



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

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

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



GaSe kristali içerisindeki katkılandırma atomlarının doğrusal olmayan soğurma, ultrahızlı dinamikler ve ikinci harmonik üretimi davranışlarına etkisi

Influence of doping atoms on nonlinear absorption, ultrafast dynamics and SHG behaviors in GaSe crystals

Yazar(lar) (Author(s)): Ahmet KARATAY

ORCID: 0000-0001-9373-801X

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Karatay A., “GaSe kristali içerisindeki katkılandırma atomlarının doğrusal olmayan soğurma, ultrahızlı dinamikler ve ikinci harmonik üretimi davranışlarına etkisi”, *Politeknik Dergisi*, 23(3): 841-848, (2020).

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

DOI: 10.2339/politeknik.664348

GaSe Kristali İçerisindeki Katkılandırma Atomlarının Doğrusal Olmayan Soğurma, Ultrahızlı Dinamikler ve İkinci Harmonik Üretimi Davranışlarına Etkisi

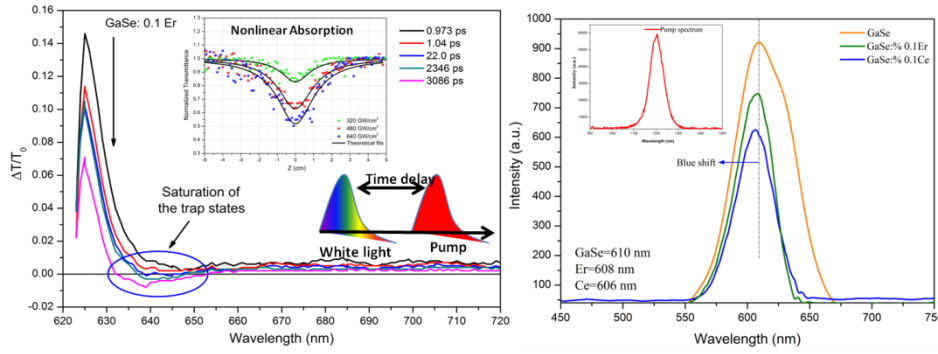
Influence of Doping Atoms on Nonlinear Absorption, Ultrafast Dynamics and SHG behaviors in GaSe Crystals

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Doğrusal olmayan soğurmanın kontrolü / Controlling of nonlinear absorption)
- ❖ İkinci harmonik üretim sinyallerinin spektral kaymaları. / The spectral shifting of SHG signals)
- ❖ Kusur seviyeleri ve taşıyıcı dinamiklerinin kontrolü / Controlling of defect states and carrier dynamics)

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Kristallerin doğrusal olmayan soğurma özellikleri, frekans çevrimi ve ultrahızlı yük transfer dinamikleri araştırılmıştır. (Nonlinear absorption, frequency conversion and ultrafast charge transfer dynamics of the crystals were investigated.)



Şekil. Ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi, Z-tarama ve ikinci harmonik üretimi davranışları /Figure. Ultrafast pump probe spectroscopy, Z-scan and SHG behaviours.

Amaç (Aim)

Katkılama atomlarının doğrusal olmayan soğurma, yük taşıyıcı dinamikleri ve ikinci harmonik üretimi özelliklerine etkisinin araştırılması. / Investigation of the effect of doping atoms on nonlinear absorption, charge carrier dynamics and SHG properties.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Z-tarama ve pompa gözlem spektroskopisi teknikleri optik ölçümler için kullanılmıştır. / Z-scan and ultrafast pump probe spectroscopy techniques were used for the optical measurements.

Özgünlük (Originality)

Ce ve Er katkılandırılmış GaSe kristallerinin doğrusal olmayan optik özelliklerini sistematik olarak inceleyen ilk çalışmadır. / This is the first report that investigate the nonlinear optical properties of Ce and Er doped GaSe crystals systematically.

Bulgular (Findings)

Doğrusal olmayan soğurma katsayıları ve bant aralık değerleri katkılandırma ile artmaktadır. / Nonlinear absorption coefficients and bandgap values increased with doping atoms.

Sonuç (Conclusion)

Kristallerin doğrusal olmayan soğurma özellikleri, frekans çevrimi ve ultrahızlı yük transfer dinamikleri kristal içerisine yapılan katkılandırma atomları ile kontrol edilebilmektedir. (Nonlinear absorption, frequency conversion and ultrafast charge transfer dynamics of the crystals can be controlled by doping atoms in crystals.)

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 Kristali İçerisindeki Katkılandırma Atomlarının Doğrusal Olmayan Soğurma, Ultrahızlı Dinamikler ve İkinci Harmonik Üretimi Davranışlarına Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Ahmet KARATAY*

Ankara Üniversitesi, Mühendisli Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100 Ankara, Türkiye

(Geliş/Received : 24.12.2019 ; Kabul/Accepted : 13.03.2020)

ÖZ

Bu çalışmada dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi kullanılarak saf GaSe, %0,1 Ce ve %0,1 Er katkılandırılmış GaSe kristalleri büyütülmüştür. Açık yarık Z-tarama ve ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi teknikleri kullanılarak büyütülen kristallerin doğrusal olmayan soğurma özellikleri ve ultrahızlı yük transfer dinamikleri araştırılmıştır. Çalışılan tüm kristaller, 1200 nm dalgaboyunda ve 100 fs atma süresinde doğrusal olmayan soğurma davranışları göstermiştir. Doğrusal olmayan soğurma katsayıları %0,1 Ce ve %0,1 Er katkılandırma atomları ile artmaktadır. Bu durum aynı zamanda katkılandırma atomları ile serbest taşıyıcı yoğunluklarının artmasına ve uyarılmış durum soğurmalarının meydana gelmesine neden olmaktadır. Kristallerin ikinci harmonik üretim sinyalleri fiber optik spektrometre yardımı ile ölçülmüştür. Katkılandırılmış GaSe kristallerinin ikinci harmonik üretim sinyalleri saf GaSe kristaline göre spektrumun mavi bölgesine kaymıştır. Ultrahızlı pompa-gözlem deney sonuçlarına göre saf GaSe kristali sürekli uyarılmış durum soğurmaları gösteriyorken, Ce ve Er katkılandırılmış olan kristallerde 2 nanosaniye zaman gecikmesinden sonra iletim bandının hemen altına karşılık gelen dalga boylarında (630 nm-650 nm) doyum sinyalleri gözlenmiştir. Doyum sinyalleri, katkılandırma atomları ile kristal içerisinde oluşan kusur seviyelerinin iletim bandının hemen altına yerleştiğini göstermektedir. Deney sonuçlarına göre, kristallerin doğrusal olmayan soğurma özellikleri, frekans çevrimi ve ultrahızlı yük transfer dinamikleri kristal içerisine yapılan katkılandırma atomları ile kontrol edilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Doğrusal olmayan soğurma, Z-tarama yöntemi, ultrahızlı spektroskopisi, yarıiletken kristal.

