

УДК 537.311.322

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ГРУПИ A_4BX_6

А. І. КАШУБА^{1,2}, *Р. Ю. ПЕТРУСЬ*², *Б. В. АНДРІЄВСЬКИЙ*³,
*М. В. СОЛОВІЙОВ*¹, *І. В. СЕМКІВ*², *Т. С. МАЛИЙ*¹, *М. О. ЧИЛІЙ*¹,
*В. Б. СТАХУРА*¹, *П. А. ЩЕПАНСЬКИЙ*^{1,4}, *А. В. ФРАНІВ*¹

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

² Національний університет "Львівська політехніка";

³ Кошалінський технологічний університет, Польща;

⁴ Академія ім. Яна Длугоша, Ченстохова, Польща

Подано результати експериментального дослідження температурної поведінки вольт-амперних характеристик кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 . Проаналізовано температурну залежність опору та визначено питомий опір зразків за кімнатної температури. Розраховано енергію активації та встановлено динаміку зміни температурного коефіцієнта опору цих кристалів. Ідентифіковано структурне перетворення в кристалі Tl_4HgI_6 та його відсутність у кристалі Tl_4CdI_6 (в інтервалі температур 293...490 К). Оцінено можливість практичного застосування досліджуваних зразків.

Ключові слова: *напівпровідникові кристали, вольтамперна характеристика, питомий опір, енергія активації, давач температури.*

Вступ. У мікроелектроніці залишається актуальним віднайти нові матеріали, щоб на їх основі створити сенсори температури [1, 2]. Основні вимоги до них такі: оптимальні розміри, максимально можливий коефіцієнт трансформації сигналу, доступний температурний діапазон роботи, багатократність використання під час експлуатації. В літературі [1–7] епізодично з'являються повідомлення про перспективність сполук групи A_4BX_6 (Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6) як матеріалів для активних елементів функціональної електроніки [8, 9]. Проте залишилися без відповіді питання про можливість існування в напівпровідникових кристалах високотемпературних фазових структурних переходів, які призводять до зміни їх кількісних параметрів (розмірів кристалічної ґратки та симетрії) і фізичних характеристик (термічного розширення, дисперсії показника двоприменезаломлення, положення краю фундаментального поглинання тощо).

Є також інформація [1, 10] про електричні властивості кристалів групи A_4BX_6 . Досліджено [1] провідність зразка Tl_4HgI_6 та визначено енергію активації, яка становить 0,8 eV. Вивчено [10] температурну поведінку спектрів електропровідності. Однак, на відміну від публікацій [2, 11], у праці [10] в зразках не виявлено структурної перебудови. Також не досліджено температурну залежність вольтамперних характеристик (ВАХ) та динаміку зміни опору.

Нижче вивчено вплив температури на ВАХ досліджуваних зразків та визначено основні механізми, що формують поведінку цих характеристик. Ідентифіковано температурний діапазон застосування досліджуваних сполук як матеріалів для давачів температури.

Методика випробування. Сполуки Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 синтезували з вихідних монокристалічних шаруватих бінарних сполук TlI , HgI_2 і CdI_2 , узятих в екви-

Контактна особа: А. І. КАШУБА, e-mail: andriy.kashuba@lnu.edu.ua

молярних співвідношеннях, у кварцових ампулах \varnothing 12 mm. Швидкість пониження температури $2^\circ/\text{h}$. Кристали сполук вирощували за методом Бріджмена з ампул у вертикальній печі (швидкість росту 2 mm/h) [2, 8, 11].

Для вимірювання ВАХ створили структуру з двома симетричними контактами шляхом нанесення срібної пасти на відповідно підготовлені поверхні монокристалів (рис. 1). Під час вимірювання ВАХ зразок знаходився в електропечі в ізотермічних умовах. Температуру печі (зразків) встановлювали та контролювали ПІД-регулятором температури PE-202, використовуючи термопару типу “К”. Похибка вимірювання не перевищувала 0,2%.

