

импульсами с длиной волны 808 нм. Динамика фотоиндуцированного оптического поглощения  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Cu}$  на длине волны 532 нм и 1300 нм лазер CW. Изменения двулучепреломления продемонстрированы существенные изменения времени кинетики в зависимости от длин волн. Было установлено, что изменения фотоиндуцированного двойного лучепреломления, по крайней мере, в 4 раза выше для 532 нм по отношению к длине волны 1300 нм. Катионы Ag, легирующие Cu на уровнях захвата играют решающую роль.

**Ключевые слова:** фотоиндуцированное поглощение, двулучепреломления, метод Сенармона, анизотропия.

**Kityk Ivan, Myronchuk Galyna, Zamuruyeva Oksana. Photoinduced Absorption and Birefringence Changes in Complex Chalcogenide Crystals  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0,167 \leq x \leq 0,333$ ).** Quaternary crystals  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $x = 0,333, 0,250, 0,200$  and  $0,167$ ) were grown by Bridgman Stockbarger. Spectral dependence of photoinduced absorption in undoped selenide crystals irradiated laser pulses with a wavelength of 808 nm. The dynamics of photoinduced optical absorption  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Cu}$  at 532 nm poured and 1300 nm laser CW. The changes of the birefringence demonstrate substantial changes of time kinetics depending on the pumping wavelengths. It was found that the changes of the photoinduced birefringence are at least 4 times higher for the 532 nm pumping wavelength with respect to the 1300 nm wavelength. The Ag cations, Cu dopants and local trapping levels play here crucial role.

**Key words:** photoinduced absorption, birefringence, method Senarmona, anisotropy.

Стаття надійшла до редколегії  
24.09.2013

УДК 621.315.592

Вайдотас Кажукаускас,  
Галина Мирончук,  
Оксана Замуруєва,  
Олег Парасюк,  
Ганна Шаварова,  
Микола Богданюк

### Дослідження оптичних властивостей шаруватих кристалів $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$

У нашій роботі розглянуто закономірності зміни оптичних спектрів поглинання в кристалах твердих розчинів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ) з температурою. Оцінено ширину забороненої зони при непрямих  $E_{gi}$  і прямих  $E_{gd}$  дозволених переходах. Розраховано енергію Урбаха та параметр крутизни краю оптичного поглинання досліджуваних монокристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  за різних температур.

**Ключові слова:** шарувата кристалічна структура, енергія Урбаха, параметр крутизни.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Серед великої кількості нових напівпровідникових матеріалів особливе місце займають напівпровідники із шаруватою кристалічною структурою. І науковий і практичний інтерес до подібних напівпровідників із кожним роком зростає. Тому розширення класу саме шаруватих напівпровідників типу  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ , у тому числі  $\text{TlInSe}_2$ , отримання досконалих монокристалів і подальше вивчення комплексу їх фізичних властивостей – актуальні завдання в галузі сучасної фізики твердого тіла.

Монокристали напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  і твердих розчинів на їх основі є перспективними матеріалами для створення різних функціональних елементів мікро- й оптоелектроніки. Крім того, дослідження впливу безперервного заміщення складу твердих розчинів на їх фотоелектричні й оптичні властивості може дати цінну інформацію про природу і спектр енергетичних рівнів, локалізованих у забороненій зоні досліджуваного напівпровідника.

Серед цього типу кристалів найбільш докладно вивчені оптичні, фотоелектричні й електрофізичні характеристики кристалів  $\text{TlInSe}_2$  [6; 7]. Ці кристали перспективні для створення на їх основі детекторів і приймачів випромінювання, а також функціональних пристроїв, керованих електричним

полем, що працюють в умовах жорсткої радіації [26]. Останнім часом значний інтерес дослідників до твердих розчинів на основі  $\text{TlInSe}_2$  зумовлений сильною анізотропією їх фізичних властивостей. Ці кристали прозорі в широкому спектральному діапазоні, мають слабку чутливість електричних властивостей до введених домішок, а також високу фотопровідність [1; 24; 11; 18; 21; 27–29]. Усе це робить з'єднання типу  $A^{\text{III}} B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}}$  та тверді розчини на їх основі особливо цікавими і з точки зору з'ясування фундаментальних особливостей кристалічної будови шаруватих напівпровідників, і з точки зору технічного застосування.

