

УДК: 548.5 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.68.20

Т.В. Фурс*Луцький національний технічний університет***ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ PbI_2**

У роботі проведено дослідження технологічних умов одержання монокристалів PbI_2 різними способами: з водної і паро-газової фаз та розплаву. Проаналізовано переваги, недоліки і особливості кожного способу з врахуванням морфології і якості одержаних монокристалів.

Ключові слова: дийодид свинцю, монокристал, вирощування.

Т.В. Фурс*Луцкий национальный технический университет***ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ PbI_2**

В работе проведено исследование технологических условий получения монокристаллов PbI_2 различными способами: с водной и паро-газовой фаз и расплава. Проанализированы преимущества, недостатки и особенности каждого способа с учетом морфологии и качества полученных монокристаллов.

Ключевые слова: дийодид свинца, монокристалл, выращивание.

T.V. Furs*Lutsk National Technical University***TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCING PbI_2 SINGLE CRYSTALS**

The study of technological conditions for the production of PbI_2 single crystals in various ways: from the aqueous and vapor-gas phases and the melt. The advantages, disadvantages and features of each method are analyzed taking into account the morphology and quality of the obtained single crystals.

Key words: lead diiodide, single crystal, growing.

Постановка проблеми. Сучасний етап розвитку науки і технологій тісно пов'язаний з одержанням і застосуванням напівпровідникових монокристалів з особливою структурою і заданими властивостями, відмінними від полікристалів. Оскільки границі між зернами полікристалів сильно погіршують електричні властивості напівпровідників, більшість напівпровідникових приладів виготовляється із монокристалів, вирощених за допомогою спеціальних технологій. До таких технологій належать, наприклад, метод Чохральського, метод Бріджмена (розплавні методи), вирощування кристалів з розчинів і паро-газової фази.

Чільне місце серед напівпровідникових матеріалів посідає дийодид свинцю (PbI_2), не поступаючись за властивостями і собівартістю одержання. Однак слід врахувати, що структурна однорідність, дефектність, ступінь чистоти, форма і розміри монокристалів визначаються способом і технологічними умовами одержання, якими можна керувати і змінювати, досягаючи потрібних результатів. Варто зауважити, що і властивості PbI_2 визначаються способом кристалізації, тобто технологічними умовами одержання, а також якістю вихідної сировини (вихідних матеріалів). Саме різноманітність механізмів і способів кристалізації зумовлює складнощі одержання матеріалу із наперед заданими властивостями. Тому питання технологічних особливостей одержання монокристалів PbI_2 різними способами потребує вивчення та аналізу і є актуальним в напрямку практичного їх застосування в якості робочих елементів приладів твердотільної електроніки.

Аналіз досліджень і публікацій. Одержання монокристалів – це поєднання фізико-хімічних процесів кристалізації і технологічних умов. Нині питанням одержання монокристалів PbI_2 з метою практичного використання займаються науковці різних країн, розробляючи свої методики і розвиваючи уже відомі способи. Загалом, змінюючи технологічні умови вирощування, дийодид свинцю можна одержати кристалізацією з паро-газової фази, осадженням з розчинів, а також з розплаву. Кожен із цих способів має свої характерні технологічні особливості, що забезпечують одержання різних за формою, морфологією і розміром монокристалів.

Згідно аналізу наукових публікацій [1-5], кристали PbI_2 , вирощені з розчину, бувають чітко огранені, але зазвичай невеликих розмірів (дрібнокристалічний порошок, пластинки товщиною декількох мкм). Форма таких кристалів залежить від вибору розчинника. Найліпшим є той розчинник, у якому розчинність знаходиться в межах 10...60 %. Французькими дослідниками (Ронрон J.P., Аманн M. L.) були отримані полікристалічні шари PbI_2 , технологія одержання яких висвітлена в роботах [1, 2]. Вони використали метод нарощування шарів PbI_2 з розчину на різних підкладках, запропонованим А.І. Forty [3].

Відомості про одержання плівок PbI_2 з розчинів знаходимо у роботах [4, 5]. Зокрема, у роботі [4] вивчався вплив умов осадження середовища на електричні та структурні властивості шарів PbI_2 . Дослідження показали гексагональну структуру отриманих полікристалів PbI_2 .

