Міністерство освіти і науки України Луцький національний технічний університет

Т.В. Фурс, О.І. Гулай, В.Я. Шемет, В.І. Шваб'юк

Технології одержання і властивості монокристалів PbI₂

Монографія

Луцьк 2022

Рекомендовано до друку Вченою радою Луцького національного технічного університету, протокол № 10 від 26.05. 2022 р.

Рецензенти:

С.А. Федосов, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної та комп'ютерної фізики імені А.В. Свідзинського Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В.Д. Рудь, доктор технічних наук, професор, професор кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету;

О.В. Криховець, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри поліграфічного матеріалознавства і хімії Української академії друкарства.

Фурс Т.В., Гулай О.І., Шемет В.Я., Шваб'юк В.І.

Ф-94 Технології одержання і властивості монокристалів PbI₂ : Монографія. Луцьк: ЛНТУ, 2022. 148 с.

Монографія присвячена проблематиці отримання якісних структурнооднорідних монокристалів PbI₂ високого ступеня чистоти та задовільного габітусу. Подано результати досліджень структури, дефектності та фізичних властивостей монокристалів PbI₂ залежно від технологічних умов одержання.

Видання передбачене для студентів і викладачів закладів вищої світи, аспірантів, науковців та фахівців в області напівпровідникового матеріалознавства.

УДК 548.5:542.22

© Фурс Т.В., Гулай О.І., Шемет В.Я., Шваб'юк В.І., 2022

3MICT

Перелік умовних термінів і скорочень 6
Передмова7
1. Технології одержання монокристалів PbI ₂ 9
1.1. Основні принципи вирощування монокристалів PbI ₂ 9
1.2. Вихідні матеріали11
1.2.1. Особливості очистки вихідних компонентів11
1.3. Одержання шихти PbI ₂ 16
1.3.1. Синтез PbI ₂ з водної фази16
1.3.2. Прямий синтез PbI ₂ в закритій системі17
1.4. Одержання монокристалів PbI ₂ з розчинів20
1.5. Вирощування монокристалів PbI ₂ з паро-газової фази
1.5.1. Кристалізація PbI ₂ з парової фази22
1.5.2. Метод хімічного паротранспорту
1.6. Вирощування монокристалів PbI ₂ з розплаву
1.6.1. Технологічні умови кристалізації PbI ₂ з розплаву
1.6.2. Методологічні аспекти вирощування монокристалів PbI ₂ з розплаву32
1.7. Легування монокристалів PbI ₂ 41
2. Методи експериментальних досліджень
2.1. Методичні аспекти оптичної та електронної мікроскопії
2.2. Методика дослідження температурної залежності електропровідності
монокристалів PbI ₂
2.3. Методика дослідження електронно-діркової складової
електропровідності PbI ₂ 54
2.4. Установка для дослідження температурної залежності
електропровідності та ЕДСП59
2.5. Методика вимірювання вольт-амперних характеристик
монокристалів PbI ₂
2.5.1. Формування вимірювальних структур
2.5.2. Схема установки для вимірювання ВАХ

2.6. Метод розділення об'ємних і поверхневих струмів	66
2.7. Математична обробка результатів досліджень	70
3. Структура, дефектність та морфологія монокристалів PbI ₂	72
3.1. Кристалічна структура і політипізм плюмбум дийодиду	72
3.2. Вплив легування цирконієм на структуру монокристалів PbI ₂	77
3.3. Дефектність монокристалів PbI ₂	80
3.4. Морфологічні особливості монокристалів PbI2, одержаних з	
паро-газової фази	87
3.5. Дослідження рельєфу поверхні PbI2 і PbI2:Zr	93
4. Фізичні властивості монокристалів плюмбу (II) йодиду	99
4.1. Зонна структура кристалів PbI ₂	99
4.2. Оптичні властивості дийодиду свинцю	102
4.3. Фотопровідність PbI ₂	105
4.4. Електрофізичні властивості дийодиду свинцю	107
4.5. Анізотропія електропровідності монокристалів PbI ₂	112
4.6. Визначення об'ємної і поверхневої провідності структур на	
основі PbI ₂	116
4.7. Температурна залежність електропровідності монокристалів PbI	2118
4.8. Електронно-діркова складова електропровідності	122
4.9. Вплив механічної обробки на властивості монокристалів PbI2	129
4.10. Застосування монокристалів PbI ₂	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	136
ДОДАТКИ	147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ТЕРМІНІВ І СКОРОЧЕНЬ

PbI₂ – дийодид свинцю;

Zr – цирконій;

σ-електропровідність;

σ_Σ – загальна електропровідність;

ЕДСП – електронно-діркова складова провідності;

ПК – поляризаційна комірка;

 σ_p° – діркова провідність;

 σ_e° – електронна провідність;

Е_а – енергія активації;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

3П – зонна плавка

ПЕРЕДМОВА

Плюмбум (II) йодид належить до шаруватих кристалів класу напівпровідників з сильно вираженою анізотропією властивостей, що досліджується останнім часом дедалі інтенсивніше. Науковий інтерес до PbI₂ обумовлений специфікою його властивостей: достатньо низька температура плавлення, відсутність поліморфних переходів, хімічна стабільність, високий електроопір, велика ширина забороненої зони ($\Delta E_{g}=2,5$ eB). Значні міжшарові відстані у даних кристалах забезпечують стійкість до утворення дефектів при опроміненні великими дозами іонізуючого випромінювання. Такі особливості переумови створюють практичного застосування монокристалів PbI₂ в області новітньої твердотільної електроніки. Зокрема, плюмбум (II) йодид придатний до виготовлення чутливих елементів для пристроїв детектування електромагнітного випромінювання, нелінійної оптики, рентгенівської томографії тощо.

Сучасні дослідження монокристалів PbI2 спрямовані на удосконалення технології їх одержання, очищення, легування задля забезпечення прогнозованих властивостей. Вибором способу і методики одержання, введенням легуючих домішок, а також керуванням технологічним процесом можна змінювати умови вирощування й, відповідно, – габітус, розміри та властивості монокристалів в доволі широких межах, тобто створювати модифікації. Однак, попри значні досягнення, здобуті науковцями різних якості і модифікування країн з питань підвищення властивостей монокристалів PbI₂, механізми керування цими процесами ще наразі недостатньо досліджені. Саме цій проблематиці присвячена дана наукова праця.

У монографії інтегровано взаємопов'язані результати досліджень технологічних умов одержання, структури та фізичних властивостей монокристалів PbI₂. Оглядом власних напрацювань і того, що зроблено іншими дослідниками в даній області досліджень, автори хотіли б привернути увагу науковців до проблем одержання якісних бездефектних

монокристалів, й не лише PbI₂, з наперед заданими властивостями для ефективного застосування в різних сферах людської діяльності, що буде визначати подальший прогрес напівпровідникового матеріалознавства в Україні.

У передмові даної роботи обгрунтовано актуальність теми дослідження. У першому розділі проведено аналіз технологій одержання монокристалів PbI₂, включаючи всі відомі способи і методи, а також особливості підвищення ступеня чистоти матеріалу.

У другому розділі представлено методичні аспекти досліджень структури, морфології та фізичних властивостей PbI₂ з використанням традиційних та новітніх підходів із застосуванням сучасних методик експериментів. Третій розділ висвітлює результати досліджень кристалічної структури дийодиду свинцю залежно від способу одержання і легування, дефектності та морфологічних особливостей.

Четвертий розділ присвячений результатам дослідження властивостей монокристалів PbI₂. Зокрема, тут представлено аналіз зонної структури плюмбум (II) йодиду, оптичних й електрофізичних властивостей, фотопровідності залежно від способу і технологічних особливостей одержання.

Видання передбачене для студентів й викладачів закладів вищої світи, аспірантів, науковців та фахівців в області напівпровідникового матеріалознавства.

1. Технології одержання монокристалів PbI₂

1.1. Основні принципи вирощування монокристалів PbI₂

При розробці технології одержання монокристалів дийодиду плюмбуму враховують наступні ключові аспекти:

- умови, при яких забезпечується надійне одержання оптично однорідних монокристалів з заданою кристалографічною орієнтацією, необхідними розмірами і геометричною формою;

- вплив умов вирощування на виникнення дефектів в монокристалах;

- технологічні умови введення легуючих домішок, залежність їх концентрації і розподілу в об'ємі монокристала від умов вирощування;

- вплив концентрації домішок на виникнення в монокристалах структурних недосконалостей, а також вплив структурних дефектів на характер розподілу домішок.

Комплекс структурно-чутливих властивостей монокристалів PbI₂ закладається впродовж усього циклу їх одержання. Саме в технології їх вирощування необхідно враховувати низку факторів, що визначають кінцевий стан кристалу: чистоту вихідних компонентів; режими синтезу і вирощування; степінь очистки в процесі росту; температурний градієнт на границі кристал-розплав; стабілізацію, контроль і точне регулювання температури; швидкість опускання ампули та ін.

Для синтезу і вирощування високочистих монокристалів PbI₂ необхідно використовувати максимально чисті вихідні компоненти, а також виконувати операції очищення від домішок синтезованої сировини і впроцесі вирощування монокристалів.

Контейнерами для синтезу та вирощування монокристалів найчастіше служать кварцові ампули, які обов'язково очищають за спеціальною методикою, вакуумують до залишкового тиску порядку 10⁻² ... 10⁻³ Па і герметизували на киснево-газовому пальнику. Технологічні параметри синтезу і вирощування монокристалів PbI₂ вибираються такими, щоб

максимально забезпечити високу чистоту, досконалість структури та задовільні фізико-хімічні властивості.

Залежно від того, яке середовище є "материнською" фазою, розрізняють наступні методи одержання монокристалів PbI₂: з розчину, парової фази, розплаву. Кожен із цих способів має свої характерні технологічні особливості, які забезпечують одержання різних за формою, морфологією і розміром монокристалів.

Для вирощування монокристалів PbI₂, як правило, використовують два види шихти плюмбум йодиду (II): солей PbI₂, отриманих з водних розчинів і з додатковою комплексною очисткою, та методом прямого синтезу з вихідних компонентів свинцю і йоду.

Сукупність технологічних процесів одержання монокристалів PbI₂ представлена на рис. 1.1.



Рисунок 1.1 – Блок-схема послідовності процесів при одержанні монокристалів PbI₂

Щоб відбулася кристалізація дийодиду свинцю необхідно створити значне пересичення чи переохолодження. Водночас, при одержанні досконалих монокристалів задовільної форми і розмірів потрібно забезпечити якомога менші пересичення і переохолодження. Ці взаємно протилежні вимоги спонукають відділяти процес утворення зародків від процесу росту кристала.

Процеси вирощування монокристалів повинні здійснюватися при контрольованих умовах: точне регулювання температури і її розподіл, стабільність тиску газоподібних компонентів процесу, постійність швидкості механічних переміщень тощо. Одержання монокристалів PbI₂ – це поєднання фізико-хімічних процесів кристалізації і технологічних умов.

1.2. Вихідні матеріали

У якості вихідних матеріалів для одержання монокристалів дийодиду свинцю (PbI₂) використовують прості речовини: свинець з вмістом основного компоненту 99,9 … 99,9999 % та йод кваліфікації осч. Оптимальні технологічні умови і задовільна якість одержуваних монокристалів забезпечується у випадку використання Pb з вмістом основного компонента 99,9999 %, що відповідає марці С0000, та йоду – 99,99998 % кваліфікації ОСЧ-17-5.

1.2.1. Особливості очистки вихідних компонентів

Процесам синтезу і вирощування монокристалів PbI_2 передують операції очищення вихідних компонентів. Адже наявність «забруднюючих» домішок у вихідних речовинах впливає на технологічний режим одержання монокристалів і суттєво змінюває їх властивості. Згідно даних роботи [1],в комерційно доступних порошках PbI_2 з номінальною чистотою 99,0%, 99,999% (Aldrich) і 99,9999% (Strem) основними домішками є такі хімічні елементи: Br, Co, Na, K, W, Au, Ag, Mn. Як показують дані нейтронно-

активаційного аналізу [1], вміст цих домішок різний залежно від марки (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Impurities	Concentration (ppm)		
	99.0%	99,999%	99.9999%
Br	15.41 ± 0.03	4.10 ± 0.40	2.05 ± 0.01
Co	0.29 ± 0.007	0.02 ± 0.001	0.03 ± 0.003
Na	7.58 ± 0.25	4.18 ± 0.13	3.52 ± 0.11
K	4038.00 ± 65.00	2454.00 ± 39.26	980.00 ± 15.68
W	1.05 ± 0.10	0.19 ± 0.01	0.01 ± 0.0015
Au	0.40 ± 0.04	0.06 ± 0.006	0.008 ± 0.0001
Ag	4.02 ± 0.04	7.10 ± 0.70	1.28 ± 0.10
Mn	1.20 ± 0.01	0.54 ± 0.05	0.06 ± 0.009

Концентрації домішок у порошках дийодиду плюмбуму за нейтронноактиваційним аналізом [1]

Розглянемо детальніше можливі способи очищення вихідних компонентів: плюмбуму і йоду. Простіше за все виконати очищення йоду шляхом випаровування йодистого калію з наступною конденсацією, або ж використовувати його високочисту кваліфікацію ОСЧ-17-5.

Складнішим є процес очищення плюмбуму. Перелік наявних у ньому домішкових елементів і їх вміст залежить від способу очищення. Так, рафінований свинець марок C3, C2, C1 і C0 містить Ві, Mg, Ca, Na, Zn, As, Cu, Sb, Sn, Ag в кількостях 10^{-3} ... 10^{-4} % [2]. До основних домішок, що входять до складу свинцю стандартних марок C00, C000, C0000, очищених шляхом багаторазового повторення пірометалургійного процесу та методом амальгамно блокуючого електролізу, належать елементи Al, Cu, Cd, In, Hg, Na, Ni [3]. Допустимий вміст кожної з цих домішок становить від 10^{-7} до 10^{-4} %. Тому в якості вихідного матеріалу для одержання дийодиду свинцю доцільно використовувати свинець кваліфікації не нижче C000. Важливою задачею було проведення додаткової очистки вихідного Pb.

Аналіз літературних даних [4-7] показує, що для зниження вмісту домішок в металах єдиного задовільного методу очистки немає. Ефективним підходом для проведення глибокої очистки Рb є дистиляція та використання кристалізаційних методів, наприклад, шляхом зонної плавки (зонної перекристалізації) [4, 6-7].

Кристалізаційні методи очищення базуються на відмінності вмісту домішок у рідкій і твердій фазах, що перебувають у рівновазі при даній температурі. Наслідком цієї властивості є відтискування домішки до кінця зливка або її захоплення в початкових частинах зливка в ході кристалізації, тобто очищення речовини в обох випадках.

Ідея методу зонної плавки (ЗП) полягає в тому, що домішки в розплаві мають розчинність, відмінну від розчинності в твердому стані. Розподіл домішок характеризується коефіцієнтом розподілу

$$K = \frac{C_s}{C_L},$$

де C_S – концентрація домішки в твердій фазі; C_L – концентрація домішки в рідкій фазі

Метод ЗП характеризується тим, ЩО В часу кожен момент розплавленою є деяка невелика частина зразка. Така розплавлена зона переміщується по зразку, що приводить до перерозподілу домішок. Якщо домішка краще розчиняється у рідкій фазі, то вона поступово накопичується в розплавленій зоні, рухаючись разом із нею. В результаті домішка скупчується в кінці вихідного зразка. Такий процес властивий домішкам з коефіцієнтом розподілу K < 1. Ті домішки, для яких K > 1, навпаки, Якщо концентруються на початку зливка. здійснити багаторазове проходження розплавленої зони, то домішки з K < 1 зберуться в кінці зливка. Для домішок з K > 1 цей спосіб мало ефективний. Схема пристрою для зонної плавки в човнику приведена на рисунку 1.2.

Довжина розплавленої зони становить декілька сантиметрів. Швидкість руху становить, як правило, від декількох міліметрів до декількох сантиметрів за годину.

Для підвищення ефективності кристалізаційної очистки збільшують число проходів зони або число зон. Оптимальне число перекристалізації для Рb становить не менше 50. Вихід чистого плюмбуму становить 25-30 % від загальної довжини зливка.

Втім, такий спосіб має недолік, пов'язаний з тим, що домішоки з коефіцієнтом розподілу близьким до одиниці або більше одиниці, погано видаляються зонною плавкою. Такими елементами для плюмбуму є Sn, Sb, Bi, Hg, Na, Cu. Низька ефективність зонної очистки свинцю може бути обумовлена дендритоутворенням і захопленням розчину. При високих швидкостях кристалізації фронт кристалізації перетворюється із плоского в комірчасто-дендритний, що призводить до захоплення розплаву. Тому при зонній плавці одержують свинець чистотою лише до 99, 999 % Pb.



Рисунок 1.2 – Схема пристрою для зонної плавки (горизонтальний варіант):

- 1 нагрівники; 2 розплавлені зони; 3 очищений матеріал;
- 4 високочистий матеріал; 5 матеріал з підвищеним вмістом домішок;
- 6 графітовий човник

Зауважимо, що присутні в плюмбумі домішки, зазвичай є чотирьох видів: механічні забруднення, домішки розчинних металів, домішки органічних речовин і гази. Різні види домішок обумовюють використання не якогось окремого, а комплексних методів для здійснення високоефективної очистки свинцю. Зрозуміло, що спочатку бажано видаляти ті домішки, які погано видаляються зонною плавкою, тобто мають коефіцієнт розподілу *К* близький до одиниці (домішки Sn, Sb, Bi, Hg, Na). А метод зонної перекристалізації доцільно застосовувати для кінцевої стадії очистки Pb. З'ясовано, що глибоку очистку свинцю від домішок варто виконувати тільки з використання комбінованих підходів.

Як показують дані [8], найкраща очистка свинцю досягається у три стадії: переплавка у вакуумі при температурі Т_{пл}+100 °С (дозволяє позбутися летких домішок, закисних і окисних з'єднань Pb); фільтрація через капіляри різних діаметрів в динамічному вакуумі; зонна плавка в кварцевій ампулі. Тому для одержання високочистого плюмбуму було вибрано комплексний фізико-хімічний метод термічної дистиляції у вакуумі [8], який включає усі три вище перераховані операції. Цей спосіб полягає у використанні склографітового порошку, який проявляє адсорбційні властивості до розплаву свинцю. Процес включає фільтрацію розплаву свинцю через кварцові волокна з прошарком дрібного склографіту високої чистоти. Потім виконують 3-5 кратну дистиляцію розплавленого свинцю через капіляри різних діаметрів. Розплавлений свинець, витікаючи, створює V склографітовому стаканчику свинцевий зливок – стовпчик без контакту зі стінками, нижня частина якого для синтезу не використовується. Загалом вихід очищеного таким способом матеріалу становить до 70 %.

В процесі дистиляції відбувається інтенсивне випаровування летких домішок, особливо в умовах вакууму не нижче 10^{-3} Па. При фільтрації розплаву свинцю понижується вміст багатьох домішкових металів з низькою розчинністю на рівні 10^{-5} ... 10^{-7} мол.% (метали групи Fe, більшість тугоплавких металів V, Ti, W, Nb, Re, Zr, Hf). Така операція особливо ефективна для очистки плюмбуму від кисневих домішок та їх аніонних комплексів. Високі обмінні характеристики окисленого вугілля дозволяють відбирати з його допомогою мікро кількості окремих катіонів домішкових елементів (10 г окисленого вугілля на 2 кг вихідного свинцю). Пропонованим

методом вдалося очистити свинець від летких з'єднань до рівня 10⁻⁷ ат. %, від важких металів до рівня 10⁻⁶ ат. %.

Використання апарату для рафінування дистиляцією у вакуумі (залишковий тиск 10⁻³Па), запропонованого в роботі [8], дозволило здійснити комплексну очистку свинцю в одному процесі: плавку у вакуумі, фільтрацію, адсорбцію і поглинання домішок на границях склографітових і вугільних частинок. Результати хіміко-спектрального аналізу показуть, що після кожної стадії очистки Pb кількість домішок у середньому зменшується на порядок. Після виконання 3-4 фільтрацій вміст домішок у плюмбумі знаходиться поза межами чутливості аналізу незалежно від рівня чистоти вихідного матеріалу.

Контроль чистоти вихідних матеріалів необхідно виконувати з використанням аналітичних чи інструментальних методів дослідження, таких як спектральний аналіз, атомний абсорбційний аналіз, полярографічний аналіз та інші.

1.3. Одержання шихти PbI₂

1.3.1. Синтез PbI2 з водної фази

Ключовим аспектом для отримання високоякісних монокристалів є синтез високо чистого вихідного матеріалу (полікристалічного). Йодид свинцю (II) синтезують з нітрату свинцю Pb(NO₃)₂ або ацетату свинцю Pb(CH₃COO)₂ та йодиду калію KI, взятих у молярному співвідношенні 1:2 [9].

Під час змішування водних розчинів компонентів при кімнатній температурі отримується жовтий осад йодиду плюмбуму (II) у вигляді дрібно кристалічного порошку. Рівняння хімічної реакції розчинів КІ з Pb(NO₃)₂ має вигляд:

$2KI + Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2KNO_3 + PbI_2\downarrow$.

Далі синтезований осад системно очищають. Спочатку здійснюють низькотемпературне очищення, тричі промиваючи деіонізованою водою до повного видалення концентрації нітрату калію, і висушують [10]. Цей спосіб зручний, адже розчинність йодиду свинцю у воді дуже низька.

Після цього здійснюють комплексну фізико-хімічну очистку йодиду плюмбуму (II) від забруднюючих домішок. На першому етапі очищення виконували вакуумну фільтрацію водного розчину солі з наступним чотириразовим осадженням і перекристалізацією. У результаті такої операції відбувається видалення механічних забруднень та інших розчинних солей.

Другий етап включав обезводнення солі та видалення органічних домішок. Він складався з вакуумного осушування та гарячої фільтрації розплаву через кварцову вату у двосекційній кварцовій ампулі з метою видалення домішкових металів. На третьому етапі виконували вакуумну сублімацію і десублімацію. Після проведення комплексного очищення шихту використовують для вирощування високочистих монокристалів PbI₂.

1.3.2. Прямий синтез PbI₂ в закритій системі

Прямий синтез – це метод отримання неорганічних сполук у результаті хімічних реакцій між вихідними речовинами (окремими компонентами). Часто такий процес проводять у герметичних контейнерах у середовищі вакууму або інертних газів (для унеможливлення протікання супутніх хімічних реакцій як от окислення, розклад і т.д.) при певних встановлених температурних режимах.

Закрита система процесу синтезу плюмбум дийодиду реалізується у вакуумованій і запаяній кварцовій ампулі діаметром 3 ... 4,5 см та довжиною 20 ... 40 см. Операцію здійснюють з високочистих вихідних компонентів свинцю (С0000) і йоду (осч) [11, 12]. Кількість елементів, використовуваних для синтезу, відповідала стехіометричному складу. Розраховані кількості речовин зважували з точністю ±0,0001 г на терезах ВЛР-200 і завантажували у кварцову ампулу. Йод в ампулі знаходився в кварцовому капілярі. Процес здійснювали **ïï** відкачування ампули при постійному прогріванні (120 ... 130 °C) з метою видалення вологи і летких речовин. Вакуумували ампулу до залишкового тиску 10⁻³ Па і герметизували її на киснево-газовому пальнику.

Процес проводять в умовах двохтемпературного синтезу [12]. Після відкриття капіляру з йодом за допомогою струшування, ампулу уміщували у горизонтальну двозонну піч опору з незалежним регулюванням температури у кожній із зон (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 – Принципова схема печі синтезу PbI₂ та температурна крива [12]

Зону з наважкою свинцю нагрівали до температури > 600 °C (високотемпературна зона), а зону йоду витримували за температури 50 ... 250 °C (низькотемпературна зона).

Кількість вихідних компонентів можна варіювати в межах 0,05...0,5 кг. При такій масі речовин в ампулі може бути значний тиск парів йоду, тому потрібно контролювати температуру обох кінців ампули. Температура в зонах печі контролювалась хромель-алюмелевою термопарою і регулювалася за допомогою високоточного регулятора температури ВРТ-3М з точністю $\pm 0,5$ °C згідно схеми рис. 1.4 (дані праці [13]).

Синтез PbI₂ полягав у взаємодії парів леткого компонента (I₂) з розплавом нелеткого компонента (Pb). Температуру встановлювали таку, щоб тиск парів йоду в об'ємі ампули був дещо вищим від рівноважного тиску

над розплавом (р $\approx 2 \times 10^4$ Па). Тиск насиченої пари леткого компонента (йоду) регулювався зміною температури холоднішого кінця ампули. У процесі синтезу відбувалася реакція Pb + I₂ = PbI₂ для усієї маси компонентів. Тривалість процесу синтезу PbI₂ становила 1...3 години.



Рисунок 1.4 – Блок-схема регулювання температури у печі [13]

В процесі двохтемпературного синтезу PbI₂ відбуваються хімічні реакції гетерогенного характеру, які складаються з наступних послідовних операцій:

розплав нелеткого компонента Pb і нагрівання його до температури > 600 °C;

2) нагрів леткого компонента I_2 до температури (50 ... 250 °C), яка забезпечує створення в об'ємі ампули тиску його парів, дещо вищого від рівноважного тиску над розплавом;

3) витримка розплаву протягом часу, необхідного для поглинання стехіометричної кількості І₂;

4) охолодження розплаву і кристалізація синтезованого PbI₂.

Дифузія молекул з'єднання PbI₂ і його компонентів в розплаві є найбільш повільною стадією, з яких складається процес синтезу.

Синтезований плюмбум дийодид гомогенізували при 430 °С впродовж 24 ... 48 год задля отримання однорідності матеріалу [11]. Після завершення синтезу ампулу виймали з печі, охолоджували, відкривали і швидко перевантажували одержаний дийодид свинцю в ростову ампулу.

У випадку використання вихідних компонентів низького ступеня чистоти (нижче C000) синтезований плюмбум (II) йодид додатково очищають зонним плавленням при 420 °C (рис. 1.5) [14].



Рисунок 1.5 – Зливок плюмбум (II) йодиду, отриманий після зонної плавки (довжина близько 30 см) [14]

Однак, при цьому не завжди вдається максимально зменшити вміст домішок. До того ж частина очищеного матеріалу PbI₂ для подальшого вирощування монокристалів становить близько 2/3 від об'єму зливка. Тривалість усього процесу одержання шихти PbI₂ може становити до 20 і більше діб.

1.4. Одержання монокристалів PbI2 з розчинів

Основою одержання кристалів з розчинів є регулювання розчинності. Кристалізацію дийодиду плюмбуму з розчинів можна здійснювати за рахунок зміни температури розчину. Кристали PbI₂ отримують з розчинів у процесі осадження шляхом зниження температури розчинника. Такий спосіб визначається переважно вибором розчинника і регулюванням розчинності речовини. Форма кристалів також залежить від вибору розчинника; найліпшим є той, у якому розчинність знаходиться в межах 10-60 %.

Як вихідний матеріал варто використовувати високочистий дрібнокристалічний порошок (не нижче кваліфікації 99,999 % PbI₂), який розчиняють в деонізованій воді за температури 100°C до досягнення границі

розчинності 4,2 г/л. Потім розчин повільно охолоджують до температури 0°С. Зважаючи на те, що розчинність PbI₂ у воді при охолодженні розчину від 100°С до 0°С зменшується в 10 разів, відбувається швидке осадження дрібних кристаликів PbI₂. Кристалізація відбувається під час охолодження нижче точки насичення.

Дослідження показують гексагональну структуру отриманих кристалів PbI₂ [12, 15] рис. 1.6. Після випаровування надлишку води на підложках утворюються не окремі кристали, а їх сукупність у вигляді скупчень або шарів PbI₂, зазвичай товщиною 30 ... 170 мкм. У якості підложок для нарощування шарів були випробувані неметалеві (кераміка, скло, оксидований кремній), а також металеві підкладки (алюміній і паладій). Як показують результати, надійне зчеплення шарів PbI₂ відбувалося на неметалічних підложках. Отримані вказаним способом кристалічні з'єднання можуть досліджуватися щодо застосування в якості ядерних детекторів.



