



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



# GaSe yarıiletken kristallerine bor katkılamanın optik sınırlama ve iki foton soğurma özellikleri üzerine etkileri

*Effects of boron doping into gase semiconductor crystals on optical limiting and two photon absorption properties*

Yazar(lar) (Author(s)): Elif YILDIZ

ORCID: 0000-0001-6485-4660

**To cite to this article:** Yıldız E., “GaSe yarıiletken kristallerine bor katkılamanın optik sınırlama ve iki foton soğurma özellikleri üzerine Etkileri”, *Journal of Polytechnic*, 26(1): 161-168, (2023).

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz:** Yıldız E., “GaSe yarıiletken kristallerine bor katkılamanın optik sınırlama ve iki foton soğurma özellikleri üzerine Etkileri”, *Politeknik Dergisi*, 26(1): 161-168, (2023).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.933320

# GaSe Yarıiletken Kristallerine Bor Katkılamanın Optik Sınırlama ve İki Foton Soğurma Özellikleri Üzerine Etkileri

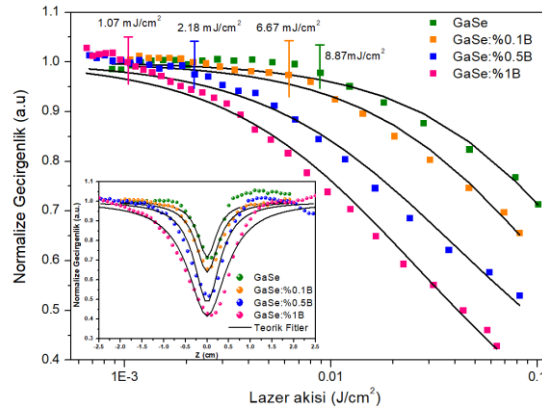
## Effects of Boron Doping into GaSe Semiconductor Crystals on Optical Limiting and Two Photon Absorption Properties

### Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ İki foton soğurma özelliklerinin kontrolü/Controlling of two photon absorption properties
- ❖ Katkılama yüzdesi ile düşük optik sınırlama eşiği/Low optical limiting threshold with doping percentage

### Grafik Özet (Graphical Abstract)

GaSe kristallerine farklı oranlarda bor katkılamanın iki foton soğurma ve optik sınırlama özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. (The effects of different boron ratios doping into GaSe crystals on two photon absorption and optical limiting properties were investigated.)



**Şekil.** GaSe kristallerine farklı oranlarda bor katkılamanın iki foton soğurma ve optik sınırlama özellikleri/**Figure.** Two photon absorption and optical limiting properties of different boron ratios doping into GaSe crystals

### Amaç (Aim)

Katkılama yüzdesinin iki foton soğurma ve optik sınırlama özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması./ Investigation of the effect of doping ratio on two photon absorption and optical limiting properties.

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Doğrusal olmayan optik ölçümler için açık yarık Z-tarama tekniği kullanılmıştır./ Open aperture Z-scan technique was used for nonlinear optical measurements.

### Özgünlük (Originality)

Farklı oranlarda bor katkılanmış GaSe kristallerinin nanosaniye atmalı lazer ile iki foton soğurma ve optik sınırlama özelliklerini inceleyen ilk çalışmadır. /This is the first report that investigate the two photon absorption and optical limiting properties of different boron ratios doped GaSe crystal with nanosecond pulsed laser.

### Bulgular (Findings)

Artan katkılama yüzdesi ile doğrusal olmayan soğurma katsayılarının arttığı ve optik sınırlama eşik değerinin azaldığı gözlenmiştir./It was observed that nonlinear absorption coefficients increased and optical limiting threshold value decreased with increasing doping percentage.

### Sonuç (Conclusion)

İki foton soğurma ve optik sınırlama davranışının artan boron katkılama yüzdesi ile arttığı gözlenmiştir./It was observed that two photon absorption and optical limiting behavior increased with increasing boron doping percentage

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

# GaSe Yarıiletken Kristallerine Bor Katkılamanın Optik Sınırlama ve İki Foton Soğurma Özellikleri Üzerine Etkileri

*Araştırma Makalesi / Research Article*

Elif YILDIZ \*

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100 Ankara, Türkiye  
(Geliş/Received : 05.05.2021 ; Kabul/Accepted :04.10.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 19.10.2021)

## ÖZ

Saf GaSe ve %0,1, %0,5 ve %1 oranlarında bor katkılı GaSe kristalleri dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Yarıiletken kristallerin iki foton soğurma ve optik sınırlama özellikleri açık yarı Z tarama deney düzeneği kullanılarak incelenmiştir. Farklı bor katkı oranlarında büyütülen GaSe yarıiletken kristaller 1064 nm dalga boyunda ve 4 nanosaniye atma süresinde iki foton soğurma ve optik sınırlama davranışları sergilediği gözlenmiştir. Yarıiletken kristallerin iki foton soğurma özelliklerinin bor katkı yüzdesiyle arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Çalışılan yarıiletken kristallerden %1 bor katkılı GaSe kristalinin, düşük giriş akısı değerinde en iyi optik sınırlama davranışı sergilediği görülmüştür. Yapılan açık yarı Z-tarama deney sonuçlarına göre, yarıiletken kristallerin iki foton soğurma ve optik sınırlama özellikleri kristal içerisine yapılan bor atomlarının katkı yüzdesi ile kontrol edilebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Açık yarı z-tarama tekniği, iki foton soğurma, optik sınırlama.

## Effects of Boron Doping into GaSe Semiconductor Crystals on Optical Limiting and Two Photon Absorption Properties

### ABSTRACT

Pure GaSe and 0.1%, 0.5% and 1% boron doped GaSe crystals were grown using vertical Bridgman-Stockbarger method. Two photon absorption and optical limiting properties of semiconductor crystals were investigated using open aperture Z-scan experimental setup. It has been observed that GaSe semiconductor crystals grown at different boron doping ratios exhibit two photon absorption and optical limiting behaviors at 1064 nm wavelength and 4 nanosecond pulse duration. It is concluded that the two photon absorption properties of semiconductor crystals increase with the percentage of boron doping. Among the studied semiconductor crystals, it was observed that 1% boron doped GaSe crystal demonstrated the best optical limiting behavior at low input flux value. According to the open aperture Z-scan experimental results, it was concluded that the two photon absorption and optical limiting properties of semiconductor crystals can be controlled by the doping ratio of boron atoms into the crystal.

