

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOR KATKILANDIRILMIŞ InSe YARIİLETKEN KRİSTALLERİNİN
DOĞRUSAL ve DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Meliha Yağmur BİLGİLİ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOR KATKILANDIRILMIŞ InSe YARIİLETKEN KRİSTALLERİNİN DOĞRUSAL ve DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Meliha YAĞMUR BİLGİLİ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KARATAY

Bu çalışmada Bridgman-Stockbarger yöntemi ile büyütülmüş, katkısız ve farklı oranlarda Bor atomu katkılı InSe yarıiletken kristallerinin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri araştırılarak yakın kızılötesi bölgede optik sınırlayıcı olarak kullanılabilirlikleri ortaya konmuştur. İlk başta külçe olan bu kristaller bölümümüzde bulunan optik malzemeler araştırma laboratuvarında çalışılabilecek kalınlıklara getirilmiştir. Bu kristallere ilk olarak UV-VIS spektrofotometresi ile doğrusal soğurma ölçümleri yapılarak bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Sonrasında açık yarık Z-tarama tekniği kullanılarak femtosaniye lazer sistemi ile iki foton soğurma özellikleri 1200 nm dalga boyunda araştırılmıştır. Z-tarama deneylerinden elde edilen sonuçlar uygun teorik hesaplamalar kullanılarak fit edilmiş ve iki foton soğurma katsayıları elde edilmiştir. Tezde çalışılan yarıiletken malzemelerin dar enerji bant aralığına sahip olması nedeniyle doğrusal olmayan optik özellikleri, özellikle yakın kızılötesi bölgesinde iki foton soğurma göstermeleri optik sınırlama ve optik anahtarlama gibi güncel uygulama alanları için tezin önemini arttırmaktadır.

Şubat 2024, 27 Sayfa

Anahtar Kelimeler: İki foton soğurması, yarıiletken, z-tarama tekniği

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION of LINEAR and NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES of BORON DOPED InSe SEMICONDUCTOR CRYSTALS

Meliha YAĞMUR BİLGİLİ

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

Supervisor: Doç. Dr. Ahmet KARATAY

In this study, the linear and non-linear optical properties of undoped and Boron atom (B) doped InSe semiconductor crystals grown with the Bridgman-Stockbarger method at different rates were investigated and their usability as optical limiters in the near infrared region was demonstrated. These crystals, which were initially ingots, were brought to thicknesses that can be used in the optical materials research laboratory in our department. First, linear absorption measurements were made on these crystals with a UV-VIS spectrometer and band gap values were determined. Afterwards, two-photon absorption properties were investigated with a femtosecond laser system at a wavelength of 1200 nm using the Z-scan technique. The results obtained from Z-scan experiments were fitted using appropriate theoretical calculations and two-photon absorption coefficients were obtained. Since the semiconductor materials studied in the thesis have a narrow energy band gap, they exhibit non-linear optical properties, especially two-photon cooling in the near region, which is enhanced for current application areas such as optical confinement and optical switching.

February 2024, 27 pages

Key Words: Two photon absorption, semiconductor, z-scan technique

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tez çalışmam boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan ve desteklerini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KARATAY’a (Ankara Üniversitesi/Fizik Mühendisliği A.B.D.) teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca bu süreç boyunca yanımda olan, anlayışını ve sevgisini esirgemeyen canım kızım Işık BİLGİLİ’ye de sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Meliha Yağmur BİLGİLİ
Ankara, Şubat 2024



İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Yarıiletkenler	3
2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma	3
2.2.1 Doğrusal soğurma	3
2.2.2 Doğrusal olmayan soğurma.....	4
2.2.2.1 İki foton soğurması	4
2.2.2.2 Serbest taşıyıcı soğurması	5
2.2.2.3 Uyarılmış durum soğurması.....	5
2.2.2.4 Doyurulabilir soğurma	6
2.3 Yarıiletkenlerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	7
3.1 Bridgman-Stockbarger Yöntemi	7
3.2 Karakterizasyon Yöntemleri.....	8
3.3 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Yasak Enerji Bant Aralıkları	9
3.4 Urbach Tekniği.....	9
3.5 Z Tarama Tekniği	10
3.5.1 Açık yarık Z tarama tekniği.....	10
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	12
4.1 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Yapısal Karakterizasyonları.....	12
4.2 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Doğrusal Soğurma Özellikleri.....	13
4.3 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Doğrusal Olmayan Soğurma Özellikleri	16
4.4 Optik Sınırlama Özellikleri.....	20

5. SONUÇ.....	22
KAYNAKLAR	23
ÖZGEÇMİŞ.....	27



SİMGELER DİZİNİ

α	Doğrusal soğurma katsayısı
α_0	Bir sabit
β	İki foton soğurma katsayısı
E_g	Yasak enerji bant aralığı
E_U	Urbach enerjisi
fs	Femtosaniye
$h\nu$	Gelen fotonun enerjisi
I_0	Odaktaki şiddet
I_S	Malzemelerin doyuma ulaşma şiddeti
L	Malzemenin kalınlığı
L_{eff}	Malzemenin etkin kalınlığı
nm	Nanometre
Q	Birim alan başına enerji
T	Geçirgenlik
ω_0	Odaktaki ışının yarıçapı
z_0	Işının kırınım uzunluğu
z_R	Rayleigh mesafesi
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

InSe	İndiyum Selenit
NA	Doğrusal olmayan soğurma
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TPA	İki foton soğurması
UV-VIS	Ultraviyole ve görünür bölge
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 (a) Aynı frekanslı ve (b) Farklı frekanslı iki foton soğurması gösterimi.....	5
Şekil 3.1 Bridgman fırınının şematik gösterimi.....	7
Şekil 3.2 Taramalı elektron mikroskobu.....	8
Şekil 3.3 UV-VIS soğurma spektrofotometresi	9
Şekil 3.4 Açık yarık Z-Tarama deney düzeneği.....	11
Şekil 4.1 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin XRD spektrumları.....	12
Şekil 4.2 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin SEM görüntüleri	13
Şekil 4.3 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin Tauc grafikleri.....	14
Şekil 4.4 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin $\ln\alpha - h\nu$ grafikleri	16
Şekil 4.5 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin açık yarık Z-tarama izleri.....	18
Şekil 4.6 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin optik sınırlama eğrileri.....	21

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Farklı lazer şiddetlerinde Z-taraması yapılan katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin I_0 ve β değerleri.....	19
Çizelge 4.2 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin 99.5 GW/c m ² lazer şiddetindeki NA katsayı değerleri.....	19
Çizelge 4.3 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin optik sınırlama eşik değerleri....	21



1. GİRİŞ

Optik, ışığın davranışlarını ve özelliklerini inceleyen fiziğin bir alt dalıdır. Görüntüleme sistemleri, lazerler, optik haberleşme, optik anahtarlama, optik sinyal işleme, optik depolama vb. gibi birçok uygulama alanı vardır. Bu uygulamalardan bazıları doğrusal olmayan optik ilkesine göre çalışır. Doğrusal olmayan optik, yüksek şiddetli ışık kullanarak malzemelerin optik özelliklerinde meydana gelen soğurma, kırılma, yansıma gibi değişimleri inceler. Yüksek şiddetli ışık yalnızca lazer kaynakları kullanılarak elde edilebilmektedir. Lazer, Maiman tarafından 1960 yılında keşfedilmiş ve yüksek şiddete sahip ışık kullanarak optik deneylerinin gerçekleştirilebilmesi mümkün hale gelmiştir. Ardından 1961'de Franken ve çalışma arkadaşları tarafından ikinci harmonik üretimi keşfedilmiştir. Bu iki gelişme ışığında doğrusal olmayan optik ortaya çıkmıştır. Doğrusal optik ise düşük şiddetli ışık kullanarak malzemelerin optik özelliklerinde meydana gelen soğurma, kırılma, yansıma gibi değişimleri inceler.

InSe III-VI yarıiletkenler ailesinden olup anizotropik elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. İlk kez 1979 yılında Catalano tarafından doğrusal olmayan optik alanında külçe halinde incelenen InSe kristalinin 1997'de doğrusal olmayan soğurma (NA) davranışı Segura tarafından çalışılmıştır. Güçlü doğrusal olmayan optik özelliklerinden dolayı kalkojenitler optik anahtarlama gibi uygulamalarda tercih edilmektedir. Kristal içerisine atom katkılandırma işlemi yasak enerji bant aralığında kusur seviyeleri oluşturur. Kusur seviyelerinin kontrol edilmesiyle birlikte örneklerin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri kontrol edilebilmektedir.

