

ОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ PbI_2

Ю.В.Гасьмаєв, О.З.Калуш, А.В.Федосов

Луцький державний технічний університет, вул. Львівська, 75, Луцьк, 43018
e-mail: fizik@fiz.lstu.lutsk.ua

Модифікованим методом Бріджмена–Стокбаргера одержано монокристали не-легованого і легovanого цирконієм PbI_2 . Оцінено границю розчинності Zr в PbI_2 . Досліджено електропровідність вирощених монокристалів на постійному струмі, вплив характеру і матеріалу електричних контактів на електропровідність PbI_2 , розділено поверхневу і об'ємну провідність. Встановлено, що при $T \leq 373$ К електропровідність збільшується при нагріванні з дуже малою енергією активації або практично не залежить від температури. Вище температури ~ 443 К питома електропровідність змінюється з $E_a \approx 1$ eV.

Значний інтерес до PbI_2 обумовлений перспективами використання даного матеріалу для створення структур, призначених для реєстрації електромагнітного, в тому числі рентгенівського і γ -випромінювання [1–7], для одержання рентгенівських знімків і здійснення рентгенівської томографії [8, 9], створення матеріалів, призначених для перетворення світлової енергії в електричну [10]. В ряду твердофазних напівпровідникових детекторів на основі таких матеріалів, як CdTe, CdZnTe, PbI_2 , HgI_2 , Ge, Si, діодид свинцю має значні переваги з точки зору технології (достатньо низька температура плавлення і відсутність поліморфних переходів до температури кристалізації) і має параметри, які задовольняють вимоги для створення сенсорів випромінювання, а також порівняно низьку вартість виготовлення.

З публікацій відомо, що при отриманні PbI_2 з розплаву чи з розчину не вдається одержати однорідних і структурно досконалих кристалів. При вирощуванні з розплаву створюються механічні напруження в кристалах, а при одержанні з розчинів не забезпечується необхідна чистота і розміри кристалів.

Електричні властивості шаруватих кристалів галогенідних сполук свинцю досліджені досить мало. Діодид свинцю є однією з найменш досліджених сполук у цій групі. В літературі зустрічається мало інформації стосовно природи носіїв заряду в PbI_2 і параметрів електропровідності, а існуюча інформація є часто суперечливою. Проте ці дані необхідні для знаходження кореляції між технологією одержання монокристалів та електрофізичними властивостями. У роботі [2] оцінка електропровідності монокристалів PbI_2 , вирощених різними методами, здійснювалась за допомогою вимірювання вольт-амперних характеристик. Згідно з дослідженнями, проведеними Таббсом [11], у галогенідних сполуках свинцю переважним типом дефектів, що обумовлюють іонну провідність, є дефекти Шоттки, причому в PbI_2 рухливими є одночасно і вакансії йоду, і вакансії свинцю. При температурах нижче 523 К переважає провідність, обумовлена вакансіями йоду, а при $T > 548$ К – вакансіями іонів свинцю [11]. Згідно з [12], основними носіями електричного струму в PbI_2 є вакансії іонів свинцю. У той же час, за даними Обершмідта і Лазаруса [13], значний внесок у

загальну електропровідність PbI_2 дають дефекти Френкеля як у фазі низького тиску, так і в фазі високого тиску, що суперечить висновкам, зробленим у роботах [11, 12].

Дослідження електронно-діркової складової електропровідності PbI_2 було проведено Лінграсом і Сімковичем [12] в інтервалі температур 435–564 К з використанням методу поляризаційної комірки Вагнера [14]. Характер досліджених авторами струмо-потенціальних залежностей вказував на p -тип електронно-діркової складової електропровідності PbI_2 . Дослідження проводилися на таблетках із спресованих порошків PbI_2 . Величини діркової електропровідності в PbI_2 при відповідних температурах виявилися на кілька порядків меншими за загальну електропровідність. У той же час відомо, що діюрид свинцю проявляє фотопровідність [15]. Результати дослідження фотопровідності ґрунтуються на припущенні, що PbI_2 є напівпровідником, де носіями є вільні електрони й електронні дірки, а аналіз енергетичних параметрів носіїв фотоструму при цьому проводиться з використанням зонної діаграми [15].

