

УДК 535.5

СЕНСОР ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ КРИСТАЛІВ Tl_4HgI_6 І Tl_4PbI_6

В. А. Франів¹, О. В. Бовгира², І. С. Гірник³,
О. С. Кушнір¹, О. В. Футей¹, А. П. Васьків³

¹ факультет електроніки, Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна, franiv_v@meta.ua

² фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

³ Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень
при Львівському національному університеті імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

У цій роботі наведено результати експериментальних досліджень X-структурних, механічних і оптичних властивостей напівпровідникових кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 . Приймаючи до уваги специфічну температурну поведінку лінійного термічного розширення цих кристалів, запропоновано сенсор температури та схему температурного контролера на їхній основі.

Ключові слова: напівпровідникові кристали, група A_4BX_6 , термічне розширення, структурні фазові перетворення, сенсори температури.

Вступ. На сьогодні актуальним завданням напівпровідникової мікроелектроніки залишається проблема пошуку нових матеріалів з метою створення на їхній основі таких пристроїв як приймачі випромінювання та випромінювачі, сенсори, фільтри та ін. Зазвичай основними вимогами до матеріалів, які використовують як робочі елементи давачів температури, є максимально можливий коефіцієнт трансформації сигналу, оптимальні розміри, належний діапазон роботи, термін експлуатації тощо. Перспективними у цьому плані можуть бути кристали, які володіють структурними фазовими перетвореннями, оскільки останнім відповідає аномальна поведінка коефіцієнта термічного розширення.

Серед напівпровідникових сполук привертають увагу кристали групи A_4BX_6 . Так, монокристали Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 належать до нового класу напівпровідників, у яких не виключена поява високотемпературних фазових переходів. Це матеріали з керованими фізичними параметрами, які перспективні для оптоелектроніки та нелінійної оптики. Раніше в роботах [1–3] було коротко описано способи синтезу цих сполук і методику їхнього вирощування, а також окремі результати дослідження фізичних властивостей.

Мета цієї роботи – одержання монокристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 належної оптичної якості, а також більш докладне вивчення їхніх основних властивостей і, на цій підставі, дослідження можливостей їхнього використання в сенсорах температури.

Методична частина. Синтез сполук Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 проводився нами з вихідних монокристалічних шаруватих бінарних сполук TlI , HgI_2 і PbI_2 , узятих в еквімолярних

співвідношеннях. Процес синтезу відбувався в кварцових ампулах діаметром 12 мм у температурних діапазонах 250–350°C для Tl_4HgI_6 і 350–450°C для Tl_4PbI_6 . Швидкість пониження температури становила 2°C/год. Кристали Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 вирощували за методом Бріджмена з ампул у вертикальній печі (швидкість росту 2 мм/год). У такий спосіб було одержано прозорі моноблоки розмірами $\sim 10 \times 10 \times 30$ мм³. Кристали Tl_4PbI_6 мають темно-червоний колір. Підчас нагрівання в атмосфері вони стають непрозорими за температури 559 К, а з охолодженням до кімнатної температури знову переходить до початкового стану. Аналогічно, зразки кристалів Tl_4HgI_6 за кімнатної температури червоні, при 410 К стають чорними, а наступне охолодження повертає їх до вихідного стану.

X-структурні дослідження за кімнатної температури було виконано за допомогою дифрактометра ДРОН-3М. Вони дали змогу встановити просторові групи симетрії об'єктів і визначити параметри елементарної комірки a і c . На лазерному еліпсометрі ЛЕФ-3М (довжина хвилі світла $\lambda = 6328$ Å) було визначено показники заломлення кристалів, а за допомогою спектрального комплексу КСВУ-24 одержано спектри пропускання тонких (завтовшки не більше 1 мм) зразків у діапазоні фундаментального краю поглинання.

Деякі фізичні параметри кристалів. На підставі X-структурних досліджень було встановлено, що кристали Tl_4HgI_6 Tl_4CdI_6 тетрагональні та описуються просторовою групою симетрії $P4/mnc$. Було також визначено параметри комірки a і c (див. Табл. 1). Крім того, нами встановлено, що край поглинання досліджуваних кристалів має експоненціальний характер. Це може бути обумовлено прямими зона-зонними фотопереходами. За кімнатної температури було визначено ширини забороненої зони, які становлять $E_g = 2,45$ еВ для кристалів Tl_4HgI_6 і $E_g = 2,82$ еВ для Tl_4PbI_6 .