**Keywords:** Open aperture z-scan technique, two photon absorption, optical limiting.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Galyum Selen (GaSe) kristali, periyodik cetvelin III-VI grubu atomlarından elde edilen katmanlı yarıiletkenler sınıfına aittir. GaSe yarıiletken kristali, düşük soğurma katsayısı ( $\alpha \leq 0.1-0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) [1], elektromanyetik spektrumun geniş bölgesinde (0.65-18  $\mu\text{m}$ ) yüksek geçirgenlik [2, 3], yüksek optik hasar eşiği (high optical damage threshold) [4, 5], ikinci derece doğrusal olmayan optik özellikler [6] ve büyütülen katman düzleminde yüksek ısıl iletkenlik özelliklerinden dolayı (0.162 W/m K) [7] oldukça ilgi çeken yarıiletken kristaller arasındadır. Bu özelliklerinin yanı sıra, GaSe kristali oda sıcaklığında düşük bant aralığına (2.02 eV) sahip olması nedeniyle, elektromanyetik spektrumun görünür

bölgesinde çalışan optoelektronik ve fotelektronik cihazlarda yoğun olarak kullanılmaktadır [8, 9].

Katmanlı yapıdaki GaSe kristali, Se-Ga-Ga-Se atomlarının iki boyutlu yapılarının üst üste yığılmasıyla oluşmaktadır [10]. Tek bir katmanı oluşturan atomlar arası bağlar güçlü kovalent bağı iken katmanlar arası bağlar bu kristalde anizotropinin görülmesine neden olan zayıf Van der Waals bağlarıdır. Katmanlar arası zayıf Van der Waals etkileşimi, katmanların kolaylıkla birbirlerinden ayrılması için kolayca kesilmesine imkân vermektedir [8, 11-15]. Bu özelliklere ek olarak GaSe kristali aynı zamanda yapılarındaki atomlar arası çeşitli etkileşim türlerindeki farklılıklar nedeniyle anizotropik doğrusal olmayan kristaller arasında yer almaktadır [16]. GaSe külçe kristali, yaygın olarak kullanılan yarıiletken kristallerden daha yüksek ikinci dereceden doğrusal olmayan optik katsayısı nedeniyle, doğrusal olmayan optik uygulamaları için tercih edilmektedir [16,17].

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : eakhuseyin@ankara.edu.tr

GaSe kristalinin doğrusal olmayan optik uygulama alanlarının geliştirilebilmesi için kristal içerisine farklı atomlar (As, Ge, Sb, Li, Cl, Ag, Ge, Sn, In) ve farklı konsantrasyonlarda katkılandırılmaları yapılmıştır [11, 13, 18-23]. Doğrusal/doğrusal olmayan soğurma ve geçirgenlik gibi temel optik özelliklerdeki varyasyonlar GaSe kristallerine S katkılanması sonucunda gözlenmiştir [7, 24, 25]. Diğer taraftan Ce ve Er katkılandırılmış GaSe kristallerinde femtosaniye lazer kullanılarak açık yarık Z-tarama deneyleri yapılmış, gelen ışık şiddetine bağlı olarak doğrusal olmayan soğurma katsayılarının katkılama atomları ile arttığı görülmüştür [26]. Benzer şekilde nadir toprak elementlerinden Dy katkılı GaSe kristalinde doğrusal olmayan soğurma katsayısının saf GaSe kristaline göre beş kat arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır [27]. Bu çalışmalara ek olarak, yaklaşık aynı iyonik yarıçapa sahip Pr (1.12 Å) ve Nd (1.13 Å) katkılı yarıiletken GaSe kristallerinde doğrusal soğurma katsayılarının Nd katkılı kristalde daha büyük olduğu gözlenmiştir. Doğrusal olmayan soğurma katsayısındaki bu farklılığın, serbest ekziton seviyelerinin ve katkılandırma ile oluşan enerji seviyelerinden meydana gelen uyarılmış durum soğurmalarındaki farklı dinamiklerden meydana gelebileceğine atfedilmiştir [28]. Özellikle katkılı yarı iletken malzemeler, iletim bandının yakınında yüksek yoğunluklu enerji seviyelerine sahip olmaları nedeniyle uyarılmış elektronlar, değerlik bandına geçiş yapmadan önce bu seviyelere hızla geçiş yapabilmektedir.

Doğrusal olmayan optik özelliklerinden iki foton soğurma (two photon absorption-TPA) mekanizması, artan ışık şiddetine bağlı olarak malzemede geçirgenliğin artması olayıdır. Katkısız GaSe kristalinin 1064 nm dalgaboyunda iki foton soğurma özelliği gösterdiği bilinmektedir [5, 17, 29]. Katkılandırma atomlarının değişen konsantrasyonu ile GaSe kristallerinde doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin kontrol edilebildiği gözlenmiştir [30, 31]. Saf GaSe ve Tl katkılı GaSe yarıiletken kristallerinin TPA özellikleri araştırılmış ve Tl katkılandırmanın iki foton soğurma katsayısını artırdığı gözlenmiştir [32]. Bu çalışmalara ek olarak Ge katkılı GaSe kristallerinde düşük ışık şiddetinde katkılama ile doyurulabilir soğurma (saturable absorption-SA) mekanizması görülmüyorken, yüksek lazer ışık şiddeti altında TPA özellik sergilediği gözlenmiştir [33].

