

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 537.311.322

**ТЕРМООПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ
КРИСТАЛЛОВ ДИФОСФИДА КАДМИЯ И ЦИНКА**В.М. ТРУХАН¹, В.Г. ФЕДОТОВ², Т.В. ШЁЛКОВАЯ¹, С.В. РЕДЬКО³¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь²Киевская государственная академия водного транспорта им. гетмана П. Конашевича-Сагайдачного
Фрунзе, 9, Киев, 04071, Украина³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*Поступила в редакцию 8 апреля 2010*

Обоснованы новые области практического применения монокристаллов дифосфида кадмия и цинка (CdP_2 и ZnP_2) тетрагональной модификации, для которых хорошо отработана технология получения крупных и структурно совершенных монокристаллов. На основе зависимости величины поворота плоскости поляризации от температуры при прохождении света через кристалл предложены две схемы изготовления датчиков температуры. Показано, что зависимость показателя преломления CdP_2 и ZnP_2 от температуры можно использовать для визуализации температурного поля неравномерно нагреваемых объектов и для изготовления термоуправляемых оптических линии задержки. Создав нагрев элементов датчиков температуры, изготовленных из вышеуказанных кристаллов, можно изготовить измеритель состава окружающей среды, датчики уровня жидкости, индикатор сплошности среды.

Ключевые слова: технология, полупроводники, монокристаллы, показатель преломления, датчик.

Введение

Кристаллы CdP_2 и ZnP_2 тетрагональной модификации исследуют благодаря их необычным свойствам и возможностям применения в технике [1–3]. Эти соединения характеризуются большой величиной ширины запрещенной зоны, высокой оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн, высокими значениями естественной оптической активности, которая линейно зависит от температуры.

В работе описаны технологии выращивания монокристаллов CdP_2 и ZnP_2 тетрагональной модификации и обоснованы новые области практического применения данных кристаллов. Основные физические свойства кристаллов представлены в таблице.

Методика

Разработаны методы выращивания относительно больших и оптически однородных монокристаллов.

Синтез дифосфидов проводили в два этапа. На первом этапе для предотвращения взрыва ампулы из-за высокого давления фосфора температуру в зоне исходных компонент устанавливали не выше 790 К, а температуру свободного конца ампулы в пределах 1100–1200 К. На

втором этапе температура зоны конденсации составляла 970–990 К, а зоны испарения 920 К для синтеза CdP₂, для ZnP₂ 1060–1100 К и 1120–1150 К соответственно.

Основные физические свойства монокристаллов CdP₂ и ZnP₂

Свойства	CdP ₂	ZnP ₂
Пространственная группа	P4 ₁ 2 ₁ 2 [4]	P4 ₁ 2 ₁ 2 [4]
Параметры элементарной ячейки, нм (T=273 К)	a=b=0,5276 c=1,9753 [4]	a=b=0,5058 c=1,8506 [4]
Ширина запрещенной зоны, эВ (T=293 К)	2,02 [5]	2,18 [6]
Удельное сопротивление, Ом·см (T=300 К)	10 ⁸ –10 ⁹ [7]	10 ⁸ –10 ⁹ [7]
Область прозрачности, мкм	0,62–15 [6]	0,6–15 [8]
Показатель преломления (λ=0.6328 мкм, T=293 К)	n _o =3,422 n _e =3,281 [9]	n _o =3,280 n _e =3,115 [10]
Естественная оптическая активность, град/мм (λ=0.6328 мкм, T=293 К)	650 [11]	330 [10, 12]
Постоянная Верде V, мин/Э·см	0,57 [13]	0,279 [14]
Лучевая (оптическая) прочность, МВт/см ² (рубиновый лазер, длительность импульса 20 нс)	50 [15]	48 [16]
Теплопроводность, Вт/(м·К) (T=300 К)	15 [17]	14 [17]
Теплоемкость, Дж/(мол·К) (T=300 К)	C _v =69,59 [18] C _p =68,18 [19]	C _v =72,81 C _p =73,15 [20]
Термооптический коэффициент dn/dT, 10 ⁻⁴ , 1/К (λ=0.6328 мкм)	4,6 [9]	2 [21]
Микротвердость, Н·10 ⁻⁷ , Па (кристаллографическое направление [100])	440 [22]	740 [23]

