

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ANTON KOROLIOV

PUSLAIDININKIŲ CHARAKTERIZAVIMAS TERAHERCINĖS SPINDULIUOTĖS  
IMPULSAIS

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02 P), puslaidininkų fizika (P 265)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2009 – 2014 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

**Mokslinis vadovas:**

Prof. habil. dr. Arūnas Krotkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265).

**Konsultantai:**

Dr. Ramūnas Adomavičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265).

Dr. Vaidas Pačebutas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija – 08 T, medžiagų technologija – T 150).

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslų krypties taryboje:**

**Pirmininkas:**

Prof. dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265).

**Nariai:**

Prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265);

Doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265);

Prof. dr. Artūras Jukna (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265);

Prof. habil. dr. Rimantas Vaišnoras (Lietuvos edukologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265).

**Oponentai:**

Doc. habil. dr. Žilvinas Kancleris (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265);

Prof. habil. dr. Eugenijus Šatkovskis (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkių fizika – P 265).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2014 m. rugsėjo 19 d. 11 val. Fizinių ir technologijos mokslų centre, A. Goštauto 11, 206 auditorijoje, 01108 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. rugpjūčio mėn. 18 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bei Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ANTON KOROLIOV

SEMICONDUCTOR CHARACTERIZATION BY TERAHERTZ RADIATION  
PULSES

Summary of doctoral dissertation

Physical Sciences, Physics (02 P), Semiconductor Physics (P 265)

Vilnius, 2014

Doctoral dissertation was prepared in 2009 – 20014 at the Center for Physical Sciences and Technology.

**Scientific supervisor:**

Prof. habil. dr. Arūnas Krotkus (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265).

**Scientific adviser:**

Dr. Ramūnas Adomavičius (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265).

Dr. Vaidas Pačebutas (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – 08 T, Material Technology – T 150).

**Council of defense of the doctoral thesis on Physical Sciences at Vilnius University:**

**Chairman:**

Prof. dr. Nerija Žurauskienė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265).

**Members:**

Prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265);

Doc. dr. Ramūnas Aleksiejūnas (Vilniaus University, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265);

Prof. dr. Artūras Jukna (Vilnius Gedimino Technical University, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265);

Prof. habil. dr. Rimantas Vaišnoras (Lithuanian University of Educational Sciences, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265).

**Opponents:**

Doc. habil. dr. Žilvinas Kancleris (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265);

Prof. habil. dr. Eugenijus Šatkovskis (Vilnius Gedimino Technical University, Physical Sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics – P 265).

The official defense of the dissertation will be held at 11:00 on the 19th of September, 2014, in room 206 at the Center for Physical Sciences and Technology, A. Goštauto 11, 01108 Vilnius, Lithuania.

The summary of doctoral dissertation has been distributed on August 18, 2014.

The dissertation is available at Vilnius University Library and at the library of Center for Physical Sciences and Technology.

## **Padėka**

Visų pirma, norėčiau padėkoti savo darbo vadovui prof. Arūnui Krotkui už pagalbą ruošiant disertaciją, žinias, kantrybę ir pasitikėjimą. Taip pat norėčiau padėkoti savo darbo konsultantams dr. Ramūnui Adomavičiui ir dr. Vaidui Pačebutui už visokeriopą pagalbą ruošiant disertaciją ir diskusijas fizikiniais klausimais. Norėčiau padėkoti disertacijos recenzentams dr. Žilvinui Kancleriui ir dr. Daliui Seliutai už gerus patarimus, kaip galėčiau pagerinti rašomą darbą. Atskirą padėką norėčiau išreikšti dr. Renatai Butkutei. Taip pat norėčiau padėkoti kolegoms ir draugams iš Optoelektronikos skyriaus, šeimos nariams ir artimiems draugams už palaikymą ir pagalbą.

## I. Įvadas

Terahercinis (THz) impulsas tai vieno periodo itin trumpas elektromagnetinis impulsas, kurio Fourier spektras siekia nuo kelių iki keliolikos terahercų. Tokie impulsai gali būti generuojami apšviečiant fotolaidininką femtosekundinio lazerio impulsais. Terahercinės spinduliuotės impulsų taikymas prasidėjo nuo fotolaidžių antenų [1] ir terahercinio dažnių diapazono laikinės spektroskopijos (THz-TDS) metodikos sukūrimo [2,3]. Šie eksperimentiniai metodai greitai paplito, nes terahercinė spinduliuotė yra nejonizuojanti, be to THz laikinės spektroskopijos metodas pasižymi didesne skiriamąja geba nei kiti artimosios IR srities spektroskopijos metodai. Terahercinė spinduliuotė plačiai taikoma tiriant biologines ir chemines medžiagas [4,5], naudojama sprogmenų ir kitų pavojingų medžiagų aptikimui apsaugos sistemose [6] - daugelis visų šių medžiagų turi charakteringas sugerties spektro juostas THz dažnių ruože.

Terahercinės spinduliuotės impulsus taip pat galima panaudoti puslaidininkių tyrimui. Tokie tyrimai pirmą kartą buvo atlikti IBM kompanijos laboratorijoje, kur ir buvo sukurta pirmoji THz-TDS sistema. D. Grishkowsky grupė išmatavo Si ir GaAs tolimosios IR srities spektrą, šių medžiagų dielektrinį atsaką bei lūžio rodiklio pokytį THz dažnių ruože, panaudodami THz laikinės spektroskopijos metodiką [7]. Atsiradus optinio žadinimo – THz zondavimo metodikai tapo įmanoma tirti nepusiausvirųjų krūvininkų rekombinacijos ir elektronų tarpslėninės sklaidos reiškinius [8]. Terahercinių impulsų generavimas nuo puslaidininkių paviršiaus leidžia tirti vidinius elektrinius laukus puslaidininkuose, o jei žadinimui naudojamas optinis parametrinis stiprintuvas, galima tirti tarpslėninės sklaidos reiškinius ir nustatyti aukštesniųjų slėnių padėtį [9].

## Darbo tikslas

Šio darbo tikslas buvo susipažinti su terahercinių impulsų generavimo ir detektavimo būdais, įsisavinti įvairias terahercinių impulsų panaudojimo metodikas bei pritaikyti jas puslaidininkių medžiagų ir puslaidininkinių prietaisų tyrimui.

## **Tyrimo objektai**

Šiame darbe buvo tirti trijų tipų bandiniai. Dauguma jų buvo užauginti Fizinių ir technologijos mokslų centre. Pirma grupė bandinių, epitaksiniai GaAsBi sluoksniai, užauginti molekulių pluoštelių epitaksijos būdu ant GaAs padėklų, yra perspektyvi medžiaga gaminti THz emiteriams ir detektoriams, aktyvuojamiems  $1 \div 1,5 \mu\text{m}$  bangos ilgių femtosekundinių lazerių impulsais, optinio ryšio sistemų komponentams (šviesos modulatoriams ir šviesos perjungikliams) ir lazeriams [10,11]. Taip pat buvo tirti Cu-In-S (CIS) ir Cu-In-(Ga)-Se (CIGS) sluoksniai, naudojami plonasluoksnių saulės elementų gamyboje. Iš CIS ir CIGS pagaminti prietaisai jau konkuruoja su Si saulės elementais nes pasižymi gana aukštu efektyvumu, pigesne gamyba ir galimybėmis gaminti didelio ploto saulės elementus. Trečia grupė tirtų bandinių buvo GaAs nanovielutės. Bandiniai su nanovielutėmis yra įdomūs tuo, kad lazeriu apšviestose nanovielutėse THz impulsus spinduliuojantis elektrinis dipolis yra orientuotas išilgai nanovielutės ir tai gali stipriai pagerinti terahercinės spinduliuotės išėjimą iš bandinio.

Visos šios medžiagos buvo pasirinktos todėl, kad jos yra mažai ištirtos o naujos šių medžiagų savybės gali turėti labai didelę reikšmę naujos kartos puslaidininkinių optoelektroninių prietaisų kūrimui.

## **Darbo uždaviniai**

- Taikant optinio žadinimo – THz zondavimo metodiką, ištirti atkaitinimo įtaką krūvininkų dinamikai GaAsBi sluoksniuose.
- Naudojant optinio žadinimo – optinio zondavimo metodiką ištirti netiesinę sugertį GaAsBi sluoksniuose, ir nustatyti šių sluoksnių tinkamumą įsisotinančių sugėriklių veidrodžių, veikiančių artimojoje IR srityje, gamyboje.
- Ištirti paviršinės THz emisijos efektyvumą bandiniuose su GaAs nanovielutėmis.
- Panaudojant THz impulsų generavimo metodikas ištirti vidinius elektrinius laukus CIS ir CIGS šviesos sugėrikliuose skirtingais jų gamybos etapais.

## **Darbo aktualumas ir svarba**

Šiame darbe puslaidininkinių medžiagų ir prietaisų charakterizavimui buvo panaudotos įvairios terahercinių impulsų generavimo ir detektavimo metodikos. Darbe pasirinktos pakakami naujos medžiagos: GaAsBi epitaksiniai sluoksniai, GaAs nanovielutės, CIS ir CIGS sluoksniai. Buvo gauti nauji, o kai kurie ir nelaukti rezultatai (pavyzdžiui, tiriant atkaitinimo įtaką nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmėms GaAsBi sluoksniuose). Priešingai nei daugelio kitų puslaidininkinių medžiagų atveju, GaAsBi sluoksnių nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmės po atkaitinimo stipriai sutrumpėjo. Ši medžiagos savybė yra vertinga THz diapazono komponentų gamybai.

Taip pat disertacijoje yra pristatomi pirmieji GaAsBi sluoksnių netiesinių optinių savybių tyrimo rezultatai. Pirmą kartą buvo stebėta netiesinė sugertis ir jos įsisotinimas. Buvo pademonstruota, kad GaAsBi bandiniuose su didesne nei 10% Bi atomų dalimi, žadinamuose iki 1,6  $\mu\text{m}$  bangos ilgio optine spinduliuote, yra stebimas optinis praskaidrėjimas su pikosekundžių eilės atsistatymo trukmėmis.

THz spinduliuotės impulsai bei optiniai metodai buvo naudojami tiems medžiagų charakteringiems parametrams nustatyti, kurie yra sunkiai įvertinami naudojant kitas metodikas. Pavyzdžiui, GaAs nanovielučių sugerties parametrų nustatymas, panaudojant THz impulsų žadinimo spektroskopijos metodiką, arba itin plonų epitaksinių GaAsBi sluoksnių su dideliu Bi atomų kiekiu (daugiau nei 6 %) draudžiamųjų energijų tarpo nustatymas panaudojant netiesinės sugerties spektro matavimus.