Optik sınırlama, bir malzemenin artan ışık şiddeti ile geçirgenliğinin azaldığı doğrusal olmayan bir optik özelliktir. Optik sınırlayıcı malzemeler lazer atmalarının şekillendirilmesinde, düzeltilmesinde ve sıkıştırılması amacıyla kullanılmaktadır [34]. Sensörler ve göz koruyucu optik ekipmanlar gibi optik sınırlayıcı içeren cihazların potansiyel uygulama alanlarında yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. GaSe kristallerinde katkılandırma atomlarının değişen konsantrasyonu ve farklı eşik değerlerinde optik sınırlama davranışlarının kontrol edilebileceği gözlenmiştir [4, 5]. S katkılı GaSe kristallerinde kütlece %3'lük S katkılandırmanın diğer katkılama yüzdelere göre (GaSe:S (kütlece % 0,5, 1, 2,

7, 10) en yüksek lazer ışığı şiddetinde geçirgenliğinde azalma olduğu gözlenmiş, dolayısıyla optik sınırlama etkisinin bu katkılama oranında en iyi olduğu sonucuna varılmıştır [4].

Literatürde bor katkılı GaSe yarıiletken kristallerinin nanosaniye atma süreli lazer sistemi ile iki foton soğurma ve optik sınırlama çalışmaları bulunmamaktadır. Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda bor atomu ile katkılanmış GaSe kristallerinin ve saf GaSe kristalinin 4 nanosaniye atma süresine ve 1064 nm dalgaboyuna sahip lazer kaynağı ile açık yarık Z-tarama deneyleri ile iki foton soğurma ve optik sınırlama özellikleri araştırılmıştır. Katkılandırma yapılan bor atomu oranlarının GaSe kristallerinde doğrusal olmayan soğurma özellikleri ve optik sınırlama davranışları üzerine etkileri incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

GaSe ve bor katkılı GaSe kristalleri modifiye edilmiş dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüştür. Dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi, safsızlık içermeyen belirlenen oranlarda katkılandırma yapabilmeye özelliğinden dolayı oldukça yaygın olarak kullanılan kristal büyütme yöntemidir. Kristalleri büyütme için  $10^{-4}$  Torr değerindeki vakum ortamında karbon kaplı silika tüpler kullanılmıştır. Bileşiklerin, huni biçiminde cam içerisine yerleştirilerek Bridgman fırını içerisinde kontrollü bir şekilde ısıtma ve soğutma işlemleri ile tek kristal yapısı elde edilmektedir. Karışımlar, ilk olarak 100 °C/saat ısıtma hızıyla, sonrasında 600 °C'ye kadar kademeli olarak çıkılarak bu sıcaklıkta 4 saat tutulmuştur. Daha sonra karışım 50 °C / saat hızında 1100 °C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 12 saat tutulmuş ve sonra yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ampuller daha sonra Bridgman fırınına dikey olarak yerleştirilerek ve sıcaklık 1020 °C'ye yükseltilmiştir. Erime işleminin tamamlanmasının ardından fırın, eriyik tamamen katılaşıncaya kadar önceden kalibre edilmiş bir sıcaklık gradyan bölgesi boyunca 2 mm / saat hızla dikey olarak hareket ettirilmiştir. Son olarak ampuller, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen külçeler, katmanlı yapıların özelliği olan ayna benzeri yüzeylerle parlak kırmızı renkte olduğu gözlenmiştir.

Doğrusal ve doğrusal olmayan optik deneyler için büyük külçelerden yaklaşık 100 µm kalınlığında kesilerek numuneler hazırlanmıştır. Üretilen kristallerin kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM-ZEISS EVO 40) 'nda belirlenmiştir. Yarıiletken kristallerin doğrusal soğurma spektrumları UV – Vis soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800) kullanılarak alınmıştır. Yarıiletken kristal malzemelerin doğrusal olmayan optik özellikleri, açık yarık Z-tarama tekniği ile 1064 nm dalga boylu, 4 ns atma süreli ve 10 Hz tekrarlama frekanslı nanosaniye lazer kullanılarak incelenmiştir. Açık yarık Z-tarama yönteminde, malzeme odaklanmış lazer ışınının odak bölgesi boyunca (yaklaşık 5 cm) tek eksen üzerinde bilgisayar kontrollü olarak

hareket ettirilmektedir. Lazer ışının odakdaki yarıçapı ( $\omega_0$ ) 28  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. Malzemeden geçen lazer ışığı sinyalleri, silikon detektör aracılığıyla boxcara iletilmiş ve burada elektrik sinyallerine çevrilmiştir. Tespit edilen sinyaller bilgisayar tarafından alınıp uygun programlar kullanılarak işlenmiştir. Optik sınırlama deneyleri için kristaller, 200 mm merceğin odak noktasına yerleştirilmiş ve lazer ışığının şiddeti, çalışılan kristallerin odak düzlemine doğru öteleme hareketi ile kontrol edilmiştir. Lazer ışığının şiddetleri optik yoğunluk filtreleri kullanılarak ayarlanmıştır.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

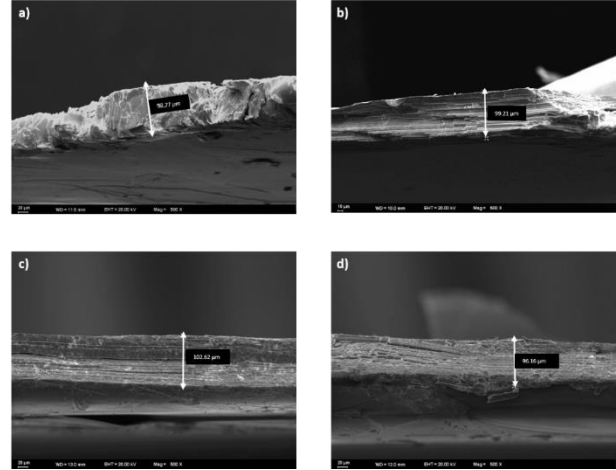
#### 3.1 Doğrusal Optik Özellikler (Linear Optical Properties)

