Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas Puslaidininkių fizikos katedra

Vilius Vertelis

## Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (B=Si, Sn, Ge; x=0.1, 0.2-0.25) LYDINIŲ FOTOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistro studijų baigiamasis darbas

Medžiagotyros ir puslaidininkių fizikos studijų programa

Studentas Darbo vadovas Recenzentas Katedros vedėjas Vilius Vertelis prof. habil. dr. Vaidotas Kažukauskas dr. Algirdas Mekys prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

# TURINYS

Į	VADA	S	3
1	TE	ORIJA	5
	1.1	Šiluminė krūvininkų generacija	5
	1.2	Krūvininkų rekombinacija	6
	1.3	Fotolaidumas	9
	1.4	Šiluma skatinamosios srovės	13
	1.5	Erdvinio krūvio ribotos srovės	15
2	EK	SPERIMENTO ĮRANGA, MATAVIMO SCHEMA IR BANDINIAI	18
3	EK	SPERIMENTO REZULTATAI	20
	3.1	Voltamperinės charakteristikos	20
	3.2	Fotolaidumas	30
	3.3	Fotosrovės relaksacijos kinetikos	38
	3.4	Šiluma skatinamosios srovės	47
4	Pag	grindiniai rezultatai ir Išvados	52
S	UMM	ARY	53
S	ANTR	AUKA	53
L	ITERA	ATŪROS SĄRAŠAS	55
Р	RIED	AS	58

### ĮVADAS

Sparčiai besivystant kietojo kūno elektronikai ir medžiagų mokslui, ieškoma vis naujų medžiagų, pasižyminčių savybėmis, reikalingomis specifiniams taikymams. TlInSe<sub>2</sub> yra įdomi medžiaga, kurią, ištobulinus gamybos technologiją, būtų galima naudoti neutronų ir gama spinduliuotės detektorių [1–3] gamyboje.

Rentgeno, gama ir neutronų spinduliuočių detektoriai yra svarbus irankis medicinoje, spektroskopijoje, nacionaliniam saugumui keletoje specifinių užtikrinti ir dar sričių. Populiariausia ir geriausiai ištirta darbinė medžiaga, gaminant kambario temperatūroje veikiančius detektorius, dabar yra CdZnTe (CZT). Nepaisant ilgo šios medžiagos naudojimo, detektorių klasės



1pav. TlInSe<sub>2</sub> gardelė žiūrint iš [001] kristalografinės plokštumos.

CZT gamyba vis dar sudėtinga ir brangi, nes reikalauja didelio grynumo kristalų. Neseniai imta domėtis trinariais ir keturnariais talio chalkogenais, kaip galima pakaita dabar plačiai naudojamam CZT [1, 2, 4–8].

TlInSe<sub>2</sub> kristalinė gardelė pavaizduota 1 paveiksle [9]. Tai sluoksniuota medžiaga, sudaryta iš keturnarių grandinių. Grandinių tipo struktūra atsiranda dėl neekvivalenčių katijonų mazgų.[10] Užtušuoti plotai rodo skirtumą tarp In ir Tl mazgų. In yra tetraedriniame taške tuo tarpu Tl yra oktaedriniame. In ir Se sudaro stipriai kovalentinio ryšio siejamas grandines išilgai [001] ploštumos. Šios grandinės yra silpniau rišamos joninio ryšio, kuriamo oktoedriniose mazduose esančio Tl. Tai duoda natūralią kristalo skilimo plokštumą išilgai [110] ašies.

TlInSe<sub>2</sub> – puslaidininkinė medžiaga (draustinis energijų tarpas - 1,2eV), kurios kristalinė gardelė – tetragoninė, pasižyminti *p* tipo laidumu [6]. Kristalo tankis yra 7,2  $\frac{g}{cm^3}$  [2], o vidutinis atominis masės skaičius (Tl:81, In:49, Se:34) [3]. Dėka šios anizotropinės medžiagos savitumo, skeliant kristalą gaunamas tobulas paviršius, kas leidžia atsisakyti šlifavimo ir ėsdinimo procedūrų. Tai labai palengvina technologinę detektoriaus klasės medžiagos gamybą [4, 11].

 $SnSe_2$  – puslaidininkinė medžiaga (draustinis energijų tarpas 1,01eV).[12] Gardelė heksagoninė (CdI<sub>2</sub> tipo), charakterizuojama Sn-Se-Sn sluoksnių, sujungtų Van der Valso jėgos. Junginys pasižymi *n* tipo laidumu. Sluoksniniai puslaidininkiai yra pranašesni fotoelektrinių elementų gamybai, dėl savo cheminio stabilumo – jie mažai fotokoroduoja. Kristalo tankis -  $5,95\frac{g}{cm^3}$ , o vidutinis atominis masės skaičius (Sn:50, Se:34) [13]. Kristalai dažniausiai auginami Bridžmeno - Stokbargerio metodu.

SiSe<sub>2</sub> – netiesiatarpė puslaidininkinė medžiaga (draustinis juostų tarpas 1,73eV). Kristalinė gardelė tūryje centruota heksagoninė. Kristalo tankis - 3,63  $\frac{g}{cm^3}$  [14]. Kristalai dažniausiai auginami Bridžmeno- Stokbargerio metodu.

GeSe<sub>2</sub> yra puslaidininkis su draustiniu juostų tarpu lygiu 2,49eV (kambario temperatūroje) [15]. Gardelė – monoklininė, tankis 4,85 $\frac{g}{cm^3}$  [16].

Kvazibinarinių chalkogenidų sistemų TlC<sup>III</sup>X<sub>2</sub>-D<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> ( kur C<sup>III</sup> = Ga, In; X<sub>2</sub> = S, Se, Te;  $D^{IV} = Ge$ , Sn) tyrimai parodė, jog dažniausiai susidaro TlC<sup>III</sup>D<sup>IV</sup>X<sub>4</sub> junginiai [17]. Šių junginių kristalinės struktūros anizotropinės, ir dažnu atveju turi geresnes savybes. Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (čia B = Si, Se, Ge, Pb) yra šio tipo junginių grupė, kur IVA elementai keičia Tl in In jų mazguose.[18] Šie junginiai gaunami, naudojant Bridžmeno-Stokbargerio metodą [11], sulydant norimu santykiu TlInSe<sub>2</sub> su BSe<sub>2</sub>.

TlInBSn<sub>2</sub> kristalai galimai yra nauja medžiagų grupė su keičiamu draustinių energijų tarpu, tinkami darbui artimojoje infraraudonojoje srityje [19, 20]. Tai fotojautrių medžiagų grupė kur, keičiant BSn<sub>2</sub> molinę koncentraciją, keičiamas draustinių juostų tarpas. TlInSn<sub>2</sub> draustinių juostų tarpas artimas optinio ryšio langams, todėl, paderinus šių kristalų sudėtį, galima gauti naują medžiagų klasę optiniam ryšiui.

Norint gaminti puslaidininkinius prietaisus iš naujų medžiagų, visų pirma reikia suprasti ir valdyti krūvio pagavimą ir pernašą puslaidininkiuose, o tam reikia ištirti jo juostinę struktūrą, jame esančius defektinius lygmenis ir jų įtaką krūvininkų pernašai. Energijos lygmenų tyrimai atliekami pasitelkiant optinius reiškinius puslaidininkiuose. Šiame darbe energijos lygmenų tyrimams naudotas fotolaidumo reiškinys. Apšvietus bandinį tam tikro bangos ilgio šviesa, vyksta elektronų šuoliai tarp defektinių lygmenų ir laidumo arba valentinės juostos arba tarp valentinės ir laidumo juostų, pakinta krūvininkų tankis, o kartu ir laidumas, taigi, ir pakinta srovė tekanti per bandinį. Taip pat svarbu ištirti prilipimo lygmenis. Tam naudojama šiluma stimuliuotųjų srovių spektroskopija, kuri tiria krūvininkų terminį išlaisvinimą lokalizuotų būsenų esančių draustiniame energijų tarpe.

Šio darbo tikslas yra išmatuoti  $Tl_{1-x}In_{1-x}B_xSe_2$  (B=Si, Sn, Ge; x=0.1, 0.2-0.25) voltamperines charakteristikas, bandinių šiluma stimuliuotas sroves, fotolaidumo spektrus įvairiose temperatūrose bei fotolaidumo relaksacijos kinetikas. Rezultatus palyginti ir iš šių duomenų nustatyti draustinių energijų tarpus ir bandiniuose esančius defektus.

### **1 TEORIJA**

### 1.1 Šiluminė krūvininkų generacija

Vidutinį elektronų skaičių tam tikroje energetinėje būsenoje aprašo Fermio-Dirako pasiskirstymo funkcija:

$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - F}{kT}}},\tag{1.1.1}$$

 $\varepsilon$  – elektrono energija, F – elektronų cheminis potencialas, puslaidininkių fizikoje dar vadinamas Fermio lygmeniu. Funkcijos  $f_0(\varepsilon)$  reikšmės kinta nuo 0 iki 1, todėl dažnai sakoma, jog ši funkcija apibrėžia kvantinės būsenos užpildymo tikimybę.

Jei elektrono energija lygi Fermio lygmens energijai, gauname:

$$f_0(F) = \frac{1}{1 + e^{\frac{F-F}{kT}}} = \frac{1}{2}.$$
 (1.1.2)

Dėl šiluminio elektronų sužadinimo dalis elektronų patenka į būsenas, kurių energijos didesnės už Fermio lygmenį, tačiau, tiek pat būsenų, kurių  $\varepsilon < F$ , lieka tuščios. Iš (1.1.2) lygties matome, jog Fermio lygmuo nusako padėtį energijos būsenos, kurios užpildymo tikimybė yra  $\frac{1}{2}$ .

Laisvųjų krūvininkų tankius lemia būsenų tankis ir tų būsenų užpildymo laipsnis. Atsižvelgiant į energijos lygmenų kvazitolydumą, krūvininkų tankis laidumo juostoje randamas taip:

$$n = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} G_c(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (1.1.3)$$

 $G_c(\varepsilon)$  – būsenų tankis,  $\varepsilon_c$  – apatinis laidumo juostos lygmuo.

$$G_c = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m_{nd}^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c}, \qquad (1.1.4)$$

$$n = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \frac{\frac{4\pi}{\hbar^3} (2m_n^*)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{\frac{1}{2}}}{1 + e^{\frac{\varepsilon - F}{kT}}},$$
(1.1.5)

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT} = \varepsilon^*, \frac{F - \varepsilon_c}{kT} = F^*, 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} = N_c^{\check{}}, \qquad (1.1.6)$$

$$n = N_c \Phi_{\frac{1}{2}}(F^*). \tag{1.1.7}$$

Integralas  $\Phi_{\frac{1}{2}}(F^*)$  vadinamas pusinio indekso Fermio integralu,  $N_c$  – efektinis laidumo juostos būsenų tankis.

Grynajame puslaidininkyje skylių ir elektronų koncentracijos vienodos atitinkamai valentinėje ir laidumo juostose. Jei puslaidininkis neišsigimęs (t.y.,  $F_* \ll 0$  arba ( $\varepsilon_c - F$ )  $\gg kT$ ), Fermio integralus galime pakeisti eksponentėmis:

$$n = p, \tag{1.1.8}$$

$$N_c e^{F^*} = N_v e^{-\varepsilon_g^* - F^*}, (1.1.9)$$

$$e^{F^*} = \left(\frac{N_{\nu}}{N_c}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_g^*}{2}},\tag{1.1.10}$$

$$F = -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4}kTln(\frac{m_p^*}{m_n^*}).$$
 (1.1.11)

(1.1.11) formulė rodo, jog, kylant temperatūrai, *F* kitimą lemia efektinių masių santykis. Taigi, elektronų tankis grynajame puslaidininkyje lygus:

$$n_i = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}.$$
(1.1.12)



1.1.1 pav. Grynųjų puslaidininkių krūvininkų tankio priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros. [18]

#### 1.2 Krūvininkų rekombinacija

Rekombinacijos procesai skirstomi į tris rūšis: Šoklio-Rydo-Holo (SRH), spindulinę ir Ožė. Tarpjuostinės rekombinacijos atveju elektronas iš laidumo juostos patenka į valentinę juostą vienu šuoliu. SRH rekombinacijos atveju elektronas pirmiausia patenka į neužimtą priemaišą ar defektą, o tik tada iš ten šoka į tuščią lygmenį valentinėje juostoje arba, prilipimo lygmens atveju, atgal į lygmenį, kuriame buvo pagautas. Ožė rekombinacijos atveju energija, išskiriama tarpjuostinio šuolio metu, nėra išspinduliuojama fotono pavidalu, o yra perduodama kitam elektronui arba skylei.

