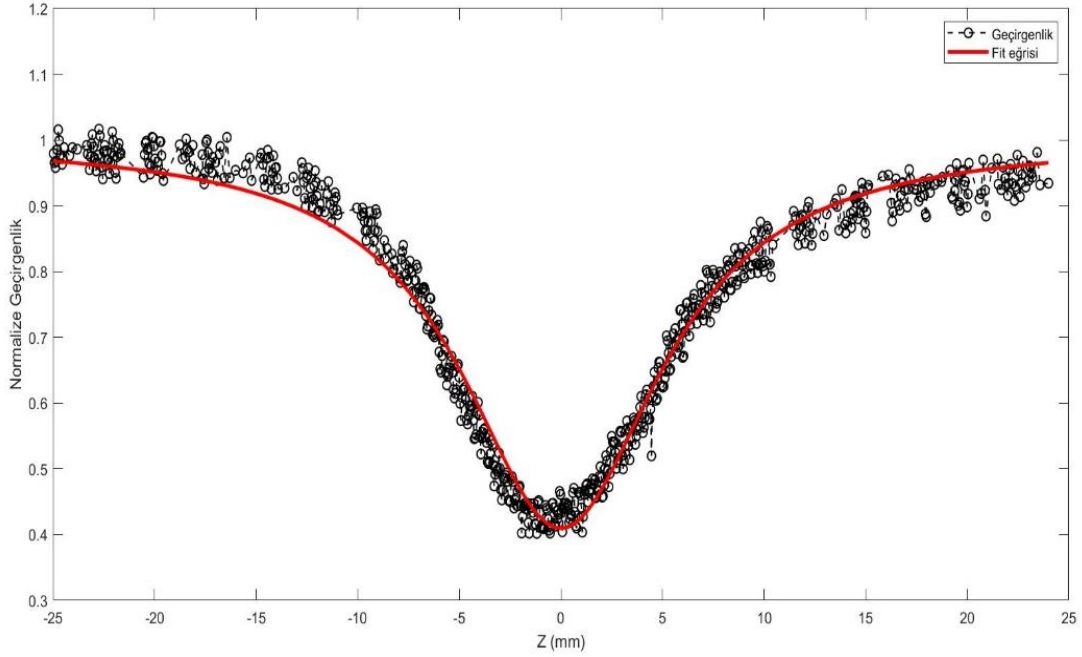
2.3.3. Z-tarama tekniği deneysel verilerinin analiz yöntemi

Z tarama deneyinde optik özellikleri incelenecek olan ZnSe ve ZnSe/Gr yapımız z eksen hareket kızıağı üzerinde hareketi esnasında lazer demetinin gücü foto dedektör tarafından kayıt edilmiştir. Lazer demetinin gücü en yüksek değere bölünerek normalize geçirgenlik değerine ulaşılmıştır. Normalize geçirgenlik değerine karşın gelen z ekseni hareket değerleri grafik haline getirilmiştir.

Normalize geçirgenliğe karşın z ekseni hareket grafiği hazırlanmıştır. Bu grafikler matlab programı yardımı ile fitlenmiştir. Fitlenmeler sonucunda; açık yarık Z-tarama tekniği ile doğrusal olmayan soğurma katsayısı olan β değerine ulaşılmıştır. Kapalı yarık Z-tarama tekniği ile doğrusal olmayan kırılma katsayısı olan γ değerine ulaşılamamıştır. Açık ve kapalı yarık z-tarama deney düzeneği β ve γ değerleri incelenen optik malzemeye ait doğrusal olmayan optik duyarlılık değerinin hesaplanmasında kullanılır.

2.3.3.1. Açık yarık z-tarama tekniği

Bu bölümde hesaplamalar en kısa haliyle anlatılmıştır. Optik duyarlılığın sanal kısmı olan $\chi_I^{(3)}$ değerine ulaşmak için öncelikle açık yarık Z-tarama tekniği ile doğrusal olmayan soğurma katsayısı olan β değerine ulaşmamız gerekir. Normalize geçirgenliğe karşın gelen z eksenli hareket (-z den +z ye) grafiği çizilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Normalize geçirgenliğe karşın z eksenli hareket grafiği

Şekil 2.11 da görülen daire-çizgi işaretleri z-tarama deneyinde elde edilen ölçüm verilerini temsil eder. Kırmızı renkte gösterilen çizgi ise fit grafiğimizi temsil etmektedir. Ölçüm verilerini matlab programı ile fitlediğimiz formül $T(z,s=1)$ şu şekildedir [36];

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1+z^2/z_0^2)^m (m+1)^{3/2}} \quad (2.5)$$

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff} \text{ değeri yerine yazılır.} \quad (2.6)$$

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\beta I_0 L_{eff})^m}{(1+z^2/z_0^2)^m (m+1)^{3/2}} \quad (2.7)$$

Lazerin kullanım kılavuzundan lazer demetinin çapına bakılmıştır. Z-tarama deney düzeneğimizde kullanılan ince kenarlı merceğimizin çapında kullanarak “ w_0 ” lazer demet beli değeri hesaplanır. “ λ ” değerimiz kullandığımız lazerin dalga boyudur.

$$w_0 = \frac{2\lambda * (\text{lens çapı})}{\pi * (\text{lazer çapı})} \quad (2.8)$$

Lazer demet beli w_0 değeri kullanılarak z_0 Rayleigh uzunluğu hesaplanır. Rayleigh uzunluğu ölçüm yapılan örneğimizden daha büyük olmalıdır.

$$z_0 = \frac{2w_0^2}{\lambda} \quad (2.9)$$

Lazerin giriş gücü “ P_0 ” değerinin lazer demetinin alanına “ πw_0^2 ” oranı ile lazerin odak noktasındaki şiddetinin tepe değeri hesaplanır.

$$I_0 = P_0 / \pi w_0^2 \quad (2.10)$$

Örneğin kalınlığının “ L ” doğrusal soğurma katsayısı “ α ” ekponansiyelini 1 den çıkartılarak, tekrar doğrusal soğurma katsayısına bölünerek efektif kalınlık değerine ulaşılmıştır.

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (2.11)$$

Bu hesaplamalarımız $T(z,s=1)$ formülünde yerine yazılmıştır. Ölçüm verilerimiz ile çizdiğimiz grafiğimizi, $T(z,s=1)$ formülüne göre Matlab programı yardımı ile fitleyerek β değeri hesaplanmıştır.

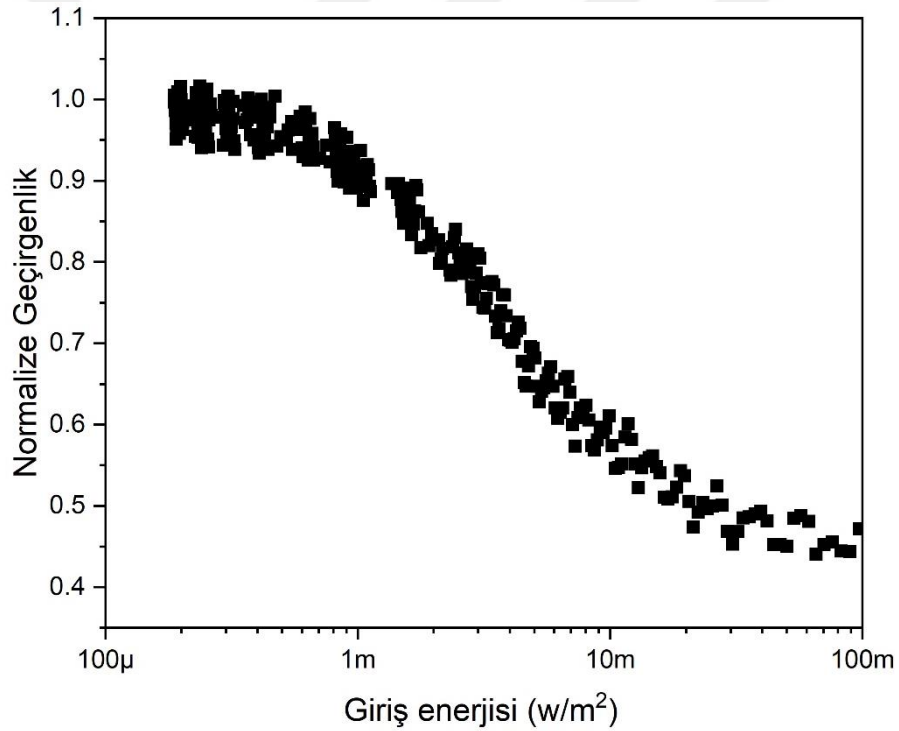
Son olarak doğrusal olmayan duyarlılığın sanal kısmına ulaşılmıştır. Hesaplanan β değeri yerine yazılmıştır. “ ϵ_0 ” Serbest uzayın elektriksel geçirgenliğidir ve 8.854×10^{-12} C/Vm değerine sahip bir sabittir. “ c ” Boşlukta ışık hızıdır ve 299.792.458 m/s değerine sahip bir sabittir. “ n_0 ” doğrusal kırılma indisidir ve örneğimize ait bir değerdir. “ ω ” Işığın açısal frekansıdır. Değer olarak $\omega = 2\pi f$ eşittir ve $f = c/\lambda$ değerine eşittir. Tüm bilinmeyenler hesaplanıp yerlerine yazılmıştır. Doğrusal olmayan duyarlılığın sanal kısmı olan “ $\chi_I^{(3)}$ ” değeri hesaplanmıştır.

$$\beta = \frac{\omega}{\epsilon_0 c^2 n_0^2} \chi_I^{(3)} \quad (2.12)$$

2.3.3.2. Açık yarık deneyi ile optik sınırlamaya geçiş

Z tarama açık yarık deney düzeneğinde, lazer demeti ince kenarlı merceğe ulaşmadan önce lazer demetinin önüne ND filtre yerleştirilmiştir. Deney düzeneğinde ND filtreler değiştirilerek örneğin maruz kaldığı lazer gücü değiştirilmiştir. Her bir güç değeri için z-tarama deneyi gerçekleştirilmiştir. Farklı lazer güçlerinin optik malzeme ile etkileşiminden sonra çıkan lazer ışık demetinin gücü fotodedektör ile ölçülmüş ve kayıt edilmiştir.

