

УДК 621.315.592

**Островський І.П., Варшава С.С.**

ДУ «Львівська політехніка», кафедра напівпровідникової електроніки

## **ДОСЛІДЖЕННЯ РОСТУ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ PbTe**

© Островський І.П., Варшава С.С., 2000

Досліджено особливості зростання ниткоподібних кристалів (НК) PbTe методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) у закритій йодидній системі. Вивчено вплив температури кристалізації на морфологію, кінетичні коефіцієнти кристалізації та електрофізичні властивості НК. Виявлені розмірні ефекти, зокрема залежність параметра ґратки та питомого опору від діаметра НК.

**Growth of PbTe whiskers by chemical transport reaction (CTR) method in closed jodide system was investigated. An influence of growth temperature on morphology, growth kinetics, and electrical properties of the whiskers was studied. Some size effects such as a dependence of lattice constant and specific resistance of the whiskers on their diameters were observed.**

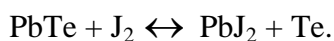
### **Вступ**

Дослідження ниткоподібних кристалів PbTe є цікавим як з наукового, так і з практичного погляду. Значна величина константи п'єзоопору  $\mu_{44}$  PbTe дозволяє створювати на основі НК мініатюрні сенсори тиску. Високі значення коефіцієнтів термо-ЕРС свідчать, що НК є перспективними для створення мініатюрних термоелементів. Опубліковано дуже мало робіт [1,2], присвячених дослідженню росту НК PbTe, а наявні дані описують цей процес досить поверхнево і неоднозначно. Донині не вивчений процес росту НК PbTe на початкових стадіях, відсутні відомості про вплив різних технологічних факторів на швидкість їх росту, не встановлені механізми росту НК.

Метою роботи було вивчення впливу деяких технологічних факторів (зокрема температури кристалізації) на кінетику росту, морфологію, параметр ґратки та питомий опір НК PbTe<Au> при їх вирощуванні методом ХТР у закритій йодидній системі.

### **1. Вплив температури кристалізації на морфологію мікрокристалів PbTe**

Мікрокристали PbTe вирощували у закритій йодидній системі. Характерні температури зони джерела та кристалізації становили 1100-1110 К та 900 - 1000 К відповідно. В ампулу завантажували Pb і Te у стехіометричному співвідношенні, а також йод з концентрацією  $\sim 0,5$  мг/см<sup>3</sup>, що використовувався як транспортуючий агент. Як легуючу домішку, що виконувала роль ініціатора росту, використовували золото з концентрацією  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>3</sup>. Вважають [3], що ріст кристалів відбувається внаслідок перебігу реакції



У результаті вирощування протягом  $\sim 1,5$  год в зоні кристалізації (завдовжки  $\sim 3-4$  см) одержано різноманітні морфологічні форми мікрокристалів: поряд з ізометричними кристалами спостерігали численні пластинки та ниткоподібні кристали.

Морфологію мікрочисталів PbTe досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МБС-4 та растрового електронного мікроскопа TESLA .

Проаналізуємо зміну морфологічних форм мікрочисталів вздовж зони росту кристалів. При зміні температури спостерігається поступова зміна морфологічних типів мікрочисталів:

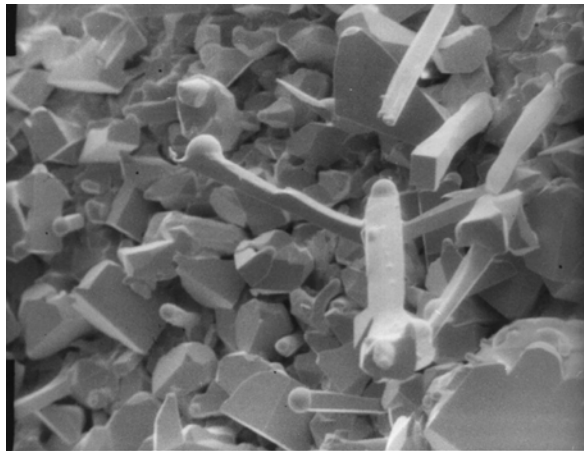
- *Пластинки* (область високих температур);

В області температур (~1000K) утворюються пластинки PbTe з розмірами (300×300×20) мкм<sup>3</sup>. Пластинки мають дзеркальні грані без сходинок росту, що дозволяє ідентифікувати їх як поверхні {100}. Подібні пластинки утворювалися при вирощуванні кристалів PbTe в закритій бромідній системі [2].

- *Ниткоподібні кристали* (Ø 10÷400 мкм), діаметр яких зменшується зі зменшенням температури;

В області нижчих температур утворюються НК. Характерною рисою НК є наявність застиглих крапель на їх вершині (рис.1). Такі краплі спостерігали автори [1] і пов'язували їх із розчиненням PbTe в розплаві Pb. У нашому випадку розчинником був евтектичний сплав Pb-Au. Присутність таких крапель підтверджує аксіальний ріст кристалів за механізмом пара-рідина-кристал (ПРК). Більшість НК є шестигранними або чотиригранними призмами. Кристали ограничені дзеркальними поверхнями {100}. Діаметр НК зменшується вздовж зони росту від 400 до 10 мкм .