Šuolio metu tenkinami energijos ir kvaziimpulso dėsniai:

$$E(k) = E(k) + E_g,$$
 (1.2.1)

$$\hbar(k) = \hbar(k) + \Delta p. \tag{1.2.2}$$

E` ir k` - laidumo juostoje esančio elektrono energija ir bangos skaičius, E ir k – elektrono, po rekombinacijos atsidūrusio valentinėje juostoje, energija ir bangos skaičius.

Elektronas netenka energijos  $E_g$  (draustinės juostos plotis), o jo kvaziimpulsas pakinta dydžiu  $\Delta p$ . Kai rekombinuojant išspinduliuojamas fotonas, rekombinacija vadinama spinduliuojančiąja. Dydžiai  $E_g$  ir  $\Delta p$  tokiu atveju yra:

$$E_g = \hbar\omega, \Delta p = \frac{\hbar\omega}{c}.$$
 (1.2.3)

Vykstant rekombinacijai, energija gali būti perduodama fononams. Tokia rekombinacija vadinama nespinduliuojančiąja. Nespinduliuojančios tarpjuostinės rekombinacijos tikimybė mažėja, didėjant draustinės juostos pločiui, dėl fononų energijos ribojimo, todėl ji plačiajuosčiuose puslaidininkiuose nevyrauja [22].

Prilipimo lygmuo – tai gardelės defekto arba priemaišos sudarytas lygmuo, kuris gaudo tik vieno ženklo laisvuosius krūvininkus, o šie vėliau grįžta į tą juostą, kurioje buvo pagauti. Jei prilipimo lygmuo yra aukščiau Fermio lygmens, į jį gali patekti elektronas, o po kurio laiko, dėl šiluminio ar optinio sužadinimo, sugrįžti į laidumo juostą ir rekombinuoti per kitą rekombinacijos kanalą. Toks lygmuo vadinamas elektronų prilipimo lygmeniu. Atvirkščiai, jei prilipimo lygmuo yra žemiau Fermio lygmens ir jame yra elektronas, tai į tokį lygmenį gali papulti skylė iš valentinės juostos. Elektronas iš laidumo juostos patekti į tokį lygmenį negali, nes įvykio tikimybė artima nuliui. Toks lygmuo vadinamas skylių prilipimo lygmeniu [23].

Rekombinacijos sparta – vienetiniame tūryje per 1s rekombinuojančių krūvininkų skaičius. Termodinaminėje pusiausvyroje krūvininkai generuojami tik dėl šiluminio žadinimo, taigi, generacijos sparta bus lygi rekombinacijos spartai.

$$g_0 = R_0,$$
 (1.2.4)

 $g_0$ - generacijos sparta termodinaminėje pusiausvyroje,  $R_0$ - rekombinacijos sparta termodinaminėje pusiausvyroje.  $R_0$  proporcinga elektronų ir skylių tankiams.

(1.2.5)

$$R_0 = \gamma n_0 p_{0.}$$

 $\gamma$  – proporcingumo koeficientas, kuris vadinamas rekombinacijos koeficientu. Nepusiausvirąją rekombinaciją galime užrašyti taip:

$$\mathbf{R} = \gamma n p. \tag{1.2.6}$$

$$n = n_0 + \Delta n, \qquad p = p_0 + \Delta p.$$
 (1.2.7)

Kai puslaidininkiu neteka srovė, nepusiausvirųjų elektronų ir skylių tankių pokyčiai per laiko vienetą turi būti lygūs generacijos ir rekombinacijos spartų skirtumui [7].

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = g_0 - \gamma np, \tag{1.2.8}$$

$$\frac{dn}{dt} = \gamma(n_0 p_0 - np) = -\gamma(n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p), \qquad (1.2.9)$$

kai  $\Delta n = \Delta p$ 

$$\frac{dn}{dt} = \gamma (n_0 + p_0 + \Delta n) \Delta n = -\frac{\Delta n}{\tau_n}, \qquad (1.2.10)$$

čia:

$$\tau_n = \frac{1}{(n_0 + p_0 + \Delta n)},$$
(1.2.11)

 $\tau_n$  – elektronų gyvavimo trukmė. Kai  $n_0 + p_0 \gg \Delta n, \Delta p$ , gyvavimo trukmė beveik nepriklauso nuo nepusiausvirųjų elektronų tankio. Ši rekombinacija vadinama tiesine. Suintegravę (1.2.10) lygtį, gauname:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{\frac{-t}{\tau_e}}.$$
(1.2.12)

Jei  $\Delta n \gg n_0$ , gauname:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma(\Delta n)^2, \tag{1.2.13}$$

$$\tau_n^* = \frac{1}{\gamma \Delta n},\tag{1.2.14}$$

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta n_0}{(1+\gamma\Delta n_0 t)}.$$
(1.2.15)

Tokiu atveju rekombinacijos sparta yra kvadratinė  $\Delta n$  funkcija, todėl tokia rekombinacija yra vadinama kvadratine.  $\Delta n$  yra laiko funkcija, tai ir  $\tau_n^*$  priklauso nuo laiko, o (1.2.14) lygtis nusako momentinę krūvininko gyvavimo trukmę.

Bendru atveju krūvininkų gyvenimo trukmę galima įvertinti, kaip sumą spindulinės, SRH ir Ožė gyvavimo trukmių kombinaciją:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{spind}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{O\check{Z}\check{e}}}.$$
 (1.2.16)

Krūvininkai puslaidininkyje gali atsirasti ne tik dėl šiluminio žadinimo. Galimi keli generacijos būdai (pvz., optinė generacija). Tada elektronų ir skylių tankių kitimo spartas aprašys tokios lygtys:

$$\frac{dn}{dt} = g_n - \frac{\Delta n}{\tau_n},\tag{1.2.17}$$

$$\frac{dp}{dt} = g_p - \frac{\Delta p}{\tau_p}.$$
(1.2.18)

Esant pastovioms skylių ir elektronų generacijos spartoms, ilgainiui nusistovi perteklinių krūvininkų tankiai  $\Delta n_0$ ,  $\Delta p_0$ :

$$\Delta n_0 = g_n \tau_n, \Delta p_0 = g_p \tau_p. \tag{1.2.19}$$

Jei  $\tau_n$  nepriklauso nuo perteklinių krūvininkų koncentracijų, o  $\Delta n(0) = 0, \Delta n(\infty) = \Delta n_0$ , tai lygties (17) sprendinys:

$$\Delta n(t) = g_n \tau_n (1 - e^{\frac{-t}{\tau_n}}).$$
(1.2.20)

(1.2.20) lygtis aprašo perteklinių elektronų tankio didėjimą, kai pradiniu laiko momentu puslaidininkį pradeda veikti pašalinė generacija.

#### 1.3 Fotolaidumas

Puslaidininkiuose perteklinius krūvininkus galima sukurti, bandinį apšvietus šviesa, kurios kvanto energija yra ne mažesnė nei draustinio energijos tarpo plotis grynuosiuose puslaidininkiuose arba didesnė nei priemaišų jonizacijos energija priemaišiniuose puslaidininkiuose [24]. Toks krūvininkų sužadinimas vadinamas vidiniu fotoefektu. Dėl padidėjusio krūvininkų kiekio puslaidininkio laidumas dažniausiai irgi padidėja. Šis šviesos sąlygotas laidumo padidėjimas yra vadinamas fotolaidumu.



1.3.1pav. Įvairūs optinės generacijos atvejai. (a) savoji sugertis, (b) sugertis esant priemaišiniam donoriniam lygmeniui,
(c) sugertis esant priemaišiniam akceptoriniam lygmeniui, (d) sugertis vykstant šuoliui iš akceptorinio lygmens į laidumo juostą.

1 pav. (a, b, c, ir d) pavaizduoti galimi elektronų šuoliai, vykstant šviesos sugerčiai. Kai  $\hbar\omega$ > $E_c$ - $E_v$ , vyksta perteklinių elektronų ir skylių generacija (savoji sugertis (2pav. (a))). Sugertis galima ir tada, kai  $\hbar\omega$  vertės mažesnės už draustinės juostos plotį. Kai puslaidininkis ne grynasis, jis turi priemaišinius lygmenis, iš kurių galimi šuoliai. Galimi trys tokios sugerties atvejai. Pirmasis pavaizduotas 2 pav. (b). Kai fotono energija didesnė už energijų tarpą tarp donorinio lygmens ir laidumo juostos, galima elektronų generacija. Antras atvejis (2 pav. (c)) galimas tada, kai sugeriamas kvantas kurio  $\hbar\omega$  didesnis nei skirtumas tarp akceptorinio lygmens ir valentinės juostos. Taip generuojamos skylės. 2 pav. (d) pavaizduota šviesos sugertis iš akceptorinio lygmens į laidumo juostą. Šių trijų procesų sukeltas fotolaidumas vadinamas priemaišiniu elektroniniu arba skyliniu, priklausomai nuo generuojamų krūvininkų. Šis laidumas vienpolis, nes sukuriami vieno krūvio ženklo krūvininkai, o priešingo ženklo krūvininkai yra lokalizuoti ir, kai priemaišų koncentracija maža, jų laidumas lygus nuliui.

Vykstant fotonų sugerčiai, turi galioti energijos ir impulso tvermės dėsniai (turi būti išsaugoma  $\vec{k}$  vektoriaus vertė). Fotonas kristale turi nykstamai mažą impulsą lyginant su Brijueno zonos pločiu, todėl gali perkelti elektroną į būsenas su tuo pačiu  $\vec{k}$ .



1.3.2 pav. Fotono sąveika su kristale esančiais elektronais. a) Sugertis tiesiatarpiame puslaidininkyje. b) Netiesiatarpiame puslaidininkyje fotono sugertis, sugeriant fononą. c) Sugertis netiesiatarpiame puslaidininkyje, emituojant fononą.

2 pav. pavaizduota šviesos sugertis a) tiesiatarpiame, b) ir c) netiesiatarpiame puslaidininkyje. Dalyje a) matome, kad šviesos sugertis prasideda fotono energijai susilyginus su draustinės juostos tarpu. Dalyse b) c) matome, kad norint sugerti šviesos kvantą artimą minimaliam skirtumui tarp laidumo ir valentinės juostos reikia dar vienos dalelės – fonono [25]. Fonono energija maža, lyginant su fotonu, o impulsas didelis, todėl elektronas gali sugerti fotoną ir fotoną (b atvejis) taip peršokdamas į laidumo juostos minimumą. Galimas sugerties atvejis, kai fotono energija didesnė už mažiausią energijų skirtumą. Tada elektronas, sugerdamas fotoną, emituoja fononą, taip atsidurdamas laidumo juostos apačioje. Elektronas šokti turi nebūtinai į laidumo juostos apačią. Esant pakankamai fotono energijai sužadinimas gali įvykti ir tiesiatarpio šuolio principu. Tuo tarpu tiesiatarpiame puslaidininkyje galimi ir daugiadaleliniai procesai, tačiau jų tikimybė mažesnė nei dvidalelių reiškinių.

Sugerties koeficientas, apibūdinantis šviesos sugerties gylį, sugeriant tik fotoną, yra proporcingas:

$$\alpha \propto \left(h\omega - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.3.1}$$

Tuo tarpu vykstant fotono sugerčiai ir fonono emisijai ar sugerčiai:

$$\alpha \propto \left(h\omega - E_g \pm E_{fonono}\right)^2 \tag{1.3.2}$$

Vieno krūvininkų tipo pernašos atveju elektrinis laidumas apšvietus puslaidininkį bus lygus:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta \sigma = e(n + \Delta n)(\mu + \Delta \mu). \tag{1.3.3}$$

Čia *e* –elektrono krūvis,  $\mu$  –elektronų judris, *n*- tamsinis elektronų tankis,  $\Delta n$ - perteklinių krūvininkų, atsiradusių dėl optinio žadinimo, tankis,  $\mu$  –elektronų judis.

$$\Delta \sigma = e\mu \Delta n + (n + \Delta n)e\Delta \mu \tag{1.3.4}$$

$$\Delta n = G\tau_n \tag{1.3.5}$$

, kur G- fotogeneracijos sparta,  $\tau_n$ -elektronų gyvavimo trukmė. Taigi,

$$\Delta \sigma = e\mu G\tau_n + ne\Delta\mu. \tag{1.3.6}$$

Tačiau gyvavimo trukmė nėra pastovi ir priklauso nuo perteklinių krūvininkų tankio, taigi – nuo generacijos spartos. Galimi 3 efektai [26]:

1. Gyvavimo trukmė nepriklauso nuo generacijos spartos ir elektrinis laidumas lygus:

$$\Delta \sigma = e\mu_0 G\tau_n \tag{1.3.7}$$

Fotolaidumas tiesiškai priklauso nuo generacijos spartos.