Rezultatus, aprašytus šioje disertacijoje, galima pritaikyti naujos kartos THz prietaisų, plonasluoksnių saulės elementų ir optinio ryšio komponentų gamyboje. Užpatentuotas (Lietuvos Respublikos patentas) GaAsBi puslaidininkinis įsisotinančio sugėriklio veidrodis (SESAM).

## **Ginamieji teiginiai**

1. Atkaitinus temperatūrų intervale nuo 550 °C iki 700 °C GaAsBi epitaksinius sluoksnius su didesniu nei 6% Bi atomų kiekiu, nepusiausvirųjų krūvininkų.



2. gyvavimo trukmės juose sutrumpėja iki pikosekundžių eilės dydžių dėl įtempių relaksacijos ir defektų, sietinų su Bi atomais, formavimosi.
3. Bangos ilgiuose iki 1600 nm stebimas GaAsBi epitaksinių sluoksnių optinio praskaidrėjimo efektas ir pikosekundinės krūvininkų gyvavimo trukmės leidžia šiuos sluoksnius panaudoti įsisotinančio sugėriklio veidrodžių ir kitų optinių prietaisų, veikiančių artimojoje ir vidurinėje IR srityje, gamyboje.
4. Bandiniai su GaAs nanovielutėmis emituoja THz spinduliuotę 2-3 kartus geriau nei tūrinis GaAs padėklas dėl padidėjusios šviesos sugerties, skatinamos paviršinių optinių plazmonų rezonansų nanovielutėse.
5. THz emisijos efektyvumas iš Cu-In chalkogenidų sluoksnių stipriai priklauso nuo sluoksnių stechiometrijos bei viršutinio skaidraus kontakto parametrų, todėl šis reiškinys gali būti naudojamas saulės elementų, pagamintų šių sluoksnių pagrindu, vidinių elektrinių laukų tyrimui.

### **Disertacijos sudėtis**

Disertacija parašyta anglų kalba. Ji susideda iš keturių skyrių, kurie padalinti į mažesnius poskyrius. Po kiekvieno skyriaus seka rezultatus apibendrinančios išvados. Pirmame skyriuje pristatomi darbo tikslai ir uždaviniai, darbo naujumas ir svarba, autoriaus įnašas bei ginamieji teiginiai. Antrajame skyriuje (Literatūros apžvalga) apžvelgiami THz impulsų generavimo bei detektavimo metodai bei jų panaudojimas tiriant puslaidininkius. Skyriaus pabaigoje aprašomos darbe naudotos eksperimentinės metodikos. Trečias ir ketvirtas skyriai skirti tyrimų rezultatų pateikimui ir analizei. Trečiajame skyriuje aprašyti GaAsBi bandinių tyrimo rezultatai, o ketvirtajame – GaAs nanovielučių, CIS ir CIGS bandinių tyrimo rezultatai.

Disertacijos pabaigoje suformuluoti pagrindiniai rezultatai ir išvados bei pateikiamas šaltinių sąrašas.

## **II. Disertacijos aprašymas**

### **1. Įvadas**

Ši skyrių sudaro įvadas, motyvacija, darbo tikslas ir uždaviniai, darbo naujumas ir svarba, ginamieji teiginiai, autoriaus įnašas bei mokslinių publikacijų ir pranešimų konferencijose sąrašai.

### **2. Terahercų spinduliuotės impulsai (literatūros apžvalga)**

Skyrių sudaro trys poskyriai. Pirmajame poskyryje apžvelgiami terahercinių impulsų generavimo metodai panaudojant fotolaidžias antenas bei paviršinius emiterius. Aprašomi jų veikimo principai bei fizikiniai mechanizmai. Toliau seka terahercinių impulsų panaudojimo puslaidininkių tyrimui aprašymas. Apžvelgiamos terahercų laikinės spektroskopijos metodikos (THz-TDS) galimybės ir panaudojimas, žadinimo – zondavimo metodų panaudojimas nepusiausvirųjų krūvininkų dinamikos bei sklaidos reiškinų tyrimui, terahercinių impulsų emisijos nuo puslaidininkio paviršiaus panaudojimas, tiriant paviršinius laukus puslaidininkiuose bei nustatant šalutinių slėnių padėtis. Skyriaus pabaigoje pateikiamas darbe naudotų eksperimentinių stendų - THz-TDS ir THz paviršinės emisijos, optinio žadinimo – THz zondavimo, optinio žadinimo – optinio zondavimo - aprašymas.

### **3. GaAsBi savybių tyrimas**

#### **3.1. Atkaitinimo įtaką GaAsBi sluoksnių savybėms**

GaAsBi medžiaga yra patraukli savo unikaliomis savybėmis. Jos draudžiamųjų energijų tarpą galima keisti įvedant auginimo metu į GaAs gardelę nedidelį Bi atomų kiekį. Draudžiamųjų energijų tarpas mažėja ~90 meV per 1% Bi. Šis medžiagos parametras ir jos lūžio rodiklis priklauso nuo aplinkos temperatūros silpniau nei kituose AIIIBV grupės puslaidininkiuose. Tai leidžia šią medžiagą panaudoti įvairių optinių prietaisų, veikiančių artimojo IR bangų ruože, gamyboje. Dažniausiai GaAsBi epitaksiniai sluoksniai pasižymi trumpomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis, o tai labai svarbu gaminant THz komponentus.

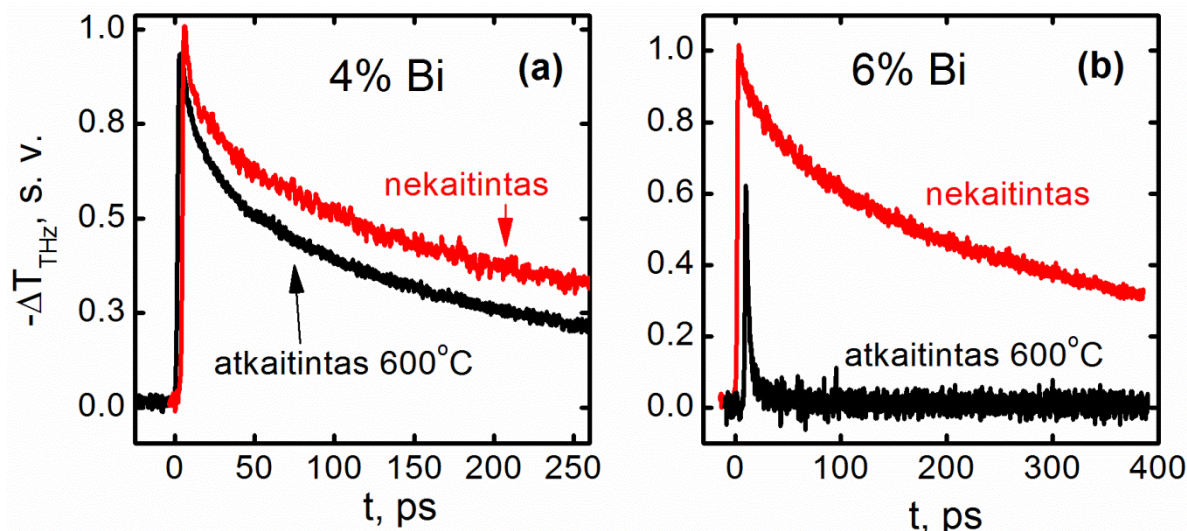
Bandinių atkaitinimas yra svarbus technologinis procesas, kuris naudojamas defektų tankio sumažinimui ir medžiagos kristalinės struktūros pagerinimui. GaAsBi atveju šio proceso įtaka nėra gerai ištirta ir nevienareikšmiškai diskutuojama mokslinėje spaudoje.

### **Bandiniai**

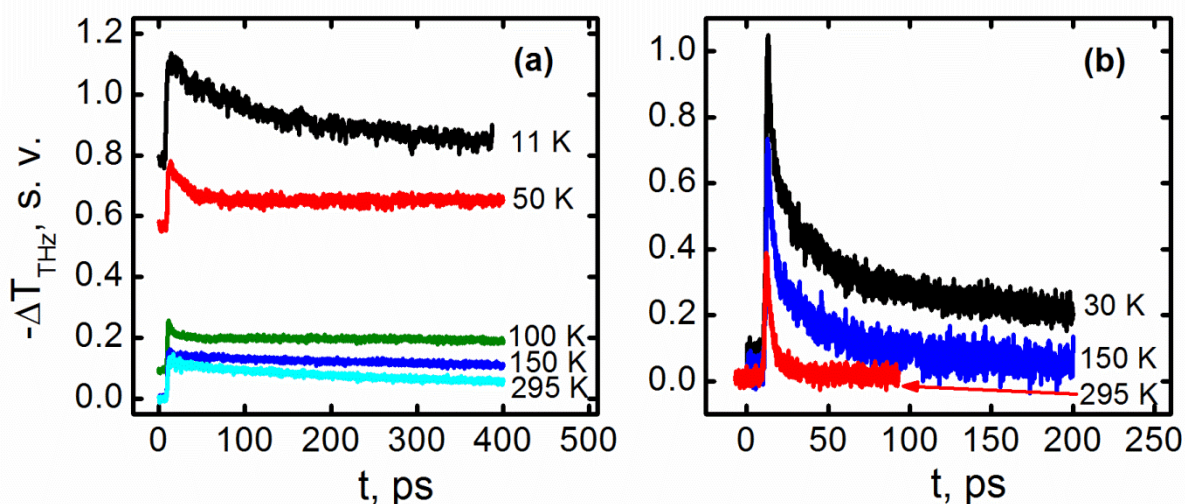
Šiame disertacijos poskyryje tirtus GaAsBi bandinius užaugino dr. Klemensas Bertulis (OPEL). Bandiniai buvo auginami molekulinio pluoštelio epitaksijos (MPE) būdą ant pusiauizoliuojančių GaAs (100) padėklų 330 °C temperatūroje. Tai buvo žymiai žemesnė nei įprasta GaAs auginimo temperatūra (600 °C). Bandinių storis buvo ~1,5 μm. Draustinių energijų tarpas buvo nustatomas iš optinės sugerties spektro matavimų ir kito nuo 1,05 eV iki 1,15 eV, kas atitiko Bi atomų kiekį nuo 4% iki 6%. Po auginimo GaAsBi bandiniai buvo 30 s atkaitinami temperatūrose nuo 550 °C iki 700 °C azoto atmosferoje.

### **Matavimų rezultatai**

Bandiniai buvo tirti naudojant optinio žadinimo – terahercų zondavimo metodiką. Optinio žadinimo – terahercų zondavimo matavimų metu femtosekundinio lazerio spindulys padalinamas į tris spindulius. Vienas spindulys nekreipiamas į THz emiterį, kitas - į THz detektorį, trečias - į bandinį. Optinis impulsas bandinyje sukuria krūvininkus, kurie sugeria THz spinduliuotę. Vėlinant optinį spindulį THz spindulio atžvilgiu matuojame THz spinduliuotės sugerties pokytį. Iš šių matavimų buvo nustatomos nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmės. Matavimai žemose temperatūrose buvo atliekami patalpinus bandinius į uždaro ciklo He kriostatą. Matavimų rezultatai pavaizduoti Pav. 1 ir Pav. 2.



