

А.С. Кримусь^{1,2}, Г.Л. Мирончук¹, О.В. Парасюк³, І.В. Кітик^{1,4}

Дослідження оптичного поглинання та п'єзоелектричного ефекту у монокристалі твердого розчину $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{7.6}\text{Te}_{0.4}$

¹Physics Department, Eastern European National University, 13 Voli Avenue, 43025 Lutsk, Ukraine,
e-mail: KrymusAS@rambler.ru

²Institute of Physics, J.Dlugosh University, Armii Krajowej 13/15, PL-42-201, Czestochowa, Poland

³Department of Chemistry, Eastern European National University, 13 Voli Avenue, 43025 Lutsk, Ukraine

⁴Faculty of Electrical Engineering, Armii Krajowej 17, PL-42-201, Czestochowa, Poland

У даній роботі досліджено спектральний розподіл коефіцієнта поглинання в діапазоні температур 100 – 300 К, оцінена ширина забороненої зони. Показана експоненційна залежність коефіцієнта поглинання в області краю поглинання, розраховані параметри правила Урбаха. Досліджено температурно- та лазерно- індукований п'єзоелектричний ефект. Скореговано вплив нагрівання монокристалу при освітленні лазером на п'єзоелектричний коефіцієнт.

Ключові слова: халькогеніди, монокристали, ширина забороненої зони, правило Урбаха, п'єзоелектричний ефект.

Стаття постуила до редакції 07.06.2016; прийнята до друку 15.12.2016.

Вступ

Дослідження багатокомпонентних халькогенідних кристалів показали, що ці кристали є перспективними для використання у оптоелектроніці [1], інфрачервоній [2, 3] та нелінійній оптиці [4]. Тетрарний халькогенідний монокристал $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ володіє хорошими оптичними [5], електричними [6], п'єзоелектричними [7] та нелінійно оптичними [8] властивостями. Одним із способів зміни властивостей даного монокристалу є додавання домішок [9]. Легування монокристалу атомами Си призводить до значного збільшення фотоіндукованого поглинання при опроміненні ІЧ-лазером з довжиною хвилі 10,6 мкм [3], а додавання домішок Si дозволяє змінювати п'єзоелектричні властивості даного монокристалу [10].

У даній роботі проводяться дослідження впливу заміщення Se атомами Te на оптичні, п'єзоелектричні та нелінійно-оптичні властивості монокристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

I. Методика та техніка експерименту

Монокристал тетрарної сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{7.6}\text{Te}_{0.4}$ був вирощений методом Бріджмена-Стокбаргера в технологічних

лабораторіях хімічного факультету СНУ імені Лесі Українки. Контроль якості монокристалу здійснювався на основі рентгеноструктурного аналізу.

Дослідження спектрів пропускання світла в області власних оптичних переходів проводилось на тонких зразках ~ 0,08 - 0,10 мм з плоскопаралельними поверхнями оптичної якості. Роль оптичного приладу виконував монохроматор МДР – 206 (похибка встановлення довжини хвилі 0,5 нм). Детектором оптичного сигналу слугував фотоприймач на основі кремнію. Обробка сигналу здійснювалась на комп'ютері за допомогою програми „Монохроматор МДР - 206”. Температурні вимірювання проводились в азотному кріостаті з використанням терморегулятора Utrecs K41-3 з точністю до $\pm 0,1$ К.

П'єзоелектричні дослідження проводились використовуючи прилад d33 METER (APC International, Ltd.) з точністю 2% та роздільною здатністю 0,1 пм/В, термоізолюючу камеру з можливістю стабілізації температури в межах 0,2 К, а також напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532 нм та потужністю 400 мВт у безперервному режимі.

II. Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.

Сполука $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ належить до монокристалів із значною концентрацією стехіометричних вакансій в підґратці срібла (V_{Ag}) та статистичним заповненням кристалграфічної позиції $8a$ і $16b$ катіонами Ga та Ge у рамках просторової групи $Fdd2$ [11], що разом з іншими дефектами сприяє порушенню далекого порядку у розташуванні атомів при утворенні монокристалу і виникненню хвостів щільності енергетичних станів в забороненій зоні біля країв дозволених зон.

Для дослідження зміни ширини забороненої зони проведено вимірювання спектрального розподілу коефіцієнта пропускання. Коефіцієнт поглинання розраховувався з співвідношення [12]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

де $T = I/I_0$ – коефіцієнт пропускання; d – товщина зразка; R – коефіцієнт відбивання при кімнатній температурі.