Saf GaSe ve %0,1, %0,5 ve %1 oranında bor katkılı 100  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki (Şekil 1) GaSe kristallerinin oda sıcaklığında doğrusal soğurma spektrumları Şekil 2'de görülmektedir. Çalışılan kristallerin doğrusal soğurma spektrumunda tüm kristallerde direkt serbest ekziton soğurma piki görülmektedir. Artan bor konsantrasyonu ile soğurma kenarlarında spektrumun kırmızı bölgesine hafif kayma görülmektedir. Spektral kayma, GaSe kristalindeki artan bor atomu konsantrasyonu ile iletim bandının altında lokalize kusur seviyelerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Soğurma spektrumunda katkılandırma yüzdesi ile kırmızı bölgeye kayma özelliği bor katkılı InSe kristal yapıları için de gözlenmiştir [35]. Kristal malzemelerin soğurma bant kenarları,  $(\alpha hv)^{1/2}$  değerlerinin  $hv$  değerlerine göre elde edilen grafiklerle açıklanabilmektedir. Soğurma kenarında, doğrusal soğurma katsayısı  $\alpha$ 'nın foton enerjisine ( $hv$ ) göre değişimi bantlar arası soğurma teorisine göre aşağıdaki ifadeyle verilmiştir [36]:

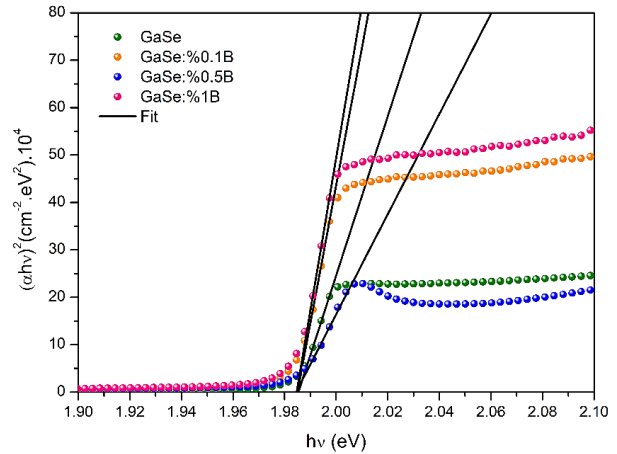
$$\alpha hv = A (hv - E_g)^n \quad (1)$$

Eşitlik 1'de, A bir sabiti,  $\alpha$  doğrusal soğurma katsayısını,  $hv$  malzeme üzerine gelen ışık enerjisini ve  $E_g$  yasak enerji bant aralığını ifade etmektedir. Eşitlikte üstel olarak yer alan  $n$  değerleri geçiş tiplerine göre 1/2 (izinli direk geçiş), 2 (izinli direk olmayan geçiş), 3/2 (izinsiz direk geçiş) ve 3 (izinsiz direk olmayan geçiş) olarak alınabilmektedir. İncelenen malzemelerin bant aralık değerleri, enerji ekseninde ( $hv$ ) doğrusal bölgenin ekstrapolasyonu ile belirlenmektedir. Çalışılan yarıiletken kristallerin bant aralık değerleri eşitlik 1 ile hesaplanarak saf GaSe ve bor katkılı GaSe kristalleri

(%0,1, 0,5 ve 1) için 1,98 eV olarak elde edilmiştir (Şekil 2).



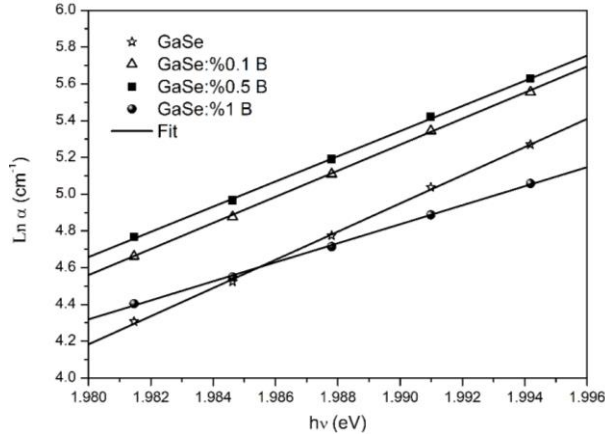
Şekil 1. a) Saf GaSe b) %0.1 c) %0.5 ve d) %1 bor katkılı GaSe yarıiletken kristal kalınlıklarının SEM görüntüleri (SEM images of GaSe semiconductor crystals a) Pure GaSe b) 0.1% c)%0.5 and d)1% boron doped).



Şekil 2. Saf GaSe ve bor katkılı GaSe kristallerinde enerjinin  $(\alpha hv)^2$  'ye göre değişim grafiği (Variation graph of  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  for pure GaSe and boron doped GaSe crystals)

Bor katkılama yüzdesine bağlı olarak çalışılan yarıiletken kristallerin yasak enerji bant aralığının kenarında yapıdaki kusur seviyeleri ile ilişkili zayıf Urbach kuyruğu gözlenmiştir. Urbach enerjileri (Urbach Energy- $E_v$ ), gelen foton enerjisi  $-\ln \alpha$  grafiğinin lineer bölgesinin ters eğiminden elde edilmiştir ve grafik Şekil 3'te gösterilmektedir. Saf Gase ve ve % 0,1, %0,5 ve %1 oranında bor katkılı GaSe yarıiletken kristallerin Urbach enerjileri sırasıyla 0.0130 eV, 0.0141 eV, 0.0146 eV ve 0.0193 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, yapıda bor katkılama yüzdesinin artmasıyla enerji bant aralığında iletkenlik ve değerlik bantlarının kenarlarında zayıf bulanıklaşmaya yol açtığını göstermektedir. Diğer bir deyişle, bor katkılama oranlarının artması sonucu yasak enerji bant aralığında oluşan kusur seviyelerinin artmasına ve bu artışında Urbach enerjilerinde genişlemeye neden olduğu görülmektedir. Burada katkılamadan dolayı oluşan kusur seviyelerinin iletim

bandının hemen altında lokalize olduğu daha önce yapılan çalışmalarda görülmüştür [30].



