

**Термо- та фотоіндукований п'єзоелектричний ефект у монокристалах
 $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0,166 < x < 0,25$)**

У статті досліджено значення діагональних компонент п'єзоелектричного тензора до і після освітлення в монокристалах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0,166 < x < 0,25$). Показано, що істотно збільшується значення п'єзоелектричних модулів d_{33} при зростанні температури та при освітленні.

Ключові слова: п'єзоелектричні властивості, п'єзомодуль, тензор, анізотропія, монокристали.

Постановка наукової проблеми та її значення. Монокристали $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ – низькосиметричні матеріали, які можуть бути перспективними в багатьох галузях напівпровідникової техніки з використанням нелінійних [9], п'єзоелектричних [5], електричних [3], оптичних [7] властивостей.

Можливість керування п'єзоелектричними властивостями нецентросиметричних кристалів – актуальна проблема для сучасної фізики. У роботі [4] теоретично запропоновано можливість керувати п'єзоелектричними властивостями в неполярних кристалах. У роботі [5] показано можливість керувати п'єзоелектричним модулем при зміні температури.

Мета статті – виміряти значення діагональних п'єзоелектричних коефіцієнтів для монокристалів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$. Визначити вплив безперервного лазерного опромінення та зміни температури на п'єзоелектричні властивості цих матеріалів.

Методика й техніка фізичного експерименту. Для досліджень взяли монокристали $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$, вирощені методом Бріджмена–Стокбаргера, з розплаву. З цих кристалів було виготовлено зразки у формі паралелепіпедів розмірами $3 \times 4 \times 6$ мм. Обробка поверхні зразків проводили методом механічної шліфовки та поліровки з використанням алмазних паст різної зернистості.

Дослідження п'єзоелектричних властивостей проводили на установці, виготовленій на фізичному факультеті Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки [1].

Для дослідження фотоіндукованих змін п'єзоелектричного тензора використовували лазер із довжиною хвилі 532 нм та потужністю 150 мВт, який працював у безперервному режимі. Для п'єзоелектричних вимірювань використовували еталонний конденсатор, із фіксованою ємністю C_0 , який був паралельно підключений до досліджуваного зразка. Досліджувані кристали разом із вимірювальною установкою мають ємність C_1 . Завдяки прикладеним зовнішнім механічним силам створюється електричний заряд q , який заряджає ємність C_1 до потенціалу U_1 . При підключеному конденсаторі заряд q заряджає ємність $C_2 = C_1 + C_0$ до напруги U_2 . Оцінка проводиться за формулами, наведеними нижче:

$$q = d_{ii} \times F = C_1 U_1 = (C_1 + C_0) \times U_2,$$

звідси

$$q = C_0 \frac{U_1 \times U_2}{U_1 - U_2},$$

й остаточно

$$d_{ii} = \frac{C_0}{F} \frac{U_1 \times U_2}{U_1 - U_2} \text{ (м/В) [8],}$$

де d_{ii} – діагональні компоненти п'єзоелектричного тензора.

Усі вимірювання виконуються 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 вимірювальної установки. Для досягнення достатньої точності вимірювань ми створювали багаторазову дію на зразок через певний заданий проміжок часу.

Вимірювання виконується у два етапи. Перше – без конденсатора C_0 , і друге – з ним. Значення напруги рівні, відповідно, U_1 і U_2 . Напруга вимірювалася за допомогою осцилографа. На рис. 1 представлено типову осцилограму удару.