Рисунок 1.6 – Зовнішній вигляд монокристалів PbI₂, вирощених з розчину [15]

Кристали PbI₂, отримані таким способом, являють собою невеликі пластинки гексагональної форми з розмірами від кількох мікрометрів до декількох десятків мікрометрів, товщоною до 10 мкм.

1.5. Вирощування монокристалів PbI2 з паро-газової фази

Вважається, що найдосконаліші монокристали PbI₂ одержують з парогазової фази. Такий спосіб дає змогу одержати кристали достатніх розмірів, які не потребують додаткової механічної і хімічної обробки поверхні. Плюмбум дийодид можна кристалізувати з власної пари, або хімічним паротранспортним способом з окремих компонентів Pb i I₂.

1.5.1. Кристалізація PbI2 з парової фази

Спосіб кристалізації з власної пари зручний для PbI₂, оскільки він легко сублімується, не переходячи в рідку фазу. Цей процес відзначається легкістю та інтенсивністю виникнення великої кількості зародків твердої фази PbI₂, ростом яких потрібно управляти за допомогою регулювання технологічних умов з метою одержання окремих монокристалів. Процес кристалізації представляє перетворення, в результаті якого відбувається перехід атомів чи молекул із стану з практично невпорядкованою конфігурацією в стан з чіткою впорядкованістю.

Суть методу полягає в наступному. Ростову ампулу розміщують в печі резистивного типу з градієнтним нагрівом, у якій є дві температурні області: в одній температура рівна або вище температури сублімації, в іншій – значно нижче; у першій речовина возгоняється, у другій – росте на стінках ампули або на затравці.

Найліпші умови росту монокристалів реалізовуються тоді, коли кінець ампули виготовлений у вигляді конуса або з вплавленим стержнем (горизонтальний чи вертикальний варіант). Загострений кінець ампули або впаяний стержень з полірованим торцем сприяють росту лише одного із виниклих зародків кристалізації. Інші кристалічні зерна виклинюються, а на торці виростають "вільні" монокристали товщиною 0,1 ... 0,4 мм і площею до 2 см² [16].

Найбільш гнучке управління технологією одержання монокристалів з пари здійснюється при горизонтальному варіанті вирощування.

Горизонтальне розташування печі дає більший вихід і кращі за морфологією кристали.

Приклади температурних профілів і довжин зон кристалізації в горизонтальному розташуванні печі для випадків сублімації та випаровування представлений на рисунку 1.7 (дані праці [17]). Довжина зони кристалізації залежить від температури джерела та температурного профілю.

Найбільші за розміром кристали отримані в зоні кристалізації, де наявний максимальний градієнт температури. Монокристали росли перпендикулярно до стінки ампули. При вирощуванні сублімацією одержується менший вихід монокристалів дийодиду плюмбуму порівняно з вирощуванням шляхом випаровування, при якому результат є швидшим і з більшою ефективністю.



Рисунок 1.7 – Температурні профілі та зона кристалізації PbI₂ для печі з горизонтальним розташуванням [17]

Якщо вирощування монокристалів PbI₂ з парової фази виконувати з неочищеної вихідної сировини, то в ампулі у кінці зони джерела скупчується забруднений домішками залишок (рис. 1.8).



Рисунок 1.8 – Результат кристалізації PbI₂ з парової фази у випадку використання неочищеного вихідного матеріалу [17]

Як показують результати досліджень роботи [17], для того, щоб отримати монокристали PbI₂ високого ступеня чистоти з неочищених вихідних компонентів, необхідно виконувати багаторазові операції зонного рафінування, сублімації чи випаровування (у вакуумі чи в середовищі інертних газів) як синтезованого матеріалу, так і в процесі вирощування. Такий шлях є досить тривалим у часі і низько продуктивним. Особливо довготривалою операцією є зонне рафінування, що виконується зі швидкістю близько 3 см/год по довжині зливка, часто з не менш як 100-разовою повторюваністю. При цьому загальна тривалість процесу одержання кристалів PbI₂ становить у середньому 10 ... 25 днів.

Значних результатів у напрямку одержання високочистих структурнооднорідних монокристалів PbI₂ з паро-газової фази досягли вітчизняні науковці Калуш О.З., Рибак В.М., Рибак О.В., Логуш О.І., Гасьмаєв В.К. [18-26]. Особливості запропонованого ними підходу заключаються у тому, що синтез і вирощування монокристалів дийодиду плюмбуму здійснювали з попередньо очищеної від домішок сировини. Це дозволило максимально скоротити тривалість усього технологічного процесу й експериментальним шляхом встановити оптимальний технологічний режим одержання монокристалів PbI₂ з власної пари.

Згідно [19] процес вирощування проводять у двозонній електричній печі із заданим градієнтом температур. В очищену кварцову ампулу діаметром 0,03 … 0,04 м і довжиною 0,2 … 0,4 м поміщали попередньо синтезовані з високочистих компонентів (Pb C0000, I₂ осч.) полікристали PbI₂ масою 3 … 15 грамів. Ампулу відкачували до залишкового тиску 10⁻³ Па. При цьому особливу увагу приділяли видаленню в процесі відкачування парів води, для чого вакуумування проводили з виморожуванням летких компонентів рідким азотом.

Ампулу з шихтою PbI₂ встановлюють на температурний режим: зону джерела (PbI₂) витримують за температури 480 ... 530°С, інший кінець ампули (зона кристалізації) витримують за температури 360 ... 390 °С [19].

Контроль температури в зонах печі здійснювали хромель-алюмелевою термопарою. Регулювання і стабілізацію температури забезпечували з допомогою високоточного регулятора температури ВРТ-3М з точністю ± 0,5 °C. Після вирощування ампулу охолоджували у режимі виключеної печі зі швидкістю 4 °C/хв, виймали з печі і здійснювали швидку конденсацію залишкових парів компонентів та газоподібного PbI₂ в гарячій частині ампули.

Важливими факторами при одержанні кристалів з парової фази є величина потоку речовини, величина тиску парів над поверхнею зростаючого кристалу і швидкість його росту [19]. Аналізуючи процес кристалізації PbI_2 з парової фази, потрібно підкреслити, що ріст монокристалів можливий у певному діапазоні температур. Причому при кожній температурі швидкість росту можна змінювати шляхом зміни градієнта температур (ΔT) і механізмом переносу речовини [19]. Тому вважається, що процес одержання монокристалів PbI_2 з парової фази характеризується достатньо широким діапазоном технологічних умов.

Важливим технологічним фактором щодо забезпечення якості кристалів є швидкість масоперенесення, оптимальне значення якої знаходиться у межах 4·10⁻⁵ ... 1·10⁻⁴ моль/(м²·с). Зменшення швидкості

перенесення маси речовини сприяє підвищенню структурної досконалості монокристалів PbI₂ [19, 26].

Кристалізація PbI_2 з парів має ряд характерних переваг порівняно з іншими методами. По-перше, зростання може йти при низьких температурах, що забезпечує низький вміст дефектів (малою щільністю дислокацій, зниженою концентрацією вакансій). По-друге, вплив тигля (ампули) на процес отримання мокристалів майже відсутній. По-третє, для росту з пари потрібна проста апаратура, яка забезпечує лише підтримання необхідних температурних умов, і відпадає необхідність механічного руху. По-четверте, під час вирощування кристалів з допомогою необхідної апаратури легко регулювати стехіометричний склад з'єднання. І насамкінець, під час вирощування з парів отримують монокристали, які вирізняються правильним огранюванням і досконалими поверхнями граней.

Однак, кристалізації PbI_2 з парів властиві і деякі обмеження. Зокрема, цим шляхом вирощують відносно невеликі за розміром кристали. Ідеальні умови можна забезпечити в тому випадку, коли завдяки керуванню зародженням в системі вдається створити єдиний кристалічний зародок. Такий центр кристалізації міг би тоді розвиватися, не зустрічаючи конкуренції зі сторони інших зародків, досягаючи великих розмірів, лімітованих лише швидкістю росту і об'ємом контейнера. Такі умови можна реалізувати при деякому переохолодженні, причому воно має бути достатньо низьким, щоб зародження відбулося лише на активних участках, і в той же час достатньо високим, щоб забезпечити ріст з потрібною швидкістю. Тобто управління процесом щодо цього аспекту досить вузькообмежене і до того ж має бути вчасно і точно керованим.

Даних про критичні пересичення чи переохолодження при кристалізації $PbI_2 \epsilon$ не багато. Результати праць [20, 27] вказують на те, що метастабільні області тут вузькі, і, отже, управління зародженням при рості PbI_2 з пари ϵ складною задачею. Для вирощування крупних монокристалів PbI_2 з пари потрібно дотримуватися трьох правил:

1. Необхідно використовувати докритичні переохолодження з метою забезпечення селективного зародження на невеликому числі активних місць на стінках ампули. Для локалізації зародження і росту єдиного крупного монокристала бажано вести кристалізацію у загостреному кінці ампули.

2. Швидкість протягування ампули повинна бути узгоджена з лінійною швидкістю росту в напрямку осі росту. Завдяки цьому фронт критичного переохолодження співпадає з фронтом кристалізації. Тому дорощування відбувається на ростовій поверхні кристала, а не на стінках ампули.

3. Для забезпечення конвективного переносу маси речовини потрібно використовувати ампули великого діаметра у вигляді циліндра з конусним дном.

Теоретичними й експериментальними дослідженнями було встановлено оптимальні термодинамічні умови вирощування монокристалів PbI_2 з парової фази. При цьому було враховано те, що основним компонентом парової фази ϵ PbI_2 . Однак, за температурних умов у системі спостерігається, хоч і незначна, дисоціація PbI_2 і під час кристалізації можливе порушення стехіометрії. Враховуючи це, у системі необхідно створити додатковий (надстехіометричний) тиск парів йоду, не нижчий за тиск дисоціації (10³ Па).

За умови використання високочистої сировини найбільш прийнятними для вирощування з парової фази монокристалів PbI₂ є такі технологічні умови: температура зони джерела 480 ... 530 °C, зони кристалізації 360 ... 390 °C, тиск надстехіометричного йоду 4 ... 10 кПа, тривалість процесу росту 2 ... 4 год [18, 20, 23-24]. Швидкості перенесення маси речовини становлять в межах від 4 × 10⁻⁵ до 1 × 10⁻⁴ моль/(м²с).

З вище викладеного робимо висновок, що високочисті оптично однорідні і з найкращою стехіометрією монокристали PbI₂ одержують паротранспортним способом лише за умови проведення операцій очищення від домішок як вихідних компонентів, так і очищення в процесах синтезу і вирощування.

1.5.2. Метод хімічного паротранспорту

Для вирощування монокристалів PbI₂ цим способом використовували елементи високої чистоти, свинець (Pb, 99,99%) та йод (I, 99,99%), взяті у молярному відношенні Pb:I як 1:2. Елементи поміщали в кварцову ампулу і герметизували в умовах високого вакууму (2×10^{-5} Torr). Щоб отримати оптимальний градієнт дифузії та відповідну температуру для росту кристалів, для двох кінців кварцової трубки було встановлено температури 750 і 650 °С, відповідно, з градієнтом температури близько 3 °С/см. У такому режимі ампулу з матеріалом витримували протягом 500 годин, після чого температуру повільно охолоджували [28].

Механізм росту з пари з участю хімічних реакцій значно складніший, ніж у випадку росту кристала конденсацією з пари. Вирощування монокристалів PbI₂ за методом паротранспортних реакцій пов'язане з багатьма процесами: дифузією в газовій фазі і на поверхні, хімічною реакцією і кристалізацією.

Під час цього вирощування йод відігравав роль самотранспортного агента, виносячи атоми свинцю з високотемпературної зони та здійснюючи стабільне зв'язування в зоні низьких температур. Якість вирощених монокристалів PbI₂ підтверджували за допомою рентгенофазового аналізу та PEM [28].

1.6. Вирощування монокристалів PbI2 з розплаву

1.6.1. Технологічні умови кристалізації PbI2 з розплаву

Для отримання масивних монокристалів PbI₂ застосовують розплавні методи: Бріджмена, Бріджмена-Стокбаргера, метод рухомої (пересувної) розплавленої зони [29-38], які принципово подібні і відносяться до узагальненого способу спрямованої кристалізації [39-41]. У методах спрямованої кристалізації шихту розплавляють повністю, а потім створюють умови, щоб розплав поступово кристалізувався починаючи з одного кінця. Використання методу багатопрохідної зонної плавки дозволяє поєднувати

процес очищення матеріалу з вирощуванням монокристалів [42]. У якості шихти використовують синтезований полікристалічний PbI₂, а також готовий порошок PbI₂ торгової марки, який піддають багаторазовому очищенню.

Обов'язковою умовою кристалізації речовини з розплаву є створення переохолодження на фронті кристалізації [40]. Для цього у ростовій установці (найчастіше це трубчаста піч опору) реалізовується теплове поле з градієнтом температури, через яке з постійною швидкістю (не перевищує швидкість кристалізації) переміщується тигель з розплавом. Кристалізація також можлива й при охолодженні нерухомого тигля з розплавом у тепловому полі з температурним градієнтом (одержуваним шляхом нерівномірного намотування печі) при програмному зниженні потужності печі.

Для монокристалів PbI_2 здебільшого одержання застосовують вертикальний варіант спрямованої кристалізації. В якості тиглів використовують кварцові ампули, зростання кристала відбувається в контакті зі стінками ампули. Зародження і ріст монокристала з розплаву починається з одного кінця ампули, поступово продовжуючись вздовж усього об'єму розплаву. При такому способі кристалізації отримується монокристалічний зливок.

Один з найбільш поширених варіантів полягає в повільному опусканні тигля з розплавленим матеріалом PbI_2 в полі температурного градієнта, реалізованого в ростовій печі, з високотемпературної області (на 30-50 °C вище від температури плавлення) в область нижчих температур (на 30-50 °C нижче від температури кристалізації).

Одержання монокристалів необхідно проводити в таких технологічних умовах, котрі б забезпечували утворення лише одного зародка, з якого при повільному зростанні формується монокристал. Найчастіше цього досягають шляхом використання ростових ампул спеціальних форм (кінчик у вигляді конуса або кульки з наступним звуженням).

Кристалізація з розплаву розпочинається з утворення кількох кристаликів на дні тигля. Монокристал виростає з того зародка, у якого напрямок росту збігається з напрямком переміщення тигля. При цьому зростання інших кристаликів пригнічується.

Загалом, процес кристалізації PbI₂ з розплаву охоплює дві основні стадії [39]:

а) зародження центрів кристалічної фази (процес зародкоутворення);

б) зростання кристала в результаті приєднання атомів речовини з розплаву.

При цьому для одержання задовільної якості монокристалів необхідно враховувати наступні аспекти:

- наявність домішок у вихідному матеріалі і їх вплив на процес вирощування;

- форма границі розділу твердої і рідкої фаз (фронту кристалізації);

- дефекти, що утворюються в процесі росту монокристалу.

Отже, поряд із забезпеченням високого ступеня чистоти вихідної сировини, умови зростання монокристала мають бути спрямованими на мінімізацію дефектності структури. Насамперед, необхідно уникати появи в кристалі різного роду напружень, які обумовлюватимуть спотворення структури кристалу, зокрема, утворення лінійних дефектів і дефектів упаковки.

Якщо існують радіальні перепади температур у процесах росту і охолодження, то в об'ємі кристала створюються термічні напруження, що зубумовлюють тепловий стиск зовнішньої поверхні, й відповідно – появу стискуючих напружень в об'ємі кристала і розтяг на поверхні зливка PbI₂. Для запобігання цьому явищу вирощування монокристалу необхідно здійснювати за умов, що виключають радіальний температурний градієнт. Одночасно до цього температурний градієнт вздовж осі ампули має бути постійним. Якщо ж радіальний градієнт відмінний від нуля (при постійному градієнті вздовж осі), то навколо осі кристала виникатимуть симетричні

напруження, що спричинятиме до появи дефектності структури. Неоднорідний розподіл домішок в монокристалах PbI₂ обумовлюватиме концентраційні напруження.

Для зменшення ймовірності вторинного зародкоутворення границя між рідкою і твердою фазами, обумовлена температурним розподілом, має бути плоскою або ж трішки випуклою.

На процес кристалізації PbI₂ мають вплив також технологічні домішки, які потрапляють у розплав, передусім, з недостатньо очищеної сировини. Процес зростання кристалів у такому випадку є нерівноважним. Домішки можуть бути центрами кристалізації, змінювати швидкість росту монокристалу, розміри кристалів, сприяти утворенню дефектів структури чи навпаки їх заліковуванню [43-44].

Так, механічні домішки, які знаходяться в розплаві у вигляді найдрібніших частинок мікронного чи субмікронного розміру, можуть відігравати роль "затравок" при утворенні зародків. На такій затравці зародок утвориться швидше порівняно з об'ємом розплаву. Пояснюється це тим, що робота утворення зародків на наявній поверхні розділу фаз (гетерогенне зародкоутворення) є меншою, ніж робота флуктуаційного зародкоутворення (гомогенне зародкоутворення) в об'ємі розплаву.

Характер впливу розчинних домішок інакший порівняно з механічними домішками. В момент утворення зародка такі домішкові атоми відтісняються ним у розплав. Шар розплаву на межі з поверхнею зародка збагачується атомами цих домішок. При цьому гальмується процес приєднання атомів основної речовини до зародка, тобто гальмується його ріст, і для досягнення критичного розміру зародка потрібно уже більше переохолодження.

Тому для уникнення небажаних явищ у процесі кристалізації PbI₂, пов'язаних із забруднюючими домішками, необхідно використовувати високочисту шихту, старанно очищати ростотові ампули та додатково до процесу вирощування включати операцію очищення зонною плавкою.

Найкращі умови для зростання монокристала з розплаву реалізовуються тоді, коли вісь *c*, яка перпендикулярна площині росту, співпадає з віссю ростової ампули.

До переваг методу кристалізації PbI₂ з розплаву відносять: відносну простоту ростового обладнання, можливість використання великих швидкостей росту (до десятка мм/год) й одержання відносно великих за розміром об'ємних монокристалів, що характеризує високу продуктивність цього способу.

1.6.2. Методологічні аспекти вирощування монокристалів PbI₂ з розплаву

Найчастіше вирощування монокристалів PbI₂ з розплаву виконують за вертикальним методом Бріджмена (рис. 1.9). Для підвищення чистоти і структурної досконалості монокристалів процес проводять із попередньо очищеного синтезованого плюмбум (II) йодиду.



Рисунок 1.9 – Трубчаста піч опору для вирощування монокристалів PbI₂ за методом Бріджмена [42]

Ростова установка для одержання монокристалів методом Бріджмена складається з вертикально розміщеної трубчастої печі опору (керамічна

труба з намоткою ніхромового нагрівника) (рис. 1.9), блока живлення з пристроєм регулювання температури і механізму переміщення ампули [42].

Спосіб вирощування полягає в тому, що матеріал, поміщений в кварцову ампулу з конічним дном, нагрівається у вертикальній трубчастій печі до температури на 50..100°С вище температури його плавлення. Потім тигель із розплавленим матеріалом охолоджують, повільно опускаючи в печі. Охолодження настає насамперед у вершині конуса, де й з'являються перші центри кристалізації.

Дослідження технологічних умов одержання високочистих та структурно-однорідних монокристалів PbI₂ сприяли оптимізації методичних аспектів. Відтак, до процесу одержання монокристалів за методом Бріджмена внесені конструктивні зміни (метод Бріджмена-Стокбаргера) [31, 35]. Єдиний спіралевидний нагрівач електроопору розділений на дві окремі секції, які живляться автономно, що дозволяє забезпечувати заданий температурний профіль у вертикальній печі (рис. 1.10).

Модифікований метод Бріджмена-Стокбаргера включає використання двох незалежних температурних зон, відокремлених одна від одної екраном (металева або ізоляційна прокладка), додаткового нагрівника в нижній частині верхньої зони й тепловідводу з верхньої частини нижньої зони. Ці конструктивні зміни зосереджені в околі зони кристалізації та забезпечують належну температурну однорідність в обох зонах печі й максимально високий градієнт температури на межі зон.

Для реалізації тепловідводу угорі нижньої зони створено шпарину (отвір), куди вставляються різного роду диски і кварцові кільця. Середній нагрівник – тор, намотаний із ніхромової спіралі (товщина дроту 0,8 мм), опір якої 50 Ом. Цей нагрівник залитий шамотною глиною, виводи його пропущені через алундову трубку. Середня зона ззовні вкрита шаром кварцової вати товщиною 10 ... 15 мм.



Рисунок 1.10 – Конструкція ростової установки для вирощування монокристалів PbI₂ згідно методу Бріджмена-Стокбаргера [31]: 1- корпус печі; 2 - редуктор; 3 – екран (металева або ізоляційна прокладка); 4 - ростова ампула; 5 - кварцова вата; 6 - додатковий (середній) нагрівник; 7 - керамічна труба

Вплив тепловідводу на температурний розподіл у печі, наведений на рис. 1.10, характеризується зростанням градієнту температури одночасно із суттєвим впливом на розподіл температури в кожній із зон (суцільна крива на рис. 1.11).



Рисунок 1.11 – Розподіл температури у ростовій установці [31]: пунктир - за наявності теплового потоку; суцільна лінія - за наявності тепловідводу, але без використання додаткового нагрівника

Одержання різкого (загостреного) температурного градієнта, що відображається суцільною лінією на рис. 1.12, забезпечується використанням одночасно додаткового нагрівника і тепловідводу. При цьому встановлюється співвідношення між потужністю середнього нагрівника і величиною шпарини.



Рисунок 1.12- Оптимальний розподіл температури у печі [31]

Втім, необхідно враховувати, що занадто велика потужність середнього нагрівника сприяє підвищенню температури у нижній частині верхньої зони

значно вище температури плавлення PbI₂. Збільшення шпарини між зонами обумовлює зниження температури у верхній частині нижньої зони до значення, нижчого від температури кристалізації.

Попередньо вакуумовану до залишкового тиску 10⁻³ Па ампулу із синтезованим матеріалом PbI₂ уміщували у верхню секцію вертикальної двосекційної печі, температура якої підтримувалася на 30-50 °C вищою від температури плавлення PbI₂, а температура в нижній секції печі підтримували на 30-50°C нижчою від температури кристалізації PbI₂ [31].

Кристалізація PbI₂ здійснювалася на межі зон печі при повільному опусканні ампули з розплавом в полі температурного градієнту із області вищих температур в область нижчих температур. Температурний градієнт у зоні кристалізації складав 30 град./см, а швидкість вирощування становила 1 … 5 мм/год залежно від діаметра ростової ампули.

Технологічні умови вирощування монокристалів PbI₂ за методом Бріджмена-Стокбаргера наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Параметр	Величина
Температура верхньої секції	442 462 ^o C
Температура нижньої секції	382 362 ^o C
Температурний градієнт у зоні кристалізації	10 30 ⁰ С/см
Швидкість опускання ампули	1 5 мм/год
Швидкість охолодження зливка	≤15 ⁰ С/год
Кількість шихти в ампулі	0,15 0,5 кг
Середовище ампули	Вакуум
Тривалість процесу росту	16 24 год
Розміри вирощених монокристалів	Діаметр 10 30 мм, довжина – до 100 мм

Технологічні умови вирощування монокристалів PbI₂

Тривалість процесу росту монокристалічного зливка PbI₂ становить 16 ... 24 години. Вирощений в ампулі кристал піддавався відпалу протягом 10 годин при температурі, на 50 °С меншій від температури кристалізації, з подальшим охолодженням до кімнатної температури зі швидкістю 15 град./год.

Для оптимізації процесу вирощування монокристалів PbI₂ з розплаву виготовлено ростову установку (обмотка нагріву на кварцовій прозорій трубі) з програмованим блоком нагрівання і терморегулювання, схематичний вигляд якої показаний на рис. 1.13. Піч має 8 роздільних нагрівачів, що дозволяє створити 8 температурних зон, які регулюються окремими BPT-3M.



Рисунок 1.13 – Зовнішній (а) і схематичний (б) вигляд ростової установки для вирощування монокристалів PbI₂ за розплавними методами

Це дозволило розширити потенціальні можливості ростової установки, оскільки створено можливість задавати різні контрольовані температурні режими та реалізовувати максимальну гнучкість у виборі технологічних умов для вирощування монокристалів із розплаву за будь-яких із методів: за
Бріджменом, зонною плавкою або градієнтним охолодженням (без переміщення ростової ампули).

Так, застосування одного нагрівача, розміщеного між точками 3-4 дозволяє отримати одну вузьку зону, температура якої дещо вища від температури плавлення PbI₂, що забезпечує режим зонної плавки (рис. 1.14, а). Використанням усіх восьми нагрівачів можна максимально розширити зону з температурою $T > T_{nn}$. Всі ділянки такої зони можливо змінювати у процесі вирощування. Так, можна встановити потрібний градієнт на фронті кристалізації і температурні режими у кожній зоні (при використанні за методом Бріджмена) (рис. 1.14, б), проводити гомогенізацію, створивши однорідну зону з певною заданою температурою. Створивши ізотермічну зону, здійснюють відпал вирощеного кристала. Охолодження вирощеного зливка можна виконувати в ізотермічних умовах (пунктирні криві на рис. 1.14, б) для уникнення теплових напружень.



Рисунок 1.14 – Температурні режими: а) зонної плавки; б) при вирощуванні за методом Бріджмена (суцільна крива) зі ступінчастим ізотермічним охолодженням (пунктирні криві)

Контроль температури у ростовій установці забезпечували використанням блоку з 8-ми термопар (по одній у кожній температурній зоні). Таким чином створено можливість задавати різні контрольовані температурні режими, що розширило потенціальні можливості ростової установки. Окрім того, мінімізувано радіальні градієнти температури в усіх зонах ростової установки.

При вирощуванні з розплаву монокристалів PbI₂ хорошої якості необхідно на усіх технологічних етапах забезпечувати високий ступінь матеріалу. У підготовленій шихті може міститися певна чистоти концентрація домішок, які походять від вихідних компонентів. Тому досить часто процес вирощування монокристалів поєднують з очищенням. Широкої популярності для очистки PbI₂ набув метод зонної плавки (3П) [34-37, 45], який можна використовувати як окрему технологічну операцію, так і сукупно з процесом вирощування. Метод полягає у повільному переміщенні ампули зі (декілька сантиметрів) розплавленої зливком вузької вздовж зони. температура якої встановлюється трохи вище температури плавлення PbI₂. Швидкість переміщення зливка, зазвичай, становить від декількох мм/год до декількох см/год. Для підвищення ефективності очистки збільшують кількість проходів зони (20-50 і більше), залежно від чистоти вихідних матеріалів.

При використанні методу пересувної розплавленої зони [29, 30, 33] процес вирощування монокристалів PbI₂ здійснюються в три етапи:

- попереднє приготування вихідного матеріалу;

- горизонтальна чи вертикальна зонні очистки матеріалу від домішок у кварцовій ампулі (50-70 очищувальних проходів за швидкості 1-2 см/год);

- фінальний процес вирощування монокристалу за меншої швидкості переміщення монокристалу в печі (< 1 см/год).

Матеріал у чистому кінці ампули складався з великих прозорих яскраво-жовтих кристалів 2H-політипної структурної модифікації [33].

Суттєвим недоліком такого методу є велика тривалість за часом процесу вирощування.

Загалом, усе різноманіття методів вирощування монокристалів PbI₂ спрямованою кристалізацією можна звести до двох ідеалізованих схем: нормальної спрямованої кристалізації й зонної плавки. При цьому варто відмітити, що з використанням високочистих вихідних компонентів Pb i I₂ суттєво зменшується тривалість процесу вирощування монокристалів PbI₂ й забезпечується структурна однорідність матеріалу.

Розплавними методами отримують монокристалічні зливки PbI₂ діаметром 10 ... 30 мм і довжиною до 100 см (рис. 1.15).