У літературі представлено недостатньо даних по одержанню і дослідженню легованих монокристалів PbI_2 . В роботі [16] було одержано монокристали PbI_2 з добавкою α - HgI_2 . Визначено границю розчинності HgI_2 у PbI_2 , яка становила 0,06 мас.%. Такі зразки показували найменшу електропровідність ($5 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) порівняно з монокристалом нелегованого PbI_2 ($3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Легування PbI_2 перехідними металами іншими авторами не досліджувалось.

При дослідженні електрофізичних властивостей авторами, як правило, не зазначалися в належному обсязі методичні умови проведення вимірювань щодо матеріалу і характеру електричних контактів між зразком і електродами. Проте, на нашу думку, вплив цих факторів слід враховувати з метою оцінки достовірності отриманих результатів.

Метою роботи було вирощування з розплаву досконалих монокристалів PbI_2 – як нелегованих, так і легованих цирконієм, та дослідження впливу матеріалу і характеру електричних контактів між зразком і електродами на температурну залежність електропровідності одержаних кристалів на постійному струмі. Видавалося корисним також оцінити вплив попереднього нагрівання на електропровідність PbI_2 , з метою визначення граничної температури нагрівання, при якій не буде відбуватися необоротних змін у структурі і властивостях PbI_2 .

Для синтезу матеріалів використовували високочистий свинець, додатково очищений методом термічної дистиляції в вакуумі [17], і йод кваліфікації ОСЧ 17-5.

Процес синтезу здійснювали в ампулах із кварцового скла діаметром $(3-4,5) \cdot 10^{-2}$ м і довжиною 0,2–0,4 м, вакуумованих до залишкового тиску 10^{-2} Па, які потім запаювали. Йод в ампулі знаходився у кварцовому капілярі. Процес відкачування і запаювання ампули здійснювався при постійному прогріванні ампули при температурі ~ 400 К, що дозволяло гарантовано видаляти з ампули вологу і леткі оксиди.

Після відкриття капіляра з йодом за допомогою струшування, ампулу поміщували у попередньо нагріту двозонну горизонтальну піч з незалежним регулюванням температури холодної та гарячої зон. При цьому наважку свинцю розміщували в зоні нагрівання при температурі понад 873 К, а наважку йоду – в більш холодній зоні (323–523 К). Тиск насиченої пари леткого компонента регулювався зміною температури холодного кінця. Ця температура підбиралась із розрахунку, щоб тиск пари йоду в об'ємі ампули був трохи вищий від рівноважного тиску над розплавом. Точність регулювання температури становила ± 1 К. Синтезований діюрид свинцю піддавався гомогенізації при 703 К протягом 24–48 годин. Після синтезу ампулу витягували з печі, охолоджували, відкривали і швидко перевантажували

одержаний дийодид свинцю в ростову ампулу.

На підставі попередньо проведених досліджень мікроструктури монокристалів, легованих цирконієм, і рентгенофазового аналізу було підтверджено шарувату структуру дийодиду свинцю і визначено границю розчинності Zr в PbI₂. Знайдено, що при концентрації Zr ~0,1 мас.% останній входить у кристалічну решітку PbI₂ гомогенно, а при концентрації понад 0,2 мас.% у міжшаровому просторі кристалічної решітки PbI₂ утворюються ланцюжки окремої фази [18].

Йодид цирконію ZrI₄ було синтезовано при $T = 723$ K з окремих компонентів високого ступеня чистоти (вміст домішок біля 10^{-5} ат.%) і введено в шихту з концентрацією 0,1 мас.% (в перерахунку на Zr). Одержана шихта завантажувалася в ампулу для синтезу. Далі проводились операції синтезу легованого монокристала і гомогенізації, аналогічні тим, що використовувалися при синтезі нелегованого PbI₂.