Influence of Doping Atoms on Nonlinear Absorption, Ultrafast Dynamics and SHG Behaviors in GaSe Crystals

ABSTRACT

In this study, undoped GaSe, 0.1%Er and 0.1%Ce doped GaSe crystals were grown by using vertical Bridgman-Stockbarger technique. The nonlinear absorption properties and ultrafast charge transfer dynamics of all grown crystals were investigated by using open aperture Z-scan and ultrafast pump-probe spectroscopy techniques. The studied crystals showed nonlinear absorption at 1200nm wavelength with 100fs pulse duration. Nonlinear absorption coefficients increase with 0.1%Er and 0.1%Ce doping atoms. This behavior also leads to increasing of the free carrier densities with doping atoms and occurring of the excited states absorption. Second harmonic generation signals of the crystals were measured by fiber optic spectrometer. Second harmonic generation signals of the doped GaSe crystals shifted blue region of the spectrum as compared to the undoped GaSe crystal. According to ultrafast pump-probe experimental results, the undoped GaSe crystal indicates continuous excited state absorption signal while the doped GaSe crystals indicate saturable absorption behaviors after 2ns time delay between 630nm-650nm region corresponding to bottom of the conduction band. The saturable absorption signals indicate that the defect states which are occurred with doping atoms in crystal are localized under the conduction band. In conclusion of the experimental results, nonlinear absorption properties, frequency conversion and ultrafast charge transfer dynamics of the crystals can be controlled by doping atoms in crystals.

Keywords: Nonlinear absorption, Z-scan technique, ultrafast spectroscopy, semiconductor crystal.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

III-VI grubu atomlarından elde edilen GaSe yarıiletken külçe kristalinin ikinci derece doğrusal olmayan özellikleri (second order nonlinearity) [1], yüksek hasar eşik değeri (high damage threshold) [2, 3], geniş spektral aralıkta yüksek geçirgenliğe sahip olması (0.65-18 μm)

[4, 5] ve yüksek çift kırıcılık özellikleri [6] dolayı bu kristal üzerine ilgi oldukça fazladır. Teknolojik uygulamalar için gözlenen bu özelliklerin kontrol edilebilmesi çok önemlidir. Bunlara ek olarak GaSe kristali özellikle doğrusal olmayan kristal (nonlinear crystal) olarak bilinir ve ikinci dereceden doğrusal olmayan optik katsayısı (second order optical nonlinear coefficient) bu alanda yaygın olarak kullanılan diğer doğrusal olmayan optik kristallerden daha büyüktür [7,

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

8]. Bu nedenle GaSe kristali ikinci harmonik üretimi (second harmonic generation) ve frekans çevrimi (frequency conversion) gibi uygulama alanları için çok uygun malzemelerdir [9, 10]. Saf GaSe kristali için frekans değiştirme çalışması ilk olarak Abdullaev G. B. ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [11].

GaSe tek kristali Se-Ga-Ga-Se şeklinde tek atomik katmanlardan oluşacak şekilde anizotropik yapıda oluşmaktadır. Katman içindeki bağlar kovalent bağ iken katmanlar arası bağlar zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu özellik c ekseninde kristalin çok kolay bir şekilde kesilmesine olanak sağlamaktadır. Kristal içerisine farklı atomlar veya farklı konsantrasyonlarda katkılandırılmalar yapılarak kristalin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri ve dolayısıyla optik kalitesi değiştirilebilir. Doğrusal olmayan optik özelliklerin de katkılandırma atomları ile kontrol edilebilmesi optik anahtarlama, optik sınırlama ve ikinci harmonik üretiminde de bant aralıklarının kontrol edilebilmesi gibi uygulama alanları için olanak sağlayacaktır. Bu doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikler kontrol edilerek farklı eşik değerlerinde optik anahtarlama ve sınırlama yapmak mümkün olacak ve ikinci harmonik üretiminden elde edilen dalga boyunun ayarlanabilmesine olanak sağlayacaktır. Bu optik özelliklerin kontrol edilebilmesine ek olarak katkılandırma işlemi, kristalin fiziksel özelliklerinin (sertlik, dayanıklılık gibi) yanında bu çalışmada da var olan frekans çevrim özelliklerinin artması üzerine de etkisi bulunmaktadır [3, 12]. Katkılandırma oranı ile kristallerin kırıcılık [13] (refractivity) ve faz eşleme [14] (phase matching) durumları kontrol edilebilmektedir. Sahip olduğu fiziksel ve doğrusal olmayan optik özellikleri geliştirmek amacıyla, GaSe kristalinin içerisine katkılandırma yapılabilecek atomlar oldukça sınırlıdır [14-24].

Doğrusal olmayan soğurma (nonlinear absorption) artan şiddete bağlı olarak iki gruba ayrılabilir. Birincisi, doyurulabilir soğurma (saturable absorption-SA) olarak adlandırılan artan şiddetle geçirgenliğin artması olayıdır. İkincisi ise artan şiddete bağlı olarak geçirgenlik azalır ve bu durum iki foton soğuma (two photon absorption - TPA, çoklu foton soğurma (multi photon absorption-MPA) ve ters doyurulabilir soğurma (reverse saturable absorption-RSA) olarak adlandırılmaktadır. İki foton soğurma ve iki foton soğurma ile doyum durumları saf ve karışım halindeki yarıiletken kristaller için yoğun olarak araştırılmıştır [25, 26]. Doğrusal olmayan soğurma optik sınırlama, Q-anahtarlama ve mod kilitleme gibi uygulama alanlarından dolayı oldukça ilgi çekmektedir [27-30]. Önceki çalışmalarda GaSe kristalinde doğrusal olmayan optik özelliklerin Ge ve Sn katkılama ile kontrol edilebildiği ortaya konulmuştur [15, 16]. Benzer şekilde GaSe ve boron katkılı GaSe kristallerinde doğrusal olmayan soğurma ve ikinci harmonik üretimi (second harmonic generation-SHG) 1200 nm dalga boyunda incelenmiştir [24]. Bu çalışmalar kristal yapılarında boron katkısının ve boron katkılama oranının değiştirilmesiyle doğrusal olmayan soğurma ve ikinci harmonik üretim özelliklerinin değiştiğini

göstermektedir. Bu çalışmalara ek olarak Ce atomu genelde lüminesans [31-34], fosforesans [35], antibakteriyel [36] ve ışıldama (scintillation) özellikleri [37, 38] üzerine yapılan çalışmalarda kristal içerisine katkılandırılmıştır. Er, Nd, Dy ve Pr gibi yine nadir toprak elementlerinin de GaSe kristal içerisine katkılandırılarak farklı türde katıhal lazer kaynakları ile ikinci harmonik üretimi ve doğrusal olmayan soğurmalar üzerine çalışmalar yapılmıştır [39-42].