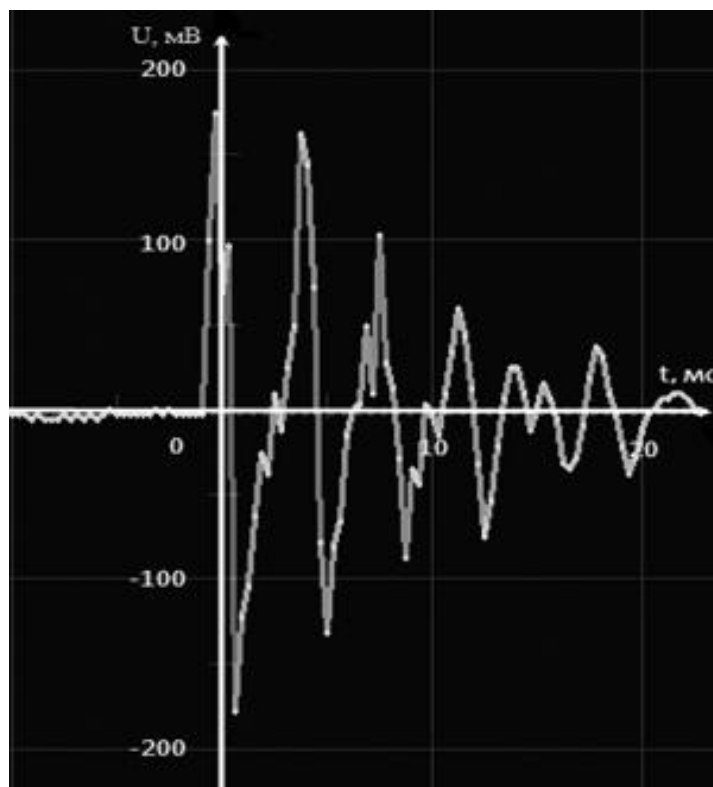


Рис. 1. Покази напруги, яка виникає при дії сили на досліджуваний зразок

Для визначення сталої k використовували як еталонний монокристалічний LiNbO_3 . Значення k було визначено, використовуючи середньостатистичні вимірювання напруги U_1 та U_2 . Відомо, що для монокристалічного LiNbO_3 , значення п'єзоелектричного тензора дорівнює 6×10^{-12} (м/В). Визначена константа k за допомогою LiNbO_3 дорівнювала $2,67 \times 10^{-11}$ (м/В²) із похибкою $0,005 \times 10^{-11}$ (м/В²).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів дослідження. У табл. 1 представлено значення трьох основних компонент п'єзоелектричного тензора для монокристалів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ за кімнатної температури до й після опромінення безперервним лазерним променем тривалістю 180 с.

Таблиця 1

Значення основних компонент п'єзоелектричного тензора d_{ii} ($i = 1, 2, 3$) монокристалів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ до і після лазерного опромінення (d_{ii} – до опромінення, d_{ii}^* – після опромінення)

Компонента	d_{11} , пм/В	d_{11}^* , пм/В	зміна, %	d_{22} , пм/В	d_{22}^* , пм/В	зміна, %	d_{33} , пм/В	d_{33}^* , пм/В	зміна, %
Монокристал									
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ($x = 0,25$)	1,08	1,09	0,81	2,39	2,43	1,69	5,14	5,37	4,47
$\text{AgGaGe}_4\text{Se}_{10}$ ($x = 0,2$)	0,94	0,95	0,88	1,49	1,52	1,94	4,65	4,93	6,02
$\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$ ($x = 0,1667$)	0,79	0,80	1,02	1,30	1,33	2,65	2,70	2,92	8,15

З табл. 1 видно істотну відмінність між значеннями d_{11} , d_{22} і d_{33} . Ці відмінності відображають значну анізотропію досліджуваних монокристалів [6].

При переході від $x = 0,25$ ($\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$) до $x = 0,166$ ($\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$) відбувається зменшення коефіцієнтів d_{ii} , яке може бути зумовлене зростанням концентрації вакансій срібла й дефектності структури при зменшенні x [2].

Відзначимо, що для всіх зразків п'єзомодулі d_{ii} зростають при освітленні лазером. Це збільшення може бути пов'язане з оптично індукованим спустошенням і перезаряджанням дефектних рівнів [5].

Також у даних монокристалів присутня анізотропія змін трьох основних компонент п'єзоелектричного тензора при освітленні, яка може бути пов'язана з анізотропією самих кристалів [6].

З табл. 1 видно, що значення п'єзоелектричного модуля d_{33} для всіх досліджуваних монокристалів найбільше. Водночас зміна п'єзоелектричного модуля при освітленні лазером ($\lambda = 532$ нм) за $T \approx 273$ К найбільша для напрямку d_{33} . Через це в подальшому проводили дослідження залежно від температури та лазерного опромінення тільки коефіцієнтів d_{33} .

На рис. 2–4 представлено температурну зміну коефіцієнтів d_{33} для монокристалів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0,25; 0,2; 0,1667$).

