

УДК 621.315.592

А.С. Кримусь, Г.Л. Мирончук, к.ф.м.н., Г.П. Хмарук, м.н.с, Д.Б. Мирончук студ.  
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

## П'ЕЗОЕЛЕКТРИЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

*У роботі розглянуто вплив температури та лазерного опромінення на п'єзоелектричні властивості кристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ . Дослідження лазерно індукований п'єзоелектричний ефект та градієнт температур. А також показано, що даний ефект може бути використаний для створення керованих лазером п'єзоелектричних сенсорів.*

**Ключові слова:** п'єзоелектричні властивості, градієнт температур, халькогенідні матеріали.

**Постановка проблеми.** Одержання напівпровідникових матеріалів з прогнозованими наперед оптоелектронними параметрами є актуальною технологічною проблемою сучасної твердотільної електроніки. До таких матеріалів відносяться складні напівпровідникові сполуки, зокрема тетрарні халькогеніди, параметри яких можна задавати змінюючи компонентний склад і їх кількісне співвідношення в сполуці. Халькогенідні матеріали у вигляді стекол або кристалів є перспективними матеріалами для роботи з оптичними лазерними імпульсами [1-3]. Зазвичай це реалізується через зміну анізотропії оптичних констант, що є наслідком особливостей халькогенідних стекол [4]. Як правило вони володіють деякими необоротними змінами, що обмежують їх застосування в оптоелектронних системах. Халькогенідні кристали є більш стабільнішими відносно опромінення лазерним світлом, основним з яких являється фототермічна стійкість по відношенню до невпорядкованих матеріалів: скло, кераміка, багатокомпонентні сполуки тощо [5].

В даний час одними з найбільш часто використовуваних нелінійно оптичних матеріалів з широким вікном прозорості і відповідними оптичними властивостями є монокристали  $\text{AgGaS}_2$  і  $\text{AgGaSe}_2$ . З'єднання  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  є почотверенними аналогами потрібних сполук  $\text{AgGaSe}_2$  [6, 7]. Вони були вирощені при спробі покращити параметри потрібних фаз додаванням дихалькогеніду германію [8]. Основна причина використання халькогенідних кристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  в якості лазерно керованих матеріалів викликана великою кількістю дефектних станів [9, 10], які взаємодіють з зовнішнім лазерним випромінюванням. Це дає великий потенціал для розширення оптичної поляризації, та використання кристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  в якості п'єзоелектричних сенсорів.

**Метою роботи** є встановлення впливу температури та лазерного опромінення на п'єзоелектричні властивості кристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ .

**Постановка завдань.** Для досягнення поставленої мети досліджено залежності п'єзоелектричних модулів від температури та від освітлення монохроматичним світлом.

П'єзоелектричні дослідження проводились за допомогою  $d_{33}$ -метра (APC International, Ltd.), який дозволяє вимірювати значення п'єзоелектричного модуля в межах 1–200 пКл/В з роздільною здатністю 0,1 пКл/В та похибкою в 2%. Температурна залежність п'єзоелектричного модуля була виміряна з використанням термокамери, яка дозволяє проводити вимірювання у діапазоні температур 293–357 К, з стабілізацією температури до 0.2 К. Для дослідження лазерно індукованого п'єзоелектричного ефекту використовувався лазер з довжиною хвилі 532 нм потужністю 400 мВт. Для дослідження градієнта температур використовувались дві термопари відстань між якими 3 мм. Для кращого теплообміну між зразком та термопарами використовувалась галій-індієва евтектика.

**Результати дослідження.** Згідно [9, 10] кристали  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  є нецентросиметричними та високо дефектними, що робить їх перспективними для використання в якості п'єзоелектричних матеріалів керованих лазерним світлом. Виміряні значення п'єзоелектричних модулів принципів тензорних компонент при кімнатній температурі становлять 5,0; 18,4; 35,8 пм/В для  $d_{11}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{33}$ , відповідно. Як видно, значення модулів у різних напрямках суттєво відрізняються одне від одного, що свідчить про значну анізотропію та ацентричний просторовий розподіл електронної густини заряду [11]. Максимальне значення п'єзоелектричного модуля спостерігається в напрямку  $d_{33}$  тому подальші дослідження проводились саме в цьому напрямку.