**Мета** – експериментально дослідити оптичне поглинання світла твердими розчинами  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Si}_x\text{S}_2$  ( $x = 0,1; 0,2;$ ).

**Завдання** – дослідити ширину забороненої зони сполуки при прямих і непрямих дозволенних переходах, залежність коефіцієнта оптичного поглинання від температури і компонентного вмісту.

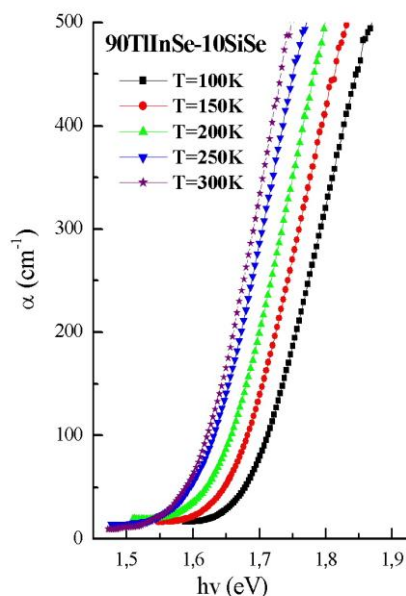
**Методика та техніка експерименту.** Для вивчення спектрів оптичного поглинання отриманих твердих розчинів зразки сколювалися від монокристалічного злитка і мали форму тонких пластинок товщиною від 0,05–0,1 мм. Потрібно відзначити: всі зазначені склади мали шарувату структуру, що дало можливість отримувати якісні однорідні зразки. Світло спрямовувалося на зразки паралельно кристалографічній осі  $c$ , тобто перпендикулярно шарам. Дослідження спектрів оптичного пропускання проводилися з використанням азотного кріостата з можливістю стабілізації температури в інтервалі  $77 \div 380$  К (точність стабілізації становила  $\pm 0,2$  К). У якості монохроматора використовували МДР – 206.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Коефіцієнт поглинання розраховувався зі співвідношення [19]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}}, \quad (1)$$

де  $T = I/I_0$  – коефіцієнт пропускання;  $d$  – товщина зразка;  $R$  – коефіцієнт відбивання. Коефіцієнти оптичного поглинання визначені для всіх температур діапазону з використанням значення  $R$  за кімнатної температури. Зроблене припущення, що зміна температури від 10 до 320 К призводить до незначної зміни в  $R$  [1].

Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання монокристала  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Si}_x\text{Se}_2$  ( $x=0,1$ ) розрахований за формулою (1), представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Енергетична залежність коефіцієнта поглинання монокристала  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Si}_x\text{Se}_2$  ( $x=0,1$ )

Дослідження оптичних спектрів поглинання в досліджуваних об'єктах виявило три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненційну область в інтервалі 0–100 см<sup>-1</sup> і області непрямих і прямих оптичних переходів вище цієї області.

Для оцінки ширини забороненої зони при непрямих ( $E_{gi}$ ) і прямих ( $E_{gd}$ ) дозволених переходах прямі  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  та  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  екстраполювалися до  $(\alpha hv)^{1/2} = 0$  та  $(\alpha hv)^2 = 0$  (рис. 2 а, б).

