undirect E_{gd} allowed transitions, the Urbach energy and steepness parameter at 100-300 K have been estimated. The increase of $SiSe_2$ content leads to the increase of donor centers (In^{3+} ions are submitted by Si^{4+} ions) and acceptors (V_{Tl}) 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 $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$

У монокристалах $AgGaGe_3Se_8$ 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 випрямленням [2].

Основна причина використання халькогенідних кристалів $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0{,}167 \le x \le 0{,}333$) 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 − експерементально дослідити фото- та термоіндукований п'єзоелектричний ефект у системі $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0{,}167 \le x \le 0{,}333$).

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.

© Кітик І., Мирончук Г., Данильчук С., Замуруєва О., Кримусь А., 2013

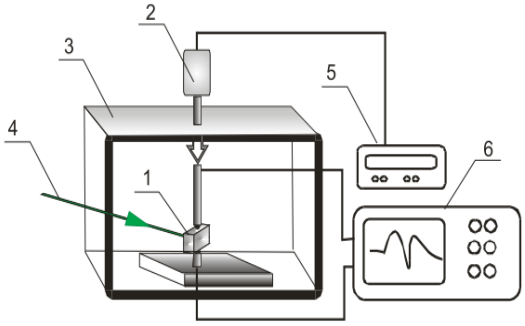

Рис. 1. **Схема установки для вимірювання п'єзоелектрики:**
1) тримач зразка; 2) електромагніт; 3) термокамера; 4) напрямок лазерного променя; 5) контролер електромагніту та температури; 6) осцилограф

Фото 1. **Загальний вигляд установки для дослідження п'єзоелектричних властивостей**

П'єзооптичні зміни досліджувались із використанням лазера довжиною хвилі 532 нм в безперервному режимі. П'єзоелектричні вимірювання проводили з використанням еталонного конденсатора, із фіксованою ємністю C_0, паралельно підключеного до досліджуваного зразка. Досліджувані кристали разом із вимірювальною установкою мають великий потенціал C_u, який завдяки прикладеним механічним зовнішнім силам створює електричний заряд, змінюючи ємність Cu. Вимірювання полягають у зарядці вихідного конденсатора до напруги U_2. Оцінка проводиться за формулами, наведеними нижче:

$$Q_1=C_uU_1=d_{ef}F_1=(C_u+C_o)U_2 \text{ і}$$

$$C_u = \frac{C_0U_2}{(U_1-U_2)}.$$

У результаті отримаємо:

$$d_{ef} = \frac{C_0}{F}\frac{U_1 U_2}{(U_1 - U_2)} \text{ (м/В)}.$$

Усі вимірювання виконані з використанням однієї і тієї ж сили, що діє на зразок під час досліджень. Тут $C_0/F=k$ – константа, яка визначається з вимірювань і є характеристикою кристалу. Для досягнення достатньої точності вимірювальної установки ми створювали багаторазову дію на зразок через заданий час.

Вимірювання виконується у два етапи: перше − з підключеним конденсатором C_0; друге − без нього, вимірювання амплітуди напруги рівні, відповідно, U_1 і U_2.

Використання як референтного монокристалічного $LiNbO_3$ визначало конструкційну сталу, котра була використана для визначення п'єзоелектричних постійних d_{ef} для вивчених матеріалів. Значення k було визначено, використовуючи середньостатистичні вимірювання напруги U_1 та U_2 на монокристалічному $LiNbO_3$, які володіють п'єзоелектричним тензором – 6×10^{-12} [м/В]. Визначена конструктивна константа k для $LiNbO_3$ дорівнювала $4{,}4\times10^{-12}$ м/В^2 з похибкою $0{,}005\times10^{-12}$ м/В^2.

Виклад основного матеріалу та обговорення результатів дослідження. Із феноменологічної точки зору, п'єзоелектричний ефект − це зміна електричної поляризації P_i внаслідок перебудови основного стану дипольних моментів при створенні зовнішньої механічної напруги σ_{ij}. Визначається σ_{ij} тензором другого порядку. Зазвичай п'єзоелектричний ефект може бути описаний у рамках так званої пов'язаної системи рівнянь:

$S=[S^E]T+[d^t]E$ і

$$D=[d]T+[\varepsilon^T]E,$$

де [d] – позначена матриця, що описує прямий п'єзоелектричний ефект, а $[d^t]$ – матриця, що відповідає зворотному п'єзоелектричному ефекту. Верхній індекс E означає індекс нульової частоти (статичний) електричного поля. Верхній індекс T визначає статичні або низькочастотні механічні напруження полів (у тому числі акустичні).

Походження оптично індукованої п'єзоелектрики в основному викликано оптично індукованим захопленням і перезарядкою дефектних рівнів, а також деяким вкладом ангармонічних фотостимульованих фононів [3].