Процес кристалізації PbI_2 з парової фази представляє перетворення, в результаті якого відбувається перехід атомів чи молекул із стану з практично неупорядкованою конфігурацією (пара) в стан з чіткою впорядкованістю (тверде тіло). Аналіз досліджень [1, 2, 6] показує, що морфологія кристалів PbI_2 визначається насамперед умовами росту: температурою, домішками, перенасиченням, порушенням стехіометрії. Залежно від вказаних технологічних параметрів, можна одержати такі морфологічні типи кристалів дийодиду свинцю: видовжені стрічки, голки або їх зростки (часто двійникові), вигнуті стрічки, складні утворення на основі стрічкових кристалів та їх зростків, безформні кристали у вигляді пластинок та дендритні утворення. Але за оптимальних умов росту ріст монокристалів PbI_2 відбувається зазвичай у вигляді пластинок і стрічок. Такі кристали характеризуються низьким вмістом забруднюючих домішок, а для практичного використання не потребують додаткової механічної обробки.

Важливими факторами при одержанні кристалів із газової фази є величина потоку речовини, величина тиску парів над ростовою поверхнею кристалу і швидкість росту кристалу [7]. Аналізуючи процес вирощування кристалів PbI_2 з газової фази, потрібно підкреслити, що ріст може відбуватися у певному діапазоні температур. Причому при кожній температурі швидкість росту можна змінювати шляхом зміни градієнта температур (ΔT) і механізмом переносу [8]. Тобто, вирощування монокристалів PbI_2 із паро-газової фази характеризується достатньо широким діапазоном технологічних умов. Найбільш гнучке управління технологією одержання монокристалів PbI_2 із паро-газової фази здійснюється при горизонтальному варіанті вирощування. Однак такий метод потребує детального дослідження і вивчення умов вирощування і включає дослідження рівноважного складу парової фази, перенесення маси, встановлення впливу технологічних чинників на ріст і морфологію кристалів [7-9].

Для одержання масивних монокристалів PbI_2 використовують розплавні методи: метод Бріджмена (Бріджмена-Стокбаргера), метод пересувної розплавленої зони, метод зонної плавки та ін. [10-15]. Перевагами методу кристалізації PbI_2 з розплаву можна вважати можливість використання великих швидкостей росту (до десятків мм/год) і одержання масивних монокристалів (монокристалічних зливків).

Спосіб вирощування монокристалів PbI_2 з рідкої фази відносять до простих і економічних. Основний недолік даного методу полягає у наявності значної кількості дефектів у вирощеному кристалі, які утворюються за наявності температурних градієнтів в процесі охолодження вирощеного зливка.

Постановка завдань. З аналізу літературних джерел встановлено, що можна виростити монокристали PbI_2 різної форми, лінійних розмірів і якості. Однак, не кожен із відомих методів дає технологічну продуктивність і структурну однорідність вирощених монокристалів. Можна стверджувати, що отримання монокристалів PbI_2 з параметрами, необхідними для практичного застосування, являється складною науково-технічною задачею, для виконання якої необхідні знання фізико-хімічних і технологічних процесів кристалізації з можливістю їх подальшого управління. Адже вибором способу і методики одержання, а також керування технологічним процесом можна змінювати умови вирощування і, відповідно, лінійні параметри та властивості монокристалів в потрібному напрямку. Однак цей процес потребує ґрунтовного вивчення, дослідження і набуття досвіду експериментальним шляхом. Тому, зважаючи на вище викладене, вважається необхідним встановити і узагальнити технологічні особливості одержання монокристалів PbI_2 різними способами.

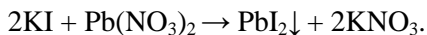
В роботі поставлено мету – вивчення технологічних умов одержання монокристалів PbI_2 з розчину, парової фази і розплаву.

Основні результати дослідження. Джерелами нагрівання в апаратурі для вирощування монокристалів служать різноманітні печі опору. Широке поширення одержали трубчасті печі, що представляють собою вогнетривку трубу з намотаним на неї нагрівальним елементом у вигляді дроту або стрічки, засипаним теплоізолюючим матеріалом. Можна використовувати кварцові труби, адже вони придатні для нагрівання до 1100 °С.

У якості вихідних матеріалів для вирощування монокристалів PbI_2 у даній роботі використано високочистий свинець номінальної чистоти 99,9998 %, що відповідав марці С0000, та йод марки номінальної чистоти 99,99998 % кваліфікації ОСЧ-17-5.

Необхідними компонентами при синтезі PbI_2 з водної фази були йодид калію KI і сіль свинцю $Pb(NO_3)_2$. Під час змішування водних розчинів вихідних компонентів у стехіометричному співвідношенні отримували необхідний розчин. В одержаному розчині утворився осад PbI_2 жовтого кольору.