Зроблене припущення, що зміна температури від 10 до 320 К призводить до незначної зміни R [12]. Результати розрахунків представлені на рис. 1, а.

Оцінена, за значенням енергії кванта світла в області краю поглинання для $\alpha \sim 210 \text{ см}^{-1}$ ширина

забороненої зони досліджуваного кристалу представлена в таблиці 1.

Значення ширини забороненої зони у монокристалі твердого розчину $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_7.6\text{Te}_{0.4}$ є меншим ніж у $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (2,05 проти 2,17 [6] при кімнатній температурі). Дане зменшення E_g може бути пов'язано зі збільшенням параметрів ґратки, у зв'язку з більшим іонним радіусом Te ($2,11 \cdot 10^{-11} \text{ м}$) у порівнянні з Se ($1,93 \cdot 10^{-11} \text{ м}$) [13, 14].

При зміні температури від 100 до 300 К ширина забороненої зони практично лінійно зменшується (рис. 1, б, табл. 1). За залежністю $E_g = E_g(T)$ був розрахований температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони $\beta = dE_g/dT = -5,7 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/К}$. Розрахований температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони має негативний знак, що дозволяє припустити, що внесок електрон-фотонної взаємодії при збільшенні температури більший, ніж внесок від теплового розширення решітки [14]. Дане значення β є характерним для більшості сильно дефектних халькогенідних напівпровідників [15].

Аналіз краю поглинання показує, що α екстраполюється експоненційною залежністю (рис. 2). У літературі запропоновано декілька механізмів для пояснення такої залежності. Основними з яких є наступні: 1) причиною появи хвоста є електронні переходи між локалізованими станами в хвостах країв зон [16]; 2) край поглинання відображає появу густини станів внаслідок флуктуації кутів і довжин

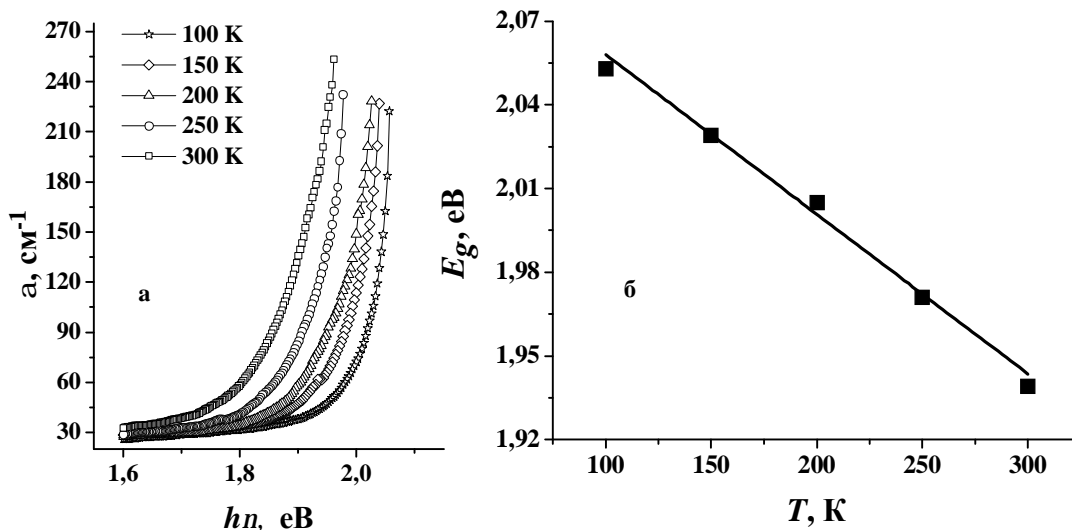


Fig. 1. Spectral distribution of absorption coefficient (a) and temperature dependence of band gap (b).