2. Gyvavimo trukmė yra generacijos spartos funkcija.

$$\Delta \sigma = e\mu G\tau_n(G) \tag{1.3.8}$$

Jei  $\tau_n \propto G^{\gamma-1}$ , tai  $\Delta \sigma \propto G^{\gamma}$ . Jeigu  $\gamma < 1$ , gyvavimo trukmė mažėja didėjant generacijos spartai. Tokia eiga vadinama subtiesine. Jei  $\gamma > 1$ ,  $\tau_n$  didėja augant generacijos spartai.

3. Pakinta krūvininkų judris ir laidumo pokytis lygus:

$$\Delta \sigma = en\Delta \mu \tag{1.3.9}$$

Galimos kelios tokio efekto priežastys. Gali pakisti sklaida jonizuotomis priemaišomis dėl padidėjusio jų tankio žadinimo metu arba pakitusio tokių priemaišų sklaidos skerspjūvio. Jei medžiaga polikristalinė ir turi tarpkristalitines ribas, žadinimas gali sumažinti potencialo barjerus tarp kristalitų, taip pat sumažinti nuskurdintas sritis tarp gretimų. Trečia, elektronas gali būti sužadinamas iš vienos juostos srities charakterizuojamos vienokiu judriu į kitą, kuri apibūdinama kitokiu judriu.

Vidutinę generacijos spartą galime išreikšti per sugerties koeficientą:

$$G_{vid} = \frac{1}{w} \int_0^w \alpha L e^{-\alpha x} dx = \frac{L}{w} (1 - e^{-\alpha w})$$
(1.3.10)

w-apšviesto puslaidininkio storis, L- fotonų srautas.

Medžiagoje esančio priemaišinio centro fotojonizacijos skerspjūvis gali būti įvertinamas, paprasčiausiu atveju laikant, jog jo potencinė energija yra delta funkcija.[27] Delta funkcijos pavidalo potencinėje duobėje elektrono banginė funkcija yra:

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{e^{-\alpha r}}{r}; r > 0,$$
(1.3.11)

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m^* E_i}{\hbar^2}}.$$
(1.3.12)

Pasinaudodami dipoline aproksimacija ir nuo laiko priklausančia perturbacijų teorija, gauname defekto kuriamo pridėtinio laidumo išraišką:



$$\Delta\sigma(\hbar\omega) = \frac{1}{n} \left(\frac{E_{eff}}{E_0}\right)^2 \frac{16\pi e^2 \hbar}{3m^* c} \frac{((E_i)^{\frac{1}{2}} (\hbar\omega - E_i)^{\frac{3}{2}}}{\hbar\omega^3}$$
(1.3.13)

1.3.3 pav. Priemaišinio lygmens teorinis ir eksperimentinis sugerties skerspjūviai.(Abscisių ašyje atidėta normalizuota fotono energija, o ordinačių ašyje – normalizuotas sugerties skerspjūvis)[27].

#### 1.4 Šiluma skatinamosios srovės

Puslaidininkį apšvietus šviesa, kurios kvanto energija didesnė už draustinės juostos plotį, įvyksta elektrono šuolis iš valentinės juostos į laidumo juostą [24]. Taip sukuriama elektrono ir skylės pora. Jei puslaidininkis turi defektinių lygmenų (gaudyklių), tai žemoje temperatūroje elektronų išsilaisvinimo iš defektinių lygmenų šiluminė sparta bus maža. Tokiomis sąlygomis apšvietus puslaidininkį, iki tol tušti buvę lygmenys užsipildys krūvininkais, o likę krūvininkai pateks į rekombinacijos centrus. Bandinyje sutrikdoma termodinaminė pusiausvyra.

Šitaip šviesa sužadintas bandinys yra užtemdomas ir pradedamas šildyti pastovia sparta ( $\frac{dT}{dt}$  = const). Kylant temperatūrai vis daugiau elektronų gali išsilaisvinti iš prilipimo lygmenų [28]. Taip generuojami krūvininkai sukuria nepusiausvirąjį laidumą, kuris vadinamas šiluma skatinamuoju. Didėjant temperatūrai, elektronų iš prilipimo lygmenų patekimo į laidumo juostą sparta eksponentiškai didėja, todėl eksponentiškai didėja ir elektronų tankis laidumo juostoje. Stebimas srovės, tekančios bandiniu, didėjimas. Tačiau elektronų skaičius defektiniuose lygmenyse yra ribotas

ir srovės augimas sustoja [29]. Elektronų tankis prilipimo lygmenyse, jiems išsilaisvinant, mažėja ir registruojama srovė ima kristi.

Esant tuštiems defektiniams lygmenims, srovės tankis bus lygus:

$$j_t = e n_0(T) \mu_n E , \qquad (1.4.1)$$

čia-  $j_t$  - srovės tankis, esant neužpildytiems defektiniams lygmenims, e - elektrono krūvis,  $n_0(T)$  - elektronų tankis laidumo juostoje,  $\mu_n$  - elektrono judris, E - elektrinis laukas.

Kai prilipimo lygmenys užpildyti srovės tankio išraiška atrodo taip:

$$j_p = e(n_0(T) + \Delta n(T))\mu_n E$$
. (1.4.2)

Srovių  $j_p$  ir  $j_t$  skirtumas bus šiluma stimuliuotosios srovės (TSC) tankis:

$$j_{TSC} = e \Big( n_0(T) + \Delta n(T) \Big) \mu_n E - e n_0(T) \mu_n E = e \Delta n(T) \mu_n E.$$
(1.4.3)



1.4.1 pav. Srovių tankio priklausomybės nuo temperatūros. a) 1-kai defektiniai lygmenys tušti, 2- kai užpildyti. b) šiluma stimuliuotos srovės tankis [24].

#### 1.5 Erdvinio krūvio ribotos srovės

Sistemose, į kurias krūvininkai gali lengvai patekti, elektriniame lauke, dėl didelio krūvininku tankio, susidaro lauko gradientas, kuris riboja kontūru tekančios srovės tankį [21]. Tokia ribota srovė vadinama erdvinio krūvio ribota srove (EKRS). Norit aiškiai stebėti erdvinio krūvio puslaidininkyje ribojamas sroves turi būti užtikrintos dvi sąlygos: bent vienas iš dviejų kontaktų turi būti ominis ( mažas Šotkio barjeras ) ir puslaidininkis turėti neturi daug prilipimo lygmenų [30–33]. Ominis kontaktas reikalingas tam, kad būtų užtikrintas krūvininkų, bet kada



1.5.1 pav. Ominis kontaktas (a) be išorinio elektrinio lauko, (b) elektriniame lauke. [22]

galinčių patekti į puslaidininkį, rezervuaras. Prilipimo lygmenys mažina krūvininkų judrį, taigi, ir erdvinio krūvio ribojamas sroves.

Norint aprašyti EKRS voltamperinę charakteristiką nesant prilipimo lygmenų, reikia remtis trimis lygtimis:

$$j = en\mu \mathcal{E} - eD\frac{dn}{dx},\tag{1.5.1}$$

$$\frac{d\boldsymbol{\mathcal{E}}}{dx} = \frac{e}{\varepsilon} (n(x) - n'), \qquad (1.5.2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{e} \operatorname{div} j_n - \frac{\Delta n}{\tau_n}.$$
(1.5.3)

Čia j – srovės tankis,  $\varepsilon$  – elektrinio lauko sipris, e – elektrono krūvis,  $\mu$  – elektrono judris, D – elektronų difuzijos konstanta,  $\epsilon$  – puslaidininkio dielektrinė konstanta, n(x) - laisvų elektronų tankis (funkcijos nuo koordinatės x), n' - n vertė kristale nesant išorinės įtampos.

Bendru atveju ši sistema *j* atžvilgiu analitiškai neišsprendžiama. Tuo atveju, kai krūvininkų lėkio trukmė daug mažesnė už jų gyvavimo trukmę, turime stacionarinę voltamperinę charakteristiką ir (1.5.3) lygtis atkrenta, nes



1.5.2 pav. n puslaidininkio ominis kontaktas, priklausomai nuo prijungto išorinio elektrinio lauko stiprio: 1- nesant išorinio el. lauko, 2,3- stiprėjant išoriniam laukui (teigiamas polius- dešinėje.) [22]

 $\delta n/\delta t \approx 0$ ,  $\Delta n/\tau_n \approx 0$ . Taip pat laikysime, kad difuzinė srovė labai silpna ir (1.5.1) lygtyje paliksime tik pirmąjį narį. Iš (1.5.1) lygties išsireiškę elektronų tankį ir jį įstatę į (1.5.2) lygtį gauname:

$$\mathcal{E}\frac{d\mathcal{E}}{dx} - \frac{\sigma_0 \mathcal{E}}{\varepsilon_0 \varepsilon \mu_n} + \frac{j}{\varepsilon_0 \varepsilon \mu_n} = 0.$$
(1.5.4)

Šios lygties sprendinys yra:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{1} + \ln(1 - \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1}) = x_{1} - \frac{1}{2} \left(\frac{n_{0}}{n_{k}}\right)^{2}$$
(1.5.5)

Kur  $\mathcal{E}_1 = \frac{\sigma_0 \mathcal{E}}{j} = \frac{n_0}{n(x)}, x_1 = \frac{e n_0 x}{j \tau_M}, \tau_M = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma}, n_k = n(0)$ . Kadangi  $\mathcal{E}_1$  ir  $x_1$  yra *j* funkcijos, tai

iš (1.5.5) galime apskaičiuoti voltamperinę charakteristiką parametrine forma. Toji lygtis yra transcendentinė, todėl bendru atveju ją įmanoma nagrinėti tik skaitmeniškai. Tačiau atskirais atvejais galime apskaičiuoti ir analizines voltamperinės charakteristikos išraiškas.

Jeigu srovė yra labai silpna, tai,  $C \ll 1$ ,  $|x_1| \gg 1$ , ir  $\mathcal{E}_1 \le 1$ . (1.5.5) lygtis gali būti patenkinta tik neigiamiems  $x_1$ . Vadinasi, *j* ir *x* ženklai yra priešingi. Tai reiškia, kad elektronai injekuojami iš kontakto į puslaidininkį. Kadangi šiuo atveju  $\mathcal{E}_1 \approx 1$ , tai gauname:

$$j = \sigma_0 \mathcal{E}. \tag{1.5.6}$$

Silpnoms srovėms galioja omo dėsnis.

Kai srovės stiprios,  $\mathcal{E}_1 \ll 1$ . Dabar (1.5.5) lygtyje logaritmą išskleidę eilute ir apsiriboję pirmos eilės mažais dydžiais, gauname:

$$-\frac{1}{2}\mathcal{E}_{1}^{2} = x_{1} - \frac{1}{2}\left(\frac{n_{0}}{n_{k}}\right)^{2}.$$
(1.5.7)

Galime išskirti dvi sritis:

1. Srovė ne itin stipri ir galioja nelygybė  $|x_1| \gg 1/2 \ (n_0/n_k)^2$ . Tuomet  $\mathcal{E}_1 \approx (2|x_1|)^{1/2}$ 

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \sqrt{\frac{2jx}{\varepsilon_0 \varepsilon \mu_n}} \tag{1.5.8}$$

Suintegravę visu kristalo ilgiu, gauname:

$$U = \int_0^L \mathcal{E} \, dx = \sqrt{\frac{8jL^3}{9\varepsilon_0\varepsilon\mu_n}} \operatorname{arba} j = \frac{9}{8}\varepsilon\varepsilon_0\frac{U^2}{L^3}.$$
(1.5.9)

Šioje srityje galioja Moto-Gernio dėsnis (Mott-Gurney law).

2. Srovės tankis pasidaro toks didelis, kad  $|x_1| \ll C$ , tada:

$$\mathcal{E}_1 \approx (2C)^{\frac{1}{2}} = \frac{n_0}{n_k},$$
 (1.5.10)

taigi,

$$j = e\mu_n n_k \, \boldsymbol{\mathcal{E}}.\tag{1.5.11}$$

Esant stiprioms srovėms nuo Moto-Gernio dėsnio vėl grįžtama prie omo dėsnio, tik su didesniu krūvininkų tankiu. Puslaidininkis visu ilgiu tarp kontaktų užpildomas injekuotais krūvininkais iki kontaktinio tankio.

1.5.3 pav. pavaizduota antiužtvarinio kontakto voltamperinė charakteristika. Esant mažoms srovėms (a-b sritis) galioja omo dėsnis. Srityje b-c galioja Moto-Gernio dėsnis. Taške c elektronų tankis pasiekia vertę  $n_k$  ir toliau didinant įtampą galioja omo dėsnis.

