

УДК 541

Т.В.Фурс

Луцький національний технічний університет

МЕХАНІЗМИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА МЕТОДИКА ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ PbI_2

Розглянуто механізми кристалізації йодиду свинцю (PbI_2). У роботі запропоновано метод розділення поверхневих і об'ємних струмів розтікання з використанням захисного кільця з електропровідної пасти на зразках з йодиду свинцю (PbI_2). Отримано стабільні електричні контакти з пасти, а також запропоновано схему вимірювання структур.

Ключові слова: механізми кристалізації, електропровідність кристалів.

Вступ

Різноманітність механізмів кристалізації PbI_2 обумовлює складнощі, що виникають при розробці технології вирощування кристалів із наперед заданими властивостями. Цікавість до монокристалів йодиду свинцю, одержаних з газової фази при невеликих ростових градієнтах, пояснюється тим, що вони мають високу структурну якість, достатні розміри і високу чистоту [1,2]. Йодид свинцю (PbI_2) – напівпровідниковий матеріал, який знаходить широке застосування в оптоелектроніці. Серед твердофазних напівпровідникових матеріалів таких як CdTe, CdZnTe, PbI_2 , HgI_2 , Ge, Si [3] йодид свинцю знаходиться посередині списку. В порівнянні з HgI_2 йодид свинцю має більш високу хімічну стабільність (нижчий тиск пари), більш високу термічну стабільність, відсутність руйнівного фазового переходу в інтервалі температур між кристалізацією і кімнатною температурою, відсутність гігроскопічності, більшу ширину забороненої зони, що обумовлює менші струми розтікання і більш низьку електропровідність. Помітним недоліком PbI_2 є мала рухливість носіїв заряду.

Йодид свинцю – шаруватий напівпровідниковий матеріал, що має гексагональну структуру [4], яка належить до $R\bar{3}m$ точкової групи. В структурному типі C6 PbI_2 катіонами заповнено половину октаедричних порожнин. Гексагональний структурний тип C6 має комірку, в якій іони розміщені за законом частково деформованої гексагональної ґратки.

Механізми кристалізації PbI_2

Йодид свинцю кристалізується найчастіше у вигляді шаруватої структури типу CdI_2 , яка характеризується гексагональною щільною упаковкою аніонів (просторова група симетрії D_{3d}). При шаруватому рості локальна швидкість залежить від джерела ростових сходинок, які можуть бути не тільки віддалені, але й знаходитися при інших температурах. Безпосереднє розрізнення механізмів росту можна було б зробити, провівши спостереження за областями, розміри яких порядку атомних. Проте звичні експерименти носять макроскопічний характер і тому є непрямими. При нормальному рості границя розділу буде переміщуватися майже однорідно по всій поверхні. В напрямку повільного росту повинен діяти якийсь локальний активатор чи джерело дислокацій.

Чіткий розвиток кристалічної поверхні в процесі росту, зв'язаний з механізмом поширення шарів, означає, що кристалізація протікала за механізмом нормального росту. Майже бездефектні пластинчаті кристали обмежені площинами з малими кристалографічними індексами. Оскільки при рості в осьовому напрямку зберігаються незмінними його поперечні розміри, то це означає, що існує бар'єр для росту на бокових гранях. Важливо не змінювати морфологію, яка виникла в процесі активного росту зі структурою кристала в рівноважному стані. В даному випадку форма кристала визначається вільною поверхневою енергією різних граней і не залежить від механізму росту.

Незалежно від механізму росту, кристал буде округлюватися, якщо він росте в таких умовах, коли швидкість росту лімітується відведенням тепла. Таким чином, пошук доказів, що ґрунтуються на спостереженні морфології, повинен вестися в умовах росту, які не обмежуються тепловідводом. Якщо в таких умовах було б знайдено істинне переохолодження на фронті кристалізації, то воно відповідало б швидкості його переміщення. Скрита теплота кристалізації може бути відведена за рахунок температурних перепадів, які є незначними у порівнянні з досліджуваними переохолодженнями. Якщо швидкості росту нечутливі до таких теплових

параметрів, як теплопровідність і товщина стінок ростових ампул, то можна вважати, що температура на границі фаз є близькою до температури розплаву чи стінок кварцової ампули.