Виявилося, що в оптичному плані досліджені кристали одновісні. Їхні показники заломлення представлено в Табл. 1. Зазначимо, що показники заломлення звичайної (n_o) і незвичайної (n_e) хвиль було визначено для поляризацій світла відповідно паралельно до симетричної осі четвертого порядку та перпендикулярно до неї ($E \parallel C_4$ і $E \perp C_4$).

Таблиця 1.

Деякі кристалографічні та оптичні параметри кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 за умов кімнатної температури

Кристал	Tl_4HgI_6	Tl_4PbI_6
Стала ґратки $a = b$, Å	9,42	9,23
Стала ґратки c , Å	9,25	9,61
Об'єм елементарної комірки V , Å ³	820,2	818,7
Показник заломлення n_o	2,217	2,476
Показник заломлення n_e	2,386	2,344

У роботі експериментально досліджено температурну залежність лінійного видовження кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 (див. рис. 1а і рис. 2а). Виявлено, що в області досліджених температур спостерігаємо і додатній, і від'ємний коефіцієнти лінійного розширення (рис. 1б і рис. 2б). Температурна область від'ємного коефіцієнта розширення для

кристалів Tl_4HgI_6 дуже мала і складає всього $2-5^\circ C$ (рис. 1), що може відповідати деякій структурній перебудові кристала. Наявність структурного фазового переходу цілком не виключена, зокрема, й тому, що в цій же області температур нами раніше було виявлено деякі зміни фізичних властивостей: кристал переходив від оптично від'ємного стану (за кімнатної температури) до оптично додатного стану (за температур, вищих аніж $T = 175^\circ C$). Для кристалів Tl_4PbI_6 у дослідженій нами температурній області спостерігаємо якісно подібну температурну залежність коефіцієнта розширення (див. рис. 2), яка також не виключає наявності структурного фазового перетворення. Щоправда, конкретні кількісні деталі температурної поведінки відносно лінійного термічного розширення $\Delta L/L$ (а) і коефіцієнта термічного розширення α кристалів Tl_4PbI_6 дещо інші.

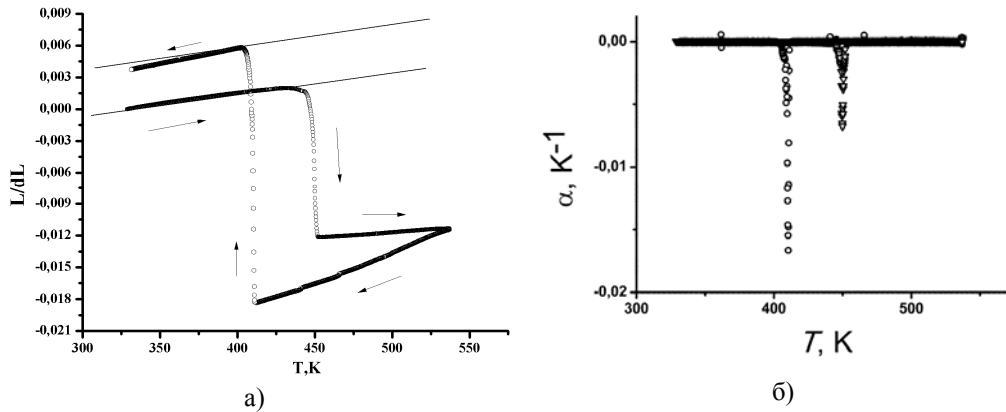


Рис. 1. Температурні залежності відносного лінійного термічного розширення $\Delta L/L$ (а) і коефіцієнта термічного розширення α (б) кристалів Tl_4HgI_6 .

