- Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells / E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, S. N. Grigorov [at al.] // Nanotechnology. – 2003. – Vol. 14, №1. – P. 53–58.
- 14. PbTe Nanorods by Sonoelectrochemistry / X. Qiu, Y. Lou, A. C. S. Samia [at al.] // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44, № 36. P. 5855–5857.
- 15. Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures / E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts [at al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, № 6. P. 238–243.
- 16. Rowe D. M. Handbook of thermoelectrics / D. M. Rowe. New, York : CRC Press, 1995. 703 p.
- 17. Thermoelectric Figure of Merit Optimization of PbX (X =S, Se, Te) Crystals / D. M. Freik, L. I. Nykyruy, R. O. Dzumedzey [at al.] // Physics and chemistry of solid state. 2013. Vol. 14, № 2. P. 383–389.

Новосад Алексей, Божко Неонила, Змий Ольга, Остапюк Тарас, Вискунець Людмила. Электрические, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства твердых растворов PbSe–AgSbSe₂. Однофазные монокристаллические образцы разреза PbSe–AgSbSe₂ синтезированы однотемпературным методом. Исследованы электрические, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства четверенных твердых растворов PbSe–AgSbSe₂ с содержанием 0, 5, 8 мол.% AgSbSe₂. Определены значения электропроводимости, коэффициента Зеебека, концентрация и Холловская подвижность носителей заряда. Проведен расчет коэффициента теплопроводимости соединений. За данными коэффициентов Зеебека, теплопроводимости и электропроводимости определены термоэлектрическая мощность ($\alpha^2\sigma$) и добротность (ZT) материала. Максимальное значение термоэлектрической мощности и добротности имели монокристаллы PbSe: при T=300 K ZT≈0,42 and $\alpha^2 \sigma \approx 17$ мкВт/см·K².

Ключевые слова: халькогениды свинца, концентрация электронов, Холловская подвижность, термоэлектрическая добротность.

Novosad Oleksiy, Bozhko Neonila, Zmiy Olga, Ostapjuk Taras, Viskunets Ludmila. Electrical, Galvanomagnetic, and Thermoelectric Properties of PbSe-AgSbSe₂ Solid Solutions. Single-phase single crystal of the cut of PbSe-AgSbSe₂ were synthesized by the single-temperature method. The electrical, galvanomagnetic, and thermoelectric properties of quaternary solid solution PbSe-AgSbSe₂ with the content of 0, 5 and 8 mol.% AgSbSe₂ have been investigated. Seeback coefficients, electroconductivity coefficients, concentration and Hall mobility of charge carriers have been determined. The coefficient of thermal conductivity of the compounds has been calculated. The thermo electrical power ($\alpha^2\sigma$) and figure of merit (ZT) of the material have been determinated by the Seeback coefficients, heat conduction and electroconductivity. The monocristals PbSe have the maximum value of thermo electrical power and figure of merit at T=300 K ZT≈0,42 and $\alpha^2\sigma\approx17 \mu$ W/sm·K².

Key words: lead chalcogenides, electron concentration, Hall mobility, thermo electric figure of merit.

Стаття надійшла до редколегії 25.11.2013 р.

УДК 621.315.592

Іван Кітик, Галина Мирончук, Оксана Замуруєва

Фотоіндуковані зміни поглинання та двопроменезаломлення в складних халькогенідних кристалах Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ (0,167 ≤ x ≤ 0,333)

Четвертинні монокристали $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ (x = 0,333, 0,250, 0,200 і 0,167) були вирощені методом Стокбаргера Бріджмена. Досліджено спектральні залежності фотоіндукованого поглинання в нелегованих кристалах селеніду при опроміненні лазерними імпульсами з довжиною хвилі 808 нм. Представлено динаміку фотоіндукованого оптичного поглинання AgGaGe₃Se₈:Си під вливом 532 нм та 1300 нм лазерного випромінювання CW.

Ключові слова: фотоіндуковане поглинання, двопроменезаломлення, метод Сенармона, анізотропія.