Pav. 1. Užaugintų ir atkaitintų 600 °C temperatūroje GaAsBi bandinių su 4% (a) ir 6% Bi atomų (b) krūvininkų dinamikos.



Pav. 2. Neatkaitintų (a) ir atkaitintų 650 °C (b) GaAsBi su 6% Bi krūvininkų dinamikos temperatūrinės priklausomybės.

Pav. 1 pavaizduoti užaugintų ir atkaitintų 600 °C GaAsBi bandinių su 4% ir 6% Bi atomų kiekiu krūvininkų gyvavimo trukmių matavimų rezultatai esant kambario temperatūrai. Iš matavimų rezultatų matome, kad atkaitinimas turi dvejopą poveikį krūvininkų gyvavimo trukmei. Atkaitintų bandinių su 4% Bi krūvininkų gyvavimo trukmė beveik nepakito, tačiau bandinių su 6% Bi krūvininkų gyvavimo trukmės labai sutrumpėjo (iki kelių pikosekundžių).

Toks rezultatas buvo netikėtas ir prieštaravo žemoje temperatūroje augintų (ŽT) GaAs rezultatams (kadangi GaAsBi buvo laikoma gimininga ŽT GaAs medžiaga). Yra žinoma, kad atkaitinus ŽT GaAs krūvininkų gyvavimo trukmės pailgėja dėl defektų tankio sumažėjimo. Todėl tokią atkaitinimo įtaką GaAsBi bandinių krūvininkų gyvavimo trukmėms galima paaiškinti tuo, kad GaAsBi bandiniuose yra daug defektų dėl Bi atomų lygmenų [12,13,14]. Defektų tankis didėja atkaitinus bandinį. Tai gali lemti įtempių, sukeltų dėl GaAsBi ir GaAs padėklo gardelių nesutapimo, relaksacija ir dalies Bi atomų perėjimą iš kristalinės gardelės į įvairius Bi klasterius

Pav. 2 pavaizduoti atkaitintų ir neatkaitintų GaAsBi bandinių su 6% Bi atomų kiekiu žematemperatūriai matavimai. Atliekant šiuos matavimus bandiniuose su ilgomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis buvo pastebėtas krūvininkų kaupimosi reiškinys (Pav. 2a). Šis reiškinys išryškėja žemesnėse nei 150 K temperatūrose. Tai pasireiškia todėl, kad krūvininkų gyvavimo trukmė darosi palyginama arba ilgesnė už lazerio impulsų pasikartojamo periodą (13 ns). Kita vertus, tiriant bandinius su trumpomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis (atkaitinti GaAsBi bandiniai su 6% Bi atomų tankiu Pav. 2b) stebėtas krūvininkų kaupimosi reiškinys buvo žymiai silpnesnis ir pasireiškė tik esant 50 K temperatūrai, o krūvininkų gyvavimo trukmė išliko pakankamai trumpa palyginus su kitais bandiniais (Pav. 2a).

Krūvininkų kaupimosi reiškiniui paaiškinti buvo pasiūlytas dviejų defektinių lygmenų - giliųjų donorų ir sekliųjų akceptorinių - GaAsBi draudžiamųjų energijų tarpe modelis. Gilius donorinius defektus, kaip ir ŽT GaAs, gali sudaryti As pakaitiniai atomai (arsenas galio atomų mazguose;  $As_{Ga}$ ) [12]. Sekliųjų akceptorinių defektų lygmenis gali sudaryti Bi porų ar klasterių lygmenys [14].

Gilūs donoriniai defektų lygmenys yra atsakingi už abiejų tipų krūvininkų rekombinacijos reiškinius. Kambario temperatūroje šių defektų juosta yra beveik pilna. Seklūs akceptoriniai gaudo skylės, tačiau jie yra jonizuoti, ir krūvininkų generacijos – rekombinacijos balansui beveik nedaro įtakos.

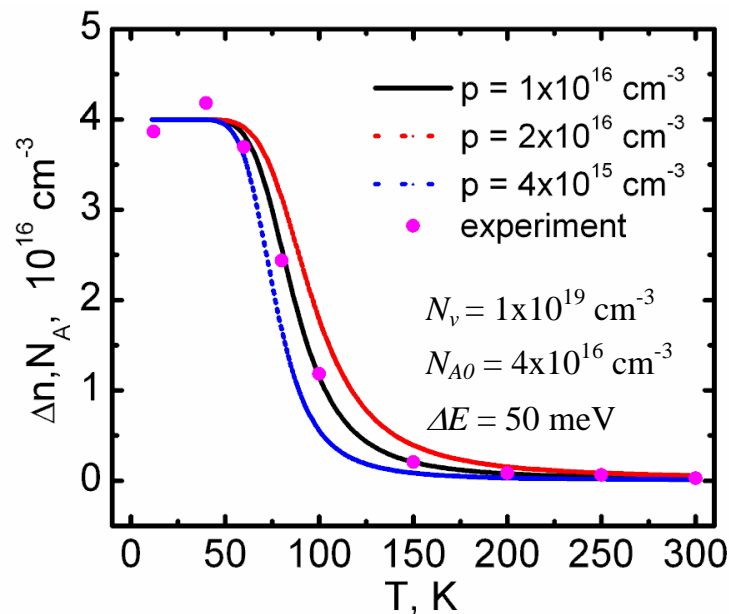
Situacija pasikeičia žemose temperatūrose, kai didelė dalis laisvų skylių yra pagaunama sekliųjų akceptorinių gaudyklėmis. Sumažėja laisvų skylių tankis  $p$  ir pasikeičia

krūvininkų generacijos - rekombinacijos balansas. Todėl skylės pradeda kauptis valentinėje juostoje, o elektronai laidumo juostoje. Tai vyksta tol, kol laisvųjų skylių koncentracija pasiekia kambario temperatūros vertę. Per tą laiką elektronų koncentracija  $n$  padidėja didžiu  $N_A$  kuri galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$N_A(T) = \frac{N_{A0} \frac{p}{N_v} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}{1 + \frac{p}{N_v} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (1)$$

kur  $N_A$  - gaudyklių su skylėmis tankis,  $N_{A0}$  - seklių gaudyklių tankis,  $N_v$  - efektinis būsenų tankis valentinėje juostoje,  $\Delta E$  - skylių gaudyklių aktyvacijos energija,  $k$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – temperatūra. Elektronų koncentracijos padidėjimą galima nustatyti iš optinio žadinimo – THz zondavimo eksperimento duomenų, kadangi THz spinduliuotės impulsų pralaidumo pokytis yra tiesiogiai proporcingas nepusiausvirujų elektronų koncentracijai bandinyje (elektronų judris yra daug didesnis nei skylių, todėl galima atmesti skylių daroma įtaką THz spinduliuotės impulsų pralaidumo pokyčiui).

Eksperimento ir skaičiavimų rezultatai yra pavaizduoti Pav. 3.



Pav. 3. Eksperimentiškai nustatomo elektronų tankio pokyčio  $\Delta n$  ir iš skaičiavimų nustatomo gaudyklių su skylėmis tankio  $N_A$  priklausomybės nuo temperatūros.

Iš eksperimentinių ir skaičiavimų rezultatų sutapatinimo galima nustatyti laisvų skylių, kurios buvo sukauptos kambario temperatūroje esant pastoviam sužaditimui, tankį  $p$  ir skylių gaudyklių aktyvacijos energija  $\Delta E$ .

### **Išvados**

- GaAsBi sluoksnių atkaitinimas temperatūrose iki 700 °C turi dvilypį poveikį elektronų gyvavimo trukmėms: bandiniuose su 4% Bi nepusiausvirujų krūvininkų gyvavimo trukmės beveik nepakito, o bandiniuose su 6% Bi ir daugiau sumažėjo iki 1 ps.
- Rekombinacijos centrų tankis GaAsBi bandiniuose didėja, didėjant Bi kiekiui, dėl didesnio nesutapimų su padėklo gardele. Atkaitinant bandinį aukštesnėse temperatūrose centrų tankis sparčiai didėja dėl įtempių sluoksnyje relaksacijos.

### **3.2. Netiesiniai reiškiniai GaAsBi sluoksniuose**

Šiame skyrelyje pristatomi GaAsBi netiesinių reiškinių tyrimo rezultatai. Šie reiškiniai GaAsBi medžiagoje yra mažai ištirti, o rezultatai yra labai naudingi gaminant optinius prietaisus iš GaAsBi.

Medžiagai sąveikaujant su intensyvia lazerine spinduliuote dažniausiai sukeliama įvairūs netiesiniai optiniai reiškiniai. Iš jų dažniausiai nagrinėjama yra netiesinė sugertis, nulemianti įvairių šiuolaikinių optinių prietaisų: lazerių [15], optinių perjungiklių ir ribotuvų [16], optinio ryšio signalų regeneratorių [17], veikimą. Netiesinė sugertis - yra medžiagos pralaidumo pokytis dėl didelio žadinančio optinio signalo intensyvumo. Kai žadinančio impulso intensyvumas didėja, medžiagos pralaidumas dėl daugiafotonės sugerties reiškinių gali sumažėti, arba gali padidėti dėl įsisotinančios sugerties.

Įsisotinanti sugertis yra pagrindinis puslaidininkinių įsisotinančio sugėriklio veidrodžių veiką užtikrinantis reiškinys.

Puslaidininkiniai įsisotinančio sugėriklio veidrodžiai (SESAM – Semiconductor Saturable Absorber Mirror) yra nepakeičiamas šiuolaikinių femtosekundinių lazerių komponentas. Dėl pasyvaus kokybės moduliacijos efekto jie naudojami trumpų optinių

impulsų generavimui. Puslaidininkiniai įsisotinančio sugėriklio veidrodžiai susideda iš plono puslaidininkinio įsisotinančio sugėriklio sluoksnio užauginto ant Brego veidrodžio. Tokio prietaiso veikimo principas remiasi optinio praskaidrėjimo dėl krūvininkų sugerties ploname puslaidininkiniame sluoksnyje reiškiniu. Optinio praskaidrėjimo atsistatymo trukmę, kurią lemia krūvininkų rekombinacijos sparta sugėrinčiajame sluoksnyje, apsprendžia šių prietaisų spartą. Daugeliui taikymų ji turėtų siekti pikosekundes.

GaAsBi epitaksiniai sluoksniai yra perspektyvi medžiaga įsisotinančio sugėriklio veidrodžiams gaminti. Todėl tokie tyrimai yra svarbūs ir naudingi.