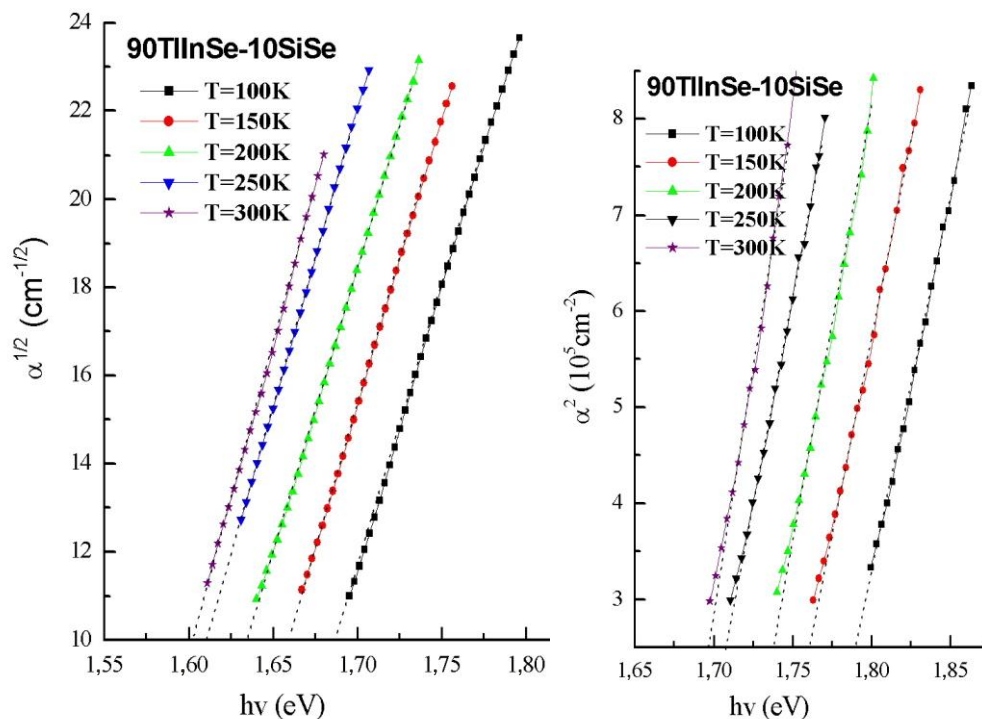


Рис. 2. Спектральна залежність  $(\alpha hv)^{1/2}$  (а) і  $(\alpha hv)^2$  (б) для  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  ( $x=0,1$ ) монокристалів за різних температур

Аналогічні дослідження проведені для монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  ( $x=0,2$ ). Результати проведеної оцінки за температур 100–300 К представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Пряма ( $E_{gd}$ ) і непряма ( $E_{gi}$ ) заборонена зона, енергія Урбаха та параметр крутизни спектрів оптичного поглинання монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  за різних температур

Samples	Sample temp (K)	$E_{gd}$ , eB	$E_{gi}$ , eB	$dE_{gd}/dT$ , eB / K, 10 <sup>-4</sup>	$dE_{gi}/dT$ , eB / K, 10 <sup>-4</sup>	Urbach energy, (meB)	Steepness parameter
x=0,1	100	1,76	1,61	-5,5	-4,0	48	0,179
	150	1,73	1,58			50	0,258
	200	1,71	1,56			52	0,331
	250	1,68	1,54			54	0,339
	300	1,65	1,53			58	0,445
x=0,2	100	1,94	1,79	-3,0	-3,0	90	0,096
	150	1,92	1,78			92	0,140
	200	1,91	1,76			94	0,183
	250	1,90	1,74			95	0,227
	300	1,88	1,73			96	0,269

Як видно з табл. 1, зі збільшенням вмісту  $\text{SiSe}_2$  у твердому розчині зростає ширина енергетичної щілини і при непрямих, і прямих дозволених переходах. Таке зростання  $E_g$  можна пов'язати з механізмом утворення твердого розчину, згідно з яким відбувається статистичне заміщення атомів In атомами Si та збільшення концентрацій вакансій талію ( $V_{Tl}$ ). Внаслідок статистичного заміщення атомів In ( $In^{+3}$ ) атомами Si ( $Si^{+4}$ ) утворюються донорні центри, концентрація яких збільшується зі збільшенням  $x$ . Утворення позитивно заряджених іонів (донорів) та негативно заряджених іонів ( $V_{Tl}$  – акцепторів) веде до зростання іонного зв'язку між ними. Збільшення енергії зв'язку між атомами кристалу веде до зростання  $E_g$ . Крім того, додатковий внесок у зміну  $E_g$  можуть робити вакансії кристалічної ґратки, які створюють деформаційний потенціал, що відповідає розтягу ґратки [2]. Більшість експериментальних результатів різних авторів свідчить, що зменшення параметрів кристалічної ґратки веде до зростання  $E_g$ , це добре проявляється в експериментах із гідростатичного стиску кристалів [2].

