

Метод, заснований на генерації ЕРС лазерною ударною хвилею в комплексі з вивченням явища фотоэффекту є ефективним інструментом дослідження початкової стадії змін електронних властивостей матеріалів та процесу накопичення дефектів у напівпровідникових структурах з р-п переходом, оскільки характер сигналу, пов'язаний із накопиченням дефектів, відрізняється від сигналу, викликаного фотоэффектом того самого лазерного імпульсу як за амплітудою, так і за тривалістю.

1. Байдуллаева А., Булах М.Б., Власенко А.И., Ломовцев А.В., Мозоль П.Е. // *Физ. и техн. полупроводников.* – 2004. – Т. 38. Вып 1. – С. 26–29. 2. Kovalyuk V.P., Nikiforov Yu.N., Nischenko M.M. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 8 (2004). – P. 34–40. 3. Заспа Ю.П., Шалапко Ю.И. // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2003 Т.25, № 1. – С. 81–88. 4. Лопатинський І.Є., Рудий І.О., Курило І.В., Вірт І.С., Фружинський М.С., Кемпник В.І. // *Вісн. Національного університету “Львівська політехніка” “Електроніка”.* – 2005. – № 532. – С. 33–41. 5. Полянинов А.В., Гуров К.П., Янушкевич В.А. // *ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 75. – Вып. 2(8). – С. 617 – 627. 6. Tyagi M.S. *Introduction to semiconductor materials and devices.* – N.Y., 1991. 7. Иванов Л.И., Литвинова Н.А., Янушкевич В.А. // *Квантовая электроника.* – 1977.– Т.4, № 1.– С. 204–206. 8. Коровин С.Б., Петров Ю.Н., Пустовой В.И. // *Тез. докл. VI научн. школы “Физика импульсных воздействий на конденсированные среды”.* – Николаев, 1993.– С. 73–74.

УДК 548.522

І.В. Курило¹, О.В. Рибак²

Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра напівпровідникової електроніки,
²кафедра фізики

МОРФОЛОГІЯ І СТРУКТУРНА ДОСКОНАЛІСТЬ КРИСТАЛІВ PbI₂ В ЗВ'ЯЗКУ З УМОВАМИ ЇХ РОСТУ

© Курило І. В., Рибак О. В., 2007

I.V. Kurilo, O.V. Rybak

THE MORPHOLOGY AND STRUCTURAL PERFECTION OF PbI₂ CRYSTALS IN CONNECTION WITH GROWTH CONDITIONS

© Kurilo I. V., Rybak O. V., 2007

Подано результати дослідження морфології та структури кристалів PbI₂, одержаних із парової фази в закритій системі. Залежно від технологічних умов вирощування одержано такі типи кристалів: пластинчасті, смужкові, голчасті, двійникові, дендритні утворення, полікристали, а також їхні комбінації та зростки.

Data are presented on the and structural perfection of PbI₂ crystals grown from the vapor phase in a closed system. By varying growth conditions, platelike, ribbon, needle, twinned, and dendritic crystals were prepared, as well as combinations and intergrowths of these habits.

Вступ

Кристали PbI₂ застосовують для записування оптичної інформації, у пристроях нелінійної оптики, детекторах X- і гама-випромінювань [1, 2]. Виготовлення пристроїв на основі масивних монокристалів, отриманих з розплаву, вимагає механічного та хімічного оброблень поверхні кристалів, що істотно впливає на їхні властивості. Найдосконаліший кристали одержують із

парової фази. Для цього необхідне детальне дослідження умов вирощування монокристалів PbI_2 з парової фази, що охоплює три етапи: 1) розрахунок рівноважного складу парової фази; 2) теоретичне і експериментальне дослідження перенесення маси; 3) установлення впливу технологічних чинників на ріст і морфологію кристалів. Першим двом задачам присвячено праці [3, 4]. Тут ми детальніше спинимось на третій задачі, розв'язання якої дає можливість підбирати для подальших досліджень і застосувань найпридатніші кристали.

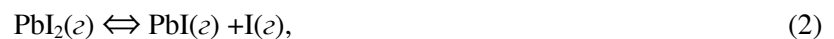
Для кращого розуміння взаємозв'язку умов вирощування з морфологією і структурою кристалів PbI_2 подаємо лише короткі відомості щодо дослідження складу парової фази і перенесення маси в системі $Pb - I_2$, які докладно розглянуті у згаданих працях.

