

УДК 621.315.592

Відринський Б. В., асп., Замуруєва О.В., к.ф.-м.н.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ РІДКОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ (Nd, Dy, Er, Lu) НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $A^{IV}B^{VI}$

У роботі встановлено вплив легування рідкоземельними елементами (Nd, Dy, Er, Lu) кристалів, на їх оптичні, нелінійно-оптичні властивості. З експериментальних результатів визначена E_U : 95, 91, 98, 87 меВ для $AgGaGe_3Se_8:Nd$; $AgGaGe_3Se_8:Dy$; $AgGaGe_3Se_8:Er$; $AgGaGe_3Se_8:Lu$ відповідно. Представлена оцінка ширини забороненої зони для усіх сполук при кімнатній температурі. Досліджено генерацію другої гармоніки, за допомогою методики порошку Куртца-Перр, що дає відносну оцінку ефективності нелінійно-оптичних перетворень. Наближення частинки порошку вважаються монокристалами з близькими розмірами до 100 мкм.

Ключові слова: ширина забороненої зони, енергія Урбаха, генерація другої гармоніки, метод порошкового тестування Куртца-Перрі.

Постановка проблеми. Великі успіхи, досягнуті в розвитку фізики і хімії твердого тіла, а також багатьох галузей техніки, в значній мірі обумовлені створенням нових речовин з наперед заданими властивостями. Спектр речовин для цих потреб, окрім традиційних кремнію, германію і їх бінарних ізоелектронних аналогів, багатьох оксидних фаз, суттєво урізноманітнюється за рахунок складних тернарних і тетрарних сполук, що містять у своєму складі халькогени. Це обумовлює значне розширення області прозорості матеріалу до далекої ІЧ області спектрального діапазону, компенсуючи цей недолік оксидних матеріалів.

Маючи велику анізотропію та широку область пропускання світла, а також значно більшу поляризованість атомів халькогенів і галогенів в порівнянні з атомами кисню, ці речовини є особливо перспективними в багатьох областях напівпровідникової техніки з використанням нелінійних, електрооптичних і електричних характеристик матеріалу.

Тетрарні халькогенідні сполуки $AgGaGe_3Se_8$ леговані рідкоземельними елементами (Nd, Dy, Er, Lu), є новими і практично недослідженими речовинами, які можуть бути перспективними матеріалами нелінійної оптики, електронної і оптоелектронної техніки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження кристалів групи $A^{IV}B^{VI}$ ведуться досить широко і присвячені питанням розробки технології синтезу і вирощування високоякісних монокристалів зазначеного класу, їх різних фізичних властивостей, причому в значній частині досліджень вивчається природа структурних фазових переходів, які реалізуються в цих кристалах при зниженні температури.

Активно досліджується вплив дефектно-домішкової підсистеми кристалів на специфіку їх фізичних властивостей і особливості фазових переходів.

Виділення невирішеної проблеми. Разом з тим, відомостей про вплив легуючих домішок на властивості таких матеріалів недостатньо. У зв'язку з цим **метою даної роботи** стало встановлення впливу легування рідкоземельними елементами (Nd, Dy, Er, Lu) кристалів групи $A^{IV}B^{VI}$, на їх оптичні, нелінійно-оптичні властивості.

Результати дослідження. Один з найважливіших параметрів напівпровідників, від якого залежать оптичні властивості є ширина забороненої зони. Для оцінки ширини забороненої зони нами проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю смуги власного поглинання. Для проведення вимірювань використовувались пластини товщиною 0,06-0,1 мм з плоскопаралельними поверхнями оптичної якості. Пластини були відполіровані в касторовому маслі, що містить надтонкі добавки абразиву (розміром частинок близько 28 мкм) для отримання високоякісних оптичних поверхонь. У якості спектрального приладу використовувався дифракційний монохроматор МДР – 206 з кремнієвим фотодіодом для діапазону 360-1100 нм (спектральний дозвіл 0,2 нм). Результати проведеного дослідження представлено на рис.1.

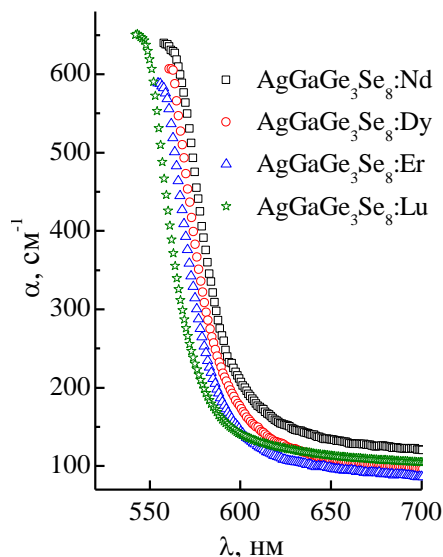


Рис.1. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання при T=300К.