**Şekil 3.** Saf GaSe ve bor katkılı GaSe kristallerinde enerjinin  $\ln \alpha$ 'ya göre değişim grafiği (Variation graph of  $\ln \alpha$  versus  $h\nu$  for pure GaSe and boron doped GaSe crystals)

### 3.2 Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (Nonlinear Optical Properties)

Saf ve bor katkılı yarıiletken kristallerin iki foton soğurma özellikleri açık yarı Z-tarama deney düzeneği kullanılarak incelenmiştir. İki foton soğurma deneyleri 1064 nm dalgaboyu, 10 Hz tekrarlama frekansı ve 4 ns atma süresine sahip lazer ışığı kullanılarak yapılmıştır. Açık yarı Z-tarama deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4'de görülmektedir. Malzemeleri uyarmak için kullanılan lazer ışığı dalga boyu enerjisi (1064 nm = 1.16 eV) incelenen GaSe kristallerinin yasak enerji bant aralıklarının yarısından daha fazla olarak seçilmiştir. Bu enerjiye sahip uyarma, çalışılan yarıiletken kristallerde iki foton soğurmasına ve uyarılmış durum soğurmasına neden olmaktadır. Bu iki optik etki, çalışılan yarıiletken kristallerde doğrusal olmayan soğurma mekanizmasını oluşturmaktadır.

İncelenen kristallerin doğrusal olmayan soğurma katsayı değerleri, açık yarı Z-tarama deney verilerinin fit sonuçlarına göre elde edilmiştir. İki foton soğurma ve uyarılmış durum soğurmasından kaynaklanan doğrusal olmayan soğurma ifadesi:

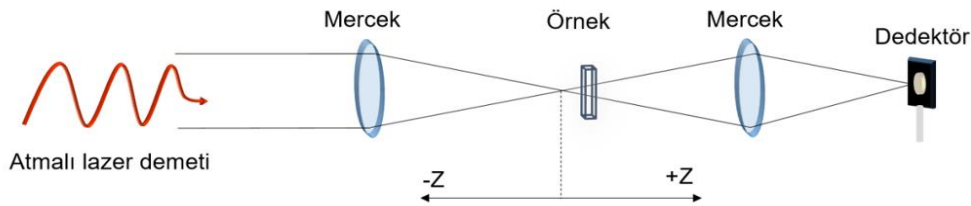
$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (2)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Eşitlik 2'de,  $\alpha_0$  doğrusal soğurma katsayısına,  $I$  ışık şiddetine ve  $\beta$  doğrusal olmayan soğurma katsayısına karşılık gelmektedir. Bu durumda geçirgenlik (Transmission-T) ifadesi [37]:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi q_0(z, 0)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0)e^{-r^2}] dr \quad (3)$$

ile verilmektedir. Eşitlik 3'te  $q_0(z, 0) = \beta I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / (z_0^2))$  olup,  $z$  odak noktasıyla ilişkili malzemenin konumu,  $z_0 = k\omega_0^2 / 2$  Rayleigh aralığı,  $\omega_0$  odakta ışığın yarıçapı,  $I_0$  gelen lazer demetinin odak noktasındaki şiddeti ( $z=0$ ),  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$  malzemenin etkin kalınlığı ve  $L$  malzemenin kalınlığıdır. 1064 nm dalgaboyu, 4 ns atma sürelili ve 10 kHz tekrarlama frekansına sahip lazer kaynağı kullanılarak saf GaSe ve farklı konsantrasyonlarda bor katkılı GaSe kristallerinin iki foton soğurma katsayıları Çizelge 1'de verilmiştir.

Nanosaniye atmalı lazer kaynağı ile GaSe yarıiletken kristallerin bor konsantrasyonuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği Şekil 5'te görülmektedir. Doğrusal olmayan soğurma katsayılarının  $7.2 \times 10^{-6}$  değerinden katkılama yüzdesine bağlı olarak  $4.88 \times 10^{-5}$  değerine arttığı görülmektedir. Bu durum, yarıiletken kristalde bor konsantrasyonunun artmasıyla enerji bant aralığında katkılama seviyelerinin arttığı ve bunun sonucunda uyarılmış durum soğurmasına yol açtığı ve bu etkinin doğrusal olmayan soğurma katsayısını artırdığı görülmektedir. Literatürde GaSe kristallerinin 1064 nm dalgaboyunda iki foton soğurma katsayıları  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  cm/W aralığındadır [5, 31, 32, 38, 39]. Bu çalışmalara ek olarak Sn ve Ge katkılı GaSe kristallerinin 1064 nm dalgaboyunda doğrusal olmayan soğurma katsayıları pikosaniye atmalı lazer kaynağı için  $10^{-7}$  cm/W, nanosaniye atmalı lazer kaynağı için  $10^{-8}$  cm/W olarak elde edilmiştir [40, 41]. Önceki yapılan çalışmalar, uyarma enerjisinin bant aralığı enerjisine yaklaşması sonucu doğrusal olmayan soğurma katsayılarının arttığını ortaya koymaktadır [42, 43]. Yasak enerji b

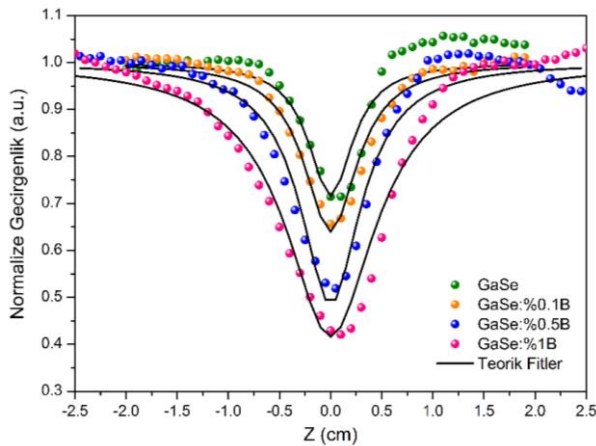


**Şekil 4.** Açık yarı Z-tarama deney düzeneği (Open aperture Z-scan experimental setup)

**Çizelge 1.** Saf GaSe ve Bor atomu katkılanan GaSe kristallerinin nanosaniye lazer ile elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayıları ( $\lambda=1064$  nm,  $10$  GW/cm<sup>2</sup>). (Nonlinear absorption coefficients acquired by nanosecond laser for undoped and Boron doped GaSe crystals ( $\lambda=1064$  nm,  $10$  GW/cm<sup>2</sup>)).