При збільшенні температури п'єзоелектричні модулі зростають (табл. 1), що спричинено зменшенням ширини забороненої зони при збільшенні температури, і, як наслідок, ростом концентрації вільних носіїв заряду у відповідних енергетичних зонах кристалів. Іншою причиною такого зростання може бути теплова зміна параметрів ґратки.

Таблиця 1  
Значення п'єзоелектричних коефіцієнтів сполук  $x$  мол.%  $\text{AgGaGeSe}_4$  –  $(100-x)$  мол.%  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

Зразок	$d_{\text{eff}}$ , пм/В 302 К, без освітлення	$d_{\text{eff}}$ , пм/В 352 К, без освітлення	$d_{\text{eff}}$ , пм/В з освітленням	Фотоіндуковані зміни, %
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$	35.8	46.2	10.1	71.8

Як видно з табл.1 значення п'єзоелектричного коефіцієнта, є більшим в порівнянні з еталонним кристалічним кварцом (2,3 пм/В), але значно нижчими ніж у  $\text{BaTiO}_3$  (190 пм/В) чи  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  (80 пм/В). Проте цей тип кристалів як правило гігроскопічні [12]. Тому досліджуваний матеріал є більш стійким у порівнянні з  $\text{BaTiO}_3$  та  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ .

П'єзоелектричний коефіцієнт є чутливим до дії лазерного опромінення, спектральна енергія якого (2,33 еВ), що є близьким до ширини заборонної зони кристалів (табл.1). Для порівняння освітлення кристалів лазером з довжиною хвилі 808 нм (1,53 еВ) не створило ніяких змін у значеннях п'єзоелектричного сигналу. Ввімкнення лазера при  $t=0$  призводить до значного зменшення п'єзоелектричного коефіцієнта, яке відбувається протягом перших ~40 с освітлення. Подальша дія лазера не вносить якихось істотних змін до значень модулів. Після вимкнення лазера відбувається релаксація п'єзоелектричних коефіцієнтів до їхнього початкового значення без незворотних змін. Зменшення п'єзоелектричного модуля під дією лазера може бути зумовлено насиченим поглинанням, двофотонним та насиченим поглинанням та ін [13].

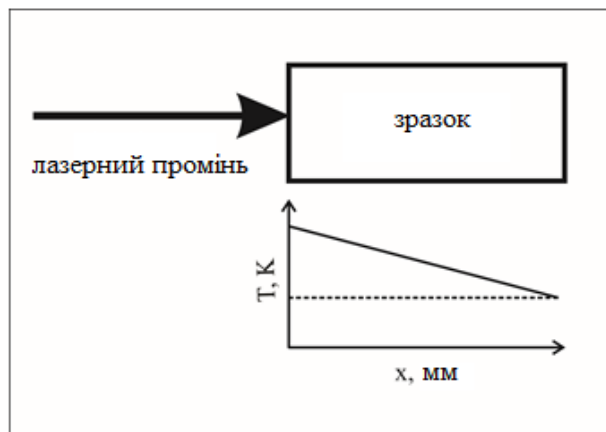


Рис. 1. Утворення градієнта температур у зразку при освітленні лазера

лазерний промінь вбирає практично всю енергію, і нагрівання відбувається тільки на ній. Далі, за рахунок теплопровідності тепло передається у об'єм кристала. У зв'язку з таким нагріванням виникає так званий лазерно-індукований градієнт температур (рис 2.).

Даний градієнт досягав значень 3 К/мм у досліджуваних зразках. Результатом утворення такого градієнту може бути вплив на густину розподілу заряду у напівпровіднику [14], і відповідна зміна п'єзоелектричних властивостей [15, 16].

Слід зауважити, що опромінення кристалів лазером з довжиною хвилі 532 нм, енергія фотонів якого є близькою за значенням до ширини забороненої зони досліджуваних напівпровідників, та потужністю 400 мВт, призводило до нагрівання досліджуваних зразків. Практично весь лазерний промінь з фотонами, довжина хвилі яких є близькою до ширини забороненої зони напівпровідника, поглинався у при поверхневому шарі напівпровідника (до 30 нм). Таке поглинання викликало нагрівання зразків. Причому викликане таким чином нагрівання є нерівномірним по об'єму зразка. Грань, на яку падає