Yarıiletken kristallere farklı oranlarda atomlar katkılayarak kusur seviyelerinin kontrol edilebilmesi ve buna bağlı olarak doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin kontrolü üzerine literatürde birçok çalışma görülmektedir. InSe yarıiletken kristallerinin direkt ve indirekt yasak enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 1.3 eV ve 1.25 eV'dur. Bu özellikleri sayesinde InSe yarıiletken kristaller güneş pili uygulamalarında, dedektörlerde, anahtarlama devrelerinde, fotovoltaiik uygulama alanlarında, Schottky diyotlar ve kapasitörler gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

InSe yarıiletken kristalleri p ve n tipi olarak büyütülebildiğinden oldukça avantajlı materyallerdir. InSe yarıiletken kristaller uzun yıllardır saf kristal olarak büyütülmenin yanı sıra son yıllarda Bor atomları ile farklı oranlarda katkılanarak, bu katkıların optik, elektrik, fotoluminesans vb. gibi özellikleri üzerine etkisi araştırılmaya başlanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Kafkas Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Bridgman-Stockbarger yöntemi kullanılarak çok yüksek saflıklarda elde edilen %0.1, %0.5, %1.0, %1.8 Bor katkılı InSe yarıiletken kristallerinin doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri araştırılmış ve optik sınırlama çalışmaları yapılmıştır.

İlk başta külçe olan bu kristaller bölümümüzde bulunan optik malzemeler araştırma laboratuvarında çalışılabilecek kalınlıklara getirilmiştir. Bu kristallere ilk olarak UV-VIS spektrofotometresi ile doğrusal soğurma ölçümleri yapılarak bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Sonrasında Z-tarama tekniği kullanılarak femtosaniye lazer sistemi ile iki foton soğurma özellikleri telekomünikasyon dalga boyu aralığında olan 1200 nm dalga boyunda araştırılmıştır. Z-tarama deneylerinden elde edilen sonuçlar uygun teorik hesaplamalar kullanılarak fit edilmiş ve iki foton soğurma katsayıları elde edilmiştir. Tezde çalışılan yarıiletken malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin optik sınırlama, optik anahtarlama gibi güncel uygulama alanlarını içermesi ve dar bant aralığına sahip olması geniş bir spektrumda optik sınırlama yapılabilmesine olanak sağlamaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Yarıiletkenler

Elektriksel iletkenlik özellikleri bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alan malzemeler yarıiletken olarak adlandırılırlar. Normalde yalıtkan olan bu malzemeler ısı, ışık, elektriksel gerilim veya manyetik etki gibi dış etkiler uygulandığında, değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma geçerler. Uygulanan dış etki ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Yarıiletkenlerin bu özellikleri sayesinde elektronik alanında yaygın olarak kullanıldıkları görülmektedir. Yarıiletken malzemeleri diğer malzemelerden ayıran en önemli özellik serbest taşıyıcılarının kolayca hareket edebilecekleri bantlara sahip olmalarıdır. Bu bantlara iletkenlik bandı ve değerlik bandı adları verilmektedir. İletkenlik bandı yüksek enerji seviyelerini temsil eder. İletkenlik bandında elektronlar serbestçe hareket edebilirler. Değerlik bandı ise, malzemenin düşük enerji seviyelerinde yer alan elektronların bulunduğu banttır. Mutlak sıfır noktasında değerlik bandı tamamen doludur. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı ile arasındaki enerji farkı yaklaşık 1 eV'dur. Bu sebeple oda sıcaklığında bu malzemeler yalıtkan haldedir.

2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma

2.2.1 Doğrusal soğurma

Doğrusal soğurma, ışığın malzeme tarafından soğurulması olayı olarak tanımlanabilir. Geçirgen bir malzeme üzerine düşürülen ışık, malzemenin elektronlarını temel seviyeden uyarılmış seviyeye çıkarabilecek enerjiye sahip ise ışığın bir kısmı malzeme tarafından soğurulur, kalan kısmı geçer. Yarıiletken malzemelerde foton enerjisinin bant aralığının üstünde olduğu durumlarda doğrusal soğurma meydana gelir.

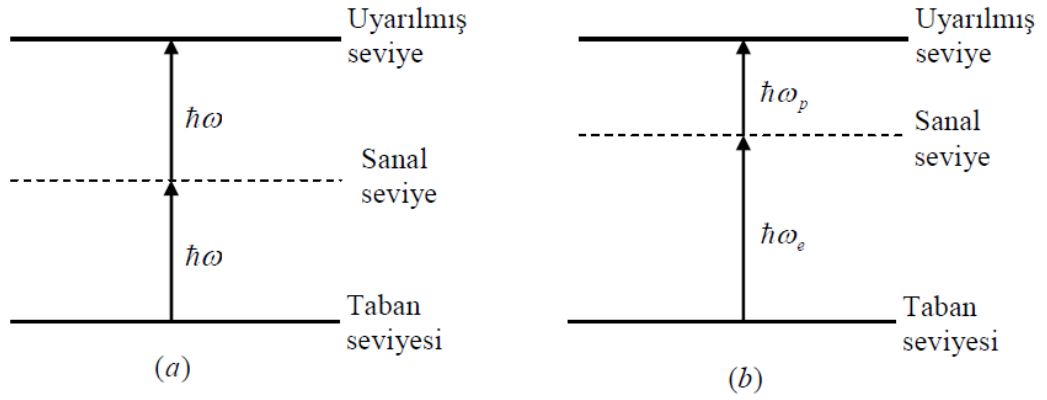
2.2.2 Doğrusal olmayan soğurma

NA ışığın şiddetine ve enerji yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir. Malzemenin üzerine düşen ışığın şiddetinin yüksek olduğu durumlarda gözlenir. Malzemelerin NA davranışları, optik veri depolama, optik anahtarlama ve optik sınırlama gibi farklı uygulama alanlarında önemli rol oynar. Bu tez çalışması kapsamında çalışılan malzemelerdeki doğrusal olmayan soğurmaya katkı sağlayan mekanizmalar aşağıda verilmiştir.

2.2.2.1 İki foton soğurması

İki foton soğurması (TPA), yüksek şiddetli ışık kaynağından iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçişini ifade etmektedir. Yarıiletken kristallerde iki foton soğurmasının gerçekleşmesi için gönderilen fotonun enerjisinin malzemenin yasak enerji bant aralığından küçük olması gerekmektedir. Böylelikle değerlik bandındaki bir elektron iki fotonun enerjisini alarak iletkenlik bandına geçebilir. TPA fotonun şiddetine bağlıdır.

Şekil 2.1’de TPA iki farklı durum üzerinden gösterilmiştir. Birincisinde (a) aynı ω frekansında iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması sonucu taban seviyesinden yaklaşık olarak rezonansa (2ω) geçiş sağlanır. İkincisinde (b) ise ω_e ve ω_p frekanslarına sahip iki foton soğurularak taban durumundan yaklaşık olarak $\omega_e + \omega_p$ rezonansa geçiş sağlanır. Her iki durumda da yasak enerji aralığındaki seviye sanaldır. Bu yüzden iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması gerekmektedir.



Şekil 2.1 (a) Aynı frekanslı ve (b) Farklı frekanslı iki foton soğurması gösterimi

2.2.2.2 Serbest taşıyıcı soğurması

Serbest taşıyıcı soğurması iletkenlik bandında bulunan elektronun bir fotonu soğurarak yine aynı bant içindeki daha yüksek bir enerji durumuna geçiş yapması şeklinde tanımlanabilir. Ayrıca bant içi soğurma olarak da adlandırılabilir.

2.2.2.3 Uyarılmış durum soğurması

Malzeme üzerine gelen ışığın şiddeti doyum şiddetinden çok büyükse uyarılan seviye neredeyse doldurulmuş olur. Yarıiletkenlerde uyarılan seviyenin yakınlarında yüksek yoğunlukta seviyeler mevcuttur. Uyarılan bir elektron taban durumuna inmeden bu seviyelerden birine hızlı bir geçiş yapar. Uyarılan seviyeden daha yukarıda yer alan ve gelen foton ile yakın rezonansa olan seviyelerde mevcuttur. Bu sebeple foton taban durumuna geçmeden bir foton soğurarak yukarıdaki seviyelere geçiş yapabilir. Bu işlem çok yüksek şiddetlerde gözlemlenebilir. Bu olay uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır. Uyarılan seviyenin soğurma tesir kesiti taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden daha düşük olduğu durumlarda yüksek şiddetlere çıkıldığında malzemenin soğurmasında düşme gözlenmektedir. Bu olay ise, doyurulabilir soğurma olarak adlandırılır. İki seviyeli sistemlerde doyurulabilir soğurmanın gözlenebilmesi için uyarılan elektronun tekrar taban durumuna dönmesi için geçen sürenin, lazer ışınının atma süresinden daha uzun olması gerekir.

2.2.2.4 Doyurulabilir soğurma

Doyurulabilir soğurma, ışığın şiddetinin artması ile ışığın soğurulmasının azaldığı bir malzeme özelliğidir. Yani ışık şiddeti arttıkça soğurma katsayısı azalır. Işığın şiddeti doyma şiddetinden daha büyük ise, uyarılmış seviyeler önemli ölçüde dolar.