Iki šiol nagrinėjome atvejį, kai puslaidininkyje nėra prilipimo lygmenų. Esant seklioms gaudyklėms, didelė dalis injektuotų krūvininkų jose pagaunama ir laisvųjų elektronų tankis padidėja nežymiai. Omo dėsnis galioja iki įtampos  $U_{t1}$ . Pasiekus įtampą  $U_{t1}$  injekuotų laisvų krūvininkų tankis susilygina su pradiniu tankiu ir ima galioti Moto-Gernio dėsnis (sritis e-f). Ties įtampa  $U_{t2}$  prilipimo lygmenys užpildomi ir nebedaro įtakos.





Srovė staigiai didėja ir pasidaro kaip puslaidininkyje be prilipimo lygmenų (atkarpa f-g). Bendru atveju esant prilipimo lygmenims srovės tankis aprašomas:

$$j = N_c e \mu_n \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e N_t}\right)^r \frac{V^{r+1}}{L^{2r+1}} C(r), \qquad (1.5.12)$$

Čia  $r = \frac{T_t}{T}$ ,  $N_c$  – efektyvusis būsenų tankis laidumo juostoje,  $N_t$  – gaudyklių tankis,  $T_t$  –parametras apibūdinantis gaudyklų pasiskirstymą,  $C(r) = r^r(2r+1)^{r+1}(r+1)^{-(r+2)}$ . Priklausomai nuo gaudyklių pasiskirstymo, srovės tankis gali priklausyti nuo įtampos ir didesniu laipsniu nei antruoju, kaip Moto-Gernio dėsnyje [34].

# 2 EKSPERIMENTO ĮRANGA, MATAVIMO SCHEMA IR BANDINIAI



2.1 pav. Fotoelektrinių ir termoelektrinių savybių tyrimo aparatūros grafinė schema.

- 1. Bandinys
- 2. Temperatūros jutiklis
- 3. Programuojamas temperatūros valdiklis Scientific Instruments 9700
- 4. Vakuuminis siurblys Alcatel OME 25 S
- 5. HP 4140B įtampos šaltinis ir srovės matuoklis
- 6. Fokusavimo lęšiai
- 7. Monochromatorius ДМР-4 (DMR-4)
- 8. Žingsninis variklis
- 9. Halogeninė lempa
- 10. Halogeninės lempos maitinimo šaltinis
- 11. Asmeninis kompiuteris su duomenų gavimo ir įrangos valdymo sąsajomis
- 12. Advanced Research Systems skystojo He uždarojo ciklo kriostatas

Šiame darbe buvo ištirti 6 bandiniai su skirtingomis kompozicijomis (Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub>). Tai keturnariai talio chalkogenai. Bandiniai pagaminti Bridžmeno-Stokbargerio metodu, sulydant TlInSe<sub>2</sub> su SnSe<sub>2</sub>, SiSe<sub>2</sub> arba GeSe<sub>2</sub>. 2.3 paveikslėlyje matomi iš auginimo ampulės išrauktas ir atskeltas kristalai. Kontaktai ant bandinių formuoti sidabro pasta klijuojant sidabro vielą. Atstumai tarp kontaktų pateikti 2.1 lentelėje. Bandiniai nuo kriostato padėklo izoliuoti per žėručio plokštelę, prie kurios poliuretaniniais "БФ2" klijais buvo priklijuoti. Toks bandinių paruošimas užtikrina bandinių elektrinį



2.2 pav.  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_2$  bandinys ant kriostato padėklo.

izoliavimą nuo padėklo. Norint pagerinti terminį padėklo ir bandinio kontaktą, žėručio plokštelė prie padėklo buvo prilipdoma termopasta. 2.2 paveikslėlyje pavaizduotas Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinys paruoštas matavimams. Kairėje pusėje matomas diodas skirtas padėklo temperatūrai matuoti.

2.1 lentelė. Atstumai tarp kontaktų.

Bandinys	Atstumas,
Banunys	mm
Tl0,9In0,9Ge0,2Se2	4,89
$Tl_{0,8}In_{0,8}Ge_{0,2}Se_2$	4,76
Tl0,9In0,9Si0,1Se2	4,61
$Tl_{0,8}In_{0,8}Si_{0,2}Se_{2}$	2,60
$Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$	1,78
Tl0,75In0,75Sn0,25Se2	3,59



2.3 pav. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> monokristalas ir jo skilimo plokštumos. [19]

### **3 EKSPERIMENTO REZULTATAI**

#### 3.1 Voltamperinės charakteristikos

Metalo ir puslaidininkio kontaktas, naudojamas puslaidininkiniuose įtaisuose, kuris neturi įtakos srovės tekėjimui (kartu ir eksperimento rezultatams), yra ominis. Ominio kontakto voltamperinės charakteristikos yra tiesinės, todėl visas prietaiso savybes nulemia puslaidininkinis darinys, o ne kontaktas. Todėl ominis kontaktas svarbus ir eksperimentuose

Voltamperinės charakteristikos matuotos įvairiose temperatūrose. Bandinys buvo šaldomas neprijungus įtampos, norint išvengti poliarizacijos reiškinių. Matavimai vyko nuo 0V iki ±100V arba kol srovė pasiekdavo maksimalią ampermetro matuojamą vertę. Įtampa buvo keliama lėtai  $(0.07\frac{v}{s})$ , kad būtų sumažinta bandinio ir matavimo grandinės talpos įtaka. Po kiekvieno matavimo bandinys buvo pašildomas iki 350K, kad desipoliarizuotų, tada vėl atšaldomas iki kitos matavimo temperatūros, tik tada matuojama kita voltamperinė charakteristika.

Ant  $Tl_{0.75}In_{0.75}Sn_{0.25}Se_2$  ir  $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  bandinių kontaktui buvo naudojamas SnPb pagrindo lydmetalis. Išmatuotos  $Tl_{0.75}In_{0.75}Sn_{0.25}Se_2$  voltamperinės charakteristikos pateiktos 3.1.1 ir 3.1.2 paveiksluose, o  $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  voltamperinės charakteristikos pateiktos 3.1.3 ir 3.1.4 paveiksluose.



3.1.1 pav. Tl<sub>0.75</sub>In<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos teigiama šaka logaritminėje skalėje.



3.1.2 pav. Tl<sub>0.75</sub>In<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos neigiama šaka įvairiose temperatūrose logaritminėje skalėje.



3.1.3 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos teigiama šaka įvairiose temperatūrose logaritminėje skalėje.



3.1.4 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos neigiama šaka įvairiose temperatūrose logaritminėje skalėje.



3.1.5 pav. Tl<sub>0.75</sub>In<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos pusiau logaritminėje skalėje



3.1.6 pav.  $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  voltamperinės charakteristikos pusiau logaritminėje skalėje

Matome, kad Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos, nors artimos simetrinėms abiem srovės kryptimis, nėra tiesinės visuose įtampų ruožuose. Esant mažiems laukams, srovė nuo įtampos priklauso tiesiškai visose temperatūrose (3.1.1 pav.). Kambario temperatūroje tiesinė priklausomybė ties 4V ( $\frac{V}{cm}$ ) pereina į  $I \sim U^{0.8}$ . Pasiekus slenkstinę įtampą, prasideda staigus srovės augimas, priklausantis nuo įtampos septintuoju laipsniu. Ši slenkstinė įtampa slenkasi į didelių įtampų sritį, mažėjant temperatūrai. Temperatūrose tarp 280K-250K voltamperinės charakteristikos pasidaro tiesinės beveik visame matuotų įtampų diapazone. Žemose temperatūrose srovė ima priklausyti nuo kvadratinės šaknies iš įtampos.

Apkeitus maitinimo įtampos poliškumą, charakteristikų forma pasikeičia (3.1.2 pav.). Jos tiesinės tik mažų laukų srityje visose temperatūrose, o tiesinės sritis trumpėja mažėjant temperatūrai.

Po tiesinės srities seka sritis tenkinanti trijų antrųjų dėsnį (angl. Langmuir-Child law) -  $I \sim U^{\frac{3}{2}}$ .[35] Šios zonos ilgis didėja mažėjant temperatūrai. Ji pereina į  $I \sim U^{\frac{3}{5}}$  srovės priklausomybę, kurios plotis nepriklauso nuo temperatūros, o priklauso tik įtampa, nuo kurios prasideda ši zona. Pasiekus slenkstinę įtampą, kurios vertė didėja mažinant temperatūrą, vėl pereinama į staigaus srovės kitimo rėžimą kai srovė priklauso nuo įtampos septintu laipsniu. Žemose temperatūrose  $I \sim U^{\frac{1}{2}}$ . Tokios sudėtingos voltamperinės charakteristikos yra nulemtos erdvinio krūvio ribojamų srovių su krūvininkų gaudyklėmis.[30, 33, 34] Iš kontakto injekuojami krūvininkai pagaunami gaudyklėse, taip ekranuodami išorinį lauką ir stabdydami tolimesnį injekuotų krūvininkų skaičiaus augimą. Užsipildžius gaudyklėms, didėjantis laukas nebekompensuojamas, todėl iš kontakto injekuojami krūvininkai, srovė stipriai auga. Voltamperinės charakteristikos formą nusako gaudyklių energijos, jų pasiskirstymas ir galimas pagauti krūvis, o jos analizė bendru atveju labai sudėtinga.

 $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  voltamperinės charakteristikos šiek tiek paprastesnės. Mažiems laukams srovė kinta tiesiškai visose temperatūrose (3.1.3 pav.). Ties 1V įtampa, stebimas Moto-Gernio (angl. *Mott-Gurney law*) srovės kitimas -  $I \sim U^2$ , kuris aukštose temperatūrose pereina į  $I \sim U^6$ . Pakeitus įtampos poliškumą charakteristikos pasikeičia nežymiai.

Iš abiejų voltamperinių charakteristikų matome, jog SnPb pagrindo lydmetalis sudaro ominį kontaktą su Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> lydiniais, esant mažiems laukams. Esant dideliems laukams, charakteristikose stebimos erdvinio krūvio ribotos srovės (EKRS). Iš prie kontakto susidariusios akumuliacijos, erdvinio krūvio srities, krūvininkai injekuojami į puslaidininkio tūrį, energijos juostoms dėl įtampos palinkstant. Iš EKRS formos galima teigti, jog bandiniuose egzistuoja krūvininkų gaudyklės, kurios ir nulemia nukrypimą nuo Moto-Gernio dėsnio [30, 33, 34]. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> turi vieną rinkinį gaudyklių, o Tl<sub>0.75</sub>In<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> du su skirtingais galimų pagauti krūvininkų skaičiais ir energijomis. Tai galime teigti iš voltamperinėje charakteristikoje atsiradusio balno, kuriame srovė kinta  $I \sim U^{\frac{3}{5}}$ .



3.1.7 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos teigiama šaka (U>0).



3.1.8 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos neigiama šaka (U<0) įvairiose temperatūrose.



3.1.9 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos teigiama šaka įvairiose temperatūrose.



3.1.10 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos neigiama šaka įvairiose temperatūrose.



 $3.1.11 \text{ pav. } Tl_{0.8}In_{0.8}Si_{0.2}Sn_2 \text{ voltamperines}$  charakteristikos pusiau logaritmineje skaleje.



3.1.12 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Sn<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos pusiau logaritminėje skalėje.

3.1.7-3.1.12 paveiksluose pateiktos Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Sn<sub>2</sub> ir Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Sn<sub>2</sub> voltamperinių charakteristikų teigiamos ir neigiamos šakos įvairiose temperatūrose. Matome, jog voltamperinės charakteristikos beveik simetriškos. Jų skirtumą galimai nulemia kontaktų geometrinis nesimetriškumas. Ties skirtingais kontaktais, dėl nevienodo kontakto ploto, susidaro sritys su nevienodais kontaktiniais krūvininkų tankiais. Tai nulemia skirtingą srovės kitimo laipsnį. Šiuo atveju skirtumas nežymus.

Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Sn<sub>2</sub> bandinyje artimose kambario temperatūrose iki ±10V abiem kryptimis stebimas laidumas artimas ominiam. Po to įvyksta staigus srovės kilimas, artimas  $I \sim U^{10}$  abiem srovės kryptims. Ši sritis mažėjant temperatūrai slenkasi į didesnių laukų sritį. Tokią srovės priklausomybę sąlygoja, kaip ir TlInSnSn<sub>2</sub> atveju, erdvinio krūvio ribotos srovės. Taip pat, bandinių laidumas mažėja žemėjant temperatūrai, dėl termiškai generuotų krūvininkų koncentracijos mažėjimo tiek kristalo tūryje, tiek kontaktinėse erdvinio krūvio srityse.