### **Bandiniai**

Šiam tyrimui buvo naudojami GaAsBi epitaksiniai sluoksniai užauginti MPE būdu ant pusiau izoliuojančių GaAs (100) padėklų. Bandiniai buvo užauginti dr. Vaido Pačebuto ir dr. Renatos Butkutės (FTMC). Disertacijoje aprašyti bandinių su 4%, 6% ir 11% Bi atomų kiekiu tyrimo rezultatai. Jų parametrai pateikti Lentelė 1.

Lentelė 1. GaAsBi bandinių parametrai

Bandinys	Storis (μm)	Bi kiekis (%)	$E_g$ (eV)	Krūvininkų gyvavimo trukmė <sup>a</sup> (ps)	Krūvininkų gyvavimo trukmė <sup>b</sup> (ps)
B290	1,5	4,2	1,08	1,2	1,2
B285	1,5	6,6	0,97	1,4	1,8
B287	1,5	11	0,75	2,1	3,5

<sup>a</sup>iš optinio žadinimo – THz zondavimo eksperimento

<sup>b</sup>iš optinio žadinimo – optinio zondavimo eksperimento

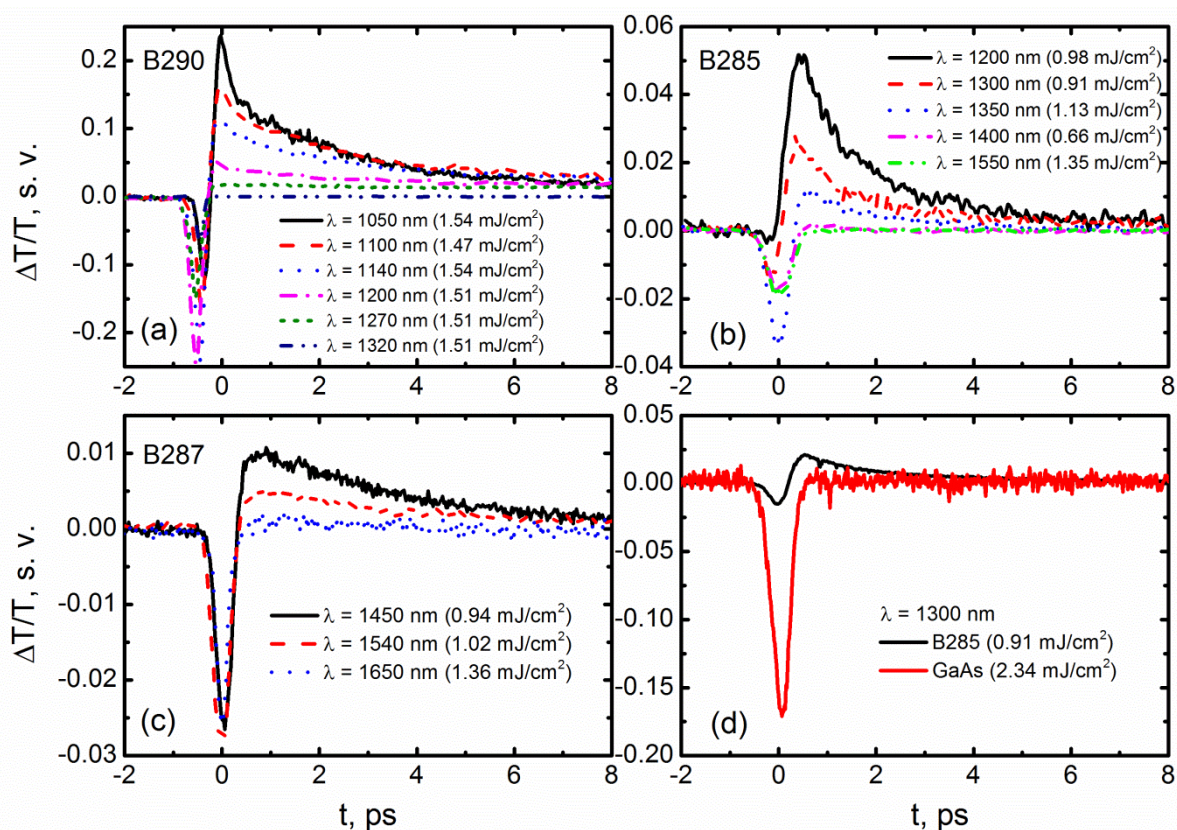
Matavimai buvo atliekami optinio žadinimo – optinio zondavimo metodu. Optinis parametrinis stiprintuvas *Orpheus* (Šviesos konversija) leido keisti lazerio bangos ilgį nuo 640 nm iki 2400 nm. Lazerio spindulis buvo padalinamas į du: žadinantį ir zonduojantį. Žadinimui ir zondavimui buvo naudojamas tas pats bangos ilgis. Spinduliai buvo fokusuojami bandinio paviršiuje. Žadinančio spindulio diametras buvo 0,13 mm, zonduojančio – 0,1 mm. Zonduojančio spindulio optinė galia buvo apie 100 kartų



mažesnė. Eksperimento metu buvo matuojamas santykinis zondojančio impulso pralaidumo pokytis, sąlygotas žadinančio impulso indukuotos sugerties.

### Matavimų rezultatai

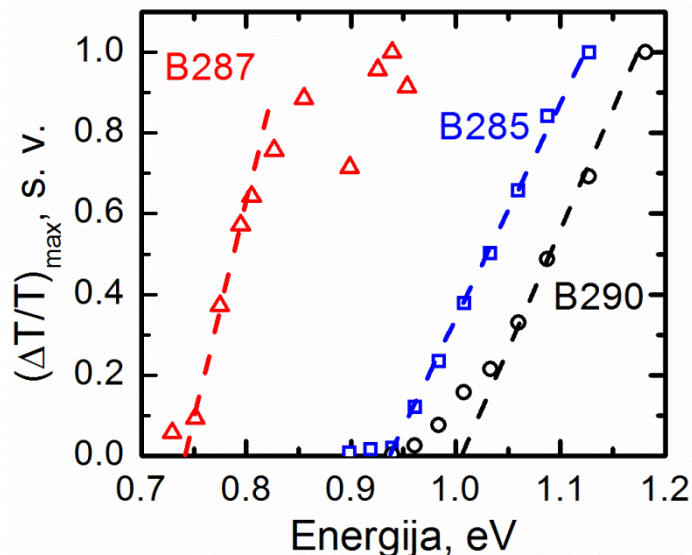
Pav. 4 pavaizduoti GaAsBi santykinio pralaidumo pokyčio matavimų rezultatai. Kaip matome visų bandinių kreivės yra panašios ir susideda iš siauro minimumo ir staigaus maksimumo su lėtu gesimu.



Pav. 4. GaAsBi bandinių santykinio pralaidumo pokyčio matavimų rezultatai.

Siauras minimumas buvo priskirtas dvifotonei sugerčiai GaAs padėkle. Staigiai kylantis maksimumas priskiriamas optinio praskaidrėjimo reiškiniui dėl Buršteino - Moso efekto GaAsBi sluoksniuose. Kaip matome iš matavimo rezultatų optinio praskaidrėjimo efektas stebimas plačiame bangų ilgių diapazone iki 1,6  $\mu\text{m}$  (Pav. 4c). Optinio žadinimo – optinio zondavimo metodas leidžia laike atskirti dvifotonę sugertį ir optinio praskaidrėjimo reiškinį. Praskaidrėjimo gesimo trukmę apsprendžia žadinančiu impulsu sugeneruotų krūvininkų gyvavimas laidumo juostoje. Šios trukmės palygintos

su krūvininkų gyvavimo trukmėmis, išmatuotomis panaudojant optinio žadinimo – THz zondavimo metodiką (Lentelė 1). Kaip matome iš Lentelė 1 krūvininkų gyvavimo trukmių vertės yra artimos, taigi optinio žadinimo – optinio zondavimo metodika leidžia iš optinio praskaidrėjimo gesimo nustatyti krūvininkų gyvavimo trukmes.



Pav. 5. GaAsBi santykinio pralaidumo padidėjimo priklausomybė nuo žadinančio lazeriokvanto energijos. Simboliai vaizduoja matavimų rezultatus.

Pav. 6. pavaizduota optinio praskaidrėjimo amplitudės priklausomybė nuo žadinančio lazerio kvanto energijos. Iš matavimų rezultatų matome, kad didinant žadinančio lazerio impulso energiją optinis praskaidrėjimas stebimas ties tam tikra žadinančio lazerio energija, atitinkančia bandinio draudžiamųjų energijų tarpą. Taigi iš tokių optinio praskaidrėjimo matavimų galima gana tiksliai nustatyti itin plonų GaAsBi sluoksnių su dideliu Bi atomų kiekiu draudžiamųjų energijų tarpą.

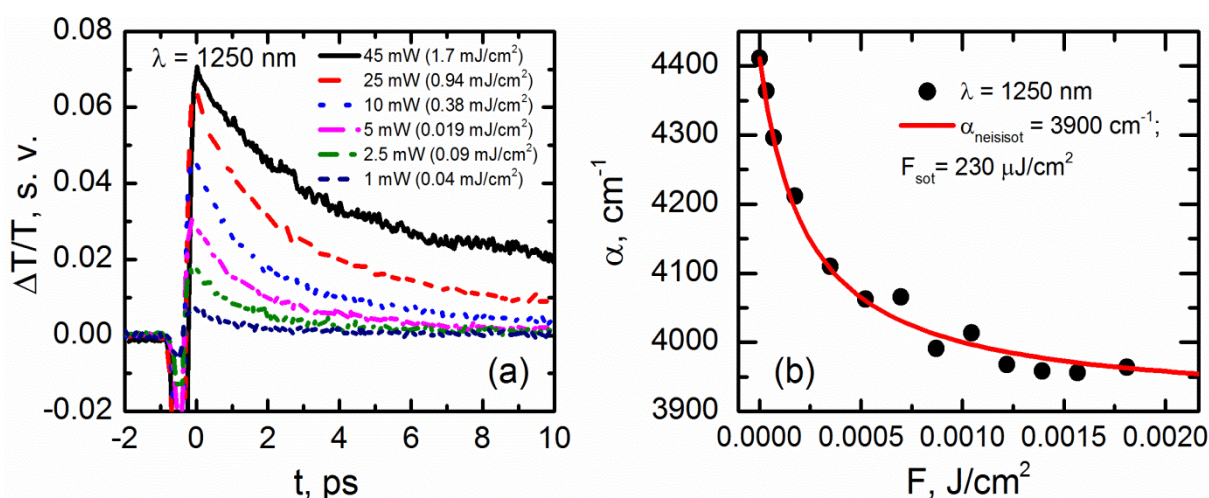
Iš Pav. 7. matyti, kad bandinio B287 draudžiamųjų energijų tarpas yra apie 0,74 eV, tai atitiktų 11% - 12% Bi. Ši vertė yra viena mažiausių, mokslinėje spaudoje užregistruotų GaAsBi draustinių energijų tarpo verčių.