- *Двійники* (низькотемпературна область).



Мікрофотографія зародкової стадії росту НК PbTe (×250)

Ріст НК відбувається у печі зі значним градієнтом температури. Саме з цим ми пов'язуємо явище двійникування, виявлене в деяких НК. Виявлено двійники як в голкоподібних кристалах (два зрілі індивіди утворюють кут ~30 °), так і двійники - пластинки. Розміри пластинок: довжина  $l = 500 \div 1500$  мкм ; ширина  $a = 20 \div 50$  мкм; товщина  $b = 1 \div 10$  мкм.

## 2. Дослідження кінетичних коефіцієнтів кристалізації НК PbTe

Кінетику росту НК вивчали згідно з методикою, описаною в [4]. Швидкість росту  $V$  визначали як відношення довжини кристала до часу, протягом якого відбувався ріст. Експериментальні результати наведені у табл. 1.

Коли кристалізація під краплею (див рисунок) відбувається через двовимірне зародкоутворення, залежність швидкості росту  $V$  від пересичення  $\Delta\mu/kT$  має квадратичний характер:

$$V = b \left( \frac{\Delta\mu}{kT} \right)^2, \quad (1)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – термодинамічна температура,  $b$  – кінетичний коефіцієнт кристалізації,  $\Delta\mu$  – різниця хімічних потенціалів ростового матеріалу у газовій фазі і в циліндричному кристалі радіуса  $r$ , що утворився під краплею:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - \frac{2\Omega\alpha_{пк}}{r}, \quad (2)$$

$\Delta\mu_0$  – різниця хімічних потенціалів для плоскої міжфазної межі рідина-газ,  $\Omega$  – питомий об'єм атома, дорівнює  $3,43 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> для РbТе,  $\alpha_{пк}$  – питома поверхнева енергія межі пара - кристал, яка для РbТе  $\approx 0,75$  Дж/м<sup>2</sup>. Комбінація (1) і (2) дає лінійну залежність  $\sqrt{V} = f(1/r)$ , яка добре описує отримані експериментальні дані. З цієї залежності оцінено критичний діаметр  $d_{кр} \approx 7$  мкм та кінетичний коефіцієнт кристалізації  $b \approx 0,3$  см/с НК РbТе. Ця величина є на порядок більшою від аналогічного коефіцієнта для НК InSb ( $b = 4 \cdot 10^{-2}$  см/с), що свідчить про високу швидкість росту кристалів РbТе.

Досліджено температурну залежність кінетичного коефіцієнта кристалізації (табл. 2), за якою можна оцінити енергію кристалізації  $E_{кр}$ :

$$E_{кр} = R \cdot \ln(b_2/b_1) / (1/T_1 - 1/T_2), \quad (3)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $b_2$  і  $b_1$  – кінетичні коефіцієнти кристалізації, які відповідають температурам росту кристалів  $T_2$  і  $T_1$  відповідно.

Таблиця 1

### Кінетичні параметри НК РbТе ( $T=900$ К)

№	$d$ , мкм	$l$ , мкм	$V$ , мкм/с	$\sqrt{V}$ , (мкм/с) <sup>1/2</sup>	$1/r \cdot 10^{-4}$ мкм <sup>-1</sup>
1	29	112	0.022	0.15	0.069
2	18	84	0.017	0.13	0.111
3	13	60	0.012	0.11	0.154
4	11	16	0.0032	0.057	0.182
5	10	12	0.0024	0.049	0.2

Таблиця 2

### Кінетичні параметри НК РbТе

№	$T$ , К	$\mu_0/KT$	$d_{кр}$ , мкм	$b$ , см/с
1	900	$1.3 \cdot 10^{-3}$	7	0,3
2	1000	$10^{-3}$	11	3,6

Оцінена величина енергії кристалізації НК РbTe становить  $E_{кр} = 180$  кДж/моль. Одержана величина є дещо нижча, ніж питома теплота сублімації РbTe (227 кДж/моль [5]), що свідчить про участь рідкої фази у процесі росту НК.

### 3. Розмірні ефекти у НК РbTe

Питомий опір НК РbTe різного діаметра вимірювали двозондовим методом. Контакти до кристалів приєднували точково-імпульсним зварюванням [6]. Похибка вимірювань не перевищувала 5%. Одержані результати наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Електричні параметри НК РbTe