Рисунок 1.15 – Монокристали PbI₂, вирощені з розплаву за методом Бріджмена: а) [38], б) [34]

1.7. Легування монокристалів PbI₂

Легування кристалів PbI₂ становить значний науковий і практичний інтерес, пов'язаний, передусім, з цілеспрямованою зміною фундаментальних властивостей, досягненням однорідності в розподілі технологічних (забруднюючих) домішок й розширенням можливостей практичного використання даного матеріалу. Основне завдання при легуванні плюмбум дийодиду полягає у забезпеченні контрольованого вмісту легуючих

елементів у вирощених монокристалах та забезпечення відповідної зміни їх фізичних параметрів. Не менш важливим є дослідження впливу домішок і технологічних режимів на ріст і структуру кристалів. Тому важливе місце у технології займає розроблення методики легування, яка забезпечує стабільність і відтворюваність одержаних результатів. У роботах [23, 24] досліджено умови вирощування кристалів PbI₂ з парової фази в закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду. Легування плюмбум дийодиду залізом і нікелем під час росту кристалів з парової фази описане у роботі [46], марганцем – у роботі [47], цирконієм й ніобієм – у праці [48], а рідкісноземельними елементами – знаходимо інформацію у [49].

Практичний інтерес становить легування PbI₂ іонами перехідних металів (Mn, Fe, Ni, Zr, Nb) з незаповненою *d*-електронною оболонкою [46-50] та рідкісноземельними елементами (Nd, Dy, Ho) з незаповненою *f*-електронною оболонкою [51]. Це пов'язано з тим, що такі елементи здатні утворювати сполуки нижчих валентностей. Введення таких домішок частково забезпечує "підбудову" їх концентрації до концентрації вихідних (забруднюючих) домішок. Наприклад, введення домішок Zr та Nb може сприяти повному видаленню з розплаву плюмбум дийодиду кисню й азоту, завдяки чому він стає більш однорідним.

Легування монокристалів PbI₂ здійснюють у процесі вирощування з парової фази або з розплаву. При цьому важливо встановити кореляцію між кількістю введених у систему домішок та їх концентрацією в одержаних кристалах.

У роботах [46-48, 51] досліджено умови вирощування легованих домішками перехідних металів кристалів PbI₂ з парової фази в закритій системі, на основі чого розроблено методику легування, яка забезпечує стабільність і відтворюваність одержаних результатів. З метою перевірки теоретичної моделі транспорту та встановлення оптимальних технологічних умов одержання легованих монокристалів PbI₂ з парової фази здійснювали експериментальні дослідження системи «PbI₂-легуючий елемент».

Структурну досконалість кристалів, вирощених при різних технологічних умовах, контролювали візуально під мікроскопом і з допомогою дифракційних методів. Аналіз якості одержаних кристалів показав, що швидкість транспорту сприяє підвищенню структурної досконалості кристалів і визначається такими параметрами як температури зони джерела і кристалізації й тиск йоду. Дослідження вказують на те, що конкретний вплив кожного з цих чинників різний.

Враховуючи складність процесів, які протікають у системі PbI₂-I₂ при введенні легуючої домішки у чистому вигляді, процес легування варто здійснювати шляхом додавання йодиду елемента (Mn, Fe, Ni, Zr, Nb, Nd, Dy, Ho) [46-51].

Процес вирощування здійснюють з підготовленої шихти, що являє собою сплав йодидів плюмбуму і легуючого елемента відповідної концентрації, або суміш йодиду (II) плюмбуму і йодиду домішки. Для цього попередньо синтезують йодид відповідної домішки з окремих компонентів високого ступеня чистоти (вміст домішок не перевищував 10-5 ат. %). «Зважені в стехіометричному співвідношенні компоненти завантажували у кварцову ампулу, яку вакуумували, запаювали і поміщали в піч з температурним градієнтом, у якій витримували 3 ... 5 год. Під час синтезу йодиду домішки температура зони джерела становила 1000 ... 1200 К, зони кристалізації 700 ... 750 К. Для підвищення чистоти синтезований йодид марганцю перезавантажували в попередньо очищену кварцову ампулу, яку після вакуумування і запаювання поміщали в піч з меншим температурним градієнтом 8 ... 10 К/см», [47]. Після синтезу ампулу виймали з печі, охолоджували, відкривали й отриманий йодид використовували для приготування наважок з метою складання шихти заданого стехіометричного складу.

Під час вирощування легованих монокристалів PbI₂ з парової фази у вакуумовану ампулу завантажували наважку сплаву плюмбум дийодид – йодид металу або PbI₂ і йодид домішки у чистому вигляді та капіляр з йодом.

«Перед виконанням експериментів після відкриття капіляра з йодом ампулу поміщали в піч з градієнтом температури так, щоб вихідні компоненти розташовувались у низькотемпературній зоні в розплавленому стані і витримували 2 год. Це сприяло покращанню однорідності розподілу домішки у вихідному матеріалі. Потім ампулу встановлювали на температурний режим і витримували протягом 2 ... 4 год. Після охолодження ампулу відкривали, відбирали кристали і зважували залишок вихідного матеріалу (сплаву)», [47].

Процес легування монокристалів PbI₂ цирконієм при вирощуванні з парової фази можна подати схемою (рис. 1. 16), де відображаються послідовності технологічних етапів [49].



Рисунок 1.16 – Технологічна схема процесу легування цирконієм монокристалів PbI₂

Вирощування з розплаву легованих цирконієм монокристалів PbI₂ проводили згідно методу Бріджмена-Стокбаргера у вертикальній двосекційній ростовій установці (печі) [31]. Кристалізація PbI₂ здійснювалася на межі зон печі при повільному опусканні ампули з розплавом в полі температурного градієнту (10 ... 30 °C/см) з області вищих температур (440 ... 460°C) в область нижчих температур (380 ... 360 °C) зі швидкістю 1 ... 5 мм/год. Згідно представленої вище методики одержують монокристали PbI₂:Zr з парової і розплавної фаз задовільної оптичної якості з відтворюваними фізичними параметрами.

Ступінь чистоти монокристалу PbI₂ і характер входження домішки Zr в кристалічну решітку контролювались шляхом дослідження спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції, результати чого приведені на рис.

1.17 [50]. Криві *а*, *б*, *в* відображають спектри фотолюмінесценції PbI₂ після трьох послідовних циклів очистки. Крива *г* характеризує спектр очищеного PbI₂. Криві *д*, *е*, *є* відповідають спектрам очищених монокристалів з вмістом домішки Zr 0,1; 0,4; 0,6 мас.% відповідно. Наявність чітко вираженого піка II при 2,493 еВ неявно свідчить про 2Н політип PbI₂. При збільшенні концентрації цирконію висота піку II зменшується, а висота і ширина піку III, пропорційного загальному вмісту домішок, зростає, що вказує на погіршення якості кристала. Пік I, характерний для вільної екситонної рекомбінації, знаходиться при 2,498 еВ. Результати показують, що при концентрації Zr більше ніж 0,1 мас.% пік I зникає. Отже, при вмісті цирконію $\leq 0,1$ мас.%, останній входить в кристалічну решітку PbI₂ гомогенно.



Рисунок 1.17 – Спектри ФЛ монокристалів PbI₂ та PbI₂:Zr [50]: *а*, *б*, *в*, *г* – монокристали PbI₂, вирощені після відповідних циклів очистки; *д*, *е*, *е*, – монокристали PbI₂:Zr

Встановлено, що уведення в систему PbI_2 - I_2 домішок Mn, Fe, Ni, Zr, Nb, Nd, Dy, Ho у діапазоні концентрацій 0,001 ... 0,5 ат. % практично не впливає на швидкість масоперенесення (зменшення потоку речовини до 5 %). У разі

зростання концентрації металу від 0,1 до 0,5 ат. % вміст домішки в одержаних монокристалах стає на порядок нижчим. Збільшення вмісту домішок у вихідному сплаві від 1 до 30 ат. % знижує швидкість масоперенесення у 2 ... 3 рази, зменшуються кількість і розміри монокристалів аж до осадження полікристалічного матеріалу. Концентрація легуючого металу в кристалах у цьому випадку на порядок нижча, ніж у сплаві. Для отримання монокристалів PbI₂ з вмістом легуючих елементів до порядку процентів, необхідно підвищити температуру зони джерела на 100 ... 200 К [46-49].

Від концентрації легуючих домішок (у сплаві) залежать також лінійні розміри монокристалів PbI₂. Так, при вирощуванні з парової фази з вмістом домішкових елементів у сплаві до 0,5 ат. % отримуються монокристали площею близько 10 х 1 мм² з вмістом \approx 0,01 … 0,03 ат. % легуючої домішки. Встановлено закономірність, що при збільшенні концентрації легуючих елементів розміри монокристалів зменшуються аж до отримання полікристалічного плюмбум (II) йодиду.

Згідно [46-48] ступінь легування монокристалів під час кристалізації з парової фази переважно визначається концентрацією домішки у вихідному матеріалі та температурами зони джерела і зони кристалізації. Але при значній концентрації домішки, взятій у вигляді йодиду, на її вміст у вирощених кристалах істотно впливає співвідношення між швидкостями масоперенесення PbI₂ і йодиду легуючого елемента. Зокрема, для манган дийодиду виконане експериментальне дослідження масоперенесення за оптимальних технологічних умов одержання нелегованих монокристалів PbI₂: температура зони джерела – 770 К, температура зони кристалізації – 650 К, тиск парів надстехіометричного йоду 8,5 кПа (потік PbI₂ становить 4,5×10⁻⁵ моль/(м²с)), тривалість процесу вирощування 2 … 4 год. Встановлено, що швидкість масоперенесення MnI₂ на порядок нижча, ніж йодиду свинцю [47].

"Дослідження легування виконували за вмісту марганцю у шихті від 0,001 до 30 ат. %. Визначали залежність швидкості масоперенесення PbI₂ і концентрації марганцю у вирощених монокристалах від вмісту легуючого компонента у шихті за оптимальних технологічних режимів одержання чистих монокристалів PbI₂, а також від температури зони джерела за постійної концентрації домішки у шихті.

Встановлено, що за концентрації марганцю 0,001 ... 0,1 ат. % у вихідному матеріалі величина масоперенесення того самого порядку, що і для нелегованих кристалів. Концентрація домішки у вирощених монокристалах змінюється пропорційно до їх вмісту у вихідному сплаві.

Під час концентрації марганцю у вихідному сплаві 0,1 … 0,5 ат.% масоперенесення плюмбум дийодиду зменшується не більше ніж на 5 %, проте вміст домішок у монокристалах на порядок нижчий, ніж у шихті.

Результати досліджень у разі введення в систему Mn у межах від 0,5 до 30 ат. % наведені у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

No	Mn, ат. %	Потік речовини	Характеристика
145	(у сплаві),	×10 ⁻⁵ моль/(м ² с)	
1	0,5	4,45	Монокристали площею 10х1 мм². Вміст марганцю ≈0,01-0,02 ат. %
2	2	4,06	Кристали площею 5х1 мм ² . Вміст марганцю 0,1 ат. %
3	5	1,9	Кристали площею 2х1 мм ² . Вміст марганцю ≈ 0,2 ат.
			Монокристали відсутні. Осадження полікристалічного матеріалу у
4	10	1,16	двох температурних зонах 630-660 і 670-770 К. Вміст марганцю у
			полікристалах 2 ат. %
5	25	0,81	Осадження полікристалічного матеріалу в двох температурних зонах.
			У зоні 630–660 К відсутній матеріал. Над зоною джерела
6	30	0,77	осаджуються полікристали.

Легування PbI₂ марганцем (MnI₂) [47]

У разі збільшення концентрації легуючої домішки потік PbI₂ зменшується в 1,5 ... 2 рази, що, очевидно, пов'язане зі зростанням концентрації манган йодиду у паровій фазі. Концентрація домішок у монокристалах на порядок нижча, ніж у сплаві. По мірі зростання

концентрації манган йодиду у сплаві зменшуються розміри кристалів і розширюється зона кристалізації за рахунок осадження полікристалічного матеріалу (в напрямі збільшення температури). Подальше збільшення вмісту легуючих домішок у сплаві (5 … 10 ат. %) призводить до зменшення величини масоперенесення у два рази і появи чітко вираженої другої зони кристалізації в області температур 670 … 770 К. У температурній зоні 630 … 660 К осаджується полікристалічний матеріал з вмістом легуючого компонента » 2 ат. %", [47].

Дані праці [47] свідчать, що "підвищення температури зони джерела до 1020 … 1090 К сприяло збільшенню величини масоперенесення і кристалізації в інтервалі температур 640 … 660 К невеликих за розмірами монокристалів з вмістом марганцю до 10 ат. % (концентрація домішки у шихті 30 ат. %)".

Також рентгеноспектральний мікроаналіз показав, що під час використання як джерела випаровування сплавів з вмістом легуючого компонента у діапазоні 1 ... 5 ат. %, домішки в монокристалах розподілені нерівномірно [47].

Підсумовуючи результати проведених досліджень вирощування легованих монокристалів PbI₂ з парової фази в закритій системі при наявності надлишкового йоду можна виділити наступні особливості [46-48, 51]:

 невідповідність між концентраціями легуючої домішки у вихідній шихті та у вирощених монокристалах;

 взаємодія легуючих елементів з надлишковим йодом і плюмбум (II) йодидом;

- утворення йодидів легуючих елементів різної валентності;

 можливість кристалізації йодидів елементів в температурних зонах, які не відповідають характерній температурі кристалізації;

– утворення твердих розчинів PbI₂ з йодидами домішок при незначних концентраціях останніх в системі;

Враховуючи складність процесів, що протікають у системі «PbI₂-I₂-домішка» процес легування оптимально здійснювати шляхом введення у дану систему йодиду домішки. Домішки Zr, Nb, Nd, Dy, Ho при вмісті < 0,2 ат.% входять у кристалічну решітку PbI₂ гомогенно.

Підсумовуючи здобутки результатів, отриманих при дослідженні легування монокристалів PbI₂, встановлено наступне:

1) для отримання легованих монокристалів PbI₂ в процесі росту з парової фази в якості джерела випаровування доцільно використовувати сплав плюмбум (II) йодиду з йодидом відповідної домішки заданого відсоткового вмісту;

2) введення в систему PbI_2 - I_2 домішок у кількості 0,05 … 0,3 ат.% практично не впливає на швидкість транспорту, а концентрація їх в одержаних кристалах того ж порядку, що й в сплаві;

3) збільшення концентрації домішок у вихідному сплаві від 0,5 ат.% сприяє зменшенню швидкості транспорту, внаслідок чого зменшуються кількість і розміри монокристалів аж до осадження полікристалічного матеріалу. При цьому концентрація легуючих елементів в кристалах PbI_2 є нижчою, ніж у сплаві майже на порядок.

На основі проведених досліджень [46-49] знайдено оптимальні умови вирощування легуваних монокристалів PbI₂ при кристалізовації з парової фази.

2. Методи експериментальних досліджень

2.1. Методичні аспекти оптичної та електронної мікроскопії

Вивчення морфології та структури кристалів PbI₂ проводять за допомогою оптичної те електронної мікроскопії.

Метод оптичної мікроскопії базувався на застосуванні недеструктивного і безконтактного 3D оптичного цифрового мікроскопа марки "Top Eye" (рис. 2.1) з високою просторовою роздільною здатністю при значних збільшеннях. Нині вказані мікроскопи успішно використовуються для дослідження напівпровідникових матеріалів.



Рисунок 2.1 – Цифровий оптичний 3D мікроскоп "Top Eye" (Micro-Optik)

Для розширення функцій мікроскопа використано тубус оптичної системи "безмежність", який дозволяє зручно вмонтовувати додаткові оптичні вузли в паралельних променях, а також створює можливість реалізації телецентричного ходу променів в обох світлових трубках - трубці апертурних (предметних, які впливають на роздільну здатність) променів та фазових (які впливають на контраст та розподіл світла). Саме їх взаємне непересічення в схемі приладу гарантує відсутність зрізів і в'єнтування, високу роздільну здатність та контраст зображення.

Для зйому графічної інформації використано оптичну систему 12х Zoom з використанням цифрової камери TXG20c GigE Vision[®] (виробництво фірми Баумер) рис. 2.2. Цифрова відео камера ТХG20с має компактну форму і розміри – 36х36х48 мм. Такий тип камери охоплює роздільну здатність від VGA до 5-ти мегапікселів та містить мозаїчний кольоровий 1/1.8" SONY ICX274 сенсор з матрицею 1624х1232 пікселів і зерном 4,4х4,4 мкм².



Рисунок 2.2 – Цифрова відео камера TXG20c GigE Vision[®]

Камера оснащена вмонтованими RGB фільтрами, що дозволяє отримати високоякісні зображення зі швидкістю 15 кадрів за секунду. Передача даних здійснюється за допомогою швидкісного інтерфейсу GigE Vision, що має ряд переваг:

 висока пропускна здатність (1000 Мбіт/с) для передачі зображень в реальному часі до 100 метрів в довжину;

- висока роздільна здатність (2k/14 мкм і 4k/10 UM пікселів);

– висока пропускна здатність (80 Mpixels/с пропускної здатності);

– стандартна Gigabit Ethernet Network архітектура дозволяє підключення однієї або декількох камер;

– RGB, RG / BG, G формати передачі кольору.

Для отримання реальної картини поверхні зразків використано технологію DFD (Depth from defocus), що базується на покроковому зборі інформації за висотою досліджуваного об'єкта з мінімальним кроком 0,02 мкм і консолідації отриманих даних. Принцип збору інформації про топологію поверхні графічно відображено на рис. 2.3.

Оптична система сканує досліджувану поверхню з найнижчої обраної позиції до навищої із заданою кількістю кроків, вибираючи при цьому лише

точки поверхні, які потрапляють у фокус оптичної системи. Образно кажучи, предмет розбивається на площини, з яких збираються дані, що потрапляють у фокус.



Рисунок 2.3 – Схематичне зображення принципу роботи цифрового оптичного 3D мікроскопа "Тор Еуе"

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні зразків PbI₂ проводили з допомогою скануючого растрового електронного мікроскопамікроаналізатора РЭММА-102-02 (виробництво ОАО SELMI, Україна), який поєднує функції растрового електронного мікроскопа високої роздільної здатності та рентгенівського мікроаналізатора. Роздільна здатність РЭММА-102-02 вища, ніж в оптичного мікроскопа "Тор Еуе" і становить близько 5 нм.

Сканування поверхні здійснюється за допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів в діапазоні прискорюючих напруг 0,2 … 40 кВ за кратності збільшення від 10 до 300000.

При бомбардуванні досліджуваного зразка електронним пучком частина електронів пружно відбивається, частина покидає зразок із втратою

енергії (вторинні електрони), а решта – поглинається зразком. З огляду на це, прилад забезпечує одержання зображення в таких режимах: вторинних (SEI), відбитих (TOPO, KOMPO) електронів і характеристичних рентгенівських променів.

У режимі ТОРО є можливість спостерігати рельєф досліджуваної поверхні, у режимі СОМРО забезпечується фазовий контраст, де кожній фазі зразка притаманна яскравість свічення, пропорційна її усередненому атомному номеру. За лініями спектру характеристичного випромінювання виявляють наявні хімічні елементи. Порівняння іетенсивностей відповідних ліній для зразка та для еталону з відомим вмістом досліджуваного елемента дозволяє проводити кількісний аналіз з локальністю 1 мкм³.

РЭММА-102-02 має велику камеру зразків (296×360×273) мм³ з портами для детектора вторинних електронів, два спектрометри хвильової дисперсії, спектрометр енергетичної дисперсії, шлюзовий пристрій, механізм переміщення об'єктів та пристрій для шлюзування зразків діаметром до 100 мм і висотою 18 мм.

Система рентгенівського мікроаналізу даного мікроскопа дозволяє визначати кількісний і якісний елементарний склад зразка з мінімальною локальністю порядку 1 мкм - 1 мм і чутливістю 10⁻¹⁰ ... 10⁻¹⁵ грам у діапазоні елементів від бору до урану і складається з двох спектрометрів хвильвої дисперсії, спектрометра енергетичної дисперсії та пристрою керування і вимірювання.

Дослідження мікроструктури вимірюванням 3 одночасним мікротвердості монокристалічних зразків проводилися твердомірі на LEICA VM HTAUTO, обладнаному цифровою відеокамерою. Такий прилад дозволяє автоматично визначати мікротвердість за Віккерсом і спостерігати мікроструктуру досліджуваного зразка на моніторі комп'ютера. Навантаження алмазної пірамідки – 0,005 кГс зі швидкістю 60 мкм/с с. Спостереження і фотографування поверхонь зразків протягом 10 здійснювали при 1000-кратному збільшенні.

2.2. Методика дослідження температурної залежності електропровідності монокристалів PbI₂

Дослідження температурної залежності електропровідності виконували з допомогою спеціально сконструйованої установки, блок-схема якої приведена на рис. 2.4.

Вимірювальна комірка із досліджуваним зразком і прижимними електродами (графіт, свинець) у вигляді "сендвича" розміщувалася під ковпаком вакуумного поста ВУП-4М.

Об'єктом дослідження були зразки монокристалів PbI₂, виготовлені наступним способом. Із монокристалічних зливків сколювалися пошарово (за площиною, перпендикулярною до осі с) пластинки товщиною 0,5 – 2 мм, з діаметром 10 У якості яких вирізалися диски MM. електродів використовувались свинцеві і графітові пластинки товщиною 1мм і 10 діаметром MM. Поверхні свинцевих пластинок перед кожним експериментом старанно полірувалися з метою видалення оксидної плівки. Прижим електродів здійснювався пружиною, яка забезпечувала зусилля 14 -17 кПа. З'ясовано, що при більших зусиллях пружини при нагріванні зразків відбувається механічна деформація останніх.

Застосування притискних контактів дозволяє проводити серії паралельних досліджень температурної залежності електропровідності та електронно-діркової складової провідності. Такі вимірювання відбуваються за умов стаціонарно розміщеного зразка у вимірювальній комірці, що виключає додаткові маніпуляції з ним і що важливо в плані отримання достовірних та об'єктивних даних.

Для вимірювання електропровідності зразків PbI₂ у якості контактів використовують також електроди з хімічно інертної електропровідної пасти графіту лобавкою колоїдного паладію і полімерним основі 3 на наповнювачем. Такі електроди мають хорошу адгезію з поверхнею кристалів, забезпечуються надійність процесу вимірювання й завдяки чому достовірність отриманих результатів.

Вимірювання температурних залежностей електропровідності зразків PbI₂ проводили у вакуумі при залишковому тиску 10⁻² … 10⁻³ Па або в атмосфері очищеного аргону при оптимальному тиску (0,7 … 0,9)×10⁵ Па [52-53].

У зв'язку із можливістю сублімації PbI₂ експерименти у вакуумі обмежувалися максимальною температурою 526 К. Вимірювання в атмосфері аргону проводили в інтервалі температур 293 ... 630 К. При цьому комірку вакуумували з допомогою форвакуумного насоса HBP-5ДМ. Вимірювання тиску здійснювалося вакуумметром ВИТ-1А. Датчиком для вимірювання тиску служила манометрична лампа ПМТ-2.

Вимірювання електропровідності здійснювали при постійному струмі в інтервалі напруг 0,15 ... 11 В в процесі нагрівання і охолодження зразка із постійною швидкістю 2 град./хв. Силу електричного струму, що протікав через зразок, реєструвався за допомогою нановольтамперметра P–341. Постійну температуру зразка підтримували з використанням системи терморегулювання на основі ВРТ-3М з точністю ± 0,5 °C.

Всі вимірювання електропровідності були зроблені в напрямку, паралельному до осі *с* кристалу (поперек шарів кристалу). Електропровідність обчислювали за формулою:

$$\sigma = \frac{IL}{US},\tag{2.1}$$

де σ - електропровідність, Ом ⁻¹ ×м ⁻¹;

I – сила електричного струму, А;

L – товщина зразка, м;

U – прикладена напруга, В;

S – площа поверхні електрода, м².

За отриманими даними будувалися температурні залежності загальної електропровідності структур на основі PbI₂ в координатах $\lg \sigma$ від $10^3/T$.

2.3. Методика дослідження електронно-діркової складової електропровідності PbI₂

Плюмбум (II) йодид відноситься до групи твердих іонних кристалів, де основними носіями електричного струму є іонні дефекти і лише деяку частку носіїв заряду становлять електрони (дірки). Одним з методів, що дозволяє визначати електронно-діркову складову електропровідності (ЕДСП) в таких кристалах є метод поляризаційної комірки Вагнера [54], що належить до методів електрохімії твердого тіла. Цей метод був успішно застосований для визначення малої частки ЕДСП галогенідів міді [55], хлориду і броміду свинцю [56], галогенідів срібла [57], азиду срібла [58, 59] та інших кристалічних речовин, які мають переважно іонну провідність.

Метод поляризаційної комірки (ПК) Вагнера грунтується на блокуванні процесів розрядки іонів на інертному електроді. Поляризаційна комірка (ПК) складається із досліджуваного зразка (PbI₂), який відіграє роль твердого електроліту, і двох електродів: одного – оберненого по відношенню до електроліту (свинцю), і другого – індиферентного електрода (графіту):

(-)
$$Pb | PbI_2 | C (+)$$
 (2.2)

Якщо до комірки (2.2) прикласти зовнішній потенціал U зі знаком (+) на інертному електроді і менший від потенціалу розкладу PbI₂ (U_m) на Pb і I₂ (< 0,9B), то електроліз PbI₂ не буде відбуватися. У такому разі хімічні активності обох компонентів (Pb і I₂) матимуть фіксовані значення на інертному (блокуючому) електроді, зафіксовані при цьому, прикладеним до елемента зовнішнім потенціалом, а не хімічним складом електрода.

Якщо подати потенціал *U*, то парціальний тиск йоду на блокуючому електроді буде таким, який був би у правій частині елемента утворення, е.р.с. якого *E*:

Pb
$$PbI_2 | I_{2(r)}, (C).$$
 (2.3)

Активність свинцю на блокуючому електроді буде такою ж, що і у правій частині концентраційного елемента:

(K) Pb | PbI₂ | Pb (A) (2.4)
$$a_{Pb}^{\circ} \qquad a_{Pb} < a_{Pb}^{\circ}$$

де a_{Pb}° - активність свинцю в PbI₂, який перебуває у рівновазі зі свинцем.

Визначення активності свинцю *а*_{*Pb*} біля інертного електрода в цьому концентраційному елементі виконується за рівняннями:

$$U = U_{K} - U_{A} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb}}{a_{Pb}};$$

$$a_{Pb} = a_{Pb}^{\circ} \times e^{-\frac{2UF}{RT}}.$$
(2.5)

Якщо прикласти поляризаційний потенціал *U* до елемента (2.2), розпочнеться міграція іонних дефектів - основних носіїв струму (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Схема поляризації PbI₂

У початковий момент струм через зразок визначається дрейфом як іонних дефектів, так і електронів та дірок. Іони Pb²⁺ почнуть рухатися до катода ПК, вакансії катіонів свинцю - у протилежному напрямку. Але, оскільки не буде відбуватися електрохімічного розкладу PbI₂ і утворення іонів Pb²⁺ біля аноду за умови $U < U_m$, то міграція іонів поступово спадатиме. Таке переміщення іонів буде створювати протидіюче електричне поле і градієнти концентрацій струмонесучих іонних дефектів по товщині зразка. У результаті електричне поле у кристалі анулюється, а падіння напруги відбуватиметься на межі поділу фаз PbI₂ | С. Внаслідок цього після електричної поляризації не буде омічного струму ні електронів, ні іонів. А градієнт активностей свинцю по товщині зразка буде обумовлювати відповідний градієнт концентрацій електронів або електронних дірок, що в свою чергу буде спричиняти дифузійний електронний (дірковий) струм через кристал.

Згідно закону Фіка, для дифузійного потоку електронів (дірок) маємо:

$$J_e = -D_e \frac{dn_e}{dx}, \qquad (2.6)$$

де J_e - дифузійний потік електронів;

*D*_{*e*} - коефіцієнт дифузії електронів;

$$\frac{dn_e}{dx}$$
 - градієнт концентрації електронів.

За умов рівноваги $J_e = const$, і вважаючи, що $D_e = const$ за товщиною кристала (L), формулу (2.6) можна записати у вигляді:

$$J_{e} = D_{e} \times \frac{n_{e}^{\circ} - n_{e}}{L} = \frac{D_{e} n_{e}^{\circ}}{L} \left(1 - \frac{n_{e}}{n_{e}^{\circ}}\right),$$
(2.7)

де n_e° і n_e - концентрації електронів у лівій і правій частинах кристала в елементі (2.2).