Аналіз рівноважного складу парової фази системи $Pb - I_2$

Інформація про температурну залежність рівноважного складу парової і конденсованої фаз дає змогу встановити механізм перенесення маси в системі, оптимальні технологічні умови одержання монокристалів і за допомогою зміни параметрів системи керувати процесом росту кристалів. Рівноважні тиски компонентів парової фази можна визначити двома шляхами – експериментальними дослідженнями або за допомогою термодинамічних розрахунків.

Будь-який технологічний процес, зокрема і кристалізація з парової фази, є нерівноважним. Однак використання рівноважної термодинаміки для аналізу таких процесів є перспективним і оправданим, оскільки знання рівноважних характеристик реакцій дає змогу зробити висновки щодо важливих особливостей процесу загалом. До них належать: визначення напряму проходження реакцій за вибраних початкових умов, ступеня відхилення системи в процесі реакцій від рівноважного стану, характер впливу окремих реакцій на загальний процес.

Для визначення зміни складу парової фази в інтервалі температур 300–2000 К за значень сумарного тиску в системі $10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ Па проведено термодинамічний аналіз системи $Pb-I_2$. У розрахунках вважали, що в системі $Pb-I_2$ у паровій фазі в температурному інтервалі 400–2000 К є такі компоненти: йод атомарний (I), йод молекулярний (I_2), свинець (Pb), моноїодид свинцю (PbI) і діїодид свинцю (PbI_2). Хімічну взаємодію в паровій фазі описували трьома незалежними реакціями:



Кожна з цих реакцій характеризується константою рівноваги K_1, K_2 , та K_3 відповідно. Значення цих констант у температурному інтервалі 300–2000 К обчислили з використанням стандартних термодинамічних даних речовин.

Із одержаних температурних залежностей тисків компонентів парової фази можна зробити такі висновки:

1. Для дослідженого інтервалу сумарних тисків у системі (10^2-10^5 Па) в інтервалі температур 300–1000 К основним компонентом парової фази є PbI_2 , тиск якого на 1–5 порядків перевищує парціальні тиски інших компонентів.

2. Дисоціація PbI_2 на окремі компоненти (I, I_2 , Pb, PbI) істотна, починаючи з інтервалу температур 1000–1300 К (залежно від сумарного тиску). Серед продуктів дисоціації переважають йод елементарний I і Pb. Тиск PbI зростає з підвищенням температури і сумарного тиску, проте в інтервалі температур 300–1300 К він на 3–5 порядків менший, ніж тиск PbI_2 . Лише за температур вищих 1500 К тиск PbI сумірний з тиском PbI_2 , однак сумарний тиск йодидів (PbI і PbI_2) на 3–4 порядки нижчий за тиск продуктів дисоціації (Pb, I та I_2).

3. У першому наближенні рівновага в паровій фазі системи $Pb-I_2$ в інтервалі температур 400–1000 К описується однією реакцією (3).

Узагальнюючи результати теоретичних і експериментальних досліджень рівноважного складу системи $Pb-I_2$ стосовно умов одержання PbI_2 з парової фази, можна стверджувати таке. Оскільки температура зони кристалізації ($T_{кр}$) не повинна перевищувати 685 К (температури

плавлення PbI_2), а для перенесення речовини під час кристалізації з парової фази достатнім вважають перепад температур 649–946 К, то максимальна температура зони джерела ($T_{дж.}$) знаходиться в інтервалі 1000–1100 К. За температур 700–1100 К в системі $Pb-I_2$ і сумарному тиску 10^3-10^5 Па переважальним компонентом парової фази є PbI_2 , тиск продуктів дисоціації не перевищує 1%. Оскільки за таких температур спостерігається, хоч і незначна, дисоціація PbI_2 і під час кристалізації можливе порушення стехіометрії, необхідно створити в системі додатковий (надстехіометричний) тиск парів йоду, не нижчий за тиск дисоціації (10^3 Па). Механізм перенесення маси PbI_2 визначається співвідношенням між різницею тисків PbI_2 в температурних зонах і повним тиском у системі.

Проаналізувавши технологічні особливості одержання монокристалів PbI_2 з парової фази, наведені в роботі [5], зазначимо, що величина тиску надстехіометричного йоду значно перевищує тиск дисоціації PbI_2 за вказаних температур. Крім того, тривалість процесу росту монокристалів є незручною з практичного погляду. Тому виникла потреба детального теоретичного і експериментального дослідження впливу технологічних режимів і тиску надстехіометричного йоду в системі на швидкість перенесення маси PbI_2 , що дало би змогу оптимізувати умови вирощування монокристалів дийодиду свинцю.