 $Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Sn_2$  bandinyje, temperatūrose artimose kambario temperatūrai, iki  $\pm 1V$ stebimas ominis laidumas, kai I~U<sup>1</sup>. Žemėjant temperatūrai, ši priklausomybė keičiasi. Laipsnio rodiklis mažėja iki I~U<sup>0.4</sup>. Didinant įtampą, srovė ima kisti 1,5 laipsniu. Toliau didinant temperatūrą, srovės priklausomybė pasikeičia į I~U<sup>11</sup> neigiamai šakai ir nuo I~U<sup>8.5</sup> iki I~U<sup>14</sup> teigiamai šakai. Ši stati kreivės dalis, mažinant bandinio temperatūrą, slenkasi į didesnių įtampų sritį ir ties 200K nebepatenka į matuojamų įtampų ribas. Tokios srovės priklausomybės panašios į  $Tl_{0.8}In_{0.8}Si_{0.2}Sn_2$ bandinio voltamperines charakteristikas ir yra nulemtos erdvinio krūvio ribotų srovių. Šio srovės rėžimo matematinis aprašymas ir analizė yra sudėtingi. Reikia žinoti gaudyklių ansamblio energijų pasiskirstymą, jų užpildymą ir krūvio išlaisvinimo trukmes, kontaktinį krūvininkų tankį ir juostų išlinkį. Dėl paprastesnės kitų matavimų analizės reikia pasirinkti sritį su ominiu laidumu, tačiau įtampa turi būti kuo didesnė, kad būtų galima išskirti signalą žemose temperatūrose, kai laidumas mažas. Šiuo atveju kompromisas yra 10V įtampa teigiama kryptimi.



3.1.13 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos teigiama šaka įvairiose temperatūrose.



3.1.14 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos neigiama šaka įvairiose temperatūrose.



 $3.1.15 pav. \ Tl_{0.8} In_{0.8} Ge_{0.2} Se_2 \ voltamperinės \ charakteristikos teigiama \ šaka \ įvairiose \ temperatūrose.$ 



3.1.16 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos neigiama šaka įvairiose temperatūrose.



3.1.17 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Sn<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos pusiau logaritminėje skalėje.

3.1.18 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>Sn<sub>2</sub> voltamperinės charakteristikos pusiau logaritminėje skalėje.

3.1.13-3.1.18 paveikslėliuose pavaizduotos Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Sn<sub>2</sub> ir Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>Sn<sub>2</sub> bandinių voltamperinės charakteristikos. Kaip matome iš 3.1.17-3.1.18 paveikslėlių, voltamperinės charakteristikos visose temperatūrose. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Sn<sub>2</sub> I-U charakteristikos sudėtingos ir susidedančios iš daug skirtingų rėžimų, kurie kinta, keičiant temperatūrą (3.1.13 pav.). Mažų įtampų srityje ( iki 1V) kambario temperatūroje stebimas artimas tiesinam laidumas. Temperatūrai mažėjant, laidumas šiame intervale pereina subtiesinį (laipsnio rodiklis <1). 100K ir žemesnėse temperatūrose laipsnio rodiklis nukrinta iki 0,2. Toliau didinant įtampą pereinama į supertiesinį rėžimą (laipsnio rodiklis >1) turintį kelis skirtingas sritis. Aiškiausiai jos matomos 200K temperatūroje, kur iš subtiesinio rėžimo, su rodikliu 0,6, ties 10V įtampa pereinama į rėžimą su rodikliu 3. Kubinis augimas ties 40V paspartėja iki augimo 5,4 laipsniu ir ties 60V grįžta į artimą kubiniam. Tokios voltamperinės charakteristikos byloja, jog medžiagose egzistuoja krūvio gaudyklės su skirtingomis energijomis Fermio lygmens atžvilgiu, ir skirtingais tankiais.

Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>Sn<sub>2</sub> bandinio voltamperinės charakteristikos paprastesnės. Aukštose temperatūrose bandinys pasižymi ominiu laidumu iki 10V įtampos. Panašūs rezultatai aprašomi ir literatūroje [36]. Kambario temperatūroje ties 10V pereinama į netiesinį rėžimą, nulemtą EKRS reiškinio, kur  $I \sim U^7$ . Įtampa ties kuria pereinama į spartų kitimą slenkasi į didelių įtampų pusę mažėjant temperatūrai. Ties150K netiesinio augimo nebematyti matuotų įtampų intervale. Bandiniui atšalus iki 50K voltamperinė charakteristika pasidaro nesimetrinė. Teigiama šaka auga su rodikliu 0,6, o neigiama 0,2.

#### 3.2 Fotolaidumas

Bandiniu tekančios srovės priklausomybės nuo jį žadinančio fotono energijos buvo tiriamos įvairiose temperatūrose. Bandinys buvo šaldomas be įtampos, norint išvengti poliarizacijos. Pasiekus norimą temperatūrą, įjungiama 5V įtampa. Nusistovėjus norimai temperatūrai ir srovei tekančiai per bandinį, bandinys būdavo apšviečiamas 0,45eV energijos šviesos spinduliuote ir palaukiama, kol nusistovės srovė. Tada būdavo pradedamas matuoti fotolaidumo spektras, didinant kvanto energiją. Išmatavus spektrą didėjimo kryptimi, jis buvo matuojamas mažinant kvanto energiją. Bandinių fotolaidumo matavimo kvanto energijos didėjimo žingsnis 0,006eV, atliekamas kas 1s. Toks matavimo ciklas leidžia įvertinti bandinių sužadinimo įtaką didelės energijos kvantų šviesa.



3.2.1 pav. Tl<sub>0.75</sub>In<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose, bandinį žadinant didinant kvanto energiją.



3.2.2 pav. Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose, bandinį žadinant mažinant kvanto energiją.



3.2.3 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose, bandinį žadinant didinant kvanto energiją.



3.2.4 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose, bandinį žadinant mažinant kvanto energiją.

Tl0,75In0,75Sn0,25Se2 (3.2.1pav. ir 3.2.2pav.) spektruose matomos dvi smailės. Fotolaidumo maksimumas visose temperatūrose užfiksuotas ties 1,8eV, o antras, mažesnis išryškėjantis maksimumas, žemesnėse temperatūrose, ties 1,2eV. Ši smailė nematoma aukštose temperatūrose, priemaišos, nes nulemiančios šį maksimumą, yra visiškai jonizuotos, arba jį maskuoja pusiausvirujų šiluma generuotų krūvininkų nulemta srovė. Šių smailių slenkstinės aktyvacijos energijos yra atitinkamai 1,5eV ir 0,8eV (Priedas 1 pav.) Viršijus fotolaidumo maksimumą fotosrovė



3.2.5 pav. Draustinio juostų tarpo priklausomybė nuo SnSe<sub>2</sub> koncentracijos TIInSnSe<sub>2</sub> kristaluose.

mažėja, nes stiprėja paviršinė rekombinacija, kadangi šviesa sužadina vis plonesnį puslaidininkio paviršiaus sluoksnį, todėl stiprėja paviršinių defektų įtaka ir spartėja jų sąlygota rekombinacija [37]. Mažėjant temperatūrai, mažėja srovės vertė ties maksimumais. Taip yra todėl, kad spartėja perteklinių krūvininkų rekombinacija žemėjant temperatūrai, arba silpnėja pusiausvirųjų šiluma generuotų krūvininkų nulemta srovė

 $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$  fotolaidumo spektrai pavaizduoti 3.2.3pav. ir 3.2.4pav. Spektruose, skirtingai nei  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$  atveju, matomas vienas fotolaidumo maksimumas ties 1,5eV.

Žemose temperatūrose matoma antra smailė, kurios maksimumas ties 1,2eV. Apskaičiuoti energijų tarpai atitinkamai 1,3eV ir 0,8eV. Šios energijos apskaičiuotos aproksimavus tiese fotolaidumo spektro šlaitą mažesnių energijų pusėje ir radus tašką, kur aproksimuota tiesė kerta tamsinę srovę. Galime teigti, jog 90% TlInSe<sub>2</sub>-10% SnSe<sub>2</sub> lydinys sudaro vientisą sistemą - monokristalą su 1.2eV draustinių energijų tarpu, tuo tarpu 75% TlInSe<sub>2</sub>-25% SnSe<sub>2</sub> alavo diselenido yra per daug, todėl perteklinis alavo diselenidas elgiasi kaip priemaiša.

Šie rezultatai kokybiškai sutampa su [19] rezultatais. Draustinių juostų tarpas slenkasi į didesnių energijų pusę didinant SnSe<sub>2</sub> molinę koncentraciją kristale. Atidėjus gautas  $E_g$  vertes nuo SnSe<sub>2</sub> koncentracijos grafike ( 3.2.5 pav. ) matome, jog energijų tarpas kinta beveik tiesiškai. Nuokrypis galimai atsiranda dėl to, jog turime dvifazę medžiagą kai SnSe<sub>2</sub> 0,25mol. Nepaisant mažo nuokrypio, energijų tarpas šiuose kristaluose gali būti įvertinamas pagal empirinę formulę :

$$E_q = 1,2 + (1,2 \pm 0,1)x \quad [eV] \tag{3.2.1}$$

, kur x – [0:0,25] SnSe<sub>2</sub> molinė koncentracija.



3.2.6 pav. Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose, bandinį žadinant didinama kvanto energiją.



3.2.7 pav. Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose, bandinį žadinant mažinama kvanto energiją.



3.2.8 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose.

3.2.6 ir 3.2.7 paveiksluose pateikti Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotolaidumo spektrai. Matavimai atlikti, prijungus 10V įtampą, kai voltamperinė charakteristika yra tiesinė, t.y., galioja Omo dėsnis, siekiant paprastesnės rezultatų analizės. Matosi (3.2.6 ir 3.2.7 pav.), jog bandinio savybės keičiasi, priklausomai nuo to ar šaldyta su prijungta įtampa, ar be jos. Šaldant su įtampa bandinys pasižymi didesniu laidumu, nei šaldant be jos, todėl atliktos dvi serijos matavimų. Abiem atvejais išmatuoti fotolaidumo maksimumai ties 1,65eV. Taip pat žemose temperatūrose išryškėja dar vienas maksimumas ties 1,3eV. Antrasis maksimumas atsiranda dėl tos pačios priežasties, kaip ir TlInSnSe<sub>2</sub> atveju – dvifazės medžiagos susidarymo. [20] Nustatyti energijų tarpai lygūs 1,31eV (juosta-juosta) ir 1eV (defektas su gausiniu energijos pasiskirstymu su standartiniu nuokrypiu lygiu  $\sigma = 0,15$  (Priedas 2 pav.)) Šaldant be įtampos išryškėja dar viena smailė, ties 1,76eV. Tai byloja apie dar vieną slėnį, kuris nutolęs nuo tiesiatarpio slėnio per 0,17eV.

3.2.8 pav. pateiktos Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės priklausomybės nuo žadinančio kvanto energijos, prijungus 10 V įtampą. Fotolaidumo maksimumas išmatuotas ties 1,64eV. Nustatytas draustinis juostų tarpas 1,39eV. Spektruose matomas šlaitas kurio energija lygi 0,94eV. Skirtumas tarp Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> ir Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> bandinių draustinio juostų tarpo ir šlaito energijų labai mažas ir gali būti nulemtas matavimo paklaidos. Taigi matome, jog didinant SiSe<sub>2</sub> koncentraciją TlInSn<sub>2</sub> intervale nuo 10% iki 20%  $E_g$  nekinta arba kinta nežymiai. Taip pat nekinta ir defektinio lygmens draustinėje juostoje energija. Kinta tik šio lygmens kuriamos fotosrovės intensyvumas. Didėjant SiSe<sub>2</sub> koncentracija, didėja generacijos iš defektinio lygmens nulemta srovė. Tai reiškia, kad didėja priemaišos koncentracija. TlInSiSe<sub>2</sub> lydinys, didinant SiSe<sub>2</sub> tarp 10% ir 20%, veikia kaip legiruojanti priemaiša. Pastebėta, jog nėra Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> stebimas antras slėnis (smailė virš draustinio juostų tarpo). Galima daryti išvadą, jog didinant Si atomų koncentraciją intervale nuo 10% iki 20% radedama iškreipti valentinė juosta, taip formuojant gretimą slėnį. Norint nustatyti juostų iškreipimo priklausomybę nuo Si koncentracijos, reikia platesnio koncentracijų intervalo.



3.2.9 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose didinant kvanto energiją.



3.2.10 pav. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose mažinant kvanto energiją.



3.2.11 pav. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotolaidumo spektrai 34K temperatūroje po žadinimo ir be žadinimo.



3.2.12 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose didinant kvanto energiją.



3.2.13 pav. Tl0,8In0,8Ge0,2Se2 fotolaidumo spektrai įvairiose temperatūrose mažinant kvanto energiją.