Врахувавши, що $\frac{1}{2}Pb \leftrightarrow \frac{1}{2}Pb^{2+}$ (в PbI₂) + *e* (в PbI₂), концентрація n_e електронів змінюється пропорційно $(a_{Pb})^{1/2}$, тому

$$\frac{n_e}{n_e^\circ} = \left(\frac{a_{Pb}}{a_{Pb}^\circ}\right)^{1/2}.$$
(2.8)

Підставивши (2.8) і (2.5) у рівняння (2.7), отримаємо:

$$J_e = \frac{D_e n_e^\circ}{L} \left(1 - \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right).$$
(2.9)

Враховуючи, що електронний дифузійний струм $I_e = eJ_e$ і співвідношення Нернста-Фінстена для рухливості електронів $D_e = RT \frac{\mu_e}{F}$, то для електронного дифузійного струму можна записати:

$$J_e = \frac{n_e^{\circ} e \mu_e RT}{LF} \left(1 - \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right), \qquad (2.10)$$

або

$$J_{e} = \frac{RT}{LF} \sigma_{e}^{\circ} \left(1 - \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right), \qquad (2.11)$$

де $\sigma_e^{\circ} = n_e^{\circ} e \mu_e$ - електронна електропровідність PbI₂, що перебуває у рівновазі зі свинцем; *e* - заряд електрона; μ_e - рухливість електронів.

Сумарний стаціонарний дифузійний струм, що проходить через кристал PbI₂, можна виразити як суму електронного *I_e* і діркового *I_p* струмів:

$$I = I_e + I_p = \frac{RTS}{LF} \left(\sigma_e^{\circ} \left(1 - \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right) + \sigma_p \left(\exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right) \right), \quad (2.12)$$

де R — універсальна газова стала ($R = 8,3144 \frac{Дж}{моль \cdot K}$);

Т – абсолютна температура;

S – площа поперечного перерізу зразка;

F –число Фарадея (F = 96485, Kn/моль);

L - товщина зразка;

U - прикладена напруга;

 σ_e^o і σ_p^o – відповідно електронна і діркова електропровідності PbI₂, що знаходяться у рівновазі зі свинцем.

Згідно теоретичного аналізу, струм *I* як функція прикладеної напруги *U* описується рівнянням для електронного струму

$$I_e = \frac{RTS}{LF} \cdot \sigma_e^o \left[1 - \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right], \qquad (2.13)$$

для діркового струму

$$Ip = \frac{RTS}{LF} \cdot \sigma_p^o \left[\exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right], \qquad (2.14)$$

При напругах, вищих 0,15-0,2 В, коли $\frac{UF}{RT} >> 1$, одиницею в рівняннях (2.13) та (2.14) можна знехтувати. Тоді аналіз цих рівнянь показує, що у випадку, коли ЕДСП буде п-типу, залежність струму від напруги в координатах $\lg \frac{ILF}{RTS}$ від $\frac{UF}{2,3RT}$ буде подана кривою, що виходить на насичення, а у випадку р-типу ЕДСП, ми будемо мати експоненційну залежність. Таким чином, аналізуючи струмо-потенціальні залежності, можна визначити тип і величину ЕДСП іонних кристалів.

Дослідження ЕДСП PbI₂ здійснювали в ізотермічних умовах в інтервалі електричної напруги 0,15 … 1,1 В. При подачі напруги зразок PbI₂ поляризувався в комірці

$$(-) Pb | PbI_2 | C (+)$$

при вибраній сталій температурі і потенціалі на графітовому електроді, меншому за потенціал розкладу PbI₂, до досягнення незмінного в часі значення струму. Після реєстрації цього струму на комірку подавали нову напругу і знову фіксували незмінне в часі значення струму. За стаціонарними значеннями струму будували струмо-потенціальні залежності при різних сталих температурах в інтервалі температур T=364 ... 526 К. Таким чином, при заданих температурах знімались струмо-потенціальні залежності з метою визначення типу та величини ЕДСП.

2.4. Установка для дослідження температурної залежності електропровідності та ЕДСП

Блок-схема експериментальної установки наведена на рис. 2.5 [52]. Установка [52] складається з вимірювальної комірки, що знаходиться під ковпаком 2 вакуумного поста ВУП-4М, блока живлення 13, дільника напруги 12, блоків переключення режимів роботи 7, 10, 15, вимірювальних приладів 8, 9, 11, і 14.



Рисунок 2.5 – Блок-схема експериментальної установки [52]:

- зразок PbI₂; 2 ковпак вакуумного поста ВУП 4М; 3 пружина;
 верхній електрод; 5 нижній електрод; 6 тримач; 7 блок переключення режимів роботи; 8 - нановольтамперметр P-341;
 вольтметр B7-21; 10 - блок переключення режимів роботи;
 - 11 вольтметр; 12 дільник напруги; 13 блок живлення;
 - 14 ВИП 010; 15 блок переключення режимів роботи

Вимірюваний зразок 1 розташовували у вимірювальній комірці (рис. 2.6) між верхнім 4 і нижнім 5 електродами (рис. 2.5). Нижній електрод

розміщували зверху на пічці опором 53 Ом. Верхній електрод був прижимним, навантаження на який здійснювалося пружиною 3, оптимальне зусилля якої становило 14 - 17 кПа. Кристалотримач 6 із зразком і електродами розташовували у вимірювальній комірці під ковпаком 2 вакуумного відкачного посту ВУП-4М. У якості джерела живлення використовували батарею акумуляторів сумарною напругою 12 В. Різницю потенціалів, яка подавалася на зразок, регулювали з допомогою дільника напруги 12. Вимірювальння струму проводили нановольтметром Р-341 (8).



Рисунок 2.6 – Схематичне зображення вимірювальної комірки

Для уникнення статичних електричних полів всі зовнішні комутаційні дроти були екрановані й екран заземлено. З цією ж метою провідники вимірювальної та регулюючої термопар також були заземлені. Установка дозволяє вимірювати електропровідність як на повітрі, так і у вакуумі, а також в атмосфері інертного газу.

<u>Схема нагрівання і терморегулювання.</u> При розробці експериментальної установки для дослідження електрофізичних властивостей PbI₂ було поставлене завдання застосувати такий метод нагрівання досліджуваних зразків, який дозволяв би проводити як програмоване нагрівання за заданою програмою і швидкістю, так і вимірювання в ізотермічному режимі з високою точністю термостатування. З цією метою вибрали спосіб, в основі якого лежить метод використання високоточного регулювання температури

(ВРТ). Для виготовлення установки використали систему з двох регулюючих блоків ВРТ-3М із спільним силовим блоком, змонтовану за спеціальною схемою, яка дозволила розширити потенціальні можливості установки. Зазначена схема представлена на рис. 2.7.



Рисунок 2.7 – Схема нагрівання і терморегулювання:

1 - блок регулювання; 2 - вимірювальний блок; 3 - блок тиристорів;

- 4 блок управління тиристорами; 5, 10 термопари; 6 піч; 7 лампочка;
 - 8 амперметр; 9 комірка із зразком PbI₂; 11 вольтметр B7-21;
 - 12 ферорезонансний стабілізатор; 13 задатчик потенціоналів;

14 - редуктор; 15 - шків; 16 - багатооборотний резистор; 17 - електромотор

Система ізотермічного нагріву на базі ВРТ-3М складається із блоків: 1 – регулювання (Р-111), 2 – вимірювального (И-102), 3 – блоку теристорів, 4 – блоку управління теристорами.

Датчиком для системи регулювання температур служила регулююча термопара 5, сигнал від якої подається на блок И-102 і порівнюється з різницею потенціалів (U₃), що задається задатчиком регулятора (P-111). У випадку, коли е.р.с. термопари менша, ніж ΔU_3 , тиристор 3 в блоці відкритий і піч нагрівається, про що свідчить вимкнута сигнальна лампочка 7 та покази амперметра 8. При досягненні е.р.с. термопари значення U₃ тиристор закривається і різко зменшує струм, що проходить через обмотку печі.

Така система регулювання дозволяє підтримувати температуру в комірці 9 у діапазоні від кімнатної до 673 К і стабілізувати її з точністю ± 0,5 градуса. Температура зразка фіксувалася окремою вимірювальною термопарою 10 і реєструвалася вольтметром В7-21 (11). Живлення всіх вимірювальних приладів відбувалося через ферорезонансний стабілізатор 12.

2.5. Методика вимірювання вольт-амперних характеристик монокристалів PbI₂

Для визначення величини електропровідності монокристалів PbI₂ застосовують простий метод – вимірювання вольт-амперних характеристик (BAX), тобто залежність електричного струму від прикладеної напруги. З цією метою готують вимірювальні структури на основі монокристалів PbI₂.

2.5.1. Формування вимірювальних структур

Із середньої частини монокристалічних зливків PbI₂ пошарово сколювалися пластинки товщиною 1,5 ... 2 мм, з яких вирізалися зразки розміром 3×5 мм². Для видалення поверхневих пошкоджень і забруднень зразки обезжирювалися. Після цієї операції отримували дзеркально-гладку поверхню зразків, що має важливе значення для якісного нанесення електричних контактів і збереження однорідності електричного поля вимірювальної структури. У випадку використання кристалів, одержаних з паро-газової фази, додаткової механічної обробки не потрібно застосовувати, використовують необхідні за розміром монокристали.

Для виготовлення вимірювальних структур використовувався тип омічних контактів, які призначені для підключення напівпровідника до

зовнішнього електричного кола. Низька міцність PbI₂ і схильність його до розшарування обумовлювали необхідність створення такого типу контактів, які поряд з хорошими електричними властивостями забезпечували б достатню механічну міцність у сукупності з мінімальними механічними зусиллями в процесі їх виготовлення.

Найкращі результати для створення омічних контактів і забезпечення одержання достовірних результатів показала хімічно інертна електропровідна паста на основі колоїдного графіту, солей паладію та полімерного зв'язуючого. Зокрема, на це вказують результати досліджень впливу характеру і матеріалу електричних контактів на електропровідність PbI₂, проведені у роботі [60], де використовувалися різні види контактів: притискні графітові і свинцеві електроди, електроди з аквадагової пасти, а також електроди з хімічно інертної електропровідної пасти на основі колоїдного графіту, солей паладію 3 полімерним наповнювачем. Використання саме пастоподібних електродів на основі колоїдного графіту, солей паладію 3 полімерним наповнювачем У зазначеній роботі забезпечувало найкращу достовірність і відтворюваність результатів.

До пасти, нанесеної на відповідні ділянки поверхні зразків, кріпилися вивідні платинові провідники діаметром 0,05 мм. Площа нанесених контактів становила 3 … 5 мм².

Плюмбум (II) йодид має шарувату кристалічну структуру з вираженою анізотропією властивостей. Тому дослідження електропровідності виконують для двох кристалографічних напрямків: паралельно і перпендикулярно кристалографічній осі c, яка проходить поперек шарів даного кристалу. Залежно від способу розміщення контактів, формували поперечні і поздовжні структури. У поперечних структурах контакти розміщували так, що при подачі напруги на зразок струм проходив поперек шарів монокристалу, тобто вздовж осі c (рис. 2.8, a), а в поздовжніх структурах струм проходив поздовж шарів монокристалу (рис. 2.8, δ).



Рисунок 2.8 – Схематичний вигляд вимірювальних структур на основі монокристалів PbI₂: *a*) - поперечні структури; *б*) - поздовжні структури

Для перевірки впливу форми і способів розміщення електродів контактів на величину і напрямок протікання електричного струму були виготовлені різноманітні вимірювальні структури на основі монокристалів PbI₂, схематичний вигляд яких приведений на рис. 2.9.



Рисунок 2.9. Типи вимірювальних структур на основі монокристалів PbI2

2.5.2. Схема установки для вимірювання ВАХ

Вимірювання ВАХ здійснювали на повітрі з використанням установки, схематичний вигляд конструкції якої представлено на рис. 2.10.



Рисунок 2.10 – Схема вимірювальної установки для вимірювання ВАХ монокристалів PbI₂ [61]: *1* - зразок PbI₂; *2* - вимірювальна комірка; *3* - пікоамперметр моделі Keithley-6485; *4* - персональний комп'ютер; *5* - інтерфейс RS-232

Зважаючи на те, що кристали PbI₂ високоомні, то для усунення можливих зовнішніх електромагнітних впливів під час вимірювання зразки пощали в комірці 2 подвійним захисним екраном. Вигляд вимірювальної комірки наведено на рис. 2.11.

Обробка результатів здійснювалася у напівавтоматичному режимі з використанням персонального комп'ютера 4. Для організації взаємодії з зовнішніми пристроями використовувався стандартний інтерфейс RS-232 (5). Реєстрація величини електричного струму здійснювалася за допомогою пікоамперметра моделі Keithley-6485 (3), який дозволяє фіксувати струми до 10⁻¹⁵ А.

Оскільки монокристали плюмбум дийодиду чутливі до різного роду випромінювання, то для отримання достовірних результатів вимірювання

проводилися на зразках, попередньо закорочених та заземлених протягом доби до початку експерименту.



Рисунок 2.11 – Вимірювальна комірка з подвійним захисним екраном

Монокристали PbI₂ досить чутливі до різного роду випромінювання. Тому передбачено, що конструкція вимірювальної комірки дозволяє здійснювати дослідження при різних умовах перебування зразка: у темноті (знімати темнові BAX при щільно закритій верхній кришці), при електромагнітному впливі (кришка відкрита) тощо. При цьому є можливість проводити серію спланованих експериментів для однієї вимірювальної структури за умов її стаціонарного закріплення у вимірювальній комірці, що особливо важливо для забезпечення об'єктивності і достовірності результатів.

2.6. Метод розділення об'ємних і поверхневих струмів

Під час прикладання постійного електричного поля до PbI₂-структур електричний струм проходить як в об'ємі матеріалу, так і по його поверхні. Причому саме поверхневі струми можуть робити значний внесок у величину електропровідності загалом. Адже плоска поверхня кристала PbI₂ – це своєрідний двовимірний кристал, що має дозволені і заборонені енергетичні

зони. Обмін зарядами між поверхнею і об'ємом кристала дийодиду свинцю спонукає до вирівнювання рівнів Фермі в об'ємі та на поверхні, що є необхідною умовою рівноваги в кристалі. Даний процес супроводжується переходом на поверхню деякої кількості носіїв струму, в результаті чого поверхня виявляється зарядженою відносно об'єму кристала.

Крім того, поверхня кристала після механічної обробки (сколювання, різання), яку застосовують для виготовлення зразків з монокристалічних зливків, отриманих розплавними методами, являє собою зону з максимальним порушенням структурного порядку, що певним чином відображається на процесі електропровідності.

У чистих кристалах кількість центрів рекомбінації носіїв струму в об'ємі незначна, однак рекомбінація носіїв струму через поверхневі рівні може бути суттєвою. Величина швидкості поверхневої рекомбінації у значній мірі залежить від якості обробки поверхні зразка і досконалості кристала. Тобто, поверхневі явища можуть екранувати об'ємні властивості кристала PbI₂. Поверхневі енергетичні рівні можуть виникати і внаслідок адсорбції домішок поверхнею кристала.

З метою визначення внеску поверхневої провідності у величину електопровідності загальної вимірювальних основі структур на монокристалів PbI₂ використано методику по розділенню поверхневих і об'ємних струмів. Дана методика грунтується на використанні захисного електропровідного кільця, призначеного для усунення впливу поверхневих струмів при вимірюванні об'ємних струмів. Для цього на поверхні зразка PbI₂ розміром 10×10×1,4 мм сформовано середній контакт з хімічно інертної графітово-паладієвої електропровідної пасти діаметром $D_1 = 3 \, MM$, а навколо нього – захисне електропровідне кільце цією ж пастою, внутрішній і зовнішній діаметри якого $D_2 = 6 \, MM, \, D = 8 \, MM$ відповідно. Схематичний вигляд такої структури наведений на рис. 2.12 [61, 62].

PbI₂-структуру підключали до джерела напруги та вимірювального приладу так, щоб електричне поле створювало рух носіїв у потрібному напрямі (через об'єм чи поверхневий шар).



Рисунок 2.12 – Схематичний вигляд PbI₂-структури із захисним електропровідним кільцем [61, 62]

При вимірюванні об'ємного струму захисне електропровідне кільце заземлювали (рис. 2.13) у результаті чого реєструється тільки об'ємний струм.

Величину об'ємної провідності знаходимо за формулою:

$$\sigma_{V} = \frac{I_{V}}{U} \frac{d}{S}, \operatorname{OM}^{-1} \times_{\mathrm{M}}^{-1}, \qquad (2.15)$$

де I_V - об'ємний струм;

U - напруга, прикладена до зразка;

d - товщина зразка;

S - площа центрального електрода.



Рисунок 2.13 – Електрична схема вимірювання об'ємного струму [62]

Для вимірювання поверхневих струмів заземлювався один з електродів, а струм вимірювався між захисним кільцем і центральним електродом (рис. 2.14). У цьому випадку електричне поле створює рух електричних носіїв у тонкому поверхневому шарі PbI₂.



Рисунок 2.14 – Електрична схема вимірювання поверхневого струму [62]

Величину поверхневої електропровідності, врахувавши геометричні параметри контактів, визначаємо за формулою:

$$\sigma_{s} = \frac{I_{s} \cdot \ln \frac{D_{2}}{D_{1}}}{2\pi U}, \text{ або наближено}$$

$$\sigma_{s} = \frac{I_{s}}{U} \frac{D_{2} - D_{1}}{\pi (D_{2} + D_{1})}, \text{ Ом}^{-1} \times \text{M}^{-1}, \qquad (2.16)$$

де *I*^{*S*} - поверхневий струм;

D₁ = 3 мм - діаметр середнього контакту;
 D₂ = 6 мм - внутрішній діаметр захисного електропровідного кільця;
 U - напруга, прикладена до зразка.

2.7. Математична обробка результатів досліджень

З метою мінімізації похибок при дослідженні властивостей матеріалу монокристалів PbI₂ та встановлення достовірних величин і точності результатів проведених експериментів визначали середньоарифметичні значення \overline{x} з 5...7 паралельних вимірювань і середнє квадратичне відхилення S^2 від середньої серії досліджень за формулами:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i , \qquad (2.17)$$

$$S^{2} = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^{n} \left(x_{i} - \overline{x} \right)^{2} \right], \qquad (2.18)$$

де *x_i* - результат окремого вимірювання; *n* - кількість паралельних дослідів.

Для виключення хибних значень застосовувався критерій Стьюдента [63]:

$$\frac{x_i - x}{S} \ge t \tag{2.19}$$

де x_i - результат окремого вимірювання;

x - середньоарифметичні значення усіх вимірювань;

S - середньоквадратичне відхилення від серії досліджень;

t - табличне значення критерію Стьюдента.

Результат враховували, коли експериментальне значення критерію було більше від табличного $t_{e\kappa cn} < t_{madon}$, а при $t_{e\kappa cn} > t_{madon}$ результат відкидали з подальшого розгляду.

3. Структура, дефектність та морфологія монокристалів PbI₂

3.1. Кристалічна структура і політипізм плюмбум дийодиду

Монокристали плюмбу дийодиду належать до особливого виду кристалічних структур, що побудовані специфічними структурними елементами (шаровими пакетами), кожен з яких складається з трьох моношарів. У такій сполуці шар катіонів свинцю розміщений між двома шарами аніонів йоду, в результаті чого утворюються потрійні шари (шарові пакети).

Особливістю кристалів $PbI_2 \varepsilon$ їх шарувата структура з наявністю різних модифікацій, які залежать від умов одержання. Зокрема, однією з причин утворення різноманітності типів структури вважається вплив технологічних домішок на процес кристалізації і їх нерівномірний розподіл в кристалічних шарах, внаслідок чого можливе зміщення одного шару кристала відносно іншого.

Кристалічна решітка PbI₂ визначається структурою, що містить декілька атомних моношарів. У PbI₂ шаровий пакет утворений трьома моношарами атомів, розташованих у такій послідовності: моношар атомів металоїда (Х), моношар атомів металу (М), моношар атомів металоїда (Х), або Х – М – Х [64]. Тобто, кристалічна структура PbI₂ складається з ідентичних шарових пакетів (I–Pb–I), накладених один на другий у напрямку, перпендикулярному гексагональній осі *с*.

Шарувата структура кристалів PbI₂ схематично зображена на рис. 3.1 (а), спрощена структурна схема елементарної комірки – на рис. 3.1 (б), а на рисунку 3.1 (в) наведено розміщення атомів йоду та свинцю у перерізі поперек шарів (для 2H-політипу).

Йони плюмбуму розташовані в паралельних площинах, кожна з яких розміщується між двома площинами йодид-йонів. Кожний шаровий пакет гратки складається таким чином з трьох площин йонів, з площинами йоду назовні (сендвіч-структура). Кожний шаровий пакет є двомірною електро нейтральною граткою.


Рисунок 3.1 – Структура гратки PbI₂ [64]

За характером хімічних зв'язків кристали PbI₂ займають проміжне положення між молекулярними та іонно-ковалентними кристалами. У таких кристалах сили зв'язку між атомами в межах шарового пакету і між шаровими пакетами різні. У межах шарового пакету діють сильні йонноковалентні зв'язки, а між шаровими пакетами — більш слабкі ван-дер-ваальсівські зв'язки [64]. Зважаючи на це, у кристалах плюмбум дийодиду можливе поєднання властивостей вказаних типів структур, що ускладнює інтерпретацію фізичних процесів, які в них відбуваються.

Кристалам плюмбум дийодиду властиве явище політипізму, тобто здатність кристалізуватися кристалізуватися такими способами, у результаті чого два параметри елементарної комірки однакові, а треті різні. Різниця упаковок таких кристалів проявляється тільки в другій координаційній сфері. Кристали, які відрізняються за цією ознакою називаються політипами. А сукупність видів кристалічних структур за цією ознакою називають політипними модифікаціями. Саме періодичне чергування укладених певним чином шарових пакетів у напрямку осі *с* призводить до утворення політипів PbI₂. Політипізм називають також одномірним поліморфізмом, адже політипні модифікації не зазнають суттєвої кристалічної перебудови як у випадку поліморфних перетворень. Тому і фізико-хімічні властивості різних політипів не відрізняються так різко як у різних поліморфних модифікаціях.

Самі поліморфні зміни не характерні для PbI₂ і не проявляються в усьому температурному інтервалі від кімнатної до температури плавлення.

Дотепер відомо близько 30 політипів PbI₂, однак структура розшифрована не для усіх.

Найбільш поширеним політипом PbI₂ є 2Н-модифікація, що належить до просторової групи D_{3d}^3 і містить один шаровий пакет (3 атоми) в елементарній комірці. Параметри гратки 2Н-політипу: a=4,557Å, c=6,979Å. Структура цього політипу подається у вигляді *АуВ АуВ* ... [64], де *A* і *B* – іони йоду, γ – свинець. Кристалічна структура 2Н-політипу вперше була встановлена Теристрою і Вестенбринком [65]. Наступним за поширеністю є 4Н-політип, існування якого довів Мітчел [66], а також політипів 6Н та 12R. Політип 4Н плюмбум дийодиду складається із двох шарових пакетів (6 атомів) в елементарній комірці і належить до просторової групи C_{6v}^4 . Пінскер у праці [67] описав структуру політипу 6R, що утворюється при низькотемпературному росту монокристалів із водних розчинів.

Встановлено [68], що 12R є високотемпературним політипом, а 2H – модифікація стійка при кімнатній температурі. Кристали, вирощені з розчину, характеризуються політипами з малими періодами комірки. Утворення політипу 4H при високій температурі обумовлюється наявністю домішок. При використанні високочистих вихідних матеріалів отримується переважно 2H-політип PbI₂.

Теорія формування політипів грунтується на механізмі зміщення шарів внаслідок високої коливальної ентропії системи. Для пояснення явища політипізму найчастіше користуються висновками теорії Франка [69], Ягодзінського [70], Шніра [71]. Політипні форми характеризуються числом шарових пакетів [65], що формують період повторення, а іноді при одному і тому ж повторенні – порядком укладки. Формування політипів відбувається в процесі росту кристала. Політипи у PbI₂ можуть виникати внаслідок

епітаксійного росту на домішкових включеннях (міжблокових границях, домішках, сходинках і т.д.) [72].

У роботі [73] рентгенографічними методами проведено дослідження впливу домішок на політипізм кристалів PbI₂. Дослідження показали, що структура вирощених кристалів 12R, а в деяких випадках — 12R+4H. При зберіганні кристалів за кімнатної температури протягом 9 … 12 місяців у забруднених (5 … 8 проходів очистки) і чистих (20 проходів очистки) кристалах структура не змінилась. А в зразках з 12 … 15-кратним очищення зонною плавкою структура кристалів здійснила перехід 12R \rightarrow 4H модифікацію [73]. Міжполітипні переходи приписуються стимульованому домішками зародженню і росту дефектів пакування [74-76].

У роботі [77] вказується на фазові переходи 4Н-політипу в 2Н-політип PbI₂ під дією випромінювання рубінового лазера наносекундної тривалості. Фазовий перехід відбувається у два етапи. На першому етапі понижується структурна впорядкованість структури кристалу за рахунок генерації крайових дислокацій, що призводить до створення дефектів пакування. На другому етапі фазового перетворення відбувається упорядкування дефектів пакування в енергетично більш вигідний 2Н-політипний стан.

Політип кристалу PbI_2 визначається також способом одержання. Зокрема, кристали PbI_2 , одержані хімічним паротранспортним методом з сировини високої чистоти (Pb, 99,99%, Alfa Aesar, Commonwealth of Massachusetts, США) та йодиду (I, 99,99%, Alfa Aesar, Commonwealth of Massachusetts, США), демонструють гексагональні кристаліти, укладені вздовж осі *с* у структурі 2Н завдяки силам Ван-дер-Ваальса між сусідніми шарами (рис. 3.2) [78].

На рис. 3.2 показано зображення кристала PbI_2 , отримане за допомогою SEM, де чітко відображно шарувату структуру з кутом 120°, вказуючи на те, що кристали PbI_2 демонструють гексагональні кристаліти. Кожен шар PbI_2 демонструє повторювані блоки I–Pb–I та стеки вздовж осі с із взаємодією Ван-дер-Ваальса між сусідніми шарами. Співвідношення елементів Pb i I в

атомних відсотках визначено як 36:64. Це значення також було підтверджено електронно-зондовим мікроаналізом з результатом 32,3:67,7. Ці дані підтверджують наявність кристалів PbI₂ з молярним співвідношенням, дуже близьким до ідеального значення 1:2 [78].



Рисунок 3.2 – Зображення кристала PbI₂, отримене за допомогою SEM [78]

Модифікації політипів плюмбум (II) йодиду з урахуванням методів одержання приведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Порівняльні характеристики кристалів PbI ₂ ,				
одержаних різними методами [79]				

Метод одержання	Політип кристалу	
3 розчину	6R	
З парової фази	2H, 12R	
Сублімація із газової фази	6R	
3 розплаву 2Н, 4Н		

Загалом, модифікації політипів PbI₂ залежать від якості вихідних матеріалів, способу й умов кристалізації та здатні здійснювати переходи з одного виду в інший при зовнішніх фізичних впливах (температура, електромагнітне випромінювання, зокрема й іонізуюче тощо) [79-82].

Вивчення унікальності структури монокристалів PbI₂ залежно від способу, методики і умов одержання, якості вихідної сировини і чинників зовнішніх впливів формує цілісне уявлення про їх фізичні властивості та сфери практичного застосування.

3.2. Вплив легування цирконієм на структуру монокристалів PbI₂

Структура монокристалів PbI₂ суттєво залежить від технологічних умов синтезу і росту, чистоти вихідних компонентів та використання легуючих домішок. Такі кристали володіють м'якою шаруватою структурою, результатом чого є залежність їх твердості і міцністі від кристалографічного напрямку.

Дослідження впливу легуючої домішки Zr на структуру монокристалів PbI₂, одержаних розплавним методом Бріджмена-Стокбаргера, виконані на основі отриманих знімків мікроструктури й вимірюванні мікротвердості для двох кристалографічних напрямків – перпендикулярно та паралельно до осі *с*. Вміст домішки Zr становив 0,1 % мас. (при такому вмісті цирконій входить гомогенно у кристалічну решітку плюмбум дийодиду) [83-84]. Паралельні вимірювання мікроструктури і мікротвердості монокристалічних зразків проводилися на твердомірі LEICA VM НТАUTO, обладнаному цифровою відеокамерою.