Теоретичне та експериментальне дослідження перенесення маси в системі $PbI_2 - I_2$

Досконалість кристалів при вирощуванні з парової фази визначається швидкістю перенесення маси і термодинамічною рівновагою між зростаючим кристалом і паровою фазою, зокрема перенасиченням в області кристалізації. Значення цієї швидкості залежить від процесів, які відбуваються в паровій фазі, і визначається концентрацією (тиском) компонентів у системі та температурним градієнтом між зонами джерела і кристалізації.

Правильний підбір моделі перенесення маси дає змогу передбачати швидкість росту монокристалів і визначати оптимальні параметри процесу вирощування з парової фази, за яких можна отримувати монокристали заданої досконалості за короткий час.

Не вдаючись у подробиці теоретичних і експериментальних досліджень, зазначимо, що зменшення швидкості перенесення маси сприяє підвищенню структурної досконалості кристалів. У загальному випадку швидкість перенесення маси визначається трьома параметрами: температурами зон ($T_{дж.}$ і $T_{кр.}$) і тиском йоду. Дослідження показали, що вплив кожного з цих параметрів неоднаковий. Найменше впливає на перенесення маси зміна температури зони кристалізації. За зміни $T_{кр.}$ в інтервалі 573–663 К швидкість перенесення маси змінюється на 1–3% від загального потоку. Треба зазначити, що незалежно від температури зони кристалізації ріст кристалів спостерігали в тій частині ампули, де температура була в межах 630–660 К. Оптимальними з погляду тривалості процесу росту і досконалості вирощених монокристалів PbI_2 є швидкості перенесення маси в межах від 4×10^{-5} до 1×10^{-4} моль/(м²с). Найбільш прийнятними для вирощування цих монокристалів є такі технологічні умови: температура зони джерела 750–800 К, зони кристалізації 630–660 К, тиск надстехіометричного йоду 4–10 кПа, тривалість процесу росту 2–4 год.

Вплив умов вирощування на морфологію і структуру кристалів PbI_2

Відомо, що габітус кристалів визначається температурними умовами росту, парціальними тисками кожного із компонентів сполуки, які впливають на стехіометрію зростаючого кристала, та наявністю домішок у системі. Залежно від дії кожного з цих чинників спостерігаємо різноманітність форм росту – від структурно досконалих стрічок, видовжених вздовж певного кристалографічного напрямку, до дендритів з включеннями преципітатів та полікристальних утворень. У багатьох випадках форми росту кристалів пояснюються власною структурою, але морфологія кристалів насамперед визначається умовами росту: температурою, домішками, перенасиченням, порушенням стехіометрії.

Ми дослідили вплив технологічних чинників на форми росту кристалів після кристалізації PbI_2 з парової фази під надвишковым тиском парів йоду, оскільки в літературі така інформація відсутня.

Можна виділити такі основні морфологічні типи: кристали у вигляді видовжених стрічок, голок або їхні зростки (часто двійникові) (рисунок, *a*), кристали у вигляді вигнутих стрічок, складні утворення на основі стрічкових кристалів та їхніх зростків, безформні кристали у вигляді пластинок (*б*). Для кристалів, вирощених за великих перенасичень парової фази, характерні дендритні утворення (*в*). На рисунку (*г*) бачимо кристал неправильної форми з дійниковим прошарком (темна смуга).

У більшості випадків, за оптимальних умов росту, спостерігаємо ріст монокристалів PbI_2 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 парової фази утворюються внаслідок бічного анізотропного росту (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.

Уведення в систему надстехіометричного йоду ($p(I_2) = 2,2$ кПа, потік $PbI_2 - 15,4 \times 10^{-5}$ моль/(m^2c)) сприяє переважному росту пластинчастих монокристалів. Якщо тиск $p(I_2) = 4,0$ кПа (потік $PbI_2 - 9,93 \times 10^{-5}$ моль/(m^2c)), $T_{дж.} = 770$ К, $T_{кр.} = 650$ К, то виростають смужки завдовжки 10 і завширшки 1–2 мм. Структурно досконалі кристали у вигляді смужок одержали також за $p(I_2) = 8,5$ кПа (потік $PbI_2 - 4,54 \times 10^{-5}$ моль/(m^2c)) і за таких самих температур. Наявність деяких домішок в системі, особливо за їх значної концентрації, приводить до великої різноманітності форм росту – аж до масивних і голчастих кристалів. Дефектні кристали, а також монокристалний матеріал одержані в таких умовах: $T_{дж.} = 820$ К, $p(I_2) = 8,5$ кПа (потік речовини $18,45 \times 10^{-5}$ моль/(m^2c)).