Literatürde nadir toprak elementlerinden olan Ce ve Er katkılandırılmış GaSe kristallerinin femtosaniye atma süreli lazer sistemleri ile ikinci harmonik üretimi ve doğrusal olmayan soğurma özellikleri üzerine çalışmaları bulunmamaktadır. Bu çalışmada, Ce ve Er katkılandırılmış GaSe kristalleri ile saf GaSe kristalinin femtosaniye atma süreli lazer kaynağı ile 1200 nm’de iki foton soğurma ve frekans dönüştürme özellikleri araştırılmıştır. Katkılandırma atomlarının frekans çevrim dalgaboyları ve iki foton soğurma katsayıları üzerine etkileri incelenmiştir. Doğrusal olmayan soğurma ve frekans dönüştürme özelliklerine etki eden mekanizmaların araştırılması amacıyla ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Saf ve nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış GaSe (%0.1 Er, %0.1 Ce) kristalleri dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüştür. Safsızlık içermeyecek şekilde kristal büyütme işlemi oldukça zor bir işlemdir. Fakat, dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi safsızlık derecesi yüksek ve istenilen düzeyde katkılandırma yapılabilmesine olanak sağlayan, çok yaygın bir kullanıma sahip olan ve zor olmayan kristal büyütme yöntemidir. Karbon kaplı silika tüp 10-4 torr vakum altında kristal büyütme işleminde kullanılmıştır. Kristallerin ilk çekirdeklenmesi huni biçimindeki vakumlanmış cam içerisinde Bridgman fırını kullanılarak yapılmaktadır. Daha sonra huni şeklindeki cam içerisine konulmuş olan bileşikler Bridgman fırını içerisinde kontrollü bir şekilde ısıtılıp sonra soğutulularak tek kristal elde edilmektedir. Başlangıç karışımı 100 °C/saat ısıtma hızı ile 600 °C’ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklık değerinde 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra karışım 1100 °C’ye kadar 50 °C/saat ısıtma hızı ile ısıtılarak bu sıcaklık değerinde 12 saat süreyle bekletilmiştir ve son olarak yavaş bir şekilde oda sıcaklığına ulaşana kadar sistem soğutulmuştur. Ampuller daha sonra Bridgman fırını içerisinde dikey konuma getirilerek sıcaklık 1020 °C olacak şekilde arttırılmıştır. Erime işleminin tamamlanmasından sonra fırın 2 mm/saat hızında dikey olarak kalibre edilmiş sıcaklık değişimi bölgesinde tüm malzeme katı hale gelene kadar hareket ettirilerek çalışılan kristal yapılar elde edilmiştir. Elde edilen külçe kristal parlak kırmızı renkte ve katmanlı yapıda elde edilmiştir. Doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri çalışılacak olan saf ve Ce, Er katkılandırılmış GaSe kristalleri eşit kalınlıklarda kesilmiştir. Kalınlıklar

taramalı elektron mikroskobu (Zeiss EVO 40) kullanılarak 100 µm olarak belirlenmiştir. Çalışılan malzemelerin doğrusal soğurma spektrumları mor ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektrometresi kullanılarak alınmıştır (Shimadzu UV-1800). Yasak enerji bant aralıkları doğrusal soğurma spektrumları kullanılarak hesaplanmıştır.

Doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılmasında bilimsel literatürde yaygın olarak kullanılan Z-tarama yöntemi kullanılmıştır [43]. Z-tarama deneyleri için 100 fs atma süreli, 1 kHz frekanslı ve 1200 nm dalga boyulu femtosaniye lazer sistemi kullanılmıştır. 20 cm uzunluğunda bir mercekle yardımcıyla femtosaniye atma süreli lazer demeti malzeme üzerine odaklanmıştır. Daha sonra malzeme hareket edebilen bir düzence üzerine yerleştirilmiş ve bilgisayar kontrollü olarak çok hassas bir şekilde hareket ettirilmesi sağlanmıştır. Doğrusal hareket düzeneği ile hassas ve küçük adımlarla malzemenin odak etrafında farklı noktalara getirilerek malzeme üzerine düşen ışık şiddeti değişkenlik göstermektedir. Bu şekilde malzeme üzerine düşen ışığın şiddeti kontrol edilerek farklı şiddetlerde malzemenin şiddete bağlı geçirgenlik ölçümleri femtosaniye lazer sistemi ile ölçülmüştür. Odak noktasında ışık demetinin yarı çapı 60 µm olarak hesaplanmıştır. Malzemenin geçen ışınlar silikon dedektör ve analog-dijital dönüştürücü yardımcıyla algılanıp ölçülmüştür. Bütün veriler Labview yardımcıyla yazılan bir program aracılığıyla toplanmıştır. Farklı enerji değerlerinde ölçüm alabilmek için optik filtreler kullanılarak lazer ışınının güç değerleri ayarlanmıştır. İkinci harmonik üretimi sinyalleri fiber optik spektrometre (Ocean Optics, USB4000-VIS-NIR) yardımcıyla gözlenmiştir. Çalışılan kristallerin doğrusal olmayan soğurma mekanizmaları ve ultrahızlı dinamiklerinin araştırılması için ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Bu teknik kullanılarak alınan ölçümlerde Ti:sapphire lazer yükselteci ve optiksel parametrik yükselteç sistemleri kullanılarak, 100 fs atma süreli lazer demeti kullanılmıştır. Ultrahızlı pompa-gözlem deneylerinde uyarma dalgaboyu, kristallerin yasak enerji bant aralıkları düşünülerek 620 nm olarak seçilmiş ve gözlem ışını olarak beyaz ışık kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1 Doğrusal Optik Özellikler (Linear Optical Properties)

Oda sıcaklığında saf ve %0.1 Er, %0.1 Ce nadir toprak elementleri ile katkılanmış GaSe kristallerinin doğrusal soğurma spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Er ve Ce katkılanmış kristallerin serbest ekziton soğurma pikleri grafikte açıkça görülebilmektedir. Soğurma kenarları hemen hemen aynı civarlarda olsa da Ce ve Er katkılanmış olan kristallerde hafif bir şekilde kırmızıya kayma görülmektedir. Çünkü kristal içerisine farklı atom katkılama işlemi iletim bandının hemen alt kısımlarına yakın bölgede kusur seviyeleri oluşturmaktadır. Benzer özellikler bor katkılanmış

InSe ve GaSe kristallerinde de gözlenmiştir [24, 44]. Kristallerin soğurma kenarları, $(\alpha_{hv})^{1/2}$ değerlerinin (hv) değerlerine göre oluşturulan grafikleri kullanılarak araştırılmıştır. Bantlar arası soğurma teorisine göre α soğurma katsayısının $h\nu$ foton enerjisine göre değişim ifadesi Eşitlik 1'de verildiği gibidir [45].