Встановлено, що дийодид свинцю погано розчиняється в холодній воді і помірно – у гарячій. При змішуванні холодних розчинів (кімнатної температури) йодиду калію KI і нітрату свинцю $Pb(NO_3)_2$ утворюється жовтий осад PbI_2 за реакцією:



При цьому кристалики PbI_2 є низькодисперсними і являють собою дрібнокристалічний порошок порядку декількох мкм. Безпосередньо для практичного використання такі кристалики є малоприсадними, але можуть використовуватись у якості шихти для вирощування монокристалів іншими методами.

Якщо ж змішувати гарячі розчини (80...90 °C) KI і $Pb(NO_3)_2$, осад не випадає, але в процесі охолодження розчину утворюються пластинчасті кристали PbI_2 , які поступово збільшуються і повільно осідають. Окремі пластинчасті кристалики PbI_2 не можуть практично застосовуватись через малі розміри. Але можна реалізувати такі технологічні умови, що забезпечать осадження пластинчастих кристаликів PbI_2 на підкладки певного матеріалу і отримання на них тонких покриттів. Такі структури можуть знайти застосування як робочі елементи в приладах електронної техніки.

Ріст монокристалів PbI_2 з паро-газової фази реалізовували в запаяній кварцовій ампулі, у горизонтальній двозонній печі із заданим градієнтом температур. Піч має дві температурні області: в одній температура вище температури плавлення (сублімації), в іншій – значно нижче. У першій області речовина возгоняється (переходить у газову фазу), у другій – росте на стінках посудини або на затравці. При кристалізації PbI_2 з парової фази відбуваються хімічні транспортні реакції, які дозволяють вести кристалізацію при температурах значно менших, ніж температура сублімації. Суть методу полягає в тому, що над вихідною речовиною проходить потік газу, що реагує із цією речовиною і одночасно несе продукти реакції. У холодній зоні кварцової ампули частинки речовини конденсуються і поступово утворюють кристали. Швидкості росту кристалів з газової (парової) фази невеликі – порядку декількох мікрометрів на годину. Тривалість процесу вирощування становить 2...4 год. З парової (газової) фази отримано монокристали незначних розмірів (до декількох міліметрів) різноманітних форм від нитковидних кристалів, голок, стрічок до пластинок (рис. 1).



Рис. 1. Зовнішній вигляд монокристалів PbI_2 , одержаних з парової фази

Головною технологічною особливістю одержання монокристалів PbI_2 з парової фази є інтенсивність зародження центрів кристалізації, що однак є вагомою перешкодою на шляху одержання об'ємних монокристалів великих розмірів. Встановлено, що технологічні фактори, такі як температура, домішки, перенасичення, порушення стехіометрії визначають морфологію кристалів. Зміною цих параметрів одержано такі форми кристалів: пластинки, смужки, голки. Різновиди одержаних монокристалів PbI_2 можуть мати конкретне практичне застосування

(дослідження фізичних властивостей, давачі, детектори випромінювань тощо). Такі дослідження скеровані на вирішення основної проблеми матеріалознавства – одержання матеріалів із заданими структурою і властивостями.

Кристалізація монокристалів PbI_2 згідно розплавних методів Бріджмена-Стокбаргера здійснюється у вертикальній двозонній печі шляхом повільного опускання ампули з розплавом PbI_2 із високотемпературної зони в низькотемпературну при проходженні області температурного градієнту на межі обох зон. Тобто, кристалізація розплаву відбувається на межі поділу рідкої і твердої фаз (при переході з високотемпературної в низькотемпературну зону). Важливе значення при цьому має величина температурного градієнту у зоні кристалізації. Із збільшенням температурного градієнту зростає структурна досконалість і однорідність вирощених монокристалів.

Процес вирощування монокристалів з розплаву охоплює дві основні стадії:

- а) зародження центра кристалічної фази (процес зародкоутворення);
- б) ріст монокристалічного зародка в результаті приєднання атомів із 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 поділу твердої і рідкої фази (фронт кристалізації);
- дефекти, що утворюються в процесі росту монокристалу.

За наявності радіальних перепадів температур у процесі росту і охолодження кристалу створюються термічні напруження, що зумовлюють тепловий стиск зовнішньої поверхні, і відповідно, появу стискуючих напружень у товщі кристалу та розтяг на поверхні зливка PbI_2 . Для запобігання цьому явищу вирощування монокристалу необхідно здійснювати за умов, що виключають радіальний температурний градієнт. Одночасно при цьому температурний градієнт вздовж осі ампули має бути постійним. Якщо ж радіальний градієнт відмінний від нуля (при постійному градієнті вздовж осі), то навколо осі кристала виникають симетричні напруження. Неоднорідний розподіл домішок в монокристалах PbI_2 також обумовлюватиме концентраційні напруження.