Монокристали PbI₂ і PbI₂+0,1 мас.% Zr були одержані за модифікованим вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера [19, 20]. У ростовій установці використовували двозонну піч, яка забезпечувала максимальний градієнт температури на межі зон і належну температурну однорідність усередині кожної зони. Для росту монокристалів використовувалися ростові ампули спеціальної форми. З метою утворення єдиного зародка і росту монокристала нижній кінчик ампули було відтягнуто на конус під кутом 60°. Опущення ампули здійснювалося при оптимальній швидкості $(1-3) \cdot 10^{-3}$ м/год. У результаті було отримано монокристалічні зливки діаметром $1 \cdot 10^{-2}$ м PbI₂ жовто-золотистого кольору та легованого PbI₂ червонуватого кольору. Всі кристали були оптично однорідні і не містили на поверхні видимих макродефектів. Одержані зливки легко розколювалися у площині шарів. Із середньої частини зливок було вирізано пластинки товщиною $(1,0-1,5) \cdot 10^{-3}$ м, які використовувалися для досліджень електропровідності.

Вимірювання електропровідності зразків проводилося на повітрі на постійному струмі при напрузі $U = 2-10$ В в режимі лінійного нагріву зі швидкістю 2 К/хв на спеціально сконструйованій нами установці з програмованим блоком нагрівання і вимірювальним електрометром марки В7-29. Використовувалися різні види контактів: притискні електроди (свинець, графіт), електроди з аквадагової пасти, а також електроди з хімічно інертної електропровідної пасти на основі графіту і колоїдного паладію з полімерним зв'язуючим. Електроди, виготовлені з обох паст, мали добру адгезію до поверхні монокристалів. У більшості експериментів вимірювання електропровідності проводилось у кристалографічному напрямку, паралельному осі *c* кристала. Для з'ясування внеску поверхні в загальну електропровідність ряд експериментів було проведено з використанням охоронного кільця. При вимірюванні струму через об'єм кристала охоронне кільце заземлювалось. Для вимірювання поверхневих струмів заземлювався один із електродів, а струм вимірювався між охоронним кільцем та іншим електродом.

Результати дослідження температурних залежностей загальної питомої електропровідності σ як нелегованих, так і легованих монокристалів PbI₂ з різними електродними контактами подано на рис. 1. Крива 1 показує температурну залежність отриманих експериментальних значень питомої електропровідності PbI₂, зареєстрованої при використанні притискних електродів у комірці (-) Pb | PbI₂ | С (+). Як бачимо, при $T < 373$ K електропровідність не залежить від температури. При подальшому нагріванні вона поступово збільшується, і при $T > 448$ K нахил відповідає енергії активації $E_a \sim 0,71$ eВ. Як видно з рис.1, отримані значення електропровідності PbI₂ з притискними електродними контактами були найнижчі (при $T < 433$ K $\sigma < 10^{-8}$ Ом⁻¹·м⁻¹) у порівнянні з результатами, отриманими з використанням інших електродних контактів. Слід зазначити, що реальна площа електричного контакту між

електродом і зразком у цьому випадку значно менша за геометричну площу притисного електрода, що при розрахунках питомої електропровідності призводить до занижених результатів. Можливо також, що перенос зарядів лімітується не власним опором PbI_2 , а великим приконтактним опором на межі поділу фаз PbI_2 | електрод. Результати дослідження електропровідності з притисними електродами нестабільні і не відтворюються від експерименту до експерименту. Крива 2 на рис. 1 відповідає експериментальним значенням загальної електропровідності PbI_2 , отриманим при використанні в ролі електродних контактів електропровідної пасти на основі графіту і паладію з полімерним зв'язуючим. Як бачимо, експериментально отримані значення електропровідності PbI_2 при використанні таких електродів значно (більше ніж на порядок) вищі за значення електропровідності PbI_2 , отримані з притисними електродами. При $T < 388$ К електропровідність практично не залежить від

температури. В інтервалі температур 388–488 К спостерігається лінійна ділянка на температурній залежності $\lg \sigma - 10^3/T$. Енергія активації електропровідності на цій ділянці становить $0,54 \pm 0,04$ еВ. На кривій 3 (рис.1) подано температурну залежність експериментально отриманих значень загальної електропровідності легованих монокристалів PbI_2 . Як бачимо, введення цирконію в дийодид свинцю в кількості 0,1 мас.% призводить до певного збільшення електропровідності PbI_2 на низькотемпературній ділянці і не впливає на електропровідність в інтервалі температур понад 433 К. Збільшення електропровідності в домішковій області виникає внаслідок збільшення домішкових центрів, відповідальних за концентрацію носіїв заряду в PbI_2 . При нагріванні зразка вище ~ 483 К електропровідність збільшується з енергією активації $\sim 0,93$ еВ. При більш низьких температурах для цього зразка не спостерігається лінійної залежності на графіку $\lg \sigma - 10^3/T$.