В області краю поглинання частотна залежність коефіцієнта поглинання світла добре описується експоненціальною залежністю, яка є характерною для правила Урбаха [1]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_u(T)}\right],$$

де α – коефіцієнт поглинання світла, α_0 – стала, яка залежить від якості зразка, E_0 – параметр близький до ширини забороненої зони при $T = 0$ К, E_u – енергія Урбаха, яка рівна енергетичній ширині області краю поглинання і є мірою розупорядкування матеріалу. З експериментальних результатів E_u визначена як $E_u = \Delta(h\nu) / \Delta(\ln \alpha)$ та становить 95, 91, 98, 87 меВ для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ відповідно.

Слід зауважити, що при вимірюванні спектрів поглинання не вдалось отримати значення $\alpha > 1000 \text{ cm}^{-1}$, що в свою чергу не дозволило використати метод Тауца для розрахунку E_g . Тому наближене значення ширини забороненої зони розраховувалось використовуючи правило Урбаха за співвідношенням $E_g = E_0 + E_u \ln(1000 / \alpha_0)$. Результати оцінки ширини забороненої зони представлено на рис.2.

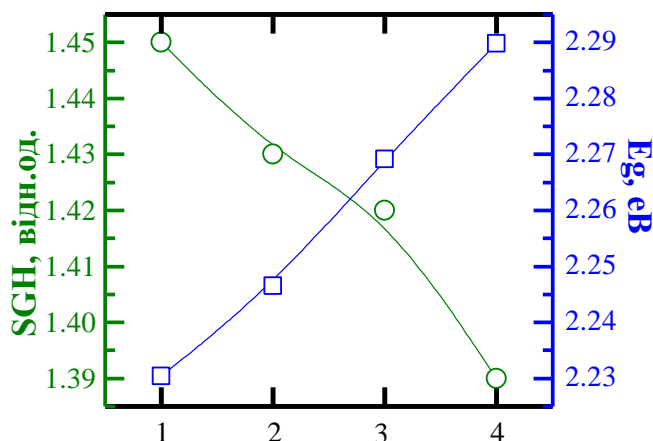


Рис.2. Результати оцінки ширини забороненої зони та генерації другої гармоніки кристалів: 1 – $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$; 2 - $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$; 3 - $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$; 4 - $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$.

Особливістю структури досліджуваних кристалів є статистичний розподіл катіонів (Ag, Nd/Dy/Er/Lu) по вузлах кристалічної ґратки і наявність в сполуці $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ нестехіометричних вакансій атомів Ag (V_{Ag}) [2]. Зменшення ширини забороненої зони досліджуваних сполук пов'язано зі знаком різниць іонних радіусів компонент сполуки та заміщуючого іона ($\text{Nd}^{+3}(0,099 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$; $\text{Dy}^{+3}(0,088 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$; $\text{Er}^{+3}(0,085 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$; $\text{Lu}^{+3}(0,080 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$) [3]. Додатковий внесок у зміну ширини забороненої зони можуть також вносити точкові дефекти вакансійного та міжвузлового типів. При введенні атомів із меншим іонним радіусом кристалічна ґратка стискається, що викликає зменшення параметрів решітки. Зміна параметрів решітки призводить до зміни ступеня перекриття електронних оболонок сусідніх атомів, і, як наслідок, до зміни ширини забороненої зони. Дане твердження добре узгоджується з експериментами по гідростатичному стиску кристалів, а саме, об'ємний гідростатичний тиск призводить до зменшення міжатомної відстані та збільшення E_g . Вплив об'ємного гідростатичного тиску на структурні і електронні властивості халькогенідних кристалів змодельовано в роботах [4, 5].

Вимірювання ГДГ виконували за допомогою методики порошку Куртца-Перрі [6]. Умови застосування даного методу проаналізовані в роботі [7]. Потрібно зазначити, що метод Куртца-Перрі дає відносну оцінку ефективності нелінійно-оптичних перетворень, використовуючи лише порошок нелінійно-оптичного кристалу. Цей метод дає можливість досліджувати нові перспективні НЛЮ матеріали, проте в ньому використовуємо наступні наближення – частинки порошку вважаються монокристалами з близькими розмірами до 100 мкм, які хаотично орієнтовані в просторі. Водночас кристали рівномірно розподілені між пластинками. Розмір зерен у порошку, що отримані внаслідок механічного та акустичного дроблення, оцінювали за допомогою оптичного мікроскопа. Вони становили 100–300 мкм. Результати оцінки інтенсивності генерації другої гармоніки представлено на рис. 2. Згідно проведених експериментів та аналізу отриманих результатів видно, що інтенсивність ГДГ зменшується зі збільшенням ширини забороненої зони, що добре узгоджується з даними роботи [8].