Įsisotinančios sugerties dydžio tyrimui buvo pasirinktas B285 bandinys. Matavimų rezultatas pavaizduotas Pav. 8a. Jame pateikta bandinio santykinio pralaidumo pokyčio priklausomybė nuo žadinančio lazerio impulso optinės galios. Matavimas buvo atliekamas naudojant 1250 nm lazerio bangos ilgio spinduliuotę. Pav. 8b pavaizduotas sugerties koeficiento  $\alpha$  priklausomybė nuo žadinančio lazerio impulso energijos srauto

tankio. Skaičiavimai buvo atlikti panaudojant netiesinės sugerties puslaidininkyje formulę:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + F / F_{sot}} + \alpha_{neis isot}, \quad (2)$$

kur  $\alpha(I)$  – nuo šviesos intensyvumo priklausantis puslaidininkio sugerties koeficientas,  $\alpha_0$  – tiesinis įsisotinančios sugerties koeficientas,  $\alpha_{neis isot}$  - tiesinis neįsisotinančios sugerties koeficientas,  $F$  – žadinančio impulso energijos srauto tankis,  $F_{sot}$  – įsisotinimo srauto tankis.



Pav. 8. Įsisotinančios sugerties tyrimo rezultatai. (a) B285 bandinio santykinio pralaidumo pokyčio priklausomybė nuo žadinančio lazerio impulsų galingumo. (b) Sugerties koeficiento  $\alpha$ , apskaičiuoto naudojant (2) lygtį, sutapatinimas su eksperimento rezultatais (Pav. 8a)

Iš matavimų ir skaičiavimo rezultatų sutapatinimo (Pav. 8b) matome kad santykinio pralaidumo pokyčio amplitudė įsisotina esant  $F_{sot} = 230$  μJ/cm<sup>2</sup> o neįsisotinančios sugerties koeficientas  $\alpha_{neis isot} = 3900$  cm<sup>-1</sup>. Šie parametrai yra palyginami su literatūroje pateiktais įsisotinančių sugeriklių parametrais [18]. Tai rodo, kad GaAsBi sluoksniai yra tinkami panaudoti įsisotinančių sugeriklių veidrodžiams (SESAM).

Šių tyrimų rezultatai buvo užpatentuoti (Lietuvos Respublikos patentas Nr. 6045 „Puslaidininkinio įsisotinančio sugeriklio veidrodis“, kurio autoriai yra R. Adomavičius, R. Butkutė, A. Koroliov, A. Krotkus ir V. Pačebutas).

## **Išvados**

- Optinio praskaidrėjimo efektas GaAsBi bandiniuose buvo stebėtas plačiame bangų ilgių diapazone iki 1600 nm.
- Netiesinės sugerties matavimai, taikant optinio žadinimo – optinio zondavimo metodą, leidžia išmatuoti nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmes ir nustatyti puslaidininkio draudžiamųjų energijų tarpą.
- Pikosekundžių eilės nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmės ir soties tankių vertės yra palyginamos su geriausiaisiais puslaidininkiniais įsisotinanciais sugėrikliais ir leidžia laikyti GaAsBi perspektyvia medžiaga gaminant įsisotinantių sugėriklių veidrodžius veikiančius artimojoje ir vidurinėje IR srityse.

## **4. THz-TDS eksperimentai**

### **4.1. GaAs nanovielutės**

Bandiniai su nanodariniiais (nanovielutės ir nanostripeliai) yra daug žadančios medžiagos, tinkančios THz paviršiniams emiteriams, nes bandiniai su tokiomis struktūromis emituoja THz spinduliuotę geriau nei tūrinės medžiagos [19, 20,21]. Tačiau tokių tyrimų yra atlikta nedaug, o GaAs nanovielutės yra mažai ištirtos.

### **Bandiniai**

GaAs nanovielučių bandiniai buvo užauginti Lenkijoje prof. Janusz Sadowski (Institute of Physics, Polish Academy of Sciences) grupėje. Kadangi bandiniai buvo auginami MPE būdu ant GaAs (111) B padėklo, užaugusios nanovielutės buvo vertikalios orientacijos. Nanovielučių ilgis siekė 3  $\mu\text{m}$ , o diametras buvo apie 50 – 60 nm. Dalis GaAs nanovielučių buvo apaugintos MnAs arba GaMnAs kevalu (jo įtakos mūsų rezultatams netyrinėjome). Kadangi nanovielučių užuomazgoms susidaryti buvo naudojamas Au katalizatorius, tai visos vielutės turėjo aukso kepuraites.

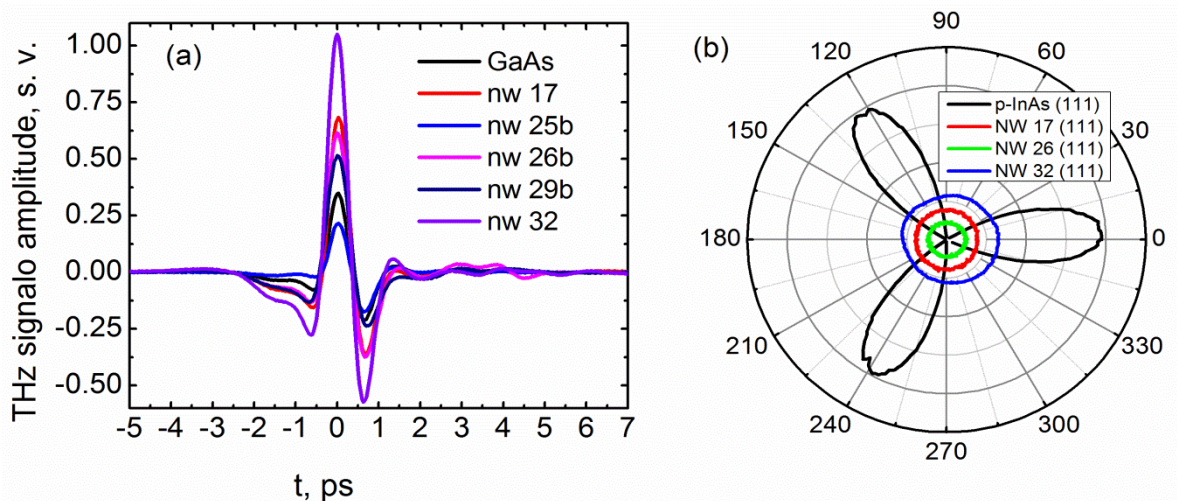
Bandiniai buvo tirti THz impulsų generacijos nuo puslaidininkio paviršiaus ir THz sužadavimo spektroskopijos metodikomis. THz impulsų generacijos nuo puslaidininkio

paviršiaus metodo esmė yra ta, kad, bandinį apšvietus femtosekundinio lazerio impulsais, emituojama THz spinduliuote registruojama THz detektoriumi su fotolaidžia ŽT GaAs antena. THz sužadavimo spektroskopijos metodika rėmėsi tuo, kad bandinio žadinimui naudojamas lazeris su keičiamu bangos ilgiu („Šviesos konversijos“ optinis parametrinis stiprintuvas *Orpheus*).

THz spinduliuotės emisija iš puslaidininkio paviršiaus lemia indukuotas dipolis, kuris susidaro dėl staigių fotosrovių ar netiesinės poliarizacijos pokyčių. Tačiau tik maža dalis THz spinduliuotės išeina į paviršių. Tūriniame puslaidininkyje dipolis yra orientuotas statmenai bandinio paviršiui, ir didesnė dalis THz spinduliuotės yra emituojama išilgai bandinio paviršiaus. Bandiniuose su nanovielutėmis, dipolis yra orientuojamas išilgai nanovielučių, ir THz spinduliuotė turi didesnę tikimybę išeiti į paviršių [21]. Ši idėja buvo mūsų tyrimo atraminis taškas.

### Matavimų rezultatai

Pradžioje buvo išmatuota THz emisija nuo bandinių su GaAs nanovielutėmis ir GaAs (100) padėklo. THz emisijos efektyvumo tarp GaAs ir bandinių su GaAs nanovielutėmis palyginimo rezultatai yra pavaizduoti Pav. 9a ir Lentelė 2.



Pav. 9. GaAs padėklo ir bandinių su GaAs nanovielutėmis THz emisijos amplitudžių palyginimas (a). THz emisijos priklausomybės nuo bandinio azimutinio kampo, išmatuotos bandiniuose su GaAs nanovielutėmis ir palygintos su p-InAs matavimais (b).

Lentelė 2. GaAs ir bandinių su GaAs nanovielutėmis THz emisijos efektyvumo palyginimas. THz signalo amplitudžių vertės paimtos iš matavimų rezultatų, pavaizduotų Pav. 9a, ir normuotos į GaAs signalo vertę.

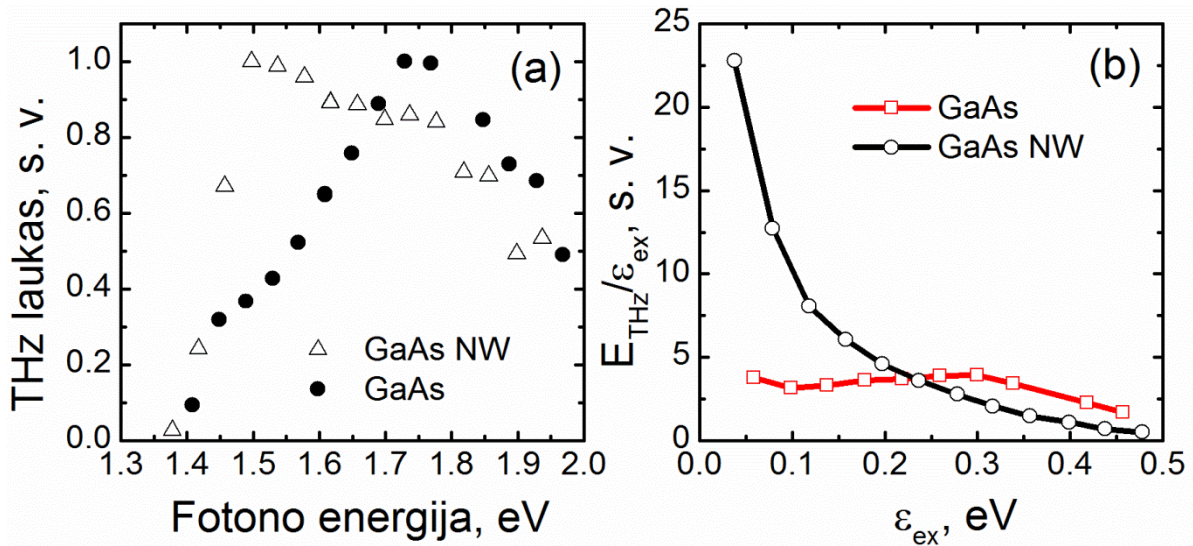
<b>GaAs</b>	<b>NW 17</b>	<b>NW 25b</b>	<b>NW 26b</b>	<b>NW 28b</b>	<b>NW 29b</b>	<b>NW 32</b>
1	1,96	0,62	1,76	1,03	1,47	3

Matavimų rezultatai parodė, kad GaAs nanovielutės emituoja THz spinduliuotę kelis kartus geriau, nei tūrinis GaAs padėklas. Pagal matavimų rezultatus, tolimesniems tyrimams buvo pasirinkti NW17, NW26 ir NW32 bandiniai.