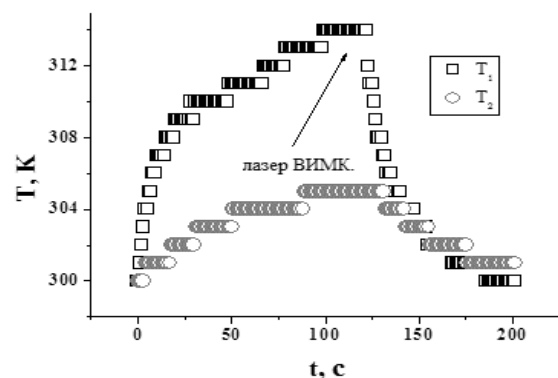


Рис. 2. Кінетика зміни температур на освітленій ( $T_1$ ) та неосвітленій ( $T_2$ ) гранях

Таким чином, освітлення лазером суттєво впливає на температуру зразка. При ввімкненні лазера ( $t=0$  с) температура освітленої грані починає стрімко зростати. Схоже зростання маємо і з неосвітленою гранню, але воно відбувається із "запізненням" та є не настільки великим (рис.2.).

У результаті в кристалі виникає градієнт температур, кінетика зміни якого представлена на рис.3.

Цікавість такого ефекту полягає у тому, що градієнт температур може створювати додатковий ацентризм просторового розподілу зарядів, що у свою чергу впливає на п'єзоелектричні властивості кристалу [17].

Тобто, при дослідженні лазерно-індукованого п'єзоелектричного ефекту у халькогенідних кристалах окрім чистого лазерно-індукованого, та температурно-індукованого ефекту, ще потрібно розглядати градієнт температур, як один із чинників впливу на п'єзоелектричні властивості кристалу. Принципова відмінність температурного (зростання п'єзомодуля при

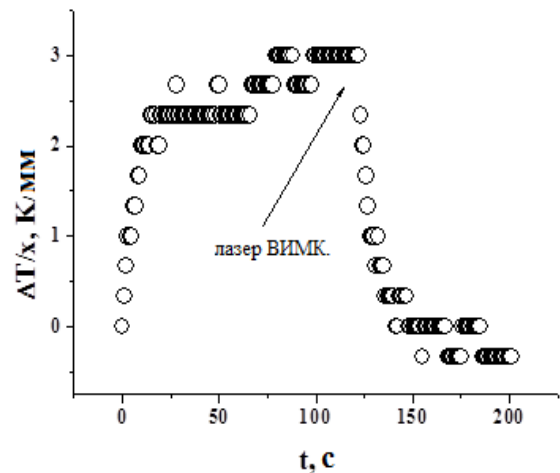


Рис. 3. Кінетика лазерно-індукованого градієнта температур у монокристалі  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

збільшенні температури) та лазерно-індукованого (зменшення п'єзомодуля при освітленні монокристалу) ефектів дозволяє розділити ці ефекти [18].

**Висновки.** Виміряні значення п'єзоелектричних модулів принципів тензорних компонент при кімнатній температурі становлять 5,0; 18,4; 35,8 пм/В для  $d_{11}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{33}$  відповідно, що свідчить про значну анізотропію кристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ . Встановлено, що з зростанням температури від 302 до 352 К спостерігається зростання пезомодуля від 35,8 до 46,2 пм/В, а при освітленні монокристалу зменшення п'єзомодуля до 10,1 пм/В. Встановлено, що лазерноіндуковані зміни п'єзоелектричного коефіцієнта становлять 71,8% та є повністю реверсивними.

Таким чином, даний ефект може бути використаний для створення керованих лазером п'єзоелектричних сенсорів.

### Інформаційні джерела

1. A. Grachev, A. Kamshilin, Electric polarization induced by optical orientation of dipolar centers in non-polar piezoelectrics // Opt. Express 13 (2005) p. 8565-8570.
2. L. N. Luk'yanova, V. A. Kutasov, P. P. Konstantinov, V. V. Popov / Effect of charge scattering anisotropy on the thermoelectric properties of the  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$  solid solutions // Phys. Solid State 50 (2008) 597.
3. Yoon Myung, Hyung Soon Im, Chang Hyun Kim, Chan Su Jung, Yong Jae Cho, Dong Myung Jang, Han Sung Kim, Seung Hyuk Back, Jeunghee Parkor / Photo-induced cation exchange reaction of germanium chalcogenide nanocrystals synthesized using gas-phase laser photolysis reaction // Chem. Commun. 49 (2013) 187.
4. S. A. Dembovsky, in Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics, edited by A. Andriesh and M. Bertolotti, Kluwer Academic Publishers, 1997, p. 275
5. O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk, G. P. Gorgut, O. Y. Khyzhun, A. Wojciechowski, I. V. Kityk / 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 / Optical Materials 35 (2012) 65–73.
6. V. A. Aliyev, G. D. Guseinov, F. I. Mamedov, L. M. Chapanova / Anomalous temperature dependence of the band gap in  $\text{AgGaSe}_2$  and  $\text{AgInSe}_2$ // Solid State Commun. 59 (1986) 745–746
7. T. K. Kasumov, F. I. Mamedov / Combined photoconductivity in  $\text{AgGaSe}_2$  single crystals // Phys. Status Solidi (a) 113 (1989) K241–K244.
8. I. D. Olekseyuk, A. V. Gulyak, L. V. Sysa, G. P. Gorgut, A. F. Lomzin / Crystal chemical properties and preparation of single crystals of  $\text{AgGaSe}_2\text{GeSe}_2$   $\gamma$ -solid solutions // J. Alloys Compd. 241 (1996) 187–190.