Мікроструктуру свіжосколеної поверхні монокристалів PbI_2 і PbI_2 : Zr за 1000-кратного збільшення наведено на рис. 3.2 (*a-г*). Поверхня нелегованого монокристалу PbI_2 , перпендикулярна до осі *c*, гладка й однорідна (рис. 3.2, *a*). Темні ділянки на поверхні зразка являють собою різного роду дефекти, утворені в процесі його пошарового сколювання. Мікротвердість цієї поверхні становила 18,3 HV [83].



Рисунок 3.2 – Мікроструктура поверхні монокристалів [83]: (*a*) і (δ) – нелегований PbI₂; (*в*) і (c) – PbI₂:Zr; (*a*) і (*в*) – поверхня $\perp c$; (δ) і (c) – поверхня $\parallel c$

На фото 3.2, *б* зображено структуру свіжосколотої поверхні нелегованого монокристалу PbI₂, паралельної до осі *с* з відбитком індентора. На знімку чітко фіксується шарувата структура. Мікротвердість цієї поверхні 9,7 HV.

Мікроструктура поверхні монокристалу PbI₂:Zr, що перпендикулярна до осі *с* (рис. 3.2, *в*), є однорідною, оскільки сколювання кристалу відбулося у площині одного шару. Поверхня монокристалу PbI₂:Zr, паралельна до осі *с*, відображена на рис. 3.2, *г*. Для цієї поверхні також чітко виявляється шарувата структура, проте у міжшаровому просторі присутні включення іншої фази, які рівномірно розподілені по поверхні кристала. Цими включеннями можуть бути фази йодидів легуючої домішки ZrI₂ або ZrI₄.

Підсумкові результати вимірювання мікротвердості монокристалів PbI₂ і PbI₂:Zr при навантаженні індентора 0,005 кГс наведені у табл. 3.2.

Монокристал	Поверхня, перпендикулярна	Поверхня, паралельна	
monomprioremi	до осі <i>с</i>	до осі <i>с</i>	
PbI ₂	18,3 HV	9,7 HV	
PbI ₂ :Zr	12,5 HV	10,6 HV	

Мікротвердість монокристалів плюмбум дийодиду [84]

Дифрактограми зразків PbI₂ і PbI₂:Zr (рис. 3.3), отримані за допомогою порошкового дифрактометра DRON-4-13 (СиK_α-випромінювання, $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 80^{\circ}$, крок зйомки 0.05°, час відліку в точці – 5с), є практично ідентичні, що вказує на те, що легування 0,1 % мас. Zr не приводить до зміни структури PbI₂ [84].



Рисунок 3.3 – Дифрактограми зразків нелегованого PbI₂ (вгорі) та PbI₂ + 0,1 % мас. Zr (внизу) [84]

Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, основним продуктом є 4Н-політип, що кристалізується в гексагональній сингонії у просторовій групі симетрії *Р6₃mc*. Періоди елементарної комірки становлять: а=0.4557 нм, с=1.3958 нм. Розширення піків в інтервалі 22-32 градуси вказує на присутність інших політипів цієї сполуки.

3.3. Дефектність монокристалів PbI₂

Особливістю шаруватих кристалів, зокрема і PbI₂, є наявність у них значної кількості власних структурних дефектів, у тому числі й гвинтових дислокацій. Наприклад, однією з причин виникнення дислокацій з гвинтовою компонентою вектора Бюргерса є утворення двох близько розташованих зародків, які одночасно виникли на одній грані кристалу і, розвиваючись, деформували один одного. Іншою причиною може бути наявність у вихідній сировині неконтрольованих домішок. Внаслідок їх нерівномірного розподілу в кристалічних шарах можливий зсув однієї частинки кристалу відносно іншої.

При вирощуванні монокристалів PbI₂ з розплаву можливі декілька механізмів утворення дислокацій: термічні напруження, концентраційне переохолодження, механічні напруження, пересичення вакансіями, випадкові утворення.

У кристалічній решітці шаруватого кристалу можуть виникати як дефекти по Френкелю (складаються із атома у міжвузлі і пустого вузла), так і дефекти по Шотткі (утворюються при виході атомів із вузлів решітки на поверхню кристала, добудовуючи у такий спосіб новий шар кристалічної решітки). За умовою електричної нейтральності кристалічні дефекти по Шотткі в іонних кристалах повинні бути парними.

Дефекти по Френкелю більш ймовірні в іонних кристалах, радіуси аніонів і катіонів яких значно відрізняються. Якщо в кристалі виникає градієнт температури чи електричний потенціал, то рух атомів (іонів) і вакансій є спрямованим і в першому випадку виникає термодифузія, а в другому – іонна провідність.

Дефекти упаковки мають важливе значення при визначенні властивостей кристалів. У шаруватих кристалах дефекти упаковки призводять до закорочення шарових пакетів і маскування фактичної анізотропії фізичних властивостей, одномірної локалізації носіїв заряду.

Домішки, а також структурні дефекти, можуть бути джерелом високих концентрацій пасток носіїв заряду [61, 85].

На підставі досліджень чисел переносу [86] зроблено висновок, що основними іонними дефектами в PbI₂, відповідальними за електропровідність, є дефекти Шотткі у вигляді пар катіонних й аніонних вакансій.

Згідно з дослідженнями, представленими у роботі [87], в галогенідних сполуках плюмбуму, зокрема і в PbI₂, переважним типом дефектів, які обумовлюють іонну провідність, є дефекти Шотткі. Причому в PbI₂ рухливими є одночасно і вакансії йоду, і вакансії плюмбуму. При температурах нижче 523 К більш рухливими є вакансії іонів йоду, а при температурі вище 548 К – вакансії іонів плюмбуму.

Вважається, що В розплаві легуючі домішки розподіляються рівномірно. Але, як показує практика, при збільшенні швидкості росту домішки накопичуються поблизу границі фаз і гальмують процес кристалізації. Наслідком цього є переохолодження розплаву перед фронтом кристалізації. За таких УМОВ можуть виникати нові зародки, які спричинятимуть деформації кристалічної решітки. До місць таких деформацій легко дифундують легуючі домішки, утворюючи скупчення (рис. 3.4) [81].

Виділення фаз із підвищеним вмістом цирконію (деталі 1, 2) в місцях механічних напружень (тріщин) у процесі росту кристалу представлено на мікрофотографії 3.4. Включення (деталь 3), яке спричинило механічні деформації, що видно із тріщин, представляє собою врощений кристал такої ж хімічної структури, лише з іншою орієнтацією.

Для запобігання такому небажаному явищу необхідно створити достатньо великий температурний градієнт у зоні кристалізації. Зі збільшенням концентрації легуючої домішки також понижується температура початку кристалізації. При використанні методу Бріджмена-Стокбаргера ця умова реалізовується наявністю додаткового нагрівника між

верхньою і нижньою зонами печі, що спричиняє підвищення температури розплаву біля фронту кристалізації.



Рисунок 3.4 – Виділення фаз із підвищеним вмістом цирконію, × 3000 [81]

Наявість гвинтової дислокації у вирощеному з розплаву монокристалі плюмбум дийодиду демонструє рис. 3.5 (деталь 1).



Рисунок 3.5 – Дендритне утворення з гвинтовою дислокацією на поверхні зразка PbI₂:Zr, ×1000 [81]

Враховуючи те, що плюмбум дийодид має шарувату кристалічну структуру і характеризується низькою механічною міцністю, то й спосіб виготовлення зразків в певній мірі призводить до утворення поверхневих дефектів, що відображається на зміні властивостей. Особливо це характерно для монокристалів, отриманих з розплаву, які потребують механічної обробки (сколювання, різання) при виготовленні зразків.

Дослідження морфології поверхні зразків PbI_2 демонструє наявність поверхневих структурних недосконалостей (рис. 3.6-3.10). Дослідження проведені з використанням растрового електронного мікроскопамікроаналізатора РЭММА-102-02 у двох кристалографічних напрямках — перпендикулярно та паралельно до осі *с* (вісь *с* в дийодиді свинцю розміщена перпендикулярно до шарів кристалу), тобто в площині шарів і поперек шарів.



Рисунок 3.6 – Планарний вигляд поверхні типового зразка PbI₂, ×100

Планарний вигляд сколеної поверхні (вздовж шарів) зразка PbI₂ відображає наявність поверхневих дефектів, обумовлених рухом інструменту при обробці зразків: зминання поверхні (деталь 1), подряпини (деталь 2), руйнування шарів (деталь 3). У місцях сколів спостерігаються чіткі лінії, що характеризують шарувату структуру дийодиду свинцю (деталь 4).

Мікрофотографії сколеної поверхні зразків PbI₂:Zr, на відміну від зразків PbI₂, не показують шаруватої структури (рис. 3.7). Цей факт може бути ознакою того, що легування цирконієм впливає на механічні властивості дийодиду свинцю, призводить до підвищення міцності і твердості. На поверхні таких зразків чітко спостерігаються лінії росту (деталь 1) довжиною 4 ... 8 мкм.



Рисунок 3.7 – Поверхня зразка PbI₂:Zr з вираженими смугами росту, ×2000

При зрізі поперек кристалічних шарів можуть виникати зсувні деформації, обумовлені низькою механічною міцністю даного матеріалу, що чітко проявляється на мікрофотографії рис. 3.8. На поданому знімку крім вузьких горизонтальних смуг, які відповідають шарам кристалу, чітко спостерігаються досить широкі смуги (деталь 1), розміщені під певним кутом до площин шарів, викликані, інструментом при зрізі зразка. Горизонтальні смуги, які спостерігаються на мікрофотографії (рис. 3.8), не слід ототожнювати з шарами кристалу один до одного. З масштабу, вказаного у нижній частині мікроскопічного знімка, випливає, що це можуть бути шарові пакети, тобто характерна для кожного політипу послідовність шарів.



Рисунок 3.8 – Мікрофотографія зразка PbI₂ з вираженою поверхневою деформацією, ×400 [88]

У нижній частині мікрофотографії рис. 3.8 видно тріщину (деталь 2), обумовлену зсувними деформаціями. Тобто, в зоні значних напружень шари втрачають цілісність і розриваються.

У зоні менших деформацій (рис. 3.8, деталі 3, 4, 5, 6, 7) спостерігаються лише розшарування кристалу, оскільки ван-дер-ваальсівські сили між шарами суттєво менші за іонно-ковалентний зв'язок всередині кристала.

На мікрофотографіях інших зразків PbI₂ поверхневі деформації не фіксуються, а спостерігаються лише виражені шари кристалу (рис. 3.9). Деформація поверхні (рис. 3.9) спостерігається лише на виступах (деталі 1, 2) – характерне зминання навіть з утворенням тріщин, що може бути спричинено рухом інструменту, зміщенням сколюваних частин одна відносно одної. При зминанні також можливе утворення більш глибоких дефектів (деталь 3). Можливість виникнення тріщин при сколюванні менша, ніж при зрізі, однак можлива (деталь 4). У зв'язку з слабшими деформаціями та напруженнями шари не відокремлюються один від одного як при зрізі і тому не такі помітні.



Рисунок 3.9 – Мікрофотографія типового зразка PbI₂ без виражених зсувних деформацій, ×800 [88]

Поверхня, зображена на рис. 3.10, утворена в результаті сколу зразка PbI₂:Zr.



Рисунок 3.10 – Мікрофотографія поверхні зразка PbI₂:Zr, ×1500

Причому скол пішов не чітко по кристалографічних площинах, а під дуже малим кутом, про що свідчать луски по всій поверхні зразка. Шари кристалу на вказаному знімку менш виражені, ніж на рис. 3.9, незважаючи навіть на сильніше збільшення.

Мікрофотографії зразків PbI₂:Zr іноді теж показують наявність зсувних деформацій (деталь 1 на рис. 3.10) при зрізі, хоча проявляються вони менш чітко. Це може свідчити про концентрування атомів цирконію у міжшаровому просторі, результатом чого є деяке підвищення мікротвердості поверхні, паралельній осі c, легованого цирконієм монокристалу PbI₂ (0,1 мас.% Zr) [84].

3.4. Морфологічні особливості монокристалів PbI₂, одержаних з паро-газової фази

Найдосконаліші кристали одержують з паро-газової фази. Водночас існує взаємозв'язок морфології і структури кристалів PbI₂ з умовами вирощування. Відомо, що габітус кристалів визначається температурними умовами росту, парціальними тисками кожного із компонентів сполуки, які впливають на стехіометрію зростаючого кристала, та наявністю домішок у від дії кожного з цих чинників системі. Залежно спостерігається різноманітність форм від структурно досконалих стрічок, росту – видовжених вздовж певного кристалографічного напрямку, до дендритів з включеннями преципітатів та полікристальних утворень. Часто форми росту кристалів пояснюються власною структурою, але морфологія кристалів насамперед визначається умовами росту: температурою, домішками, перенасиченням, порушенням стехіометрії.

Можна виділити такі основні морфологічні типи при вирощуванні кристалів PbI_2 з парової фази [26]: кристали у вигляді видовжених стрічок, голок або їхні зростки (часто двійникові) (рисунок 3.11, *a*), кристали у вигляді вигнутих стрічок, складні утворення на основі стрічкових кристалів та їхніх зростків, безформні кристали у вигляді пластинок (рис. 3.11, *б*). Для

кристалів, вирощених за великих перенасичень парової фази, характерні дендритні утворення (в). На рисунку 3.11 (г) бачимо кристал неправильної форми з дійниковим прошарком (темна смуга).

"У більшості випадків, за оптимальних умов росту, спостерігається ріст монокристалів PbI₂ у вигляді пластинок і стрічок. У механізмах росту між пластинками і стрічками відмінності практично немає. Суттєве значення під час росту пластин має температура, яка впливає на стехіометрію кристалів і тісно пов'язана з дисоціацією сполуки. Тому зміною технологічних умов росту можна змінювати форми росту. Як правило, орієнтація пластинчастих і стрічкових монокристалів однакова. Вважають, що пластинки під час росту з фази утворюються внаслідок бічного анізотропного росту парової (розростання) нитчастих монокристалів, які відіграють роль лідера. Поряд з ростом пластинчастих монокристалів за механізмом ПРК (пара – рідина – кристал) можуть утворюватись пластинчасті кристали шляхом пошарового, ланцюгового росту за механізмом пара – кристал" [26].

Дослідженнями технологічних умов вирощування монокристалів PbI₂ з парової фази [26] встановлено, що наявність домішок в системі, особливо за їх значної концентрації, приводить до великої різноманітності форм росту – аж до масивних і голчастих кристалів.

На стрічкових кристалах правильної форми, а також на кристалах неправильної форми бачимо характерні штрихи росту, нахилені до осі кристала (∂), які чітко проявляються за великих збільшень. Поверхня більшості кристалів правильної форми достатньо досконала, за великих збільшень на електронно-мікроскопічних знімках бачимо смуги росту. Деякі інші особливості структури поверхні за великих збільшень бачимо на рисунках *е*–*к*, наприклад, згущення елементарних спіралей росту (*e*).

На менш досконалих кристалах є фігури росту й інші утворення у вигляді віциналей у формі трикутників, шестикутників правильної або неправильної форми (\mathcal{m} - κ), іноді такі шестикутні фігури утворюють багатошарову структуру (u).



Рисунок 3.11 – Морфологічні особливості кристалів PbI₂, виявлені за допомогою оптичного мікроскопа, × 50–200 (а, и, к) та растрового електронного мікроскопа, ×1000 (и) і 2000 (з, е) [26]

Зустрічаються також шестикутні утворення у вигляді паралельних сходинок (к). На деяких кристалах, які мають досить досконалу поверхню, виявлено пласкі трикутні утворення (*u*), які відповідають дефектам пакування.

Утворення двійників найймовірнвше за наявності в ампулі значних пересичень парової фази, а також внаслідок термічних напружень, наявності домішок, різкою зміною умов росту, яка спричиняє перехід однієї кристалографічної модифікації в іншу [26].

Найвищі перенасичення призводять до утворення дендритної структури (рис. 3.11, *в*). Двійники деколи проходять через весь кристал, і їх добре видно внаслідок контрасту в оптичний мікроскоп (рис. 3.11, *г*).

Методом прямого синтезу з високочистого плюмбуму і йоду можна одержати об'ємні монокристали PbI₂ нетипової форми (рис. 3.12) [89]. Наявність чітких граней даних монокристалів вказує на те, що процес кристалізації відбувався при умовах, близьких до рівноважних.



Рисунок 3.12 – Кристали PbI₂ нетипової форми [89]

При легуванні плюмбум дийодиду йодидами перехідних металів (Mn, Fe, Ni) у процесі вирощування з парової фази кристали ростуть у формі стрічок, пластинок, зростків стрічок та пластинок (часто двійників).

Легування манганом у діапазоні 0,001-5 ат. % сприяє зростанню монокристалів плюмбум дийодиду 4H-політипу переважно у формі смужок довжиною 2 … 10 мм, шириною 0,5 … 1 мм й товщиною 0,01 … 0,1 мм [48]. Можна виділити такі морфологічні типи кристалів: подовжені смужки,

смужки із загостреними кінцями, зростки смужкових кристалів, безформні пластини, полікристали. На рис. 3.13 (а) представлені смугасті кристали з загостреними кінцями та пластинчастий кристал. На рис. 1а представлені смужкові кристали з загостреними кінцями та пластинчастий кристал. Поверхня кристалів покрита шарами росту, штрихами, віциналями (горбиками зростання), субіндивідами. На поверхні кристалів PbI₂, легованих Мп, проявляється пошарове наростання граней (0001), при якому фронт кристалізації рухається у вигляді терас, паралельних поверхні кристала.



Рисунок 3.13 – Морфологічні особливості кристалів PbI₂, легованих 0,001-0,01 ат. % Мп, знімки отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа [48]

На рис. 3.13 (б) представлена поверхня спайного зламу кристала зі східчасто-шаруватим рельєфом. На рис. 3.13 (в) і (г) представлені віцинальні утворення у формі трикутників та шестикутників з шаруватою структурою на грані (0001) кристалів, що відображають симетрію грані. При зростанні деякі

віциналі (рис. 3.13 (в)) змінюють форму від правильного трикутника до неправильного шестикутника. Походження віциналей пов'язують з впливом дифузійної неоднорідності поля біля поверхні кристала [90].

При введенні ферум йодиду в систему PbI₂–I₂ кристали ростуть у формі стрічок, пластинок, їх зростків, зокрема і двійників (рис 3.14). Як видно з мікрофотографій (рис. 3.14, a–d), поверхня реальних кристалів не є ідеально гладкою і містить такі особливості, як шари росту, сходинки росту, переломи, утворені незавершеними кроками росту, їх зрощення у вигляді наростань і впадин.



Рисунок 3.14 – Морфологічні особливості кристалів PbI₂+0,02 ат. % Fe: (а) загальний вигляд кристалів, (b) злам, (c) шари та сходинки росту, (d) ріст двійників [91]

Легованим йодидом феруму кристалам PbI₂ притаманна 4Hмодифікація структурного типу з просторовою групою P3m1, яка така ж, як і для чистого плюмбум (II) йодиду.

3.5. Дослідження рельєфу поверхні PbI2 і PbI2:Zr

Поверхня механічно оброблених монокристалічних зразків PbI₂ може містити структурні порушення, що відображається на її рельєфі, обумовлюючи його нерівність.

Дослідження рельєфу поверхні зразків PbI₂ і PbI₂:Zr проводили за допомогою цифрового оптичного 3D мікроскопа "Top Eye" при загальному збільшенні у 700 разів. Оптичні знімки, наведені на рис. 3.15, відображають суттєву відмінність свіжосколених поверхонь зразків PbI₂ і PbI₂:Zr. Відзначимо характерні особливості поверхні зразка PbI₂:

- велика кількість поверхневих дефектів, утворених в процесі пошарового сколювання зразка (деталі 1, 2);

- шарувата структура кристалу, що чітко спостерігається в місцях сколів (деталь 3);

- візуальні механічні напруження поблизу сколів, які прослідковуються на зображенні у вигляді «псевдо інтерференційних смуг» (деталь 4).



a)

б)

Рисунок 3.15 – Планарний вигляд поверхнонь сколених зразків PbI₂ (a) i PbI₂:Zr (б), ×700 [92, 93]

Перелічені неоднорідності поверхні зумовлені сколюванням зразків і характеризують нерівність рельєфу поверхні.

Однак, введення домішок Zr в кристалічну гратку PbI₂ вносить досить суттєві візуальні зміни:

- змінюється забарвлення кристалу;
- розподіл домішки по поверхні кристалу є нерівномірний, про що свідчить нерівномірність забарвлення по поверхні досліджуваного зразка;
- візуально не спостерігається шарувата структура кристалу.

Об'єктивну оцінку рельєфу поверхні PbI₂ і PbI₂:Zr можна отримати із 3D зображення (рис. 3.16). Так, 3D вигляд поверхні PbI₂ відображає нерівності поверхні - виступи і впадини. Сітка шкали, прив'язана до даного зображення, дозволяє визначити положення найвищих і найнижчих точок поверхні. Встановлено, що відстань між найнижчим і найвищим пічками (точками) поверхні становить 3516 нм.

За сукупністю усіх точок рельєфу отримано градієнт висот поверхні зразка (рис. 3.17), що наочно ілюструє нерівності поверхні у кольоровій гамі. Найвищі ділянки поверхні на цьому рисунку зображені червоним кольором, синім кольором - найнижчі.



Рисунок 3.16 – 3D форма поверхні зразка PbI₂, сколеного в площині шарів, ×700



Рисунок 3.17 – Градієнт висот поверхні зразка PbI₂, ×700

Зображення 3D форми і градієнту висот поверхні типового зразка PbI₂:Zr, наведені на рис. 3.18 і рис. 3.19, ілюструють деяке пониження нерівності рельєфу. Як показують ці знімки, пічки поверхні PbI₂:Zr менш гострі і відстань між ними зменшилася у порівнянні із нелегованим зразком PbI₂ до 2704 нм.



Рисунок 3.18 – 3D форма поверхні типового зразка PbI₂:Zr, сколеного в напрямку площини шарів, ×700



Рисунок 3.19 – Градієнт висот поверхні зразка PbI₂:Zr, ×700

Функціональність цифрового оптичного 3D мікроскопа дозволяє отримати профілограми поверхні, використовуючи які, можна оцінити зміну рельєфу поверхні після легування цирконієм PbI₂. Профілограми поверхонь зразків PbI₂ і PbI₂:Zr наведені на рис. 3.20 і рис. 3.21 відповідно.



Please write here.



Рисунок 3.20 – Профілограма поверхні сколу PbI₂, ×700

З отриманих профілограм визначали нерівність профілю, що є характеристикою рельєфу. Найбільш повно нерівність профілю і поверхні в цілому характеризує параметр R_a – середнє арифметичне відхилення профілю.



Рисунок 3.21 – Профілограма поверхні зразка PbI₂:Zr, ×700

Розрахунки показали, що середньо арифметичне відхилення профілю поверхні PbI₂ при легуванні цирконієм зменшується у середньому від 0,81 мкм до 0,7 мкм, тобто на 14 % [94]. Результат поверхневих змін може бути ознакою зміни механічних властивостей після легування PbI₂ цирконієм.

4. Фізичні властивості монокристалів плюмбу (II) йодиду

4.1. Зонна структура кристалів PbI₂

Кристалічна структура PbI_2 подібна до структури CdI_2 , внаслідок чого їхні перші зони Бріллюена подібні. Однак енергетичні зонні структури цих кристалів суттєво різняться (рис. 4.1). Це пов'язано з різною валентністю катіонів у складі кристалічної гратки (число валентних електронів, які припадають на одну елементарну комірку CdI_2 рівне 16, а в $PbI_2 - 18$) і електронною конфігурацією іонів кадмію (5р⁶) та свинцю (6s²) [95-102].



Рисунок 4.1 – Структура електронних зон 2*H*-політипу PbI₂ [95]: а) – вигляд зони Бріллюена б) зонна структура

Кристали PbI₂ містять 18 валентних електронів в елементарній комірці і володіють прямою зонною структурою з переходами A₁⁺→A₃⁻. Зонна

структура кристалів PbI₂ має 9 валентних зон, які утворюються при участі s і p станів йоду і p–стану свинцю. Найнижча зона провідності відповідає p– стану свинцю. Максимум валентної зони і мінімум зони провідності знаходяться в точці A зони Бріллюена. Таким чином, найменша ширина забороненої зони відповідає переходам між невиродженим станом A_1^+ і два рази виродженим станом A_3^- зони провідності. Оптичні переходи між цими станами визначені для світла, поляризованого паралельно до осі *с* кристала, що, однак, не узгоджується з експериментальними результатами [96].

Результати розрахунків зонної структури PbI_2 методом сильного зв'язку з врахуванням катіон-катіонної взаємодії в другій координаційній сфері також показують, що кристал PbI_2 володіє прямою структурою енергетичних зон з мінімумом забороненої зони в т. А простір-хвильового вектору. Прямі дозволені переходи здійснюються між рівнями A_1^+ валентної зони та A_3^- зони провідності, які відповідають s і р електронним станам свинцю [97].

Ці дані добре узгоджуються з результатами розрахунку зонної структури, наведеними в роботі [98] і підтверджують модель "катіонних" крайових ексітонів [99]. Одночасно порівняно незначна ширина зони провідності, отримана при розрахунках методом сильного зв'язку [97, 99], вказує на появу вікон у функції міжзонної щільності електронних станів і в спектрах оптичного поглинання. А це суперечить результатам експериментальних досліджень [98, 100].

Розрахунок зонної структури енергетичного спектру електронів кристалу PbI₂ (2H-політип) методом псевдопотенціалу виконаний також у роботі [101]. Розрахований таким чином енергетичний спектр PbI₂ узгоджується з результатами розрахунків методами емпіричного псевдопотенціалу [95] та сильного зв'язку [97]. На його основі проведено розрахунки ефективних мас електронів і дірок. Значення обчислених даним методом ефективних мас електрона з найнижчої зони провідності та дірки з

найвищої валентної зони разом з експериментально визначеними їх значеннями в [102] наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Розраховані теоретично [101] та експериментально визначені [102] (в дужках) значення ефективних мас електрона і дірки

$m_{e\parallel}^*/m_0$	$m^*_{e\perp}$ / $m^{}_0$	$m_{h\parallel}^*/m_0$	$m^*_{h\perp}$ / $m^{}_0$
1,12 (1,25)	0,18 (0,25)	0,22 (1,1)	0,46 (1,1)

Дані таблиці 4.1. вказують на істотну анізотропію ефективних мас електрона, що узгоджується з експериментально наведеними значеннями. Як видно із співставлення, теоретичне значення ефективних мас дірок істотно занижене порівняно з експериментальним, однак відзначені у [102] співвідношення виконуються.

Структура валентної зони кристалів PbI_2 досліджувалась методом ультрафіолетової, фотоелектронної і рентгенівської фотоелектронної емісії [98, 103], експериментальні результати чого та теоретичні розрахунки свідчать про наявність двох максимумів густини станів у валентній зоні кристалів. Ширина валентної зони становить 4,5 еВ. В її формуванні беруть участь 5 р–станів йоду і 6 s–станів свинцю. Існують різні думки про відносний вклад цих станів в утворення вершини валентної зони. Із теоретичних розрахунків випливає, що вершина валентної зони складається із 6 s–станів свинцю Pb^{2+} [98, 104]. А за результатами експериментальних досліджень вершина валентної зони складається із 6 s–станів іону Pb^{2+} і 5 р– станів іону І[–] [99].

Висунуто припущення [103], що вершина валентної зони PbI₂ утворюється в основному 5 р–станами йоду, а 6 s–станів свинцю утворюють максимум, котрий на 7,5 eB відстає від "стелі" валентної зони.

4.2. Оптичні властивості дийодиду свинцю

Оптичні властивості PbI₂ широко досліджені у минулому. Ще в далекому 1955 р. одночасно Гроссом [105] і Нікітіним [106] поблизу краю поглинання при низьких температурах була виявлена серія вузьких смуг, що, за винятком найбільш довгохвильової з них, добре описувалися воднеподібним законом збіжності, що свідчило про їхню екситонну природу. При зіставленні результатів вимірювань крайових екситонних спектрів поглинання, отриманих у роботах [105-107], виявилося, що вони зміщені один відносно одного на 10 меВ.