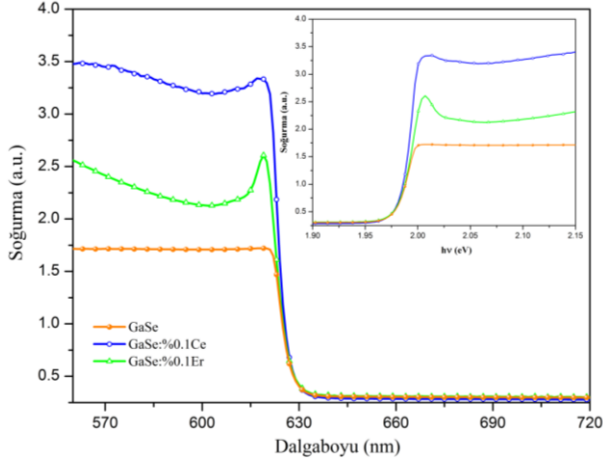
$$\alpha_{hv} = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

Yukarıda verilen denklemde A bir sabit, α doğrusal soğurma katsayısını, E_g yasak enerji bant aralığını ve $h\nu$ de malzeme üzerine gelen ışının enerjisini ifade etmektedir. Bu ifadedeki n değerleri geçiş tiplerine göre 1/2, 2, 3/2 ve 3 olarak alınmaktadır. Bu değerler sırasıyla izinli direk, izinli direk olmayan, izinsiz direk ve izinsiz direk olmayan geçişlere karşılık gelmektedir. Çalışılan kristallerin bant aralıkları denklem 1 yardımcıyla hesaplanarak GaSe, GaSe:%0.1Ce ve GaSe:%0.1Er kristalleri için sırasıyla 1.94 eV, 1.96 eV ve 1.96 eV olarak hesaplanmıştır. Yasak enerji bant aralık değerleri ± 0.01 eV değerinin altında hata payları ile hesaplanmıştır. Bulunan yasak enerji bant aralık değerleri daha önce GaSe kristali içerisine Al, Te gibi farklı atomlar ve nadir toprak elementlerinin

Çizelge 1. Ce ve Er katkılanmış GaSe ve saf GaSe kristallerinin 1200 nm dalgaboylu femtosaniye lazer ile aynı şiddet değerlerinde elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayıları (480 GW/cm²). (Nonlinear absorption coefficients obtained by fs laser at the same intensities with 1200 nm wavelength for undoped and Ce and Er doped GaSe crystals(480 GW/cm²))

Materyal	α_0 (cm ⁻¹)	β (cm/W)	ω_0 (µm)
GaSe	27.3	1.69×10^{-10}	~ 60
GaSe:Ce (0.1%)	25.9	4.78×10^{-10}	
GaSe:Er (0.1%)	28.4	4.95×10^{-10}	

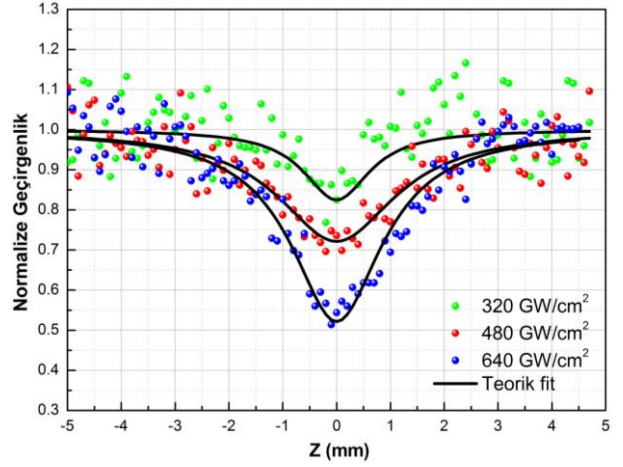
katkılanması ile yapılan çalışmalar ile uyumludur [4, 39-42, 46]. Kristal yapısına dışarıdan farklı çaplara sahip atomların katkılanması ile yasak enerji bant aralıklarının az miktar maviye kaydığı görülmektedir. Katkılama yapılan kristallerde soğurma bandının kenarının maviye doğru kayması katkılama atomları ve ekziton seviyelerinden kaynaklandığı yaygın olarak bilinmektedir. Katkılama yapılan GaSe kristallerinde soğurma bandı kenarının hafif bir şekilde maviye kayması örgü parametrelerinin artmasına atfedilmektedir[23, 42]. Çalışılan kristallerde katkılama için kullanılan Ce ve Er nadir toprak elementleri Ga atomlarının yerini almaktadır. Ga³⁺, Ce³⁺ ve Er³⁺ iyonlarının atomik yarıçapları sırasıyla 0.76 Å, 1.15 Å ve 1.03 Å olduğu düşünüldüğünde katkılama atomları ile kristal örgü parametrelerinde genişlemeler olacak ve bu durum bant kenarının bir miktar genişlemesine neden olacaktır.



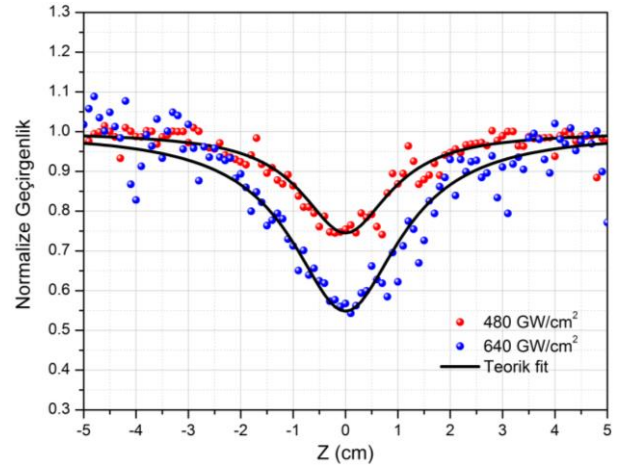
Şekil 1. Saf GaSe, %0,1 Ce ve %0,1 Er ile katkılandırılmış GaSe kristallerinin doğrusal soğurma spektrumları (Linear absorption spectra of undoped, %0,1 Ce and %0,1 Er doped GaSe crystals)

3.2 Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (Nonlinear Optical Properties)

