

УДК: 548.5 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.68.21

**Т.В. Фурс***Луцький національний технічний університет***ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОМІШОК НА ПРОЦЕС КРИСТАЛІЗАЦІЇ  $PbI_2$  З РОЗПЛАВУ**

*У роботі проведено дослідження впливу технологічних домішок на процес кристалізації монокристалів  $PbI_2$  з розплаву. Проаналізовано особливості і недоліки методу зонної плавки для очищення монокристалів  $PbI_2$ . Запропоновано метод термічної дистиляції у вакуумі для ефективного очищення вихідного компонента Pb.*

*Ключові слова:* дийодид свинцю, монокристал, кристалізація.

**Т.В. Фурс***Луцький національний технічний університет***ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  $PbI_2$  ИЗ РАСПЛАВА**

*В работе проведено исследование влияния технологических примесей на процесс кристаллизации монокристаллов  $PbI_2$  из расплава. Проанализированы особенности и недостатки метода зонной плавки для очистки монокристаллов  $PbI_2$ . Предложен метод термической дистиляции в вакууме для эффективной очистки исходного компонента Pb.*

*Ключевые слова:* дийодид свинца, монокристалл, кристаллизация.

**T.V. Furs***Lutsk National Technical University***INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL IMPURITIES ON THE CRYSTALLIZATION OF  $PbI_2$  FROM MELT**

*The study of the influence of technological impurities on the crystallization process of  $PbI_2$  single crystals from the melt. The features and disadvantages of the zone melting method for the purification of  $PbI_2$  single crystals are analyzed. A method of thermal distillation in vacuum for the efficient purification of the initial component of Pb is proposed.*

*Key words:* lead diiodide, single crystal, crystallization.

**Постановка проблеми.** Властивості дийодиду свинцю ( $PbI_2$ ), який використовується в спектрометрії іонізуючого випромінювання визначаються структурною досконалістю, складом і кількістю домішок, які по різному впливають на процеси кристалізації і росту кристалів. Ці фактори можуть як збільшувати, так і зменшувати швидкість росту, змінювати параметри вирощених кристалів, сприяти утворенню дефектів структури чи навпаки їх заліковуванню. Аналіз впливу технологічних факторів на процес кристалізації і, відповідно на властивості  $PbI_2$ , представляє актуальну задачу як в науковому, так і в прикладному аспектах.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Нині вирощування монокристалів  $PbI_2$  з розплаву найчастіше виконують за вертикальним методом Бріджмена [1-5]. Вивчення проблематики одержання високочистих монокристалів  $PbI_2$  показує, що для підвищення чистоти і структурної досконалості виконують операцію очищення одержаного монокристалічного зливка  $PbI_2$ . Широкої популярності для очищення  $PbI_2$  набув метод зонної плавки [1-5]. Цей метод полягає у повільному переміщенні ампули із зливком вздовж вузької (декілька сантиметрів) зони плавки, температура якої встановлюється дещо вище температури плавлення  $PbI_2$ . При цьому для якісної очистки здійснюють 50-100 і більше проходів зони розплаву, залежно від рівня чистоти вихідних компонентів. Такий спосіб ускладнює технологічний процес і не завжди забезпечує необхідну чистоту одержаного монокристалу, оскільки домішки, коефіцієнт розподілу яких близький до одиниці ( $K \approx 1$ ), погано видаляються зонною плавкою. А деякі домішки у такий спосіб видалити неможливо, особливо у випадку, коли синтезують  $PbI_2$  із розчину. До цього варто зауважити можливий негативний вплив залишкових технологічних домішок на процес кристалізації і в цілому вирощування монокристалів  $PbI_2$ , а також на властивості матеріалу.

**Постановка завдань.** З аналізу літературних джерел встановлено, що вирішення питання зменшення концентрації забруднюючих домішок науковцями цієї проблематики відбувається на етапі вирощування монокристалів  $PbI_2$ . Зазвичай така операція займає тривалий час, є не завжди ефективною і негативно впливає на процес кристалізації, оскільки наявна у сировині певна концентрація технологічних домішок гальмує і утруднює його. Властивості одержаних монокристалів з розплаву також визначаються ступенем чистоти вихідних матеріалів і залежать від ефективності операції очищення. Принагідно зауважити, що технологічні домішки можуть впливати на формування різних недосконалостей кристалічної структури на етапі кристалізації,

погіршуючи їх якість і властивості. Тому вивчення впливу технологічних домішок на процес кристалізації  $PbI_2$ , а також встановлення ефективного способу очистки є актуальним завданням з метою одержання структурно однорідних високочистих монокристалів для практичного застосування в приладах електронної техніки.