Malzeme	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta$ (cm/W)	$\omega_0$ ( $\mu$ m)
GaSe	24	$7.2 \times 10^{-6}$	28
GaSe: %0,1B	35.1	$1.18 \times 10^{-5}$	
GaSe: %0,5B	29.9	$2.5 \times 10^{-5}$	
GaSe: %1	21.8	$4.88 \times 10^{-5}$	

sınırı ve elektronik etkilerden kaynaklanan üçüncü dereceden doğrusal olmayan durumlar femtosaniye zaman aralığında önemli iken, serbest taşıyıcı soğurma etkilerinin nanosaniye ve daha uzun atma sürelerinde önemli olduğu bilinmektedir [44]. Bu nedenle, yapılan çalışmalarda açık yarık Z-tarama deney verilerinden elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayı değerleri, bor katkılı GaSe kristallerinin femtosaniye lazer kaynağı ile elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayı değerlerinden büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır [30]. Yine bor katkılı GaSe kristallerinin femtosaniye lazer kaynağı ile elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayı değerlerinin, Ge ve Sn katkılı GaSe kristallerinin nanosaniye ile elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayısı değerlerinden küçük olduğu görülmüştür [39, 40]. Doğrusal olmayan soğurmanın atma süresine bağlı azalma sebebi, ısınma etkisinin olmamasına, kullanılan daha küçük uyarma enerjisine ve darbe süresi ile ilgili taşıyıcı dinamiklerin davranışına bağlanabilir [45].

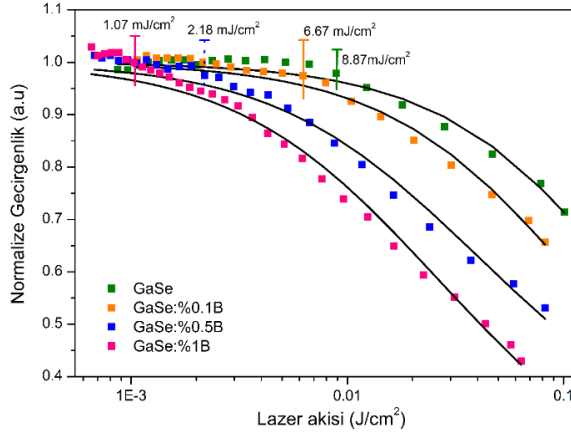


**Şekil 5.** GaSe ve Bor katkılı GaSe kristallerinin 1064 nm dalgaboylu nanosaniye lazer ile  $10$  GW/cm<sup>2</sup> şiddet değerindeki doğrusal olmayan soğurma grafikleri (Nonlinear absorption graphs of pure GaSe and Boron doped GaSe crystals at 1064 nm wavelength with  $10$  GW/cm<sup>2</sup> intensity)

Optoelektronik ve elektronik uygulamalar için yarıiletken kristallerde taşıyıcı dinamiklerinin ortaya koyulması son derece önemlidir. Bor katkılama oranının doğrusal olmayan soğurma ve serbest taşıyıcı ömürlerine etkilerini incelemek için ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır [30]. Bor katkılı GaSe kristallerinde saf GaSe kristalinden farklı olarak yasak enerji bant aralığında bor katkılama bağlı enerji seviyelerinin doyum sinyalleri gözlenmiştir. Bu doyum sinyali bor konsantrasyonu % 0,1'den % 0,5'e çıktıkça yoğunluğu artan bor katkısının neden olduğu tuzak seviyelerinin bir sonucudur ve doyum sinyalinin oluşma süresinin bor katkılama yüzdesi arttıkça azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın, artan bor konsantrasyonu ile eksitonla ilgili Auger sürecini daha hızlı aşmak için serbest taşıyıcı işleminin tuzaklanmasını sağlayan tuzak seviyelerindeki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir [30]. Saf GaSe kristalinde, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tek kristalinde de görülen ekzitonları da içeren Auger sürecinin uzun ömürlü uyarılmış durum soğurma karakteri gözlenmiştir [46].

Saf GaSe ve % 0,1, %0,5 ve %1 oranında bor katkılı  $100$   $\mu$ m kalınlığındaki GaSe kristallerinin  $4$  ns atma süreli ve  $1064$  nm dalgaboylu lazer kaynağı kullanılarak optik sınırlayıcı özellikleri Şekil 6'da görülmektedir. Saf GaSe kristali  $8.87$  mJ/cm<sup>2</sup> optik sınırlama eşik değerine sahiptir ve bu değer bor katkılama yüzdesi arttıkça azaldığı görülmektedir. Çalışılan yarıiletken kristaller arasında GaSe: %1B kristalinin en yüksek normalize geçirgenlik eğrisine dolayısıyla en yüksek doğrusal olmayan soğurma katsayısına sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle, GaSe: %1B kristali en düşük optik sınırlama davranışı sergilemektedir. Lazer ışığı şiddeti arttığında iki foton soğurma ile iletme geçebilecek elektronlar için daha fazla uyarılma meydana gelebilmektedir. Bu nedenle taşıyıcılar, geçirgenliğin azalmasına dolayısıyla soğurmanın artmasına neden olan iletim bandına serbest taşıyıcılar olarak katılmaktadır. Literatürde optik sınırlama çalışmaları yapılan yarıiletken malzemelerin optik sınırlama eşik değerleri  $1-10$  mJ/cm<sup>2</sup> aralığında değişim göstermektedir [47, 48]. Literatürde verilen çalışmaların kristal olmadığı düşünüldüğünde, bu çalışmada kristal formdaki yarıiletken malzemelerin,

amorf ya da nanoparçacık malzemeler ile elde edilen optik sınırlama eşik değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.