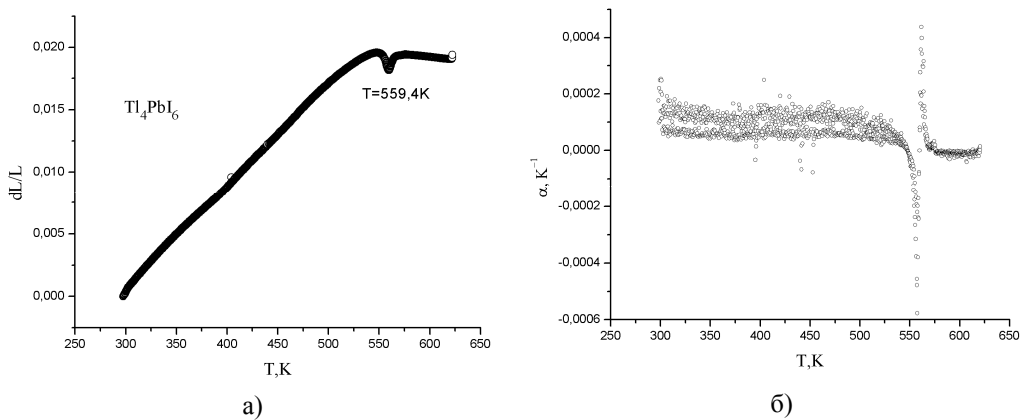


Рис. 2. Температурні залежності відносного лінійного термічного розширення $\Delta L/L$ (а) і коефіцієнта термічного розширення α (б) кристалів Tl_4PbI_6 .

Наведені вище дані експерименту можна вважати певним підтвердженням того, що в кристалах Tl_4HgI_6 в околі температури $T = 175^\circ C$ має місце фазовий перехід із центросиметричної просторової групи симетрії $P4/mnc$, яка встановлена за умов кімнатної тем-

ператури, до деякої іншої групи. Імовірним кандидатом тут може бути нецентросиметрична просторова група $P4_2bc$ (див. дані [1, 2]). Щоправда, таке перетворення з підвищенням температури відповідало би переходові до структурної фази, симетрія якої нижча, аніж симетрія за нормальних умов. Ця ситуація доволі рідкісна, оскільки типовим сценарієм є швидше підвищення симетрії кристала зі зростанням температури.

Як видно з рис. 2, у деякому діапазоні температур поблизу точки $T = 286^\circ\text{C}$ може мати місце фазове перетворення і в кристалах Tl_4PbI_6 . Звісно, не виключено також, що температурні особливості термічного розширення обох кристалів обумовлені не стільки структурними фазовими перетвореннями, скільки наявністю деякого структурного розупорядкування кристалічної ґратки або й своєрідним впливом структурних дефектів.

Опис сенсора температури. Незалежно від фізичних механізмів явищ, які відбуваються в околі температур $T = 175^\circ\text{C}$ у кристалах Tl_4HgI_6 і $T = 286^\circ\text{C}$ у Tl_4PbI_6 , поведінка параметрів ґратки і лінійних розмірів цих кристалів за цих умов аномальна. Зокрема, як видно з рис. 1а, відносне видовження кристалів Tl_4HgI_6 в області температур $175\text{--}180^\circ\text{C}$ таке, що зі зростанням температури в цій області кристал стискається, а не розширюється, як зазвичай. Тому за температур $T > 180^\circ\text{C}$ розміри кристала стають меншими, аніж його розміри за кімнатної температури. Цю поведінку лінійного розширення кристала можна використати для побудови регулятора температури, а сам кристал – як сенсор у відповідній області температур.

На рис. 3 зображено блок-схему терморегулятора, який використовує кристал Tl_4HgI_6 у якості сенсора температури. Зокрема, схема рис. 3а відповідає процесові нагрівання робочого елемента до температур, за яких розміри кристала не перевищують його розмірів за кімнатної температури. Тоді контакти терморегулятора перебуватимуть у замкненому положенні. Відповідно, в електричному колі протікатиме струм, а температура печі зростатиме. Коли температура печі сягне $T > 180^\circ\text{C}$, розміри кристала стануть меншими за його товщину за кімнатної температури (див. рис. 3б). Тоді контакти регулятора розімкнуться, струм у колі припиниться, а температура печі понизиться до тієї, за якої лінійні розміри робочого елемента сенсора знову стануть такими ж, як і за кімнатної температури. Це приведе до замикання контактів терморегулятора – і процес знову повториться.