Зі збільшенням температури ширина енергетичної щілини досліджуваних сполук і при прямих, і не прямих дозволених переходах зменшується (табл. 1), що може бути зумовлено: а) взаємним відштовхуванням рівнів у зонах при збільшенні електрон-фононної взаємодії; б) тепловим розширенням решітки (ангармонізм коливань) і відповідною залежністю енергетичної щілини від сталої решітки; в) згладжуванням періодичного потенціалу, що описується фактором Дебая-Уоллера; г) взаємодією міжзонних станів [3; 10; 5]. Найбільший вклад у зміну ширини забороненої зони вносять перших два механізми. Зі спектрального спектру оптичного поглинання розраховані температурні коефіцієнти зміни ширини забороненої зони при прямих ( $dE_{gd}/dT$ ) і непрямих ( $dE_{gi}/dT$ ) дозволених переходах (табл. 1). Для сполуки  $Tl_{1-x}In_xSi_xSe_2$  при  $x=0,1$  ( $dE_{gd}/dT = -5.5 \cdot 10^{-4}$  eB/K,  $dE_{gi}/dT = -4.0 \cdot 10^{-4}$  eB/K) і при  $x=0,2$  ( $dE_{gd}/dT = -3.0 \cdot 10^{-4}$  eB/K,  $dE_{gi}/dT = -3.0 \cdot 10^{-4}$  eB/K). Як видно, всі температурні коефіцієнти мають негативні знаки, що дає змогу припустити, що внесок електрон-фононної взаємодії при збільшенні температури більший ніж внесок від теплового розширення решітки. Ширина забороненої зони для непрямих оптичних переходів у монокристалах  $Tl_{1-x}In_xSi_xSe_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ) менша, ніж для прямих оптичних переходів. Ця зміна є типовою для кристалів які мають шарувату структуру [12].

Як видно із залежності  $\alpha(h\nu)$ , представленій на рис. 1, нижче області сильного поглинання залежність  $\alpha(h\nu)$  є експоненційна. Область експоненційної зміни  $\alpha$  зі зростанням  $h\nu$  називають «хвостом Урбаха» [30]. Для пояснення такої експоненційної залежності було запропоновано декілька механізмів: варіації ширини забороненої зони, зумовлені флуктуаціями густини, а також розширенням краю зони, що зумовлено внутрішніми електричними полями. Було висунуте припущення [15; 23], що край поглинання відображає появу хвостів станів унаслідок флуктуації кутів і довжин зв'язків. Інші автори [2] вважають, що причиною появи хвостів є електронні переходи між локалізованими станами у хвостах країв зон і припускають, що густина таких станів експоненційно падає з енергією фотона. На експоненційній ділянці залежність  $\alpha(h\nu)$  підпорядковується правилу Урбаха [30]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_0}{E_U}\right), \quad (2)$$

де  $E_U$  – енергія Урбаха ( $E_U = k_B T / \sigma(T)$ ,  $k_B$  – стала Больцмана,  $\sigma(T)$  – параметр, який характеризує нахил краю поглинання),  $\alpha_0$  і  $E_0$  – сталі, які визначаються з точки перетину прямих  $\ln \alpha = f(h\nu, T)$ . Апроксимація спектрів поглинання за формулою Урбаха дала можливість отримати такі значення  $\alpha_0$  і  $E_0$  для досліджуваних сполук:  $3000 \text{ см}^{-1}$ , 1,94 eB при  $x=0,1$  та  $3000 \text{ см}^{-1}$ , 2,17 eB при  $x=0,2$  відповідно.

Зростання  $E_U$  для сполук різного складу при збільшенні температури і вмісту SiSe (табл. 1 і рис. 3 а), очевидно, пов'язане зі збільшенням неупорядкованості зразків, що визначається і статичною («заморожені фонони»), і динамічною (теплові фонони) складниками [9; 22].

$$E_U = k_B \left[ \langle U^2 \rangle_T \right] + k_B \left[ \langle U^2 \rangle_X \right], \quad (3)$$

де  $\langle U^2 \rangle_T$  – середньоквадратичне теплове зміщення атомів із положення рівноваги,  $\langle U^2 \rangle_X$  – середньоквадратичне зміщення, зумовлене зміщенням атомів в електричних і деформаційних полях різних структурних дефектів.

