

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 substituted by Si^{4+} ions) and acceptors (V_{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.

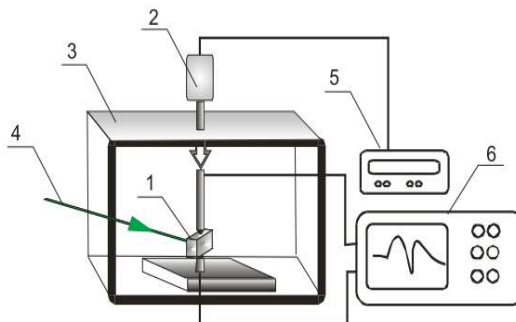


Рис. 1. Схема установки для вимірювання п'єзоелектрики:
 1) тримач зразка; 2) електромагніт; 3) термокамера; 4) напрямок лазерного променя; 5) контролер електромагніту та температури; 6) осцилограф



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 C_u . Вимірювання полягають у зарядці вихідного конденсатора до напруги U_2 . Оцінка проводиться за формулами, наведеними нижче:

$$Q_1 = C_u U_1 = d_{ef} F_1 = (C_u + C_0) U_2$$

$$C_u = \frac{C_0 U_2}{(U_1 - U_2)}$$

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 $4,4 \times 10^{-12}$ м/В² з похибкою $0,005 \times 10^{-12}$ м/В².

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:

$$S = [S^E]T + [d^t]E$$

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

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 щільності під дією лазерної стимуляції; 2) перегруповання 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} відповідає тензору другого порядку двопронезаломлення, 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 $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ до і після лазерного опромінення ($\lambda=532$ нм)

Основні компоненти	До опромінення	Після опромінення
d_{11}	$0,6 \cdot 10^{-12}$	$0,3 \cdot 10^{-12}$
d_{22}	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
d_{33}	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$

(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.

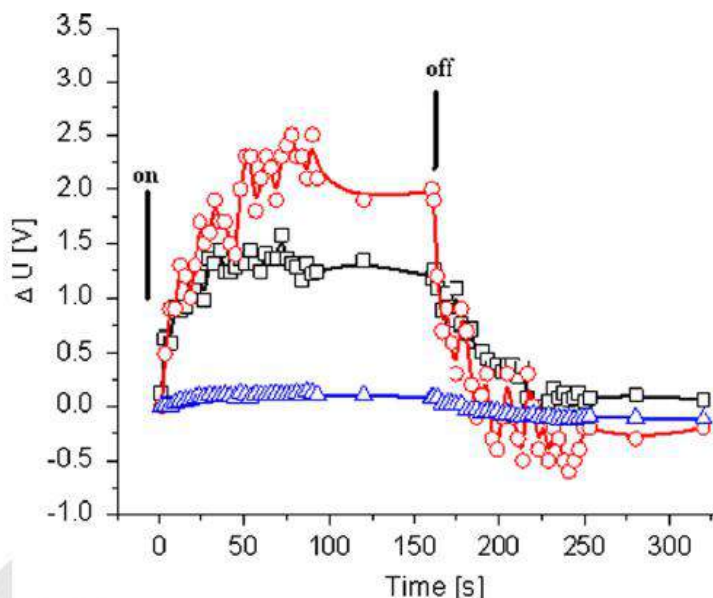


Рис. 2. Відносні зміни п'єзоелектричних напружень залежно від часу освітлення безперервним лазером на довжині хвилі 532 нм для монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$: кільця – d_{33} , квадрати – d_{22} , трикутники – d_{11} . On указує на увімкнений фотоіндукований лазерний промінь, Of – вимкнений

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.

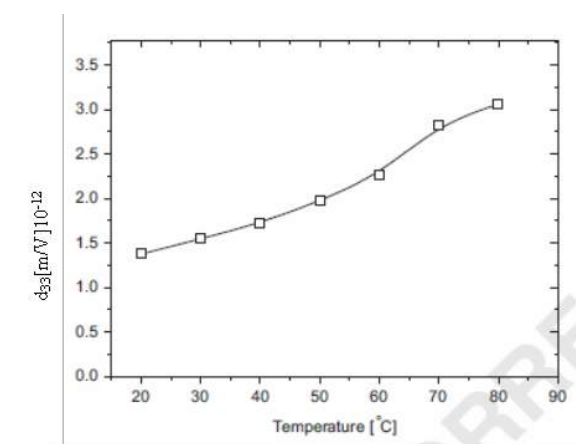


Рис. 3. Температурна зміна п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} монокристалів $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$

Із рис. 4 видно істотне збільшення п'єзоелектричного 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 $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0,167 \leq x \leq 0,333$) представлено в табл. 2.

Таблиця 2

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

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

Висновок. Отже, у роботі проаналізовано фото- та термоп'єзоелектричні зміни в монокристалах $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ ($0,167 \leq x \leq 0,333$). 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 $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$. Фотоиндуцированный 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 continuous 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.