**Şekil 6.** GaSe ve Bor katkılı GaSe kristallerinin 1064 nm dalgaboylu nanosaniye lazer ile 10 GW/cm<sup>2</sup> şiddetindeki açık yarı Z-tarama grafikleri (The open aperture Z-scan graphs of GaSe and Boron doped GaSe crystals at 1064 nm wavelength with 10 GW/cm<sup>2</sup> intensity)

## 6. SONUÇ (CONCLUSION)

Saf GaSe ve %0,1, %0,5, %1 bor ile katkılandırılma yapılmış GaSe kristallerinin doğrusal olmayan soğurma özellikleri ve optik sınırlama davranışları 1064 nm dalgaboyu ve 4 ns atma süreli lazer kaynağı kullanılarak açık yarı Z-tarama tekniği ile araştırılmıştır. Çalışılan kristallerin doğrusal olmayan soğurma katsayılarının bor katkılama yüzdesine bağlı olarak  $7.2 \times 10^{-6}$  cm/W değerinden  $4.88 \times 10^{-5}$  cm/W değerine arttığı gözlenmiştir. Optik sınırlama özellikleri araştırılan yarıiletken kristallerden GaSe:%1 B katkılı kristalin en düşük optik sınırlama eşik değeri ( $1.07 \text{ mJ/cm}^2$ ) ve dolayısıyla en yüksek optik sınırlama davranışı sergilediği sonucuna ulaşılmıştır. Açık yarı Z-tarama deney sonuçları, doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin ve optik sınırlama davranışlarının katkılandırma atom konsantrasyonu ile kontrol edilebileceğini göstermiştir.

## ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

## YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

**Elif YILDIZ:** Deneylerin yapılması, sonuçların analiz edilmesi ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Y., Kokh K., Lanskii G., Svetlichnyi V., "Absorption anisotropy in sulfur doped gallium selenide crystals studied by THz-TDS", *Opt Mat Express*, 4(11): 2451-2459, (2014).
- [2] Guo J., Xie J.J., Li D.A.J., Yang G.L., Chen F., Wang C.R., Zhang L.M., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanskii G.V. and Svetlichnyi V.A., "Doped GaSe crystals for laser frequency conversion", *Light-Sci Appl*, 4: 1-12, (2015).
- [3] Chen C.W., Tang T.T., Lin S.H., Huang J.Y., Chang C.S., Chung P.K., Yen S.T. and Pan C.L., "Optical properties and potential applications of epsilon-GaSe at terahertz frequencies", *J Opt Soc Am B*, 26: 58-65, (2009).
- [4] Guo J., Li D.J., Xie J.J., Zhang L.M., Feng Z.S., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Potekaev A. I., Shaiduko A.V. and Svetlichnyi V.A., "Limiting pump intensity for sulfur-doped gallium selenide crystals", *Laser Phys Lett*, 11:1-6, (2014).
- [5] Vodopyanov K. L., Mirov S. B., Voevoolin V. G. And Schunemann P. G., "Two-photon absorption in GaSe and CdGeAs<sub>2</sub>", *Opt Commun*, 155: 47-50, (1998).
- [6] Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G. and Nikogosyan D.N., "Handbook for Nonlinear Optical Crystals", Volume 64, Siegman A.E., *Springer*, Third edition, Berlin, (1999).
- [7] Naftaly M., Molloy J.F., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Svetlichnyi V.A., "Dispersion properties of sulfur doped gallium selenide crystals studied by THz TDS", *Opt. Express*, 23: 32820–32834, (2015).
- [8] Ferneli N.C., "Properties of gallium selenide single crystal", *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 28: 275–353, (1994).
- [9] Karabulut O., Parlak M., Turan R., Serincan U., Akınoğlu B.G., "Influence of ion implantation on structural and photoconductive properties of Bridgman grown GaSe single crystals", *Cryst Res Technol*, 41(3): 243–249, (2006).
- [10] Gousskov A., Camassel J., Gousskov L., "Growth and characterization of III-VI layered crystals like GaSe, GaTe, InSe, GaSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> and Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se", *Prog Cryst Growth Charact*, 5: 323–413, (1982).
- [11] Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H., "Electrical properties of p- and n-GaSe doped with As and Ge", *Jpn J Appl Phys*, 39: 5083–5084, (2000).
- [12] Capozzi V., "Kinetics of radiative recombinations in GaSe and influence of Cu doping on the luminescence spectra", *Phys Rev B*, 28: 4620–4627, (1982).
- [13] Micocci G., Serra A., Tepore A., "Impurity levels in Sn doped GaSe semiconductor", *Phys Status Solidi (A)*, 162: 649–659, (1997).
- [14] Augelli V., Manfredotti C., Murri R., Vasanelli L., "Hall-mobility anisotropy in GaSe", *Phys Rev B*, 17 (8): 3221–3226, (1978).