Монокристаллы CdP₂ выращены из газовой фазы при использовании ранее синтезированных поликристаллов дифосфида кадмия в откачанных кварцевых ампулах с заостренным концом в виде конуса с углом не более 30°. Для выращивания монокристаллов β-CdP₂ в конической части ампулы необходимо создать небольшое по величине критическое переохлаждение и обеспечить достаточную скорость переноса вещества из зоны испарения в зону кристаллизации. Смесь в кварцевой ампуле нагревалась до температур испарения и кристаллизации дифосфида кадмия и последующего осаждения из газовой фазы в зоне конденсации при наличии температурного градиента между зонами 4–9 град и температуры в зоне кристаллизации 990–1000 К. Перемещение ампулы в сторону зоны кристаллизации, т.е. в сторону увеличения температурного градиента, со скоростью 0,6–0,8 мм/ч, приблизительно равной скорости роста кристалла, обеспечивало постоянство температуры зоны испарения в течение всего процесса выращивания и сохранение неизменности условий роста. В результате выращены монокристаллы CdP₂ в виде були диаметром 20 мм и длиной 60 мм. Рентгено-поляризационные исследования указали на высокое оптическое качество кристаллов.

Монокристаллы ZnP₂ получали сублимацией предварительно синтезированных поликристаллов. Выбор метода обусловлен тем, что в условиях градиента температур, испарение диарсенида цинка, из-за низких значений коэффициента диффузии фосфора, происходит полойно. Чтобы ограничить образование зародышей кристаллов только в конце ампулы, свободный конец ее нагревали на 2–3 град выше температуры зоны кристаллизации. Скорость нагревания зоны кристаллизации в 1,2 раза превышала скорость нагревания зоны испарения. Следует отметить, что разница температуры между зоной испарения и зоной кристаллизации составляла 25–40 К. Такое переохлаждение обеспечивало образование относительно небольшого количества зародышей и позволяло проводить процесс за 100–120 ч. Установлено, что тетрагональная фаза ZnP₂ кристаллизуется в относительно узком температурном интервале, при температуре в зоне кристаллизации 1100–1110 К, в зоне испарения 1070–1078 К. Кристаллы ZnP₂ тетрагональной модификации росли в виде четырех- и восьмигранных призм.

Экспериментальная часть

Рассмотрим возможные области применения выращенных монокристаллов CdP₂ и ZnP₂ тетрагональной модификации, физические свойства которых приведены в таблице.

Датчик температуры. Основным элементом любого термооптического прибора является датчик температуры. Рассмотрим два варианта изготовления датчика на основе монокристаллов CdP₂ и ZnP₂.

Установим кристалл дифосфида кадмия между поляризатором и анализатором (рис. 1).

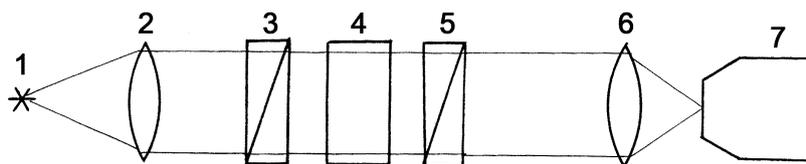


Рис. 1. Термометр, использующий зависимость естественной оптической активности от температуры: 1 — источник света; 2 — коллиматорная линза; 3 — линейный поляризатор; 4 — кристалл CdP₂ или ZnP₂; 5 — анализатор; 6 — собирающая линза; 7 — фотоприемник

Интенсивность прошедшего через систему света регистрируется фотоприемником. Фотоответ при прочих равных условиях зависит от величины поворота плоскости поляризации при прохождении света через кристалл и, следовательно, от температуры последнего. Нетрудно показать, что изменение относительной интенсивности прошедшего света I/I_0 связанное с изменением температуры кристалла на один градус, определяется выражением

$$\frac{d(I/I_0)}{dT} = \frac{1}{2\pi} \frac{d\rho}{dT} \sin 2\varphi \cdot l \quad (1)$$

где $d\rho/dT$ — температурный коэффициент константы естественной оптической активности, φ — угол между плоскостью поляризации анализатора и плоскостью поляризации выходящего из кристалла света, l — толщина образца.