Optik malzemenin normalize geçirgenliğe karşın her bir noktaya için karşılık gelen enerji değeri hesaplanır. Bu değerler de grafiğin y eksenini oluşturmuştur.



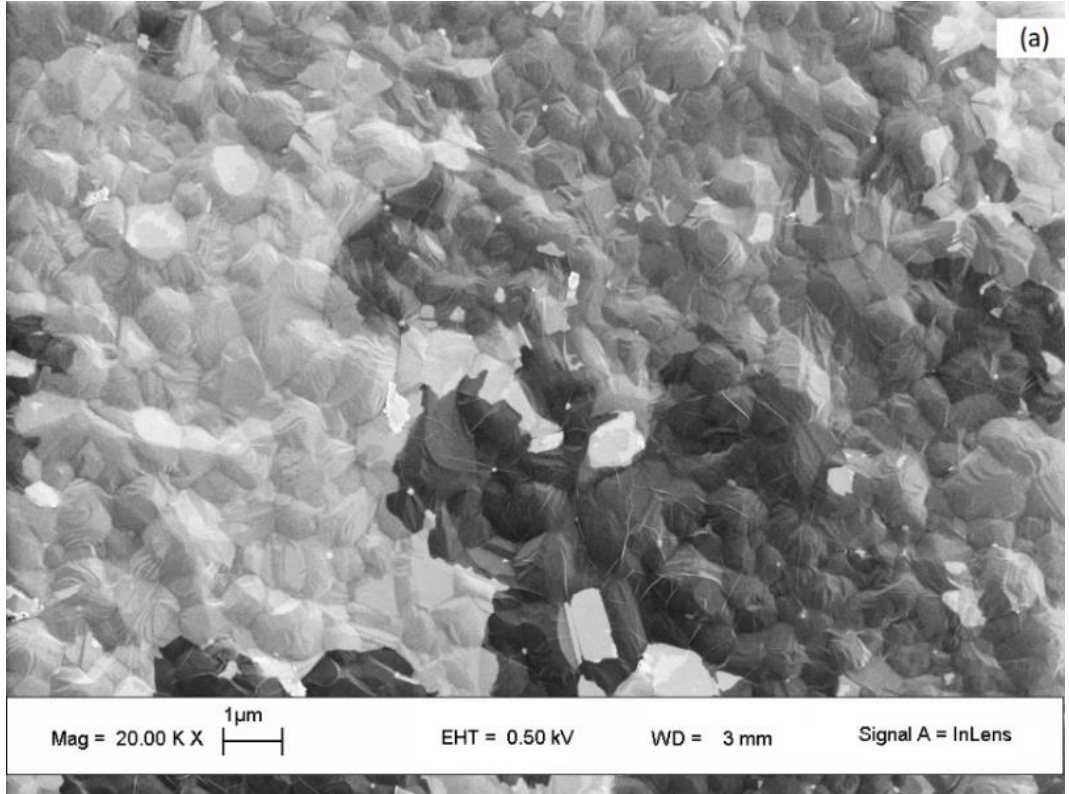
Şekil 2.12. Optik sınırlama grafiği gösterimi

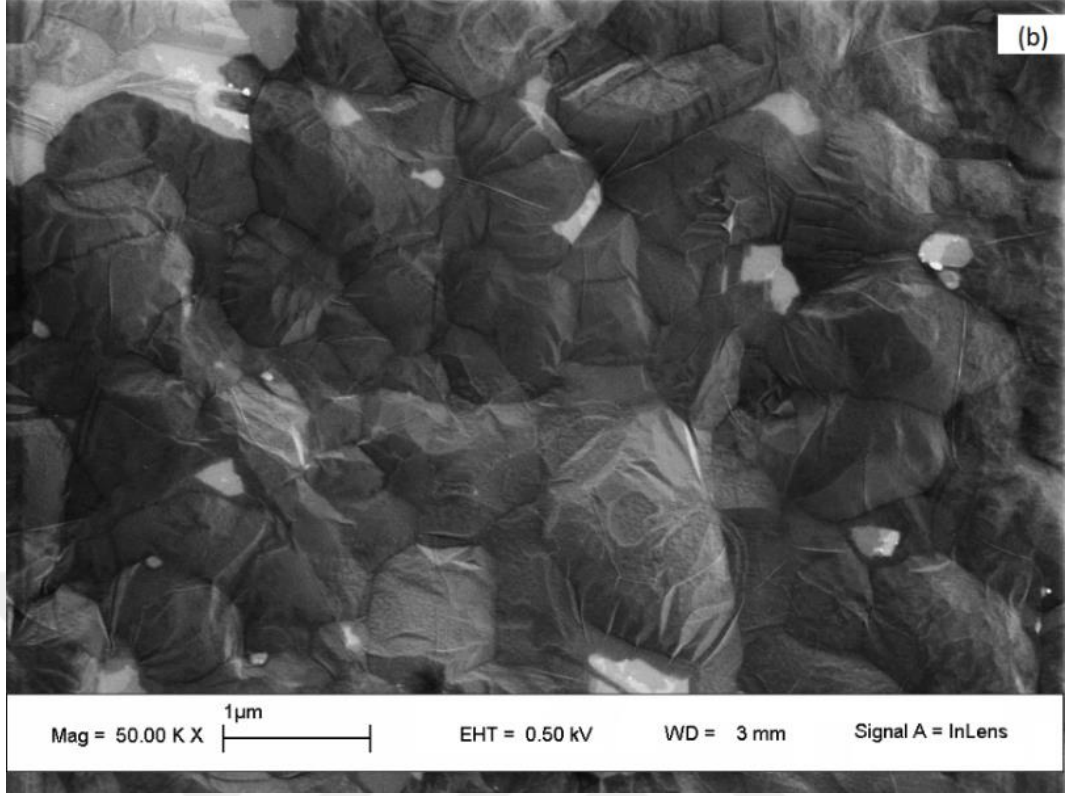
Optik malzemelerin sınırlayıcı eşik değeri optik sınırlama grafiğinde geçirgenliğin %50 ye indiğinde karşılık gelen enerji değeridir. Bu değer ne kadar küçükse, optik sınırlama o kadar yüksektir [44].

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Yapısal Karakterizasyon Bulguları

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) taramalarında LEO Supra Gemini 35 VP cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.1’de ise grafen ince filmlerin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerinde açıktan koyuya doğru farklı kontrastlarda katman yapıları gözlenmektedir. SEM görüntüsü incelendiğinde, aydınlık kontrasttan karanlık kontrastta doğru 3 ayrı kontrast görülmektedir. Aydınlık kontrastlı yerlerde tek katman ve üzeri grafen katmanlarını temsil etmektedir. Gri ve oldukça karanlık kontrastlı yerler ikiden fazla grafen katmanını temsil etmektedir. SEM görüntülerinde grafen tane sınırlarının gelişigüzel yönlendiği (anizotropik) görülmüştür.