Постійну напругу на досліджувану структуру подавали від стабілізованого програмованого джерела M8872 Maunuo. Струм, що протікав через зразок, визначали за законом Ома на однорідній ділянці кола за спадом напруги на послідовно включеному вимірному шунті (магазин опорів P4831, клас точності $0,02/2 \cdot 10^{-6}$). Напругу на структурі і шунті контролювали цифровим двоканальним самописом Disco2Pro.

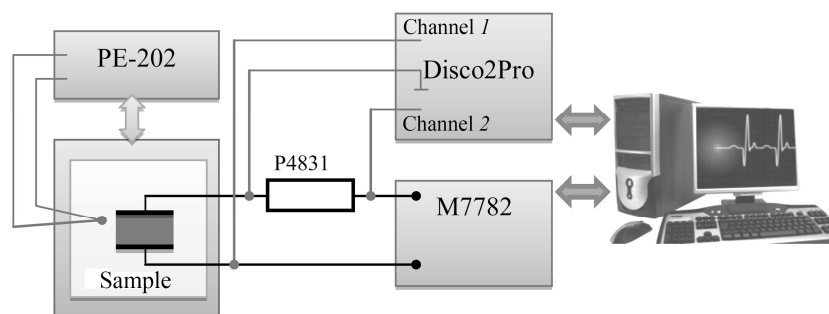


Рис. 1. Схема експериментальної установки.

Fig. 1. Experimental installation (schematically).

Вольтамперні характеристики кристалів групи A_4VX_6 . На рис. 2 подано ВАХ кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 . Як бачимо, нахил прямої гілки ВАХ залежить від температури і зменшується з її підвищенням. Дифузія срібла незначна і її можна знехтувати, оскільки вимірювали ВАХ за короткий час, коли і температури не були високими.

Вибір срібного контакту зумовлений близьким значенням його роботи виходу електронів ($W_M = 4,7$ eV) до електронної спорідненості досліджуваних матеріалів для забезпечення омичних електричних контактів. В усьому температурному діапазоні ($T < 431$ K) ВАХ змінюється лінійно, що свідчить про формування саме омичного контакту між сріблом та досліджуваними сполуками (рис. 2) [12]. Для кристала Tl_4HgI_6 за високих температур ($T \geq 431$ K) ВАХ відхиляється від лінійної залежності, що можна пояснити формуванням бар'єра Шотткі [13, 14].

Поведінку ВАХ можна описати різними функціональними залежностями [15]. Проте для напівпровідникових зразків тут найчастіше використовують степенеvu, експоненціальну чи логістичну функції:

$$y = a \cdot x^n, \quad (1)$$

$$y = y_0 + A_1 e^{x/t_1}, \quad (2)$$

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} + A_2. \quad (3)$$

Апроксимувавши ВАХ кристала Tl_4HgI_6 за функцією (1), одержали $R^2 = 0,986$ ($a = 8,99 \cdot 10^{-7}$, $n = 1,48$, $T = 293$ K). Збіжність числових та експериментальних ре-

зультатів несуттєва (при кімнатній температурі), тому не можна стверджувати про подвійну інжекцію [15] в напівпровіднику. Проте з підвищенням температури зростає збіжність експериментальної залежності із функцією (1): $R^2 = 0,998$ ($a = 0,0013$, $n = 1,37$, $T = 458$ К). Тобто з підвищенням температури в напівпровідниковому кристалі Tl_4HgI_6 може проявитися подвійна інжекція [15].