Значення  $\beta = dE_U / dT$  виявилось різним для досліджуваних зразків. Найбільша швидкість зростання  $E_U$  зі збільшенням температури в сполуках з  $x=0,1$  ( $\beta=6 \cdot 10^{-5}$  еВ/К). Це свідчить, що домінуючу роль у порушенні далекого порядку відіграє температурне коливання атомів сполуки, тобто динамічний складник. У випадку домінування статичного безладу, зумовленого структурними дефектами,  $E_U \approx \text{const}$  [5]. Зі збільшенням  $x$  зростає  $E_U$  і зменшується  $\beta$  (табл. 1). Це можна пояснити збільшенням вкладу статичного безладу пов'язаного зі зростанням концентрації структурних дефектів (згідно з рентгеноструктурними дослідженнями  $V_{TI}$ ) і зменшенням ролі динамічного безладу.

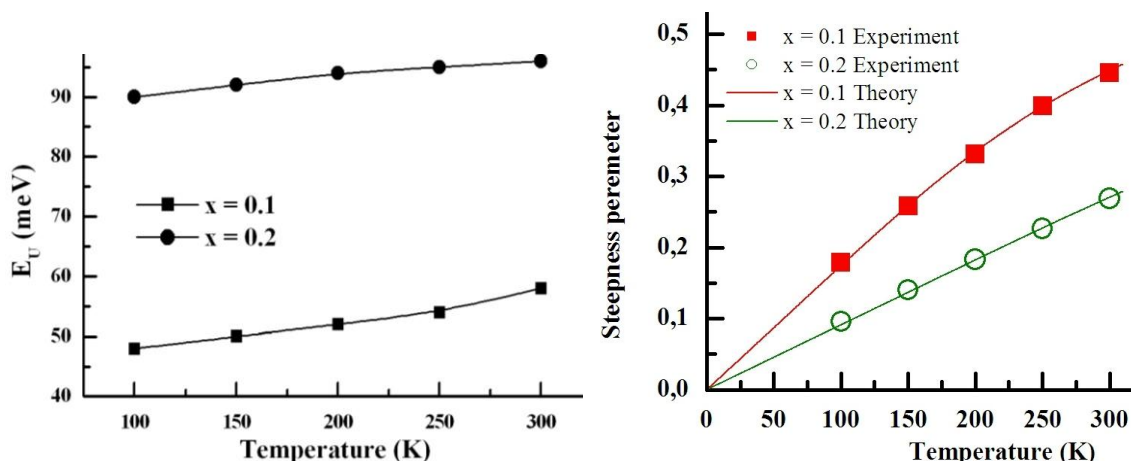


Рис. 3. Залежність енергії Урбаха  $E_U$  (а) та параметра крутизни  $\sigma(T)$  (б) монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  від температури

Параметр крутизни розраховували по схилах хвостів краю поглинання  $\sigma(T) = kT\Delta(\ln \alpha) / \Delta(h\nu)$ , що представлено на рис. 3 (б) світлими кружками. У всьому досліджуваному діапазоні він апроксимується виразом для краю поглинання, який формується з участю електрон-фононої взаємодії [16]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 (2kT / h\nu_0) th(h\nu_0 / 2kT), \quad (4)$$

де  $h\nu_0$  – енергія фононів, що найбільш ефективно взаємодіють із зонними електронами;  $\sigma_0$  – константа, пов'язана із силою електрон-фононої взаємодії  $g$  за формулою [14]:

$$g = 2/3 \sigma_0^{-1}. \quad (5)$$

Суцільна лінія на рис. 3 являє найкращу відповідність експериментальних даних із формулою (5). При цьому  $\sigma_{01} = 0,65$  і  $h\nu_{01} = (63 \pm 1,0)$  меВ при  $x = 0,1$  і  $\sigma_{02} = 0,62$  і  $h\nu_{02} = (116 \pm 1,0)$  меВ для  $x = 0,2$ .

Отримані значення  $h\nu_0$  є більшими за найвищу оптичну моду в нелегованих кристалах  $TlInSe_2$ , яка становить  $202\text{cm}^{-1}$  (25 меВ) [20]. У твердих розчинах на основі потрійних сполук більші значення

$h\nu_0$  були віднесені до структурних розладів, викликаних катіон-катіонним заміщенням, катіонними вакансіями і впровадженими атомами та відхиленнями від ідеальної стехіометрії. Зменшення  $\sigma_0$  можна пов'язати зі збільшенням концентрації іонів Si в In – вузлах, оскільки вони як заряджена домішка впливають на електрон-фононну взаємодію. Теоретично цей висновок був отриманий з урахуванням взаємодії фотозбуджених носіїв заряду з коливаннями решітки і з хаотично розміщеними зарядженими домішковими центрами. Отже, зі збільшенням іонності сполуки  $\sigma_0$  зменшується, тобто електрон-фононна взаємодія зростає. Отримані з (5) величини  $g = 1,03$  ( $x=0,1$ ) та  $g = 1,08$  ( $x=0,2$ ) є типовими для кристалів, що мають дефекти нестехіометрії в катіонних підрешітках [25; 3].