Постановка наукової проблеми та її значення. Нині відбувається бурхливий розвиток фотоніки, що використовує світло в системах передачі, обробки, зберігання і відображення інформації.

[©] Кітик І., Мирончук Г., Замуруєва О., 2013

Є потреба в цілому ряді таких приладів, як модулятори та дефлектори оптичного випромінювання, перетворювачі зображення, що запам'ятовують пристрої. У зв'язку із цим посилився пошук і дослідження матеріалів, фізичні, зокрема оптичні властивості яких дуже чутливі до впливу зовнішніх факторів.

Четвертинні сполуки селеніду $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ (0,167 $\leq x \leq 0,333$) були виявлені під час вивчення $AgGaSe_2$ –GeSe₂ [17; 7], які є частинами квазі-потрійних систем Ag_2Se_2 –Ga₂Se₃–GeSe₂ [8]. Халькогенідні матеріали у вигляді стекол або кристалів є перспективними матеріалами для роботи з оптичними лазерними імпульсами [13; 16; 19; 20]. Зазвичай це реалізується через зміну анізотропії оптичних констант, що є наслідком особливостей халькогенідних стекол, і додатковий внесок у фононній підсистемі [15]. Як правило, вони володіють деякими необоротними змінами, що обмежують їх застосування в оптоелектронних системах, які мають перспективне використання під час фотоіндукованих процесів. Проте халькогенідні кристали є більш стабільнішими відносно опромінення лазерним світлом, основним із яких являється фототермічна стійкість щодо невпорядкованих матеріалів: скло, кераміка, багатокомпонентні сполуки тощо.

У роботі досліджено фотоіндуковані зміни поглинання, які можуть відкрити широке застосування четвертинних сполук селеніду в різних оптоелектронних пристроях, таких як оптичні тригери та комутатори. Також проводилися дослідження лазерної стимульованої анізотропії через вимірювання двопроменезаломлення в складних халькогенідних кристалах $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$. Для підвищення ефективності халькогенідних сполук запропоновано кристали, які містять катіони срібла та іони міді. Наявність цих двох видів катіонів повинні істотно покращити їх фотоіндуковані властивості. У роботі також представлені монокристали $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$, леговані Cu в кількості близько 0,5 %.

Мета – розглянути фотоіндуковане поглинання та двопроменезаломлення в монокристалах Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂.

Завдання – дослідити кінетику фотоіндукованих змін двопроменезаломлення та фотоіндуковані зміни оптичного поглиння.

Методика та техніка фізичного експерименту. Фотоіндуковане поглинання світла в селенідах здебільшого вивчається при засвічуванні неперервним випромінюванням лампи із широким спектром [3;4], а також із використанням монохроматичних лазерів [12; 2] або квазі-монохроматичних світлодіодів [1].

У роботі для вивчення ефекту фотоіндукованого поглинання були вирощені кристали за методом Стокбаргера Бриджмена у вертикальній двухзонній печі. Для експериментів використовувалися нелеговані зразки Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ та леговані міддю AgGaGe₃Se₈:Cu.

Фотоіндуковані зміни сполук Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ (0,167 $\le x \le 0,333$) були проведені при опроміненні Nd:YAG лазером на довжині хвилі 808 нм, причому опромінення при 1064 нм не давало ніяких змін. Спектри поглинання реєструвалися на оптичний спектрофотометр Oceam Optics, який вимірює оптичну густину в спектральному діапазоні 400–1200 нм з абсолютною точністю 0,02 і знімає покази через кожен нанометр. Вимірювання проводилися через 3–4 хв опромінення. Результати представлено на рис. 1–4.