№	$R$ , Ом	$l$ , мкм	$S$ , мкм <sup>2</sup>	$\rho$ , Ом·см
1	5.7	850	1000	$7 \cdot 10^{-4}$
2	2.7	2300	7860	$9.4 \cdot 10^{-4}$
3	0.7	1750	29000	$9.5 \cdot 10^{-4}$
4	1.6	6500	60000	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Видно, що одержані значення питомого опору є дуже малі. Такі значення питомого опору пов'язані ймовірно з високою концентрацією в зразках йоду, який використовували як транспортуючий агент при вирощуванні НК методом ХТР. Відомо [5], що галогени Cl, Br, J створюють донорні рівні у кристалах РbTe і забезпечують їх легування до концентрації  $n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Із вимірювань термо-ЕРС виявлено, що кристали мають  $n$ -тип провідності. Для низки зразків визначено коефіцієнт термо-ЕРС  $\alpha$ ; для середніх температур ( $\sim 60^\circ\text{C}$ )  $\alpha = 42$  мкВ/К, що з урахуванням наведеної в [7] залежності  $\alpha=f(n)$  відповідає концентрації носіїв  $n \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Як видно з табл. 3, значення питомого опору зменшуються при зменшенні діаметра НК. Якісно цей результат узгоджується з раніше встановленими розмірними залежностями питомого опору НК Si [8]: питомий опір зменшувався при зменшенні їх діаметра. Таку залежність  $\rho(d)$  пояснювали з урахуванням двостадійного механізму росту НК. Кристали меншого діаметра, утворені за механізмом ПРК, який забезпечує ефективне легування домішками, мають високий вміст домішок і низький питомий опір. У міру збільшення діаметра зростає частина кристала, утвореного за механізмом пара-кристал (ПК), у якій зменшується вміст легуючої домішки, внаслідок чого питомий опір НК збільшується.

За допомогою дифрактометра ДРОН-3М вимірювали параметр ґратки НК РbTe різного діаметра. Параметр ґратки тонких НК ( $d = 10\text{-}30$  мкм) становив  $a_0 = 6,462$  Å, що відповідає літературним даним [9]. При збільшенні діаметра НК параметр ґратки зменшується: так, для НК з  $d \geq 100$  мкм  $a_0 = 6,460$  Å. Ця зміна, ймовірно, пов'язана з виникненням преципітатів Те. Відомо [10], що збільшення концентрації преципітатів приводить до зменшення параметра ґратки кристалів РbTe, що і спостерігається в НК у міру зростання їх діаметра. Характер утворення преципітатів залежить від швидкості росту НК. У кристалах малого діаметра, які ростуть повільно (кінетичний коефіцієнт кристалізації  $b = 0.3$  см/с, табл. 2), преципітація практично відсутня. У НК великого діаметра, які характеризуються великими швидкостями росту (кінетичний коефіцієнт кристалізації  $b = 3.6$  см/с, табл. 2), зростає частка преципітатів, що призводить до зміни їх структури.

Із явищем преципітації, ймовірно, пов'язана і залежність питомого опору від діаметра НК. Електрично нейтральні преципітати, будучи центрами захоплення вільних носіїв у кристалах, можуть збільшувати їх питомий опір. Тоді зростання концентрації преципітатів при збільшенні діаметра НК має приводити до зростання питомого опору кристалів, що і спостерігається експериментально.

### Висновки

Досліджено вплив температури кристалізації на морфологію, кінетику росту та питомий опір кристалів. Показано, що при зміні температури кристалізації від 1000 до 900К відбувається зміни:

- морфології мікрочастин РЬТе: перехід від пластинок до НК у вигляді шестигранних та чотиригранних призм та двійників;
- діаметра НК від 400 до 10 мкм;
- питомого опору від  $1.5 \cdot 10^{-3}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  Ом·см;
- кінетичного коефіцієнта кристалізації  $b$  від 3.6 до 0.3 см/с.
- параметра ґратки  $a_0$  від 6,460 до 6.462 Å.

Визначено критичний діаметр  $d_{кр} = 7$  мкм та енергію кристалізації  $E_{кр} = 180$  кДж/моль НК РЬТе, яка підтверджує, що ріст кристалів відбувається за механізмом ПРК. Оцінені кінетичні коефіцієнти кристалізації  $b = 3.6$  см/с свідчать про високу швидкість росту НК РЬТе з діаметрами  $> 100$  мкм, внаслідок чого у них спостерігається преципітація Те та зміна кристалічної структури.

[1] Klimakov A.M., Hofer Ch. // Cryst. Res. and Technol. 1984. 11. С.1433.

[2] Варшава С.С., Бекеша С.Н., Курило І.В., Пелех Л.Н. // Неорг. матер. 1987. 8. С.1286.

[3] Karagiozov L., Trifonova E.P. // Cryst. Res. and Techn. 1984. 4. С.447.

[4] Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.

[5] Равич Ю.И. и др. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РЬТе, РЬSe и РЬS. М.: Наука, 1968.

[6] Буджак Я.С., Варшава С.С., Курило І.В. // II Всес. конф. «Материаловедение халькогенидных полупроводников», 1986, Черновцы.- С.130.

[7] Гольцман Б.М., Дашевский З.М. и др. Пленочные термоэлементы: физика и приложение. М.: Наука, 1985.

[8] Klimovskaya A.I., Ostrovskii I.P., Ostrovskaya A.S. // Phys. Stat.Solid A.1996.153. С.465.

[9] Варшава С.С., Бекеша С.Н., Курило І.В. // Физ. електроніка. 1988.36. С.73.

[10] Заячук Д.М., Шендеровський В.А. // УФЖ. 1991. 11. С.1692.