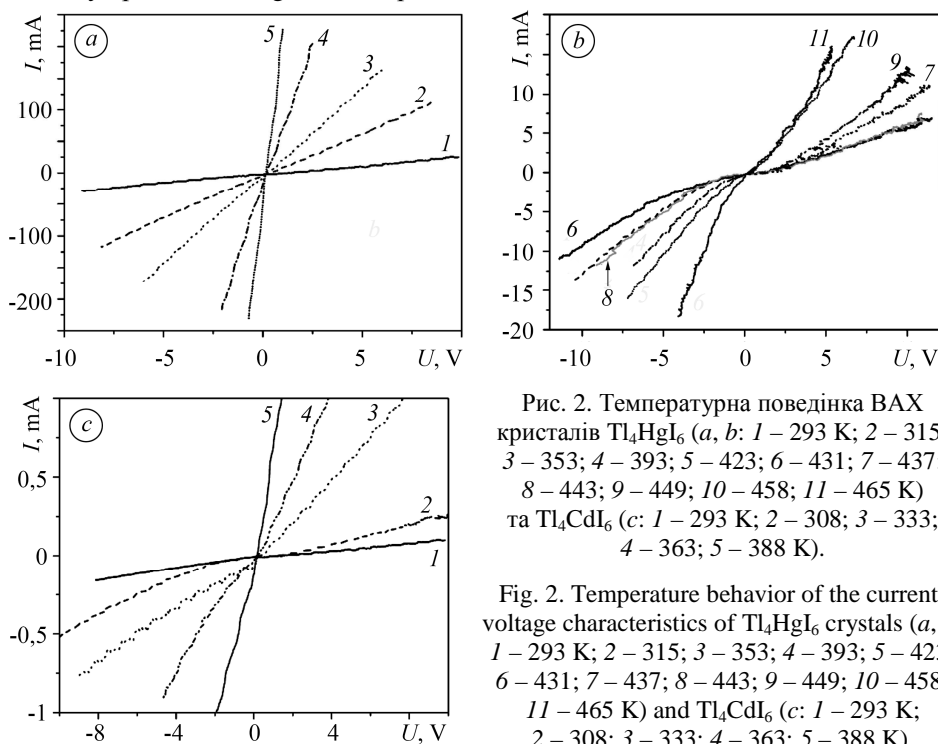


Рис. 2. Температурна поведінка ВАХ кристалів Tl_4HgI_6 (a, b: 1 – 293 К; 2 – 315; 3 – 353; 4 – 393; 5 – 423; 6 – 431; 7 – 437; 8 – 443; 9 – 449; 10 – 458; 11 – 465 К) та Tl_4CdI_6 (c: 1 – 293 К; 2 – 308; 3 – 333; 4 – 363; 5 – 388 К).

Fig. 2. Temperature behavior of the current-voltage characteristics of Tl_4HgI_6 crystals (a, b: 1 – 293 К; 2 – 315; 3 – 353; 4 – 393; 5 – 423; 6 – 431; 7 – 437; 8 – 443; 9 – 449; 10 – 458; 11 – 465 К) and Tl_4CdI_6 (c: 1 – 293 К; 2 – 308; 3 – 333; 4 – 363; 5 – 388 К).

Проаналізувавши ВАХ за функціями (2) та (3), одержали значно більшу збіжність: $R^2 = 0,9955$ ($y_0 = -3,89 \cdot 10^{-5}$, $A_1 = 3,63 \cdot 10^{-5}$, $t_1 = -16,84$) та $R^2 = 0,9958$ ($A_1 = -2,12 \cdot 10^{-6}$, $A_2 = 0,0243$, $x_0 = 2379,09$, $p = 1,23$) відповідно. Слід зауважити, що з ростом температури збіжність експериментальних даних з функціями (2) та (3) також збільшується ($R^2 = 0,998$, $T = 458$ К). Тому доцільно вказати на переважальний режим слабкої інжекції [15, 16] та режим постійного поля між контактами [15, 17].

Таким чином, за кімнатної температури в кристалі Tl_4HgI_6 переважає режим слабкої інжекції та режим постійного поля між контактами, а механізм подвійної інжекції проявляється слабо. Однак з ростом температури на поведінку ВАХ усі три механізми повинні впливати однаково. Проте, врахувавши першу похідну від ВАХ та встановивши коефіцієнт нелінійності $\alpha(U)$, значення якого становить 0,01 ($T = 293$ К) та зростає із температурою до 0,25 ($T = 458$ К), виявили, що механізм подвійної інжекції не проявляється в зразку [15], а поведінку ВАХ формує слабка інжекція та режим постійного поля між контактами.