На стрічкових кристалах правильної форми, а також на кристалах неправильної форми бачимо характерні штрихи росту, нахилені до осі кристала (*д*), які чітко проявляються за великих збільшень.

Поверхня більшості кристалів правильної форми достатньо досконала і лише за великих збільшень на електронно-мікроскопічних знімках бачимо смуги росту. Деякі інші особливості структури поверхні за великих збільшень бачимо на рисунках *e–к*, наприклад, згущення елементарних спіралей росту (*e*), які приводять до утворення так званих кінематичних (ударних) хвиль густини сходинок [6]. Появу таких хвиль пов'язують з особливостями дифузійного поля біля центрів росту і торчаків кінематичних хвиль.

На менш досконалих кристалах є фігури росту й інші утворення у вигляді віциналей у формі трикутників, шестикутників правильної або неправильної форми (*жс–к*), іноді такі шестикутні фігури утворюють багатшарову структуру (*и*). Зустрічаються також шестикутні утворення у вигляді паралельних сходинок (*к*). На деяких кристалах, які мають досить досконалу поверхню, виявлено пласкі трикутні утворення, які відповідають дефектам пакування (*и*).

На краях кристалів, одержаних у різних температурних умовах, проявляються віцинальні утворення у вигляді пластинчатих підвищень (горбовин) на поверхні кристалів, на деяких з них є характерні смуги росту. Спостерігали зростання трьох пластинчастих утворень, кожне з яких появилось незалежно, і які під час подальшого розростання утворили один агрегат. Зі збільшенням часу росту такі окремі утворення вироджуються, і внаслідок “виклинення” інших пластинок утворюється монолітна структура. Видовженість окремих фрагментів свідчить про анізотропію швидкості росту в різних кристалографічних напрямках, що пов'язане з різними значеннями ефективної поверхневої енергії різних граней кристала. Напрямку, нормальному до площини

рисунка, відповідають найбільші значення поверхневої енергії, тоді як тангенційне розростання (особливо в напрямку видовженої осі пластин) свідчить про мінімальне значення енергії площин, перпендикулярних до цієї осі.

На деяких кристалах, поверхня яких ускладнена неоднорідностями росту, виявлено пачки ліній ковзання, характерні для пластично деформованих кристалів. Ці лінії спрямовані вздовж напрямів найлегшого пластичного ковзання і зв'язані з виходом площин ковзання на спостережувану поверхню. Лінії ковзання деколи чергуються з двійниковими межами. Останні можна вирізнити за їхньою характерною формою, яка проявляється в загостренні на кінці межі двійника. Утворення ліній ковзання зв'язано зі значними напруженнями, спричиненими умовами росту (високі градієнти температури).

Утворення двійників вірогідніше за наявності в ампулі значних перенасичень парової фази. Двійники можуть утворитись і внаслідок термічних напружень, наявності домішок. В останньому разі навколо таких домішкових включень можуть виникати великі механічні напруження, спричинені невідповідністю сталих решітки матриці кристала та матеріалу включення, а також різницею модулів пружності контактувальних ділянок. Такі напруження здатні генерувати двійники росту, які спостерігали на деяких кристалах. Аналогічні двійники навколо виділень другої фази спостерігали в сполуках II – VI, зокрема в CdTe [7], який характеризується низьким значенням енергії дефекту пакування. Розраховані з використанням моделі Мотта – Набарро [8], а також із використанням запропонованої в [9] моделі специфічної гетеромержі “включення – матриця кристала” значення тензора пружних напружень поблизу включень фази Te близькі до теоретичної межі міцності CdTe, тобто включення, здатні генерувати довкола себе механічних двійників.