Table 1
Estimation of the band gap and Urbach rule parameters for a single crystal of $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_7.6\text{Te}_{0.4}$ solid solution

$T, \text{ K}$	$E_u, \text{ meV}$	$E_g, \text{ eV}$	$n_i, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$E_0, \text{ eV при } \alpha \sim 10^5$	$h\nu_0, \text{ meV}$	$\sigma_0, \text{ в.о.}$	$g, \text{ в.о.}$
300	115	1,94	6,18	2,66	0,052	0,255	2,61
250	109	1,97	5,51				
200	104	2,00	4,65				
150	99	2,03	4,35				
100	96	2,05	3,97				

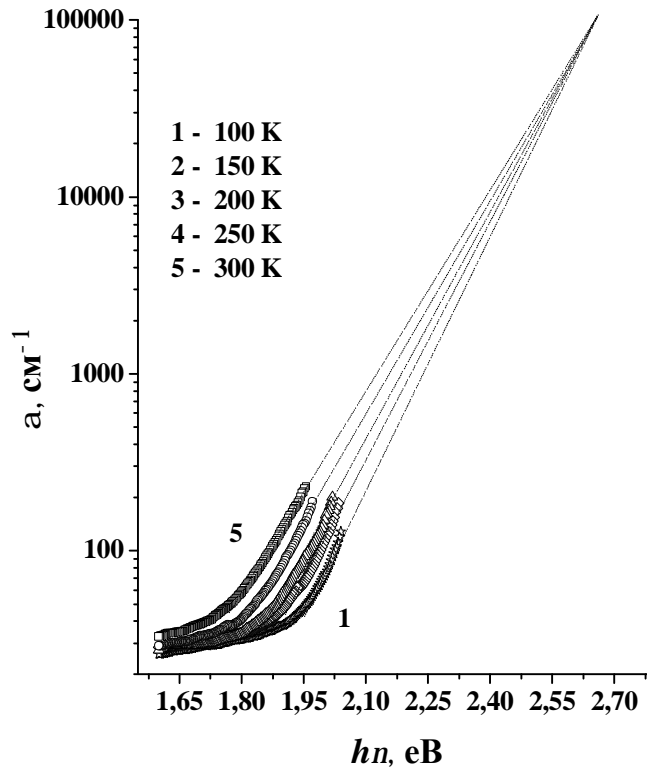


Fig. 2. Spectral distribution of absorption coefficient with the use of logarithmic scale.

зв'язків [17].

Для досліджуваного монокристалу експоненційна залежність коефіцієнта поглинання підпорядковується правилу Урбаха [18]:

$$\alpha = \alpha_0 \left(\frac{E - E_0}{E_U} \right)^2, \quad (2)$$

де E_U – енергія Урбаха ($E_U = kT/\sigma(T)$), k – стала Больцмана; $\sigma(T)$ – параметр крутизни краю поглинання; α_0 та E_0 – координати точки збіжності $\ln(\alpha) = f(h\nu, T)$.

У табл. 1 представлені розраховані за допомогою формули (2) параметри правила Урбаха. Велике значення E_U вказує на те, що даний монокристал по своїй структурі наближаються до неупорядкованих систем, як і вихідний кристал $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ [6].

Використовуючи запропоновану у [19] теоретичну модель для неупорядкованих напівпровідників та експериментально визначенні значення енергії Урбаха, розрахована концентрація заряджених дефектних центрів n_t (однозарядні точкові дефектні центри), які модулюють край поглинання у досліджуваному монокристалі (табл. 1). Отримане значення n_t у 10^2 разів менше концентрації вакансій Ag визначених з рентгеноструктурного аналізу кристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ [6]. Таким чином, основна частина вакансій срібла може знаходитись у нейтральному стані, тобто бути заповненою дірками.

З отриманих експериментальних значень розрахований параметр крутизни краю поглинання $\delta(T)$ та проведена апроксимація отриманої експериментальної залежності (рис. 3.) співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{kT}{h\nu_0} \frac{th \frac{h\nu_0}{2kT}}$$

де σ_0 – константа, пов'язана з силою електрон-фононної взаємодії співвідношенням $g = \frac{2}{3\sigma_0}$, $h\nu_0$ – енергія найвищої оптичної моди.

Знайдені таким чином значення g та $h\nu_0$ представлені в табл. 1. Велике значення $h\nu_0$ вказує на структурні розлади, які можуть бути викликані відхиленням від стехіометрії, аніонним заміщенням, парами Френкеля та ін. [20]. Отримані результати сили електрон-фононної взаємодії є типовими для кристалів, що мають дефекти стехіометрії [21, 22].