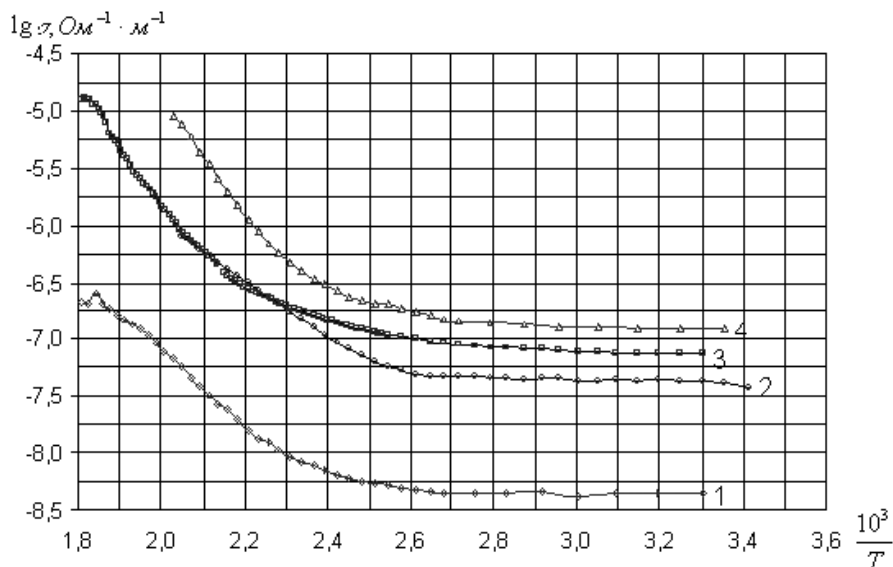


Рис. 1. Температурні залежності загальної питомої електропровідності σ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) монокристалів PbI_2 з різними електродними контактами при нагріванні:

- 1 – PbI_2 з притисними електродами в комірці (–) $\text{Pb} | \text{PbI}_2 | \text{C}$ (+);
- 2 – PbI_2 , електроди – графітова паста з паладієм;
- 3 – $\text{PbI}_2 + 0,1$ мас.% Zr , електроди – графітова паста з паладієм;
- 4 – PbI_2 , аквадагові електроди.

Результати вимірювання загальної електропровідності монокристала PbI_2 при використанні електродів з аквадагу

подано на кривій 4 (рис. 1). В інтервалі температур 373–443 К також не спостерігається лінійної залежності на

графіку $\lg \sigma - 10^3/T$, при $T < 373$ К електропровідність практично не залежить від температури. Вище ~ 443 К має місце лінійна залежність, і енергія активації електропровідності становить ~ 1 еВ. При використанні аквадагових електродів експериментально отримані значення електропровідності були більшими, ніж при використанні електродів з графітовою

пастою з Pd, що може бути пов'язано зі зміною хімічного потенціалу в PbI_2 (і рівня Фермі) в приконтактній області. При цьому необхідно відзначити, що найкращу відтворюваність результатів при проведенні повторних експериментів забезпечує використання електродних контактів у вигляді графітової пасти з Pd в полімерному зв'язуючому.