Для зразка Tl_4CdI_6 у діапазоні 293 і 473 К суттєвих змін у поведінці ВАХ не зафіксували. Проаналізувавши ВАХ за функцією (1), одержали незначну збіжність результатів: $R^2 = 0,977$ ($a = 3,41 \cdot 10^{-7}$, $n = 1,3$, $T = 293$ К). Апроксимувавши експериментальні дані функціями (2) та (3), отримали: $R^2 = 0,993$ ($y_0 = 0,0621$, $A_1 = -0,0621$, $t_1 = 64941,72$) та $R^2 = 0,993$ ($A_1 = -2,43 \cdot 10^{-6}$, $A_2 = 1340,29$, $x_0 = 1,41$, $p = 0,99$). За впливу температури на поведінку ВАХ ця залежність для зразка Tl_4HgI_6 аналогічна. Значення коефіцієнта $\alpha(U)$ змінювалось з температурою від 0,001 (293 К) до 0,01 (462 К), що дає можливість припустити, що поведінку ВАХ описують ті ж процеси, що і для зразка Tl_4HgI_6 .

Температурна залежність опору кристалів групи A_4BX_6 . На рис. 3 подано температурну залежність опору $R = f(T)$ для напівпровідників. Встановили досить високе його значення за кімнатної температури ($R > 0,5 \text{ M}\Omega$ – для Tl_4HgI_6 та $R \sim 2 \text{ M}\Omega$ – для Tl_4CdI_6).

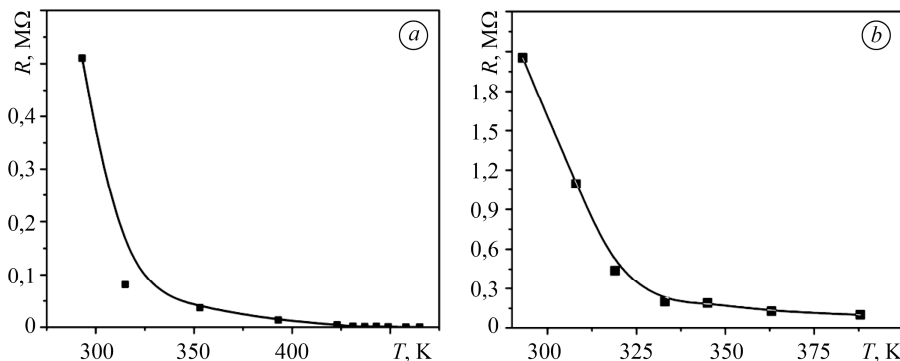


Рис. 3. Залежність опору від температури для кристалів Tl_4HgI_6 (a) та Tl_4CdI_6 (b).

Fig. 3. Dependence of the resistance on the temperature for Tl_4HgI_6 (a) and Tl_4CdI_6 (b) crystals.

Врахувавши лінійні розміри кристалів Tl_4HgI_6 ($l = 0,328 \text{ cm}$, $S = 0,15 \text{ cm}^2$) та Tl_4CdI_6 ($l = 0,25 \text{ cm}$, $S = 0,13 \text{ cm}^2$), визначили [18] питомий опір за кімнатної температури. Для кристала Tl_4HgI_6 $\rho \approx 0,233 \text{ M}\Omega\text{-cm}$, а для Tl_4CdI_6 становить $\rho \approx 1,08 \text{ M}\Omega\text{-cm}$. Отже, після заміни атомів Hg на атоми Cd (обидва кристали відносяться до просторової групи симетрії D_{4h}^{16} [2, 6, 8, 10]) питомий опір зростає.

Побудувавши залежність опору цих кристалів від температури в координатах $\ln(R) = f(1/T)$, зафіксували квазілінійність в інтервалі температур 293...423 К для зразка Tl_4HgI_6 (рис. 4). Найбільш цікавим є інтервал 423...465 К, де виявили “стрибок” у температурній поведінці опору. Це, очевидно, зумовлено проявом структурної перебудови із температурою, що підтверджено раніше [11]. Для кристала Tl_4CdI_6 аномальних ділянок не спостерігали.