**Висновки.** З оптичних спектрів поглинання шаруватих кристалів  $Tl_{1-x}In_xSi_xSe_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ) оцінена ширина забороненої зони при непрямих і прямих дозволених переходах, енергія Урбаха та параметр крутизни спектрів оптичного поглинання за температур (100–300) К для твердих розчинів із  $x=0,1$  та  $x=0,2$ . Зі збільшенням вмісту  $SiSe_2$  зростає концентрація донорних (іони  $In^{3+}$  заміщуються іонами  $Si^{4+}$ ) та акцепторних ( $V_{Tl}^-$ ) центрів, що веде до зростання іонності зв'язку, зменшення параметрів решітки і, як наслідок, зростання  $E_{gd}$  і  $E_{gi}$ . При збільшенні  $x$  та з температурою енергія Урбаха зростає через більшу неупорядкованість зразків. Температурні залежності параметра крутизни хвостів краю поглинання для обох твердих розчинів свідчать про внесок структурних дефектів, пов'язаних гетеровалентним заміщенням іонів та шаруватістю структури, а також електрон-фононної взаємодії у формування краю оптичного поглинання.

Робота частково фінансована Литовською радою з науки та державним агентством із питань науки, інновацій та інформатизацій України, заявка ТАР-LU – 13 – 021.

#### Джерела та література

1. Нуритдинов И. Влияние примесей I и IV групп на фотоэлектрические свойства монокристаллов  $TlInSe_2$  / И. Нуритдинов, С. Х. Умаров, В. Д. Рустамов // Перспективные материалы. – 2003. – № 1. – С. 46–48.
2. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир. – 1973. – 456 с.
3. Панченко Т. В. Краевое поглощение в кристаллах  $Bi_{12}SiO_{20}$  / Т. В. Панченко, С. Ю. Копылова, Ю. Г. Осецкий // Sol. St. Physics. – 1995. – Vol. 37. – N. 9. – P. 2578.
4. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / [В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др.]. – М. : Наука, 1981. – 672 с.
5. Allen Ph. Theory of the temperature dependence of electronic band structures / Ph. Allen, V. Heine, J. Phys // C.: Sol. St. Phys. – 1976. – Vol. 9. – P. 2305.
6. Badr A. M. Spectral photoelectronic features of  $TlInSe_2$  single crystals / A. M. Badr, I. M. Ashraf // Phys. Scr. – 2012. – Vol. 86. – 035704 (7 pp.).
7. Band structure and optical functions of ternary chain  $TlInSe_2$  / Guseyn Orudzhev, Nazim Mamedov, Hisao Uchiki [at al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1703–1706.
8. Davis E. A. Amorphous and Liquid Semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott. J. // Non-Cryst. Sol. – 1970. – Vol. 4. – P. 107–110.
9. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon / G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles [at al.] // Phys. Rev. Lett. – 1981. – Vol. 47. – P. 1480–1483.
10. Fan H. Y. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors / H. Y. Fan // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 82. – P. 900–905.
11. Gasanly N. M. Effect of Isomorphic Atom Substitution on the Lattice Parameters and the Optical Absorption Edge of  $TlGaSe_2$ - $TlInSe_2$  Mixed Crystals / N. M. Gasanly // Journal of the Korean Physical Society. – 2006. – Vol. 48. – No. 5. – P. 914–918.
12. Gurbulak B. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor  $TlGaSe_2$  and  $TlGaS_2$  single crystals / B. Gurbulak, S. Duman, A. Ates // Czechoslovak Journal of Physics. – 2005. – Vol. 55. – P. 93–97.
13. Keffer Ch. /  $PbTe$  Debye-Waller Factors and Band-Gap Temperature Dependence / Ch. Keffer, T. M. Hayes, A. Bienenstock // Phys. Rev. Lett. – 1968. – Vol. 21. – 1676–1678.
14. Kurik M. V. Photoemission and optical properties / M. V. Kurik // Phys. St. Sol (a). – 1974. – Vol. 8, № 2. – P. 9–47.