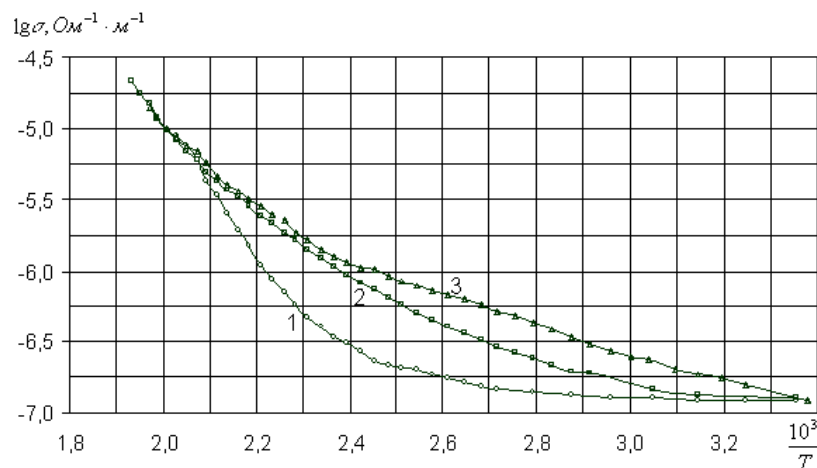


Рис. 2. Температурні залежності загальної питомої електропровідності σ ($\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) монокристалів PbI_2 в процесі трикратного нагрівання: 1 – перше нагрівання до $T = 493$ К; 2 – повторне нагрівання цього ж зразка до $T = 518$ К; 3 – третє нагрівання зразка.

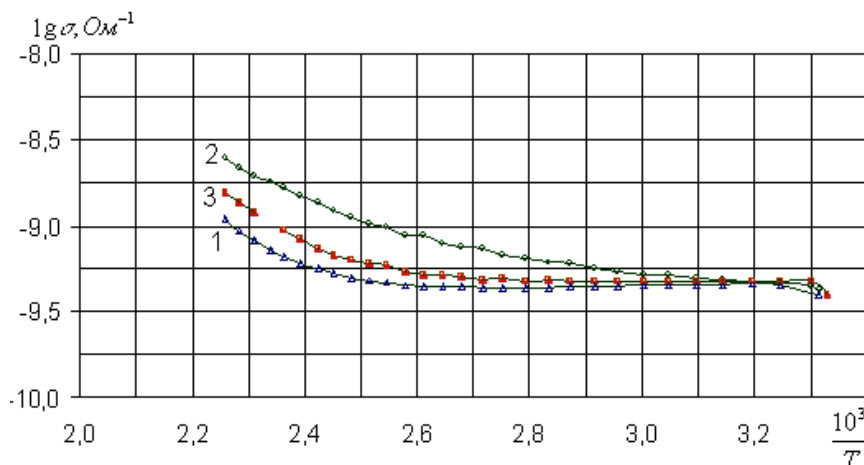


Рис. 3. Температурні залежності електричної провідності монокристала PbI_2 , виміряної з охоронним кільцем: 1 – об'ємна провідність (Om^{-1}); 2 – поверхнева провідність (Om^{-1}); 3 – провідність по торцю кристала (Om^{-1}).

Як правило, в процесі багаторазового нагрівання PbI_2 до температур понад 493 К спостерігається збільшення загальної електропровідності в низькотемпературній області. На рис. 2 подано експериментально одержані температурні залеж-

ності питомої електропровідності монокристала PbI_2 в процесі трикратного нагрівання зразка з аквадаговими електродами. Збільшення електропровідності після кожного нагрівання, на наш погляд, обумовлено протіканням процесів струк-

турних перетворень, що відбуваються в кристалічній ґратці PbI_2 при підвищених температурах, зміною політипу і, можливо, початком сублімації. Проте такі зміни не відбуваються, якщо зразки нагріваються до температур не вище 443–453 К.

Для оцінки внеску поверхневих дефектів і впливу домішок, адсорбованих на поверхневих гранях монокристалла, було проведено дослідження електропровідності з охоронним кільцем (рис. 3). Як бачимо з графіків, об'ємна електрична провідність монокристалла PbI_2 найменша (крива 1), а провідність по поверхні кристалла – найбільша (крива 2). Таким чином, можна зробити висновок, що най-

більший внесок у загальну електропровідність дає саме поверхнева складова. Для перевірки цього висновку надалі необхідно буде провести вимірювання електропровідності зразків у вакуумі.