3.2.9 ir 3.2.10 grafikuose atvaizduoti Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo spektrai atitinkamai kvanto didėjimo ir mažėjimo kryptimis. Matavimai atlikti 10V įtampai krentant ant bandinio. Kiekvienas matavimas atliktas bandinį atkaitinus 330K temperatūroje 10 minučių. Bandinys buvo šaldytas be įtampos. Matome, kad kvanto mažėjimo kryptimi, žemose temperatūrose atsiranda smailė, kurios nesimato didinant kvanto energiją. Matuojant fotolaidumo spektrą yra sukuriami pertekliniai krūvininkai, kurie yra pagaunami prilipimo lygmenyse. Mažinant kvanto energiją pagauti krūvininkai

išlaisvinami iš lokalių būsenų, sukuriami pertekliniai krūvininkai ir matoma smailė fotolaidumo spektre. Nutarta pamatuoti fotolaidumo spektrą su užpildytomis gaudyklėmis. Bandinys atšaldytas iki 34K temperatūros ir apšviestas 1,5eV šviesos spinduliuote. Bandinys taip žadintas 10min, o po to apšvietimas išjungtas ir palaukta, kol nusistovės srovė. Tada atliktas matavimas. Rezultatai pateikti 3.2.11 paveiksle. Matome, kad spektre atsiranda smailė, kurios nėra kai bandinys nežadintas. Tai patvirtina hipotezę, jog bandinyje egzistuoja krūvio gaudyklės. Atlikus Lukovskio analizę (Priedas 3 pav.) nustatyta, jog gaudyklės pasiskirsčiusios aplink 0,6eV Gauso skirstiniu su standartiniu nuokrypiu  $\sigma$  lygiu 0,035. Matomas ir diskretus defektinis lygmuo, kurio energija 1eV. Draustinis juostų tarpas Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje lygus 1,3eV.

3.2.12 ir 3.2.13 grafikuose atvaizduoti  $Tl_{0,8}In_{0,8}Ge_{0,2}Se_2$  fotolaidumo spektrai atitinkamai kvanto didėjimo ir mažėjimo kryptimis. Matavimai atlikti analogiškai  $Tl_{0,9}In_{0,9}Ge_{0,1}Se_2$ . Fotolaidumo spektruose matyti tik juosta-juosta krūvininkų generacija. Atėmus iš bandinio tamsinę srovę nustatytas draustinis juostų tarpas lygus 1,3eV.

Didinant GeSe<sub>2</sub> koncentraciją TlInSe<sub>2</sub>-GeSe<sub>2</sub> lydinyje draustinio juostų tarpo plotis nekinta arba kinta nežymiai. Ties 20% GeSe<sub>2</sub> koncentracija fotolaidumo spektre defektų nesimato, tuo tarpu 10% lydinio fotolaidumo spektrai sudėtingi, nes bandinyje egzistuoja gilūs prilipimo lygmenys.

Visų bandinių normuoti fotolaidumo spektrai pateikti priedo 4 pav.

#### 3.3 Fotosrovės relaksacijos kinetikos

Matuojant fotosrovės gesimo kinetikas, bandiniai būdavo šaldomi be įtampos. Palaukiama, kol stabilizuosis temperatūra. Prijungiama 5V įtampa ir laukiama kol nusistovės srovė. Tada bandinys pradedamas žadinti reikiamo bangos ilgio spinduliuote. Nusistovėjus fotosrovei apšvietimas išjungiamas ir matuojamas srovės kitimas laike.

Kreivės aproksimuotos keliomis skirtingomis funkcijomis: viena, dviem arba trimis eksponentinėmis priklausomybėmis. Iš apskaičiuotų ir išmatuotų kreivių santykio nustatyta, jog išmatuotą gesimą aprašo trijų eksponentinių gesimų suma. Tai reiškia, jog krūvininkai rekombinuoja trimis rekombinacijos kanalais, kurių rekombinacijos trukmės skirtingos. Apskaičiuotos fotolaidumo relaksacijos trukmės, atlikus aproksimaciją pagal funkciją:

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{t_2}} + A_3 e^{-\frac{x}{t_3}}.$$
(3.3.1)



3.3.1 pav. Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,4eV šviesos spinduliuote.

3.3.1 lentelė. Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo relaksacijos trukmės žadinant 1,4eV šviesos spinduliuote. Čia  $t_i$  – aproksimacijos būdu paskaičiuota gyvavimo trukmė,  $\sigma_i$ - standartinis nuokrypis.

temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s	<i>t</i> <sub>3</sub> ,s	$\sigma_{t_3}$ ,s
240K	168,10	7,91	20,94	0,73	1,11	0,08
200K	85,00	0,69	8,86	0,08	0,71	0,01
160K	103,39	1,37	21,64	0,28	3,25	0,03
120K	84,70	1,25	17,94	0,45	3,16	0,06
70K	413,99	71,58	12,59	1,21	1,49	0,08



3.3.2 pav. Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,6eV šviesos spinduliuote.

temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s	<i>t</i> <sub>3</sub> ,s	$\sigma_{t_3}$ ,s
240K	119,23	1,58	11,17	0,19	0,43	0,004
200K	77,37	1,66	6,30	0,15	0,23	0,004
160K	111,85	0,73	26,63	0,22	2,11	0,02
120K	113,69	5,52	30,16	1,08	3,52	0,6
70K	70,78	21463,49	70,79	21669,02	1,45	0,02

3.3.2 lentelė. Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> fotolaidumo relaksacijos trukmės žadinant 1,6eV šviesos spinduliuote.

Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> fotosrovės relaksacijos buvo matuotos ties dvejomis žadinančios spinduliuotės energijomis: 1,4eV ir 1,6eV, atitinkančiomis fotolaidumo spektrų smailes. 1,6eV spinduliuotė generuoja krūvininkus tarpjuostiniu būdu. Fotonai su 1,4eV energija generuoja krūvininkus iš priemaišinių lygmenų, taip padidinama jonizuotų priemaišų koncentracija ir galima stebėti jų neutralizaciją. Kinetikos pateiktos 3.3.1pav. ir 3.3.2pav. Atliktos kinetikų aproksimacijos keliomis eksponentėmis. Nustatyta, jog gesimą geriausiai aprašo trijų eksponentinių gesimų suma. Apskaičiuoti gesimų parametrai pateikti 3.3.1 ir 3.3.2 lentelėse.

 $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,9}Se_2$  fotosrovės relaksacijos buvo matuotos po žadinimo 1,6eV energijos spinduliuote. Kinetikos pateiktos 3.3.3 pav. Taip pat atliktos kinetikų aproksimacijos keliomis eksponentėmis. Nustatyta, jog gesimą geriausiai aprašo trijų eksponentinių gesimų suma žemose temperatūrose ir dviejų eksponentinių gesimų suma 240K.



3.3.3 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,6eV šviesos spinduliuote.

3.3.3 lentelė. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,6eV šviesos spinduliuote.

temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s	<i>t</i> <sub>3</sub> ,s	$\sigma_{t_3}$ ,s
240K	32,98	0,11	1,1	0,014		
204K	69,6	0,9	6,1	0,12	0,83	0,016
160K	45,4	0,26	7,53	0,098	0,613	0,0053



3.3.4 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,7eV šviesos spinduliuote.

temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s	<i>t</i> <sub>3</sub> ,s	$\sigma_{t_3}$ ,s
30K	23,04	1,80	5,15	0,36	0,76	0,04
70K	39,55	0,96	5,88	0,13	0,60	0,01
150K	70,30	15,83	8,94	1,15	0,89	0,02

3.3.4 lentelė. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,7eV šviesos spinduliuote.

Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> fotosrovės relaksacijos buvo matuotos po žadinimo 1,7eV energijos spinduliuote. Bandinys šaldytas be įtampos. Kinetikos pateiktos 3.3.4 pav. Atliktos kinetikų aproksimacijos keliomis eksponentėmis. Nustatyta, jog gesimą geriausiai aprašo trijų eksponentinių gesimų suma. Apskaičiuoti gesimų parametrai pateikti 3.3.3 lentelėse. Matome, jog rekombinacijos procesai lėtėja didėjant temperatūrai. Šie rezultatai artimi TlInSe<sub>2</sub> [38]



3.3.5 pav. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės priklausomybė nuo laiko žadinant 1,7eV šviesos spinduliuote.

Temperatūra	$ au_1,$ s	$\sigma_{\tau_1}$ ,s	$ au_2$	$\sigma_{\tau_2}$ ,s
250K	236,35	21323,30	236,38	15100,92
200K	150,95	10,28	145,59	7,98
150K	12,43	0,38	138,27	0,54
100K	63,81	0,57	92,22	1,03
70K	32,96	0,13	104,86	0,20
30K	53,03	0,57	0,14	0,00

3.3.5 lentelė. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės priklausomybė nuo laiko žadinant 1,7eV šviesos spinduliuote.



3.3.6 pav. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės augimo savitosios trukmės priklausomybė nuo temperatūros.



 $3.3.7 \ pav. \ Tl_{0,9}In_{0,9}Si_{0,1}Se_2 \ bandinio \ fotosrovės \ relaksacijos po \ žadinimo \ 1,7eV \ šviesos \ spinduliuote.$ 

Temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s
250K	60,88	0,43	5,33	0,05
200K	357,24	1,26	27,37	0,19
150K	547,32	4,91	29,82	0,22
100K	807,79	7,71	10,34	0,19
70K	616,66	18,48	2,59	0,03
30K	166,30	66,35	1,08	0,07

3.3.6 lentelė. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,7eV šviesos spinduliuote.

Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje išmatuotos fotosrovės augimo (3.3.5 pav. ir 3.3.5 lentelė) ir gesimo (3.3.6pav. ir 3.3.6 lentelė) kinetikos. Kinetikos matuotos ant bandinio krentant 10V įtampai. Šaldyta be įtampos. Pastebėta, jog priklausomai nuo temperatūros kinta fotosrovės nusistovėjimo pobūdis. Aukštose temperatūrose stebimas srovės augimas ir atėjimas prie pastovios vertės. Temperatūrai mažėjant atsiranda staigaus fotosrovės kritimo sritis, po kurios vėl stebimas asimptotinis augimas. Žemose temperatūrose augimas dingsta ir stebimas tik fotosrovės gesimas iki nuostovios srovės. 3.3.5 pav. pavaizduotos fotosrovės įsisotinimo kinetikos ir jų aproksimacijos. Kadangi kreivės turi dvi aiškias sritis, jas galima aprašyti suma dviejų funkcijų. Viena funkcija aprašo eksponentinį gesimą, kita asimptotinį augimą. Todėl pasirinka aproksimacijos funkcija :

$$y = Ae^{-\frac{x}{\tau_1}} + B(1 - e^{-\frac{x}{\tau_2}})$$
(3.3.2)

Kadangi staigaus eksponentinio gesimo išmatuoti tiksliai nepavyko dėl ampermetro registravimo spartos, gesimo gyvavimo trukmės – palyginti netikslios (3.3.5 lentelė). Tuo tarpu asimptotinis augimas stebimas laiko intervale iki 5 minučių, todėl išmatuotas tiksliai. Pastebėta, jog mažėjant temperatūrai tiesiškai trumpėja asimptotinio augimo savitoji trukmė (3.3.6 pav.) pagal:

$$\tau_2 = 0.87T + 2.9 [s] \tag{3.3.3}$$

Tokią dvigubą fotosrovės kinetikų priklausomybę galima aiškinti dviejų rūšių krūvininkų pašalinimo iš laidumo mechanizmais. Šiuo atveju lėto augimo mechanizmas gali būti siejamas su krūvininkų gaudyklių užpildymu. Sukūrus perteklinių krūvininkų, šie yra pagaunami taip užpildydami gaudykles. Pildantis gaudyklėms, vis mažiau krūvininkų gali būti pagauta. Pagavimo trukmė priklauso nuo laisvų gaudyklių ir perteklinių krūvininkų skaičiaus. Kadangi fotogeneracijos sparta nekinta – stebimas srovės augimas. Šis augimas nusistovi, kai krūvininko pagavimo sparta susilygina su krūvininko generacijos iš gaudyklės sparta. Staigų fotosrovės kritimą lemia vyksmai, susiję su krūvininkų rekombinacija. Rekombinacijos sparta priklauso nuo perteklinių krūvininkų skaičiaus. Apšvietus bandinį, sukuriami pertekliniai krūvininkai pradeda rekombinuoti. Srovės mažėjimas vyksta tol, kol išsilygina fotogeneracijos ir rekombinacijos spartos.

Aukštose temperatūrose dominuoja asimptotinis augimas. Dėl terminės aktyvacijos krūvininkų gaudyklės yra tuščios. Taip pat mažesnis santykis tarp savitojo laidumo ir fotogeneruotų krūvininkų – mažai pakinta rekombinacijos sparta sukūrus perteklinius krūvininkus. Žemose temperatūrose krūvininkų gaudyklės gali būti užpildytos, nes neužtenka terminės energijos iššokti iš defektinio lygmens, o fotogeneruotų krūvininkų tankis gerokai didesnis už termiškai aktyvuotų, todėl stebimas tik fotosrovės kritimas.