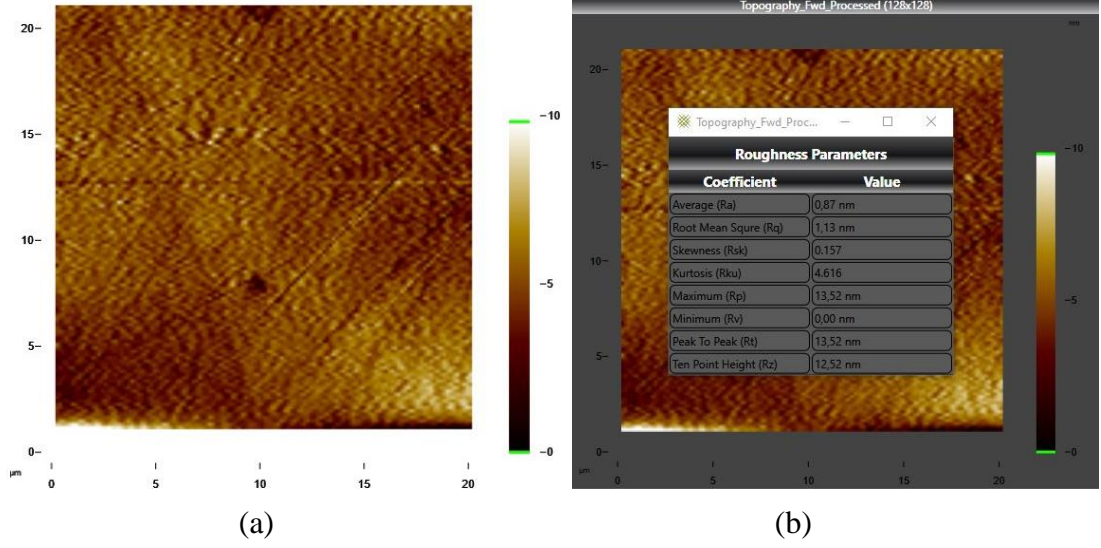
(b)

Şekil 3.1. Ni ince film üzerinde büyütülmüş grafenin SEM görüntüsü (a)20K X, (b)50K X

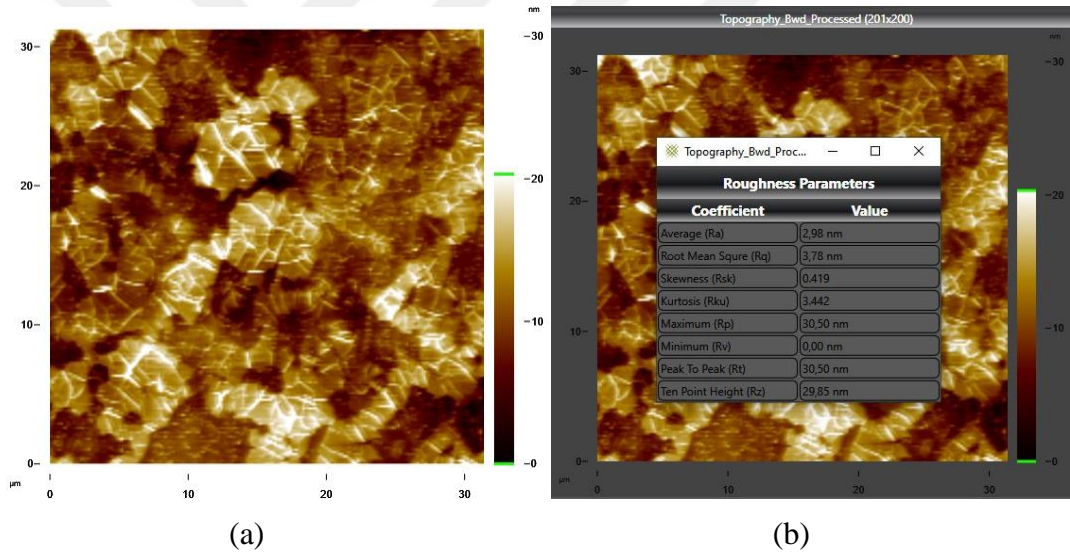
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) taramalarında NanoManyetik Bilimsel Cihazlar firmasına ait ezAFM modeli kullanılmıştır. AKM ile ZnSe ve üretilen grafen malzemesinin yüzeyin pürüzlülüğü incelenmiştir. ZnSe yüzeyi grafen transferinden önce yüzeyin incelemesi yapılmıştır. Ortalama yüzey pürüzlülüğü 0,87nm ve en yüksek nokta 13,52nm olarak gözlenmiştir. ZnSe yüzeyine grafen transferi gerçekleştirildikten sonra Ortalama yüzey pürüzlülüğü 2,98nm ve en yüksek nokta 30,50nm olarak ölçülmüştür. Yüzeyde pürüzlülüğü nanometre mertebelerinde tespit edilmiştir. Lazer ışık demetinin örnek ile etkileşimi esnasında yüzeyden saçılmaların az olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 3.1. AKM taraması yüzey pürüzlülük

	Ra (Ortalama) (nm)	Rq (Ortalama karekök) (nm)	Rt (Tepeden tepeye) (nm)
ZnSe	0,87	1,13	13,52
ZnSe/Gr	2,98	3,78	30,50



Şekil 3.2. ZnSe yüzeyi AKM taraması (a) Topography taraması, (b) Yüzey pürüzlülük değerleri

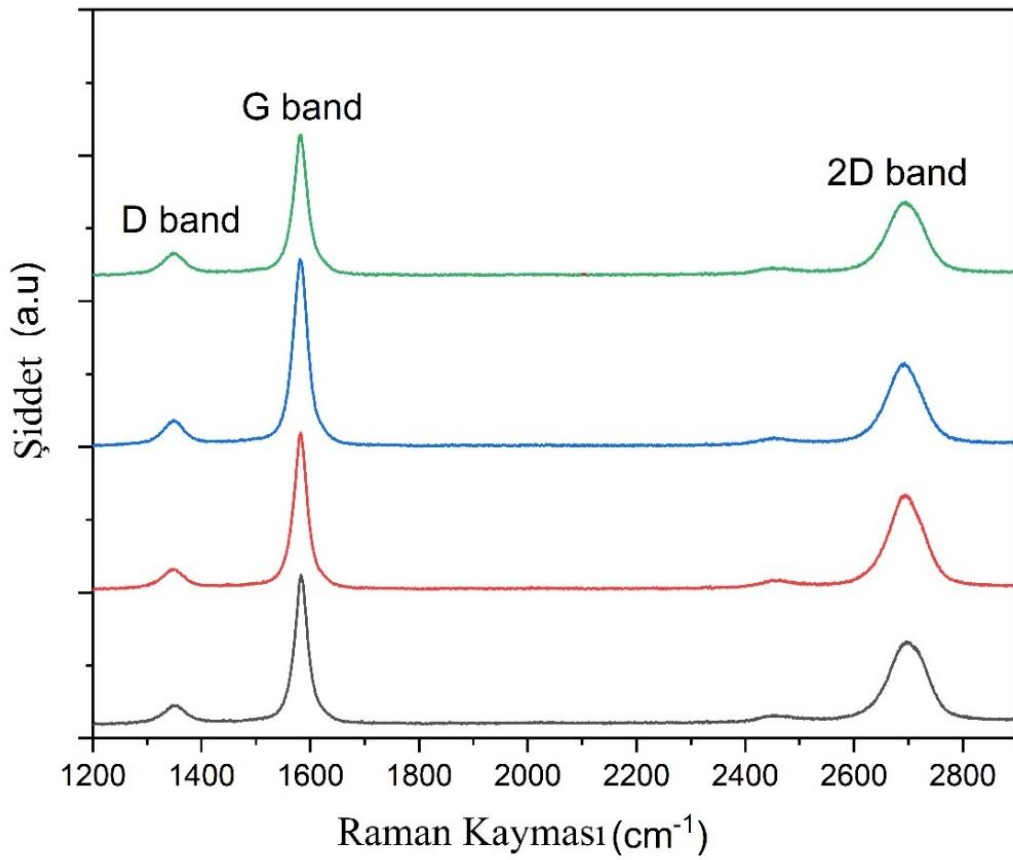


Şekil 3.3. ZnSe yüzeyine grafen transfer edildikten sonra AKM taraması (a) Topography taraması (b) Yüzey pürüzlülük değerleri

Raman spektroskopisi taramalarında Renishaw inVia Reflex Raman Microscope and Spectrometer cihazı kullanılmıştır. Nikel film üzerinde büyütülen grafen ince filmlerin katman yapısı ve kalitesi hakkında bilgi alınabilecek bir diğer yöntem Raman spektroskopisi yöntemidir. Farklı noktalardan alınan Raman spektroskopisi ile grafen filmler ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 3.4'te verilmiştir. Grafenin raman spektroskopisi incelemesinde karakteristik 2 pik gözlenir. Bunlar 2D (~2700 cm^{-1}) ve G (~1580 cm^{-1}) pikleri olup karbon atomlarındaki sp^2 melezleşmesini ifade etmektedir. D piki ise karbon atomlarındaki sp^3 melezleşmesini

yani kusurları ifade etmektedir. Bir başka şekilde saf grafen yapısında D piki gözlenmemektedir. Piklerin şiddetleri grafen tabaka sayısını bilgisini verir. 2D piki G pikinin 2 katından fazla ise tek katmanlı grafen, 2D piki G pikinden küçük ise çok katmanlı grafen olduğunu gösterir. 2D pikinin şekli ise grafen tabaka adeti hakkında bilgi vermektedir. Katmanlara ait pikler üst üste gelmesiyle 2D piki asimetrik hal almaktadır [53-55] .