При кімнатній температурі монокристал твердого розчину $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{7.6}\text{Te}_{0.4}$ володіє п'єзоелектричним модулем 31,4 пм/В, який є більшим в порівнянні з $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ [10]. Дослідження п'єзоелектричного модуля (d_{eff}) в діапазоні температур від 297 до 357 К (рис. 4, а) показало, що при зростанні температури на 60° значення d_{eff} зросло на ~30%. Розрахований

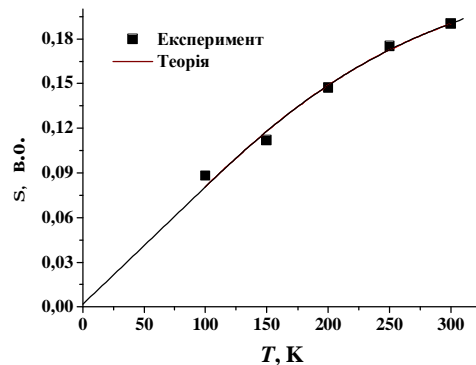


Fig. 3. Temperature dependence of the steepness parameter.

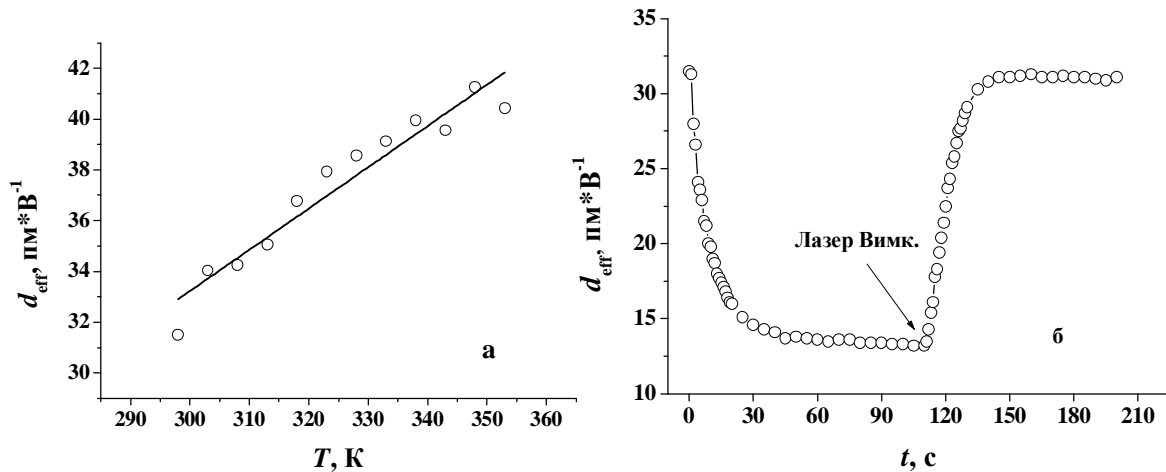


Fig. 4. Temperature dependence of piezoelectric constant (a) and kinetics of photo-induced changes of piezoelectric constant (laser ON at $t = 0$ s; laser OFF at $t = 110$ s) (b)

коефіцієнт зміни п'єзомодуля зі зміною температури становить $d(d_{\text{eff}})/dT \approx 0,18$ пм/В.

Проведено дослідження лазерно-індукованого п'єзоелектричного ефекту. З рис. 4, б можемо бачити, що при освітленні монокристалу монохроматичним світлом з довжиною хвилі 532 нм значення п'єзоелектричного модуля зменшується на $\sim 60\%$. d_{eff} повертається до свого початкового значення через ~ 40 с після вимкнення лазера. Таким чином, встановлено, що для досліджуваного кристалу лазерно-індукований п'єзоелектричний ефект є реверсивним.

Принципова відмінність температурного (зростання п'єзомодуля при збільшенні температури) та лазерно-індукованого (зменшення п'єзомодуля при освітленні монокристалу) ефектів дозволяє розділити ці ефекти [10]. Температурно скорельований результат лазерного-індукованого зменшення п'єзомодуля становить $\sim 64\%$, що дозволяє рекомендувати даний монокристал, як елемент в лазерно-керованих пристроях.

Висновки

У роботі досліджено спектральний розподіл

коефіцієнта поглинання для монокристалу твердого розчину $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{7.6}\text{Te}_{0.4}$. Оцінено ширину забороненої зони та розраховано термічний коефіцієнт зміни E_g . Розраховано концентрацію точкових дефектних центрів та константу електрон-фононної взаємодії. Досліджено температурну та лазерно-індуковану зміну п'єзоелектричного модуля. Показано, що зростання температури веде до збільшення п'єзомодуля (30 % при зростанні температури на 60), а освітлення лазером – до зменшення на $\sim 64\%$.