2.3 Yarıiletkenlerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

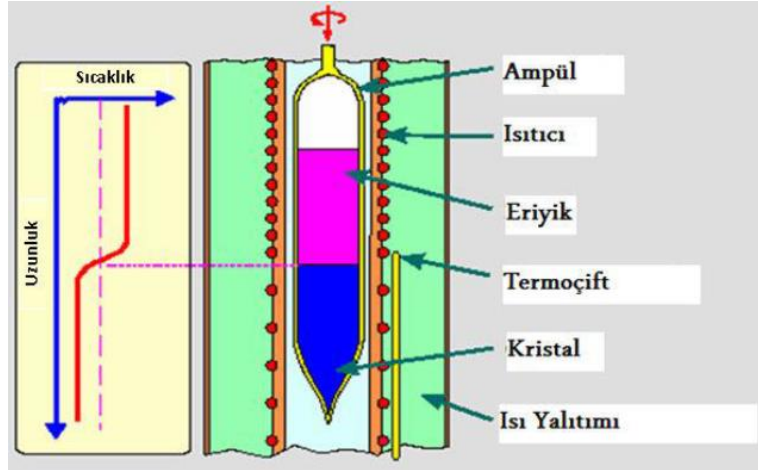
Yarıiletkenler doğrusal olmayan optik özellik sergileyebilen malzemelerdir. Yarıiletkenlerin doğrusal olmayan optik özellikleri, malzemenin üzerine gelen lazer ışının enerjisinin malzemenin yasak enerji aralığından küçük ya da büyük olmasına bağlıdır.

Gönderilen lazer ışının enerjisi bant aralığından büyükse doğrusal olmayan etkiler bantlar arası geçişlerle olmaktadır. Buradaki önemli nokta rezonans durumunda olmadan yüksek doğrusal olmayan etki gösteren malzemeler bulmaktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Bridgman-Stockbarger Yöntemi

Dikey Bridgman-Stockbarger yöntemi, kristal büyütme için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, iki veya üç bölgeli düşey durumda sabit bir büyütme fırını kullanılır. Büyütülecek malzeme kuartz ampul içerisine yerleştirilir. InSe gibi kristaller sivri ve düz uçlu ampuller kullanılarak büyütülebilmektedir. Ampul içine yerleştirilen malzeme kristal büyütme fırınının sıcak bölgesinde eriyik haldedir. Kristalleşme sürecinin başlaması için fırın ile ampul arasında büyütme ampulünün alt ucunda sıcaklık azalmasıyla sonuçlanan göreceli bir hareket başlar ve dipteki sıcaklık erime sıcaklığının altına düştüğü zaman kristalleşme süreci başlar. Sonuç olarak bütün kristal oluşuncaya kadar daha fazla hareketle çok daha fazla materyal katılır. Bu süreç boyunca en önemli parametre fırın ve ampuldeki sıcaklık dağılımıdır. Bridgman-Stockbarger metodunun uygulanabileceği bileşikler şöyle sıralanabilirler: III-V bileşikler (GaAs, InP, GaSb), II-VI bileşikler (CdTe), III-VI bileşikler (GaSe, InSe, GaS, GaTe) ve üçlü bileşikler ($Ga_{1-x}In_xAs$, $Ga_{1-x}In_xSb$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$).



Şekil 3.1 Bridgman fırınının şematik gösterimi

(http://www.fkf.mpg.de/crystal/D6-Bridgman_growth.pdf)

3.2 Karakterizasyon Yöntemleri

Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin kalınlıkları ZEISS marka, EVO 40 model taramalı elektron mikroskobu (Şekil 3.2) ile belirlenmiştir.

Kristal malzemelerin soğurma spektrumları Shimadzu marka, UV-1800 model UV-VIS soğurma spektrofotometresi (Şekil 3.3) ile elde edilmiştir.

Doğrusal olmayan optik soğurma deneyleri, 100 fs atma süresi ve 1 kHz frekans ile 1200 nm dalga boyunda ultra hızlı lazer kullanılarak açık yarık Z-tarama tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Kristaller bilgisayar kontrollü hareketli bir düzleme sabitlenmiş ve lazer ışını 20 cm'lik dışbükey bir lens ile odaklanmıştır. Işının yarıçapı odak noktasında 40 μm olarak ölçülmüştür. Numunelerden iletilen ışınlar silikon dedektörü ve boxcar ortalaması ile ölçülmüştür.



Şekil 3.2 Taramalı elektron mikroskobu



Şekil 3.3 UV-VIS soğurma spektrofotometresi

3.3 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Yasak Enerji Bant Aralıkları

3.4 Urbach Tekniği

Urbach enerjisi, malzemenin yapısal özelliklerinin dışında dış faktörlerin neden olduğu kristal kafes düzensizliği nedeniyle soğurma kenarı bulaşmasının derecesini karakterize eder. Kristal yapıda olmayan birçok yarıiletkende soğurma katsayısı α foton enerjisine bağlıdır. Urbach enerjisi, $\ln\alpha$ 'ya karşı $h\nu$ grafiği çizilerek hesaplanır. Optik bant aralığının altındaki lineer kısmın eğimlerinin tersi, E_U değerini verir ve Urbach kuralına göre tanımlanır (Urbach 2002).

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (1)$$

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (2)$$

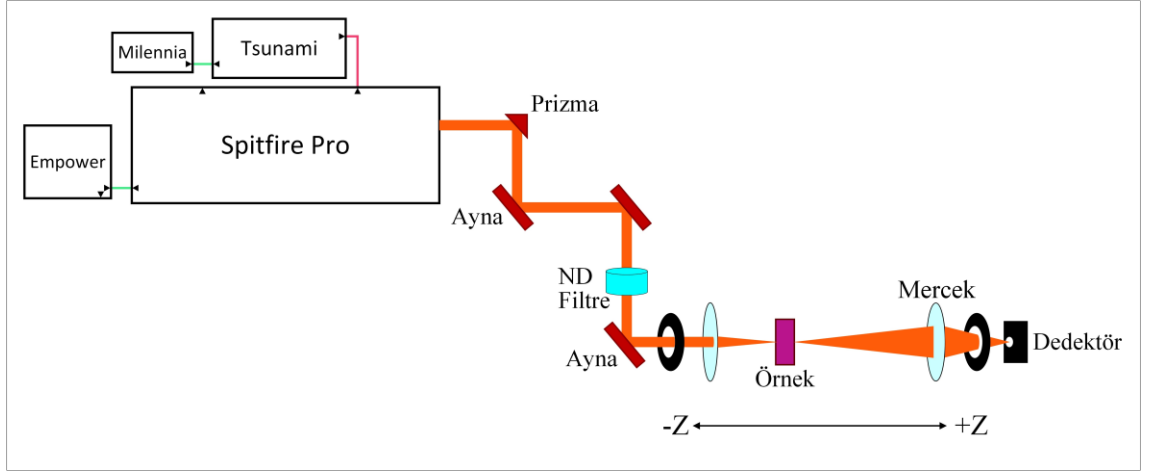
Burada α_0 bir sabit, $h\nu$ gelen fotonun enerjisini ve E_U bant aralığındaki yerleşmiş seviyelerin bant kuyruğunun genişliğini yani Urbach enerjisini temsil etmektedir.

3.5 Z Tarama Tekniği

Bu teknik Bahae ve çalışma arkadaşları tarafından 1989 yılında bulunmuştur. Z-tarama tekniği ile malzemenin NA ve doğrusal olmayan kırılma özelliklerindeki değişimler belirlenmektedir. Deney düzeneğinin sade olması ve lm verilerinin rahatlıkla yorumlanabilmesi sebebi ile çok yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte tek ışıık demeti kullanılmaktadır. Diğer deney düzeneklerinden daha kullanışılı olmasının sebeplerinden biri de doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değerlerinin büyüklüğüne ve işaretlerine duyarlı olması ve aynı anda ölçülebilmesidir.

3.5.1 Açık yarık Z tarama tekniği

Açık yarık Z-Tarama deney düzeneği şekil 3.4'te gösterilmektedir. Bu teknikte malzeme hareketli bir platform üzerine yerleştirilir malzemedan geçen ışıının tamamı mercek yardımı ile toplanarak dedektöre iletilmektedir. Mercekte toplanan ışıık malzeme üzerine düşerken malzeme de mercekten uzaklaşacak şekilde +Z yönünde hareket ettirilmektedir. Işıığın odak noktasında çapı en küçük, şiddeti ise en yüksektir. Odak noktasından uzaklaştııka malzeme üzerine düşen ışıığın şiddetinde azalma meydana gelir. Bu teknikte malzeme anlatılan şekilde hareket ettirilerek farklı şiddetlere maruz bırakılır. Malzemenin hareketi sırasında odaktan uzak olduğu, yani şiddetin düşük olduğu noktalarda doğrusal soğurma meydana gelebilir. Malzeme odak noktasına yaklaştııka doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurma da meydana gelebilir. Bu durumda dedektör üzerine düşen enerjide bir azalma meydana gelir. Malzeme odağa gelene kadar dedektör üzerine düşen enerjideki azalma devam eder. Malzeme odağı geçtikten sonra malzeme üzerine düşen şiddet gittikçe azalacağından doğrusal olmayan soğurma katkısı giderek azalır ve sadece doğrusal soğurmanın etkisi gözlemlenir.