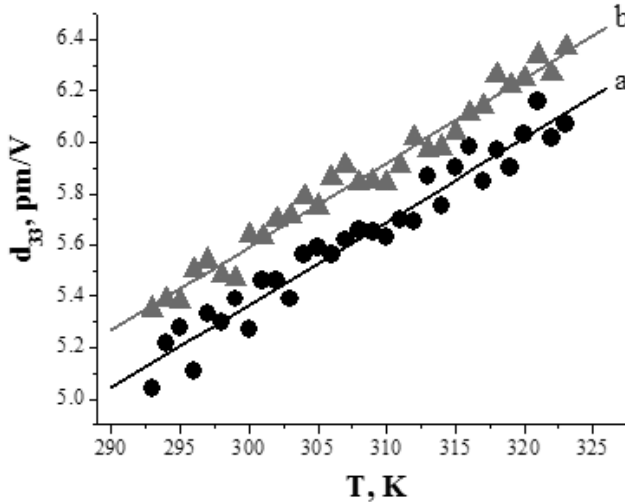


Рис. 2. Температурна зміна п'єзоелектричного модуля d_{33} для монокристала $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$: а – до освітлення лазером; б – після освітлення

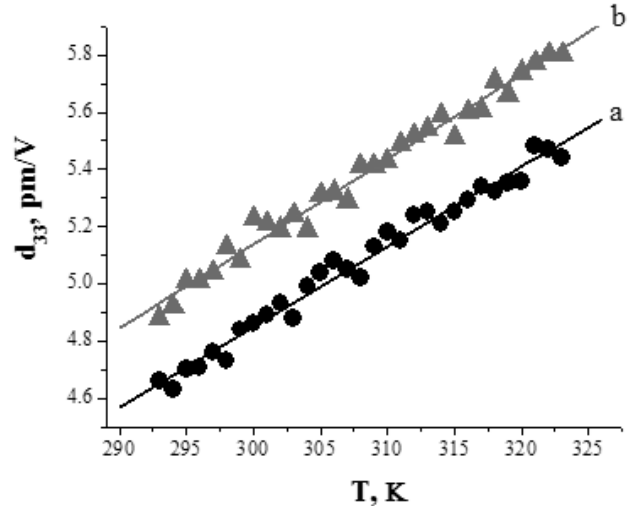


Рис. 3. Температурна зміна п'єзоелектричного модуля d_{33} для монокристала $\text{AgGaGe}_4\text{Se}_{10}$: а – до освітлення лазером; б – після освітлення

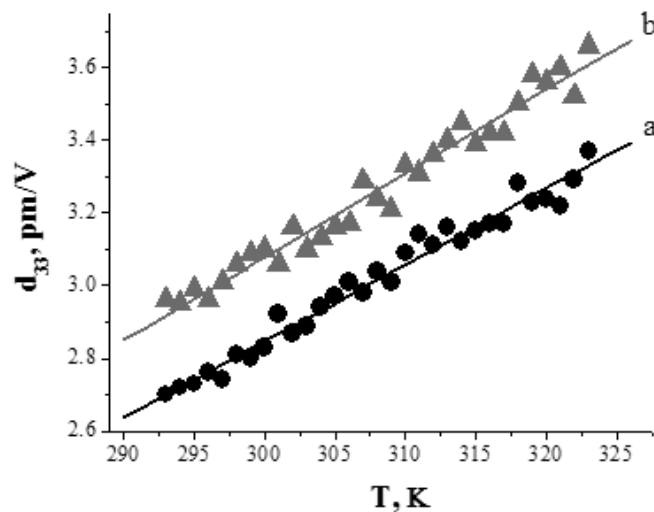


Рис. 4. Температурна зміна п'єзоелектричного модуля d_{33} для монокристала $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$: а – до освітлення лазером; б – після освітлення

Бачимо істотне зростання значень п'єзоелектричних модулів d_{33} для монокристалів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ за зростання температури (рис. 1 а, 2 а, 3 а). Це збільшення може бути пов'язане зі зменшенням ширини забороненої зони за зростання температури [7].

При освітленні лазером монокристалів за різних температур відбувається додаткове збільшення діагональних компонент тензора (рис. 1 б, 2 б, 3 б), яке може бути пов'язане з оптично індукованим спустошенням і перезарядженням дефектних рівнів [4].