Если принять исходный угол $\varphi = \pi/4$ (область максимальной чувствительности), $d\rho/dT = 0,45$ град/мм·К (CdP₂) [11] и $l = 1$ мм, то $d(I/I_0)/dT = 7\%$. Указанный вариант датчика описан в [3].

Оценим теперь температурную чувствительность интерферометра, в одно из плеч которого установлен термооптический кристалл. Схема такого устройства для измерения температуры представлена на рис. 2.

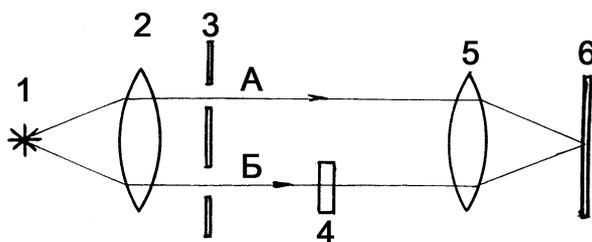


Рис. 2. Термометр, использующий зависимость показателя преломления от температуры: 1 — источник света; 2 — коллиматор; 3 — двущелевая диафрагма; 4 — кристалл CdP₂ или ZnP₂; 5 — собирающая линза; 6 — экран; А, Б — интерферирующие лучи

Положение интерференционных линий в фокальной плоскости линзы 5 зависит от оптической разности хода лучей А и Б и, следовательно, от величины показателя преломления n . Число линий Δm , на которое сдвинется интерференционная картина в результате изменения температуры кристалла на ΔT определяется отношением разности хода интерферирующих лучей к длине волны:

$$\Delta m = \frac{\Delta n l}{\lambda}, \quad (2)$$

где l — толщина образца, Δn — изменение показателя преломления, связанное с изменением температуры на ΔT .

Тогда при $l = 1$ мм, $\lambda = 0,63$ мкм для CdP₂ получим:

$$\frac{dm}{dT} = \frac{l}{\lambda} \frac{dn}{dT} = 1,6 \text{ линий/К} . \quad (3)$$

Проведенные оценки показывают, что первый из рассмотренных датчиков обладает большей чувствительностью, однако, как будет показано ниже, в отдельных случаях интерференционный способ измерения температуры оказывается незаменим.

Дискретный измеритель уровня жидкости. Для приборных реализаций большой интерес представляет метод соединения датчиков температуры из монокристаллов CdP_2 или ZnP_2 с нагревателем с постоянной мощностью. Задача последнего — создать перегрев элемента из дифосфида кадмия или цинка относительно окружающей среды. Реальная температура датчика, а значит, и сигнал, зависит от соотношения выделяемой мощности и теплоотвода во внешнюю среду. Устройства подобного типа можно использовать в качестве термоанемометров, измерителей состава окружающей среды, датчиков уровня жидкости, индикатора контроля сплошности среды.

В качестве примера рассмотрим многоточечный измеритель уровня жидкости (рис. 3).

Набор эквидистантно расположенных пластин из дифосфида кадмия или цинка, вырезанных перпендикулярно главной оптической оси, просвечивается лазерным лучом. На боковые поверхности датчиков нанесены токопроводящие дорожки, соединенные в цепь подогрева системы постоянной мощности. В отсутствие жидкости плоскость прошедшего лазерного луча оказывается повернутой на угол φ_0 . При соприкосновении с жидкостью каждый датчик, охлаждаясь, уменьшает суммарный угол поворота на величину: $\Delta\varphi = (d\rho/dT)l\Delta T$, где ΔT — разность температур датчика, погруженного в жидкость и находящегося в воздухе.