Фотоіндуковане подвійне променезаломлення вимірювалося за допомогою лазерної установки при потужності лазера ~150 МВт. Кути падіння фотоіндукованого падаючого пучка змінювалися в діапазоні $15^{\circ}-20^{\circ}$ для досягнення максимальної анізотропії. Динаміка фотоіндукованого оптичного поглинання AgGaGe₃Se₈:Си представлена в результаті фіксованого випромінювання He-Ne лазером із довжиною хвилі λ =633нм, при дії на зразок лазерними імпульсами з λ_i =532 нм та λ_i =1300 нм. Для вимірювання змін двопроменезаломлення використано метод Сенармона, який дає високу точність вимірювання (~10⁵).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. У процесі лазерного опромінення в кристалі формується дефектна область, яка відрізняється пропусканням у видимій області і ближній ІЧ-області спектра. Спектри поглинання реєструвалися на спектрофотометр Oceam Optics, який вимірює оптичну густину в спектральному діапазоні 400–1200 нм з абсолютною точністю 0,02 і знімає покази через кожен нанометр. Величина наведеного поглинання визначалась як різниця спектрів кристала до й після опромінення. Спектральна залежність наведеного поглинання ΔD , отримана за різних інтенсивностей і довжин хвиль збуджуючого опромінення, представлена на рис. 1–4.



Puc. 1. Поглинання (а) і фотоіндуковане поглинання (б) для монокристала AgGaGe₂Se₆. Зміни поглинання наведені кожні 10 с після виключення лазера (λ =808 нм)



Puc. 2. Поглинання (a) і фотоіндуковане поглинання (б) для монокристала AgGaGe₄Se₁₀. Зміни поглинання наведені кожні 10 с після виключення лазера (λ =808 нм)



Puc. 3. Поглинання (а) і фотоіндуковане поглинання (б) для монокристала AgGaGe₅Se₁₂. Зміни поглинання наведені кожні 10 с після виключення лазера (λ =808 нм)



Puc. 4. Поглинання (а) і фотоіндуковане поглинання (б) для монокристала AgGaGe₃Se₈. Зміни поглинання наведені кожні 10 с після виключення лазера (λ =808 нм)

На рис. 1–4. показано спектри оптичного поглинання та фотоіндуковане оптичне поглинання. Максимальна зміна, яка в нас спостерігалася, – це для зразків AgGaGe₅Se₁₂ і найбільш незначна фотоіндукована зміна спостерігається для AgGaGe₂Se₆. Щоб вияснити вплив лазерного термонагріву, ми контролювали додатково температуру за допомогою термопари з обох сторін опромінених зразків. Максимальні зміни не перевищували 3,6 К, що говорить про незначну роль фототермічного ефекту в цьому експерименті. Для того, щоб зрозуміти походження спостережуваних розбіжностей, було виконано квантово-хімічний розрахунок для оптичної поляризації за методикою, яка описана в роботах [1; 5]. Було встановлено, що принципову роль у спостережені фотополяризації грає змішаний ковалентно-іонний зв'язок компоненти Ge-pSe в структурі, відповідно до [6]. Результати фотополяризації при λ =808 нм рівні 0,808 а.u. для AgGaGe₂Se₆ і 0,890 а.u. для AgGaGe₃Se₈. Одночасно для AgGaGe₅Se₁₂, де зміни фотоіндукованого оптичного поглинання виражені найяскравіше, фотополяризація рівна 1,456 а.u. Необхідно підкреслити, що фотополяризація, викликаючи променя, не грає ніякої ролі в спостережуваному ефекті. Таким чином, спостережувані експериментальні дані стосовно фотоіндукованого поглинання та прозорості безпосередньо пов'язані з оптично наведеної фотополяризації.



Рис. 5. Кінетика фотоіндукованих змін двопроменезаломлення під впливом 532 нм лазерного випромінювання CW

На рис. 5 показано кінетику зміни двопроменезаломлення під впливом лазера потужністю 150 МВт безперервної хвилі, довжиною 532 нм. Спостерігається кілька максимумів, відповідних виконанню фазового узгодження:

$$\Delta nd = k\lambda \,, \tag{1}$$

де $\Delta n - \phi$ отоіндуковане двопроменезаломлення; k - відповідає порядку інтерференції; <math>d - ефективна товщина зразка. Після представленої кінетики видно, що досягнені значення двопроменезаломлення ~2·10⁻³ спостерігалися після 40 с лазерного освічення. Водночас релаксація подвійного променезаломлення в початковий стан відбулася через 110 с. Важливим фактором є те, щоб під час цього не спостерігалося будь-яких незворотних змін, як у випадку невпорядкованих матеріалів. Після виміряння теплового фотоіндукованого двопроменезаломлення (ФДП) протягом 40 с опромінення лазера підвищення температури було меншим ніж 8 К, що відповідає значенню фотоіндукованому двопроменезаломленню ~3·10⁻⁵. Представлена кінетика фотоіндукованих змін двопроменезаломлення в зразках, легованих міддю AgGaGe₃Se₈:Сu, вказує на головну роль рівнів прилипання, розташованих в енергетичній щілини, які порушені взаємодією із фононної підсистеми.