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Отже, у цій роботі виміряні значення діагональних компонент п'єзоелектричного тензора до й після освітлення в монокристалах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ за кімнатної температури. У трьох діагональних компонентах тензора, а також у

змінах цих компонент при освітленні лазером, представлена суттєва анізотропія даних монокристалів. Показано, що п'єзоелектричні коефіцієнти d_{33} найбільші для всіх досліджуваних кристалів.

Отримані фото- та термоіндуковані зміни п'єзоелектричних коефіцієнтів у монокристалах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$. Показано, що для всіх монокристалів $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ п'єзоелектричний коефіцієнт d_{33} зростає за збільшення температури та додатково зростає при опроміненні безперервним лазерним світлом, що дає змогу керувати п'єзоелектричними властивостями цих монокристалів за допомогою температури та лазерного опромінення.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти та науки України (Договір М/106 – 2014 від 23.06.2014) та держбюджетної теми Р/Н 0115и 002348.

Джерела та література

1. Дослідження фото та тепло індукваного п'єзоелектричного ефекту в монокристалах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ / Іван Кітик, Андрій Кримусь [та ін.] // *Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки*. – 2013. – № 26. – С. 39–43.
2. Crystal growth, electron structure and photo induced optical changes in novel $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0,333; 0,250; 0,200; 0,167$) crystals / O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk, G. P. Gorgut [and o.] // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 35. – P. 65 – 73.
3. Effect of Doping with Transition and Rare-Earth Metals on the Electrical and Optical Properties of $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ Single Crystals / G. E. Davydyuk, O. N. Yurchenko, O. V. Parasyuk [and o.] // *Inorganic Materials*. – 2008. – Vol. 44, No. 4. – P. 361–365.
4. Grachev A. I. Electric polarization induced by optical orientation of dipolar centers in non-polar piezoelectrics / A. I. Grachev, A. A. Kamshilin // *Optics Express*. – 2005. – Vol. 13, N. 21. – P. 8565–8570.
5. Laser-induced piezoelectric effects in chalcogenide crystals / I. V. Kityk, N. AlZayed, P. Rakus [and o.] // *Physica B*. – 2013. – Vol. 423. – P. 60–63.
6. Optical Spectra and Band Structure of $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0,333; 0,250; 0,200; 0,167$) Single Crystals: Experiment and Theory / A. H. Reshak, O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk [and o.] // *J. Phys. Chem. B* – 2013. – Vol. 117. – P. 15220–15231.
7. Photovoltaic, photoelectric and optical spectra of novel $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0,167 < x < 0,333$) quaternary single crystals / G. Lakshminarayana, M. Piasecki, G. E. Davydyuk [and o.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 135. – P. 837–841.
8. Piezoelectric and elastic properties of $\text{ZnF}_2\text{-PbO-TeO}_2\text{:TiO}_2$ glass ceramics / N. Narasimha Rao, I. V. Kityk V. Ravi Kumar [and o.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012 – Vol. 358. – P. 702–710.
9. Quaternary nonlinear crystals of $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ with orthorhombic symmetry for the mid-infrared spectral range / Vladimir Panyutin, Valeriy Badikov, Galina Shevyrdyaeva [and o.] // *Proc. of SPIE*. – 2008. – Vol. 6875.

Кітик Іван, Кримусь Андрей, Семенюк Татьяна. Термо и фотоиндуцированный пьезоэлектрический эффект в монокристаллах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0,166 < x < 0,25$). В работе исследованы значения диагональных компонент пьезоэлектрического тензора до и после освещения в монокристаллах $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$. Показана значительная анизотропия в значениях диагональных компонент пьезоэлектрического тензора. Показано, что при росте температуры и освещении пьезоэлектрические модули d_{33} возрастают для монокристаллов $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$.

Ключевые слова: пьезоэлектрические свойства, пьезомодуль, тензор, анизотропия, монокристаллы.

Kityk Ivan, Krymus Andrii, Semenyuk Tetyana. Thermo and Photoinduced Piezoelectric Effect in Single Crystals $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0,166 < x < 0,25$). The values of the diagonal components of the piezoelectric tensor before and after illumination in single crystals $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ have been investigated. Significant anisotropy in the values of the diagonal components of the piezoelectric tensor has been detected. Increase of piezoelectric modules d_{33} with temperature growth and illumination for single crystals was observed.

Key words: piezoelectric properties, piezomodule, tensor, anisotropy, single crystals.

Стаття надійшла до редколегії
10.12.2014 р.