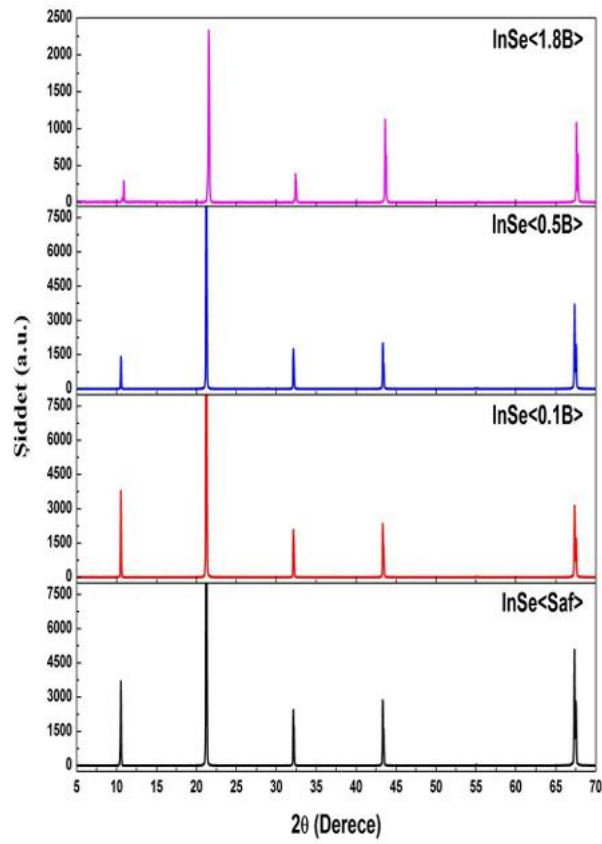


Şekil 3.4 Açık yarık Z-Tarama deney düzeneği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Yapısal Karakterizasyonları

Katkısız ve Bor katkılı InSe yarıiletken kristallerin XRD ölçümleri daha önceden yapılmıştır (Ertap 2015). Şekil 4.1’de Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin XRD spektrumları verilmiştir.

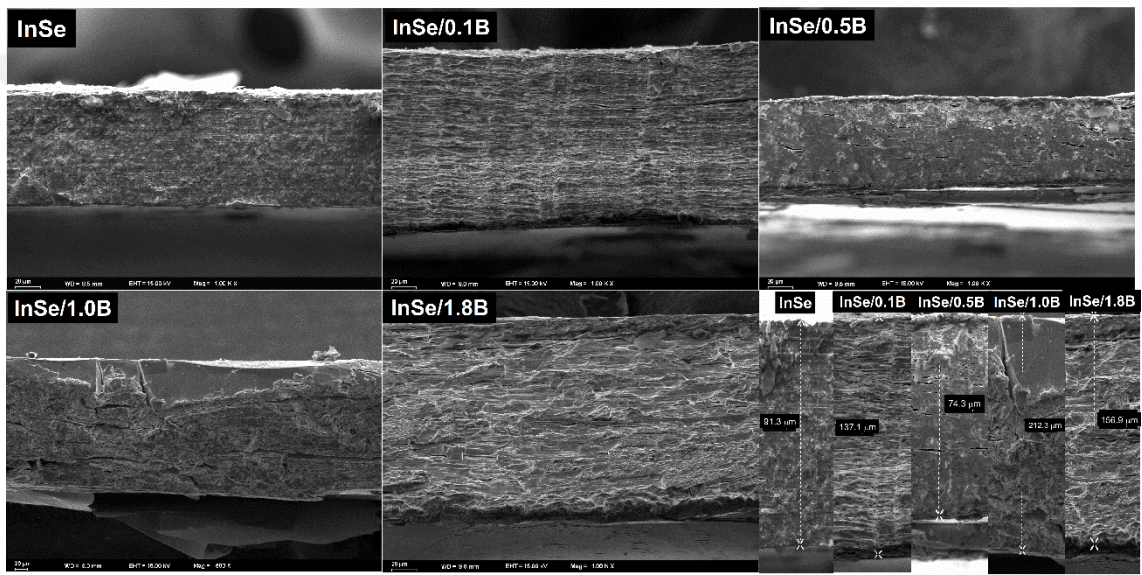


Şekil 4.1 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin XRD spektrumları (Ertap 2015)

XRD spektrumlarından katkı oranı arttıkça pik şiddetlerinin zayıfladığı görülmektedir. (Ertap 2015).

InSe tek kristalindeki Bor atomlarının katkısı, kristalit boyutunun azalmasına ve kusur durumlarının artmasına neden olmuştur (Ertap ve Karabulut 2019). InSe kristalinin kristallik özelliğinin, Bor katkısının artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir.

Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmış ve kalınlıklarıyla birlikte Şekil 4.2’de verilmiştir. Ölçüm sonucunda kalınlıklar InSe, InSe/0.1B, InSe/0.5B, InSe/1.0B ve InSe/1.8B için sırasıyla 91.3, 137.1, 74.32, 207.0 ve 152.8 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin SEM görüntüleri

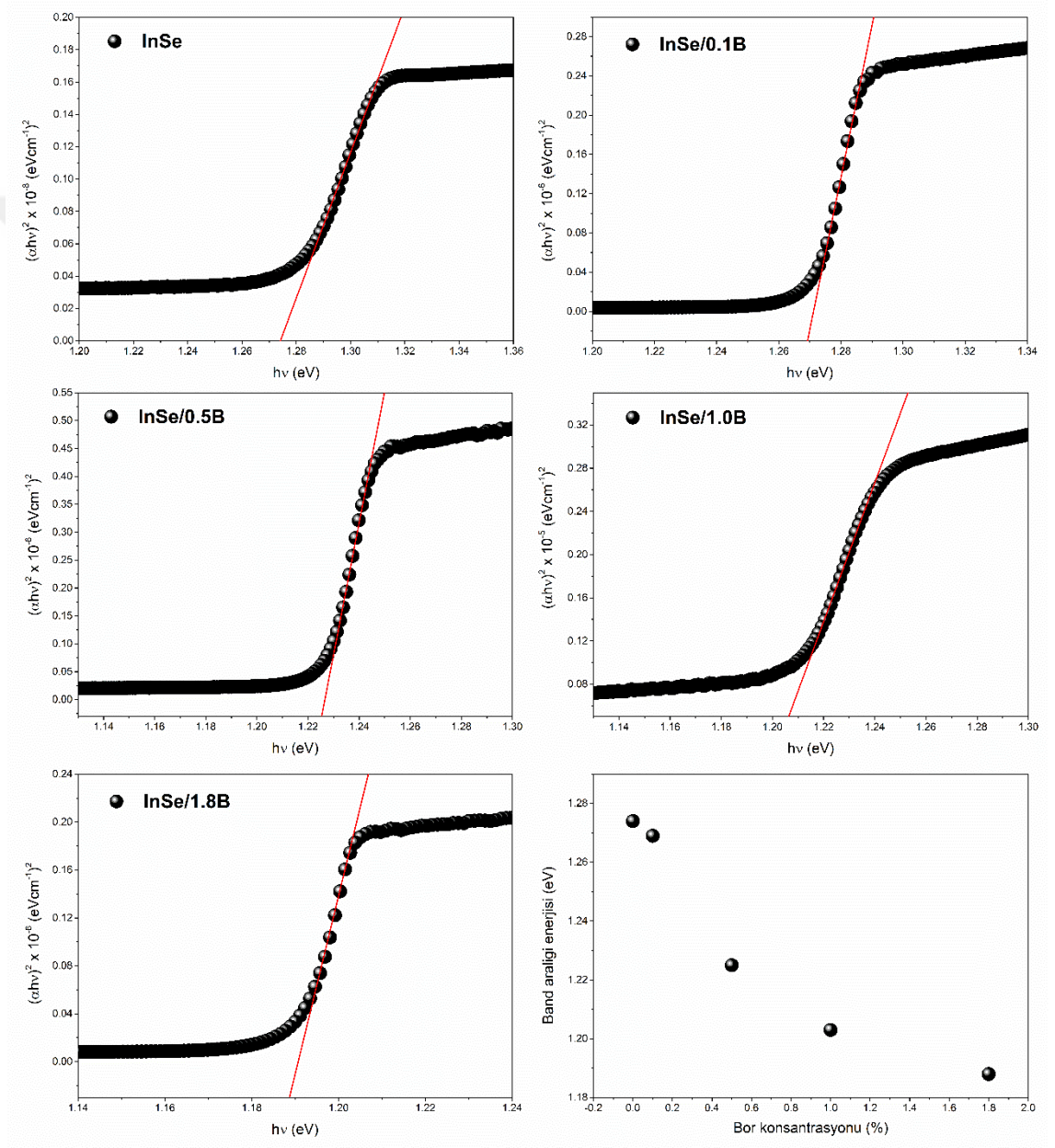
4.2 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Doğrusal Soğurma Özellikleri

Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin doğrusal soğurma spektrumları Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, kusur seviyelerinin varlığından dolayı kristallerin soğurma sınırları keskin bir hatta sahip olmamaktadır. Şekil 4.3 bant aralığı enerjilerini belirlemek için kullanılan Tauc grafiklerinin ters eğimlerinin doğrusal bölgelerini göstermektedir.