Fotosrovės relaksacijos Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje po žadinimo 1,7eV spinduliuote pateiktos 3.3.7 paveikslėlyje. Atlikta serija aproksimacijų ir nustatyta, jog fotosrovė relaksuoja kaip dviejų eksponentinių gesimų suma. Gautos gyvavimo trukmės pateiktos 3.3.6 lentelėje. Greitojo gesimo gyvavimo trukmės panašios į Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio. Tai byloja apie panašius rekombinacijos kanalus bandiniuose. Skirtingai nei Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> srovė ilgai negrįžta į tamsinę vertę. Stebimas ilgas gesimo procesas su gyvavimo trukmėmis iki 800s.



3.3.8 pav. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,5eV šviesos spinduliuote.

temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s	<i>t</i> <sub>3</sub> ,s	$\sigma_{t_3}$ ,s
250K	117,62	1,16	9,54	0,21	0,99	0,0194
200K	735,31	2,48	66,91	0,29	3,83	0,0246
150K	445,26	1,67	27,54	0,12	0,84	0,0062
100K	440,13	1,66	26,44	0,12	1,19	0,0041
34K	109,18	1,21	11,39	0,17	1,30	0,0066

3.3.7 lentelė. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,5eV šviesos spinduliuote.



3.3.9 pav. Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,7eV šviesos spinduliuote.

temperatūra	<i>t</i> <sub>1</sub> ,s	$\sigma_{t_1}$ ,s	<i>t</i> <sub>2</sub> ,s	$\sigma_{t_2}$ ,s	<i>t</i> <sub>3</sub> ,s	$\sigma_{t_3}$ ,s
250K	496,41	7,43	26,24	0,32	1,03	0,0116
200K	295,06	2,07	22,22	0,18	2,88	0,0247
150K	266,51	1,18	35,06	0,21	5,17	0,0345
100K	428,78	1,51	44,09	0,20	3,96	0,0219
70K	429,55	3,14	50,77	0,32	5,19	0,0290

3.3.8 lentelė. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotosrovės relaksacijos po žadinimo 1,7eV šviesos spinduliuote.

Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> fotosrovės relaksacijos buvo matuotos po žadinimo 1,5eV energijos spinduliuote. Bandinys šaldytas be įtampos, o bandymai atlikti su 10V įtampa. Kinetikos pateiktos 3.3.8 pav. Atliktos kinetikų aproksimacijos keliomis eksponentėmis. Nustatyta, jog gesimą geriausiai aprašo trijų eksponentinių gesimų suma. Apskaičiuoti gesimų parametrai pateikti 3.3.7 lentelėje.

 $Tl_{0,8}In_{0,8}Ge_{0,2}Se_2$  fotosrovės relaksacijos buvo matuotos analogiškai  $Tl_{0,9}In_{0,9}Ge_{0,1}Se_2$ bandiniui, išskyrus žadinta 1,7eV energijos spinduliuote. Nustatyta, kad gesimą geriausiai aprašo trijų eksponentinių gesimų suma (3.3.1 formulė). Rezultatai pateikti 3.3.9 pav. ir 3.3.8 lentelėje.

Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> bandiniams būdingos ilgos fotosrovės relaksacijos susidedančios iš trijų komponenčių. Greitoji komponentė (10<sup>1</sup> eilės dydis) nėra tiksli dėl per mažos ampermetro matavimo spartos, reikalingos staigiam srovės kritimui registruoti, ir ilgo matuojamos srovės rėžių keitimo. Likusioms dvejoms komponentėms šie aparatūros trūkumai didelės įtakos neturi. Matome, jog

abiejuose bandiniuose fotosrovės pėdsakai matomi net valandą po žadinimo. Už tai atsakingas gesimas su 10<sup>2</sup> eilės gyvavimo trukme, stebimas abiejuose bandiniuose.

### 3.4 Šiluma skatinamosios srovės

Temperatūrinės Tl<sub>0.75</sub>In<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub> bandinio srovės priklausomybės matuotos, bandinį šildant pastovia 0.1 K/s sparta. Prieš tai bandinys būdavo atšaldomas be įtampos, siekiant išvengti galimos poliarizacijos. Bandiniui atšalus iki 30-40K temperatūros tarp bandinio kontaktų sukuriama įtampa. Palaukiama kol nusistovės srovė, tada bandinys pradedamas šildyti ( $I_{DC}$ ).  $I_{TSC}$  matavimo procedūra analogiška, tik prieš įjungiant įtampą ir šildymą bandinys 30 min. žadinamas monochromatine šviesos spinduliuote, atitinkančia fotolaidumo spektro maksimumą.

3.4.1 paveiksle pavaizduota temperatūrinė srovės priklausomybė šildant Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> bandinį jį žadinus ir nežadinus. Matavimai atlikti su 25V įtampa. Kadangi srovės vertės skiriasi nežymiai, prilipimo lygmenų kuriamos srovės spektras yra šių srovių skirtumas. Atlikus TSC ir tamsinių srovių tiesinių sričių aproksimaciją pagal formulę:

$$log(I) = -\frac{E_a}{k_B} x \log(e) + \log(A), \qquad (3.4.1)$$

nustatytos šių prilipimo lygmenų terminės aktyvacijos energijos. Jos lygios 0,69eV ir 0,11eV. Rastos dvi tiesinės sritys, kurių aktyvacijos energijos lygios 0,38eV ir 0,1eV.



3.4.1 pav. Srovės priklausomybės nuo temperatūros Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje.

Temperatūrinės Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio srovės kreivės matuotos analogiškai, dėl didesnio laidumo pakeitus įtampą į 5V. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> Arenijaus grafikai pateikti 3.4.2 paveiksle.



3.4.2 pav. Srovės priklausomybės nuo temperatūros Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje.

Kadangi srovė po žadinimo keliomis eilėmis didesnė už srovę be žadinimo, galima laikyti, jog srovė po žadinimo yra nulemta šiluminės aktyvacijos iš gaudyklių. Toks srovių skirtumas gali būti nulemtas daugelio persiklojusių prilipimo lygmenų, todėl nustatyti tikslias jų vertes sudėtinga. Išanalizavus kreivės tiesines sritis ir jas aproksimavus pagal (3.4.1) formulę nustatyta, jog bandinyje esama gaudyklių, kurių energijos yra 0,26eV ir 0,2eV. Nustatyta bandinio šiluminės aktyvacijos energija lygi 0,49eV.



3.4.3 Srovės priklausomybės nuo temperatūros Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje.



3.4.4 Srovės priklausomybės nuo temperatūros Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje.

Srovės priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje pateiktos 3.4.3 paveiksle. Matavimai atlikti ant bandinio krentant 10V įtampai. Matyti du srovės rėžimai žemose temperatūrose: didelio ( apie  $1 \times 10^{-8} \frac{1}{\Omega cm}$  ties 150K) ir mažo (apie  $1 \times 10^{-13} \frac{1}{\Omega cm}$  ties 150K). Didelio laidumo rėžimas pasiekiamas šaldant bandinį su įtampa (elektrinis laukas apie 56V/cm). Mažo laidumo rėžimas – šaldant be įtampos. Didelio laidumo rėžime srovė kinta ne pagal Arenijaus dėsnį. Tai reiškia, jog skiriasi krūvininkų judriai- skiriasi sklaidos mechanizmai bandinyje. Tokią elgseną galėtų paaiškinti kristalo nevienalytiškumas, kai energijos modelyje draustinių juostų tarpas tampa nevienodas išilgai bandinio. Šis nevienalytiškumas lemia draustinių energijų juostos kraštų moduliaciją, t.y., sukuria jų potencialinį reljefą. Šaldant su įtampos duobės lieka tuščios ir injektuoti krūvininkai pagaunami ir yra lokalizuojami potencialo duobėse. Tokią bandinio energinė diagrama galima, kai bandinys yra polikristalinis. Tokiu atveju draustinių energijų tarpas yra perturbuojamas tarpkristalitinių ribų, kurios veikia kaip barjeros.

Žemo laidumo srityje stebimos dvi sritys su skirtingomis aktyvacijos energijomis(0,06eV ir 0,41eV). Sritis su 0,06eV energijos atitinka išlaisvinimą iš prilipimo lygmens arba potencialo duobių, nes kreivės polinkis TSC ir tamsinėje kreivėse vienodas, o skiriasi tik krūvininkų koncentracija, dėl prilipimo lygmenų užpildymo optiniu žadinimu. Sritis su 0,41eV aktyvacijos energija atitinka terminį krūvininkų generavimą juosta-juosta iš defekto su 0,8eV energija, aptarto 3.2 skyriuje.

Temperatūrinės Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> srovės priklausomybės pavaizduotos 3.4.4 paveikslėlyje. Žemose temperatūrose stebimas eile didesnis laidumas šildant po bandinio žadinimo. Stebimos dvi skirtingo polinkio sritys su 0,05eV ir 0,11eV aktyvacijos energijomis (seklios gaudyklės). Tamsinės srovės priklausomybės tenkina Arenijaus dėsnį. Nustatytos aktyvacijos energijos 0,53eV ir yra artimos pusei nustatyto draustinio juostų tarpo. Šildant bandinį ir kartu jį žadinant nustatyta, jog srovė atkartoja TSC srovės formą tik su didesniu laidumu. Žemose temperatūrose matoma tiesinė sritis su 0,14eV aktyvacijos energija.



3.4.5 pav. Srovės priklausomybės nuo temperatūros Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje.



3.4.6 pav. Srovės priklausomybės nuo temperatūros Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje.

3.4.5-3.4.6 paveikslėliuose atvaizduotos Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> ir Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinių temperatūrinės srovės priklausomybės. Matavimai atlikti su 10V įtampa krentančia ant bandinio. Bandiniai prieš matavimą šaldyti be įtampos. Abiejuose bandiniuose stebimas žymus skirtumas tarp tamsinių srovių ir srovių po žadinimo žemoje temperatūroje. Analogiškai ankstesniems bandiniams, šis skirtumas yra nulemtas krūvio gaudyklių užpildymo žadinimo žemoje temperatūroje metu. Krūvio išlaisvinimo iš gaudyklių kuriama srovė yra lygi  $I_{TSC}$  ir  $I_{DC}$  skirtumui. Atlikus kreivių tiesinių sričių aproksimavimą pagal 3.4.1 formulę nustatytos terminės aktyvacijos energijos. Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> bandinio (3.4.5 pav.) terminė aktyvacijos energija 300K-200K intervale 0,38eV. Panašūs rezultatai publikuojami [36]. 130K-80K srityje aktyvacijos energija 0,05eV. Krūvio gaudyklės energija atžvilgio laidumo arba valentinės juostos 0,13eV. Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio (3.4.6 pav.) terminė aktyvacijos energija 300K-200K intervale 0,21eV. Rezultatai taip pat sutampa su [36]. 130K-80K srityje aktyvacijos energija 0,08eV. 80K-70K srityje  $I_{TSC}$  kreivės polinkis sutampa su polinkiu aukštose temperatūrose (turėtų būti nuožulnesnis). Tai galima aiškinti sudėtinga prilipimo lygmenų sistema su skirtingomis energijomis. Po šio staigaus kilimo pereinamą į lėtą, kurio energija 0,03eV, o po to 0,06eV, kol galiausiai  $I_{TSC}$  ir  $I_{DC}$  susilygina.

### 4 Pagrindiniai rezultatai ir Išvados

- Iš voltamperinių charakteristikų nustatyta, jog Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (B= Sn, Si, Ge) junginiuose aukštesnėse temperatūrose (virš 200K) pasireiškia erdvinio krūvio ribotos srovės, kurioms didelę įtaką daro gaudyklių užsipildymas, lemiantis eksperimentiškai stebimą supertiesinį srovės didėjimą nuo įtampos, kai laipsnio rodiklis siekia iki 11. Šis efektas ryškiau pasireiškia, didėjant temperatūrai.
- Šiluma skatinamųjų srovių analizė patvirtino, jog bandiniuose yra seklios krūvininkų gaudyklės, kurių šiluminės aktyvacijos energijos vertės yra 0.05-0.26eV skirtinguose bandiniuose. Jų užsipildymas didinant įtampą galimai ir lemia sudėtingą EKRS kreivių formą.
- Išanalizavus fotolaidumo spektrus nustatyta tiesinė draustinio juostų tarpo priklausomybė nuo SnSe<sub>2</sub> molinės koncentracijos TlInSnSe<sub>2</sub> kristaluose. Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> draustinis juostų tarpas nepriklauso nuo Si ir Ge koncentracijos 10%-20% intervale.
- 4. Iš fotolaidumo spektruose matomo priemaišinio lygmens galima spręsti, jog TlInSnSe<sub>2</sub> ir TlInSiSe<sub>2</sub> kristalai yra dvifaziai. Kristaluose SnSe<sub>2</sub> ir SiSe<sub>2</sub> perteklius nekeičia lydinio, o elgiasi kaip legiruojanti priemaiša, kurianti defektinius lygmenis.
- Pertekliniai krūvininkai tirtose medžiagose rekombinuoja keliais skirtingais (iki trijų) rekombinacijos kanalais, kurių charakteringosios rekombinacijos trukmės skiriasi, priklausomai nuo medžiagos sudėties ir temperatūros.
- 6. Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>02</sub>Se<sub>2</sub> bandinyje nustatyti du laidumo mechanizmai žemose temperatūrose. Didelis laidumas (apie  $1 \times 10^{-8} \frac{1}{\Omega cm}$  esant 150K temperatūrai) stebimas jei bandinys atšaldytas su prijungtu elektriniu lauku (apie 56 V/cm), mažas (apie  $1 \times 10^{-13} \frac{1}{\Omega cm}$ ) jei bandinys buvo šaldomas be prijungto elektrinio lauko . Tokią elgseną galima aiškinti krūvininkų pernaša nevienalytėje medžiagoje, priklausančia nuo susiformavusio energijos juostų kraštų potencialo reljefo užpildymo.