Saf ve Ce ve Er katkılandırılmış (GaSe:%0.1Ce, GaSe:%0.1Er) GaSe kristallerinin doğrusal olmayan soğurma özellikleri için açık yarık Z-tarama yöntemi kullanılmıştır. Bunun yanında frekans çevrimi uygulama alanlarındaki özelliklerinin incelenmesi için malzemelerin ikinci harmonik üretim deneyleri yapılmıştır. Bu iki deney sistemi için 1200 nm dalgaboyu ve 1 kHz frekans değerine sahip femtosaniye lazer sistemi kullanılmıştır. Femtosaniye lazer sistemi ile çalışmanın bazı önemli avantajları bulunmaktadır. Örneğin bu lazer sistemi ile çok düşük enerjili (birkaç nano joule) tek bir atma ile çok yüksek şiddetler elde etmek mümkündür. Atma süresinin 50 fs gibi çok kısa sürelerde olması bu imkanı sağlamaktadır. Bu durumda ısı etkisi ihmal edilebilecek kadar az olmakta ve iki foton soğurma ile uyarılmış serbest taşıyıcı soğurması (free carrier absorption) artmaktadır [47]. Kullanılan lazer dalga boyunun enerjisi (1200 nm, $h\nu=1.034$ eV) çalışılan kristallerin yasak enerji bant aralıklarının yarısından daha fazladır. Bu uyarma saf GaSe kristalinde iki foton soğurmasına neden olur. Ce ve Er katkılandırılmış kristallerde ise iki foton soğurması ile uyarılmış durum soğurmalarına (excited state absorption-ESA) neden olmaktadır. Bu iki soğurma mekanizması nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış olan kristallerde doğrusal olmayan soğurmaya etki etmektedir. Kristallerin, şiddete bağlı olarak 1200 nm ve 100 fs atma süreli lazer demeti ile alınmış doğrusal olmayan soğurma ölçüm sonuçları Şekil 2-4'te verilmiştir. Doğrusal olmayan soğurma katsayıları, açık yarık Z-tarama fit edilmiştir [48]. Çalışılan kristaller için elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayı değerleri Çizelge 1' de verilmiştir.



Şekil 2. GaSe kristalinin 1200 nm dalgaboylu femtosaniye lazer ile farklı şiddet değerlerindeki açık yarık Z-tarama grafikleri (Open aperture Z-scan traces of GaSe crystal at 1200 nm wavelength with different input intensities)



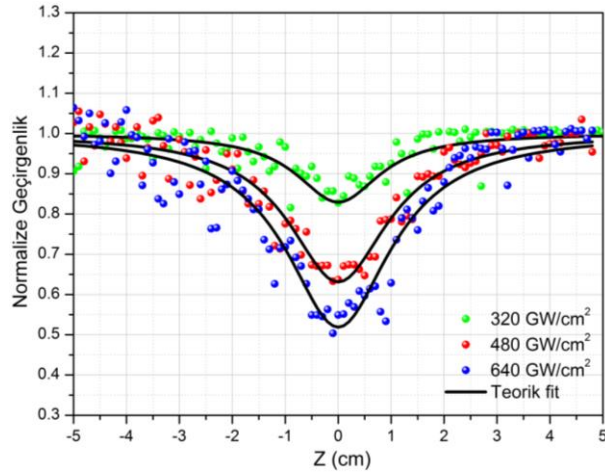
Şekil 3. GaSe:%0.1Ce kristalinin 1200 nm dalgaboylu femtosaniye lazer ile farklı şiddet değerlerindeki açık yarık Z-tarama grafikleri (Open aperture Z-scan traces of GaSe:%0.1Ce crystal at 1200 nm wavelength with different input intensities)

İki foton ve uyarılmış durum soğurmalarının varlığında doğrusal olmayan etkiler Eşitlik 2'deki gibi tanımlanmaktadır.

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

Burada α_0 doğrusal soğurma katsayısını ve β ise doğrusal olmayan soğurma katsayısını ifade etmektedir. Geçirgenlik T aşağıdaki Eşitlik 3'te ki gibi verilebilir [43].

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



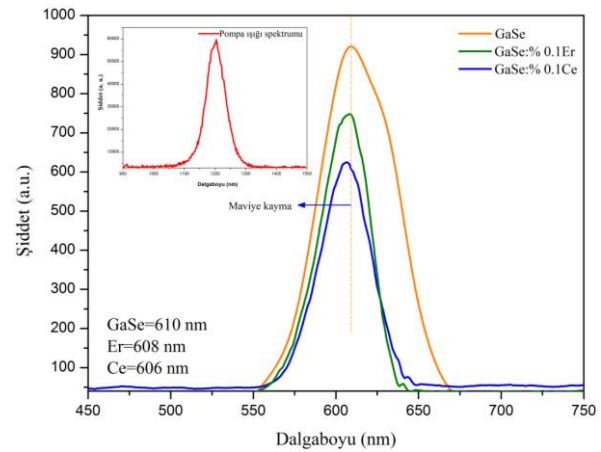
Şekil 4. GaSe:%0.1Er kristalinin 1200 nm dalgaboylu femtosaniye lazer ile farklı şiddet değerlerindeki açık yarık Z-tarama grafikleri (Open aperture Z-scan traces of GaSe:%0.1 Er crystal at 1200 nm wavelength with different input intensities)

Burada $q_0(z, 0) = \beta I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$, z malzemenin odak uzaklığına göre konumu, $z_0 = k \omega_0^2 / 2$, Rayleigh aralığını, ω_0 odak noktasındaki ışın demetinin yarıçapını, I_0 gelen ışının odak noktasındaki ($z=0$) şiddetini, $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$ ifadesi malzemenin etkin kalınlığını ve L 'de malzemenin kalınlığını ifade etmektedir.

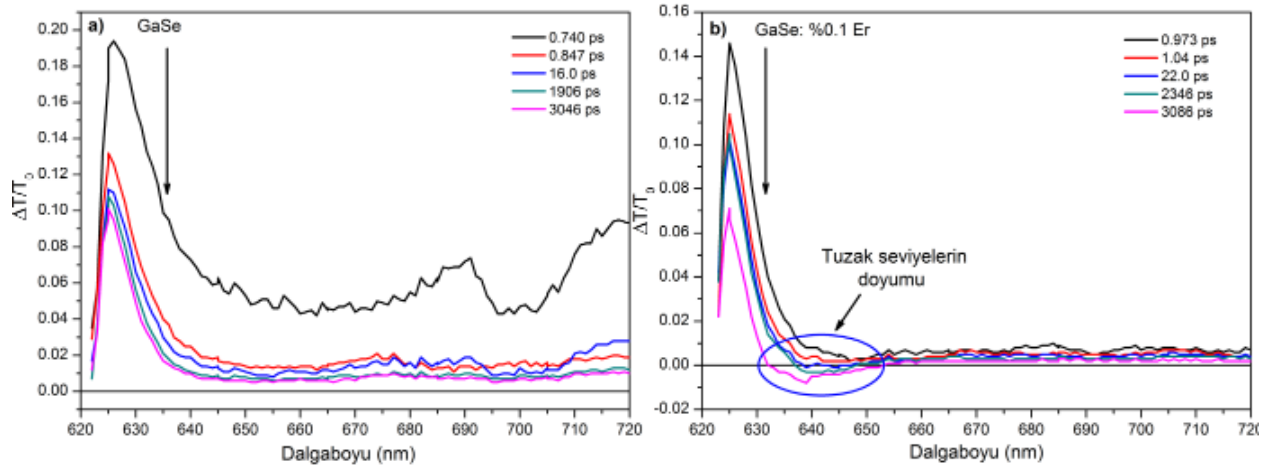
Malzemelerin 1200 nm dalgaboyunda femtosaniye atma süresine sahip ışınım altında ve aynı şiddet değerlerinde doğrusal olmayan soğurma katsayıları Çizelge 1'de verilmektedir. %0,1 Ce ve %0,1 Er katkılandırılmış olan kristallerin doğrusal olmayan soğurma özellikleri saf GaSe kristaline göre daha fazla olduğu görülmektedir. Burada katkılandırma ile oluşan kusur seviyelerinden daha üst seviyelere gerçekleşen uyarılmış durum soğurmalarının da doğrusal olmayan soğurmaya katkı sağlamasından dolayı GaSe:%0.1Ce, GaSe:%0.1Er kristallerinin doğrusal olmayan soğurma katsayıları GaSe kristaline göre artmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda GaSe kristalleri için iki foton soğurma katsayıları 1064 nm dalga boyunda 10^{-9} - 10^{-7} cm/W mertebelerinde bulunmuştur [2, 49-52]. Literatürde Sn ve Ge katkılandırılmış GaSe kristalleri için doğrusal olmayan soğurma katsayıları sırasıyla 10^{-7} cm/W ve 10^{-8} cm/W civarlarında nanosaniye ve pikosaniye atma süreli lazer ışınları altında bulunmuştur [15, 16]. Daha önce yapılan çalışmalarda uyarma dalga boyunun yasak enerji bant aralığı değerine yaklaşması durumunda doğrusal olmayan soğurma katsayılarının arttığı gözlenmiştir [47, 53]. Femtosaniye zaman ölçeğinde üçüncü dereceden doğrusal olmayan etkiler üzerine daha çok elektron bulutunun etkisi fazla olurken, nanosaniye ve daha uzun atma sürelerinde ise serbest taşıyıcı soğurması etkin olmaktadır [54]. Bu yüzden bu çalışmada femtosaniye açık yarık Z-tarama deneylerinden saf GaSe ve katkılandırılmış GaSe:%0.1Ce, GaSe:%0.1Er kristalleri

için elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayıları bilimsel literatürde bulunan nanosaniye atma süreli lazer ile yapılan Sn ve Ge katkılandırılmış GaSe kristallerinden daha küçüktür [15, 16]. Femtosaniye açık yarık Z-tarama deneyleri sonuçlarına göre doğrusal olmayan soğurmalarındaki azalmanın nedeni, ısısal etkinin az olması, uyarma dalgaboyu enerjisinin az olması (1200 nm) ve taşıyıcı dinamiklerinin farklı atma sürelerindeki davranışlarının değişiminden kaynaklanabilir [55]. Buna ek olarak çalışılan tüm kristallerin doğrusal olmayan soğurma özellikleri Şekil 2-4'te görüldüğü gibi gelen ışının şiddete bağlı olarak artmaktadır.

Doğrusal olmayan soğurma özelliklerine ek olarak çalışılan bütün kristaller 600 nm civarlarında ikinci harmonik sinyalleri üretmektedirler. Spektrometre yardımıyla elde edilen ikinci harmonik sinyalleri Şekil 5'te verilmektedir. Şekil 5'te açıkça görüleceği gibi ikinci harmonik sinyalleri Ce ve Er katkılandırılmış kristallerde az miktarda maviye kayma olarak gözlenmektedir. Ekziton ve katkılandırmadan dolayı iletim bandının altında oluşan kusur seviyelerinin kırmızıya kayma şeklinde beklentinin aksine, ikinci harmonik sinyallerindeki maviye kayma durumu katkılandırma sonucunda yasak enerji bant aralıklarının arttığını göstermektedir. Benzer davranışlar metal katkılandırılmış ZnO, Zn(SO₄)₃ ve KTiOPO₄ tek kristali çalışmalarında da gözlenmiştir [56-58]. Bu çalışmalarda bu durum iletim bandının alt seviyelerini dolduran verici elektronlar tarafından daha düşük enerjilere geçişlerin engellenmesi şeklinde açıklanmıştır. İkinci harmonik sinyallerin kristale katkılandırma yaparak dalga boylarının kontrol edilebilmesi durumu yarıiletken lazerlerde frekans çevriminin ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır [59].



Şekil 5. Saf GaSe, %0,1 Ce ve %0,1 Er ile katkılandırılmış GaSe kristallerinden 1200 nm dalgaboylu femtosaniye lazer kaynağı ile ikinci harmonik üretim sinyallerinin spektrumları (Second harmonic generation signals of undoped, %0,1 Ce and %0,1 Er doped GaSe crystals at 1200 nm wavelength with fs laser)



Şekil 6. (a) GaSe, (b) GaSe:0.1%Er kristallerinin 620 nm uyarma dalga boyu ile zamana bağlı ultrahızlı pompa-gözlem spektrumları (Time dependent ultrafast transient absorption spectra of (a) GaSe, (b) GaSe:0.1%Er crystals at 620 nm excitation wavelength)

3.3 Ultrahızlı Pompa Gözlem Spektroskopisi (Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy)

Elektronik ve optoelektronik uygulamalar için yarıiletkenlerde yük transferlerinin açıklanması oldukça önemlidir. Çalışılan kristallerde katkılandırma etkisinin ve serbest taşıyıcı ömürlerinin doğrusal olmayan soğurma mekanizmalarına etkisini anlayabilmek için 620 nm uyarma dalga boyunda ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Saf GaSe ve %0,1 Ce ve %0,1 Er katkılandırılmış GaSe kristallerinin 620 nm uyarma dalga boyu için zamana bağlı ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deney sonuçlarına göre, saf GaSe kristali için sürekli uyarılmış durum soğurması gözlenirken, Ce ve Er katkılandırılmış GaSe kristallerinde belirgin farklılıkta bir karakteristik davranış gözlenmiştir (Şekil 6b). %0,1 Ce ve %0,1 Er katkılandırılmış olan kristallerde 630 nm-650 nm dalga boyu aralığında 2 ns zaman gecikmesinden sonra doyum sinyali gözlenmiştir. Gözlenen doyum sinyali, katkılandırma ile iletim bandının hemen altında oluşması öngörülen kusur seviyelerinin var olduğunu kanıtlamaktadır. Saf GaSe kristalinde uyarılmış durum soğurma sinyalleri çok uzun ömürlere sahiptir. Bu uzun ömür, bilimsel literatürde In₂Se₃ kristalinde Auger etkisi ile açıklanmıştır ve şekilde bu çalışmada da ekziton içeren Auger etkisinden dolayı olduğu düşünülmektedir [60]. Ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deney sonuçlarına göre, %0,1 Ce ve %0,1 Er katkılandırmalarının GaSe yarıiletken kristallerinin doğrusal olmayan soğurmaları üzerine çok önemli etkisinin olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Saf GaSe, %0,1 Ce ve %0,1 Er ile katkılandırılmış GaSe kristallerinin doğrusal olmayan soğurma özellikleri ve ultrahızlı yük transfer dinamikleri, açık yarık Z-tarama ve ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi teknikleri