9. G. Lakshminarayana, M. Piasecki, G. E. Davydyuk, G. L. Myronchuk, O. V. Yakymchuk, O. V. Parasyuk, I. V. Kityk / Photovoltaic, photoelectric and optical spectra of novel  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  (0.167x0.333) quaternary single crystals // *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 837-841
10. A. S. Krymus, G. L. Myronchuka, O. V. Parasyuk, G. Lakshminarayana, A. O. Fedorchuk, A. El-Naggar, A. Albassam, I. V. Kityk / Photoconductivity and nonlinear optical features of novel  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  crystals // *Materials Research Bulletin* 85 (2017) 74–79.
11. I. V. Kityk, N. AlZayed, P. Rakus, A. A. AlOtaibe, A. M. El-Naggar, O. V. Parasyuk / Laser-induced piezoelectric effects in chalcogenide crystals // *Physica B* 423 (2013) 60–63.
12. Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin, and Yicheng Wu / Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: structure-property relationship // *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17 (4), pp 2254–2289
13. J. E. Debs. Piezo-locking a diode laser with saturated absorption spectroscopy / Debs J. E., Robins N. P., Lance A., Kruger M. B., Close J. D. // *Appl Opt.* – 2008, – №47 28.
14. G. Bigun. Electron density near clean and alkali covered semiconductor surfaces / G. Bigun, Yu. Suchorski // *Surface Science.* – 1991. – №247 2–3. – С.111-114.
15. F. S. Hickernell. The piezoelectric semiconductor and acoustoelectronic device development in the sixties / Hickernell F. S. // *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control.* – 2005. – №52. – С.737-45.
16. O. V Parasyuk., A. Novel. Effect of  $\text{CO}_2$  Laser Induced Piezoelectricity in  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiS}_6$  Chalcogenide Crystals / O. V. Parasyuk, G. L. Myronchuk, A. S. Krymus, et.al. // *Crystals.* – 2016. – №6 9. – С.107.
17. D. Wolpert. Temperature Effects in Semiconductors / Wolpert D., Ampadu P.; Adaptive Systems. Springer, New York. – 2011.
18. W. Kuznik, P. Rakus, K. Ozga, O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk, L. V. Piskach, A. Krymus, I. V. Kityk / *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 70, 30501 (2015).

**А.С. Крымусь, Г.Л. Мырончук к.ф.м.н., Г.П. Хмарук м.н.с., Д.Б. Мырончук ст.**  
Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки

### ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИВ $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

*В работе рассмотрено влияние температуры и лазерного облучения на пьезоэлектрические свойства кристаллов  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ . Исследовано лазерно индуцированный пьезоэлектрический эффект и градиент температур. А также показано, что данный эффект может быть использован для создания управляемых лазером пьезоэлектрических сенсоров.*

**Ключевые слова:** пьезоэлектрические свойства, градиент температур, халькогенидных материалы.

**A. Krymus, G. Myronchuk Ph.D, G. Hmaryk, D. Myronchuk**  
Lesya Ukrainka Eastern European National University, Lutsk

### PIEZOELECTRIC SENSORS BASED ON CHALCOGENIDE MONOCRYSTALS $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

*The influence of temperature and laser irradiation on the piezoelectric properties of  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  crystals is considered in the paper. The laser-induced piezoelectric effect and temperature gradient have been studied. A also shows that this effect can be used to create a laser-controlled piezoelectric sensors.*

**Keywords:** piezoelectric properties, temperature gradient, chalcogenide materials.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2018.