- [15] Kim C., Jang K., Lee Y., "Optical properties of Tm-doped GaSe single crystals", *Solid State Commun*, 130: 701–704, (2004).
- [16] Allakhverdiev K.R., Yetis M.O., Ozbek S., Baykara T. K. and Salaev E.Y., "Effective nonlinear GaSe crystal. Optical properties and applications", *Laser Phys*, 19: 1092-1104, (2009).
- [17] Segura A., Bouvier J., Andres M.V., Manjon F.J., Munoz V., "Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses", *Phys Rev B*, 56: 4075-4084, (1997).
- [18] Shigetomi S., Ikari T., "Transport and optical properties of the layer semiconductor p-type GaSe doped with Li", *Philos Mag Lett*, 79: 575– 579 (1999).
- [19] Micocci G., Serra A., Tepore A., "Electrical properties of n-GaSe single crystals doped with chlorine", *J Appl Phys*, 82: 2365–2369, (1997).
- [20] Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H., "Electrical and optical characteristics of the layer semiconductor p-GaSe doped with Ag", *Phys Status Solidi (A)*, 160: 159–164, (1997).
- [21] Karaağaç H., Parlak M., Karabulut O., Serincan U., Turan R., Akinoğlu B.G., "Structural, electrical and optical properties of Ge implanted GaSe single crystals grown by Bridgman technique", *Cryst Res Technol*, 41: 1159–1166, (2006).
- [22] Shigetomi S., Ikari T., Nishimura H., "Optical and electrical properties of p-GaSe doped with Sb", *Jpn J Appl Phys*, 32: 2731–2734, (1993).
- [23] Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K., "Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium", *Opt Lett*, 22: 775-777, (1997).
- [24] Huang C., Wang Z., Ni Y., Wu H., Chen S., "Experimental and theoretical investigations on the defect and optical properties of S and Al doped GaSe crystals", *RSC Adv*, 7: 23486–23493, (2017).
- [25] Kang Z.H., Guo J., Feng Z.S., Gao J.Y., Xie J.J., Zhang L.M., Atuchin V., Andreev Y., Lanskii G., Shaiduko A., "Tellurium and sulfur doped GaSe for mid-IR applications", *Appl Phys B*, 108: 545–552, (2012).
- [26] Karatay A., "Influence of Doping Atoms on Nonlinear Absorption, Ultrafast Dynamics and SHG behaviors in GaSe Crystals", *Politeknik Dergisi*, 23 (3) : 841-848, (2020).
- [27] Ertap H., Yuksek M., Karatay A., Elmali A., Karabulut M., "Linear and nonlinear absorption, SHG and photobleaching behaviors of Dy doped GaSe single crystal", *Chinese Journal of Physics*, 59: 465–472, (2019).
- [28] Ertap H., "Nonlinear absorption, SHG behavior and carrier dynamics of Nd and Pr doped GaSe single crystals", *Opt Mater*, 83: 99-103, (2018).
- [29] Adduci F., Catalano I.M., Cingolani A., Minafra A., "Direct and indirect two-photon processes in layered semiconductors", *Phys Rev B*, 15: 926-931, (1977).
- [30] Karatay A., Yuksek M., Ertap H., Mak A.K., Karabulut M., Elmali A., "Influence of boron concentration on nonlinear absorption and ultrafast dynamics in GaSe crystals", *Opt Mater*, 64: 74–80, (2016).
- [31] Karatay A., "Controlling of two photon absorption properties by altering composition ratio of GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> crystals", *Opt Las Tec*, 111: 6–10, (2019).
- [32] Allakhverdiev K.R., Baykara T., Joosten S., Gunay E., Kaya A.A., Kulibekov (Gulubayov) A., Seilmeier A., Salaev E.Yu., "Anisotropy of two-photon absorption in gallium selenide at 1064 nm" *Opt Comm*, 261(1): 60-64, (2006).
- [33] Yuksek M, Elmali A., Karabulut M., Mamedov G. M., "Nonlinear absorption in undoped and Ge doped layered GaSe semiconductor crystals", *Appl Phys B* 98: 77–81, (2010).
- [34] Qu S., Zhao C., Jiang X., Fang G., Gao Y., Zeng H., Song, Y., Qiu, J., Zhu C., Hirao K., "Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses", *Chem Phys Lett*, 368: 352-358, (2003).
- [35] Bacioglu A., Ertap H., Karabulut M. and Mamedov G.M., "Sub-bandgap analysis of boron doped In Se single crystals by constant photocurrent method", *Opt Mater*, 37: 70-73, (2014).
- [36] Pankove J.I., Kiewit D. A., " Optical Processes in Semiconductors", *J Electrochem Soc*, 119 (5): 156, (1972).
- [37] Sheikbahaie M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J., Vanstryland E.W., "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J Quantum Elect* 26: 760-769, (1990).
- [38] Kulibekov A.M., Allakhverdiev K., Guseinova D.A., Salaev E.Y. and Baran O., "Optical absorption in GaSe under high-density ultrashort laser pulses", *Opt Commun*, 239: 193-198, (2004).
- [39] Allakhverdiev K.R., "Two-photon absorption in layered TlGaSe<sub>2</sub>, TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> and GaSe crystals", *Solid State Commun*, 111: 253-257, (1999).
- [40] Yuksek M., Elmali A., Karabulut M. and Mamedov G.M., "Nonlinear absorption in undoped and Ge doped layered GaSe semiconductor crystals", *Appl Phys B Lasers*, 98: 77-81, (2010).
- [41] Yuksek M., Elmali A., Karabulut M. and Mamedov G.M., "Switching from negative to positive nonlinear absorption in p type 0.5 at% Sn doped GaSe semiconductor crystal", *Opt Mater*, 31: 1663-1666, (2009).
- [42] Dabbicco M. and Brambilla M., "Dispersion of the twophoton absorption coefficient in ZnSe", *Solid State Commun*, 114: 515-519, (2000).
- [43] Imangholi B., Hasselbeck M.P. and Sheik-Bahaie M., "Absorption spectra of wide-gap semiconductors in their transparency region", *Opt Commun*, 227: 337-341, (2003).
- [44] Fox, E. C, van Driel H. M., H.M., "Femtosecond Probing of Photoinduced Refractive Index Changes in Semiconductors", *Ultrashort Processes in Condensed Matter*, Plenum Press, New York, 1993.

- [45] Vanstryland E.W., Sheikbahaie M., Said A.A., Hagan D.J., Soileau M.J., "Laser Induced Damage" *Opt Mater*, 1993 (2114): 444-468, (1994).
- [46] Tao X., Mafi E., Gu Y., Ultrafast carrier dynamics in single-crystal  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin layers", *Appl Phys Lett*, 103(19): 193115, (2013).
- [47] Pepe Y., Tutel Y., Yildiz E. A., Karatay A., Unalan H. E., Elmali A., "Thermally Induced Phase Transition and Defect-Assisted Nonlinear Absorption and Optical Limiting in Nanorod Morphology  $\text{V}_2\text{O}_5$  Thin Films", *Adv. Eng. Mater*, 2100468, (2021).
- [48] Pepe Y., Karatay A., Donar Y. O., Yildiz E. A., Sinağ A., Unver H., Elmali A., "Enhanced nonlinear absorption coefficient and low optical limiting threshold of NiO nanocomposite films", *Optik*, 227, 165975, (2021).