В роботі поставлено мету – вивчення впливу технологічних домішок на процес кристалізації з розплаву і встановлення ефективного способу очистки монокристалів дийодиду свинцю.

**Основні результати дослідження.** Дослідження кристалізаційних умов  $PbI_2$  здійснювали за методикою розплавного методу Бріджмена-Стокбаргера [6]. Процес здійснювали шляхом повільного опускання ампули з розплавом у полі температурного градієнта із області вищих температур, в область, де температура нижча. Розподіл температури в печі створював такі умови:

- температура верхньої зони була лише на 20–50К вищою від точки плавлення дийодиду свинцю, щоб градієнти температури в розплаві були якнайменші і не створювали неоднорідностей складу.

- температура нижньої зони була дещо нижчою від точки плавлення, щоб кристал, відпалюючись, повільно охолоджувався.

- перехід між температурними зонами був різким.

Найкращі умови при вирощуванні дийодиду свинцю є тоді, коли вісь  $c$  проходить перпендикулярно до площини росту монокристалу. Розподіл температури в установці під час вирощування монокристалів  $PbI_2$  є задовільним, коли границя (межа) рідкої і твердої фази плоска чи хоча б трішки випукла, що зменшує ймовірність вторинного зародкоутворення. При цьому доцільно враховувати вплив теплового потоку на розподіл температури на границі розділу фаз, що визначається властивістю матеріалу шихти, геометрією зразка і печі, швидкістю кристалізації. При використанні ротових ампул невеликих діаметрів можна досягнути більшої швидкості росту монокристалу  $PbI_2$ , оскільки теплота кристалізації, що виділяється в одиницю часу, пропорційна об'єму речовини. Теплота кристалізації викликає переміщення границі твердої і рідкої фаз в напрямку росту, висота стовпчика розплаву збільшується і його вага переважає сили поверхневого натягу, що забезпечує контакт між кристалом і розплавом. Якщо переохолити розплав (тобто понизити його температуру нижче температури плавлення) і створити умови, що виключають незадовільні умови кристалізації, то частина теплоти кристалізації може відводитися в розплав і швидкість росту може бути збільшена.

Значний вплив на процес кристалізації з розплаву мають технологічні домішки, які потрапляють з вихідними матеріалами. Так, наявність включень кисню в  $PbI_2$  може бути відповідальною за термічну нестабільність електричних параметрів приладів на основі  $PbI_2$ . Склад і природа материнської фази в значній мірі визначають кінетику росту, а зміна складу і зовнішніх умов – виникнення різних недосконалостей.

В залежності від умов тверднення в кристалі  $PbI_2$  може бути одержаний різний розподіл домішок. Хімічний вид неоднорідностей зумовлений коливанням умов росту, які викликають флуктуації розподілу домішок в твердій фазі. При шаруватій структурі ростової поверхні виникають неоднорідності, які характеризуються невеликими коливаннями концентрації на малих відстанях довжини кристалу. Ці флуктуації складу розміщуються паралельно до площини шарів дийодиду свинцю. Хімічна адсорбція в площині шару  $PbI_2$  і зв'язані з цим неоднорідності їх руху можуть спричинити збільшення вказаних неоднорідностей складу на декілька порядків.

При вирощуванні дийодиду свинцю із розплаву можливі декілька механізмів утворення дислокацій: 1) термічні напруження; 2) концентраційне переохолодження; 3) механічні напруження; 4) пересичення вакансіями; 5) випадкові утворення. Особливістю шаруватих кристалів є велика кількість в них власних структурних дефектів, особливо гвинтових дислокацій. Однією з причин виникнення дислокацій з гвинтовою компонентою вектора Бюргерса є утворення двох близько розміщених зародків, які виникли одночасно на одній і тій же грані кристалу і, розвиваючись, деформують один одного. Іншою причиною може бути наявність у вихідній сировині неконтрольованих домішок. Внаслідок їх нерівномірного розподілу в тонких кристалічних пластинках можливий зсув однієї частинки кристалу відносно іншої.