Kitas žingsnis buvo išsiaiškinti, kas lemia THz emisijos efektyvumo padidėjimą. Tam tikslui buvo atliktas THz emisijos priklausomybės nuo bandinio azimutinio kampo matavimas (Pav. 9b). Tai įprastas matavimas, kuris leidžia atskirti srovės ir netiesinės poliarizacijos pokyčių įtaką THz emisijai iš puslaidininkio paviršiaus. Kadangi jokių ypatingų priklausomybių nuo bandinio azimutinio kampo pokyčio pastebėta nebuvo (tam tikslui matavimų rezultatai buvo palyginami su p-InAs (111) orientacijos padėklu Pav. 9b), galima teigti, kad THz emisiją iš bandinių su GaAs nanovielutėmis lemia srovės efektai.

Srovės efektų atsiradimas greičiausiai yra dėl paviršinio lauko arba Foto-Demberio efekto, taip pat negalima atmesti lauko susidariusio dėl Šotki barjero GaAs nanovielutės ir aukso kepuraitės sandūroje.

Tam kad sužinotume kuris laukas įtakoja THz emisiją iš GaAs nanovielučių, buvo išmatuotas GaAs ir bandinių su GaAs nanovielutėmis THz sužadinimo spektras. Rezultatai pavaizduoti Pav. 10.



Pav. 10. GaAs padėklo ir bandinių su GaAs nanovielutėmis THz amplitudės priklausomybė nuo žadinančio lazerio impulso energijos (a). GaAs padėklo ir bandinių su GaAs nanovielutėmis THz amplitudės normuotos į elektronų perteklinę energiją  $\epsilon_{\text{ex}}$  priklausomybė nuo elektronų perteklinės energijos (b).  $\epsilon_{\text{ex}} = h\nu - E_g$ .

Kaip matoma iš Pav. 10a GaAs padėklo THz emisija staigiai išauga ties sugerties kraštu (1,4 eV), o po to monotoniškai auga ir pradeda mažėti kai elektronų perteklinė energija  $\epsilon_{\text{ex}}$  ( $\epsilon_{\text{ex}} = h\nu - E_g$ ) viršija 0,3 eV. GaAs nanovielučių atveju THz emisija taip pat staigiai išauga ties sugerties kraštu, tačiau tas augimas yra daug didesnis, vėliau THz emisijos amplitudė mažėja esant didesnėms sužadavimo energijoms. Atidėjus šiuos rezultatus nuo elektronų perteklinės energijos  $\epsilon_{\text{ex}}$ , kai y ašyje yra vaizduojama THz amplitudės ir  $\epsilon_{\text{ex}}$  santykis, stebimas akivaizdus skirtumas tarp GaAs padėklo ir GaAs nanovielučių. GaAs padėklo normuota THz emisijos amplitudė mažai priklauso nuo elektronų energijos, tuo tarpu GaAs nanovielučių normuota THz emisijos amplitudė stipriai išauga ilgesnių bangų srityje. Tai galima paaiškinti tuo, kad GaAs nanovielutėse padidėja žadinančios spinduliuotės sugertis dėl lokalizuoto paviršinio plazmono rezonanso. Panašaus pobūdžio rezonansai buvo stebėti Si nanovielutėse [22]. Galima teigti, kad GaAs nanovielutės veikia kaip optinės antenos, kurios sukonzentruoja šviesą savo viduje, todėl išauga optinė sugertis ir yra efektyviau generuojami THz impulsai.

## **Išvados:**

- Bandiniai su GaAs nanovielutėmis emituoja THz spinduliuotę 2 - 3 kartus geriau nei tūrinis GaAs padėklas.
- Didesnį bandinių su GaAs nanovielutėmis THz emisijos efektyvumą galima paaiškinti darant prielaidą, kad padidėja lazerio spinduliuotės sugertis dėl lokalizuotų paviršinių plazmonų rezonanso GaAs nanovielutėse.

## **4.2. Plonasluoksniai saulės elementai**

$\text{CuInS}_2$  (CIS) ir  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) - chalkogenidų junginiai yra naudojami plonasluoksnių saulės elementų šviesos sugėrikliuose. Šiandien didžiausias tokių saulės elementų šviesos vertimo elektra našumas siekia 10% [23] ir 20% [24] CIS ir CIGS sluoksniams, atitinkamai. Toks didelis našumas, maži gamybos kaštai ir galimybė gaminti didelio ploto saulės elementus leidžia šioms medžiagoms konkuruoti su Si plonasluoksnių saulės elementų technologijomis ir būti perspektyviomis medžiagomis naujos kartos saulės elementams.

II-III-VI<sub>2</sub> junginiai dėl stiprių vidinių laukų gali emituoti THz spinduliuotę juos veikiant femtosekundinio lazerio impulsais [25]. Šie laukai taip pat atskiria krūvininkus veikiant saulės elementui. Taigi, THz impulsų generavimą nuo puslaidininkių paviršių galima panaudoti saulės sugėriklių testavimui skirtinguose saulės elementų gamybos etapuose. Disertacijoje aprašyti tyrimo rezultatai buvo pirmas žingsnis sukūrent tokius testavimo metodus.

## **Bandiniai**

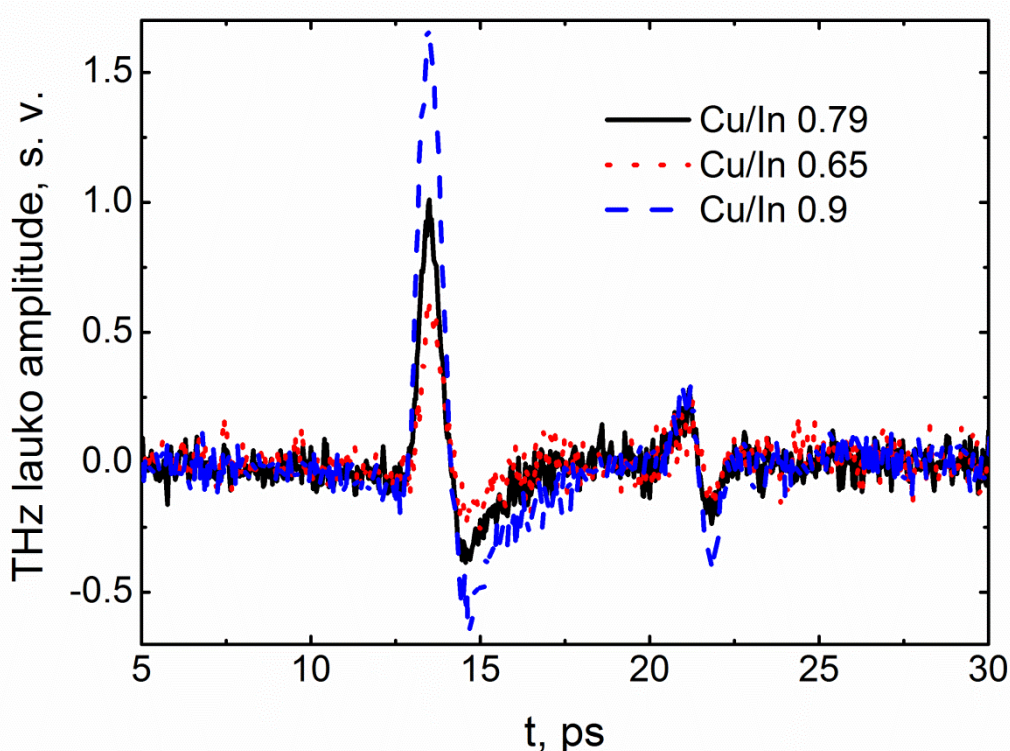
Įvairios sudėties  $\text{CuInS}_2$  ir  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  bandiniai buvo užauginti dr. Sauliaus Balakausko ir prof. Vinco Tamošiūno grupės (FTMC). Bandiniai buvo auginami magnetroninio dulkinimo būdu (Alcatel SCM 650) nusodinant reikiamas medžiagas ant molibdenu dengtų stiklo padėklų. Po auginimo dalis bandinių buvo atkaitinami aukštose temperatūrose.

Kaip ir GaAs nanovielutės CIS ir CIGS bandiniai buvo tirti panaudojant THz impulsų generaciją nuo puslaidininkio paviršiaus.