Kristallerin bant aralığı enerjileri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir (Tauc 2002).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

burada α , soğurma spektrumlarından elde edilen doğrusal soğurma katsayısıdır. $h\nu$ bir fotonun enerjisidir. A bir sabittir. E_g bant aralığı enerjisidir. n doğrudan ve dolaylı geçişler için sırasıyla 1/2 ve 2'ye eşittir.



Şekil 4.3 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin Tauc grafikleri

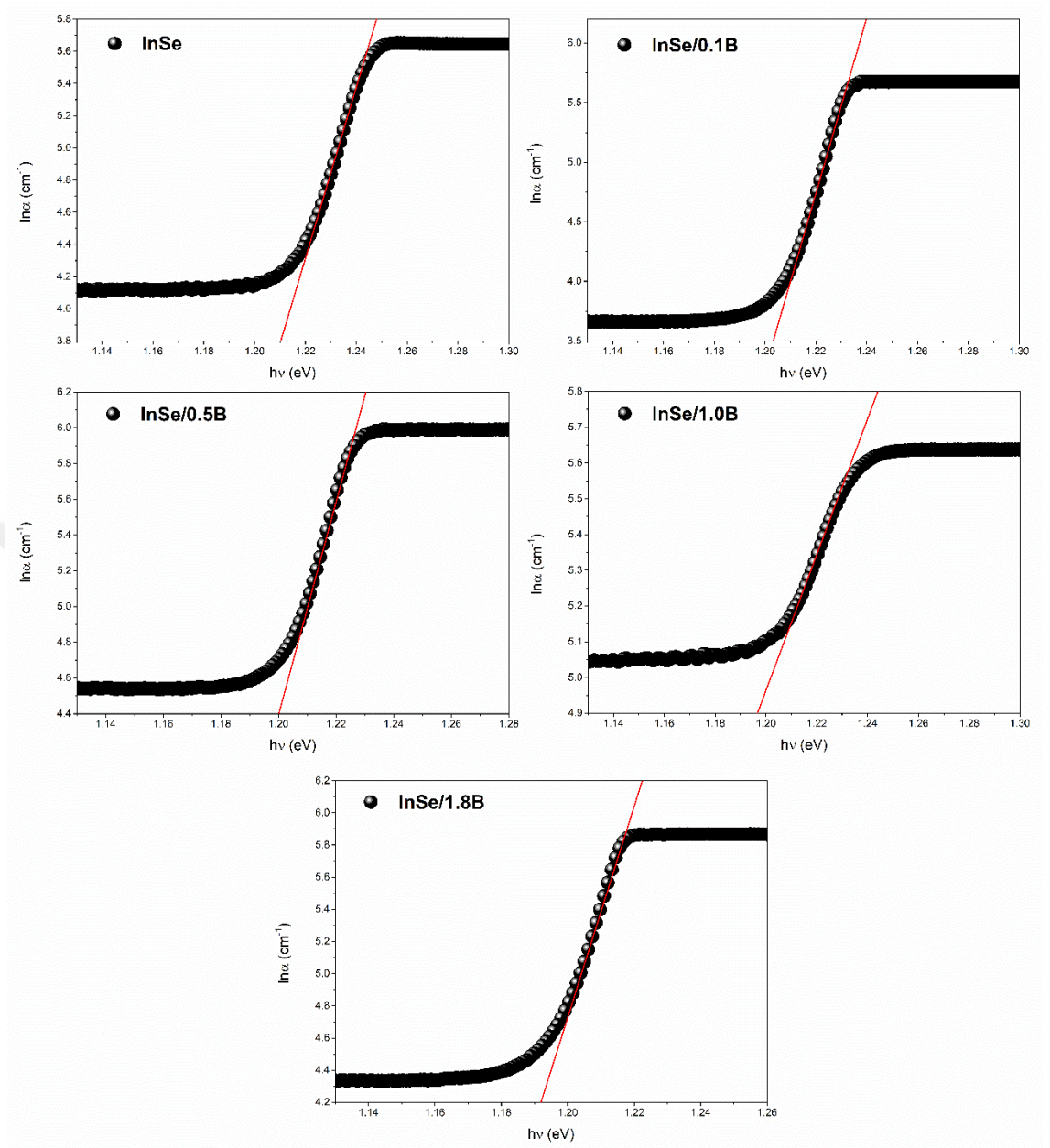
Tauc grafiklerinden hesaplanan InSe, InSe/0.1B, InSe/0.5B, InSe/1.0B ve InSe/1.8B tek kristallerinin bant aralığı enerjileri ve değerleri sırasıyla 1.274 ± 0.003 , 1.269 ± 0.001 , 1.225 ± 0.002 , 1.203 ± 0.006 ve 1.188 ± 0.002 eV'dur. InSe tek kristallerinin bant aralığı enerjileri, katkısız InSe tek kristalinin bant aralığı enerjisine kıyasla B konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır. Fotolüminesans ölçümlerinde B ilavesi ile bant aralığı enerjisinde benzer bir azalma gözlenmiştir (Bacıoğlu vd. 2014, Ertap vd. 2015).

Genel olarak katkısız ve farklı elementlerle katkılanmış InSe tek kristallerinin bant aralığı enerjileri 1.2-1.3 eV aralığında olduğu bildirilmiştir (Gurbulak 1999). Bu çalışmada verilen bant aralığı enerjileri literatür ile uyumludur. Bor katkılı InSe tek kristallerinde bant aralığı enerjilerinin daha düşük değerlere kayması, kafes parametrelerindeki azalmaya bağlanabilir. Bununla birlikte, Bor atomlarının kafes içerisine dahil edilmesi için çeşitli mekanizmalar bulunduğunu belirtmeliyiz. Bunlar atomlarda daha büyük boyutta yer değiştirebilir ($r_{In} = 0.94 \text{ Å}$, and $r_B = 0.41 \text{ Å}$), katmanlar arasında ara katman oluşturabilir veya kafes parametreleri ve birim hücre hacmi üzerinde farklı etkilere sahip olabilen ara yer pozisyonlarını işgal edebilir.

Şekil 4.4 katkısız ve Bor katkılı InSe tek kristallerinin $\ln\alpha - h\nu$ grafiklerini göstermektedir. Kristallerin bant aralığı içinde lokalize olan kusur durumlarının dağılımı denklem 1'deki gibi belirlenebilir.

Denklem 1'de α soğurma katsayısıdır. α_0 bir sabittir. E_U Urbach enerjisidir. Kusur durumlarının bant aralığı içindeki dağılımı Urbach enerjisiyle orantılıdır. Kristallerin Urbach enerjileri, $\ln\alpha - h\nu$ eğrilerinin doğrusal bölgelerinin ters eğiminden hesaplanabilir. Katkısız ve katkılı InSe tek kristalinin Urbach enerjileri 0.013 - 0.054 eV aralığında bulunmuştur.

Urbach enerji değerleri, kusur durumlarının kristallerin iletim bandının altında dağıldığını temsil eder.



Şekil 4.4 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin $\ln \alpha - h\nu$ grafikleri

4.3 Bor Katkılı InSe Yarıiletken Kristallerin Doğrusal Olmayan Soğurma Özellikleri

100 fs atma süresinde 1200 nm dalga boyu uyarımları altındaki açık yarık Z-tarama ölçümlerinin fitlerinden katkısız ve Bor katkılı InSe tek kristallerinin NA davranışları Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5’de de görüldüğü gibi tüm kristallerin geçirgenliği, NA

adı verilen optik şiddetin artmasına bağlı olarak azalmıştır. Doğrusal ve doğrusal olmayan optik soğurma katsayısı aşağıdaki denklemle tanımlanabilir (Karataş 2016).