Висновки. Досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання при $T=300\text{K}$ для сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ легуваних рідкоземельними елементами (Nd, Dy, Er, Lu), а саме: $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$. Показано, що зменшення ширини забороненої зони досліджуваних сполук пов'язано зі знаком різниць іонних радіусів компонент сполуки та заміщуючого іона ($\text{Nd}^{+3}(0,099 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$; $\text{Dy}^{+3}(0,088 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$; $\text{Er}^{+3}(0,085 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$; $\text{Lu}^{+3}(0,080 \text{ нм}) \rightarrow \text{Ag}^+(0,113 \text{ нм})$).

За допомогою методу порошкового тестування Куртца-Перрі досліджено генерацію другої гармоніки, що дає відносну оцінку ефективності нелінійно-оптичних перетворень, використовуючи лише порошок нелінійно-оптичного кристалу.

Інформаційні джерела

1. V.L. Bonch-Bruyevich, I.P. Zvyagin, R. Kaiper, A.G. Mironov, R. Enderline, B. Esser, *Electron Theory of Disordered Semiconductors*, Nauka, Moscow, 1981.
2. 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, G. L. Myronchuk, O. V. Yakymchuk, O. V. Parasyuk, I. V. Kityk. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 135, № 2–3. P. 837–841.
3. Справочник по общей и неорганической химии / А.Ф.Гусева, Е.В.Закс // Екатеринбург. 2001. 39с.
4. Specific features of band structure and optical anisotropy of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ quaternary compounds. M. G. Brik, O. V. Parasyuk, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk. *Mater. Chem. Phys.* 2014. Vol. 147, № 1–2. P. 155–161.
5. Photoinduced features of energy band gap in quaternary $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ crystals / M. G. Brik, I. V. Kityk, O. V. Parasyuk, G. Myronchuk. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2013. Vol. 25. P. 505802 (11pp).
6. Kurtz S. K., Perry T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* 1968. Vol. 39. P. 3798–3813.
7. Second harmonic generation by micropowders: a revision of the Kurtz–Perry method and its practical application / I. Aramburu, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics.* 2014. Vol. 116, № 1. P. 211–233.

8. Synthesis, structure, and properties of $\text{Li}_2\text{In}_2\text{MQ}_6$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$): a new series of IR nonlinear / Wenlong Yin, Kai Feng, Wenyu Hao, Jiyong Yao, and Yicheng Wu. *Opt. Mat. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 5839–5843.

Видрынский Б.В., Замуруева О.В. к.ф.-м.н.

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (Nd, Dy, Er, Lu) НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$

В работе установлено влияние легирования редкоземельными элементами (Nd, Dy, Er, Lu) кристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, на их оптические, нелинейно-оптические свойства. Из экспериментальных результатов определена E_U : 95, 91, 98, 87 меВ для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ соответственно. Представленная оценка ширины запрещенной зоны для всех соединений при комнатной температуре. Исследована генерация второй гармоники, с помощью методики порошка Куртца-Перри, что дает относительную оценку эффективности нелинейно-оптических преобразований. Приближение частицы порошка считаются монокристаллами с близкими размерами до 100 мкм.

Ключевые слова: ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха, генерация второй гармоники, метод порошкового тестирования Куртца-Перри.

Vidrynsky B.V., Zamurujeva O.V. Cand. Sc. (Phys.-Math.)

Lesya Ukrainka Eastern European National University

EFFECT OF ALLOYING BY RARE-EARTH ELEMENTS (Nd, Dy, Er, Lu) ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ CRYSTALS

The paper establishes the effect of doping with rare earth elements (Nd, Dy, Er, Lu) crystals on their optical, nonlinear optical properties. From experimental results determined E_U : 95, 91, 98, 87 meV для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ respectively. Presented an estimate of the band gap for all compounds at room temperature. The generation of the second harmonic is investigated using the method of Kurtz-Perry powder, which gives a relative estimate of the efficiency of nonlinear optical transformations. Approximation of the powder particles are considered single crystals with similar sizes to 100 μm .

Keywords: band gap, Urbach energy, second harmonic generation, Kurtz-Perry powder testing method.