# "Photoelectric properties of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (B=Si, Sn, Ge; x=0.1, 0.2-0.25) alloys "

### SUMMARY

TlInSe<sub>2</sub> alloys might be promising materials for the engineering of radiation detectors of different radiation types, ranging from neutron to gamma rays. Applications for solid state optical devices may also be considered. This group of alloys has not been extensively studied, so its properties are not fully analyzed and understood yet.

The objective of this work was to study photoelectrical properties of these compounds. Samples with different compositions were analyzed (Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>). We have concluded that the space charge limited currents with a notable influence of trapping states take place in all samples. The Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> andTl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> samples of were proved to be the single phase ones, meanwhile others were, most probably, two-phase materials with the "fingerprints" of both SnSe<sub>2</sub> and SiSe<sub>2</sub>. We have determined that bandgap of TIInSnSe<sub>2</sub> increases linearly depending on SnSe<sub>2</sub> concentration and that in other samples it does not. Increase of SiSe<sub>2</sub> up to 20% results in a bend of valence band thus resulting in indirect valley. Our studies show that excess carriers recombine via several recombination channels, having different recombination time constants that depend on temperature and vary from material to material. From TSC analysis, we have shown that shallow traps are present in the crystals.

### SANTRAUKA

TlInSe<sub>2</sub> grupės lydiniai gali būti panaudoti įvairių spinduliuočių detektoriuose kaip darbinė medžiaga. Tikslingai valdomas (reguliuojamas) draustinių juostų tarpas patogus optiniams prietaisams ir optiniam ryšiui. Ši lydinių grupė mažai tyrinėta, todėl yra galimybė, jog jų parametrai, reikalingi detektorių gamybai, gali būti pagerinti.

Šio darbo tikslas – ištirti šių lydinių fotoelektrines savybes. Šiame darbe tyrėme bandinius su skirtinga kompozicija: Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Si<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> ir Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>, Tl<sub>0,8</sub>In<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>Se<sub>2</sub> ir Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub>. Nustatyta, jog šiuose lydiniuose pasireiškia erdvinio krūvio ribotos srovės, kurioms didelę įtaką daro gaudyklių užsipildymas, lemiantis aukšto laipsnio srovės priklausomybę nuo įtampos, esant stipresniems laukams. Patvirtinta, jog esant 10% SnSe<sub>2</sub>, 10% GeSe<sub>2</sub> ir 20% GeSe<sub>2</sub> koncentracijai, gaunamas vienfazis lydinys. Tuo tarpu kitų bandinių fotolaidumo

spektruose matomi SnSe<sub>2</sub> ir SiSe<sub>2</sub> pėdsakai. Parodyta tiesioginė priklausomybė tarp SnSe<sub>2</sub> koncentracijos ir TlInSnSe<sub>2</sub> draustinių juostų tarpo pločio tuo tarpu badiniuose su SiSe<sub>2</sub> ir GeSe<sub>2</sub> E<sub>g</sub> pokyčio nerasta. Nustatyta, jog pertekliniai krūvininkai rekombinuoja keliais rekombinacijos kanalais, kurių savitosios rekombinacijos trukmės skiriasi, priklauso nuo temperatūros ir yra skirtingos medžiagoms. Temperatūrinės srovės priklausomybės patvirtino, jog visuose bandiniuose egzistuoja palyginti seklios krūvininkų gaudyklės.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- S. G. Abdinova ir I. V. Alekseev, "The spectral distribution of the response of the TlInSe 2 nonlinear γ-ray detector", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., t. 411, nr. 2, p. 365–368, 1998.
- [2] I. V. Alekseev, "A neutron semiconductor detector based on TIInSe2", *Instrum. Exp. Tech.*, t. 51, nr. 3, p. 331–335, 2008.
- [3] P. J. Sellin, "Recent advances in compound semiconductor radiation detectors", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip., t. 513, nr. 1–2, p. 332– 339, 2003.
- [4] K. Hitomi, T. Onodera, ir T. Shoji, "Influence of zone purification process on TlBr crystals for radiation detector fabrication", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, t. 579, nr. 1, p. 153–156, 2007.
- [5] A. U. Sheleg, V. G. Hurtavy, S. N. Mustafaeva, ir E. M. Kerimova, "Effect of ionizing radiation on the dielectric characteristics of TlInSe2 and TlGaTe2 single crystals", *Phys. Solid State*, t. 53, nr. 3, p. 472–475, 2011.
- [6] N. Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, ir K. Morii, "Super thermoelectric power of one-dimensional TlInSe2", *Thin Solid Films*, t. 499, nr. 1–2, p. 275–278, 2006.
- [7] A. F. Qasrawi ir N. M. Gasanly, "Photoelectronic, optical and electrical properties of TlInS2 single crystals", *Phys. Status Solidi A*, t. 199, nr. 2, p. 277–283, 2003.
- [8] G. L. Myronchuk *et al.*, "T11-xIn1-xSnxSe2 (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, t. 24, nr. 9, p. 3555– 3563, 2013.
- [9] D. G. Kilday, D. W. Niles, G. Margaritondo, ir F. Levy, "Electronic structure of the "chain" chalcogenide TlInSe 2", *Phys. Rev. B*, t. 35, nr. 2, p. 660, 1987.
- [10] V. Grasso, Sud., *Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986.
- [11] E. M. Godzhaev, S. R. Dzhafarova, K. D. Gyul'mamedov, E. M. Mamedov, ir S. S. Osmanova, "Synthesis and growth of TlInSe2 and TlGaSe2 single crystals", *Inorg. Mater.*, t. 45, nr. 7, p. 728–730, 2009.
- [12] V. P. Bhatt, K. Gireesan, ir G. R. Pandya, "Growth and characterization of SnSe and SnSe2 single crystals", J. Cryst. Growth, t. 96, nr. 3, p. 649–651, 1989.
- [13] K.-M. Chung, D. Wamwangi, M. Woda, M. Wuttig, ir W. Bensch, "Investigation of SnSe, SnSe<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alloys for phase change memory applications", *J. Appl. Phys.*, t. 103, nr. 8, p. 83523, 2008.
- [14] E. A. Hauschild ir C. R. Kannewurf, "Optical transmission in single crystal silicon diselenide", J. Phys. Chem. Solids, t. 30, nr. 2, p. 353–357, 1969.

- [15] Z. V. Popović ir A. Breitschwerdt, "Optical absorption band edge of single crystal β-GeSe 2", *Phys. Lett. A*, t. 110, nr. 7, p. 426–428, 1985.
- [16] A. Grzechnik, S. Stølen, E. Bakken, T. Grande, ir M. Mezouar, "Structural Transformations in Three-Dimensional Crystalline GeSe2 at High Pressures and High Temperatures", J. Solid State Chem., t. 150, nr. 1, p. 121–127, 2000.
- [17] M. Y. Mozolyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, I. D. Olekseyuk, ir O. V. Parasyuk, "Phase diagram of the quasi-binary system TlInSe2–SnSe2", J. Alloys Compd., t. 509, nr. 6, p. 2693–2696, 2011.
- [18] G. E. Davydyuk *et al.*, "Two-photon absorption of Tl1-xIn1-xSnxSe2 (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys and their nanocrystallites", *Opt. Mater.*, t. 35, nr. 12, p. 2514–2518, 2013.
- [19] S. P. Danylchuk, G. L. Myronchuk, M. Y. Mozolyuk, ir V. V. Bozhko, "On the preparation and photoelectric properties of Tl1–x In1–x Sn x Se2 (x = 0.1–0.25) alloys", *Semiconductors*, t. 50, nr. 1, p. 38–42, 2016.
- [20] M. Piasecki *et al.*, "Huge operation by energy gap of novel narrow band gap Tl  $_{1-x}$  In  $_{1-x}$  B  $_x$  Se  $_2$  (B = Si, Ge): DFT, x-ray emission and photoconductivity studies", *Mater. Res. Express*, t. 3, nr. 2, p. 25902, 2016.
- [21] B. V. Zeghbroek, Principles of semiconductor devices. 2007.
- [22] V. Kažukauskas, Šiuolaikiniai puslaidininkių mikroelektroniniai prietaisai fizika ir technologija. Protegus, 2008.
- [23] W. Shockley ir W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons", *Phys. Rev.*, t. 87, nr. 5, p. 835–842, 1952.
- [24] A. Juodviršis, M. Mikalkevičius, ir S. Vengris, Puslaidininkių fizikos pagrindai. Mokslas, 1985.
- [25] V. Gavriušinas, Optiniai Reiškiniai Puslaidininkiuose. Vilniaus universitetas, 2008.
- [26] R. H. Bube, *Photoelectronic properties of semiconductors*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1992.
- [27] G. Lucovsky, "On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors", *Solid State Commun.*, t. 3, p. 299–302, 1965.
- [28] M. Pavlović, M. Jakšić, H. Zorc, ir Z. Medunić, "Identification of deep trap levels from thermally stimulated current spectra of semi-insulating CdZnTe detector material", J. Appl. Phys., t. 104, nr. 2, p. 23525, 2008.
- [29] J. Plans, M. Zieliński, ir M. Kryszewski, "Theory of the thermally-stimulated-current transport peak. Application to a dispersive transport case", *Phys. Rev. B*, t. 23, nr. 12, p. 6557–6569, 1981.
- [30] A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents in Solids", *Phys. Rev.*, t. 97, nr. 6, p. 1538–1544, 1955.
- [31] R. W. Smith ir A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents in Single Crystals of Cadmium Sulfide", *Phys. Rev.*, t. 97, nr. 6, p. 1531–1537, 1955.

- [32] W. Shockley ir R. C. Prim, "Space-Charge Limited Emission in Semiconductors", *Phys. Rev.*, t. 90, nr. 5, p. 753–758, 1953.
- [33] G. T. Wright, "Mechanisms of space-charge-limited current in solids", *Solid-State Electron.*, t. 2, nr. 2–3, p. 165–189, 1961.
- [34] C. D. Child, "Discharge from hot CaO", Phys. Rev. Ser. I, t. 32, nr. 5, p. 492, 1911.
- [35] M. A. Lampert, "Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps", *Phys. Rev.*, t. 103, nr. 6, p. 1648–1656, 1956.
- [36] O. V. Zamurueva et al., "Transport Phenomena In Single Crystals Tl1-XIn1-XGeXSe2 (x=0.1, 0.2)", Arch. Metall. Mater., t. 60, nr. 3, 2015.
- [37] S. R. Samedov ir O. Baykan, "Photoconductivity in the Ternary Layered Semiconductors", *Int. J. Infrared Millim. Waves*, t. 24, nr. 2, p. 231–237, 2003.
- [38] R. S. Madatov, A. I. Nadzhafov, T. B. Tagiev, ir M. R. Gazanfarov, "The mechanism of a current passing in TlInSe2 monocrystals in strong fields", *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, t. 46, nr. 5, p. 497–500, 2010.

## PRIEDAS



1 pav. Tl<sub>0,75</sub>In<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotolaidumo spektro analizė pagal Lukovskio modelį.



2 pav. Tl<sub>0.8</sub>In<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotolaidumo spektro analizė pagal Lukovskio modelį.



3 pav. Tl<sub>0.9</sub>In<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.9</sub>Se<sub>2</sub> bandinio fotolaidumo spektro analizė pagal Lukovskio modelį.



4 pav.  $Tl_{1-x}I_{1-x}B_xSe_2$  (kur B = Si, Sn, Ge) bandinių fotolaidumo spektrai.