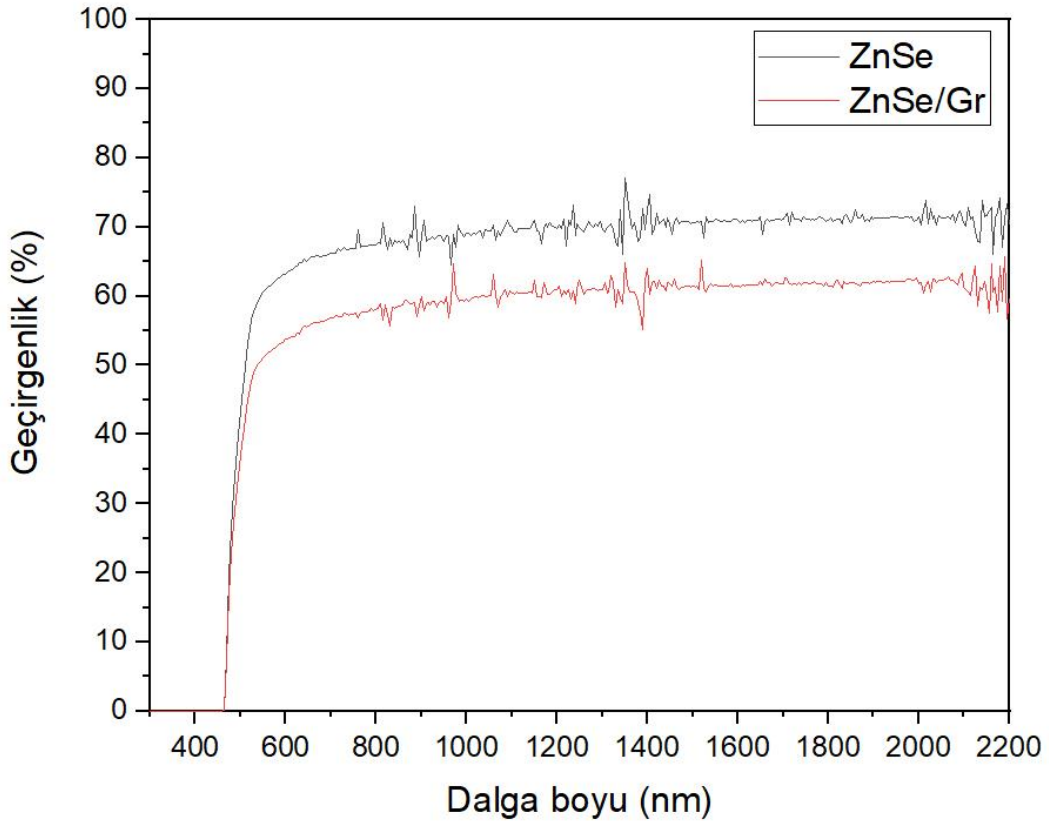
Raman spektrumları neticesinde elde edilen grafen filmlerin çok katmanlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.4. Raman spektroskopisi ile grafen film raman kayması

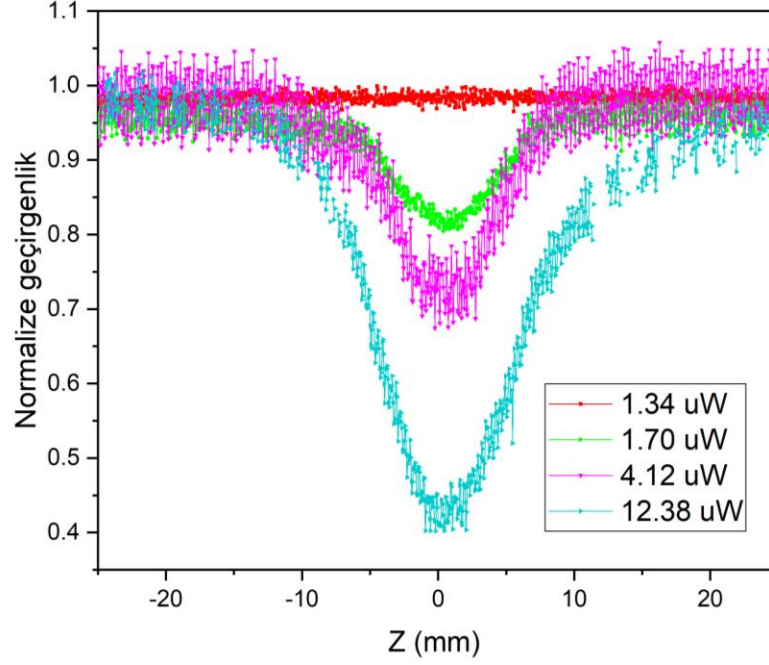
3.2. Optik Karakterizasyon Bulguları

Elipsometre incelemelerinde J. A. Woollam Co. M2000 and VASE Ellipsometers cihazı kullanılmıştır. Elde edilen grafen ince filmlerin geçirgenlik ölçümleri için elipsometreden faydalanılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 3.5’da verilmiştir. Burada ZnSe malzemesinin 200-480nm dalga boyu aralığında geçirgen olmadığı gözlenmiştir. 550nm den itibaren %60 geçirgenlik değerinin üzerine çıkmıştır. ZnSe/grafen yapısında geçirgenliğin ~%10 azaldığı gözlenmiştir. Nair R.R ve arkadaşlarının 2008 yılında Science dergisinde yayınlanan çalışmada tek katman grafenin %2,3 geçirgenliği düşürdüğü sonucuna varılmıştır [56]. Elde edilen spektroskopik ölçümler neticesinde nikel üzerinde büyütülen grafenin çok katmanlı olduğu ve geçirgenlik ölçümleri neticesinde bu katman miktarının 4-5 kat olduğu sonucuna varılmıştır.



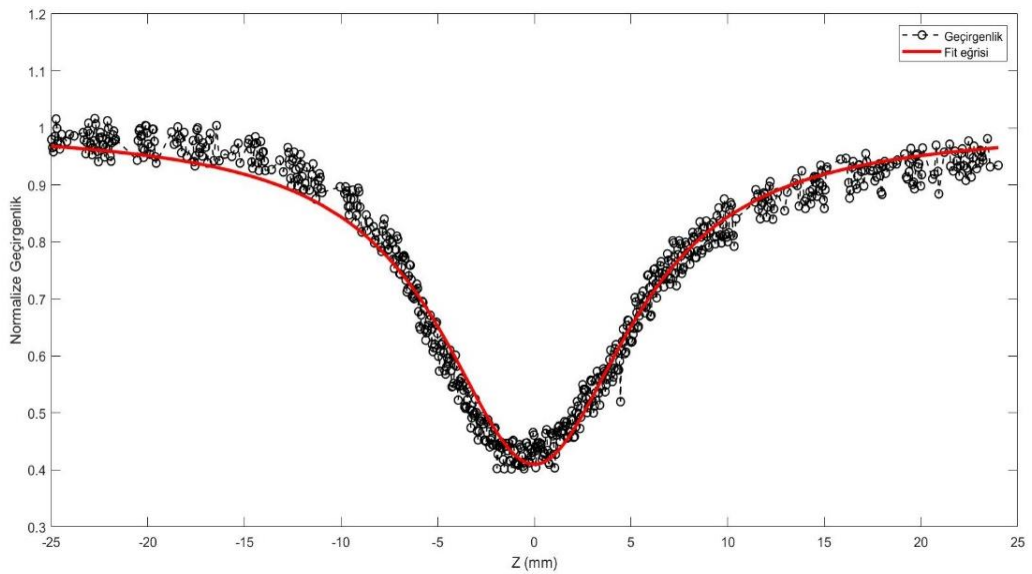
Şekil 3.5. ZnSe ve ZnSe/Gr ince filmin geçirgenlik ölçümü

Açık yarık z-tarama deneyinde ZnSe optik malzemesi lazerin farklı güçlerine maruz bırakılmıştır. Farklı lazer güçlerinde değişen normalize geçirgenlik değerleri şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. ZnSe optik malzemesinin farklı lazer güçlerinde geçirgenlik değeri

ZnSe optik malzemesinin normalize geçirgenlik değerinin en yüksek gözlemlendiği değer şekil 3.7'de verilmiştir. Şekilde gözükten kırmızı çizgi fit eğrisidir.