Таким образом, суммарный угол поворота плоскости поляризации, даваемый системой относительно начального угла φ_0 будет $\Delta\varphi = K(d\rho/dT)l\Delta T$, где K — число датчиков, погруженных в жидкость. Регистрирующая система может измерять либо интенсивность прошедшего через неподвижный анализатор света, либо непосредственно угол поворота поляризации с помощью следящего устройства, которое устанавливает анализатор в положении максимального (минимального) пропускания. Следовательно, измеряя угол поворота анализатора, мы будем контролировать положение уровня жидкости. Преимущество последней измерительной системы в том, что она не связана с изменением абсолютного значения интенсивности проходящего света, которая может изменяться из-за рассеяния и отражения света в жидкости. Если принять толщину одного датчика из CdP_2 $l=1$ мм, $\Delta T=5$ К, то при прохождении поверхности жидкости через датчик плоскость поляризации повернется на величину порядка 2 град. Аналогичное устройство, но с одним датчиком, можно использовать в качестве индикатора сплошности среды или датчика состава среды, если известна зависимость теплоотвода от ее состава. Поместив датчик в поток жидкости, получим измеритель скорости потока, в котором скорость пропорциональна углу поворота плоскости поляризации.

Устройство для визуализации распределения энергии в сечении пучка инфракрасного лазера. Зависимость естественной оптической активности (ЕОА) кристаллов CdP_2 и ZnP_2 от температуры может быть использована для визуализации распределения энергии в поперечном сечении пучка мощного инфракрасного лазера (например, CO_2 -лазера с длиной волны $\lambda=10$ мкм). Схема такого устройства представлена на рис. 4.

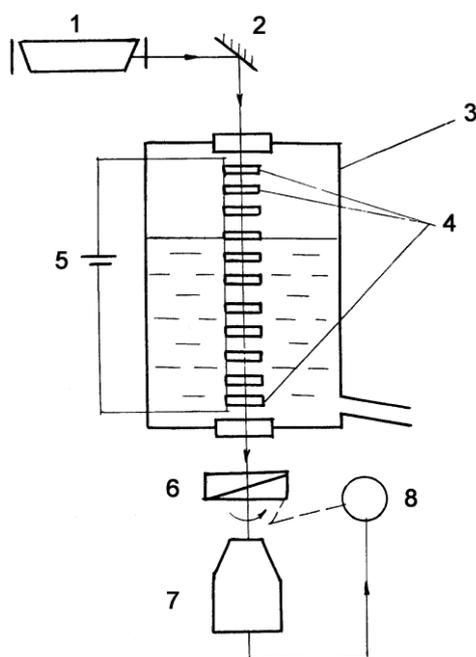


Рис. 3. Дискретный измеритель уровня жидкости: 1 — He-Ne лазер; 2 — зеркало; 3 — бак с жидкостью; 4 — пластинки CdP_2 или ZnP_2 ; 5 — источник тока подогрева; 6 — анализатор поляризации; 7 — фотоприемник; 8 — мотор, вращающий анализатор

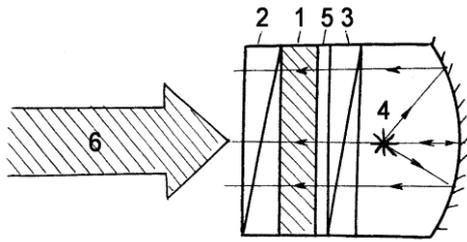


Рис. 4. Устройство для визуализации распределения энергии в сечении пучка инфракрасного лазера: 1 — кристалл CdP_2 или ZnP_2 ; 2, 3 — линейные поляризаторы; 4 — источник видимого света; 5 — стеклянная пластинка для поглощения лазерного излучения; 6 — пучок инфракрасного лазера

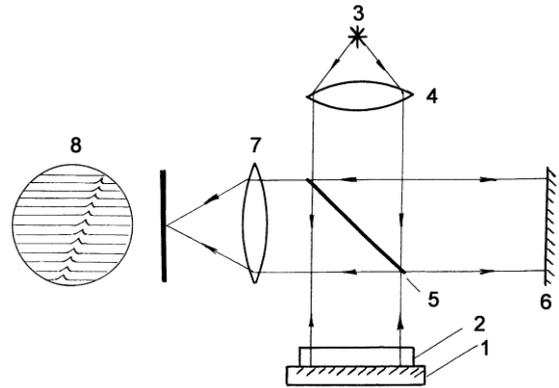


Рис. 5. Схема интерферометра для визуализации теплового поля на поверхности неоднородно нагретых объектов: 1 — исследуемый объект; 2 — кристалл CdP_2 или ZnP_2 ; 3 — источник света; 4 — коллиматорная линза; 5 — полупрозрачное зеркало; 6 — зеркало; 7 — собирающая линза; 8 — распределение световой энергии в фокальной плоскости линзы 7 от линейного источника тепла