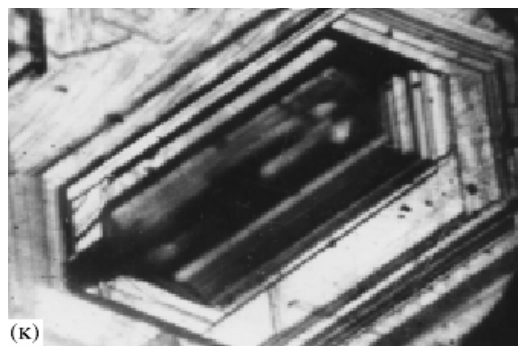
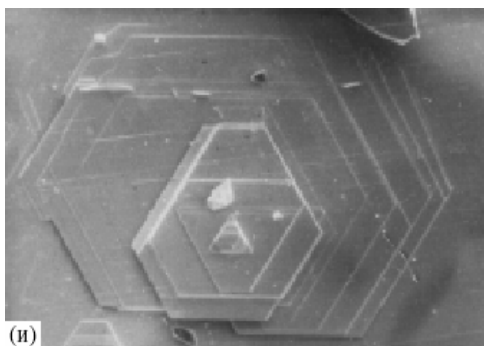
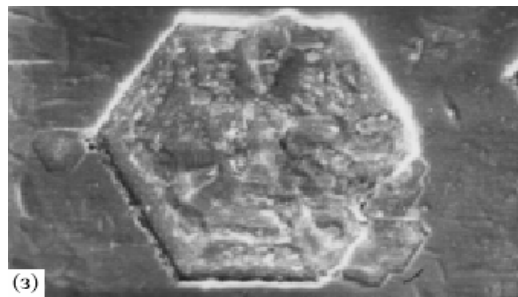
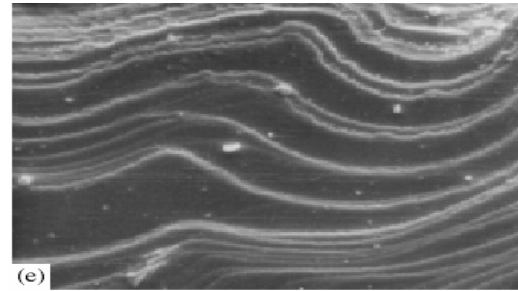
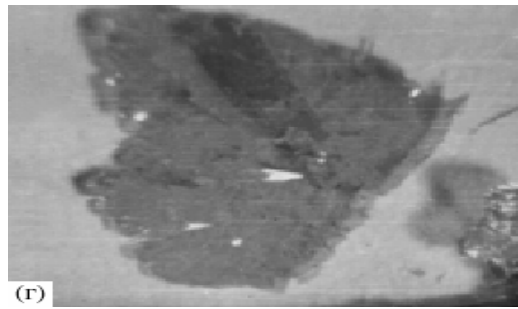
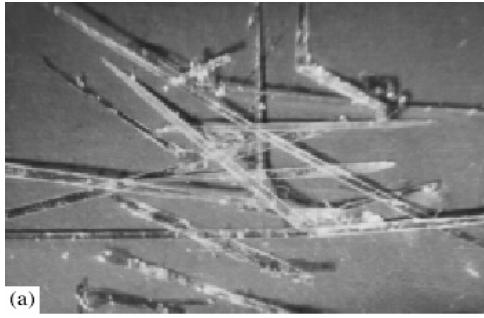
Виникнення двійників може бути зумовлено різкою зміною умов росту, яка спричиняє перехід однієї кристалографічної модифікації в іншу. Саме в кристалах, які різко охолоджували після росту, на поверхні спостерігали двійникові утворення. Уникненню двійникування сприяють умови повільного росту (низькі градієнти температури) і висока чистота первісних матеріалів.

Виявлена залежність ймовірності двійникування від тиску пари PbI₂ в ампулі. За його збільшення зростає кількість здвійникованих кристалів. Кристалізація за великого перенасичення спричиняє утворення циклічних двійників. Найвищі перенасичення призводять до утворення дендритної структури (див. рисунок, в). Двійники деколи проходять через весь кристал, і їх добре видно внаслідок контрасту в оптичний мікроскоп (див. рисунок, з). У разі різких неоднорідностей температурного поля в ампулі виростили монокристалні утворення поряд із дрібнокристалічними агрегатами однорідної зернистості. Підбором температурних умов росту можна певною мірою змінювати розміри зерен таких полікристалічних агрегатів. Це важливо для технології одержання кристалів, оскільки зв'язано з проблемою одержання матеріалів із заданою структурою.

Досконалість структури кристалів, які були вибрані для досліджень фізичних властивостей, підтверджується параметрами смуг екситонного випромінювання (висока інтенсивність та їх мала півширина). Наявність надстехіометричного йоду в системі під час росту є чинником, що забезпечує низьку інтенсивність (а деколи й відсутність) у спектрах фотолюмінесценції в інтервалі довжин хвиль 620 і 700 нм смуг дефектного походження, які зв'язують з вакансіями Pb і I₂ відповідно [10].