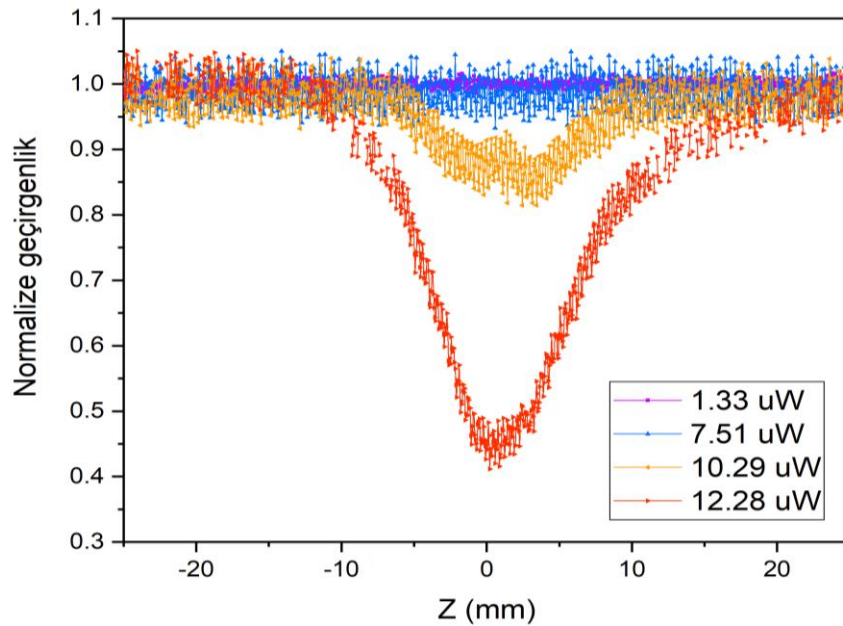
Şekil 3.7. ZnSe (12.38uw) numaralı ölçüme ait fit grafiği

ZnSe optik malzemesi açık yarık z-tarama deney verileri matlab programı yardımı ile fit edilmiştir. Fit edilmesi sonucunda doğrusal olmayan soğurma katsayısı (β) değeri elde edilmiştir. Farklı lazer güçlerinde değişen doğrusal olmayan soğurma katsayı değerleri tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. ZnSe optik malzemesine ait açık yarık z-tarama ölçüm verileri

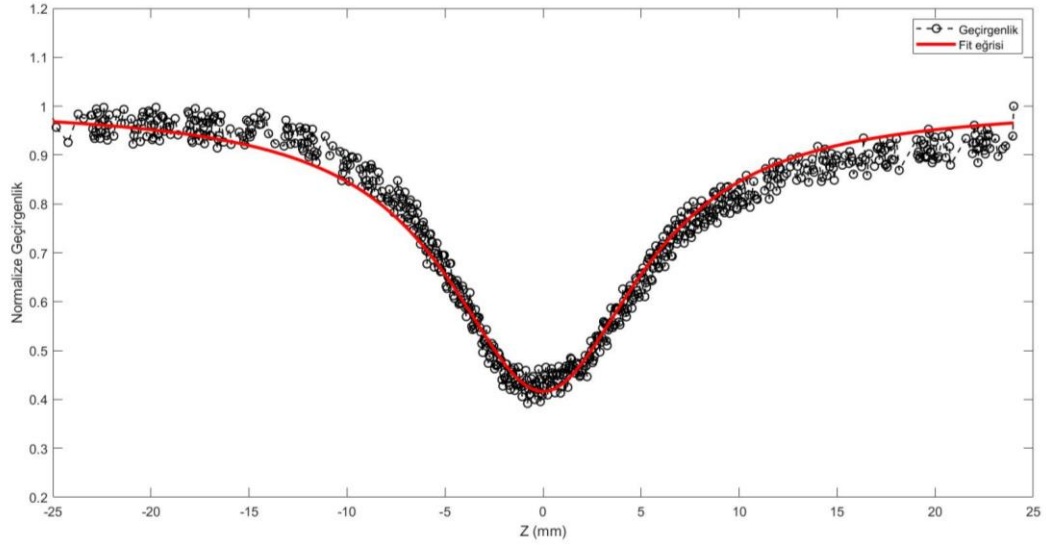
Ölçüm No	Lazer Güç (μW)	n	β (mW^{-1}) (10^{-4})	L_{eff} (m)	W_0 (mm)	Z_r (mm)	χ_i
1	1.34	2.67	4	0.0021	0.061	6	6.41E-12
2	1.70	2.67	32	0.0021	0.061	6	5.130E-11
3	2.13	2.67	51	0.0021	0.061	6	8.176E-11
4	4.12	2.67	56	0.0021	0.061	6	8.978E-11
5	7.65	2.67	47	0.0021	0.061	6	7.535E-11
6	10.41	2.67	42	0.0021	0.061	6	6.733E-11
7	12.38	2.67	102	0.0021	0.061	6	1.635E-10

Açık yarık z-tarama deneyinde ZnSe/Gr optik malzemesi lazerin farklı güçlerine maruz bırakılmıştır. Farklı lazer güçlerinde değişen normalize geçirgenlik değerleri şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. ZnSe/Gr optik malzemesinin farklı lazer güçlerinde geçirgenlik değeri

ZnSe/Gr optik malzemesinin normalize geçirgenlik değerinin en yüksek gözlendiği değer şekil 3.9’da verilmiştir. Şekilde gözükten kırmızı çizgi fit eğrisidir.



Şekil 3.9. ZnSe/Gr (12.28uw) numaralı ölçüme ait fit grafiği

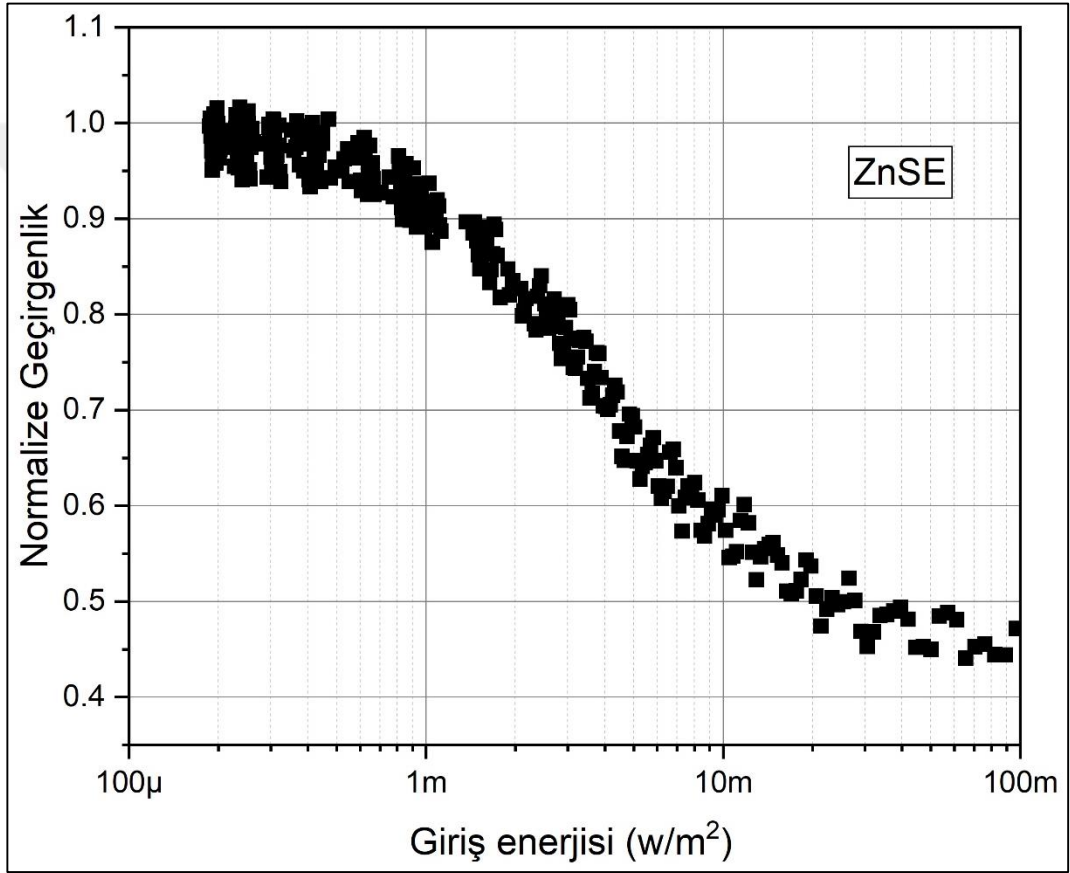
ZnSe/Gr optik malzemesi açık yarık z-tarama deney verileri matlab programı yardımı ile fit edilmiştir. Fit edilmesi sonucunda doğrusal olmayan soğurma katsayısı (β) değeri elde edilmiştir. Farklı lazer güçlerinde değişen doğrusal olmayan soğurma katsayı değerleri tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3. ZnSe/Gr optik malzemesine ait açık yarık z-tarama ölçüm verileri

Ölçüm No	Lazer Güç (μW)	n	β (mW^{-1}) (10^{-4})	L_{eff} (m)	W_0 (mm)	Z_r (mm)	χ_i
1	1.33	2.67	0.12	0.0021	0.061	6	1.92E-13
2	1.65	2.67	0.045	0.0021	0.061	6	7.21E-14
3	2.04	2.67	3.8	0.0021	0.061	6	6.09E-11
4	4.00	2.67	3.5	0.0021	0.061	6	5.61E-11
5	7.51	2.67	21	0.0021	0.061	6	3.36E-11
6	10.29	2.67	23	0.0021	0.061	6	3.68E-11
7	12.28	2.67	101	0.0021	0.061	6	1.61E-10

ZnSe optik malzemesinin giriş enerjisinin normalize geçirgenliğe ait grafiği şekil 3.10'da görülmektedir. $500 \mu\text{w}/\text{m}^2$ değerine kadar geçirgenlik sabit olarak devam etmiş ve doğrusal optik özellikler gözlenmiştir. Daha sonra doğrusal olmayan optik etkiler gözlenmeye başlanmış ve eksponansiyel olarak değişmiştir.