Відповідно до даних [99, 108] розкид у спектральному положенні найнижчого екситонного стану досягав 20 меВ. Було встановлено, що причина розбіжності спектрального положення екситонних смуг полягає в політипізмі зразка [109].

У перших працях по дослідженню оптичних спектрів було відкрито існування водневоподібної серії, пов'язаної з краєм поглинання. Екситонні лінії тут задовільно описувались рідбергівською серією Eh=Eg-R/n², де $E_g = 2,552 \,\text{eB}$ і $R = 0,127 \,\text{eB}$ за винятком лінії n = 1, яка зрушена у бік великих енергій приблизно на 0,07eB. Аномалія цієї лінії пояснюється кулонівським відштовхуванням катіонів у сфері комірки, оскільки хвильові функції електронів та дірок утворюють хвильову функцію екситонів, які виникають із орбіталей іону свинцю [99].

При дослідженні екситонних станів методом двохфотонного поглинання [110] встановлено, що положення екситонної лінії n = 1 практично відповідає передбаченням простої водневоподібної моделі з параметрами $E_g = 2,527$ еВ (при 1,6К) і R = 28 меВ. Цей висновок суперечить даним теоретичних розрахунків, виконаних для моделі двомірних кристалів [96].

Одержані результати свідчать, що екситони в шаруватих кристалах краще описуються моделлю ізотропного трьохвимірного кристалу, ніж двовимірного.

Із збільшенням температури кристала екситонні смуги поглинання нелінійно рухаються в низькоенергетичні області спектра. Термічні коефіцієнти зміщення dE_{ex}/dT , визначені різними авторами, неоднакові і складають -0,5·10⁻⁴еВ град⁻¹ [111], -7,5·10⁻⁴еВ град⁻¹ [112], -1,6·10⁻⁴ еВ град⁻¹ [113]. Слабкий температурний зсув смуги пояснюється компенсацією позитивного зсуву, обумовленого тепловим розширенням гратки, сильним об'ємним зсувом, обумовленим взаємодією електронів з поздовжніми оптичними фононами [113]. Це припущення підтверджене дослідженням залежності спектрів оптичного поглинання кристалів PbI₂ від тиску [114]. Із збільшенням тиску смуги поглинання екситонів зміщуються В низькоенергетичну область спектру з коефіцієнтом, який при температурі 77К відповідає -18·10⁻⁶ *еВ/Н*. Значна від'ємна величина коефіцієнта пояснюється тим, що стеля валентної зони PbI₂ обумовлена хвильовими функціями 6s свинцю і 5р йоду, а близькі значення коефіцієнтів для двох низькоенергетичних екситонних смуг поглинання свідчать про однакове походження екситонних станів. Форма смуг екситонного поглинання PbI₂ близька до гаусової зі слабкою симетрією, що зростає з підвищенням температури кристалу [112].

Результати оптичних досліджень PbI₂ в області краю поглинання задовільно узгоджуються із зонною структурою кристалів [95, 98]. Поглинанню крайових екситонів відповідають прямі переходи в т. А зони Бріллюена (A₁⁺ \rightarrow A₃⁻). Ці переходи є дозволеними для світла, поляризованого перпендикулярно до осі *с* кристалу (E⊥*c*). Однак в роботі [99] виявлено смуги при обох поляризаціях світла, причому сила осцилятора переходів для Е⊥*c* у чотири рази більша, ніж для Е $\parallel c$. Одержаний експериментальний результат пояснюється в межах структури PbI₂ в точці А зони Бріллюена,

визначеної з врахуванням спін-орбітальної взаємодії [98]. Врахування спінорбітальної взаємодії дозволило описати екситонні стани не тільки якісно, але й кількісно [112].

Спектри фундаментального поглинання і відображення кристалів PbI₂ характеризуються розвиненою структурою, яка розшифрована на рис. 4.2 [96, 98, 115].



Рисунок 4.2 – Спектри відображення кристалів PbI₂: 1 – теоретично розрахований по зонній моделі; 2 – експериментальна крива [95]

У них проявляються метастабільні екситони, які утворюються в області критичних точок функції міжзонної густини електронних станів.

Характерною особливістю екситонних спектрів у PbI₂ є залежність енергії найнижчого екситонного стану від геометрії експерименту, що, зокрема, виявляється в спектрах відбивання [96, 116] та фотолюмінісценції

[117]. Відповідно до [118] крайовий 1*s* екситон утворений діркою A^+_4 і електроном A^-_4 .

4.3. Фотопровідність PbI₂

Фотопровідність монокристалів PbI₂, одержаних із розчинів, гідрогелів і розплаву вивчалась у роботах [119, 120]. У спектральному розподілі фотопровідності PbI₂ при 130 К виділяється максимум в області 2,41eB (рис. 4.3.)

Зі спільного аналізу спектрів люмінесценції, поглинання і фотопровідності PbI₂ максимум при 2,41 eB пов'язується із зона-зонними переходами або, принаймні, переходами, пов'язаними з мілкими рівнями, дуже близько розташованими до країв зон [121].

Максимум фотопровідності при 3,06 еВ пов'язується з переходами з нижньої валентної підзони в зону провідності, а особливості спектру в областях 2,16 еВ і 1,99 еВ – з переходами в зону провідності із локальних рівнів, розташованих у забороненій зоні на відстані відповідно 0,26 і 0,46 еВ від краю валентної зони [121].

Акцепторний рівень, розташований на 0,26 еВ вище від валентної зони, обумовлює появу носіїв струму в темряві. При аналізі температурної залежності фотоструму, збудженого світлом hv=2,75еВ різної інтенсивності, виявлений другий акцепторний рівень, розташований над валентною зоною на відстані 0,46 еВ.

Припускається, що рівні 0,26 еВ і 0,46 еВ обумовлені наявністю вакансій свинцю в кристалічній гратці PbI₂ [121].



Рисунок 4.3 – Спектри фотопровідності кристалів PbI₂ [121]

Детальніше спектральний розподіл фотопровідності PbI₂ в області краю фундаментального поглинання досліджено в роботах [120, 122]. При 290 К виявлено два максимуми фотопровідності при 2,34 eB i 2,26 eB, які обумовлені відповідно зона-зонними переходами і розпадом вільних ексітонів. При 77 К дані максимуми розташовуються відповідно при 2,55 eB і 2,50 eB і з'являється додатковий максимум при 2,42 eB. Оскільки термічна обробка кристалу призводить до збільшення фотопровідності при 2,42 eB, було зроблено припущення, що цей максимум обумовлений ексітонами, локалізованими на дефектах кристалічної структури. Відпал кристалів при 473 К протягом години у вакуумі призводить до зменшення концентрації дефектів i. наслідок, інтенсивність структурних як знижується фотопровідності в області 1,77 ... 2,07 еВ (з максимумом при 1,95 еВ), який пов'язується з катіонними вакансіями [120, 123].

Дослідження спектрів поглинання, фотопровідності, люмінесценції і термостимульованого струму, висвітлені в роботах [124, 125], дозволили знайти серію переходів, що відповідають локалізованим рівням у забороненій зоні PbI₂. Знайдені переходи відносяться до різних видів граткових дефектів, вільних і зв'язаних екситонів, початкових продуктів фоторозпаду, а також точкових дефектів чи їх комплексів, що виникають при термообробці чи опроміненні. Виявлені рівні дефектів розміщувалися нижче дна зони провідності PbI₂ на 0,03; 0,12; 0,46; 0,59; 2,07 еВ при ширині забороненої зони 2,54 еВ.

4.4. Електрофізичні властивості дийодиду свинцю

Галогеніди свинцю є, переважно, іонними кристалами з малою часткою електронної складової провідності [126-129]. PbI₂ належить до специфічних кристалів, які мають шарувату структуру, тому його електрофізичні властивості мають достатньо виражену анізотропію властивостей.

Іонна провідність PbI₂ реалізується іонними дефектами: вакансіями йоду і вакансіями плюмбуму [87]. При температурах нижче 523 К переважає провідність, обумовлена вакансіями йоду, а при T>548 К – вакансіями іонів свинцю [87].

Згідно з [124], основними носіями електричного струму в PbI₂ є вакансії іонів свинцю. А на підставі вимірювань, проведених у роботі [125] при високому тиску, випливає, що в PbI₂ переважають дефекти за Френкелем, що суперечить висновкам, зробленим у роботах [124, 87]. Згідно [125], при низьких температурах електропровідність переважно домішкова і обумовлена іонами свинцю. Хоча інколи вона може бути обумовлена рухом йоду, можливо завдяки наявності PbI₂, а інколи обумовлена одночасно і йодом, і свинцем. При вищих температурах (287 °C ... 347 °C) – електропровідність, можливо, обумовлена рухом власних катіонних дефектів. При ще вищих температурах відбувається розклад і забруднення, що

обумовлює утворення надлишкових аніонних вакансій. Енергія утворення дефектів за Френкелем $\Delta E_f = 2,10\pm0,12$ еВ.

Електронна складова провідності у кристалах PbI_2 досліджена недостатньо. У роботі [124] ставилось за мету визначити природу і параметри неосновних (електронних) носіїв заряду в PbI_2 . Для досліджень використовувались таблетки із спресованого порошку PbI_2 . Загальна електропровідність PbI_2 при постійному струмі була виміряна, як функція хімічного потенціалу йоду в інтервалі температур 150-300 °C з метою визначення природи носіїв заряду в PbI_2 .

Отримані результати [124] показують, що PbI₂ є іонним провідником у вказаному інтервалі температур з електронними дірками у якості неосновних носіїв. Були також проведені експерименти по дослідженню електричної поляризації з метою визначення величини діркової електропровідності, концентрації, рухливості і коефіцієнтів хімічної дифузії електронних дірок в PbI₂ в інтервалі температур 150 ... 300 °C. Значення величин діркової електропровідності PbI₂ за відповідних температур виявилися на кілька порядків меншими від величин загальної електропровідності. Було встановлено, що електропровідність PbI₂ не залежить від потенціалу I₂ за найвищої температури (291 °C). При нижчих температурах йод впливав на електропровідність PbI₂ при потенціалах, вищих за критичний потенціал. Величина критичного потенціалу йоду збільшувалась з підвищенням температури.

Вище цього критичного потенціалу йоду графік залежностей $\lg \sigma$ від логарифма потенціалу йоду $\lg(PI_2)$ показував нахил 0,45 у порівнянні з нахилом 0,5 для PbI₂, в якому переважає іонна провідність, і 0,25 та 0,33 для PbI₂, в якому переважає електронна провідність (рис. 4.4).

У зв'язку з цим було зроблено висновок [124], що PbI₂ є переважно іонним провідником в інтервалі 150 ... 300 °C і цей провідник має неосновними носіями електронні дірки, тобто електронна складова
провідності має р-тип. Такий тип провідності PbI₂ зумовлений наявністю рівнями прилипання, розташованими на 0,25 eB вище валентної зони. Ці рівні автори [124] пов'язують із вакансіями іонів Pb²⁺ або з одновалентними домішками.



Рисунок 4.4 – Залежність загальної електропровідності PbI₂ від хімічного потенціалу йоду [124]

У таблиці 4.2, наведені значення дифузійної довжини і час життя носіїв заряду у PbI₂, одержаних із експериментальних даних по фотопровідності і фотомагнітному ефекту в PbI₂ [124].

Таблиця 4.2

Параметри носіїв заряду у PbI₂ [124]

Дифузійна довжина, см	Час життя, с
$l_{\rm n} = 5 \cdot 10^{-6}$	$\tau_n = 2 \cdot 10^{-10}$
$l_{\rm p}=4.10^{-5}$	$\tau_p = 7 \cdot 10^{-8}$

Науковці наводять електрофізичні параметри дийодиду свинцю, які різняться між собою. Так у роботі [101] рухливості електронів і дірок відповідно $\mu_e = 65cm^2 B^{-1}c^{-1}$, $\mu_p = 20cm^2 B^{-1}c^{-1}$, а в роботі [102] вказуються величини $\mu_e = 8cm^2 B^{-1}c^{-1}$ і $\mu_p = 2cm^2 B^{-1}c^{-1}$.

Залежно від ступеня чистоти та методу одержання питомий опір монокристалів PbI₂ знаходиться у межах 10¹⁰ ... 10¹² Ом×см (таблиця 4.3).

Таблиця 4.3

Монокристал	Метод одержання	ρ, Ом×см
PbI ₂	Метод рухомої розплавленої зони (T. Shoji) [126]	~ 10 ¹²
PbI ₂	Метод зонної плавки (Т. Shoji) [126]	$\sim 10^{10}$
PbI ₂	Метод Бріджмена (E.R. Manoel) [127]	3×10 ¹¹
PbI ₂	Метод Бріджмена (M. Matuchova) [35, 127]	10 ¹⁰
PbI ₂	Метод Бріджмена + 20 проходів ЗП (M. Matuchova) [35, 128]	2,5×10 ¹²
PbI ₂	Метод Бріджмена (Ү. Не) [36]	4×10 ¹¹
PbI ₂	Метод Бріджмена (Т. Hayashi) [34]	51×0 ¹⁰
PbI ₂	Парова фаза (S. Hui) [130]	3×10 ¹⁰
PbI ₂ : HgI ₂ (0,06 мас. %)	Метод Бріджмена (Е. Р. Маноель) [127]	2×10 ¹³
РbI ₂ :Но (0,05 мас. %)	Метод Бріджмена (M. Matuchova) [35, 128]	9,8×10 ¹¹
PbI ₂ :Tm (0,05 мас. %)	Метод Бріджмена (M. Matuchova) [35, 128]	7×10 ¹¹

Значення питомої електропровідності PbI₂ згідно різних авторів

Найбільші значення питомого опору досягаються при застосуванні певних способів очистки (найчастіше зонна плавка). Аналіз робіт показує (таблиця 4.3), що питомий опір нелегованих кристалів PbI₂ залежить від

ступеня очистки синтезованого матеріалу і обмежується значенням 10¹²Ом×см. Зокрема, питомий опір монокристалів PbI₂, вирощених за вертикальним методом Бріджмена із попередньо очищеного синтезованого матеріалу (20 проходів зони плавки) становив 2,5×10¹² Ом×см.

Для оптимізації властивостей напівпровідникових матеріалів, зокрема для покращення електрофізичних параметрів часто застосовують легування. Так, у роботах [35, 121] досліджувалися електричні характеристики PbI₂, легованого рідкісноземельними елементами Ho, Gd, Er, Yb, Ce, Tb, Tm (0.05 - 0,5 ат. %). Найкращі результати за величиною питомого опору отримано при легуванні монокристалів PbI_2 доміками Но (9,8×10¹¹ Ом×см) і Тт (7×10¹¹ Ом×см) (табл. 4.3). Однак, при легуванні Се (0,5 мас. %) питомий опір PbI₂ становив 10¹⁰ Ом×см, Yb (0,4 мас. %) – 6,2×10⁹ Ом×см, Tb (0,2 мас. %) – 3,1×10⁹ Ом×см. Тобто, за такого вмісту легуючих елементів величина PbI₂ зменшується порівняно i3 опору питомого нелегованими монокристалами дийодиду свинцю (10¹⁰ Ом×см).

Монокристали PbI₂ з домішкою α-HgI₂ (границя розчинності 0,06 ат. %) характеризуються зростанням питомого опору (2·10¹³ Ом×см) порівняно із нелегованим PbI₂ (3·10¹¹ Ом×см) [115] (табл. 4.3).

Спосіб вирощування монокристалів PbI₂ з розплаву вертикальним методом Бріджмена, запропонований у роботі [34], полягає у наявності надлишку свинцю у розплаві. Такі монокристали мали питомий опір 5×10¹⁰ Ом×см, що свідчить про дещо незадовільну їх якість.

Відомо, що властивості PbI₂ змінюються у результаті відпалу [125, 15]. Виявлено, що при нагріванні PbI₂ до температури вище 600 ... 670 К відбуваються необоротні зміни в електрофізичних властивостях PbI₂. Після повторного нагрівання зразка до вказаних температур його електропровідність значно зростає, а енергія активації електропровідності значно зменшується.

Ропроп J.P. і Amann M. L. [15] встановили, що електропровідність та фотоелектричні властивості полікристалічних шарів PbI₂ можуть бути

модифіковані шляхом термічного відпалу при відповідній температурі. Відпал матеріалу при t=90 °C протягом однієї години призводить до збільшення електропровідності приблизно в 2 рази, а відпал при t=110 °C призводить до збільшення електропровідності приблизно у 5 разів. Такий ефект автори пояснюють збільшенням густини вакансій свинцю. Вони вважають, що термічний відпал кристалів PbI₂ обумовлює збільшення концентрацій катіонних вакансій.

4.5. Анізотропія електропровідності монокристалів PbI2

Завдяки шаруватій кристалічній структурі монокристали плюмбум (II) йодиду володіють вираженою анізотропією властивостей, зокрема електропровідність цих кристалів залежить від кристалографічного напрямку.

Оцінку електропровідності проводили при кімнатній температурі за допомогою простого методу – вимірювання вольт-амперних характеристик (BAX). ВАХ вимірювали у двох кристалографічних напрямках відносно осі *с* (паралельному і перпендикулярному до осі *с*). У якості контактів використано хімічно інертну електропровідну пасту на основі колоїдного графіту, солей паладію з полімерним зв'язуючим.

Для вимірювальних структур на основі PbI_2 і PbI_2 : Zr при вимірюванні ВАХ вздовж осі *c* у діапазоні напруг від 0 до 50 В з кроком 5 В одержано криві з однотипним, майже лінійним характером зміни струму зі зміною напруги (рис. 4.5). Однак, кількісно струм структури PbI_2 : Zr менший, ніж для PbI_2 , що вказує на зменшення електропровідності дийодиду свинцю при введенні домішки Zr у кристалічну гратку дийодиду свинцю.

За кутом нахилу ліній до осі абсцис було визначено електропровідності структур PbI₂ і PbI₂:Zr, згідно нижче наведеної формули, значення яких приведені у таблиці 4.4

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{d}{S}, \text{ Om}^{-1} \times \text{cm}^{-1}, \tag{4.1}$$

де σ - електропровідність, Ом ⁻¹ ×м ⁻¹;

I – струм, А;

d – товщина зразка, м;

U – прикладена напруга, В;

S – площа контакту, м².





Таблиця 4.4

Експериментальні значення темнової електропровідності структур на основі PbI₂ і PbI₂:Zr

Структура	Напрям вимірювання	σ_m ,×10 ⁻¹¹ Om^{-1} × cm^{-1}
PbI ₂	<i>c</i>	1,7
PbI ₂	$\perp c$	50
PbI ₂ :Zr	<i>c</i>	0,6

Аналіз цих величин показує, що поперечна електропровідність цирконієм монокристалів дийодиду легованих свинцю $(\sigma_m = 0.6 \times 10^{-11}, \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1})$ майже в 3 рази менша, ніж електропровідність нелегованих PbI₂ (σ_m =1,7×10⁻¹¹, Ом⁻¹×см⁻¹) [16]. Таким чином встановлено, що легування ломішкою цирконію (0,1мас.%) зменшує величину електропровідності монокристалів PbI₂, а це в свою чергу покращує детекторні властивості даного матеріалу, оскільки зменшення величини темнової провідності збільшує співвідношення сигнал-шум детекторної структури.

Вольт-амперні характеристики монокристалів PbI_2 і PbI_2 :Zr, виміряні у напрямку, перпендикулярному осі *c*, тобто вздовж шарів, наведені на рис. 4.6 і теж характеризуються майже лінійною залежністю. Значення величини темнової електропровідності, виміряної поперек кристалічних шарів, вказане у таблиці 4.4. Величина σ , розрахована для структури PbI_2 виявилась рівною 50×10^{-11} $Om^{-1} \times cm^{-1}$. Величина електропровідності повздовж шарів монокристалу PbI_2 істотно (у 30-35 разів) більша ніж у напрямку поперек шарів.



Рисунок 4.6 – Темнові ВАХ повздовжніх структур (⊥осі с) на основі монокристалів PbI₂: 1 - PbI₂; 2 - PbI₂:Zr

Підсумовуючи отримані результати із вимірювання вольт-амперних характеристик, слід відмітити наявність анізотропії електрофізичних

властивостей наших монокристалів PbI₂ і PbI₂:Zr, що чітко характеризується значною відмінністю величини темнової електропровідності у різних кристалографічних напрямках.

Отримані результати вказують на збільшення величина питомої електропровідності PbI₂ у напрямку повздовж шарів кристалу, що очевидно пов'язано зі збільшенням рухливості основних носіїв заряду в даному напрямку завдяки меншій енергії хімічних зв'язків у міжшаровому просторі.

Аналогічні значення електропровідностей різноманітних структур монокристалів PbI_2 і PbI_2 :Zr з різним розміщенням електродних контактів одержано у роботі [83] при дослідженні ВАХ в інтервалі напруг від -50 до + 50 В. У зазначеній роботі зафіксовано екстремуми на кривих ВАХ площинних структур (розміщення контактів в одній площині) та аномальні зміни струму: значне зростання струму і наступне його спадання. Можливою причиною цього, на думку авторів [83], може бути рух заряджених поверхневих дефектів.

Необхідно відзначити також вплив легування величину на електропровідності дийодиду свинцю. Зокрема, уведення домішки Zr у кристалічну гратку PbI₂ сприяє пониженню його електропровідності тобто вілмічається (підвищенню питомого опору), оптимізація електрофізичних властивостей монокристалів PbI₂ у напрямку детекторного використання, адже при цьому підвищується співвідношення сигнал-шум такої структури та її швидкодія.

Для зміни електрофізичних властивостей монокристалів PbI_2 у роботі [51] використано легування останніх рідкісноземельними елементами неодимом (Nd) і диспрозієм (Dy) при вмісті легуючого компонента <0,2 ат. % у процесі прямого синтезу з парової фази. Питомий опір таких монокристалів становив (1-3)×10¹³ Ом×см, що вказує на детекторну якість одержаних монокристалів.

4.6. Визначення об'ємної і поверхневої провідності структур на основі PbI₂

Для розділення поверхневих і об'ємних струмів використано структуру із сформованим на ній захисним електропровідним кільцем на основі колоїдного графіту, солей паладію у полімерному наповнювачі (рис. 2.15). При вимірюванні об'ємних струмів підключення структури здійснювали згідно електричної схеми рис. 2.16, а при вимірюванні поверхневих струмів згідно електричної схеми рис. 2.17. На рис. 4.7 і рис. 4.8 наведені залежності об'ємного і поверхневого струмів від прикладеної напруги.



Рисунок 4.7 – Залежність об'ємного темнового струму від напруги

З використанням вище вказаних формул 2.15 і 2.16 розраховано величини об'ємної та поверхневої електропровідності, значення яких разом з геометричними параметрами досліджуваної структури наведені в таблиці 4.5.



Рисунок 4.8 – Залежність поверхневого темнового струму від напруги

Таблиця 4.5

Параметри структур на основі PbI_2 із захисним електропровідним

	кільцем	[62]
--	---------	------

<i>D</i> ₁ , м	D2, м	<i>d,</i> м	<i>S</i> , м ²	<i>U</i> , <i>B</i>	Iv, нА	Is, нА	$\sigma_{_V}$, $O_{\mathcal{M}^{^{-1}} imes \mathcal{M}^{^{-1}}}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle S}$, $O_{\!\mathcal{M}^{\text{-}l} imes \mathcal{M}^{\text{-}l}}$
3.10-3	8·10 ⁻³	1,4.10-3	25,6·10 ⁻⁶	500	0,25	10	2,73×10 ⁻¹¹	3,1×10 ⁻¹²

Як свідчать результати вимірювань, ВАХ як для об'ємних, так і поверхневих струмів мають практично лінійну залежність. Причому величина поверхневих струмів значно переважає величину об'ємних струмів, поверхнева провідність майже на порядок менша від величини об'ємної провідності.

Таким чином, експериментальні результати по розділенню поверхневих та об'ємних струмів структур на основі PbI_2 вказують на значний внесок поверхневої складової провідності (поверхневих дефектів) у величину загальної електропровідності. При прикладанні постійного електричного поля до сколеного зразка PbI_2 у ньому виникають струми як в об'ємі матеріалу, так і на поверхні.

4.7. Температурна залежність електропровідності монокристалів PbI₂

Для проведення досліджень температурної залежності електропровідності монокристалів PbI₂ використано сконструйовану установку, схематичне зображення якої приведено у другому розділі рботи на рис. 2.9.

Частина експериментів вказаних досліджень виконувалася з метою визначення оптимальних умов для проведення вимірювань, які б забезпечили отримання достовірних результатів. Оскільки при нагріванні зразка і вимірюванні його електропровідності на повітрі можлива адсорбція на поверхні кристалу води, СО₂ та інших газів, було запропоновано проведення i3 вимірювання електропровідності експериментів V вакуумі при залишковому тиску в комірці 2×10^{-3} мм рт. ст. ($\approx 0,27$ Па). Але попередньо проведені експерименти по нагріванню PbI₂ при цих умовах показали, що за температур, вищих 260°С, відбувається помітна сублімація дийодиду свинцю і наступна кристалізація пари PbI2 на холодних частинах комірки. У зв'язку з цим проведення експериментів у вакуумі обмежувалися максимальною 526 К, вимірювання температурою а також було запропоновано електропровідності в атмосфері інертних газів.

У якості інертного газу використовувався чистий аргон. Спочатку експерименти проводилися при низькому парціальному тиску аргону 0,27 -2,66 кПа (2–20 мм рт. ст.). Проте при такому тиску спостерігалося утворення плазми аргону і свічення газу та обумовленого цими явищами іонного струму, що проходив через газ між витками нагрітої спіралі печі, розміщуваної в отворах нижнього електрода, і самим електродом. Цей ефект приводив до грубих помилок при визначенні електропровідності PbI₂. Тому проводилися додаткові експерименти з метою пошуку оптимального тиску аргону, при якому не було б запалювання плазми. Було встановлено, що коли тиск аргону в комірці становить $(0,7-0,9)\times10^5$ Па, не спостерігається утворення плазми аргону і виникнення додаткового струму, обумовленого іонізацією газу.

Вимірювання електропровідності монокристалів PbI₂ здійснювали з прижимними електродами (свинець або графіт) при різних зусиллях пружини, що притискала верхній електрод до зразка (0,2–10Н). При вимірюванні електропровідності зразків 3 графітовими електродами підтвердилася інформація, що PbI₂ належить до м'яких кристалів, схильних деформуватися під невеликим механічним навантаженням. Так, при навантаженні на зразок (зусиллі пружини) 10Н, тобто тиску на зразок порядка 160 кПа при температурі 583 К спочатку спостерігається спад електропровідності, а при подальшому нагріванні вище 603 К – різке збільшення електропровідності PbI₂. Спад електропровідності, можливо, обумовлений перебудовою кристалічної гратки PbI₂, наслідком якої є пластична деформація кристалу, що є причиною зменшення його товщини.

Було визначено оптимальне зусилля пружини F_{np} , яке не викликало деформації зразків в інтервалі температур від кімнатної до 630 К. Знайдено, що оптимальна величина F_{np} становить 0,9 - 1,1 Н (14 - 17 кПа), і тому більшість експериментів була проведена при такому значенні F_{np} .

Експерименти по вимірюванню електропровідності зі свинцевими електродами обмежувалися температурою 570 К у зв'язку з можливістю контактного плавлення свинцю на межі Pb | PbI₂. Проводячи дослідження за вищих температур, використовувалися графітові електроди.

Температурний хід електропровідності зразків PbI₂ у координатах Арреніуса ($lg\sigma - 10^3/T$) при напрузі 10,4 В наведені на рис. 4.9 [52]. Графічно температурні залежності електропровідності характеризуються трьома ділянками. Так, графік температурної залежності електропровідності зразків PbI₂ з використанням графітових електродів (C | PbI₂ | C) в процесі нагрівання являє собою три ділянки з характерно вираженими нахилами (крива 1).