Рис. 6. Кінетика фотоіндукованих змін двопроменезаломлення під впливом 1300 нм CW безперервного лазерного освітлення для кристалів AgGaGe₃Se₈

Фотоіндуковані зміни двопроменезаломлення істотно відрізняються для випадку 1300 нм безперервного лазерного випромінювання (рис. 6). Значення двопроменезаломлення є помітно менше і дорівнює приблизно 4,6·10⁻⁴. Як і в першому випадку, не виникає ніяких незворотних змін. Певну роль у процесі двофотонного поглинанні відіграють іони Cu²⁺, також додатковий внесок може дати дифузія атомів Cu, зумовлена лазерним опроміненням [9; 10].



Рис. 7. Кінетика фотоіндукованих змін двопроменезаломлення під впливом 1300 нм CW безперервного лазерного освітлення для кристалів AgGaGe₃Se₈:Cu

Відповідні умови фотоіндукованих змін двопроменезаломлення при опроміненні 1300 нм зображені на рис. 7. Отримані результати показують одну і ту ж релаксацію, однак для 532 нм спостерігається значно швидке досягнення стаціонарного процесу. Це може бути наслідком наявності іонів Си.

Слід наголосити, що спостережувану нами фотоіндуковану анізотропію ми порівнювали з недавніми аналогічними дослідженнями, проведеними для халькогенідних плівок [14]. Проте вивчені кристали істотно більш стабільні щодо невпорядкованих матеріалів.

Висновки. Отже, було проведено комплексні дослідження структури для четвертинних монокристалів $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ (x=0,333, 0,250, 0,200 і 0,167), вирощених методом Бріджмена. Усі чотири з'єднання кристалізуються в нецентросиметричну ромбічну просторову групу Fdd2. Показано, що спектральна залежність фотоіндукованого поглинання існує в нелегованих кристалах $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ при опроміненні лазерними імпульсами з довжиною хвилі 808 нм і відсутня з довжиною хвилі 1064 нм.

У кристалах, легованих міддю AgGaGe₃Se₈:Си під впливом 150 MBт безперервного лазерного опромінення, при довжинах хвиль 532 нм і 1030 нм, було виявлено лазерну стимульовану анізотропі. (оптичних констант). Під час освітлення зеленим променем (532 нм) максимально досягається анізотропія, зміни були досягнуті після 40 с лазерного опромінення. Роль фототермічних ефектів не перевищувала $3 \cdot 10^{-5}$. У випадку безперервного опромінення лазером, довжиною хвилі 1030 нм анізотропія істотна менше і подвійне променезаломлення близьке 4,6·10⁻⁴. Включення і виключення багато разів лазера не викликає ніяких необоротних змін. При спостереженні змін, порівняно з невпорядкованими матеріалами [11], можна сказати, що ці кристали більш стабільні щодо лазерних променів.