Суттєвий вплив на вирощування кристалів чинять неконтрольовані домішки. За наявності домішок ріст кристалів характеризується нерівноважним процесом, оскільки домішки можуть змінювати швидкість росту і параметри вирощених кристалів, сприяти утворенню дефектів структури чи навпаки їх заліковуванню. Значний вплив на процес кристалізації чинять механічні домішки, тобто ті, що знаходяться в розплаві у вигляді найдрібніших частинок мікронного чи субмікронного розміру. Ці домішки можуть відігравати роль "затравок" при утворенні нових зародків, оскільки робота утворення зародків на наявній поверхні розділу (гетерогенне зародкоутворення) є меншою, ніж робота флуктуаційного зародкоутворення (гомогенне зародкоутворення) в об'ємі розплаву.

На процес зародкоутворення суттєво впливають розчинні домішки. Оскільки зародок при своєму утворенні прагне "відтіснити" домішкові молекули (атоми), то шар розплаву на межі із зародком збагачується домішковими атомами. При цьому гальмується процес приєднання атомів основної речовини до зародка і для досягнення критичного його розміру, необхідного для наступного росту монокристалу, потрібно збільшити переохолодження розплаву.

Тому, врахувавши негативний вплив забруднюючих домішок на процес кристалізації і властивості дийодиду свинцю, запропоновано проводити додаткову очистку вихідних компонентів (Pb і I_2), після чого послідовно проводити процеси прямого синтезу і вирощування монокристалів [16]. Це дозволяє підвищити ефективність технологічного процесу вирощування монокристалів PbI_2 .

Однією з умов задовільного росту монокристалу є великий (різкий) градієнт температури на межі температурних зон печі (у зоні кристалізації) (рис. 2). Водночас зауважимо, що характеристики теплового потоку між зонами печі сильно впливають на температурний розподіл у зоні кристалізації, обумовлюючи розширення температурного переходу і зменшення температурного градієнту. Такі температурні умови призводять до нерівномірного росту шарів, що сприяє утворенню структурних дефектів, зростає ймовірність вторинного зародкоутворення. Тому для підвищення температурного градієнта у зоні кристалізації і забезпечення однорідності температури у зонах печі доцільно застосовувати одночасно тепловідвід із верхньої частини нижньої зони (зона твердої фази) і додатковий нагрівник у нижній частині верхньої зони (зона

розплаву). Тривалість процесу росту монокристалічного зливка PbI_2 становить при цьому у середньому 16...24 години.

За методом Бріджмена-Стокбаргера вирошено монокристалічні зливки PbI_2 з розплаву діаметром 10...30 мм і довжиною до 100 см залежно від форми і розмірів ампули (рис. 3).

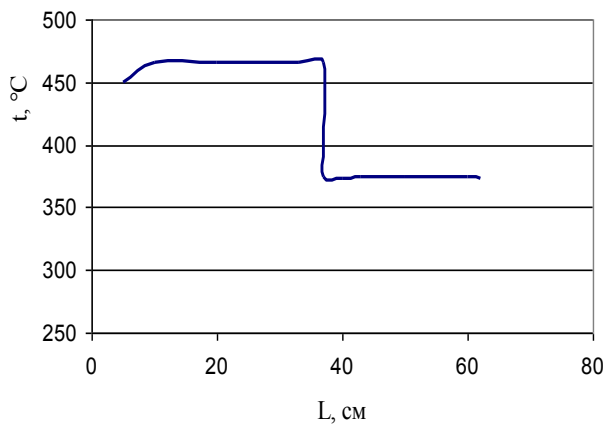


Рис. 2. Оптимальний розподіл температури у печі



Рис. 3. Зовнішній вигляд монокристала PbI_2 , одержаного з розплаву

Недолік методу Бріджмена-Стокбаргера: обмеження росту кристала стінками ампули, у результаті чого можливе виникнення внутрішніх напружень і забруднення кристала домішками з внутрішньої поверхні ампули.

Для реалізації задовільних технологічних умов при вирощуванні монокристалів необхідно виконати наступні вимоги:

- підготувати вихідні компоненти високого ступеня чистоти для вирощування монокристалів за будь-яким із методів;
- вибрати середовище кристалізації (інертне або вакуум);
- вибрати матеріал тигля, у якому буде відбуватися кристалізація;
- підібрати нагрівальний пристрій (піч);
- забезпечити контроль температури і правильний відвід тепла;
- забезпечити стабілізацію і керування температурою кристалізації.