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (4)$$

burada α_0 ve β sırasıyla doğrusal ve iki foton soğurma katsayılarıdır. Geçirgenlik (T) aşağıdaki denklem ile verilebilir;

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi\rho_0(z,0)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + \rho_0(z,0)e^{-\tau^2}] d\tau \quad (5)$$

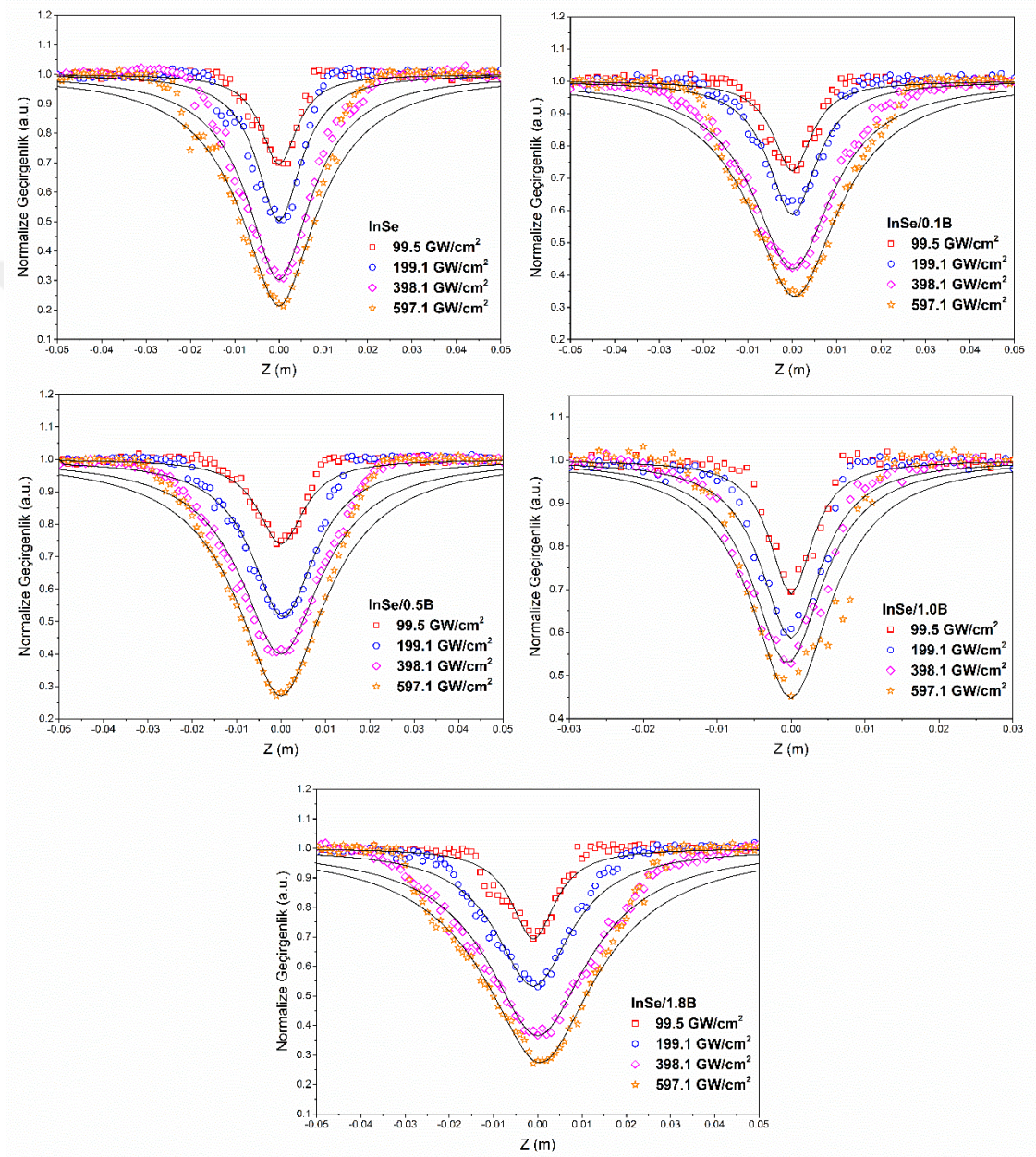
Burada $\rho_0(z,0) = \beta I_0 L_{eff}/(1 + z^2/z_0^2)$, z malzemenin konumudur. $z = 0$ odaktaki konumudur. $z_0 = k \omega_0^2/2$ Rayleigh aralığıdır. ω_0 odaktaki ışın demetinin yarıçapıdır, I_0 odak noktasındaki lazer ışınının yoğunluğudur. L_{eff} malzemenin etkin kalınlığıdır. L malzemenin kalınlığıdır.

Kristallerin farklı ışık şiddetlerindeki iki foton soğurma katsayı değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Her kristal için lazer ışınının şiddeti arttıkça β değerlerinin de arttığı açıkça görülmektedir. Artan ışık şiddeti, TPA yoluyla NA'ya daha fazla katkıda bulunan daha fazla uyarılmış elektronları indükler. Bor katkılı InSe tek kristalleri Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi katkısız InSe tek kristalinden daha yüksek β değerlerine sahiptir.

Literatürde bildirildiği gibi kristallerin katkılanması ile daha fazla lokalize kusur seviyelerinin oluşturulması, NA'nın artmasına neden olmuştur (Yüksek 2010, Karataş 2011, Ünlü 2016).

Uyarma fotonlarının enerjisi (1200 nm) 1.03 eV'tur ve bu da değerlik bandındaki elektronların iletim bandına çıkması için yeterli değildir. Öte yandan, lokalize kusur seviyeleri, Urbach enerjileri göz önünde bulundurularak daha büyük enerji bölgesine dağıtılabilir. Bu durumda, B konsantrasyonunun arttırılmasıyla yaratılan aşırı lokalize kusur seviyeleri, bir foton soğurması yoluyla NA'ya katkıda bulunabilir. Aynı ışık

şiddetindeki kristallerin β değerlerindeki oranları ile olan değişimler Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Bu sonuçlar, iki foton soğurmasının, bu kristaller için 1200 nm uyarma dalga boyunda femtosaniye zaman alanındaki diğer NA mekanizmaları arasında baskın NA mekanizması olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.5 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin açık yarık Z-tarama izleri

Çizelge 4.1 Farklı lazer şiddetlerinde Z-taraması yapılan katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin I_0 ve β değerleri

<u>Malzemeler</u>	I_0 (GW/cm ²)	$\beta \times 10^{-10}$ (cm/W)
<u>InSe</u>	99.5	0.58
	199.1	1.14
	398.1	1.41
	597.1	1.58
<u>InSe/0.1B</u>	99.5	5.49
	199.1	5.75
	398.1	7.24
	597.1	7.49
<u>InSe/0.5B</u>	99.5	11.4
	199.1	13.6
	398.1	16.5
	597.1	20.8
<u>InSe/1.0B</u>	99.5	33.8
	199.1	37.1
	398.1	38.8
	597.1	40.2
<u>InSe/1.8B</u>	99.5	63.0
	199.1	87.0
	398.1	114.8
	597.1	117.5

Çizelge 4.2 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin 99.5 GW/c m² lazer şiddetindeki NA katsayı değerleri

<u>Malzemeler</u>	$h\nu/E_g$	$\beta \times 10^{-10}$ (cm/W)
<u>InSe</u>	0.81	0.58
<u>InSe/0.1B</u>	0.82	5.49
<u>InSe/0.5B</u>	0.84	11.4
<u>InSe/1.0B</u>	0.86	33.8
<u>InSe/1.8B</u>	0.87	63.0

4.4 Optik Sınırlama Özellikleri

Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin optik sınırlayıcı özellikleri, 1200 nm dalga boyunda 100 fs lazer atmalarının uyarımları altında araştırılmıştır. Kristallerin normallize geçirgenlikleri lazer akısına karşı çizilmiş ve Şekil 4.6’da verilmiştir. Akı, mesafeye bağlı olarak aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır (VanstrTabloyland 1993).

$$I(z) = \frac{E}{\pi\omega^2(z)t} = \frac{Q}{t} \quad (6)$$

burada Q ışın alanı başına enerji olan akıcılık, t atma süresi, E atma başına gelen ışının enerjisidir, $\omega(z)$, mesafeye bağlı olan ışığın yarıçapıdır. Yarıçapı belirlemek için, Gauss ışını ile ilişkiler aşağıda verilmiştir (Sheikbahae 1990).