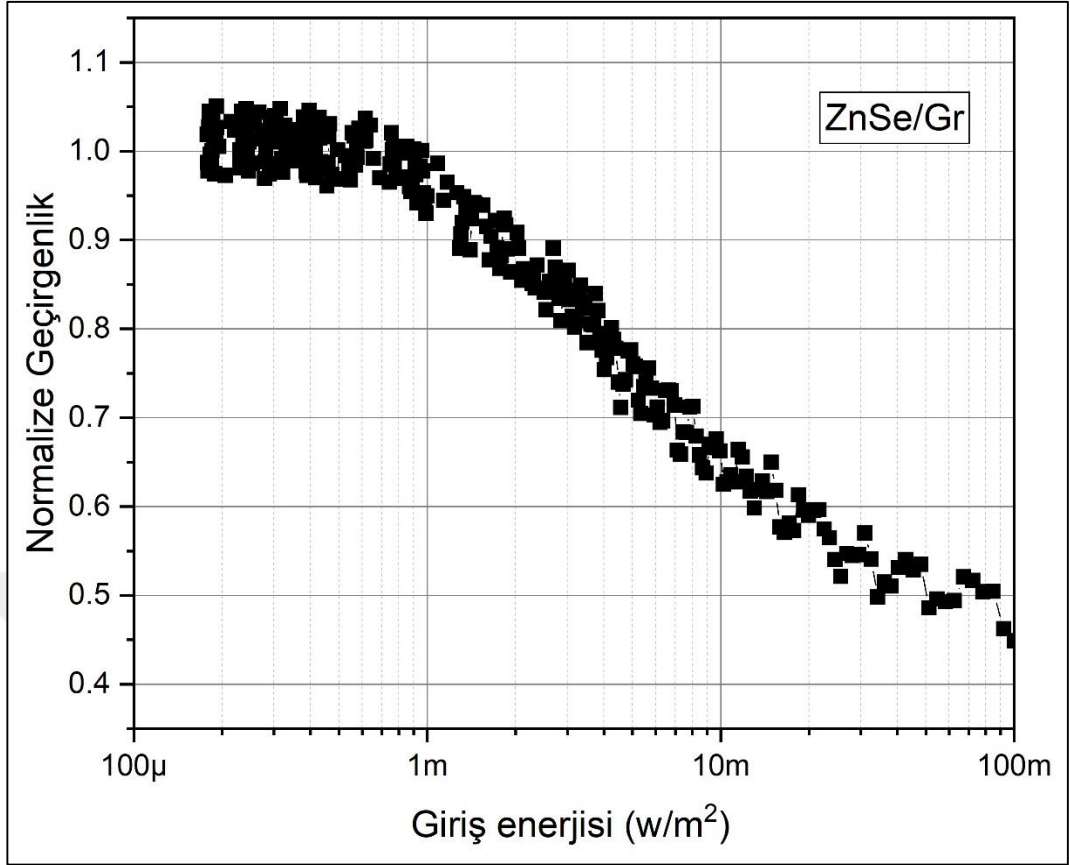
Optik sınırlayıcı olarak kullanılabilen nanokristallerden ZnSe optik malzemesinin sınırlayıcı eşik değeri gözlenmiştir. Şekil 3.10'da geçirgenliğin %50'ye indiğinde giriş enerjisinin $20\text{-}30 \text{mw}/\text{m}^2$ değerlerinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.10. ZnSe doğrusal olmayan optik etkiler ve optik sınırlama

ZnSe/Gr optik malzemesinin giriş enerjisinin normalize geçirgenliğe ait grafiği şekil 3.11'de görülmektedir. $800 \mu\text{w}/\text{m}^2$ değerine kadar geçirgenlik sabit olarak devam etmiş doğrusal optik özellikler gözlenmiştir. Daha sonra doğrusal olmayan optik etkiler gözlenmeye başlanmış ve eksponansiyel olarak değişmiştir.

Optik sınırlayıcı olarak ZnSe/Gr optik malzemesinin sınırlayıcı eşik değeri gözlenmiştir. Şekil 3.11'de geçirgenliğin %50'ye indiğinde giriş enerjisinin $50\text{-}60 \text{mw}/\text{m}^2$ değerlerinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.11. ZnSe/Gr doğrusal olmayan optik etkiler ve optik sınırlama

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; IR bölgede kullanıma uygun ZnSe optik malzemesi üzerine karbon atomlarının bal peteği örgüsü şeklinde dizilimleri sonucu oluşmuş esneklik özelliğine sahip grafen malzemesi ile kaplandı. ZnSe/Gr kaplanarak yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

PVD yöntemi ile nikel ince film büyütülmüş ve CVD yöntemi kullanılarak grafen malzemesi üretilmiştir. Nikel ince film üzerinde büyüyen grafen ince filmin SEM görüntülerinde gözlenmiştir. Raman spektroskopisi neticesinde grafenin karakteristik raman pikleri olan 2D (~2700 cm^{-1}) ve G (~1580 cm^{-1}) pikleri gözlenmiştir. Fakat bunun yanı sıra D piki de gözlenmiştir. Raman spektroskopisi neticesinde üretilen grafenin çok katmanlı olduğu söylendi. AKM taraması ile ZnSe malzemesinin ortalama yüzey pürüzlülüğü 0,87nm iken grafen transferinden sonra ortalama yüzey pürüzlülüğü 2,98nm olarak ölçüldü. Beklenildiği gibi grafen yüzey pürüzlülüğü çok az değişmiştir. Elipsometre ile ZnSe ve ZnSe/Gr malzemesinin optik geçirgenlik farkının yaklaşık %10 olduğu ölçüldü. Bunun neticesinde grafenin katman miktarının 4-5 kat olduğu sonucuna varıldı.

ZnSe ve ZnSe/Gr yapısının açık yarık z-tarama deneyi esnasında ZnSe malzemesi 1,70 μw lazer güç değerinden sonra ölçüm yapılan bütün değerlerde doğrusal olmayan soğurma gözlenmiştir. Fakat ZnSe/Gr yapısında 10,29 μw lazer güç değerinden önceki değerlerde doğrusal olmayan soğurma gözlenmemiştir. Grafen kaplı yüzeyin doğrusal olmayan optik etkilerin oluşmasına belirli eşik değerine kadar engel olduğu gözlenmiştir. Bu durum incelendiğinde ZnSe malzemesi üzerine grafen transferinin ardından optik etkileri değişmiştir. Znse ve grafen 2,68 doğrusal kırılma katsayısına sahip iken ZnSe ($\alpha=0,18614 \text{ cm}^{-1}$) soğurma katsayısına, grafen ($\alpha=2,7705\text{E}^{+5} \text{ cm}^{-1}$) soğurma katsayısına sahiptir. Grafen malzemesinin sahip olduğu büyük soğurma katsayısından ötürü ZnSe/Gr yapısında doğrusal soğurma belirli bir eşik değerine kadar gözlenememiştir.

Ölçüm No	Lazer Güç (μW)	n	β (mW^{-1}) (10^{-4})	χ_i
1	1.34	2.67	4	6.41E-12
2	1.70	2.67	32	5.130E-11
3	2.13	2.67	51	8.176E-11
4	4.12	2.67	56	8.978E-11
5	7.65	2.67	47	7.535E-11
6	10.41	2.67	42	6.733E-11
7	12.38	2.67	102	1.635E-10

(a)

Ölçüm No	Lazer Güç (μW)	n	β (mW^{-1}) (10^{-4})	χ_i
1	1.33	2.67	0.12	1.92E-13
2	1.65	2.67	0.045	7.21E-14
3	2.04	2.67	3.8	6.09E-11
4	4.00	2.67	3.5	5.61E-11
5	7.51	2.67	21	3.36E-11
6	10.29	2.67	23	3.68E-11
7	12.28	2.67	101	1.61E-10

(b)

Şekil 4.1. ZnSe ve ZnSe/Gr karşılaştırma (a) ZnSe ölçüm ve hesaplamaları, (b) ZnSe/Gr ölçüm ve hesaplamaları

ZnSe ve ZnSe/Gr yapısının açık yarık z-tarama tekniği kullanılarak yapılan incelemelerde ZnSe üzerine grafen transferi sonrasında doğrusal olmayan optik özelliklerinin gözlenmesi için uygulanan lazer gücünün artırılması gerekli olduğu gözlenmiştir. ZnSe malzemesinde $500 \mu\text{W}/\text{m}^2$ değerinden sonra doğrusal olmayan etkiler gözlenir iken ZnSe/Gr yapısında $800 \mu\text{W}/\text{m}^2$ değerinde doğrusal olmayan etkiler gözlenmeye başlamıştır.