Джерела та література

- 1. Влияние стехиометрии на фотоиндуцированное поглощение и двухпучковое взаимодействие света на отражательной решетке в кристаллах титаната висмута / С. Ю. Веретенников, А. Е. Мандель, С. М. Шандаров, М. И. Цуркан [и др.] // Изв. высш. уч. заведений М-ва образования Рос. Федерации и Томск. гос. ун-та. Физика. 2003. Т. 46, № 2. С. 39–46.
- 2. Встречное двухволновое взаимодействие в кристалле Bi₁₂TiO₂₀:Ca:Ga в условиях фотоиндуцированного поглощения света / А. Г. Мартьянов, Е. Ю. Агеев, С. М. Шандаров [и др.] // Квант. электрон. 2003. Vol. 33:3. С. 226–230.
- Малиновский В. К. Фотоиндуцированные явления в силленитах / В. К. Малиновский, О. А. Гудаев, В. А. Гусев [и др.]. – Новосибирск : Наука. – 1990. – 160 с
- 4. Каргин Ю. В. Кристаллы Bi₁₂M_xO₂₀ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства / Ю. В. Каргин, В. И. Бурков, А. А. Марьин, А. В. Егорышева. М. : Ионхран, 2004. 312 с.
- Band Structure and Charge Density Distribution of Cubic Face-Centred TII Single Crystals / Ya. O. Dovgii, I. V. Kityk, M. I. Kolinko and otherds // Phys. Stat. Sol. – 1991. – Vol. (b) 167. – P. 637–646.
- 6. Electronic band structure of AgCd₂GaS₄. Theory and experiment / A. H. Reshak, S. Auluck, I. V. Kityk and otherds // Condens. Matte. –2008. Vol. 20. art. no. 325213.
- Olekseyuk I. D. Crystal chemical properties and preparation of single crystals of AgGaSe₂–GeSe₂ γ-solid solutions / I. D. Olekseyuk, O. V. Gulyak, L. V. Sysa and others // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 241. – P. 187–190.
- 8. Olekseyuk I. D. The phase equilibria in the quasi-ternary Ag₂Se–Ga₂Se₃–GeSe₂ system / I. D. Olekseyuk, G. P. Gorgut and others // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 260. P. 111–120.
- Idrish Miah M. Nano-confined and copper defect in wide-band gap semiconductors / M. Idrish Miah // Opt Commun. – 2011. – Vol. 284–5199.
- Kar S. Cu²⁺ ion in-diffusion in congruent LiNbO₃ single crystals / S. Kar, K. S. Bartwal // Mater Lett. 2008. Vol. 62. – P. 3934–3936.
- 11. Nano-sized blue spectral shift in sol-gel derived mesoporous titania films / P. Karasinski, E. Gondek, S. Drewniak, I. V. Kityk // J. Sol-Gel Sci Technol. 2012. Vol. 61. P. 355.
- 12. Light-induced absorption in a Bi₁₂TiO₂₀ crystal / O. V. Kobozev, S. M. Shandarov, A. A. Kamshilin, V. V. Prokofiev // J. Opt. A: Pure Appl. 1999. 442–447.
- 13. Petrov V. Phase-Matching and Femtosecond Difference-Frequency Generation in the Quaternary Semiconductor AgGaGe5Se12 / V. Petrov, F. Noack, V. Badikov and others // Appl Opt 2004. Vol. 43. P. 4590.

Китык Иван, Мирончук Галина, Замуруева Оксана. Фотоиндуцированные изменения поглощения и двупреломления в сложных халькогенидных кристаллов $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ (0167 $\leq x \leq$ 0333). Четвертичные кристаллы $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ (x = 0,333, 0,250, 0,200 и 0,167) были выращены методом Стокбаргера Бриджмена. Исследована спектральная зависимость ФИП нелегированных кристаллов селенида облучение лазерными

импульсами с длиной волны 808 нм. Динамика фотоиндуцированного оптического поглощения AgGaGe₃Se₈:Си 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 $Ag_xGa_xGe_{1,x}Se_2$ (0,167 $\leq x \leq 0,333$). Quaternary crystals $Ag_xGa_xGe_{1,x}Se_2$ (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 $AgGaGe_3Se_8$: 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 Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe₂

У нашій роботі розглянуто закономірності зміни оптичних спектрів поглинання в кристалах твердих розчинів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$ (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 $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$ 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 TlInSe₂, 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 TlInSe₂ [6; 7]. Ці кристали перспективні для створення на їх основі детекторів і приймачів випромінювання, а також функціональних пристроїв, керованих електричним

[©] Кажукаускас В., Мирончук Г., Замуруєва О., Парасюк О., Шаварова Г., Богданюк М., 2013