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right) \quad (7)$$

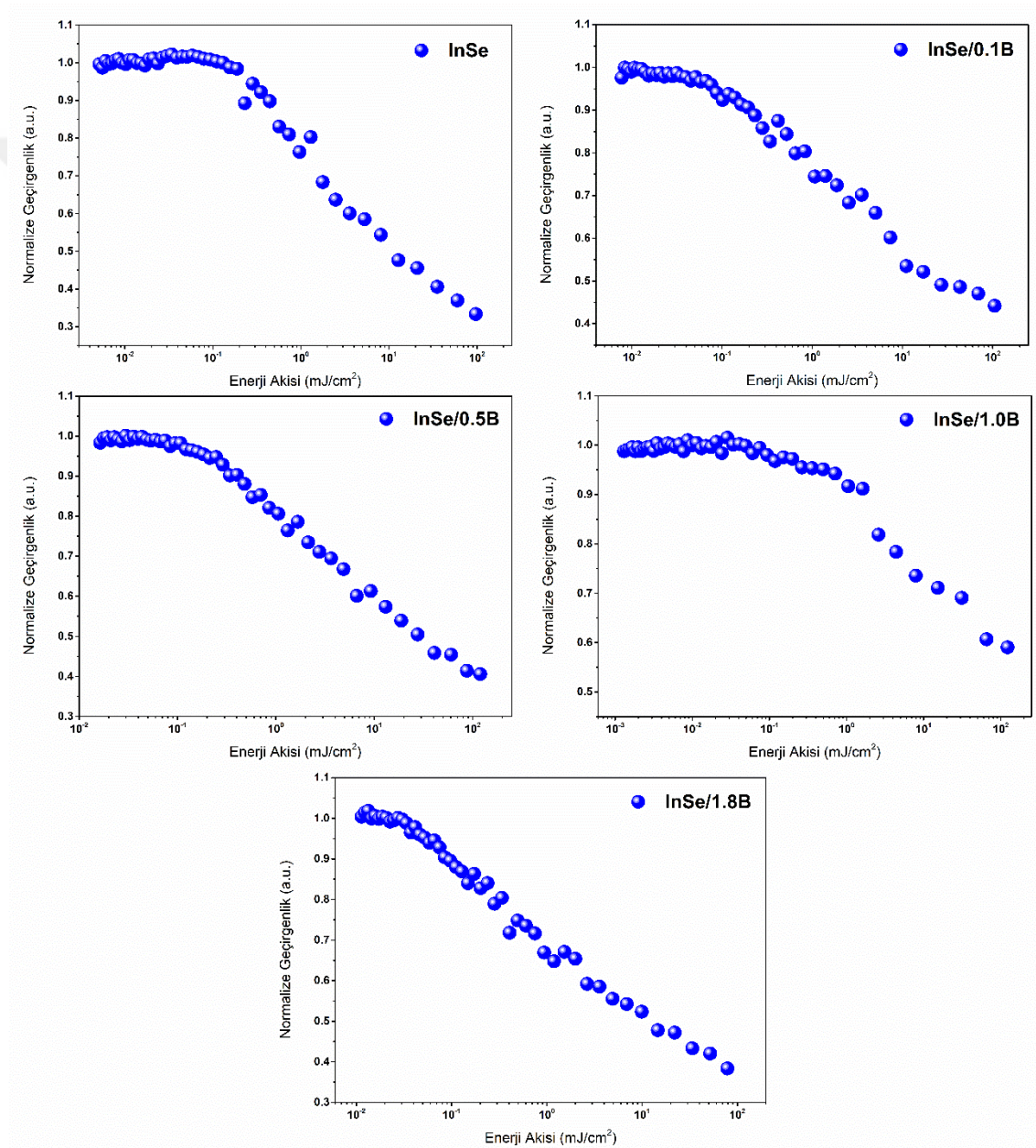
$$z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (8)$$

burada z_R Rayleigh mesafesi, λ gelen ışının dalga boyu ve ω_0 odaktaki ışığın yarıçapıdır.

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi kristallerin geçirgenliği, gelen ışının akısı kristaller için bir eşik değerine ulaştığında keskin bir şekilde azalmaya başlar. Bu nedenle, katkısız ve Bor katkılı InSe kristalleri, sınırlayıcı eşiklerden daha yüksek akı değerlerine karşılık gelen yüksek şiddetlerde optik sınırlayıcılar gibi davranır. Kristallerin optik sınırlayıcı eşik değerleri $99.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ lazer şiddetinde $0.106 - 0.027 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ aralığında bulunmuştur. Yüksek Bor katkılı InSe yarıiletken kristal için alt optik sınırlama eşiği $0.027 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. B konsantrasyonunun artmasıyla optik sınırlayıcı eşiklerdeki azalma daha güçlü NA davranışlarına yol açmaktadır. Sonuç olarak, yakın kızılötesi bölgedeki optik sınırlama uygulamaları için Bor katkılı InSe yarıiletken kristalleri, katkısız InSe yarıiletken kristalinden daha etkili sonuçlar sağlar.

Çizelge 4.3 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin optik sınırlama eşik değerleri

Malzemeler	λ_{exc} (nm)	Atım Süresi	Optik Sınırlama Eşik Değeri
InSe	1200	100 fs	0.106 mJ/cm ²
InSe/0.1B			0.076 mJ/cm ²
InSe/0.5B			0.065 mJ/cm ²
InSe/1.0B			0.049 mJ/cm ²
InSe/1.8B			0.027 mJ/cm ²



Şekil 4.6 Katkısız ve Bor katkılı InSe kristallerinin optik sınırlama eğrileri

5. SONUÇ

Ticari olarak temin edilebilen lazerlerin çoğunluğu yakın kızılötesi bölgede çalışır. Bu nedenle bu spektral aralıktaki doğrusal olmayan durumları incelemek ve malzemelerin doğrusal olmayan optik cihazlarda kullanım potansiyelini başarılı bir şekilde göstermek için rezonans dışı dalga boylarında iyi optik performans elde etmek çok önemlidir. Ek olarak, yüksek iki foton soğurma kapasitesine sahip malzemeler optik sınırlama için oldukça kullanışlıdır. Bu nedenle, Bor atomları bant boşluğu enerjilerini ayarlamak için katkısız InSe kristaline farklı konsantrasyonlarda katkılanmış ve bu da iki foton soğurmayı 1200 nm uyarma dalga boyunda artırmıştır. Bant aralığı enerjileri, Bor konsantrasyonunun artmasıyla birlikte iletim bandının hemen altındaki lokalize kusur seviyelerinin de artması ile 1.27'den 1.18 eV'a düşmüştür. Açık yarık Z-tarama deneylerinin sonuçları, kristallerin doğrusal olmayan soğurma davranışlarının artan ışık şiddeti ile artma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Ayrıca, InSe yarıiletken kristalindeki artan Bor atomu konsantrasyonları iki foton soğurmanın doğrusal olmayan soğurmaya katkısının artmasına neden olmuştur. Yüksek Bor katkılı InSe kristali için 597.1 GW/cm^2 ışık şiddetinde $11.75 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ olarak yüksek doğrusal olmayan soğurma katsayısı bulunmuştur. Ayrıca, InSe kristallerinin optik sınırlama davranışı üzerindeki Bor etkisi de araştırılmıştır. InSe yarıiletken kristalindeki en yüksek B konsantrasyonu için en düşük optik sınırlayıcı eşik değeri 0.027 mJ/cm^2 olarak bulunmuştur. Yüksek geçirgenlik ve güçlü doğrusal olmayan soğurma davranışı göz önüne alındığında, katkısız ve Bor katkılı InSe yarıiletken kristalleri yakın kızılötesi bölgede etkili bir optik sınırlayıcı olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abay, B., Guder, H.S., Efeoglu, H. and Yogurtcu, Y.K. 1998. Urbach-Martienssen tails in Er-doped and undoped n-type InSe. *Physica B-Condensed Matter*. 254(1-2): p. 148-155.
- Bacıoğlu, A., Ertap, H., Karabulut, M. and Mamedov, G.M. 2014. Sub-bandgap analysis of boron doped InSe single crystals by constant photocurrent method. *Optical Materials*. 37: p. 70-73.
- Cha, M., et al., 1995. Enhanced nonlinear absorption and optical limiting in semiconducting polymer methanofullerene charge transfer films. *Applied Physics Letters*. 67(26): p. 3850-3852.
- Chen, C.D., et al., 2022. Microscopic optical nonlinearities and transient carrier dynamics in indium selenide nanosheet. *Optics Express*. 30(11): p. 17967-17979.
- David, S., et al., 2020. High-Performance Optical Power Limiting Filters at Telecommunication Wavelengths: When Aza-BODIPY Dyes Bond to Sol-Gel Materials. *Journal of Physical Chemistry C*. 124(44): p. 24344-24350.
- Dogan, A., et al., 2023. Excitation wavelength dependent nonlinear absorption mechanisms and optical limiting properties of Bi₁₂SiO₂₀ single crystal. *Optical Materials*. 140.
- Ertap, H. 2015. Saf ve Bor Katkili İndiyum Selenit (Inse) Tek Kristallerinin Bridgman Yöntemiyle Büyütülmesi, Yapısal, Optik, Elektriksel ve Fotoluminesans Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Ertap, H. and Karabulut, M. 2019. Structural and electrical properties of boron doped InSe single crystals. *Materials Research Express*. 6(3).
- Ertap, H., Bacioglu, A. and Karabulut, M. 2015. Photoluminescence properties of boron doped InSe single crystals. *Journal of Luminescence*. 167: p. 227-232.
- Ertap, H., Mamedov, G.M. Karabulut, M. and Bacıoglu, A. 2011. Pool-Frenkel thermoelectric modulation of excitation photoluminescence in GaSe crystals. *Journal of Luminescence*. 13: p. 1376-1379.
- Four, M., et al., 2011. A novel ruthenium (II) complex for two-photon absorption-based optical power limiting in the near-IR range. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 13(38): p. 17304-17312.
- Giulio, M.D., Micocci, G., Rizzo, A. and Tepore, A. 1983. Photovoltaic effect in gold-indium selenide Schottky barriers. *Journal of Applied Physics*. 54: p. 5839-5843.
- Gurbulak, B. 1999. Growth and optical properties of Dy doped and undoped n-type InSe single crystal. *Solid State Communications*. 109(10): p. 665-669.
- Gurbulak, B., et al., 2014. Structural characterizations and optical properties of InSe and InSe:Ag semiconductors grown by Bridgman/Stockbarger technique. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*. 64: p. 106-111.