У багатьох ростових експериментах не говориться про переохолодження на фронті кристалізації. Його можна лише оцінювати з різною точністю на основі теоретичних розрахунків за рівнянням теплопровідності. У випадку росту дендритів і дендритних голок розв'язок теплової задачі показує залежність швидкості росту від переохолодження розплаву (пропорційна $(\Delta T)^{2,1} - (\Delta T)^{3,0}$). За дислокаційною теорією залежність швидкості росту від переохолодження на границі фаз пропорційна $(\Delta T)^2$.

За наявності певних даних про морфологію на основі якісного аналізу теплового поля можна зробити достатньо точні висновки щодо механізму росту. Наприклад, одержання досконалої кристалографічної поверхні в процесі росту вказує на те, що одне і теж значення швидкості росту відповідає всім точкам поверхні, які є неізотермічними. Це виключає можливість нормального росту. При рості тонких пластинок чи голкоподібних кристалів найбільші швидкості росту спостерігаються по краях чи виступах кристала, які в той же час є найбільш гарячими ділянками поверхні.

Висновок про існування механізму шаруватого росту при кристалізації з розплаву вперше був зроблений на основі вивчення рельєфу кристалів йодиду свинцю. Ознаки спірального росту були виявлені на габітусних площинах кристала після швидкого видалення розплаву. Якщо спробувати пояснити спіральну структуру, що спостерігається при процесах переносу в паровій фазі після видалення розплаву, то, як показують дослідження, необхідно збільшувати швидкість масопереносу і в той же час мати системи з малими переохолодженнями ($\Delta T \approx 2-3^\circ\text{C}$).

При температурі, нижчій точки плавлення ($T \leq T_m$), границя кристала з його паром є різкою (в молекулярному масштабі). Ідеальна поверхня PbI_2 одержується при рості за допомогою поширення шарів шляхом бокового переміщення ростових сходинок, що охоплюють шари. Досконала поверхня може рости тільки в результаті послідовного росту нових шарів. Цей механізм потребує певного пересичення, при якому активаційний бар'єр зародження понижується настільки, що може бути подоланий за рахунок флуктуацій.

Об'ємні мікрокристали PbI_2 можна одержати сублімацією в порах аеросилу (SiO_2). Крім того, об'ємні кристали PbI_2 можна одержувати кристалізацією в середовищі силікатного гелю, розміщеного між двома предметними склами. Об'ємні кристали йодиду свинцю були отримані з парової фази в закритій кварцовій ампулі. Процес відбувався у дві стадії: 1) створення мікроскопічних зародків PbI_2 ; 2) дорощування мікроскопічних зародків PbI_2 до макроскопічних розмірів.

Методика вимірювання електропровідності кристалів PbI_2

Електрофізичні дослідження монокристалів йодиду свинцю спрямовані на оптимізацію методики виготовлення на їх основі структур з метою одержання пристроїв для реєстрації іонізуючого випромінювання. Для виготовлення структур нами використано монокристали йодиду свинцю, одержані з розплаву у вигляді злиwkів діаметром 10 – 25 мм і довжиною 40 – 80 мм, та кристали PbI_2 , вирощені з парової фази. З даних монокристалів йодиду свинцю були виготовлені зразки, площа яких не менша 40мм^2 і товщина 0,1 – 3мм. Для створення омичних контактів використана електропровідна паста на основі колоїдного графіту, солей паладію та полімерного зв'язуючого. Поверхневі явища в йодиді свинцю можуть екранувати об'ємні властивості кристала. Для ліквідації впливу поверхневих струмів при вимірюванні об'ємних струмів нами запропонована електрична схема роздільного вимірювання поверхневої і об'ємної провідності, а також запропоновано вимірювальну структуру із захисним електропровідним кільцем. Вигляд даної структури на основі PbI_2 представлений на рис.1.

На поверхні зразка PbI_2 формували середній контакт діаметром $D_1=3\text{мм}$ і захисне електропровідне кільце, внутрішній і зовнішній діаметри якого $D_2=6\text{мм}$, $D=8\text{мм}$ відповідно. Захисне кільце при вимірюванні об'ємного струму призначене для того, щоб відвести від вимірювального приладу всі струми, які протікають по поверхні кристала [5]. Такий спосіб дозволяє вимірювати тільки об'ємну провідність кристала. Вивідні платинові дроти вкладалися в матеріал електропровідної пасти. Сама структура підключалася до джерела напруги та вимірювального приладу так, щоб електричне поле створювало рух носіїв в потрібному напрямі (через об'єм чи поверхневий шар). При вимірюванні об'ємної провідності електроди на вимірюваному зразку розміщені так, що електричне поле створює рух вільних носіїв струму через товщину зразка (рис.2а).