Існують два основних ефекти, які визначають особливості транспорту носіїв: 1) зміну п'єзоопору через незначні зміни енергетичної щілини під дією лазерної стимуляції; 2) перегрупування розподілу густини просторового заряду й утворення полярного п'єзопотенціалу. Значення цих потенціалів визначають поляризаційною здатністю і концентрацією дефектних станів. Зазначена зміна п'єзооптичних ефектів може бути описана таким співвідношенням [4]: $\Delta n_{ij} = \pi_{ijkl}\sigma_{kl}$, де Δn_{ij} j відповідає тензору другого порядку двопроменезаломлення, π_{ijkl} відповідає полярному тензору четвертого рангу.

Параметри п'єзоелектричних модулів для трьох основних компонентів тензора до і після безперервного лазерного опромінення тривалістю 160 с представлені в табл. 1 [4].

Таблиця 1

П'єзоелектричні модулі (d_{ij} [м/В]) для трьох основних компонентів тензора кристала $AgGaGe_3Se_8$ до і після лазерного опромінення (λ=532 нм)

Основні компоненти	До опромінення	Після опромінення
d_{11}	$0{,}6\cdot10^{-12}$	$0{,}3\cdot10^{-12}$
d_{22}	$1{,}4\cdot10^{-12}$	$1{,}6\cdot10^{-12}$
d_{33}	$3{,}3\cdot10^{-12}$	$3{,}5\cdot10^{-12}$

(Точність п'єзоелектричного коефіцієнта до 0,02pm/V)

Звідси видно істотну анізотропію трьох діагональних тензорів, які відображають високу анізотропію досліджуваних кристалів. Водночас представлені результати показують анізотропію у

фотоіндукованих змінах діагональних коефіцієнтів тензора. Для d_{22} і d_{33} компонент тензора є збільшення відповідних значень. У той же час для d_{11} спостерігається зниження.

Кінетика зміни п'єзоелектричних напружень, представлена на рис. 2, показує, що підвищення п'єзоелектричних властивостей спостерігається після перших 40−50 с. Потім відбувається деяке насичення і навіть невелике зниження відповідних п'єзоелектричних значень.

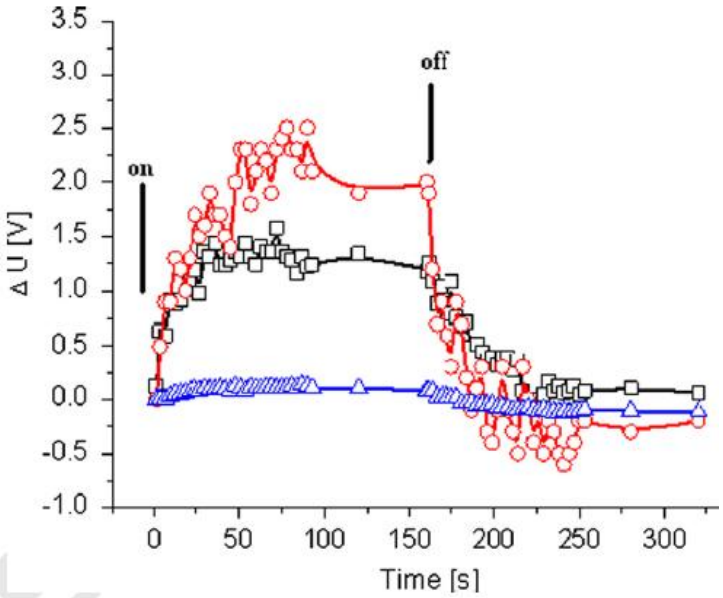

Рис. 2. **Відносні зміни п'єзоелектричних напружень залежно від часу освітлення безперервним лазером на довжині хвилі 532 нм для монокристалів $AgGaGe_3Se_8$: кільця − d_{33}, квадрати − d_{22}, трикутники − d_{11}. On указує на увімкнений фотоіндукований лазерний промінь, Of – вимкнений**

Вихід на насичення та деяке зменшення п'єзоелектричних напружень можна пояснити різними механізмами, які впливають на п'єзоелектричні властивості, а саме: чистого п'єзоелектричного механізму, фототермічного й електрострикційного ефектів. На початку фотозбудження є лише вклад чистого п'єзоелектричного механізму, викликаного локальною щільністю заряду. Після цього спостерігається підвищення вкладу фототермічного й електрострикційного ефектів, причому фотоіндукована кінетика є різною. Електрострикція вносить менший вклад у загальний п'єзоелектричний ефект порівнянно з фототермічним ефектом. Обидва цих механізми дають більш вагомий внесок протягом перших 40−60 с, а після цього їх зниження показує, що головну роль у наступному періоді фотозбудження грає конкуренція між фототермічним та фотополяризаційним прилипанням рівнів.

Температурну зміну п'єзоелектричних коефіцієнтів представлено на рис. 3.