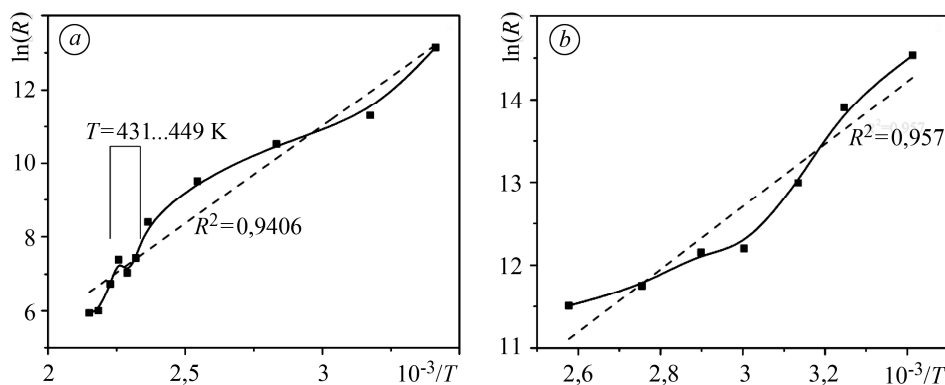


Рис. 4. Залежність опору від температури для кристалів Tl_4HgI_6 (a) та Tl_4CdI_6 (b) в координатах $\ln(R) = f(1/T)$. Штрихована лінія – лінійна апроксимація.

Fig. 4. Dependence of the resistance on the temperature for Tl_4HgI_6 (a) and Tl_4CdI_6 (b) crystals in $\ln(R) = f(1/T)$ coordinates. Dashed line – linear approximation.

Врахувавши, що кут нахилу прямої в залежності $\ln(R) = f(1/T)$ визначає енергія активації, знайшли значення E_a для кристала Tl_4HgI_6 , яке становить 0,91 eV (проти 0,8 eV з праці [1]), а для Tl_4CdI_6 дорівнює 0,67 eV. За співвідношенням (4) встановили, що температурний коефіцієнт опору (рис. 5) кристала Tl_4HgI_6 вищий,

ніж Tl_4CdI_6 . Слід зауважити, що за температури ~ 330 К він не змінюється для обох зразків:

$$\alpha_T = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT}. \quad (4)$$

Отже, досліджувані зразки придатні як давачі температури [2, 10, 19–21]. Найпростішою для їх використання як робочих елементів давачів є ємнісна система терморегуляції [21]. Зрозуміло, що робочий діапазон температур для обох кристалів різний та залежить від структурних перебудов.

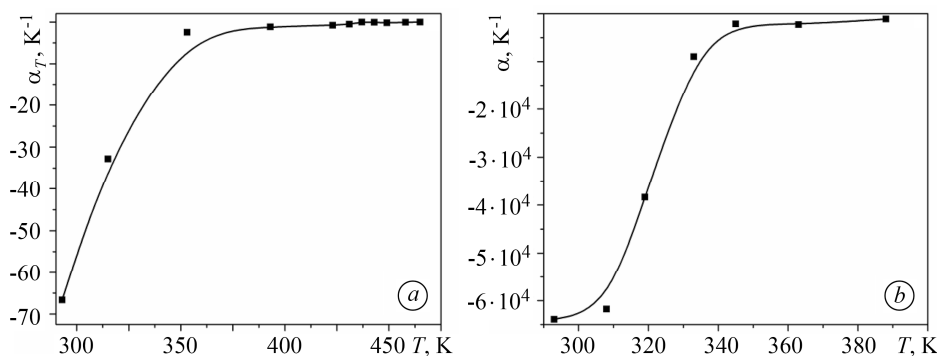


Рис. 5. Температурний коефіцієнт опору для кристалів Tl_4HgI_6 (a) та Tl_4CdI_6 (b).