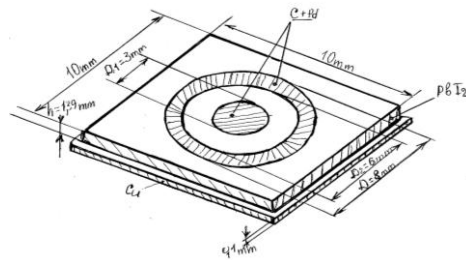


Рис.1. Зовнішній вигляд вимірювальної структури на основі монокристалів PbI₂

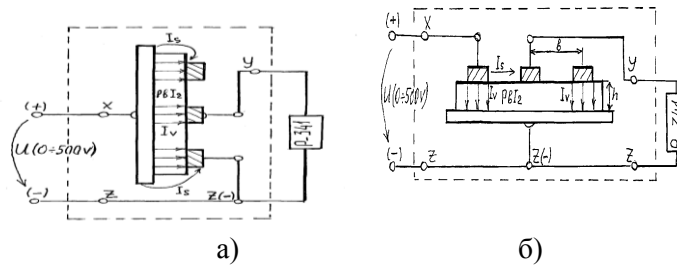


Рис.2. Схеми вимірювання об'ємного (а) і поверхневого (б) струмів розтікання з використанням захисного кільця з електропровідної пасти

Знаючи прикладену напругу U і вимірявши струм I_V , який проходить через товщину зразка, можна знайти об'ємну провідність зразка за формулою:

$$\sigma_V = \frac{I_V d}{U S} (\hat{I} i^{-1} \cdot i^{-1}),$$

де d -товщина зразка, S -площа центрального електрода. Поверхнева електропровідність PbI₂ характеризує проходження струму по поверхні кристала. При вимірюванні поверхневих струмів електроди на досліджуваній структурі розміщені так, що електричне поле створює рух носіїв струму в тонкому поверхневому шарі PbI₂ (рис.2б). Поверхнева електропровідність кристалів визначається за формулою:

$$\sigma_s = \frac{I_s \cdot \ln \frac{D_2}{D_1}}{2\pi U}, \text{ або наближено } \sigma_s = \frac{I_s}{U} \frac{D_2 - D_1}{\pi(D_2 + D_1)} \text{ (Ом}^{-1}\text{)},$$

де I_s - поверхневий струм, D_1 – діаметр середнього контакту, D_2 – внутрішній діаметр захисного кільця, U – прикладена напруга.

Висновки

1. У роботі розглянуто механізми кристалізації пластинчатих, дендритних і об'ємних кристалів йодиду свинцю. Встановлено, що наявність в кварцовій ампулі мікро кристалів, попередньо одержаних в порах аеросилу, обумовлює ріст об'ємних кристалів.
2. Запропоновано метод розділення поверхневих і об'ємних струмів розтікання з використанням захисного електропровідного кільця на зразках йодиду свинцю.
3. Наведено схеми вимірювання об'ємної і поверхневої електропровідності структур на основі PbI₂.
1. Калуш О.З., Федосов А.В. Апарат для рафінування металу дистиляцією у вакуумі. – Декл. патент на винахід , 32741А, С22В 9/04, С22В19/06. Заявлено 05.03.1998. Опубл. 15.02.2001. – Бюл.№1.
2. А.С.№1358487 СССР, С30 В23/00,С30 В29/12. Способ получения монокристаллов дийодида свинца. – Рыбак В.М., Калуш А.З., Лопуш О.И. (СССР). - № 39857229/31. Заявлено 4.12.85. Опубл. 4.01.87. – Бюл. №45. – 4с.
3. С.А.Бызов, В.М.Ажажа, Л.Н.Давыдов, А.В.Рыбка. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения. – Материалы для микроэлектроники. – Харьковский физико-технический институт. – 2003. – С. 3-6.
4. O.Z.Kalush, V.O.Voronin. Growth and investigation the current – voltage characteristics of PbI₂ monocrystals . – Second International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". – RNAOPM – 2005. Materials, -Lutsk-Shatsk Lakes, june 01.05.2005. - P.74-76.