Встановлено, що аніонне заміщення атомів Se на Te в монокристалі твердого розчину $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{7.6}\text{Te}_{0.4}$ призводить до зменшення ширини забороненої зони та збільшення п'єзоелектричного модуля в порівнянні з кристалом $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

Кримусь А.С. – аспірант кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;
Мирончук Г.Л. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;
Парасюк О.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Кітик І.В. – професор, доктор фізико-математичних наук,

- [1] H.L. Myronchuk, H.Ye. Davydyuk, O.V. Parasyuk et al., Ukr. fiz. zhurn. 57(10), 1050 (2012).
- [2] V. Badikov, K. Mitin, F. Noack et al., Opt. Mater. 31, 590 (2009).
- [3] K. Ogusu, J. Yamasaki, S. Maeda et al., Opt. Lett. 29(3), 265 (2004).
- [4] A.H. Reshak, O.V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk et al., J. Phys. Chem. B. 117, 15220 (2013).
- [5] G. Lakshminarayana, M. Piasecki, G.E. Davydyuk et al., Mat. Chem. Phys. 135(2-3), 837 (2012).
- [6] I.V. Kityk, N. AlZayed, P. Rakus et al., Phys. B Cond. Mat. 423, 60 (2013).
- [7] K. Mitin, A. Seryogin, V.V. Badikov et al. Technical Summary Digest. [5337–32]. (2004). P. 245.
- [8] G.E. Davydyuk, O.N. Yurchenko, O.V. Parasyuk et al., Inorg. Mat. 44(4), 361 (2008).
- [9] W. Kuznik, A.El Naggat, P. Rakus et al., J. Alloys Compd. 658, 408 (2016).
- [10] W. Kuznik, P. Rakus, K. Ozga et al., Eur. Phys. J. Appl. Phys. 70(3), 30501 (2015).
- [11] O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, G.P. Gorgut et al., Opt. mat. 35, 65 (2012).
- [12] T.S. Moss. Optical Properties of Semiconductors (Butterworths London, 1959).
- [13] A.F. Guseva, E.V. Zaks, Spravochnik po obshhej i neorganicheskoj himii dlja studentov (Ekatiirenburg, 2001).

- [14] A.S. Krymus, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, Ukr. J. Phys 61(7), 606 (2016).
- [15] A.O. Fedorchuk, G.P. Gorgut, O.V. Parasyuk, et al., J. Phys. Chem. Solids 72, 1354 (2011).
- [16] J.Tauc, Optical Properties of Solids, ed. By F.Abeles. (North-Holland, Amsterdam, 1970).
- [17] H.P.D. Lanyon. Phys. Rev., 130, 134 (1963).
- [18] F. Urbach, Phys. Rev. 92, (1953).
- [19] L. Bonch-Bruyevich, I.P. Zvyagin, R. Kaiper et al., Electron Theory of Disordered Semiconductors (Nauka, Moscow, 1981).
- [20] M. Makowska-Janusik, I.V. Kityk, G. Myronchuk, et al, Cryst. Eng. Comm. 16(40), 9534 (2014).
- [21] C. Rincon, S. M. Wasim, G. Marin et al., J. Appl. Phys. 90(9), 4423 (2001).
- [22] T.V. Panchenko, S.Ju. Kopylova, Ju.G. Oseckij, Sol. St. Physics 37, 9 (1995).

A.S. Krymus, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk

Optical Absorption and Piezoelectric Effect Investigation in Single Crystal of $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{7.6}\text{Te}_{0.4}$ Solid Solution

In present work spectral distribution of absorption coefficient in the range of 100 – 300 K was investigated and band gap values evaluated. Parameters of Urbach rule were calculated and linearity of temperature dependence of Urbach energy was showed. Thermo induced piezoelectric effect in a range of 297 - 357 K was investigated. Laser induced kinetics of piezomodule was investigated and absence of irreversible changes was showed. Influence of heating the crystal during laser illuminating on piezoelectric module was adjusted.

Keywords: chalcogenides, single crystal, band gap, Urbach rule, piezoelectric effect.