15. Lanyon H. P. D. Electrical and Optical Properties of Vitreous Selenium / H. P. D. Lanyon // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 130. – P. 134–143.
16. Mahr H. Ultraviolet Absorption of KI Diluted in KCl Crystals / H. Mahr // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 125. – P. 1510–1516.
17. Moss T. S. Optical Process in Semiconductors / T. S. Moss. – London : Butterworths. – 1959. – P. 247.
18. Photoelectrical properties and the electronic structure of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0, 0,1, 0,2, 0,25$ ) single crystalline alloys / G. E. Davydyuk, O. Y. Khyzhun [at al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – P. 6965–6972.
19. On the non-linear properties of  $TlInX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) ternary compounds / M. Haniyas, A. Anagnostopoulos, K. Kambas, J. Spyridelis // Physica B. – 1989. – Vol. 160. – P. 154.
20. Samaras I. Electrochemical and optical properties of  $TlInSe_2$  upon lithium insertion / I. Samaras, K. Kambas // Mat. Res. Bull. – 1990. – Vol. 25. – P. 1–7.
21. Spectral and conductivity features of novel ternary  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$  crystals / G. Myronchuk, S. Danylchuk, O. V. Parasyuk [at al.] // Cryst. Res. Technol. – 2013. – Vol. 48. – N. 7. – P. 464–475.
22. Tauc J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors / J. Tauc. // Mater. Res. Bull. – 1970. – Vol. 5. – P. 721.
23. Tauc J. In : Optical Properties of Solids, ed. By F. Abeles / North-Holland, Amsterdam. – 1970. – P. 277.
24. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach-Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor  $Tl_2GaInSe_4$  / B. Abay, H. S. Güder, H. Efeoglu, Y. K. Yoğurtçu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2001. – Vol. 62. – P. 747–752.
25. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach's energy of  $CuIn_5Se_8$  / C. Rincon, S. M. Wasim, G. Marin [at al.] // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90. – N. 9. – P. 4423.
26. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered  $TlInSe_2$  and  $TlInSe_2$ - $TlInS_2$  Solid Solutions / E. Kerimova, S. Mustafaeva, D. Guseinova [at al.] // Phys. Stat. Solid. – 2000. – Vol. 179. – P. 199.
27.  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials / G. L. Myronchuk, G. E. Davydyuk, O. V. Parasyuk [at al.] // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2013. – Vol. 24. – N. 9. – P. 3555–3563.
28. Transport Properties of  $TlInSe_2$  {Ln} (Ln = Eu, Sm, Yb) / E. M. Godzhaev, E. A. Allakhyarov, Kh. S. Khalilova, and A. M. Suleimanova // Inorganic Materials. – 2003. – Vol. 39. – No. 7. – P. 676–679.
29. Two-photon absorption of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single crystalline alloys and their nanocrystallites / G. E. Davydyuk, M. Piasecki, O. V. Parasyuk [at al.] // Optical Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 2514–2518.
30. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92. – P. 1324.

**Кажукаускас Вайдотас, Мирончук Галина, Замуруева Оксана, Парасюк Олег, Шаварова Анна, Богданюк Николай.** Исследование оптических свойств слоистых соединений  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$ . Из оптических спектров поглощения слоистых кристаллов  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) оценена ширина запрещенной зоны при непрямых и прямых разрешенных переходах, энергия Урбаха и параметр крутизны спектров оптического поглощения при температурах (100–300) К для твердых растворов с  $x=0,1$  и  $x=0,2$ . С увеличением содержания  $SiSe_2$  возрастает концентрация донорных (ионы  $In^{3+}$  замещаются ионами  $Si^{4+}$ ) и акцепторных ( $V_{Tl}^-$ ) центров, что приводит к росту ионности связи, уменьшению параметров решетки, и как следствие, возрастают значения  $E_{gd}$  и  $E_{gi}$ . При увеличении  $x$  и температуры энергия Урбаха растет из-за большей неупорядоченности образцов. Температурные зависимости значений параметра крутизны хвостов края поглощения (от 0,179 при 100 К до 0,445 при 300 К для  $x=0,1$  и от 0,096 при 100 К до 0,269 при 300 К для  $x = 0,2$ ) для обоих твердых растворов свидетельствуют о вкладе структурных дефектов, связанных с гетеровалентным замещением ионов и слоистостью структуры, а также электрон-фононного взаимодействия в формирование края оптического поглощения.