Fig. 5. Resistance temperature coefficient of the Tl_4HgI_6 (a) and Tl_4CdI_6 (b) crystals.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що за кімнатної температури в кристалах Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 у формуванні ВАХ беруть участь режими слабкої інжекції та постійного поля між контактами. Врахувавши першу похідну від ВАХ та встановивши коефіцієнт $\alpha(U)$, механізму подвійної інжекції в них не виявили. Питомий опір для кристала Tl_4HgI_6 ($\rho \approx 0,233$ М Ω ·см) суттєво відрізняється від опору для Tl_4CdI_6 ($\rho \approx 1,08$ М Ω ·см). За залежністю опору від температури для кристала Tl_4HgI_6 виявили аномальну ділянку (423...465 К), обумовлену проявом структурної перебудови. Для кристала Tl_4CdI_6 таких ділянок не зафіксували. Енергія активації E_a для кристала Tl_4HgI_6 становить 0,91 eV, а для Tl_4CdI_6 дорівнює 0,67 eV.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты экспериментальных исследований температурного поведения вольтамперных характеристик кристаллов Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 . Проанализировано температурное поведение сопротивления и определено удельное сопротивление исследуемых образцов при комнатной температуре. Рассчитана энергия активации и установлена динамика изменения температурного коэффициента сопротивления этих кристаллов. Идентифицировано присутствие структурного преобразования в кристалле Tl_4HgI_6 и его отсутствие в Tl_4CdI_6 (в интервале температур 293...490 К). Определена возможность практического применения исследуемых образцов.

Ключевые слова: полупроводниковые кристаллы, вольтамперная характеристика, удельное сопротивление, структурное преобразование, энергия активации, датчик температуры.

SUMMARY. Experimental studies of the temperature dependence of the Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals volt-ampere characteristics are presented. The temperature dependence of the resistance is analyzed and the resistivity of the samples at the room temperature is determined. The activation energy and the changes in the resistance temperature coefficient of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals are determined. The presence of the structural transformation in Tl_4HgI_6 crystal and its absence in Tl_4CdI_6 (in the range of temperatures 293...490 K) is established. The possible practical application of the samples is analyzed.

Keywords: semiconductor crystals, volt-ampere characteristics, specific resistance, structural transformation, activation energy, temperature sensor.