ZnSe ve ZnSe/Gr yapısının optik sınırlayıcı eşik değerleri olan geçirgenliğin %50'ye indiğindeki lazer giriş enerjileri incelenmiştir. ZnSe malzemesinde $20\text{-}30 \text{ mW}/\text{m}^2$ gözlenir iken ZnSe/Gr malzemesinde $50\text{-}60 \text{ mW}/\text{m}^2$ değerleri gözlenmiştir. Optik sınırlayıcı eşit değeri ne kadar küçükse, optik sınırlama o kadar yüksektir. Elde edilen deneysel veriye göre ZnSe malzemesine grafen kaplamadan optik sınırlayıcı olarak daha kullanışlı olacağı gözükmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Parker S.P., McGraw-Hill encyclopedia of physics, 1983.
- [2] Träger F., *Springer handbook of lasers and optics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] Hancock Y., The 2010 Nobel Prize in physics ground-breaking experiments on graphene, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, **44**(47), 473001.
- [4] Slonczewski J. and Weiss P., Band structure of graphite, *Physical review*, 1958, **109**(2), 272.
- [5] Bunshah R.F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*. William Andrew, 1994.
- [6] Mattox D.M., *Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Noyes publications, Westwood, New Jersey, USA, 1998.
- [7] Mattox D.M., Physical vapor deposition (PVD) processes, *Metal Finishing*, 2002, **100**, 394-408.
- [8] Zarzycki J., Past and present of sol-gel science and technology, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, **8**(1-3), 17-22.
- [9] Dimitriev Y., Ivanova Y., and Iordanova R., History of sol-gel science and technology, *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*, 2008, **43**(2), 181-192.
- [10] Ouachtari F., Rmili A., Elidrissi B., Bouaoud A., Erguig H., and Elies P., Influence of bath temperature, deposition time and S/Cd ratio on the structure, surface morphology, chemical composition and optical properties of CdS thin films elaborated by chemical bath deposition, *Journal of modern physics*, 2011, **2011**.
- [11] Hyner J., Design for plating, *Electroplating Engineering Handbook, 4th edition*, Ed. by LJ Durney, Van Nostrand Reinhold, New York, 1984, 50-57.
- [12] Novoselov K.S., et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *nature*, 2005, **438**(7065), 197-200.
- [13] Lee C., Wei X., Kysar J.W., and Hone J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *science*, 2008, **321**(5887), 385-388.
- [14] Balandin A.A., et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano letters*, 2008, **8**(3), 902-907.

- [15] Novoselov K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *science*, 2004, **306**(5696), 666-669.
- [16] Allen M.J., Tung V.C., and Kaner R.B., Honeycomb carbon: a review of graphene, *Chemical reviews*, 2010, **110**(1), 132-145.
- [17] Zhu Y., et al., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced materials*, 2010, **22**(35), 3906-3924.
- [18] De Heer W.A., et al., Epitaxial graphene, *Solid State Communications*, 2007, **143**(1-2), 92-100.
- [19] Emtsev K.V., et al., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature materials*, 2009, **8**(3), 203-207.
- [20] Alekseev S.A., Zaitsev V.N., Botsoa J., and Barbier D., Fourier transform infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption mass spectrometry study of surface chemistry of porous 6H-SiC, *Chemistry of materials*, 2007, **19**(9), 2189-2194.
- [21] Gertsman V.Y. and Birringer R., On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper, *Scripta metallurgica et materialia*, 1994, **30**(5), 577-581.
- [22] Lavin-Lopez M., et al., Synthesis and characterization of graphene: influence of synthesis variables, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(7), 2962-2970.
- [23] Reina A., et al., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano letters*, 2009, **9**(1), 30-35.
- [24] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., and Kang Y.S., Synthesis of graphene and its applications: a review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, **35**(1), 52-71.
- [25] Kyle J.R., et al., Centimeter Scale High Resolution Metrology of Entire CVD Grown Graphene Sheets, *small*, 2011, **7**(18), 2599-2606.
- [26] Bhaviripudi S., Jia X., Dresselhaus M.S., and Kong J., Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst, *Nano letters*, 2010, **10**(10), 4128-4133.
- [27] Mattevi C., Kim H., and Chhowalla M., A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(10), 3324-3334.
- [28] Morkoc H., Strite S., Gao G., Lin M., Sverdlov B., and Burns M., Large band gap SiC III-V nitride and II-VI ZnSe based semiconductor device technologies, *Journal of Applied physics*, 1994, **76**(3), 1363-1398.

- [29] Zharikov I., Rud V.Y., Rud Y.V., Davydov V., and Terukov E. *Polarization sensitivity of ZnSe single crystals based structures*. in Journal of Physics: Conference Series. 2019. IOP Publishing.
- [30] Li L., Li P., Lu N., Dai J., and Zeng X.C., Simulation Evidence of Hexagonal to Tetragonal ZnSe Structure Transition: A Monolayer Material with a Wide Range Tunable Direct Bandgap, *Advanced Science*, 2015, **2**(12), 1500290.
- [31] Querry M.R., *Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet*. Chemical Research, Development & Engineering Center, US Army Armament ..., 1987.
- [32] Üçer B., design and production of antireflection coating for Ge, ZnSe and ZnS in 8-12 micrometer wavelength region, The Middle East Technical University, 2009.
- [33] Hawkins G.J., Spectral characterisation of infrared optical materials and filters. 1998, *University of Reading*.
- [34] Zhang Q., Li H., Ma Y., and Zhai T., ZnSe nanostructures: synthesis, properties and applications, *Progress in Materials Science*, 2016, **83**, 472-535.
- [35] Sheik-Bahae M., Said A.A., and Van Stryland E.W., High-sensitivity, single-beam n² measurements, *Optics letters*, 1989, **14**(17), 955-957.
- [36] Van Stryland E.W. and Sheik-Bahae M., Z-scan measurements of optical nonlinearities, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials*, 1998, **18**(3), 655-692.
- [37] Mills D., *Optical Interactions in Magnetic Materials*, in Nonlinear Optics. 1998, Springer. p. 191-221.
- [38] Boyd R., Nonlinear Optics, Academic, *San Diego, Calif*, 2008, **19922**, 39.
- [39] Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H., Hagan D.J., and Van Stryland E.W., Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *IEEE journal of quantum electronics*, 1990, **26**(4), 760-769.
- [40] Pramodini S., Third-order optical Nonlinearity and optical Power limiting of organic Materials under cw laser Illumination. 2015, *Manipal Institute of Technology, Manipal*.
- [41] Sutherland R.L., *Handbook of nonlinear optics*. CRC press, 2003.
- [42] Liu Z., Zhang X., Yan X., Chen Y., and Tian J., Nonlinear optical properties of graphene-based materials, *Chinese science bulletin*, 2012, **57**(23), 2971-2982.
- [43] Kürüm U.Y. and Elmalı A.T.D., Bakır koordineli ftalosiyanın bileşiğinin optik sınırlama özelliklerinin araştırılması. 2008, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı.