- Jalluri, T.D.P.V., et al., 2021. Photoluminescence and nonlinear optical investigations on Eu₂O₃ doped sodium bismuth borate glasses for solid state lighting and near-infrared optical limiting applications. *Infrared Physics & Technology*. 116.
- Karatay, A., 2019. Controlling of two photon absorption properties by altering composition ratio of GaS_xSe_{1-x} crystals. *Optics and Laser Technology*. 111: p. 6-10.
- Karatay, A., et al., 2011. The nonlinear and saturable absorption characteristics of Ga_{0.90}In_{0.10}Se and Ga_{0.85}In_{0.15}Se semiconductor crystals and their amorphous thin films. *Journal of Optics*. 13(7).
- Karatay, A., et al., 2016. Influence of boron concentration on nonlinear absorption and ultrafast dynamics in GaSe crystals. *Optical Materials*. 60: p. 74-80.
- Kürüm, U., et al., 2010. The effect of thickness and/or doping on the nonlinear and saturable absorption behaviors in amorphous GaSe thin films. *Journal of Applied Physics*. 108: p. 063102.
- Kushavah, D., Mushtaq, A., Ghosh, S. and Pal, S.K. 2021. Ultrafast and nonlinear optical properties of two-dimensional CdSe nanostructures prepared using MoS₂ nanosheets as template. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*. 130.
- Lee, H., Kang, D.H. and Tran, L. 2005. Indium selenide (In₂Se₃) thin film for phase-change memory. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 119(2): p. 196-201.
- Leite, R.C.C., Porto, S.P.S. and Damen, T.C. 1967. The Thermal Lens Effect as a Power-Limiting Device. *Applied Physics Letter*. 10(3): p. 100-101.
- Li, Z.J., et al., 2018. High-Performance Photo-Electrochemical Photodetector Based on Liquid-Exfoliated Few-Layered InSe Nanosheets with Enhanced Stability. *Advanced Functional Materials*. 28(16).
- Likforman, A., Carre, D., Etienne, J. and Bachet, B. 1975. Crystal-Structure of Indium Monoselenide (InSe). *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. 31(May15): p. 1252-1254.
- Ma, B.Y., et al., 2019. Boron-doped InSe monolayer as a promising electrocatalyst for nitrogen reduction into ammonia at ambient conditions. *Applied Surface Science*. 495.
- Mansour, K., Soileau M.J. and Vanstryland, E.W. 1992. Nonlinear Optical-Properties of Carbon-Black Suspensions (Ink). *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*. 9(7): p. 1100-1109.
- Matheswaran, P., Sathyamoorthy, R. and Asokan, K. 2012. Schottky Nature of InSe/Cu Thin Film Diode Prepared by Sequential Thermal Evaporation. *Electronic Materials Letters*. 8(6): p. 621-626.
- Mondal, B.K., et al., 2021. Effect of CdS and In₃Se₄ BSF layers on the photovoltaic performance of PEDOT:PSS/n-Si solar cells: Simulation based on experimental data. *Superlattices and Microstructures*. 152.

- Mondal, B.K., Rahman, M.F. and Hossain, J. 2022. Unraveling the nonlinear optical behaviors of indium selenide thin films prepared by spin coating method. *Results in Physics*. 39.
- Nagaradona, S. and Dhanakotti, R.B. 2018. Spectral, nonlinear optical and optical limiting properties of L-phenylalanine L-phenylalaninium formate single crystal. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 203: p. 147-157.
- P.A., M., 1994. Bottleneck optical limiters: the optimal use of excited-state absorption. *Applied Optics*. 33(30): p. 6965-6979.
- Pan, H., et al., 2019. Broadband Nonlinear Optical Response of InSe Nanosheets for the Pulse Generation From 1 to 2 μ m. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 11(51): p. 48281-48289.
- Pascal, S., et al., 2019. Unraveling the Two-Photon and Excited-State Absorptions of Aza-BODIPY Dyes for Optical Power Limiting in the SWIR Band. *Journal of Physical Chemistry C*. 123(38): p. 23661-23673.
- Patil, P.S., Maidur, S.R., Rao, S.V. and Dharmaprakash, S.M. 2016. Crystalline perfection, third-order nonlinear optical properties and optical limiting studies of 3, 4-Dimethoxy-4'-methoxychalcone single crystal. *Optics and Laser Technology*. 81: p. 70-76.
- Pepe, Y., et al., 2022. Nonlinear optical absorption characteristics of PbMoO₄ single crystal for optical limiter applications. *Optical Materials*. 133.
- Pepe, Y., et al., 2022. The role of defects on the transition from saturable absorption to nonlinear absorption of Bi₁₂GeO₂₀ single crystal under increasing laser excitation. *Journal of Luminescence*. 251.
- Pepe, Y., et al., 2023. Wavelength dependence of the nonlinear absorption performance and optical limiting in Bi₁₂TiO₂₀ single crystal. *Journal of Luminescence*. 253.
- Segura, A., Guesdon, J.P. Besson, J.M. and Chevy, A. 1983. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide. *Journal of Applied Physics*. 54: p. 876-888.
- Shanthi, S., et al., 2023. Influence of Zn²⁺-doping on the nonlinear optical limiting characteristics of Bi₂WO₆ nanostructures for optical device applications. *Materials Chemistry and Physics*. 306.
- Shu, Y.Q., et al., 2022. 2D BP/InSe Heterostructures as a Nonlinear Optical Material for Ultrafast Photonics. *Nanomaterials*. 12(11).
- Sreeja, V.G., Hajara, P., Reshmi, R. and Anila, E.I. 2021. Effects of reduced graphene oxide on nonlinear absorption and optical limiting properties of spin coated aluminium doped zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*. 722.
- Sreekumar, R., et al., 2006. SHI induced single-phase InSe formation at lower annealing temperature. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. 244(1): p. 190-193.
- Tauc J., 2002. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si *Mater Res Bull.* 3 37–46.

- Unlu, B.A., et al., 2021. Enhancement of Nonlinear Absorption in Defect Controlled ZnO Polycrystalline Thin Films by Means of Co-Doping. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. 258(6).
- Urbach, 1953. *Phys Rev*, 92, pp. 1324-1324.
- Vainio, M. and Karhu, J. 2017. Fully stabilized mid-infrared frequency comb for high-precision molecular spectroscopy. *Optics Express*. 25(4): p. 4190-4200.
- Walsh, B.M., Lee, H.R. and Barnes, N.P. 2016. Mid infrared lasers for remote sensing applications. *Journal of Luminescence*. 169: p. 400-405.
- Wang, M., Chen, C., Huang, C.X. and Chen, H.Y. 2014. Passively Q-switched Er-doped fiber laser using a semiconductor saturable absorber mirror. *Optik*, 125(9): p. 2154-2156.
- Waynant, R.W., Ilev, I.K. and Gannot, I. 2001. Mid-infrared laser applications in medicine and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. 359(1780): p. 635-644.
- Yan, X.Y., 2020. et al., Ultrafast broadband reverse saturation absorption in Al-doped InSe thin films for optical limiting at visible/near-infrared. *Optical Materials*. 108.
- Yan, X.Y., et al., 2019. Morphological and nonlinear optical properties of Al:InSe thin films. *Optical Materials Express*. 9(7): p. 2955-2963.
- Yang, W.Q., Xu, N.N. and Zhang, H.N. 2018. Nonlinear absorption properties of indium selenide and its application for demonstrating pulsed Er-doped fiber laser. *Laser Physics Letters*. 15(10).
- Yuan, C.G., et al., 2022. Nonlinear absorption, refraction and optical limiting properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dot organic glass. *Optical Materials*. 134.
- Yukse, M. et al. 2014. Nonlinear and saturable absorption characteristics of Ho doped InSe crystals. *Optics Communications*. 310: p. 100-103.
- Yukse, M., 2012. Nonlinear refraction effects of amorphous semiconductor InSe thin films according to film thicknesses and/or pulse durations. *Optics Communications*. 285(24): p. 5472-5474.
- Yukse, M., et al., 2010. Nonlinear and saturable absorption characteristics of amorphous InSe thin films. *Journal of Applied Physics*. 107(3).
- Zhang, H., et al., 2010. Compact graphene mode-locked wavelength-tunable erbium-doped fiber lasers: from all anomalous dispersion to all normal dispersion. *Laser Physics Letters*. 7(8): p. 591-596.