1. Kalyagin D. S., Ermolenko Y. E., and Vlasov Y. G. Diffusion of Tl-204 isotope and ionic conductivity in Tl_4HgI_6 membrane material for chemical sensors // Russian J. of Appl. Chemistry. – 2008. – **81** (12). – P. 2172.
2. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl_4CdI_6 single crystals / A. V. Franiv, O. S. Kushnir, I. S. Girnyk, V. A. Franiv, I. V. Kityk, M. Piasecki, K. J. Plucinski // Ukrainian J. of Physical Optics. – 2013. – **14** (1). – P. 6–14.
3. Patent US 8,519,347 B2, 2013 / M. G. Kanatzidis, I. Androulakis, S. Johnses, S. C. Peter.
4. Performance of novel materials for radiation detection: Tl_3AsSe_3 , $TlGaSe_2$, and Tl_4HgI_6 / D. Kahler, N. B. Singh, D. J. Knuteson, B. Wagner, A. Berghmans, S. McLaughlin, M. King, K. Schwartz, D. Suhre, M. Gotlieb // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2011. – **652** (1). – P. 183–185.
5. Growth and X-ray diffraction study of Tl_4HgI_6 crystals / D. V. Badikov, V. V. Badikov, G. M. Kuz'micheva, V. L. Panyutin, V. B. Rybakov, V. I. Chizhikov, G. S. Shevyrdyaeva, E. S. Shcherbakova // Inorganic Materials. – 2004. – **40** (3). – P. 314–320.
6. X-ray luminescence of Tl_4CdI_6 crystals / M. Solovyov, A. Kashuba, V. Franiv, A. Franiv, O. Futey // IEEE Int. Conf. Young Sci. Forum on Appl. Phys. and Eng. (YSF-2017). – 2017. – P. 195–198.
7. Crystal growth of Tl_4CdI_6 : a wide band gap semiconductor for hard radiation detection / S. Wang, Z. Liu, J. A. Peters, M. Sebastian, S. L. Nguyen, C. D. Malliakas, C. C. Stoumpos, J. Im, A. J. Freeman, B. W. Wessels, M. G. Kanatzidis // Crystal Growth & Design. – 2014. – **14** (5). – P. 2401–2410.
8. Lattice vibration spectra of A_4BX_6 group crystals / A. I. Kashuba, M. V. Solovyov, T. S. Maliy, I. A. Franiv, O. O. Gomonnai, O. V. Boygyra, O. V. Futey, A. V. Franiv, V. B. Stakhura // J. of Physical Studies. – 2018. – **22** (2). – P. 2701-1–2701-4.
9. Optical and energetic properties of the Tl_4CdI_6 crystal / A. I. Kashuba, T. S. Maliy, M. V. Solovyov, V. B. Stakhura, M. O. Chylii, P. Shchepanskyi, V. A. Franiv // Optics and Spectroscopy. – 2018. – **125** (6). – P. 853–857.
10. Structural transformations in Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals as evidenced by dielectric properties and conductivity / V. A. Franiv, Z. Czapla, S. Dacko, A. V. Franiv, O. S. Kushnir // Ukrainian J. of Physics. – 2014. – **59** (11). – P. 1078–1082.
11. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl_4HgI_6 / M. Piasecki, G. Lakshminarayana, A. O. Fedorchuk, O. S. Kushnir, V. A. Franiv, A. V. Franiv, G. Myronchuk, K. J. Plucinski // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – **24** (4). – P. 1187.
12. Metal/semiconductor contacts for Schottky and photoconductive CdZnTe detector / X. Y. Liang, J. H. Min, J. Chen, D. Wang, H. Li, Y. Wang, L. J. Wang, J. J. Zhang // Physics Procedia. – 2012. – **32**. – P. 545–550.
13. Electrochemical synthesis of thin CdS films / G. A. Il'chuk, V. O. Ukrainets, Yu. V. Rud', O. I. Kuntiyi, N. A. Ukrainets, B. A. Lukiyanyets, R. Yu. Petrus // Technical Physics Letters. – 2004. – **30** (8). – P. 628–630.
14. Electrical properties of In_2Se_3 single crystals and photosensitivity of Al/ In_2Se_3 Schottky barriers / I. V. Bodnar, G. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus', V. Yu. Rud', Yu. V. Rud', M. Serginov // Semiconductors. – 2009. – **43** (9). – P. 1138–1141.
15. Injection technique for the study of solar cell test structures / R. Ciach, Yu. P. Dotsenko, V. V. Naumov, A. N. Shmyryeva, P. S. Smertenko // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2003. – **76**. – P. 613–624.
16. Zyuganov A. N. and Svechnikov S. V. Contact-injection phenomena in semiconductors. – Kyiv: Naukova dumka, 1981. – P. 256.
17. Mechanism of charge flow through the M- Ge_3N_4 -GaAs structure / G. D. Bagratishvili, R. B. Dzhanlidze, D. A. Jishiasvili, A. N. Zyuganov, V. M. Mikhelashvili, I. V. Piskanovskii, P. S. Smertenko // Phys. Status Solidi A. – 1981. – **65**. – P. 701.
18. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. III: Электричество. – М.: Наука, 1977. – 704 с.
19. Патент України № u201403122. Датчик температури / М. С. Болтовець, В. Ф. Мітін, О. Є. Беляєв, О. В. Семенов, В. М. Шеремет, В. А. Кривуца, В. В. Холевчук, В. М. Пузіков, Р. В. Конакова, Г. М. Веремійченко. – Опубл. 25.09.2014; Бюл. № 18.
20. Патент України № 98126714. Датчик для вимірювання температури і магнітного поля / А. В. Прохорович, Е. Ф. Венгер, С. І. Ющук, С. С. Варшава. – Опубл. 15.02.2001; Бюл. № 1.
21. Сенсор температури на основі кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 / В. А. Франів, О. В. Бовгира, І. С. Гірник, О. С. Кушнір, О. В. Фугей, А. П. Васьків // Електроніка та інформаційні технології. – 2013. – **3**. – P. 34–39.

Одержано 17.04.2018