Температурна залежність електропровідності на кожній ділянці добре описувалася рівнянням Арреніуса:

$$\sigma = A \times \exp^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ afo}$$
(4.2)

$$\lg \sigma = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT} , \qquad (4.3)$$

де А - передекспоненціальний множник;

*E*_a - енергія активації електропровідності, еВ;

R = 8,31 Дж/(моль·К) - універсальна газова стала;

Т - температура, К;



Рисунок 4.9 – Температурні залежності загальної електропровідності зразків PbI₂ [52]:

1 — вимірювання з використанням графітових електродів (процес нагрівання зразка);

2 – електропровідність у процесі охолодження зразка (вимірювання з використанням графітових електродів);

3 – електропровідність у процесі нагрівання PbI₂ (вимірювання з використанням свинцевих електродів)

Енергія активації (Е_a) електропровідності на кожній ділянці визначалась за рівнянням

$$E_a = tg\alpha \times 2,3R, \qquad (4.4)$$

$$tg\alpha = \Delta \lg \sigma \bigg/ \Delta \bigg(\frac{10^3}{T} \bigg), \tag{4.5}$$

або $E_a = tg\alpha \times 0,198$ (eB).

На низькотемпературній ділянці (T < 418 K) енергія активації (E_a) електропровідності близька до нуля, на середньотемпературній ділянці (418 ÷ 465 K) її величина зростає до $E_a = 0,34$ eB, на високотемпературній ділянці (465 ÷ 553 K) вона становить $E_a = 1,4$ eB.

У процесі охолодження попередньо нагрітого зразка з графітовими електродами від температури 553 К до 343 К електропровідність змінювалась згідно кривої 2. Тут також мають місце три прямолінійні ділянки. На високотемпературній ділянці (553 ÷ 513 К) енергія активації електропровідності становить $E_a = 1,4$ еВ, на середньотемпературній ділянці (513 ÷ 450 К) її величина зменшується до $E_a = 0,77$ еВ і на низькотемпературній ділянці (450 ÷ 403 К) вона становить $E_a = 0,36$ еВ.

Температурна залежність електропровідності монокристалів PbI₂ з використанням свинцевих електродів теж являє собою три прямолінійні ділянки (крива 3). Енергія активації на низькотемпературній ділянці (393 ÷ 448 К) становить $E_a = 0,2$ eB, на середньотемпературній ділянці (448 ÷ 533 K) її величина зростає до $E_a = 0,77$ eB, на високотемпературній ділянці (533 ÷ 553 K) вона вже становить $E_a = 1,4$ eB.

Значення електропровідності, отримані на високотемпературній ділянці температурної залежності для різних зразків і електродів, наближено співпадають як за величиною, так і за енергією активації. Отримані результати дають підставу вважати, що високотемпературна електропровідність монокристалів PbI₂ є власною іонною з енергією активації 1,4 eB, обумовленою утворенням і рухом дефектів свинцю. Електропровідність, яка характеризується ділянками 1 і 2, є домішковою, обумовленою рухом іонних дефектів.

Отримані дані корелюють вимірювання іонної 3 даними електропровідності PbI₂, поданими в роботі [147], де температурна залежність електропровідності PbI₂ також подається графічно кількома ділянками. Основними струмонесучими дефектами, на думку авторів [147], є дефекти за Френкелем. Отримані дані збігаються 3 результатами вимірювання електропровідності PbI_2 в роботі [148], де енергія активації при T > 567 К становила 1,45 eB.

4.8. Електронно-діркова складова електропровідності

Дийодид свинцю належить до іонних кристалів за типом електропровідності. У власних іонних кристалах (відсутні чужорідні домішки) джерелом носіїв є точкові дефекти кристалічної решітки: вакансії і міжвузлові іони. У реальних кристалах, у тому числі і в PbI₂, крім цього носіями є і невелика частка електронів (дірок).

Характер діркової електропровідності PbI_2 , що перебуває у рівновазі зі свинцем, досліджувався за допомогою вимірювальної комірки Вагнера [53, 54]. Для цього на комірку (–)Pb $|PbI_2|C(+)$ подавали постійний струм і встановили характер залежності між прикладеною напругою і силою струму, тобто струмопотенціальну залежність.

Результати дослідження струмо-потенціальних залежностей для монокристалу PbI₂ представлені на рис. 4.10. Графіки залежностей $lg \frac{ILF}{RTS}$ від $\frac{UF}{2,3RT}$ в інтервалі температур 364 – 526 К являли собою прямі лінії, що вказувало на дірковий характер ЕДСП в PbI₂, який перебуває у рівновазі зі свинцем. Проте нахил цих ліній був значно меншим за одиницю (див. табл. 4.3), тобто не виконувалось рівняння (2.3), запропоноване Вагнером [54].

Подібне відхилення від рівняння Вагнера було отримано і в праці Такахасі і Ямамото [149] при дослідженні струмо-потенціальних залежностей в чистому і легованому кадмієм йодиді міді. Автори [149] пояснюють це відхилення збільшенням ЕДСП порівняно із йонною і частковим шунтуванням йонного струму в процесі вимірювання в ПК. У цьому випадку для визначення σ_p^o використовувалося рівняння, запропоноване Такахасі:

$$I_{p} = \frac{RTS}{LF} \cdot \frac{\sigma_{p}^{o}}{k} \left(\exp\left(\frac{kUF}{RT}\right) - 1 \right), \tag{4.6}$$

де k – поправочний коефіцієнт.



Рисунок 4.10 – Струмо-потенціальні залежності для поляризаційної комірки (–)Pb | PbI₂ | C(+) [53]

Константа k характеризує частку прикладеної напруги, використовуваної для створення у зразку градієнта хімічного потенціалу іонних струмонесучих дефектів (табл. 4.4). У зв'язку з цим для визначення діркової електропровідності PbJ₂ нами було використано рівняння (4.6). Результати обрахунків графіків рис. 4.6 подано в таблиці 4.6.

Із таблиці видно, що в досліджуваному інтервалі температур значення константи лежить в межах 0,05 – 0,11. У таблиці подано також значення критичних напруг, при яких графіки (рис. 4.10) зменшують свій нахил (U перегину). Для PbI₂ критичні значення напруги у вказаному діапазоні температур перебувають у межах 0,58 – 0,84 В, що близько до потенціалу розкладу PbI₂, який можна обчислити за формулою:

$$U_{m} = \frac{-\Delta \sigma_{Pb12}^{o} \cdot 10^{3}}{nF} = 0.9 \text{ B}, \qquad (4.7)$$

де $\Delta \sigma_{PbI2}^{o}$ – вільна стандартна енергія Гіббса утворення PbI₂ ($\Delta \sigma_{PbJ2}^{o} = -173,6 \text{ кДж/моль}$).

T(K)	k	$\sigma_p^{o} (OM^{-1} \times M^{-1})$	U перегину (В)
364	0,05	1,51 ×10 ⁻⁹	0,82
388	0,09	2,76×10 ⁻⁹	0,70
431	0,11	9,1×10 ⁻⁹	0,58
460	0,10	1,86×10 ⁻⁸	0,75
480	0,08	6,26×10 ⁻⁸	0,84
526	0,10	9,93×10 ⁻⁸	0,76

Таблиця 4.6 – Результати аналізу струмопотенціальних залежностей [53]

За результатами визначення діркової електропровідності із струмопотенціальних залежностей за рівнянням (4.7) була побудована крива температурної залежності діркової провідності в PbI₂, подана на рис. 4.11 (крива 2) [53]. Ця крива являє собою пряму лінію нахил якої відповідає енергії активації діркової провідності, яка дорівнює 0,47±0,08 eB. Для визначення частки діркової складової в загальній електропровідності була отримана температурна залежність загальної електропровідності PbI₂ в інтервалі температур 293 - 543 К, яка наведена на рис. 4.11 (крива 1).



Рисунок 4.11 – Температурні залежності діркової і загальної електропровідності PbI₂ [53]: 1 - загальна провідність; 2 - діркова провідність

Як бачимо, графік шієї залежності три ділянки. Ha має Т<355К низькотемпературній ділянці при енергія активації електропровідності становить 0,16 ± 0,05 еВ. В інтервалі температур 355 -463 К енергія активації дорівнює 0,49 ± 0,03 еВ. При T > 463 К енергія активації набуває значення E_a=0,75±0,02 eB. Всі три ділянки, очевидно, відповідають домішковій електропровідності PbI₂, зумовленій рухом іонних дефектів. На підставі отриманих даних по парціальній і загальній електропровідностях, представлених на рис. 4.11, були визначені числа переносу дірок (t_p) в PbI₂, насиченому свинцем. В інтервалі температур 357÷463 К t_p =0,10±0,01. Підсумкові результати дослідження загальної та діркової складової електропровідності монокристалів PbI₂ (рис. 4.11) подано у таблиці 4.5, де показано енергії активації електропровідності, визначені на температурних ділянках, а також значення електропровідності при температурі порівняння 433 К.

Таблиця 4.7

		_				
Загальна електропровідність монокристалів PbI ₂		Діркова електропровідність монокристалів PbI ₂				
		σ _Σ (433 К),			σ _p °(160°C),	
$\Delta T, K$	E _a , eB	$OM^{-1} \times M^{-1}$	$_{\Delta}$ T, K	E _a , eB	$OM^{-1} \times M^{-1}$	tp
$<355\pm5$	0,16					
355÷ 463	0,49	1,3 × 10 ⁻⁷	364–526	0,47	1×10 ⁻⁸	0,08
463 ÷ 553	0,75					

Результати дослідження загальної та діркової електропровідності монокристалів PbI₂

Згідно отриманих результатів, діркова складова електропровідності виявилася більш як на порядок нижчою від загальної електропровідності (рис. 4.11). Причина діркової електропровідності обумовлена, очевидно, наявністю акцепторних рівнів, що знаходяться в забороненій зоні PbI₂ на віддалі 2×0,47= 0,94 еВ від стелі валентної зони.

Результати дослідження струмопотенціальних залежностей легованого гафнієм (0,2 мас.% Hf) монокристалу PbI₂ зображені на рис. 4.12. В напівлогарифмічних координатах графіки майже прямолінійні в інтервалі температур 105 ... 181°С, що згідно теорії Вагнера [54] свідчить про дірковий характер ЕДСП в монокристалах PbI₂:Hf, подібно як і для нелегованого PbI₂ [53].



Рисунок 4.12. Струмопотенціальні залежності для поляризаційної комірки (-) Рb | PbI₂:Hf | C (+) [131]

Аналіз отриманих кривих показує відхилення від лінійної залежності при подачі напруги, близької до потенціалу розкладу PbI₂ (0,9B). Результати досліджень і виконаних обрахунків графіків рис. 4.12 приведено у табл. 4.8.

Таблиця 4.8

монокристалу PbI ₂ :Hf					
t, °C	k	σ_p^{\bullet} , $O_{\mathcal{M}}^{-1} \times_{\mathcal{M}}^{-1}$			
105	0,13	6,67×10 ⁻⁹			
140	0,13	1,11×10 ⁻⁸			
165	0,14	1,97×10 ⁻⁸			
181	0,13	2,65×10 ⁻⁸			

Результати аналізу струмопотенціальних залежностей

Примітно, що коефіцієнт *k* становить 0,13 … 0,14 у досліджуваному інтервалі температур. Також встановлено закономірність збільшення величини діркової складової провідності σ_p монокристалу PbI₂:Hf із

підвищенням температури. Відповідна залежність представлена на рис. 3

(крива 2) в напівлогарифмічних координатах $lg\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$. Графік (2) температурної залежності являє собою пряму лінію, нахил якої відповідає енергії активації діркової провідності PbI₂:Hf, яка згідно розрахунків становить $0,32\pm0,04$ eB. Крива (1) рис. 4.13 відображає температурну залежність діркової електропровідності нелегованого PbI₂, енергія активації якої становить $0,47\pm0,05$ eB (дані роботи [53]).



Рисунок 4.13 – Температурні залежності діркової електропровідності PbI₂ (крива1) і PbI₂:Hf (крива 2) [131]

Із співставлення температурних залежностей σ_p^o чистого і легованого гафнієм PbI₂ випливає, що легування гафнієм спричиняє зменшення енергії активації діркової електропровідності з $0,47\pm0,05$ eB до $0,32\pm0,04$ eB. Отримані результати вказують на зміну природи акцепторних домішкових рівнів в забороненій зоні. Введення гафнію в PbI₂ в процесі його синтезу викликає утворення нових електрично активних енергетичних акцепторних

рівнів в забороненій зоні PbI₂, розташованих на відстані 0,32 × 2 = 0,64 eB від стелі валентної зони. Зменшення енергії активації діркової провідності PbI₂:Hf у порівнянні з нелегованим можна пояснити збільшенням концентрації електронних дірок в кристалі при легуванні PbI₂ гафнієм.

4.9. Вплив механічної обробки на властивості монокристалів PbI2

Виготовлення вимірювальних структур з масивного монокристалу PbI₂ включає виготовлення зразків із застосуванням механічної і хімічної обробки (сколювання пластинок, вирізання зразків, обезжирення поверхні). Однак потрібно враховувати, що такі процеси певним чином можуть впливати на поверхні зразків спричиняти зміну структурно-чутливих стан та властивостей, насамперед електрофізичних. Адже на механічно обробленій поверхні може виникнути порушення періодичності структури, що є, відповідно, дефектом. Тому дослідження впливу механічної обробки при виготовленні зразків з монокристалічних зливків PbI₂ на їх властивості є актуальним і потребувало дослідження.

проведення дослідження вибрано два види монокристалів PbI₂: перший – одержаний з газової фази [15], який не потребував механічної обробки; другий – монокристалічний зливок, одержаний з розплаву за методом Бріджмена-Стокбаргера [16], виготовлення зразків з якого включало застосування механічної обробки.

У роботі [132] проводилися дослідження впливу механічної обробки на електрофізичні властивості монокристалічних зразків PbI₂ і на ïx мікротвердість. Використано зразки товщиною 1 ... 2 мм і лінійними розмірами поверхні 3×5 мм². Монокристали PbI₂, одержані з газової фази, вибирали потрібного розміру, механічної обробки поверхні не проводили. Механічну обробку застосовували для виготовлення зразків 3 монокристалічних зливків, одержаних з розплаву. Спочатку пошарово сколювали пластинки потрібної товщини, а потім з них вирізали зразки вказаних розмірів. Поверхню половини таких зразків піддавали шліфуванню,

іншу частину зразків не шліфували. Для видалення поверхневих забруднень зразки обезжирювали.

Для оцінки електрофізичних властивостей PbI₂ при впливі механічної обробки використовували відомий і простий спосіб, заснований на вимірюванні вольт-амперних характеристик (BAX). В процесі вимірювання використано тип графітних притискних омічних контактів із зусиллям 98,8 кПа, які призначені для підключення напівпровідника до зовнішнього електричного кола. Встановлено, що при менших ніж 98,8 кПа зусиллях притискання графітових електродів до зразків PbI₂ не завжди забезпечувався стабільний контакт, а при тисках вищих за 98,8 кПа спостерігалася деформація зразків.

Вимірювання ВАХ проводили у напрямку кристалографічної осі с, тобто поперек кристалографічних шарів. Електричні контакти на усіх дослідних зразках розміщували на відповідних протилежних поверхнях зразків, у результаті чого отримували вимірювальну структуру, в якій зразок знаходився посередині двох графітових пластинок товщиною 1 мм. Всі вимірювання здійснювали при кімнатній температурі на повітрі. Струм, що протікав через зразок, реєстрували за допомогою нановольтамперметра Р-341. Різницю потенціалів, яку подавали на зразок, регулювали з допомогою дільника напруги. Для виключення зовнішніх можливого впливу електромагнітних полів і забезпечення реєстрації значень темнових струмів при накладанні певних величин напруги зразок розміщували в захисному металевому екрані, що виключало попадання світла на вимірювальну структуру. Така специфіка вимірювань забезпечувала фіксування достовірних значень електричного струму, реалізованого носіями зарядів PbI₂ без зовнішніх впливів.

Одержані результати вимірювань ВАХ представлені на рисунку 4.14 і відображають типові струмо-потенціальні залежності зразків: крива 1 характерна для PbI₂, одержаного з газової фази, без застосування механічної обробки поверхні; крива 2 – для зразка PbI₂ (з розплаву) зі сколеною вздовж

кристалічних шарів поверхнею; крива 3 – для зразка PbI₂ (з розплаву) зі сколеною і шліфованою поверхнею.



Рисунок 4.14 – Вольт-амперні характеристики зразків PbI₂: 1 – зразок без механічної обробки; 2 – сколений зразок; 3 – зразок сколений і шліфований

При вимірюванні ВАХ одержано криві з майже лінійним характером залежності струму від напруги для зразків PbI₂ (з газової фази) без механічної обробки поверхні і зразків PbI₂ (з розплаву) зі сколеною вздовж кристалічних шарів поверхнею. Однак, кількісно струм сколених зразків дещо менший, ніж механічної обробки, для зразків без що вказує зменшення на електропровідності після виконання процесу сколювання зразків. Такі результати можна пояснити утворенням дефектів на поверхні механічно оброблених зразків (порушення кристалічної структури поверхневого шару), про що свідчать результати досліджень у роботі [81]. Саме поверхнева складова має суттєве значення у провідності кристалів PbI₂ [62].

Якщо ж поверхню сколених зразків PbI₂ піддати ще й подальшому шліфуванню, то такий процес призведе до нелінійної залежності струму від напруги протягом усього процесу вимірювання, що свідчить про утворення ще більшої кількості дефектів і непридатність таких зразків до використання в якості чутливих елементів пристроїв детектування.

Результати вимірювання мікротвердості дослідних зразків PbI₂ (таблиця 4.9) теж характеризують різницю механічних характеристик сколених і шліфованих зразків порівняно зі зразками без застосування механічної обробки. Так, середнє значення мікротвердості кристалічного PbI₂ без виконання механічної обробки поверхні становило 16,2 HV, свіжосколеної поверхні – 18,3 HV, а сколеної поверхні з подальшим її шліфуванням – 39 HV. Такі дані вказують на те, що механічного PbI₂.

Таблиця 4.9

Зразок PbI ₂ без	Зразок РbI2 зі	Зразок РbI ₂ зі
механічної	сколеними	сколеними і
обробки	поверхнями	шліфованими
		поверхнями
16,2 HV	18,3 HV	39 HV

Мікротвердість дослідних зразків PbI₂

Аналіз одержаних результатів показує, що властивості монокристалів PbI₂ зазнають змін внаслідок виконання механічної обробки (сколювання, шліфування), яку виконують при виготовленні зразків. Встановлено, що вольт-амперні характеристики PbI₂ зі сколеною поверхнею мають переважно лінійний характер ходу подібно до BAX без застосування механічної обробки. Однак при цьому можлива деяка зміна провідності, обумовлена порушенням будови поверхневого шару кристалічної структури. Внаслідок шліфування поверхні зразків спостерігається нелінійна залежність BAX, що очевидно пов'язано з утворенням при цьому значної кількості поверхневих дефектів. Тому таку операцію при виготовленні зразків PbI₂ не варто проводити, натомість обмежившись лише сколюванням поверхонь. Внаслідок механічної обробки змінюється також мікротвердість PbI₂: для зразків зі сколеними поверхнями до 18,3 HV, для зразків зі сколеними і шліфованими поверхнями до 39 HV порівняно зі значенням 16,2 HV без механічної обробки PbI₂.

У підсумку можна зробити висновок, що для практичного використання у пристроях електроніки варто використовувати монокристали PbI₂, одержані з газової фази, які не потребують додаткової механічної обробки, а також зразки, виготовлені сколюванням з монокристалічних зливків без проведення операції шліфування.

4.10. Застосування монокристалів PbI₂

Одним із основних напрямів практичного застосування кристалів $PbI_2 \in C$ створення засобів детектування на їх основі, в тому числі детекторів іонізуючого випромінювання. Вказаному напряму досліджень присвячена низка публікацій [133-140]. Вперше інформація про використання PbI_2 в якості робочих елементів приймачів іонізуючого випромінювання при кімнатній температурі висвітлена у роботі [136].

Як відомо, детекторний матеріал повинен характеризуватися набором певних фізичних параметрів, від яких залежить якість роботи детектора на його основі. Так, однією з найбільш важливих характеристик детекторного матеріалу є ширина забороненої зони. Відомо, що питомий опір збільшується, а темнові струми і, відповідно, шуми детектора зменшуються зі зростанням ширини забороненої зони напівпровідника. Однак необхідно зазвичай у напівпровідниках, як правило, врахувати, ЩО присутні неконтрольовані домішки, які, виступаючи донорами та акцепторами, визначають кількість термічно генерованих носіїв, а отже, опір матеріалу. Саме ці носії відповідають за темнові струми і шуми детектора. Не менш важливим є і атомний номер Z детекторного матеріалу. При зростанні Z

скорочується глибина поглинання випромінювання і збільшується ефективність детектування.

Аналіз основних характеристик PbI₂ вказує на те, що цей матеріал задовільняє вимоги, що ставляться до матеріалів для створення детекторів випромінювання, оскільки характеризується наступним набором фізичних параметрів [141, 142]:

- високою густиною ρ_m (6,16×10³ кг/м³) і високим атомним номером Z (62,7), що забезпечує ефективне поглинання квантів іонізуючого випромінювання у досить малому об'ємі;

великою шириною забороненої зони (2,5 eB) і високим питомим опором (10¹¹ - 10¹³ Ом⁻¹×см⁻¹), що забезпечує мінімальні струми втрат, а отже зменшує власні шуми детектора;

- можливістю формування омічних і блокувальних контактів, що дає можливість реалізовувати необхідну конструкцію детектора;

- технологічністю, що дозволяє отримувати якісний матеріал і виготовляти з нього детектори заданої форми і розмірів;

- стабільністю параметрів при довготривалому зберіганні та експлуатації.

Нині для виготовлення детекторів випромінювання, що працюють при кімнатній температурі, найчастіше використовуваними матеріалами є HgI₂ і CdTe. Проте PbI₂ є більш привабливим, ніж інші подібні матеріали, такі як HgI₂. Більша ширина забороненої зони дийодиду свинцю (2,55 eB), у порівнянні з дийодидом ртуті, зумовлює менші струми розтікання і меншу поляризацію, тобто значно нижчі електричні шуми детекторного приладу. Серед твердотільних напівпровідникових детекторів, на основі таких матеріалів як CdTe, CdZnTe, PbI₂, HgI₂, Ge, Si, дийодид свинцю знаходиться посередині списку, як за параметрами, так і собівартістю виготовлення і має значні переваги з точки зору технології (достатньо низька температура плавлення, відсутність поліморфних переходів до температури кристалізації, відсутність гігроскопічності, хімічна стабільність сполуки). Великі масові числа атомів та значні міжшарові відстані у кристалах PbI₂ роблять цей

матеріал стійким до утворення дефектів при опроміненні великими дозами радіації, що значно посилює інтерес до його практичного використання.

Японські вчені Т. Шої, К. Хітомі та інші [137] на основі монокристалів PbI_2 виготовили детектори ядерного випромінювання, що працюють при кімнатній температурі. Монокристали були отримані двома методами, в якості вихідного матеріалу використовувався порошок PbI_2 номінальної чистоти 99,99 %. Один із методів - метод пересувної розплавленої зони (ПРЗ) з 10-кратним проходженням цієї зони при температурі 500 °C зі швидкістю 5 см/год в атмосфері аргону (1,5 атм.). Другий метод - зонної плавки (ЗП) із 50-кратною зонною очисткою. Із одержаних монокристалів вирізали пластинки розміром $2 \times 3 \times (0,1-0,027)$ мм³. На обидві сторони пластинок наносили контакти з колоїдного графіту (аквадагу).

V. Deich i M. Roth [143] використовували вирощені ними монокристали PbI₂ для виготовлення детекторів ядерної радіації. Для цього монокристалічні зливки розрізались на шматки розміром 0,5 - 1 см з використанням нитковидної пили. Пластинки, паралельні площині с, товщиною 0,04 - 0,4 мм були відколоті з допомогою леза бритви і протравлені. На ці пластинки наносились електричні контакти з аквадагової пасти площею 3 мм² із платиновими відводами. Чутливість отриманих детекторів до ядерного випромінювання вивчалась у роботі [137] з використанням звичайної електронної установки, яка включала високовольтне джерело живлення, попередній підсилювач постійного струму, чутливий по зарядах, і лінійний підсилювач. Амплітудні спектри імпульсів були проаналізовані 3 використанням багатоканального аналізатора ORTEC Model 7000 або IBMсумісного персонального комп'ютера, обладнаного карткою для аналізу імпульсних сплесків струму від ядерного випромінювання (Nucleus PCA card).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Oliveira I.B., Costa F.E., Armelin M.J., Cardoso L.P. and Hamada M.M. Purification and growth of PbI₂ crystals: dependence of the radiation responseuon the PbI₂ crystal purity. *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*. 2002. VOL. 49, N. 4. P. 1968-1973.
- 2. ГОСТ 3778-98 Свинець. Технічні умови. Режим доступу https://cutt.ly/QIh7OlN
- 3. Полянский Н.Г. Свинец. Наука. 1986, 357 с.
- Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие по хим. и хим. -технол. спец. вузов. - 2-ое изд., испр. и доп. М : Высш. шк, 1990. - 192 с.
- 5. Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М : Металлургия, 1973. 224 с.
- 6. Вигдорович В.Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацыей. М : Металлургия, 1969. 296 с.
- Иванов В.Е., Папиров И.И., Тихинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы (Получением методом дистилляции в вакууме). – М : Металлургия, 1965. 263 с.
- 8. Калуш О.З., Федосов А.В. Апарат для рафінування металу дистиляцією у вакуумі.// Деклараційний патент на винахід. – Бюл. №1 від 15.02.2001.
- J. Eckstein, B. Erler, K.W. Benz. High purity lead iodide for crystal growth and its characterization. *Materials Research Bulletin*. V. 27, Iss. 5, May 1992, P. 537-544.
- Raja Surabhi Kamala Bhat, Ashok Batra, Ashwith Chilvery, and Mohan Aggarwal. Synthesis, Purification, Crystal Growth and Characterization of Lead Iodide (PbI₂) Purified by a Low-Temperature Technique. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. V. 6, № 12, December 2014. P. 1269-1273 (5). DOI: <u>https://doi.org/10.1166/asem.2014.1637</u>
- Калуш О.3. Ріст і структура кристалів PbI₂. *Науковий вісник ВДУ*. 1998.
 № 6. С. 172-176.
- X. H. Zhu, B. J. Zhao, S. F. Zhu, Y. R. Jin, Z. Y. He, J. J. Zhang, and Y. Huang. Synthesis and characterization of PbI₂ polycrystals. *Cryst. Res. Technol.* 2006. Vol. 41, № 3. P. 239 242. DOI 10.1002/crat.200510567
- Фурс Т.В. Використання програмованих терморегулюючих пристроїв для синтезу PbI₂. *Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні*. *ITMM'2017*: матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (Дніпро, 28 – 30 березня 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 45.