Термічні напруження в процесі росту і охолодження кристалу створюються за рахунок радіальних перепадів температур. Тепловий стиск зовнішньої поверхні приводить до появи стискуючих напружень у середовищі кристалу і розтяг на поверхні зливка дийодиду свинцю. Якщо ріст кристалу не супроводжується виникненням радіального температурного градієнту, а градієнт вздовж осі постійний, то термічні напруження в монокристалі  $PbI_2$  не виникають.

Коли радіальний градієнт відмінний від нуля (при постійному градієнті вздовж осі) біля осі кристала виникають симетричні напруження. Концентраційні напруження в монокристалах  $PbI_2$  також можливі і створюються неоднорідним розподілом домішок.

Особливо важливу роль мають механічні домішки, тобто ті, що знаходяться в розплаві у вигляді найдрібніших частинок мікронного чи субмікронного розміру. Вони можуть відігравати роль "затравок" при утворенні зародків. Пояснюється це тим, що робота утворення зародків на готовій поверхні розділу (гетерогенне зародкоутворення) є меншою, ніж робота флуктуаційного зародкоутворення (гомогенне зародкоутворення) в об'ємі розплаву.

Зовсім інакше можуть впливати на процес зародкоутворення розчинні домішки. Суть у тому, що зародок при своєму утворенні прагне "відтіснити" домішкові молекули (атоми). А це викликає збагачення домішковими атомами шару розплаву, який оточує межі границь зародків. Тому участь атомів основної речовини в рості зародка утруднюється і для досягнення критичного розміру зародка необхідно створити дещо більше переохолодження.

Тому процеси росту при наявності технологічних домішок є нерівноважними, так як в кристалі формується неоднорідний розподіл домішок. Причина цих неоднорідностей наступна. Кількість домішок, що захоплюються кристалом в процесі росту не відповідає її кількості в основному середовищі (розплаві). Коли кристал захоплює меншу кількість домішок, ніж міститься в розплаві, то фронт кристалізації працює як вибіркового фільтр на горловині втягуючого насоса: фронт – фільтр повністю пропускає всі атоми чи молекули основного кристалізаційного матеріалу ( $PbI_2$ ) і тільки деяку частину домішок. В результаті цього процесу домішки гальмуються перед фронтом росту і тому не встигають за зміною швидкості росту. Ще одна причина – це безпосередня залежність частки захоплених домішок від швидкості росту. Такі зонні домішкові смуги дуже часто оточені сітками дислокацій, що створені підвищеною концентрацією домішок. Як наслідок цього, домішкові атоми не в змозі дифундувати із накопичень, так як втримуються пружними полями дислокацій. А дислокації не рухаються, так як в свою чергу втримуються шаром домішок. Розірвати таку сітку неможливо, оскільки дислокації не можуть закінчуватися в об'ємі кристала. Такі неоднорідності не ліквідуються навіть в процесі відпау вирощеного монокристала. Одержані дефектні (недосконалі) монокристали виправити вже неможливо.

Для одержання монокристалів  $PbI_2$  задовільної якості необхідно врахувати можливість кристалізаційного переохолодження, яке пов'язане з накопиченням домішок поблизу фронту кристалізації і зумовлює пониження рівноважної температури плавлення. Якщо ж кристал знаходиться в термодинамічній рівновазі з парою, розчином чи розплавом (тобто не росте і не розчиняється), то кожній даній концентрації домішок в середовищі відповідає певна її кількість в кристалі. Ця кількість визначається термодинамічною діаграмою стану, яку визначають в основному експериментально і отримують переважно при аналізі вирощених кристалів.

Якщо очистити  $PbI_2$  від сторонніх домішок так, щоб їх концентрація була хоча б на порядок нижчою від концентрації власних термодинамічно-активних дефектів, то ці дефекти і будуть визначати основні характеристики  $PbI_2$  (тип електропровідності, концентрацію вільних носіїв заряду і інше). Крім того, саме власні дефекти в значній мірі впливають на процеси легування  $PbI_2$ .