## CuInS<sub>2</sub> bandinių tyrimo rezultatai

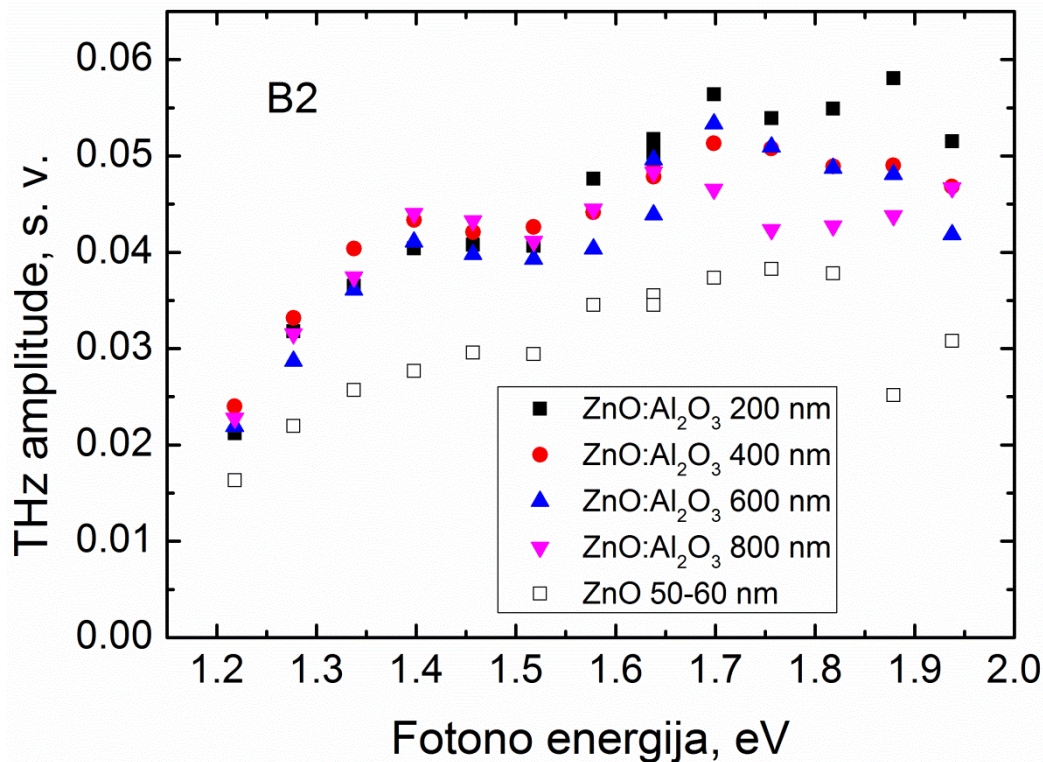
Disertacijoje aprašyti CuInS<sub>2</sub> THz spinduliuotės emisijos priklausomybės nuo Cu/In santykio rezultatai pavaizduoti Pav. 11. Kaip matome iš matavimų rezultatų THz emisija priklauso nuo bandinio sudėties ir yra didžiausia tada, kai Cu/In santykis artėja prie 0,9. Tokių tyrimų yra atlikta nedaug. Dauguma literatūroje aprašytų tyrimų teigia kad Cu/In santykis turi būti lygus 1 [26]. Tačiau Cu/In ~0,9 buvo gautas ir tiriant CuInSe<sub>2</sub> bandinius [25]. Taigi, tai tik patvirtina, kad THz emisijos iš puslaidininkio paviršiaus yra universalus būdas tirti II-III-VI<sub>2</sub> junginių pagrindu pagamintus šviesos sugėriklius.



Pav. 11. CuInS<sub>2</sub> bandinių THz spinduliuotės emisijos priklausomybės nuo Cu ir In santykio.

## Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bandinių tyrimo rezultatai

Šio tyrimo tikslas buvo ištirti skaidraus ZnO kontakto įtaka THz emisijai iš Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bandinio.



Pav. 12. Legiruoto ZnO įtaka THz emisijos efektyvumui esant skirtingiems žadinančio impulso energijoms.

Šio tyrimo metų bandinio struktūra buvo sudėtingesnė. THz emisija buvo matuojama po kiekvieno bandinį formuojančio technologinio žingsnio, o matavimų rezultatai buvo lyginami tarpusavyje.

41 CIGS bandinių masyvas buvo užaugintas ant 9 x 12 cm<sup>2</sup> stiklo plokštelės. Kiekvieno bandinio plotas buvo apie 1 cm<sup>2</sup>. Dėl didelių matmenų pasireiškė CIGS bandinių nevienalytiškumas. Tai buvo galima įvertinti tiek vizualios patikros metu, tiek ir iš THz emisijos matavimų rezultatų. Beveik visi bandiniai emitavo skirtingų amplitudžių THz spinduliuotę. Vidutinė THz spinduliuotės amplitudės vertė siekė apie 70 pA. Vėliau ant CIGS bandinių buvo užgarintas dengiamasis kontaktinis 50 nm nelegiruoto ZnO sluoksnis. Vėl sekė kiekvieno masyvo bandinio THz emisijos efektyvumo matavimas.

Buvo pastebėta, kad nelegiruotas ZnO sluoksnis sumažino CIGS bandinių THz emisijos amplitudę, tačiau signalų amplitudės pasiskirstymas tapo tolygesnis. Vidutinė vertė nukrito iki 50 pA.

Po to buvo garinami 4 po 200 nm aliuminio oksidu legiruoto ZnO sluoksniai. Aliuminio oksidu legiruotas ZnO ( $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ ) yra n-tipo medžiaga naudojama saulės elementuose kaip skaidrus elektrinis kontaktas. Šio eksperimento metu buvo pasirinktas vienas CIGS bandinių masyvo elementas - B2, kadangi jo THz emisijos amplitudė mažiausiai buvo paveikta po nelegiruoto ZnO sluoksnio užgarinimo. Legiruoto ZnO įtakos CIGS bandinių THz emisijos efektyvumui tyrimo atveju buvo matuojama THz emisijos priklausomybė nuo žadinančio lazerio kvanto energijos (Pav. 12). Iš matavimų rezultatų matyti, kad pirmas 200 nm legiruotas ZnO sluoksnis pagerina THz emisijos efektyvumą. Tolimesnis  $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$  sluoksnio storio didinimas daro nežymią įtaką THz emisijos efektyvumui. Iš Pav. 12 taip pat matome, kad THz emisija atsiranda ties 1,2 eV žadinančio lazerio kvanto energija. Ši energija atitinka numatomą tokios sudėties  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  draudžiamųjų energijų tarpo vertę.

THz emisijos padidėjimą užgarinus 200 nm storio  $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$  sluoksnį, galima paaiškinti tuo, kad heterosandūroje tarp p-tipo CIGS ir n-tipo  $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$  sluoksnių susidaro stiprus elektrinis laukas. Dėl ZnO legiravimo nuskurdintoji sritis plečiasi į žemesnius sluoksnius, tai parodo, kad 200 nm sluoksnio storio užtenka ekranuoti kitus elektrinius laukus.

## **Išvados**

- THz emisijos efektyvumas labai priklauso nuo CIS bandinių stochiometrijos ir pasiekia didžiausią vertę esant  $\text{Cu/In} \sim 0,9$ .
- THz emisijos amplitudė sumažėja užgarinus nelegiruotą ZnO sluoksnį ir padidėjo užgarinus n-tipo  $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$  dėl susidariusio lauko heterosandūroje.

## Literatūra

- [1]. D. H. Auston, K. P. Cheung and P. R. Smith, "Picosecond photoconducting Hertzian dipoles", *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
- [2]. Ch. Fattinger and D. Grischkowsky, „Terahertz beams“, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 490 (1989).
- [3]. M. van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, „High-brightness terahertz beams characterized with an ultrafast detector“, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 337 (1989).
- [4]. M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology", *Nature Photonics* **1**, 97 (2007).
- [5]. C. Schmuttenmaer, "Exploring Dynamics in the Far-Infrared with Terahertz Spectroscopy", *Chem. Rev.* **104** (4), 1759 (2004).
- [6]. M. C. Kemp, "Explosives Detection by Terahertz Spectroscopy—A Bridge Too Far?", *Terahertz Science and Technology* **1** (1), 282 (2011).
- [7]. D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger, "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors", *JOSA B* **7** (10), 2006 (1990).
- [8]. M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, “ Subpicosecond carrier dynamics in low-temperature grown GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy“, *J. Appl. Phys.* **90**, 5915 (2001).
- [9]. A. Arlauskas and A. Krotkus, "THz excitation spectra of AIII BV semiconductors", *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 115015 (2012).
- [10]. V. Pačebutas, A. Bičiūnas, S. Balakauskas, A. Krotkus, G. Andriukaitis, D. Lorenc, A. Pugžlys and A. Baltuška, "Terahertz time-domain-spectroscopy system based on femtosecond Yb: fiber laser and GaBiAs photoconducting components", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 031111 (2010).
- [11]. A. Arlauskas, P. Svidovsky, K. Bertulis, R. Adomavičius, A. Krotkus, "GaAsBi Photoconductive Terahertz Detector Sensitivity at Long Excitation Wavelengths", *Appl. Phys. Express* **5**, 022601 (2012).

- [12]. V. Pačebutas, K. Bertulis, A. Bičiūnas and A. Krotkus, "Low-temperature MBE-grown GaBiAs layers for terahertz optoelectronic applications", *Phys. Status Solidi C* **6**, 2649 (2009).
- [13]. D. Dagnelund, J. Puustinen, M. Guina, W. M. Chen and I. A. Buyanova, "Identification of an isolated arsenic antisite defect in GaAsBi", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 052110 (2014).
- [14]. S. Yoon, M. J. Seong, B. Fluegel, A. Mascarenhas, S. Tixier and T. Tiedje, "Photogenerated plasmons in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082101 (2007).
- [15]. U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kärtner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Hönniger, N. Matuschek and J. Aus der Au, "Semiconductor Saturable Absorber Mirrors (SESAM's) for Femtosecond to Nanosecond Pulse Generation in Solid-State Lasers", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2**, 435 (1996).
- [16]. G. S. Maciel, N. Rakov, C. B. de Araujo, A. A. Lipovskii and D. K. Tagantsev, "Optical limiting behavior of a glass-ceramic containing sodium niobate crystallites ", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 584 (2001).
- [17]. J. Mangeney, S. Barré, J.-L. Oudar and O. Leclerc, "System application of 1.5  $\mu\text{m}$  ultrafast saturable absorber in 10 Gbit/s long-haul transmission", *Electron. Lett.* **36**, 1725 (2000).
- [18]. V. Pačebutas, G. Aleksejenko, A. Krotkus, J. W. Ager III, W. Walukiewicz, H. Lu and W. J. Schaff, "Optical bleaching effect in InN epitaxial layers", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 191109 (2006).
- [19]. H. Ahn, Y. P. Ku, Y. C. Wang, C. H. Chuang, S. Gwo and C. L. Pan, "Terahertz emission from vertically aligned InN nanorod arrays", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 132108 (2007).
- [20]. G. B. Jung, Y. J. Cho, Y. Myung, H. S. Kim, Y. S. Seo, J. Park and C. Kang, "Geometry-dependent terahertz emission of silicon nanowires", *Optics Express* **18**, 16353 (2010).

- [21]. D. V. Seletskiy, M. P. Hasselbeck, J. G. Cederberg, A. Katzenmeyer, M. E. Toimil-Molares, F. Leonard, A. A. Talin and M. Sheik-Bahae, "Efficient terahertz emission from InAs nanowires", *Phys. Rev. B* **84**, 115421 (2011).
- [22]. L. -W. Chou, N. Shin, S. V. Sivaram, M. A. Filler, "Tunable Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonances in Silicon Nanowires", *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16155 (2012).
- [23]. R. Klenk, J. Klaer, Ch. Koble, R. Mainz, S. Merdes, H. Rodriguez-Alvarez, R. Scheer and H. W. Schock, "Development of CuInS<sub>2</sub>-based solar cells and modules", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **95**, 1441 (2011).
- [24]. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 894 (2011).
- [25]. R. Adomavičius, A. Krotkus, J. Kois, S. Bereznev and E. Mellikov, "Terahertz radiation from nonstoichiometric CuInSe<sub>2</sub> films excited by femtosecond laser pulses", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 191104 (2005).
- [26]. M. Kauk, M. Altosaar, J. Raudoja, A. Jagomägi, M. Danilson and T. Varema, "The performance of CuInSe<sub>2</sub> monograin layer solar cells with variable indium content", *Thin Solid Films* **515**, 5880 (2007).