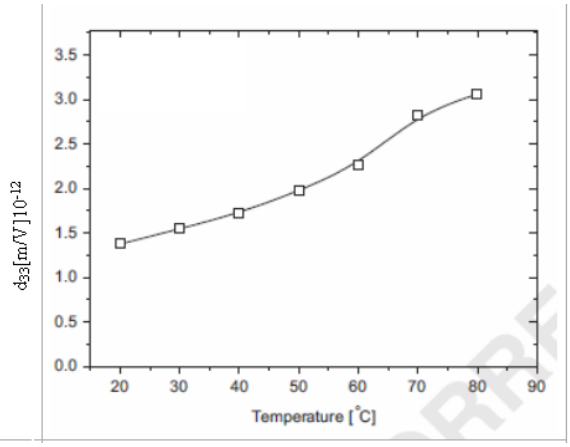

Рис. 3. **Температурна зміна п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} монокристалів $AgGaGe_5Se_{12}$**

Із рис. 4 видно істотне збільшення п'єзоелекричного коефіцієнта зі збільшенням температури. Однак за температур, відповідних лазерному ставленню (> 60 с), це збільшення не надто велике і не перевищувало 0,06 пм/В.

Виміряні значення п'єзоелектричного модуля d_{33} для досліджуваних кристалів $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0{,}167 \le x \le 0{,}333$) представлено в табл. 2.

Таблиця 2

П'єзоелектричний модуль d_{33} кристалів $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0{,}167 \le x \le 0{,}333$)

Назва	d_{33} (без лазера), м/В	d_{33} (з лазером), *м/В*	Зміна, *%*
$AgGaGe_2Se_6$	$2{,}00\cdot10^{-12}$	$2{,}24\cdot10^{-12}$	12
$AgGaGe_3Se_8$	$2{,}70\cdot10^{-12}$	$2{,}83\cdot10^{-12}$	4
$AgGaGe_4Se_{10}$	$1{,}54\cdot10^{-12}$	$1{,}65\cdot10^{-12}$	7
$AgGaGe_5Se_{12}$	$1{,}40\cdot10^{-12}$	$1{,}58\cdot10^{-12}$	12,9

Із табл. 2 видно, що в кристалах $AgGaGe_3Se_8$ модуль d_{33} збільшується порівнянно з $AgGaGe_2Se_6$. Водночас при збільшенні GeSe в цій сполуці надалі, спостерігається зменшення п'єзоелектричного модуля d_{33}. Також слід зазначити, що у всіх зразках при освітленні лазером d_{33} зростає, що добре видно з табл. 2.

Восновок. Отже, у роботі проаналізовано фото- та термоп'єзоелектричні зміни в монокристалах $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0{,}167 \le x \le 0{,}333$). Суттєва анізотропія в трьох діагональних тензорах відображає високу анізотропію властивостей досліджуваних кристалів. Разом із тим представлені результати показують анізотропію у фотоіндукованих змінах діагональних коефіцієнтів тензора.

Джерела та література

1. Grachev A. Electric polarization induced by optical orientation of dipolar centers in non-polar piezoelectrics / A. Grachev, A. Kamshilin // Opt. Express – 2005. – Vol. 13. – P. 8565−8570.
2. Optical rectification / M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, G. Weinreich // Phys. Rev. – 1962. − Lett. 9. – P. 446−449.
3. Piezoelectric and elastic properties of ZnF2-PbO-TiO2 glass ceramics / N. N. Rao, I. V. Kityk, V. Ravi Kumar [at al.] // J. Non-Crystalline Solids. − 2012. − V. 358. − P. 702-710.
4. Laser-induced piezoelectric effects in chalcogenide crystals / I. V. Kityk, N. Al. Zayed, P. Rakus [at al.] // Physica B. – 2013. − V. 423. − P.60−63.

Китык Иван, Мирончук Галина, Данильчук Сергей, Замуруева Оксана, Крымусь Андрей. Исследование фото и тепло индуцированного пьезоэлектрического эффекта в монокристаллах $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$. Фотоиндуцырованный пьезоэлектрический эффект в монокристаллах $AgGaGe_3Se_8$ был обнаружен под влиянием облучения непрерывным лазером с длиной волны 523 нм. Изучены изменения пьезотока относительно главной диагонали компонент d_{11}, d_{22}, d_{33}. Для изучения вклада фотостимулированного теплового и пьезооптического эффекта сделаны измерения зависимости пьезоэлектрических модулей от температуры и определен пьезооптический коэффициент.

Ключевые слова: пьезоэлектрический коэффициент, пьезоэлектрические материалы, халькогениды.

Kityk Ivan, Myronchuk Galyna, Danilchuk Sergey, Zamurueva Oksana, Krymus Andrey Study of Photo and Heat Induced Piezoelectric Effect in Monocrystals $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$. Photoinduced piezoelectric effect in monocrystals $AgGaGe_3Se_8$ was found under the influence of continuos irradiation of a laser with wavelength of 523 nm. The changes relatively the main diagonal of piezocurrent components d_{11}, d_{22}, d_{33} been studied. To study the contribution of thermal and photo-stimulated piezooptic effect made measurements of depending piezoelectric modules on temperature and determined piezooptic coefficient. Analyzed contribution of different mechanisms of photoinduced piezoelectric mechanisms.

Key words: piezoelectric coefficient, piezoelectric materials, chalcogenides.

Стаття надійшла до редколегії
24.11.2013 р.