**Ключевые слова:** халькогенидные кристаллы, слоистая кристаллическая структура, оптические свойства, энергия Урбаха.

**Kazhukauskas Vajdotas, Myronchuk Galyna, Zamurueva Oksana, Parasyuk Oleg, Shavarova Anna, Bogdanyuk Nicholas.** The Study of Optical Properties of Layered Crystals  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$ . From the study of optical absorption spectra of layered  $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$  solid solutions ( $x=0.1; 0.2$ ) the band energy gap for direct  $E_{gi}$  and

undirect  $E_{gd}$  allowed transitions, the Urbach energy and steepness parameter at 100-300 K have been estimated. The increase of  $\text{SiSe}_2$  content leads to the increase of donor centers ( $\text{In}^{3+}$  ions are substituted by  $\text{Si}^{4+}$  ions) and acceptors ( $V_{\text{TI}}$ ) concentrations and favors the increase of the ionicity bonding degree, decrease of lattice parameters and, as a result, to the enhancement of  $E_{gi}$  and  $E_{gd}$ . The Urbach energy increases with temperature and varies within 48-58 meV for  $x=0.1$  and 90-96 meV for  $x=0.2$ . The increase of Urbach energy with  $x$  may be explained by the increase of the concentration of structural defects and unstoichiometricity. The temperature dependences of steepness parameter (from 0.179 at 100K to 0.445 at 300K for  $x=0.1$  and from 0.096 at 100K to 0.269 at 300K for  $x=0.2$ ) are related to the contribution of structural defects due to heterovalent ions substitution and layered structure and of electron-phonon interaction to the forming of absorption edge.

**Key words:** chalcogenide crystals, layered crystal structure, optical properties, Urbach energy.

Стаття надійшла до редколегії  
20.11.2013 р.

УДК 621.315.592

Іван Кітик,  
Галина Мирончук,  
Сергій Данильчук,  
Оксана Замуруєва,  
Андрій Кримусь

### Дослідження фото- та термоіндукованого п'єзоелектричного ефекту в монокристалах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$

У монокристалах  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  було досліджено фотоіндукований п'єзоелектричний ефект. Зроблено виміри залежності п'єзоелектричних модулів від температури та визначено п'єзооптичний коефіцієнт. Проаналізовано внесок різних механізмів у фотостимульовані п'єзоелектричні механізми.

**Ключові слова:** п'єзоелектричний коефіцієнт, п'єзоелектричні матеріали, халькогеніди.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Можливість керувати п'єзоелектричними властивостями нецентросиметричних кристалів являє актуальну проблему для сучасної оптоелектроніки, п'єзоелектроніки та п'єзофотоелектроніки. Можливість оперувати п'єзоелектричною енергією в неполярних п'єзоелектриках теоретично запропоновано в роботі [1]. Теоретичні оцінки в цій роботі показали, що індукована електрична поляризація може бути набагато вищою, ніж спричинена традиційним оптичним випромінюванням [2].

Основна причина використання халькогенідних кристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0,167 \leq x \leq 0,333$ ) як лазерно керованих матеріалів викликана великою кількістю дефектних станів. Останні фактично взаємодіють із зовнішнім лазерним випромінюванням, що дає величезний потенціал для розширення оптичної поляризації.

#### Формулювання мети та завдань статті

**Мета** – експериментально дослідити фото- та термоіндукований п'єзоелектричний ефект у системі  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0,167 \leq x \leq 0,333$ ).

**Завдання** – дослідити залежності п'єзоелектричних модулів від температури та визначити п'єзооптичний коефіцієнт.

**Методика та техніка фізичного експерименту.** Для дослідження п'єзоелектричних властивостей ми виготовили установку, схему якої представлено на рис. 1, загальний вигляд – фото 1.