### III. Disertacijos darbo rezultatų viešinimas

Šiame skyriuje chronologine tvarka pateikiami mokslinių publikacijų ir pranešimų mokslinėse konferencijose sąrašai.

#### Mokslinės publikacijos

Pagrindiniai disertacijoje aprašyti rezultatai buvo paskelbti penkiuose straipsniuose recenzuojamose mokslo žurnaluose ir viename Lietuvos Respublikos patente.

- [P1] B. Čechavičius, R. Adomavičius, **A. Koroliov** and A. Krotkus: Thermal annealing effect on photoexcited carrier dynamix in GaBi<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>, Semicond. Sci. Technol. **26**, 085033 (2011).
- [P2] S. Balakauskas, **A. Koroliov**, S. Grebinskij, M. Senulis, K. Šliužienė, V. Lisauskas, S. Mickevičius, R.L. Johnson: The terahertz emission and photoelectron spectroscopy study of CuInS<sub>2</sub> thin films, Lith. J. Phys **52** (3), 214 (2012).
- [P3] R. Butkutė, V. Pačebutas, B. Čechavičius, R. Adomavičius, **A. Koroliov** and A. Krotkus: Thermal annealing effect on properties of GaBiAs, Phys. Stat. Sol. C. **9** (7), 1614 (2012).
- [P4] **A. Koroliov**, A. Arlauskas, S. Balakauskas, M. Šoliūnas, A. Maneikis, A. Krotkus, A. Šetkus and V. Tamošiūnas: Study of Terahertz Emission from Surfaces of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Layers, Acta Physica Polonica A **124** (5), 846 (2013).
- [P5] **A. Koroliov**, R. Adomavičius, R. Butkutė, V. Pačebutas and A. Krotkus: Optical absorption bleaching effect in GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> epitaxial layers, Opt. Quant. Electron. (2014). **(priimtas spausdinimui)**.
- [P6] LT Patentas Nr. 6045, R. Adomavičius, R. Butkutė, **A. Koroliov**, A. Krotkus, V. Pačebutas, pareiškėjas Fizinių ir Technologijos mokslų centras, „Puslaidininkinio įsisotinančio sugėriklio veidrodis“, išduotas 2014 06 25, paraiška patentui Nr. 2013 103, padavimo data 2013 09 26, Lietuvos Respublikos Valstybiniame patentų biure.

## Konferencijos

Disertacijoje aprašyti rezultatai taip pat buvo pristatyti mokslinėse konferencijose:

- [K1] R. Butkutė, V. Pačebutas, A. Krotkus, B. Čechavičius, R. Adomavičius and **A. Koroliov**: Thermal annealing effect on properties of GaBiAs, SIMC-XVI, 16th Semiconducting and Insulating Materials Conf., 19–23 June 2011, Stockholm, Sweden.
- [K2] **A. Koroliov**, R. Adomavičius, B. Čechavičius, A. Krotkus: Thermal annealing effect on photoexcited carrier relaxation in GaBi<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>, 13th Int. Conf.-School "Advanced Materials and Technologies", 27 – 31 August 2011, Palanga, Lithuania.
- [K3] S. Balakauskas, **A. Koroliov**, S. Grebinskij, K. Šliužienė, V. Lisauskas, S. Mickevičius: CIS and CZTS-based thin films for photovoltaic application, AOMD-7, Int. Conf. "Advanced Optical Materials and Devices", 28 – 31 August 2011, Vilnius, Lithuania.
- [K4] **A. Koroliov** , R. Adomavičius , A. Šiušys, J. Sadowski, A. Reszka and A. Krotkus: Enhanced Terahertz Emission from GaAs Nanowires, 41st „Jaszowiec“ 2012 International School and Conference on the Physics of Semiconductors Krynica-Zdroj, 8 – 15 June 2012, Krynica – Zdroj, Poland.
- [K5] **A. Koroliov**, R. Adomavičius , A. Šiušys, J. Sadowski, A. Reszka and A. Krotkus: Efficient terahertz emission from vertically aligned GaAs nanowires, 14th Int. Conf.-School "Advanced Materials and Technologies", 27 – 31 August, 2012, Palanga, Lithuania.
- [K6] A. Krotkus, V. Pačebutas, A. Bičiūnas, **A. Koroliov**, R. Adomavičius, R. Butkutė, A. Urbanovič, A. Arlauskas, B. Čechavičius: THz time-domain-spectroscopy systems based on photoconductive components made from GaAsBi, 1st Annual Conf. of COST Action MP1204 and Intern. Conf. on Semiconductor Mid-IR Materials and Optics SMMO2013, Febr. 27 – March 2, 2013, Warsaw, Poland.



- [K7] **A. Koroliov**, R. Adomavičius, A. Arlauskas, A. Šiušys, J. Sadowski, A. Reszka and A. Krotkus: Efficient terahertz emission from vertically aligned GaAs nanowires, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konf., skirta Vilniaus universiteto observatorijos 260 metų sukakčiai paminėti, Birželio 10 – 12, 2013, Vilnius, Lietuva.
- [K8] A. Arlauskas, **A. Koroliov**, A. Krotkus, S. Balakauskas, M. Šoliūnas, R. Suzanovičienė, A. Maneikis, A. Šetkus and V. Tamošiūnas: Terahercų dažnio spinduliuotės emisijos iš  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  sluoksnių, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konf., skirta Vilniaus universiteto observatorijos 260 metų sukakčiai paminėti, Birželio 10 – 12, 2013, Vilnius, Lietuva.
- [K9] **A. Koroliov**, R. Adomavičius and A. Krotkus: Characterization of GaAsBi layers by means of optical pump–probe technique, 42nd Intern. School & Conf. on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2013", June 22 – 27, 2013, Wisła, Poland.
- [K10] A. Arlauskas, **A. Koroliov**, A. Krotkus, S. Balakauskas, M. Šoliūnas, A. Maneikis, A. Šetkus, V. Tamošiūnas: Study of terahertz emission from surfaces of  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  layers, 42nd Intern. School & Conf. on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2013", June 22 – 27, 2013, Wisła, Poland.
- [K11] **A. Koroliov**, R. Adomavicius, A. Arlauskas, A. Šiušys, J. Sadowski, A. Reszka, A. Krotkus: Enhanced terahertz emission from GaAs and GaAs-MnAs nanowires, 38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), September 1 - 6, 2013, Mainz on the Rhine, Germany.

#### **Kiti mokslo darbai neįtraukti į disertaciją**

- [1] R. Juskenas, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, A. Selskiene, R. Giraitis, G. Niaura, R. Kondratas and **A. Koroliov**: High Quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Layer Formed Using Electrochemicaly Co-Deposited Cu-Zn-Sn Precursor, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 24 – 28 September, 2012, Frankfurt, Germany.

## Abstract

THz pulses can be useful for characterization of semiconductor materials and semiconductor devices. First researches started with developments of THz-TDS systems, it was used for measurements of FIR spectra of dielectric response of several semiconductor materials. New fields of application of THz pulses were opened with the development of optical pump – THz probe technique that was successfully used for studying carrier recombination and electron intervalley scattering times. Later-on THz-TDS was used for characterization of various narrow-gap semiconductor materials by measuring temperature dependences of characteristic times of electron momentum and energy relaxation as well as the plasma frequency in these crystals. This line of research has become even more active after the proposal of a novel experimental technique – THz excitation spectral measurements.

The goal of this dissertation work was to develop pulsed terahertz radiation techniques and to use them for a study of various properties of semiconductor materials and devices.

This work has been performed in a close cooperation with the technological groups of the Center providing for them necessary feed-back information. Three groups of materials were investigated. To the first group belong dilute bismide GaAsBi epitaxial layers grown on GaAs substrates. The second group was the copper-indium dichalcogenide layers. And third group was VLS-grown GaAs nanowire samples.

The measurements have led to an unexpected result related to electron lifetimes in thermally annealed dilute GaAsBi. In contrast with the majority other semiconductors, thermal annealing has resulted in the shortening of electron lifetime in GaAsBi to picosecond values, which is important achievement for the application of this material in THz range optoelectronic components.

Another important dilute bismide characteristic that was investigated in this dissertation for the first time was the nonlinear optical absorption and its saturation. It has been

demonstrated that in GaAsBi with larger than 10% Bi content absorption bleaching recovering on the picosecond time scale can be realized when the wavelengths of the optical signals are as long as 1600 nm. The results of these studies can be applied in the production of SESAM with bismide absorption layer.

In this work was also shown that samples with GaAs nanowires emit THz radiation several times better than in the bulk GaAs substrates due to enhanced light absorption because of localized surface plasmon resonances in GaAs nanowires.

And finally, it was demonstrated in this dissertation work that THz emission efficiency from thin copper-indium chalcogenide layers strongly depends on their stoichiometry and on the parameters of the top transparent contact layers, thus it can be used for the mapping of built-in electric fields in solar cells made from these layers.

## Informacija apie autorių

<b>Vardas Pavardė</b>	Anton Koroliov
<b>Gimimo data ir vieta</b>	1985 m. gegužės 13 d., Vilnius, Lietuva
<b>Adresas</b>	Gabijos g. 19-41, Vilnius, Lietuva
<b>El. paštas</b>	Anton.koroliov@ftmc.lt
<b>Išsilavinimas</b>	2003 m. Vilniaus Aleksandro Puškino vidurinė mokykla (60-oji vidurinė mokykla) 2003-2007 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas įgytas bakalauro laipsnis 2007-2009 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas įgytas magistro laipsnis 2009-2013 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, Puslaidininkių fizikos institutas, doktorantūros studijos
<b>Darbo patirtis</b>	2007-2009 m. Vilniaus universitetas, Medžiagotyros ir taikomųjų mokslų institutas; inžinierius 2010-2013 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, Puslaidininkių fizikos institutas; inžinierius Nuo 2013 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, jaunesnysis mokslo darbuotojas
<b>Veikla projektuose</b>	2007 m. Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo projektas „Spalvų skyros didinimas naudojant daugiaspalvius apšvietimo šaltinius“. Sutarties NR.: G-65/07 2012.09 - 2013.12 m. ES Projektas „Medžiagos ir technologijos fotoelektriniams elementams ir jutikliams“. (projekto kodas VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-009).
<b>Specializacija</b>	Terahercinių impulsų generavimas ir detektavimas bei jų panaudojimas tiriant puslaidininkinės medžiagas
<b>Publikacijos</b>	5 straipsniai, 1 LT patentas, 17 pranešimų konferencijose