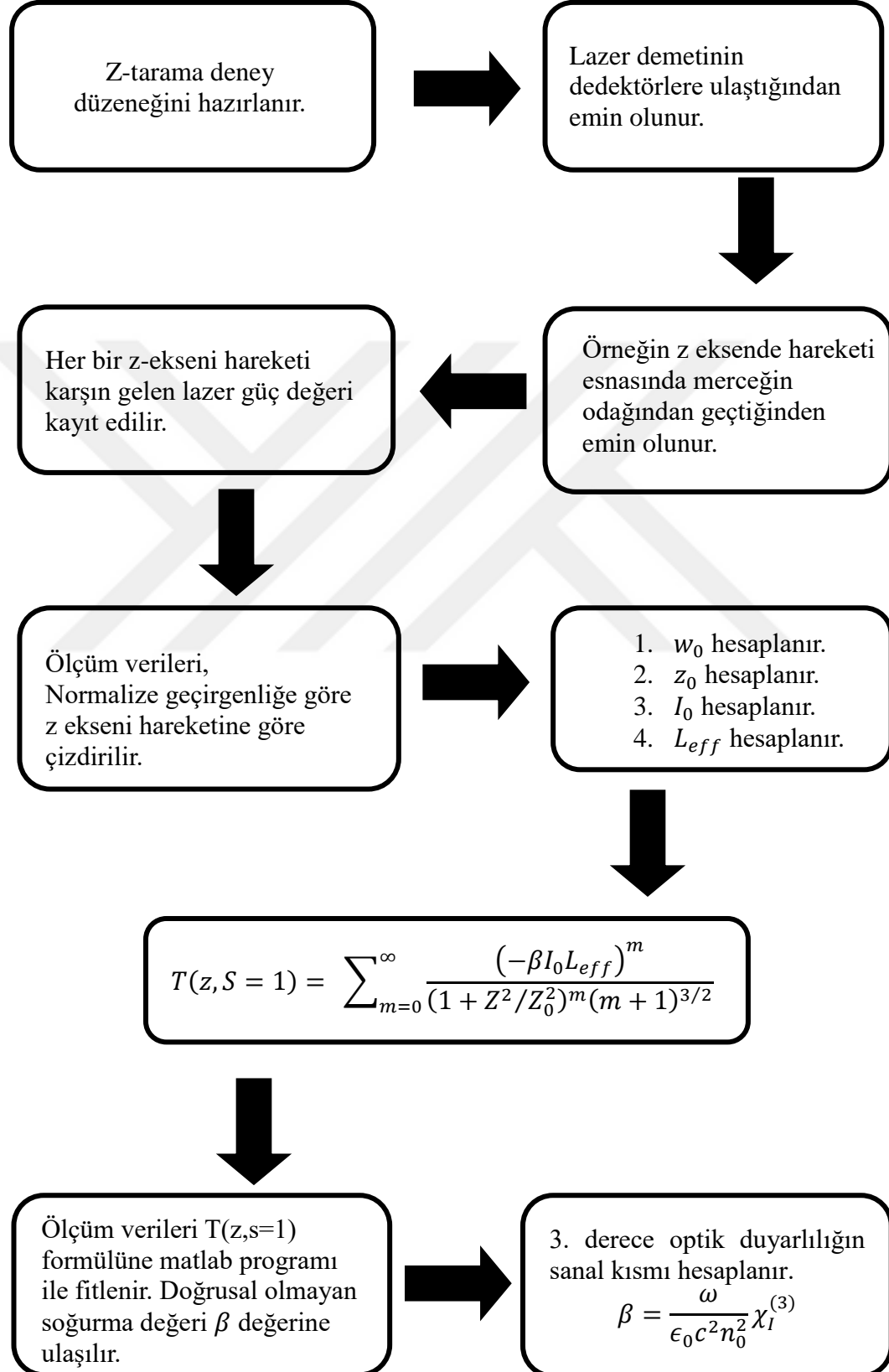
- [44] Perry J., et al., Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response, *Science*, 1996, **273**(5281), 1533-1536.
- [45] Van Stryland E.W., Wu Y.-Y., Hagan D.J., Soileau M., and Mansour K., Optical limiting with semiconductors, *JOSA B*, 1988, **5**(9), 1980-1988.
- [46] Kasap S., Khaksaran H., Çelik S., Özkaya H., Yanık C., and Kaya I.I., Controlled growth of large area multilayer graphene on copper by chemical vapour deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(35), 23081-23087.
- [47] Suk J.W., et al., Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates, *ACS nano*, 2011, **5**(9), 6916-6924.
- [48] Lee Y., et al., Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films, *Nano letters*, 2010, **10**(2), 490-493.
- [49] Smith E. and Dent G., *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, 2005.
- [50] Schrader B. and Moore D., Laser-based molecular spectroscopy for chemical analysis-Raman scattering processes, *Pure Appl. Chem.*, 1997, **69**, 1451-1468.
- [51] Kneipp K., et al., Surface-enhanced and normal Stokes and anti-Stokes Raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes, *Physical review letters*, 2000, **84**(15), 3470.
- [52] Efremov E.V., Ariese F., and Gooijer C., Achievements in resonance Raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential, *Analytica chimica acta*, 2008, **606**(2), 119-134.
- [53] Ferrari A.C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid state communications*, 2007, **143**(1-2), 47-57.
- [54] Ferrari A.C., et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical review letters*, 2006, **97**(18), 187401.
- [55] Ferrari A.C. and Basko D.M., Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature nanotechnology*, 2013, **8**(4), 235-246.
- [56] Nair R.R., et al., Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 2008, **320**(5881), 1308-1308.



EKLER

Ek-A

Z-tarama deneyi akış şeması



Ek-B

Z-tarama deneyde karşılaşılan sorunlar;

Lazer güç: Deneylere ilk başlandığında 532 nm dalga boyuna sahip Nd:YAG sürekli modda çalışan lazer kullanılmıştır. Fakat bu denemelerde doğrusal olmayan optik özellikler gözlenememiştir. Lazerin gücü yetersiz kalmıştır. 532 nm 10Hz frekansında 4ns atım süreli pulse lazer kullanılmıştır. Doğrusal olmayan optik etkiler gözlenebilmiştir.

Örnek yanma : Ölçümlerde pulse lazerin en düşük değeri kullanılmıştır. Fakat ZnSe örneğimize zarar vermiş ve örnekte yanmalar meydana gelmiştir. Lazer gücü örneğe zarar vermeyecek seviyelere indirilmesi için ND filtre kullanılmıştır.

Kapalı yarık z-tarama: Kapalı yarık Z-tarama deneyinde ZnSe nin doğrusal olmayan kırılma tepkisi gösterdiği görülmüştür. Fakat bu etki yeterince güçlü tespit edilememiştir. Yeterli seviyede ve sürekli olmadığı için değerlendirmeye alınamamıştır. Deney düzeneğinde lazer demeti hizalama, ZnSe örneğin hizalanması, yarık çapı, örnek-yarık arasındaki mesafesi ve yarık-dedektör arasındaki mesafesi üzerinde denemeler yapılmış fakat doğrusal olmayan etkiler yeteri kadar güçlendirilememiştir. Tez çalışmasına açık yarık z-tarama ile devam edilmiştir.

Demet ayırıcı: Newport high energy 50/50 demet ayırıcı kullanılmıştır. Ayrılan 2 lazer demeti dedektörler üzerinde eşit güç değerlerinde okunamamıştır. Demet bölücü 45° açısında yerleştirilmiş, dedektörler önüne mercek kullanılmış ve dedektörlerin konumları hizalanmış fakat bütün denemelerde Dedektörler arasında 2 kat fark olduğu gözlenmiştir. Dedektörler demet bölücü kullanılmadan ayrı ayrı kontrol edilmiştir. Ölçümleri birbirlerine yakın gözlenmiştir. Sorunun demet bölücüden kaynaklı olduğu kanaatine varılmıştır.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Celik S., **Ozkaya H.**, Kaya I.I., Transparant Organics Light Emitter Diode with Thin Film Metal Cathode, *14th Nanoscience And Nanotechnology Conference*, Izmir, Turkey, 2018.

Kasap S., Khaksaran H., Celik S., **Ozkaya H.**, Yanık C., and Kaya I.I., Controlled Growth of Large Area Multilayer Graphene on Copper by Chemical Vapour Deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(35), 23081-23087.

Khaksaran H., Kasap S., Çelik S., **Ozkaya H.**, Yanık C, Kaya, I. I., Controlling the Thickness and Coverage of Multilayer Graphene on Copper in the Chemical Vapour Deposition Process, *Imaginenano*, Bilbao, Spain, 2015.

Kasap S., Khaksaran H., Çelik S., **Ozkaya H.**, Yanık C., Kaya I. I., Optimization of CVD Growth Graphene on Nickel Using Taguchi Method, *Imaginenano*, Bilbao, Spain, 2015.

Kaya I.I., Kasap S., Khaksaran M. H., Celik S., **Ozkaya H.**, Yanık C., Graphene for OLED Display Application, *Graphene and Related Technologies From Laboratory to Industry*, Istanbul, Turkey, 2014.

Kasap S., Celik S., Khaksaran M.H., **Ozkaya H.**, Yanık C., Kaya I. I., Transfer of Multilayer Graphene onto Flexible Substrate, *Graphene and Related Materials*, Izmir, Turkey, 2014.

Celik S., **Ozkaya H.**, Kasap S., Khaksaran M.H., Yanık C., I.I.Kaya, Multilayer Graphene Based Flexible Passive Matrix OLED Displays, *SID Mid-Europe Fall Meeting*, Istanbul, Turkey, 2014

Kaya I.I., Kasap S., Celik S., **Ozkaya H.**, Khaksaran M.H., Yanık C., Grafen Tabanlı OLED Ekranlar, *Turkish Physical Society 31th International Physics Congress*, Mugla, Turkey, 2014.

Celik S., **Ozkaya H.**, Kasap S., Yanık C., Canatar A., Khaksaran M.H., Kaya I. I., CVD Graphene for Flexiable Passive Matrix OLED Displays Applications, *SID Mid-Europe Fall Meeting*, Istanbul, Turkey, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini Ankara Aydınlikevler Lisesinde tamamladım. Lisans eğitimimi Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünde tamamladım. MKE Gazi Fişek Fabrikasında 2006 yılında zorunlu stajimi ateşli silahların mühimmat üretim ve testleri üzerine tamamladım. 2008 yılında zorunlu askerlik görevimi Topçu ADESTİM subayı olarak tamamladım. 2009 yılında Vakıfbank'da Mal Varlığı Araştırmacısı olarak çalıştım. 2010 yılında Sarsılmaz Silah Sanayinde Balistik Uzmanı olarak çalıştım. 2013 yılında Sabancı Üniversitesi Nano Teknoloji Uygulama Ve Araştırma Merkezinde Temiz Odada Proses Mühendisi olarak OLED ekran üretiminde görev aldım. Bu görevime devam etmekteyim.