Порівняння результатів, показаних кривими 2 і 4 (рис. 1), показує, що вони дещо відрізняються, але їх розбіжність не виходить за межі похибки експерименту. Тому використання пастоподібних електродів, які забезпечують щільний контакт із зразком, дозволяє отримувати, на наш погляд, найбільш достовірні результати при вимірюванні питомої електропровідності для досліджуваного нами монокристалла PbI_2 .

Література

1. V. Diech, M. Roth, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 380, 169 (1996).
2. Tadayoshi Shoji, Keitaro Hitomi et al., IEEE Trans. Nuc. Sci. 45, 581 (1998).
3. J.C.Lund, K.S.Shah, F.Olschner et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 322, 464 (1992).
4. J.Zhang, K.S.Shah, F.Olschner et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 322, 499 (1992).
5. J.C.Lund, K.S.Shah, M.R Squillante, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 283, 299 (1989).
6. K.S.Shah, P.Bennett, M.Klugerman et al., IEEE Trans. Nuc. Sci. 44, 448 (1997).
7. J.P. Ponpon, M. Amann, CNRS. Preliminary characterization of PbI_2 polycrystalline layers deposited from solution for nuclear detector applications. B.P.20 F 67037 Strasbourg (2000).
8. K.S. Shah, L. Cirignano, Y. Dmitriyev et al., IEEE Trans. Nuc. Sci. 44, 18 (1997).
9. R.A.Street, K.S.Shah, S.E.Ready, R.B.Arpte et al., Proc. SPIE 3336, 24 (1998).
10. N.Veissid, P.Nubile, A.F.Beloto, Solar Energy Materials and Solar Cells 46, 1 (1997).
11. M.K.Tubss, Phys. Stat. Sol.(b), 68, 11 (1975).
12. A.P.Lingras, G.Simkovich, J. Phys. Chem. Solids 39, 1225 (1978).
13. J.Oberschidt, D.Lazarus, Phys. Rev. B 21, 5813 (1980).
14. C.Wagner, In: Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinetics. Proc. 7th Meeting, Ed. by Butterworth (London, 1957), p. 361–372.
15. M.Constantinescu, I.Baltog, G.Ghita, L.Ghita, Rev. Roum. Phys. 23, 31 (1978).
16. E.R.Manoel, M.C.C.Custodio, F.E.G.Guimaraes et al., Materials Research. 2, 75 (1999).
17. О.З.Калуш, А.В.Федосов, Апарат для рафінування металу дистиляцією в вакуумі. Патент, 32741А, С22В 9/04, С22И19/06, заявлено 05.03.1998; опубл. 29.12.1999, бюл. № 8, 15.02.2001.
18. Ю.В.Гасьмаєв, О.З.Калуш, В.К.Гасьмаєв, Наукові нотатки (ЛДТУ, Луцьк, 2003), с. 32–40.
19. В.К.Гасьмаєв, О.З.Калуш, Тези доповіді на 1-ій Українській науковій конференції з фізики напівпровідників УНКФН-1 (з міжнародною участю) (Україна, Одеса, 2002), с. 255.
20. А.З.Калуш, В.М.Рыбак, Способ получения монокристаллов дийодида свинца, 1 А.С. СССР №1358487 (1987).

OBTAINING AND ELECTROPHYSICAL STUDIES OF PbI₂ SINGLE CRYSTALS

Yu.V.Gas'maev, O.Z.Kalush, A.V.Fedosov

Lutsk State Technical University, Lvivska St. 75, Lutsk, 43018
e-mail: fizik@fiz.lstu.lutsk.ua

Undoped and Zr-doped PbI₂ single crystals were obtained by modified Bridgman-Stockbarger technique. The limit of Zr solubility in PbI₂ was estimated. The dc conductivity of the grown single crystals as well as the influence of type and material of electric contacts on the PbI₂ conductivity were studied, surface and bulk electrical conductivity contributions were separated. The conductivity was shown to increase with a very small activation energy with heating at $T < 373$ K or to be practically independent of temperature. Above 443–483 K conductivity varies with temperature with $E_a = 0.93 - 1.0$ eV.