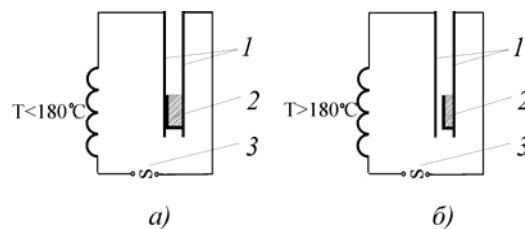


Рис. 3. Блок-схема терморегулятора з сенсором температури на основі кристалів Tl_4HgI_6 : 1 – контакти терморегулятора; 2 – сенсор температури на основі Tl_4HgI_6 ; 3 – джерело живлення для нагрівання печі.

Принцип роботи терморегулятора із сенсором на основі кристалів Tl_4PbI_6 буде дещо відмінним, проте й тут можна досягти ефекту керування температурою. Зрозуміло також, що робочий діапазон температур для цього кристала також інший.

Висновки та перспективи. Завдяки рекордно високим значенням відносного лінійного видовження кристалів Tl_4HgI_6 (див. рис. 1) робочий елемент терморегулятора на їхній основі може мати доволі малі розміри (загальний об'єм $\sim 1\text{--}5\text{ мм}^3$). Окрім режиму механічного розмикання контактів, цей пристрій може працювати і за схемою ємнісного управління системи терморегуляції. Систематичне висвітлення відповідних фізичних закономірностей, а також кількісних характеристик пристрою буде предметом наступного дослідження.

1. Optical properties of thallium mercury iodide // K. I. Avdienko, D. V. Badikov, V. V. Badikov et al. / Opt. Mater. – 2003. – Vol. 23. – P. 569–573.
2. Growth and X-ray diffraction study of Tl_4HgI_6 crystals // D. V. Badikov, V. V. Badikov, G. M. Kuzmicheva et al. / Neorgan. Mater. – 2004. – Vol. 40, No 3. – P. 314–320.
3. Франів В. Вирощування та деякі фізичні характеристики кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / В. Франів, В. Дзіковський, М. Батрин // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2009». – Львів, Видавн. ЛНУ ім. І. Франка, 2009. – С. D20.

TEMPERATURE SENSOR ON THE BASIS OF Tl_4HgI_6 AND Tl_4PbI_6 CRYSTALS

V. A. Franiv¹, O. V. Bovgyra², I. S. Girnyk³,
O. S. Kushnir¹, O. V. Futey¹, A. P. Vaskiv³

¹ Electronics Faculty, Ivan Franko National University of Lviv
107 Tarnavsky St., UA–79017 Lviv, Ukraine, franiv_v@meta.ua

² Physics Faculty, Ivan Franko National University of Lviv
8 Kyrylo and Mefodiy St. 79005 Lviv, Ukraine

³ Scientific, Technical and Educational Center of Low-Temperature Studies
associated with Ivan Franko National University of Lviv
50 Drahomanov St., 79005 Lviv, Ukraine

In this work we report the results of experimental studies of X-ray structural, mechanical and optical properties of semiconductor Tl_4HgI_6 and Tl_4PbI_6 crystals. Considering a peculiar temperature behavior of linear thermal expansion of those crystals, we suggest a temperature sensor and a scheme of temperature controller on their basis.

Key words: semiconductor crystals, A_4BX_6 group, thermal expansion, structural phase transformations, temperature sensors.

СЕНСОР ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ Tl_4HgI_6 И Tl_4PbI_6

**В. А. Франів¹, О. В. Бовгыра², И. С. Гирнык³,
О. С. Кушнир¹, А. В. Футей¹, А. П. Васькив³**

¹ факультет електроніки, Львівський національний університет імені Івана Франко
ул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна, franiv_v@meta.ua

² фізический факультет, Львівський національний університет імені Івана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львів, Україна

³ Научно-технический и обучающий центр низкотемпературных исследований
при Львовском национальном университете имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований рентгеноструктурных, механических и оптических свойств полупроводниковых кристаллов Tl_4HgI_6 и Tl_4PbI_6 . Принимая во внимание специфическое температурное поведение линейного термического расширения этих кристаллов, предложен сенсор температуры и схема температурного контроллера на их основе.

Ключевые слова: полупроводниковые кристаллы, группа A_4BX_6 , термическое расширение, структурные фазовые превращения, сенсоры температуры.

Стаття надійшла до редколегії 01.01.2013

Прийнята до друку 21.02.2013