kullanılarak araştırılmıştır. Çalışılan bütün kristallerin femtosaniye lazer kaynağı ile 100 fs atma süresinde ve 1200 nm dalga boyunda elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayıları, gelen ışık şiddetine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Aynı zamanda, GaSe kristaline farklı atomların katkılandırılması ile doğrusal olmayan soğurma katsayıları da artış göstermiştir. Çalışılan bütün kristaller ikinci harmonik üretimi özellikleri göstermektedir ve ikinci harmonik pik dalga boylarının katkılandırma atomları ile spektrumun mavi bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Katkılandırma atomlarının ultrahızlı dinamiklere etkisinin araştırılması amacıyla ultrahızlı pompa-gözlem deneyleri yapılmıştır. Saf GaSe kristalinde sürekli uyarılmış durum soğurması gözlenirken, Ce ve Er katkılandırılmış olan GaSe kristallerinde 630 nm civarında doyum sinyali gözlenmiştir. Doyum sinyalleri, iletim bandının hemen altına yerleşmiş olan kusur seviyelerinin var olduğunu göstermektedir. Açık yarık Z-tarama ve ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçları doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin ve kristal içerisinde ultrahızlı yük transfer dinamiklerinin katkılandırma atomları ile kontrol edilebileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G. and Nikogosyan D.N., "Handbook for Nonlinear Optical Crystals", Third edition ed., Springer, Berlin, (1999).
- [2] Vodopyanov K. L., Mirov S. B., Voevoolin V. G. and Schunemann P. G., "Two-photon absorption in GaSe and CdGeAs₂", *Opt Commun*, 155: 47-50, (1998).
- [3] Guo J., Li D.J., Xie J.J., Zhang L.M., Feng Z.S., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanski 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).
- [4] 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., Lanski G.V. and Svetlichnyi V.A., "Doped GaSe crystals for

- laser frequency conversion", *Light-Sci Appl*, 4: 1-12, (2015).
- [5] 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).
- [6] Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Angeluts A.A. and Sapozhnikov D.A., "On the Choice of Nonlinear Optical and Semiconductor Converters of Femtosecond Laser Pulses into Terahertz Range", *Radiophys Quant El*, 52: 536-545, (2009).
- [7] Segura A., Bouvier J., Andres M.V., Manjon F.J. and 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).
- [8] 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).
- [9] Fernelius N.C., "Properties of Gallium Selenide Single-Crystal", *Prog Cryst Growth Ch*, 28: 275-353, (1994).
- [10] Singh N.B., Suhre D.R., Balakrishna V., Marable M., Meyer R., Fernelius N., Hopkins F.K. and Zelmon D., "Far-infrared conversion materials: Gallium selenide for far-infrared conversion applications", *Prog Cryst Growth Ch*, 37: 47-102, (1998).
- [11] Abdullaev G.B., Kulevskii L.A., Nikles P.V., Prokhorov A.M., Savelev A.D., Salaev E.Y. and Smirnov V.V., "Emission of Difference Frequency from Ga Se Crystal with Continuous Tuning over Range of 560-1050 Cm⁻¹", *Kvantovaya Elektron*, 3: 163-167, (1976).
- [12] Allakhverdiev K.R., Guliev R.I., Salaev E.Y. and Smirnov V.V., "An Investigation of Linear and Non-Linear Optical-Properties of Gasxse1-X Crystals", *Kvantovaya Elektron*, 9: 1483-1485, (1982).
- [13] Huang J.G., Huang Z.M., Tong J.C., Ouyang C., Chu J. H., Andreev Y., Kokh K., Lanskii G. and Shaiduko A., "Intensive terahertz emission from GaSe0.91S0.09 under collinear difference frequency generation", *Appl Phys Lett*, 103: 081104, (2013).
- [14] Zhang H.Z., Kang Z.H., Jiang Y., Gao J.Y., Wu F.G., Feng Z.S., Andreev Y.M., Lanskii G.V., Morozov A.N., Sachkova E.I. and Sarkisov S.Y., "SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe1-xSx, x <= 0.412, crystals at room temperature", *Opt Express*, 16: 9951-9957, (2008).
- [15] 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).
- [16] 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).
- [17] Singh N.B., Suhre D.R., Rosch W., Meyer R., Marable M., Fernelius N.C., Hopkins F.K., Zelmon D.E. and Narayanan R., "Modified GaSe crystals for mid-IR applications", *J Cryst Growth*, 198, 588-592, (1999).
- [18] Das S., Ghosh C., Voevodina O.G., Andreev Y.M. and Sarkisov S.Y., "Modified GaSe crystal as a parametric frequency converter", *Appl Phys B-Lasers*, 82: 43-46, (2006).
- [19] Zhang Y.F., Wang R., Kang Z.H., Qu L.L., Jiang Y., Gao J.Y., Andreev Y.M., Lanskii G.V., Kokh K.A., Morozov A.N., Shaiduko A.V. and Zuev V.V., "AgGaS2- and Al-doped GaSe Crystals for IR Applications", *Opt Commun*, 284: 1677-1681, (2011).
- [20] Abidinov A.S., Babaeva R.F., Ragimova N.A., Rzaev R.M. and Amirova S.I., "Effects of temperature and rare-earth doping on the transport properties of GaSe crystals", *Inorg Mater*, 50: 334-338, (2014).
- [21] Kim C.D., Jang K.W. and Lee Y.I., "Optical properties of Tm-doped GaSe single crystals", *Solid State Commun*, 130: 701-704, (2004).
- [22] Tagiyev B.G., M. R.S., Aydayev F.S. and Abbasova T.M., "Mechanism of current passage and excitation of electroluminescence in GaSe:Er monocystals", *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron*, 5: 261-263, (2002).
- [23] Feng Z.S., Guo J., Xie J.J., Zhang L.M., Gao J.Y., Andreev Y.M., Izaak T.I., Kokh K.A., Lanskii G.V., Shaiduko A.V., Shabalina A.V. and Svetlichnyi V.A., "GaSe:Er3+ crystals for SHG in the infrared spectral range", *Opt Commun*, 318: 205-211, (2014).
- [24] Karatay A., Yuksek M., Ertap H., Mak A.K., Karabulut M. and Elmali A., "Influence of boron concentration on nonlinear absorption and ultrafast dynamics in GaSe crystals", *Opt Mater*, 60: 74-80, (2016).
- [25] Nathan V., Guenther A.H. and Mitra S.S., "Review of Multiphoton Absorption in Crystalline Solids", *J Opt Soc Am B*, 2: 294-316, (1985).
- [26] Lee C.C. and Fan H.Y., "2-Photon Absorption with Exciton Effect for Degenerate Valence Bands", *Phys Rev B*, 9: 3502-3516, (1974).
- [27] Fan Y.X., He J.L., Wang Y.G., Liu S., Wang H.T. and Ma X.Y., "2-ps passively mode-locked Nd : YVO4 laser using an output-coupling-type semiconductor saturable absorber mirror", *Appl Phys Lett*, 86: 10, (2005).
- [28] He J.L., Fan Y.X., Du J., Wang Y.G., Liu S., Wang H. T., Zhang L.H. and Hang Y., "4-ps passively mode-locked Nd : Gd0.5Y0.5VO4 laser with a semiconductor saturable-absorber mirror", *Opt Lett*, 29: 2803-2805, (2004).
- [29] He G.S., Markowicz P.P., Lin T.C. and Prasad P.N., "Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation", *Nature*, 415: 767-770, (2002).
- [30] Maciel G.S., Rakov N., de Araujo C.B., Lipovskii A.A. and Tagantsev D.K., "Optical limiting behavior of a glass-ceramic containing sodium niobate crystallites", *Appl Phys Lett*, 79: 584-586, (2001).
- [31] Wu Y.T., Ding D.Z., Pan S.K., Yang F. and Ren G.H., "Crystal growth and luminescence properties of Lu0.8Sc0.2BO3 scintillators doped with different Ce concentrations", *Mater Sci Eng B-Adv*, 176: 889-893, (2011).
- [32] Shi Q., Wang C.Z., Li S.H., Wang Q.R., Zhang B.Y., Wang W.J., Zhang J.Y. and Zhu H.L., "Enhancing blue luminescence from Ce-doped ZnO nanophosphor by Li doping", *Nanoscale Res Lett*, 9: 1-7, (2014).
- [33] Ogorodnikov I.N. and Pustovarov V.A., "Luminescence of Li6Gd(BO3)(3) crystals upon ultraviolet and inner-shell excitations", *J Lumin*, 134: 113-125, (2013).