Низькотемпературними дослідженнями екситонних спектрів фотолюмінесценції монокристалічних зразків PbI₂, вирощених у різних технологічних умовах, доведено, що на ділянці найнижчого екситонного стану в спектрах деяких зразків проявляється складна структура смуг. Її зв'язують з притаманним для шаруватих кристалів явищем політипізму. Поодинокі зразки, одержані за відхилення від оптимальних умов вирощування, є зростками різних політипів 2H + 4H [11].

Проведені дослідження особливостей росту кристалів у зв'язку з умовами вирощування становлять як практичний, так і науковий інтерес. Для подальших фізичних досліджень підбирали кристали з найдосконалішою морфологією та з мінімальною кількістю названих дефектів.



Морфологічні особливості кристалів PbI_2 , виявлені за допомогою оптичного мікроскопа, $\times 50-200$ (а, и, к) та растрового електронного мікроскопа, $\times 1000$ (и) і 2000 (з, е)

Висновки

Теоретичні та експериментальні дослідження складу парової фази системи Pb–I₂ і швидкості перенесення маси в системі PbI₂–I₂ дали змогу встановити оптимальні технологічні умови одержання монокристалів дийодиду свинцю з парової фази: температура зони джерела 750–800 К; температура зони кристалізації 630–660 К; тиск парів надстехіометричного йоду 4–10 кПа; тривалість процесу вирощування 2–4 год.

Залежно від технологічних умов вирощування одержано такі форми кристалів: пластинчасті, смужкові, голчасті, двійникові, дендритні утворення, полікристали, а також їхні комбінації та зростки. Це дає змогу для конкретного практичного застосування (дослідження фізичних властивостей, давачі, детектори випромінювань тощо) підбирати структурно досконалі кристали потрібного габітуса. Такі дослідження скеровані на вирішення основної проблеми матеріалознавства – одержання матеріалів із заданими структурою і властивостями.

1. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл–полупроводник. – К.: Наукова думка, 1992. – 240 с. 2. Schieber M., James R.B., Lund J.C. et al. State of the art of wide-band-gap semiconductor nuclear radiation detectors // *Nuovo cim. A.* – 1996. – V. 109, № 9. – P. 1253–1260. 3. Рыбак О.В., Курило И.В. Анализ равновесного состава паровой фазы системы Pb – I₂ // *Неорган. материалы.* 2002. – Т. 38, № 7. – С. 880–882. 4. Рыбак О.В., Курило И.В. Исследование массопереноса в системе Pb – I₂ // *Неорган. материалы.* 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1015–1019. 5. А. с. № 1358487 СССР, СЗО В 23/00, СЗО В 29/12. Способ получения монокристаллов дийодида свинца / Рыбак В. М., Калуш А. З., Логуш О. И. (СССР). – № 3985729/31; Заявл. 4.12.85; Опубл. 4.01.87, Бюл. № 45. – 4 с. 6. Чернов А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов // *УФН.* – 1961. – Т. 73, № 2. – С. 227–331. 7. Курило И.В., Кучма В.И. Двойникование в кристаллах CdTe, HgTe и Cd_xHg_{1-x}Te // *Неорган. материалы.* – 1982. – Т. 18, № 4. – С. 30–42. 8. Курило И.В., Рудий І.О., Вірт І.С., Власенко О.І. Вплив вкраплень на механічні властивості кристалів CdTe, HgTe і Cd_xHg_{1-x}Te // *Укр. фіз. ж.* – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 39–42. 9. Курило І.В., Рудий І.О., Власенко О.І., Вірт І.С. Пружні характеристики межі поділу виділення Te – матриця в кристалах CdTe, HgTe і CdHgTe // *Укр. фіз. ж.* – 2001. – Т. 46, № 12. – С. 1271–1274. 10. Блажків В.С., Гамерник Р.В., Григорович В.М. та ін. Дефектні стани кристалів PbI₂ // *Укр. фіз. журн.* – 1992. – Т.37, № 3. – С. 425–428. 11. Blonskii I.V., Nabytovych J.D., Loon Yu.O., Rybak O.V. Peculiarities of manifestation of different forms of structure disordering in the exciton spectra of the PbI₂ // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1999. – V. 174, № 2. – P. 353–360.