Висновки. Встановлено, що основною вимогою, яка повинна виконуватися при одержанні монокристалів PbI_2 за будь-яким із методів, є забезпечення умов для утворення окремих зародків і вирощування з них монокристалів. Загалом вимоги зводяться до того, щоб вирощений продукт був монокристалом високої чистоти з мінімальною концентрацією дефектів і внутрішніх напружень для даної сполуки. Монокристали PbI_2 задовільної якості одержують із паро-газової фази. Однак вказаний спосіб не є технологічно продуктивним, оскільки розміри вирощених монокристалів обмежуються декількома міліметрами. Окрім того, форма кристалів залежить від технологічних умов вирощування (пластинки, смужки, голки), що теж обмежує придатність одержаного матеріалу. Для отримання об'ємних монокристалів PbI_2 значних розмірів використовують розплавні методи. Однак якість таких монокристалів, зокрема ступінь чистоти, визначається, передусім, чистотою вихідних матеріалів, оскільки наявність неконтрольованих домішок суттєво ускладнює технологічний процес і може негативно впливати на відтворення властивостей матеріалу, зокрема, електрофізичних.

Нині одержанням і дослідженням монокристалів PbI_2 займаються науковці багатьох країн світу. У майбутньому це дозволить вирішити проблему одержання досконалих монокристалів PbI_2 з необхідними властивостями і необхідної форми та розмірів.

Список використаних джерел

1. Ponpon J.P., Amann M. L. Preliminary characterization of PbI_2 polycrystalline layers deposited from solution for nuclear detector applications. Thin solid films. 2001. V. 394. P. 276-282.
2. Ponpon J.P., Amann M. L. et. al. Solution grown PbI_2 layers embedded in PVA. Crystal Res. Technol. 2007. V. 253. P. 253-259.
3. Forty A.I. Phil. Mag., 1960. V. 5. P. 787.

4. Mousa Ali M., Natheer Al-rubaie J. The influence of deposition conditions on structural properties of PbI_2 . V. 20. 2009, Article ID 494537, 7 pages.
5. Mousa Ali M. Natheer Al-rubaie J. Properties of layered PbI_2 doped with Al and Co. J. of Materials Science and Engineering. 2011. V. 5. P. 32-40.
6. Курило І.В., Рибак О.В. Морфологія і структурна досконалість кристалів PbI_2 в зв'язку з умовами їх росту. Вісник Національного університету "Львівська політехніка". 2007. № 592. С. 30-36.
7. Набитович Й., Рибак О., Калуш О. Дослідження процесу росту монокристалів PbI_2 із газової фази. Вісник ДУ "Львівська політехніка". Теорія і проектування напівпровідникових та радіо-електричних пристроїв. 1997. № 326. С.118-119.
8. Kurilo I.V., Rybak O.V. Effect of growth conditions on the morphology and structural defection of vapor-growth PbI_2 crystals. Inorganic materials. 2002. V. 38. № 3. P. 288-291.
9. Kalush O.Z., Gas'maev V.K., Voronin V.O. Growth of PbI_2 single crystals from the vapour phase. Interntional Conference „Crystal materials - 2005" (ICCM-2005), Kharkov, 30 may- 2 june,2005. С. 144.
10. S. Hui, Z. Xinghua, Y. Dingyu, H. Zhiyu, Z. Shifu, Z. Beijun, Electrical and Y-ray energy spectrum response properties of PbI_2 crystal grown by physical vapor transport, J. of Semiconductors. 2012. V. 33(5). P. 053002.
11. Hayashi T., Kinpara M., Wang J.F., Mimura K., Isshiki M. Growth of PbI_2 single crystals from stoichiometric and Pb excess melts. Journal of Crystal Growth. 2008. V. 310(1). P. 47-50.
12. He Y., Zhu S., Zhao B., Jin Y., He Z., Chen B. Improved growth of PbI_2 single crystals. Journal of Crystal Growth. 2007. V. 300. P. 448-451.
13. 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.
14. Liu J., Zang Y. Growth of lead iodide single crystals used for nuclear radiation detection of Gamma-rays. J. Cryst. Res. Technol. 2017. V. 52(3) :1600370.
15. He Y., Jin Y., Chen B., He Z., Wang L. Growth of PbI_2 single crystal by the top seed vertical zone melting method. J. Cryst. Res. Technol. 2015. V. 50(11). P. 823-827.
16. Matkova A., Shvabyuk V., Furs T., Shvabyuk V. The Influence Technological Aspects to the Formation of Defects in PbI_2 Single Crystals. Actual Problems of Engineering Mechanics : Materials Science Forum. 2019. V. 968. P. 161-167, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.161>.

Стаття надійшла до редакції 22.11.2019