- [34] Bangaru S., Saradha K. and Muralidharan G., "Luminescent Properties of Cerium Doped Potassium Iodide Single Crystals in Response to gamma-irradiation", *J Fluoresc*, 25: 641-646, (2015).
- [35] Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A. and Sasaki M., "Phosphorescence of Ce-doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals studied using luminescence spectroscopy", *J Appl Phys*, 115, (2014).
- [36] Jan T., Iqbal J., Mansoor Q., Ismail M., Naqvi M.S.H., Gul A., Naqvi S.F.U. and Abbas F., "Synthesis, physical properties and antibacterial activity of Ce doped CuO: a novel nanomaterial", *J Phys D Appl Phys*, 47, (2014).
- [37] Gerasymov I., Sidletskiy O., Neicheva S., Grinyov B., Baumer V., Galenin E., Katrunov K., Tkachenko S., Voloshina O. and Zhukov A., "Growth of bulk gadolinium pyrosilicate single crystals for scintillators", *J Cryst Growth*, 318: 805-808, (2011).
- [38] Kramer K.W., Dorenbos P., Gudel H.U. and Van Eijk C.W.E., "Development and characterization of highly efficient new cerium doped rare earth halide scintillator materials", *J Mater Chem*, 16: 2773-2780, (2006).
- [39] Ertap H., Yuksek M., Karatay A., Elmali A. and Karabulut M., "Linear and nonlinear absorption, SHG and photobleaching behaviors of Dy doped GaSe single crystal", *Chinese J Phys*, 59: 465-472 (2019).
- [40] Karatay A., Yuksek M., Ertap H., Elmali A. and Karabulut M., "Enhancing the blue shift of SHG signal in GaSe:B/Ce crystal", *Opt Laser Technol.*, 99: 392-395, (2018).
- [41] Ertap H., "Nonlinear absorption, SHG behavior and carrier dynamics of Nd and Pr doped GaSe single crystals", *Opt Mater*. 83: 99-103, (2018).
- [42] Yuksek M.; Karatay, A.; Ertap, H.; Elmali, A.; Karabulut, M., "Frequency conversion, nonlinear absorption and carrier dynamics of GaSe:B/Er crystals", *Opt Mater*. 66: 137-141, (2017).
- [43] Sheikbaha M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J. and Vanstryland E.W., "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam", *Ieee J Quantum Elect*, 26: 760-769, (1990).
- [44] 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).
- [45] Pankove J.I., "*Optical Process in Semiconductors*", Dover Publications: New York, (1971).
- [46] Hsu Y.K., Chen C.W., Huang J.Y. and Pan C.L., "Erbium doped GaSe crystal for mid-IR applications", *Opt Express*, 14: 5484-5491, (2006).
- [47] Dabbicco M. and Brambilla M., "Dispersion of the two-photon absorption coefficient in ZnSe", *Solid State Commun*, 114: 515-519, (2000).
- [48] Shah J., "*Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*", Springer: Berlin, (1999).
- [49] 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).
- [50] Adduci F., Catalano I. M., Cingolani A. and Minafra A., "Direct and Indirect 2-Photon Processes in Layered Semiconductors", *Phys Rev B*, 15: 926-931, (1977).
- [51] Allakhverdiev K.R., Baykara T., Joosten S., Gunay E., Kaya A.A., Kulibekov A., Seilmeier A. and Salaev E.Y., "Anisotropy of two-photon absorption in gallium selenide at 1064 nm", *Opt Commun*, 261: 60-64, (2006).
- [52] Allakhverdiev K.R., "Two-photon absorption in layered TlGaSe₂, TlInS₂, TlGaS₂ and GaSe crystals", *Solid State Commun*, 111: 253-257, (1999).
- [53] Imangholi B., Hasselbeck M.P. and Sheik-Bahae M., "Absorption spectra of wide-gap semiconductors in their transparency region", *Opt Commun*, 227: 337-341, (2003).
- [54] Walter E.B., "*Ultrashort Processes in Condensed Matter*", Springer: New York, (1993).
- [55] Vanstryland E.W., Sheikbaha M., Said A.A., Hagan D.J. and Soileau M.J., "Characterization of Nonlinear-Optical Materials", *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, 2114: 444-468, (1994).
- [56] Cheng L.T., Cheng L.K., Harlow R.L. and Bierlein J.D., "Blue-Light Generation Using Bulk Single-Crystals of Niobium-Doped KTiop₄", *Appl Phys Lett*, 64: 155-157, (1994).
- [57] Joseph D.P. and V.C., "Bandgap Engineering in ZnO By Doping with 3d Transition Metal Ions", *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 2011: 1-7, (2011).
- [58] Kushwaha S.K., Maurya K.K., Haranath D. and Bhagavannarayana G., "The effect of Cr³⁺ doping on the crystalline perfection and optical properties of zinc tris(thiourea)sulfate, a nonlinear optical material", *J Appl Crystallogr*, 44: 1054-1061, (2011).
- [59] Nikogosyan D.N., "*Nonlinear Optical Crystals: a Complete Survey*", Springer: USA, (2005).
- [60] Tao X., Mafi E. and Gu Y., "Ultrafast carrier dynamics in single-crystal In₂Se₃ thin layers", *Appl Phys Lett*, 103: 193115, (2013).