Оно состоит из термооптического кристалла 1, установленного между двумя линейными поляризаторами 2 и 3 и источника видимого света 4 (например, красный светодиод). Поляризатор 2 устанавливают в положение, соответствующее полному гашению выходящего из ячейки видимого света, и лазерное излучение поглощается полностью или частично (в зависимости от длины волны) термооптической пластиной, что приводит к ее локальному разогреву. ЕОА в нагретой точке меняется, и видимый свет проходит через поляризатор 2, визуализируя тем самым нагретую лазерным пучком область.

Интерферометр для визуализации теплового поля на поверхности неоднородно нагретых объектов. Зависимость показателя преломления дифосфида кадмия и цинка от температуры можно использовать для визуализации температурного поля неравномерно нагреваемых объектов. На рис. 5 изображен интерферометр, позволяющий по искривлению интерференционных полос судить о распределении температуры на поверхности неравномерно нагретой плоскости 1 (например, кристалла микросхемы). К исследуемой поверхности прижата плоскопараллельная пластина из CdP_2 так, что между ними осуществляется хороший тепловой контакт. Нижняя поверхность кристалла дифосфида кадмия покрыта отражающим слоем, а верхняя — просветлена. Световые лучи от источника 3 разделяются на два пучка полупрозрачным зеркалом 5. Один из пучков отражается зеркалом 5, другой — нижней поверхностью термооптического элемента. Затем лучи собираются линзой 7, в фокальной области которой наблюдается интерференционная картина 8. В областях локального разогрева термооптического кристалла происходит изменение его показателя преломления, приводящее к изменению оптической разности хода интерферирующих лучей и деформаций интерференционной картины. На вставке рис. 5 изображена ожидаемая картина от линейного источника тепла.

Термоуправляемые оптические линии задержки. Зависимость показателя преломления дифосфида кадмия и цинка от температуры можно использовать для управления скоростью распространения света в кристалле и создавать термоуправляемые оптические линии задержки. Оценим изменение времени прохождения света через образец при нагреве его на ΔT :

$$\Delta t = (l/c) \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (4)$$

где c — скорость света в вакууме; l — толщина кристалла.

Из формулы (4) следует, что нагрев образца толщиной 1 см на 100 К обеспечит задержку сигнала на величину порядка $3 \cdot 10^{-12}$ с, т.е. время, характерное для работы оптических устройств пикосекундного диапазона. Используя многократное отражение светового луча от

внутренних поверхностей кристаллической пластинки, можно существенно увеличить время, а температурой осуществлять его плавную регулировку.

Заключение

Отработана технология получения крупных и структурно совершенных монокристаллов CdP_2 и ZnP_2 тетрагональной модификации. На основе зависимости величины поворота плоскости поляризации от температуры при прохождении света через кристалл предложены две схемы изготовления датчиков температуры. Показано, что зависимость показателя преломления CdP_2 и ZnP_2 от температуры можно использовать для визуализации температурного поля неравномерно нагреваемых объектов и для изготовления термоуправляемых оптических линий задержки. Создав нагрев датчиков температуры, изготовленных из элементов вышеуказанных кристаллов, можно создать измеритель состава окружающей среды, датчиков уровня жидкости, индикатор сплошности среды. Приведенные примеры демонстрируют широкие возможности материалов CdP_2 и ZnP_2 в современной оптоэлектронной технике.