- Matuchova M., Zdansky K., Svatuska M., Zavadil J. Electrical resistivity and photoluminescence of lead iodide crystals. *Chem. Pap.* 2007. V. 61 (1). P. 36-40.
- Ponpon J.P., Amman M. Preliminary characterization of PbI₂ polycrystalline layers deposited from solution for nuclear detector applications. *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 394, Iss. 1-2, P. 276-282 <u>https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01151-8</u>
- 16. Набитович Й., Рибак О., Калуш О. Дослідження процесу росту монокристалів PbI₂ із газової фази. Вісник ДУ "Львівська політехніка". Теорія і проектування напівпровідникових та радіо-електричних пристроїв. 1997. № 326. С.118-119.
- Fornaro L., Saucedo E., Mussio L., Gancharov A. Growth of lead iodide platelets for room temperature X-ray detection by the vapor transport method. *International Symposium on Optical Science and Technology*. (San Diego, CA, United States.2001). *Proc. SPIE*. Vol. 4507. P. 90-98.
- 18. Калуш О.З., Рибак О.В., Калуш Ю.О. Методика визначення складу парової фази для випадку випаровування дийодиду свинцю. *Збірник* наукових праць ЛІІ. 1997. Ч. 1. С. 143-147.
- Курило І.В, Рибак О.В., Калуш О.З. Вирощування з парової фази та морфологія кристалів PbI₂ Вісник ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 362. С. 94.
- Калуш О.З., Гасьмаєв В.К. Вибір моделі масопереносу і розрахунок швидкості росту монокристалів із парової фази в квазізамкнутій системі. Науковий вісник ВДУ (Фізичні науки). 1999. № 14. С. 81-85.
- 21. Гасьмаев В.К., Калуш А.З. Получение монокристаллов PbI₂ из паровой фазы при сверхстехиометрическом давлении йода в системе. Химия и хими- ческая технология на рубеже тысячелетий: материалы научнопрактической конференции (Томск, 2000). Томск, 2000. Т. 1. С. 44.
- Kurilo I.V., Rybak O.V. Effect of growth conditions on the morphology and structural defection of vapor-growth Pbl₂ crystals. *Inorganic materials*. 2002. Vol. 38, № 3. P. 288-291.
- 23. Рыбак О.В., Курило И.В. Анализ равновесного состава паровой фазы системы Pb-I₂. *Неорган. материалы*. 2002. Т. 38, № 7. С. 880-882.
- 24. Рыбак О.В., Курило И.В. Исследование массопереноса в системе Pb-I₂. *Неорган. материалы.* 2002. Т. 38, № 8. С. 1015-1019.
- Kalush O.Z., Gas'maev V.K., Voronin V.O. Growth of PbI₂ single crystals from the vapour phase. *Crystal materials – 2005:* Interntional Conference (ICCM–2005). (Kharkov, 30 may – 2 june. 2005). Kharkov, 2005. P. 144.

- 26. Курило І.В., Рибак О.В. Морфологія і структурна досконалість кристалів PbI₂ в зв'язку з умовами їх росту. *Вісник Національ- ного університету* "Львівська політехніка". 2007. № 592. С. 30-36.
- 27. Agrawal W.K., Chadna G.R., Trigunayat G.C. Crystal structures of three polytypes of lead iodide: correlation between phenomena of arcing and polytypism. *Acta Crystallorg*. 1970. A26, № 7. P. 140-144.
- Der-Yuh Lin, Bo-Cheng Guo, Zih-You Dai, Chia-Feng Lin and Hung-Pin Hsu. PbI₂ Single Crystal Growth and Its Optical Property Study. *Journal Crystals*, 2019, 9 (11). P. 589 <u>https://doi.org/10.3390/cryst9110589</u>
- 29. Eckstein J., Erler B. Crystal growth of lead iodide from the melt. *Journal of Crystal Growth*. 1992. Issue 7. V. 27. P. 897–902.
- 30. Ugucioni I., Ferreira M., Fajardo F., Mulato M. Growth of lead iodide crystals. // Brazilian J. of physics. 2006. V. 36, № 2A. P. 197-201.
- Федосов А.В., Калуш О.З., Філюк Т.В. Вирощування кристалів дийодиду свинцю із розплаву. *Наукові нотатки. Міжвузівський збірник*. 2002. – Вип. 11, Ч. 2. С. 88-97.
- 32. Zhao X., Jin Yi., Zhu X. Polycrystal Synthesis and Single Crystal Growth of Pbl₂. *Applied Mechanic and Materials*. 2010. V. 26-28. P. 720-723.
- Hamada M.M. Trace impurities analysis determined by neutron activation in the PbI₂ crystal semiconductor. M.M. Hamada, I.B. Oliveira, et. al. J. Nucl. Instr. and Meth. 2003. V. 505. P. 517-520.
- Hayashi T. Growth of PbI₂ single crystals from stoichiometric and Pb excess melts. T. Hayashi, M Kinpara, J.F. WangK. Mimura, M. Isshiki // Journal of Crystal Growth. 2008. V. 310, I. 1. P. 47-50.
- Matuchova M., Zdansky K., Zavadil J. Synthesis of PbI₂ with admixture of rare earth elements: Electrical and optical properties. // *Physica status solidi* (c). 2007. Vol. 4, is. 4 April. P. 1532-1535.
- He Y. Improved growth of PbI₂ single crystals. Y. He, S. Zhu, B. Zhao, Y. Jin, Z. He, B. Chen. *Journal of Crystal Growth*. 2007. V. 300. P. 448-451.
- 37. Chaudhary S.K., Kaur H. Impurity induced structural phase transformations in melt grown single crystals of lead iodide / // Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46, № 12. P. 1235-1240.
- Zhu X. H. Synthesis and characterization of PbI₂ polycrystals / X. H. Zhu, B. J. Zhao, S. F. Zhu, Y. R. Jin, Z. Y. He, J. J. Zhang1, and Y. Huang. *Cryst. Res. Technol.* 2006. 41, No. 3. P. 239 242 / DOI 10.1002/crat.200510567
- Рост кристаллов (Теория роста и методы выращивания кристаллов) под ред. К. Гудмана. – М: Мир, 1977, 362 с.
- 40. Татарченко В.А. Устойчивий рост кристаллов. М: Наука, 1988. 238 с.
- 41. Бонд В.А. Технология кристаллов. М: Наука, 1980. 307 с.

- 42. Fang H., Wang S., Zeng Y., Guo Z. Integrated study of lead iodide crystal growth and doping processes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2012. V. 55, is. 15-16. P. 4469-4475.
- 43. Фурс Т.В. Вплив технологічних домішок на процес кристалізації PbI₂ з розплаву. *Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки").* 2019. Вип. 68. С. 131-134.
- 44. Фурс Т.В. Технологічні особливості одержання монокристалів PbI₂. Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки"). 2019. Вип. 68. С. 125-130.
- 45. Shoji T. Fabrication of radiation detectors using Pbl₂ crystal and its response characterises for gamma-rays / T. Shoji, K. Hitomi, et. al. *IEEE Trans. On Nucl. Sci.* 1998. V. 245. P. 581-584.
- 46. Rybak O.V., Lun' Yu. O., Bordun I. M., and Omelyan M. F. Crystal Growth and Properties of PbI₂ Doped with Fe and Ni. / *Inorganic Materials*. 2005. Vol. 41, No. 10. P. 1124–1127.
- 47. Рибак О.В. Вирощування з парової фази та властивості кристалів PbI₂, легованих марганцем. Вісник нац. ун-ту "Львів. політехніка". Електроніка. 2008. № 619. С. 52-56.
- 48. Рыбак О.В. Получение и свойства кристаллов PbI₂, легированных Mn. *Неорганические материаллы*. 2019. Том 55, № 6. С. 655–659. DOI: 10.1134/S0002337X19060149
- 49. Свиридюк Г.Ю., Фурс Т.В., Шемет В.Я. Спосіб легування цирконієм монокристалів PbI₂. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи*: матеріали IV Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів. (Луцьк, 28-29 жовтня 2016 р.). Луцьк, 2016. С. 141-142.
- Гасьмаєв В.К., Калуш О.З. Одержання монокристалів дийодиду свинцю, легованих перехідними металами. УНКФ–1: тези доповідей 1-ої Української наукової конференції з фізики напівпровідників. (Одеса: Астропринт, 2002.). Одеса, 2002.С. 255.
- 51. Федосов А.В., Калуш О.З., Фурс Т.В. Легування йодиду свинцю рідкісноземельними елементами в процесі прямого синтезу. *Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за напрямом ,, Інженерна механіка")*. 2009. Вип. 25. Ч. II. С. 297-300.
- 52. Калуш О.З., Фурс Т.В., Кліменко О.О. Дослідження загальної електропровідності монокристалів PbI₂. *Наукові нотатки*. *Міжвузівський збірник*. 2010. Вип. 28. С. 239-242.
- 53. Гасьмаєв В.К., Калуш О.З., Тарасенко В.М., Філюк Т.В. Дослідження електронної провідності монокристалів дийодиду свинцю в

поляризаційній комірці. *Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки*. 2001. № 7. С. 67-76.

- 54. Wagner C. Internat. Comm. Elektrochem. Termodynam. and Kinetics. Proc. of 7-th Meeting. Butterwort, London. *Electrochem.* 1956. V. 60. P. 4.
- 55. Wagner J.B., Wagner C. J. Chem. Phys, 1957. V. 26. P.1597.
- 56. Wagner J.B., Wagner C. J. Electrochem. Soc, 1957. № 104. P. 509.
- 57. Ilschner B. J. Chem. Phys. 1958. V. 28, № 6. P. 1109.
- 58. Захаров Ю.А., Гасьмаев В.К. Ж. физ. химии. 1974 Т. 48, № 2. С.78-82.
- 59. Гасьмаев В.К. Исследование термического разложения азида серебра электрохимическими методами. Канд. диссертация. Томск: ТГУ, 1973.
- 60. Гасьмаєв Ю.В., Калуш О.З., Федосов А.В. Одержання і дослідження електрофізичних властивостей монокристалів PbI₂. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2005. Вип. 17. С.172-178.
- 61. Фурс Т.В., Калуш О.З., Федосов А.В. Методика дослідження структур на основі монокристалів йодиду свинцю. *Науковий вісник КУЕІТУ: Нові технології.* 2009. №1 (23). С. 48-52.
- 62. Фурс Т.В. Дослідження поверхневої і об'ємної електропровідності детекторних PbI₂-структур. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Том 31 (70), № 2. С. 252-256. DOI https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.2-2/41
- 63. Барабащук В.И., Креденцев Б.П., Мирошниченко В.И. Планирование эксперимента в технике. К.: Техника, 1984. 200 с.
- 64. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. Лысковича А.Б. Львов: Вища школа. 1982. 148 с.
- 65. Верма А., Кришна П. Политипизм и полиморфизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 347с.
- 66. Mitchell R.S. Structural polytypism of lead iodide. Z. Kristallogr.1969. № 8.
 P. 372–384.
- Пинскер Я.Г., Татаринова Л.И., Новикова В.А. Электроннографические исследования структуры иодистого свинца. *Журн. физ. хим.* 1944. № 3(18). С. 419-424.
- 68. Robertson I. Hight binding land structure of PbI₂ using scaled parameters / I. Robertson. Sd. State Communication. 1978. V. 26, № 11. P. 791-794.
- Франк Ф. Влияние смещений на рост кристаллов. В кн.: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Ч.1. Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. С.15-18.
- 70. Jagodzinski H. Fehlordwungsersheinungen und ihr zusammenhang mit derb polytypyc des SiC. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh*. 1954. №1(3).P. 49-65.

- 71. Schneer C.J. Polytyphism in one dimention. *Acta Crystallogr*. 1955. Vol. 8, № 1/2. P. 279-285.
- 72. Vand V., Hanoka J. Epitaxal theory of polytypism: observation on the growth of PbI₂ crystals. *Mater. Res. Bull.* 1967. V. 2, № 2. P. 241-251.
- 73. Chaudrhary S.K. Trigunayat G.C. Phase transition in melt-grown PbI₂crystals. *Phase Transit. B.* 1989. V. 16–17, № 8. P. 425-430.
- 74. Salje E., Palosz B., Wruck B.. Insitu observation of the polytypic phase transition 2H-12R in PbI₂ investigations of the thermodinamic, structural and dielectric properties. *J. Phys. C: Solid state Phys.* 1987. V. 20, № 26. P. 4077-4096.
- 75. Palosz B., Steurer W., Schulz H. The structure of PbI₂ polytypes 2H and 4H transition. *J. Phys. Condens. Matter.* 1990. V. 2, № 24. P. 5285-5295.
- Minagawa T. Common polytypes of PbJ₂ at low and high temperatures and the 2H-12R transformation / Minagawa T. Acta Ciystallogr. 1975 V. 31, № 6. P. 374-379.
- 77. Бибик В.А., Давыдова Н.А. Локализация экситонов в облучённых рубиновым лазером слоистых кристаллах PbI₂. *ФТТ*. 1987. Т. 29. В. 3. С. 777.
- Der-Yuh Lin 1, Bo-Cheng Guo, Zih-You Dai, Chia-Feng Lin and Hung-Pin Hsu PbI₂ / Single Crystal Growth and Its Optical Property Study. *J. Crystals* 2019. V. 9. P. 589.
- 79. Фурс Т.В. Кристалічна структура і дефектність дийодиду свинцю у зв'язку із способом одержання. *Наукові нотатки. Міжвузівський збірник* (за галузями знань "Технічні науки"). 2015. Вип. 50. С. 232-238.
- Фурс Т.В., Шемет В.Я., Свиридюк Б.Ю. Кристалічна структура і дефектність монокристалів PbI₂: зб. тез доповідей VIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (20-23 квітня 2020 р., м. Київ). Київ, 2020. С. 54.
- Matkova, A., Shvabyuk, V., Furs, T., Shvabyuk, V. The Influence Technological Aspects to the Formation of Defects in PbI₂ Single Crystals. *Materials Science Forum*. 2019. V. 968. P. 161–167. <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.161</u>
- 82. Фурс Т.В., Шемет В.Я. Аналіз політипних модифікацій монокристалів PbI₂ Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології: матеріали I Міжнародної наукової конференції (Луцьк, 12-14 травня 2021 року). Луцьк, 2021. С. 150-151.
- 83. Гасьмаєв Ю.В., Калуш О.З., Гасьмаєв В.К. Електрофізичні дослідження анізотропії монокристалів PbI₂. Наукові нотатки ЛДТУ. 2004. С. 32-40.

- 84. Гулай О.І., Гасьмаєв Ю.В., Калуш О.З. Дослідження структури монокристалів плюмбум дийодиду. *Наукові нотатки ЛДТУ*. 2003. С. 108-113.
- 85. Свиридюк Г. Ю., Фурс Т. В. Вплив β-випромінювання на електрофізичні властивості монокристалів PbI₂. *Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики*: матеріали V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених (м. Суми, 22-24 квітня 2019 р.). Суми, 2019. С. 68-70.
- 86. C. Tuband, H. Reinhold, G. Liebold. Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. V. 197. P. 229.
- 87. Tubbs M.K. The Optical Absorption Spectra of Metal Iodides With Layer Structure. J. *Phys. Chem. Solids.* 1968. V. 29, № 7. P. 1191-1209.
- 88. Капустянык В.Б., Пастернак Р.М., Калуш А.З., Панасюк М.Р. Экситонные спектры слоистых кристаллов PbI₂ и PbI₂:Zr. *Журнал* прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74, № 2. С. 252-257.
- 89. Калуш О.З., Фурс Т.В., Федосов А.В. Одержання і дослідження монокристалів дийодиду свинцю нетипової форми. *IV Української* наукової конференції з фізики напівпровідників : зб. тез доповідей – Запоріжжя. 2009. С. 171.
- 90. Liu X., Ha S.T., Zhang Q. et al. Whispering Gallery Mode Lasing from Hexagonal Shaped Layered Lead Iodide Crystals. ACS Nano. 2015. V. 9. № 1. P. 687–695. doi 10.1021/nn5061207
- 91. Rybak O.V. and Chekaylo M.V. Structural, morphological and luminescence studies of Fe-doped PbI₂ crystals. J. Phys. Opt. 2021, Volume 22, Issue 4, P. 270-278.
- 92. Фурс Т.В. Морфологічні дослідження монокристалів дийодиду свинцю / Т.В. Фурс : Матеріали VI Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФ - 6), 30 вересня – 4 жовтня 2013 р., м. Чернівці – Чернівці: Чернівецький нац.ун-т, 2013. С. 594 – 595.
- 93. Фурс Т.В., Свиридюк Г.Ю. Морфологічні особливості монокристалів PbI₂:Zr Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень: матеріали Міжнар. інтернет-конф. молодих учених та студентів (Луцьк, 19-20 трав. 2016 р.). Луцьк, 2016. С. 96-97.
- 94. Фурс Т.В. Особливості монокристалів PbI₂:Zr, одержаних із розплаву. *Актуальні проблеми прикладної фізики. АППФ*: матеріали I Міжн. наук. – практ. конф. (Севастополь, 24 – 28 вересня 2012 р.) Севастополь, 2012. С. 135-136.
- 95. Schluter M., I. Schluter Electronic structure and optical properties of PbI₂. *Phys. stat. sol.* (*B*). 1973. V. 57 (4). P. 1652-1663.

- 96. Harbeske G. Band Edge Exitons in PbI₂: A Puzzle / G. Harbeske, E. Mosatti // Phus. Rev. Letters. 1972. V. 28. № 24. P. 1567-1570.
- 97. Bordas J., Robertson J., Jakobson A. Ultrafiolet properties and band structure of SnS₂, SnSe₂, CdI₂, BiI₃ and BiOI Crystals.. J. Phys. C: Solid. State Phys. 1978. V. 11, № 12. P. 2607-2621.
- Matsukawa T., Jshi T.Valence Band X-ray Photoemission of PbI₂ and CdI₂. J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 41, № 4. P. 1285-1290.
- Manson M., Gerensev, Manson M. L. X-ray Photoemission Studies of the Lead Halide Valense Bands. *Chem. Phys. Letters.* 1976. V. 40, № 3. P. 476-480.
- 100. Frolich D., Kenklies R. Two-phonon Absorption in PbI₂. *Nuovo-Cimento (B)*. 1977. V. 38, № 2. P. 433-438.
- 101. Крамар Н.К., Крамар В.М., Ніцович Б.М. Розрахунок ефективних мас електронів і дірок у шаруватому напівпровідниковому кристалі PbI₂. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т. 2. № 3. С. 379-386.
- 102. Ницович Б.М. Электрон-фононное взаимодействие в слоистых полупроводниках. ФТТ. 1986. Т. 28 (8). С. 2424-2427.
- 103. Извозчиков В.А. Образование дефектов в йодистом свинце и изменение его оптических свойств при ТО (о механизме фотопроводимости). ФТТ. 1966. Т. 8, № 10. С. 3126-3129.
- 104. Бибик В.А., Давыдова Н.А. Локализация экситонов в облучённых рубиновым лазером слоистых кристаллах PbI₂. *ФТТ*. 1987. Т. 29. В. 3. С. 777.
- 105. Гросс Е.Ф., Каплянский А.А. Краевой спектр поглощения PbI₂. *Журн. теор. физ.* 1955. № 5(25). С. 2061-2064.
- 106. Nikitine S., Perny G. Excitons in lead iodide. *C. r. Acad. Sci.* 1955. №1(240). P. 64-70.
- 107. Ganwiller G., Harbeke G. Exciton effect in electrorefractivity. *Phys. Stat. Sol.* 1969. №3(185). P. 1141-1150.
- 108. Imai V. Fundamental edge absorbtion in PbI₂. *Phys. Stat. Sol.* 1971. Vol. 9, № 1. P. 205-207.
- 109. Блонский И.В., Горбань И.С., Губанов В.А. Политипизм и люминесценция кристаллов PbI₂. *Физика твердого тела*. 1972. № 11(14). С. 1231-1236.
- 110. Муссил В.В., Милославский В.К., Карамзин В.В. Экситонфононное взаимодействие и эффект Фарадея в PbI₂. *ФТТ*. 1975. Т. 18, № 3. С. 859-864.
- 111. Powell M. The pressure dependense of the band gap excitons in lead Iodide. *Phil Mag.*, B. 1978. V. 38, № 1. P. 71-80.

- 112. Schluter M., M. Cohen Valence Band Density of States and Chemical Bounding for Several non Transition Metal; Layer Compaunds: SnSc₂, PbI₂, BiI₃ and CaSc. *Phys. Rev.* (B). 1976. V. 14, № 2. P. 424-431.
- 113. Doni E. Interlayer Interaction and Optical properties of Layer. Semiconductors: 2H and 4H polytypes of PbI₂. E. Doni, G. Grosso, G. Harbeke, E. Meter, E. Tosatti. *Phys. Stat. Sd* (b). 1975. V. 68, № 2. P. 569-574.
- 114. Adduci F. Photoelectromagnetic Effect in Lead Iodide. F. Adduci, A. Cingolani, M. Ferrare, M. Lugara, A. Minafra. Sd. State Commun. 1976. V. 18, № P. 13-16.
- 115. Constantinescu M. Photoconduction studies in PbI₂ Single Crystals.
 M. Constantinescu, I. Baltog, G. Ghita, L. Ghita. *Rev. Roum. Phys.* 1978 V. 23, № 1. P. 31-34.
- 116. Elcomos S. Biellmann Binding energies of the exciton-ionized-donor complexes and exciton line n=1 in PbI₂. *Phys. Stat. Sol.* 1984. №8(29). P. 4697-4702.
- 117. Блонский И.В., Бродин М.С., Сушкевич Т.Н. Влияние анизотропии кристаллической структуры PbI₂ на его спектральные свойства. *Украинский физический журнал.* 1977. № 11(22). С. 1907-1910.
- 118. Scolnick M.S., Bimberg D. Angular-dependent magnitoluminescence study of the layer compound 2H–PbI₂. *Phys. Rev.* (b). 1978. Vol. 18, № 12. P. 7080-7088.
- 119. Dugan A. Defect Energy Level Structure of PbI₂ Single Crystals. A. Dugan, H. Henisch . *Phys. Rev.* 1968. V. 171. № 3. P. 1047-1051.
- 120. Baltog I. Localized Levels in PbI₂ Band Gap. Indused by Thermal Treation and Irradiation / I. Baltog, M. Constantinescu, G. Ghita, L. Ghita. *Phys. Stat. Sol.(a).* 1975. V. 27, № 1. P. 39 41.
- 121. Halff A. An Experimental Investigation of the Photoconductivity of Lead Halides / A. Halff, J. Schoonman. *Phys. Stat. Sol.* (A). 1977. V. 40. № 2. P. 511-518.
- 122. C. Tuband, H. Reinhold, G. Liebold. Z. Anorg. Allg. Chem. 1931. V. 197. P. 229.
- 123. J. Schoonman, A. J. H. Macke. J. Solid State Chem. 1972. V. 4. P.466.
- 124. Lingras A.P. Electrochemical Studies on Lead Iodide/A.P. Lingras, G. Simkovich. J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. № 11. P.1225-1229.
- 125. Oberschmidt J. Jonic conductivity and activation volumes in the lead halides PbCl₂, PbBr₂ and PbI₂. J. Oberschmidt, D. Lasarus. *Physical Review*, B. 1979. V. 21. № 12. P.5813-5822.
- 126. Shoji T. Characterization of Pbl₂ radiation detectors using the response of x-rays. T. Shoji, K. Ohba, T. Suchiro, et. al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1994. V. 41. P.694-697.
- 127. Manoel E.R. Growth and Characterization of HgI₂, PbI₂ and PbI₂:HgI₂ Layered Semiconductors. E.R. Manoel, M.C.C. Custódio, F.E.G. Guimarães, R.F. Bianchi, A.C. Hernandes. *Materials Research*. 1999. Vol. 2 № 2. P.75-79.
- 128. Matuchova M. Electrical resistivity and photoluminescence of lead iodide crystals. M. Matuchova, K. Zdansky, M. Svatuska, J. Zavadil. *Chem. Pap.* 2007. V. 61 (1). P. 36-40.
- 129. Matuchova M. Novel opproach to preparetion of lead iodide for x-ray detection. M. Matuchova, O. Prochzkova, K. Zdansky, J. Maixner. J. Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. P. 291-296.
- 130. Hui S. Electrical and Y-ray energy spectrum response properties of PbI₂ crystal grown by physical vapor transport. S. Hui, Z. Xinghua, Y. Dingyu, H. Zhiyu, Z. Shifu, Z. Beijun. *Journal of semiconductors*. 2012. V. 33, № 5/053002.
- 131. Furs T.V., Hulaj O.I., Shemet V.Ya. Investigation of Electronic Conductivity in PbI₂:Hf Single Crystals. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2019V. 20, № 4 P. 396-400. DOI: 10.15330/pcss.20.4.396-400
- 132. Фурс Т.В., Шемет В.Я. Вплив механічної обробки на властивості монокристалів PbI₂. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2021, № 71. С. 171-175.
- 133. Matuchova M. Novel opproach to preparetion of lead iodide for x-ray detection. M. Matuchova, O. Prochzkova, K. Zdansky, J. Maixner. J. Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. P. 291-296.
- 134. Hamada M.M. Trace impurities analysis determined by neutron activation in the PbI₂ crystal semiconductor. M.M. Hamada, I.B. Oliveira, et. al. *J. Nucl. Instr. and Meth.* 2003. V. 505. P. 517-520.
- 135. Zentai G. Large area mercuric iodide and lead iodide x- ray detectors for medical and nondestructive industrial imaging / G. Zentai, L. Partain, R. Pavlyvchkova, C. Ginzton. New substrates and large area film deposition.technology center of varian medical systems. J. of crystal growth. 2005. V. 275, issue 1-2. P. 1327-1331.
- 136. Schlesinger B. Characterization of Lead Iodide for Nuclear Spectrometers. B. Schlesinger, J. Lund, A. Burger, K. Shah, M. Squillante, H. Yoon, et. al. Nuclear Instruments and Methods. 1996. A 380. P. 193-197.

- 137. Shoji T. Fabrication of radiation detectors using Pbl₂ crystal and its response characterises for gamma-rays. T. Shoji, K. Hitomi, et. al. *IEEE Trans. On Nucl. Sci.* 1998. V. 245. P. 581-584.
- 138. Zhu X.H. Growth and characterization of Pbl₂ single crystals used for gamma ray detector. X.H. Zhu, Z.R. Wei. *Cryst. Res. Technol.* 2007. V. 42, № 5. P. 456-459.
- 139. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / A. Owens, A. Peacock. *Nucl. Instrum. Methods.* 2004. V. 531. P.18-37.
- 140. Matuchova M. Preparetion of lead iodide as input materials for X-ray detectors. M. Matuchova, O. Prochzkova, R. Zdansky. *Materials Science Forum*. 2005. P. 394-399, 480-481.
- 141. Абрамов А.И., Казанский Ю.А., Матусевич Е.С. Физические основы работы детекторов ядерных излучений. Основы экспериментальных методов ядерной физики. М.: , 1977. С. 110-246.
- 142. Абызов А.С. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения. А.С. Абызов, В.М. Ажажа, Л.Н. Давыдов. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2004. № 3. С. 3-6.
- 143. Deich V. Development of Lead Iodide Nuclear Radiation Detectors / V. Deich, M. Roth and J. Nissenbaum. The 1993 Annual Conf. Of the Israeli Assoc. for Growth (November 16, 1993) Rehovot, Israel, 1993. P. 15.

додаток

N⁰	Параметри	Позначення	Одиниці	Числове
п/п			вимірювання	значення
1.	Рентгенівська густина	ρ	г/см ³	6,098
2.	Коефіцієнт розширення	£(20÷120°C)		$108 \cdot 10^{-6}$
3.	Загальна енергія гратки			491
4.	Теплота утворення	$\Delta H_{ytb.}$	кДж/моль	175,9
5.	Низькотемпературне значення енергії	ΔS	Дж/м-гр	175,5
6.	Теплоємність при 25°С	C _p	кДж/моль	77,362
7.	Відстань між Рb–І		HM	0,279
8.	Температура плавлення	t _{пл}	°C	412
9.	Температура кипіння	Ткип	К	1141
10.	Питома густина	ρ	кг/м ³	6160
11.	Вільна енергія утворення Гіббса	ΔG°_{298}	кДж/моль	-174
12.	Стандартна ентальпія утворення	ΔH°_{298}	кДж/моль	-175,35
13.	Ентропія утворення	S° ₂₉₈	Дж/моль•К	177,24
14.	Ширина забороненої зони	ΔE_{g}	eB	2,5
15.	Молярна маса	μ	г/моль	461
16.	Розчинність в етанолі в метанолі в ацетоні в пірідіні у воді при 20°С – при 100°С		г/100г	- - 0,02 0,2 0,07 0,436
17.	Стабільність до зовнішніх умов			Практична Стабільніст ь
18.	Мікротвердість спресований спечений	Ημ	кг/мм ²	21,4 2,5
19.	Енергія кристалізації гратки		кДж/моль	2082,8

Основні фізико-хімічні параметри PbI2

Наукове видання

Фурс Тетяна Василівна Гулай Ольга Іванівна Шемет Василина Ярославівна Шваб'юк Василь Іванович

Технології одержання і властивості монокристалів PbI2

Монографія

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 9,25 Тираж 300 пр.

IBB ЛНТУ 43018, Луцьк, вул. Львівська ,75 Свідоцтво Держкомтелерадіо України № 4123 від 28.07.2011 р.