Для одержання монокристалів  $PbI_2$  задовільної якості з відтворюваними властивостями потрібно понижувати вміст технологічних домішок. Врахувавши малоефективний і тривай у часі спосіб очищення зонною плавкою, у роботі запропоновано для проведення якісної очистки  $PbI_2$  значну увагу зосередити першочергово на очистці вихідних компонентів, особливо свинцю. Для очистки свинцю вибрано метод термічної дистиляції у вакуумі [7]. При цьому здійснювали фільтрацію розплаву свинцю через кварцові волокна з прошарком дрібного склографіту високої чистоти. Потім виконували 3-5 кратну дистиляцію розплавленого свинцю через капіляри різних діаметрів. Розплавлений свинець, витікаючи, створював у склографітовому стаканчику свинцевий зливочок – стовпчик без контакту зі стінками. Нижня частина зливка для синтезу не використовувалася. Загалом вихід очищеного матеріалу становив до 70 %.

Цей метод полягає у використанні склографітового порошку, який проявляє адсорбційні властивості у процесі фільтрації розплаву свинцю. Він особливо ефективний для очистки свинцю від кисневих домішок і їх аніонних комплексів. Пропонованим методом вдається очистити свинець від летких з'єднань до рівня  $10^{-7}$  ат. %, від важких металів до рівня  $10^{-6}$  ат. %. Одержані результати вказують на ефективність пропонованого методу очистки вихідних компонентів  $PbI_2$ . Використання апарату для рафінування дистиляцією у вакуумі, запропонованого в роботі [7], 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 відфільтрованого свинцю показали, що після кожної стадії очистки кількість домішок у середньому зменшується на порядок. Після виконання 3-4 фільтрацій кількість домішок у свинці – поза межами чутливості аналізу незалежно від рівня чистоти вихідного матеріалу. Використання методу термічної дистиляції у вакуумі призвело до підвищення ступеня чистоти свинцю, як вихідного компонента, і як наслідок – до підвищення задовільних умов кристалізації  $PbI_2$  і якості вирощених монокристалів. Тривалість процесу синтезу при цьому скоротилася до 1-3 годин у порівнянні з 24-48 годин при використанні неочищених вихідних компонентів.

**Висновки.** Наявність забруднюючих домішок у вихідному матеріалі значно ускладнює процес вирощування монокристалів з розплаву, негативно впливає на якість одержаних зливків, сприяючи утворенню недосконалостей їх кристалічної структури, та на відтворення їх фізичних та оптичних властивостей. Аналізом встановлено недостатню ефективність методу зонної плавки для очищення монокристалічних зливків від технологічних домішок. Натомість запропоновано операцію очищення від забруднюючих домішок розпочати для вихідних речовин, використавши метод термічної дистиляції у вакуумі для очищення компонента Pb. При цьому поліпшуються умови кристалізації, зменшується тривалість самого процесу вирощування і покращується якість одержаних монокристалів. Таким чином встановлено, що очистка матеріалу  $PbI_2$  найбільш ефективна, коли починається з очистки вихідних компонентів (свинцю і йоду).

### Список використаних джерел

1. Chaudhary S.K., H. Kaur. Impurity induced structural phase transformations in melt grown single crystals of lead iodide. *Cryst. Res. Technol.* 2011. V. 46, № 12. P. 1235-1240.
2. Hayashi T., Kinpara M, Wang K., Mimura J., Isshiki M. Growth of  $PbI_2$  single crystals from stoichiometric and Pb excess melts. *Journal of Crystal Growth.* 2008. V. 310, I. 1. P. 47-50.
3. Hui S., Xinghua Z., Dingyu Y., Zhiyu H., Shifu Z., Beijun Z. Electrical and Y-ray energy spectrum response properties of  $PbI_2$  crystal grown by physical vapor transport. *Journal of semiconductors.* 2012. V. 33, № 5/ 053002.
4. Matuchova M., Zdansky K., Zavadil J. Synthesis of  $PbI_2$  with admixture of rare earth elements: Electrical and optical properties. *Physica status solidi (c)* V. 4 (4). 2007. P. 1532 - 1535.
5. 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.
6. Федосов А.В., Калуш О.З., Філюк Т.В. Вирощування кристалів дийодиду свинцю із розплаву. Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за напрямом "Інженерна механіка"). Луцьк: ЛДТУ. - 2002. Вип. 11. Ч.2. С. 88-97.
7. Калуш О.З., Федосов А.В. Апарат для рафінування металу дистиляцією у вакуумі.// Деклараційний патент на винахід. - Бюл. №1 від 15.02.2001.

Стаття надійшла до редакції 22.11.2019