THERMO-OPTICAL DEVICES USING CADMIUM AND ZINC DIPHOSPHIDE CRYSTALS

V.M. TRUKHAN, V.G. FEDOTOV, T.V. SHOUKAVAYA, S.V. REDKO

Abstract

The new practical application regions of cadmium and zinc diphosphide (CdP_2 and ZnP_2) (tetragonal modification) single crystals, for which the technology of growth process of the large and structurally perfect single crystals is well fulfilled, are proved in article. Two production schemes of the temperature sensors are proposed on basis of the turning value of the polarization plane dependence on the temperature with the passage of the light through the crystal. It is shown, that temperature dependence of CdP_2 and ZnP_2 refractive indexes can be used for the temperature field visualization of non-uniformly heated up objects and for preparing the thermo-controlled optical delay line. Heating up temperature sensors, prepared from the above-stated crystals elements, it is possible to create the environment composition gauge, the level of liquids sensors and the medium continuity indicator.

Литература

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{II}}\text{V}^{\text{V}}$. М., 1978.
2. Трухан В.М., Белянова В.И., Розе М.В. А.С. 1732188 СССР Устройство для контроля температурного поля. М., 1992.
3. Новиков В.П., Шелег А.У., Трухан В.М. А.С. 917004 СССР Устройство для измерения температуры. М., 1981.
4. Алейникова К.Б., Козлов А.И., Козлова С.Г., Соболев В.В. // ФТТ. 2002. Т. 44, № 7. С. 1206–1210.
5. Zdanowicz W., Wojakowski A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1965. Vol. 10, № 2. С. K93–K97.
6. Sobolev V.V., Syrbi N.N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. Vol. 43, № 1. P. K87–K91.
7. Власенко Ю.В., Лисица М.П., Фекешигази И.В. // Квантовая электроника. 1985. Вып. 29. С. 36–48.
8. Илисавский Ю.В., Кулакова Л.А., Певцов А.Б. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23, вып. 6. С. 1816–1818.
9. Bondar, I.T., Trukhan, V.M., Sheleg A.U. // J. of Optical Technology. 2006. Vol. 73, Issue 8. P. 38–42.
10. Боднарь И.Т., Шелег А.У., Федотов В.Г. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 1987. Т. 46, № 6. С. 1020–1023.
11. Fedotov V.G., Burchkov A.G., Karlikov D.N. и др. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 76. P.121–126.
12. Борц В.В., Влас В.Д., Лисица М.П. и др. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42, №4. С. 766–767.
13. Федотов В.Г., Карликов Д.Н., Горыня Л.М., Бычков А.Г. // Журнал прикладной спектроскопии. 1978, Т. 28, № 1. С. 164–165.
14. Горбань И.С., Ковтуненко С.В., Маковецкая А.П. и др. // Украинский физический журнал. 1978. Т. 23, №6. С. 1029–1032.

15. Трухан В.М., Шелег А.У., Фекешигази И.В., Голякевич Т.В. Патент 11194 Респ. Беларусь, МПК8 С 30 В 23/00 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 5 (64). С. 105.
16. Лисица М.П., Мозоль П.Е., Потыкевич И.В., Фекешигази И.В. // Квантовая электроника. 1976. Вып. 10. С. 81–84.
17. Зуев В.А., Федотов В.Г., Бычков А.Г. и др. // Квантовая электроника. 1988. Вып. 34. С. 46–48.
18. Соколовский Т.Д., Шелег А.У., Теханович Н.П., Орлик Л.К. // Вести Академии наук БССР. Серия физ.-мат. наук. 1986. № 6. С. 85–88.
19. Шелег А.У., Теханович Н.П., Якубенко Т.И. // Неорганические материалы. 1987. Т. 23, № 5. С. 714–716.
20. Шелег А.У., Теханович Н.П., Якубенко Т.И. // Докл. Академии наук БССР. 1982. Т. XXVI, № 10. С. 882–885.
21. Горбань И.С., Бычков А.Г., Горыня Л.М. // Журнал прикладной спектроскопии. 1977. Т. 26, № 6. С. 1128–1130.
22. Потыкевич И.В. Материалы докладов на III Всесоюзном совещании по фосфидам и фосфатам. Рига, 1971. С. 43.
23. Сыңоров В.Ф., Литвин Л.Т., Битюцкая Л.А. и др. // Неорганические материалы. 1986. Т. 22, № 5. С. 709–712.