

**Т.В. Фурс, В.Я. Шемет**

*Луцький національний технічний університет*

### **ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ PbI<sub>2</sub>**

*У роботі вивчено вплив механічної обробки (сколювання, шліфування) на властивості монокристалів PbI<sub>2</sub>. Описано методику виготовлення зразків, нанесення на них електричних контактів та експериментальні умови досліджень. Представлено результати і проаналізовано вольт-амперні характеристики з метою оцінки електрофізичних властивостей та проведено вимірювання мікротвердості зразків зі сколеною поверхнею, сколеною і шліфованою поверхнею, а також зразків без механічної обробки. Зроблено порівняльну характеристику для оцінки практичного застосування механічно оброблених монокристалів PbI<sub>2</sub>.*

*Ключові слова:* монокристал, діодид свинцю, електропровідність, мікротвердість.

**Т.В. Фурс, В.Я. Шемет**

### **ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ PbI<sub>2</sub>**

*В работе изучено влияние механической обработки (скольвания, шлифовки) на свойства монокристаллов PbI<sub>2</sub>. Описана методика изготовления образцов, нанесение на них электрических контактов и экспериментальные условия исследований. Представлены результаты и проанализированы вольт-амперные характеристики для оценки электрофизических свойств и проведены измерения микротвердости образцов со сколотой поверхностью, сколотой и шлифованной поверхностью, а также образцов без механической обработки. Сделано сравнительную характеристику для оценки практического применения механически обработанных монокристаллов PbI<sub>2</sub>.*

*Ключевые слова:* монокристалл, диодиду свинца, электропроводность, микротвердость.

**T.V. Furs, V.Ya. Shemet**

### **INFLUENCE OF MECHANICAL TREATMENT ON PROPERTIES OF PbI<sub>2</sub> SINGLE CRYSTALS**

*The influence of machining (chipping, grinding) on the properties of PbI<sub>2</sub> single crystals is studied in the work. Single crystals obtained from the gas phase and single-crystal ingots grown from the melt were used for the research. Three types of PbI<sub>2</sub> samples were prepared: with the chipped surface, chipped and ground surface, and samples without machining. The method of making samples, applying electrical contacts on them, and experimental research conditions are described. The results of measuring volt-ampere characteristics in order to evaluate the electro-physical properties of machined samples are presented. The influence of machining on the microhardness of PbI<sub>2</sub> crystals is analyzed. A comparative characteristic is made to evaluate the practical application of mechanically treated PbI<sub>2</sub> single crystals.*

*Keywords:* single crystal, diiodide lead, electrical conductivity, microhardness.

**Постановка проблеми.** Кристали діодиду свинцю (PbI<sub>2</sub>) належать до класу напівпровідників, які знаходять застосування у пристроях нелінійної оптики, детекторах іонізуючого випромінювання та інших приладах електроніки [1-9]. Необхідно відзначити, що серед інших напівпровідників подібного практичного спрямування (CdTe, CdZnTe, HgI<sub>2</sub>, Ge, Si) PbI<sub>2</sub> вирізняється низкою привабливих властивостей по технології одержання (достатньо низька температура плавлення, відсутність поліморфних переходів аж до температури плавлення, хімічна стабільність сполуки), задовільних електрофізичних параметрах (високий електроопір, велика ширина забороненої зони  $\Delta E_g = 2,45$  eV при  $T = 300$  K), а значні міжшарові відстані у даних кристалах забезпечують стійкість до утворення дефектів при опроміненні великими дозами іонізуючого випромінювання, що значно посилює інтерес до його практичного використання. У зв'язку з цим нинішні дослідження цього матеріалу пов'язані в основному з дослідженням оптичних та електрофізичних властивостей, а також взаємозв'язку властивостей зі способом одержання [10-20]. Значна увага при цьому приділяється методологічним аспектам, що мають прикладну основу, наближену до умов практичного застосування у твердотільних електронних пристроях. Тому для досліджень готують зразки певних розмірів, величина яких не перевищує декількох міліметрів (загалом не більше 10 мм). Враховуючи, що кристали PbI<sub>2</sub> мають шарувату кристалічну структуру і характеризуються низькою механічною міцністю, то й спосіб виготовлення зразків може впливати на експериментальні результати і відображатися на зміні властивостей. Тому окремої уваги заслуговують дослідження впливу способу виготовлення зразків PbI<sub>2</sub> на їх властивості.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо, що властивості будь-якого матеріалу визначаються якістю вихідної сировини і способом (методикою) одержання. Керуючи технологічними чинниками, можна отримати кристалічний  $PbI_2$  певної структурної модифікації і різного габітусу (від стрічок і пластинок розміром декількох міліметрів до масивних монокристалів). При цьому на властивості суттєвий вплив чинять домішки (забруднюючі чи легуючі) навіть незначної концентрації. Зазначимо, що визначальним фактором для успішного використання напівпровідникового матеріалу у техніці є одержання сировини високого ступеня чистоти і вирощування структурно досконалих кристалів. Адже величина електропровідності, опору і чутливість до іонізуючого випромінювання безпосередньо залежать від чистоти та структурної однорідності матеріалу. Тому наразі значна частина наукових публікацій щодо  $PbI_2$  присвячена поєднанню питань одержання і дослідження властивостей прикладного спрямування. Тут можна виділити наукові досягнення вчених Китаю (J. Zhang, T. Song, Z. Zhang, K. Ding та інші [4-5]), Чехії (M. Matuchova, K. Zdansky, M. Svatuska, J. Zavadil [7, 10]), Німеччини (J. Tonn, A.N. Danilewsky, A. Cröll [13-14]) та ін.

Дослідження науковців зорієнтовані на отриманні структурно-однорідних монокристалів з низьким значенням питомої електропровідності, що є визначальним фактором ефективної роботи пристроїв з  $PbI_2$ -чутливим елементом. Як показує аналіз наукових публікацій з дослідження  $PbI_2$ , питома провідність даних кристалів залежить від способу і методики одержання та варіюється у межах  $10^{-10} \dots 10^{12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [9-14]. Встановлено, що чим вищий ступінь чистоти матеріалу, тим нижче значення питомої провідності. Тому для одержання структурно-однорідних і чистих (бездомішкових) монокристалів  $PbI_2$  науковці у своїх напрацюваннях по технології одержання використовували додаткові операції очищення вихідної сировини та вирощених з розплаву монокристалічних зливків. Так, монокристали  $PbI_2$ , вирощені з розплаву за методом Бріджмена мали питому провідність  $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [9],  $2 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [10],  $2,5 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [11]. При застосуванні додаткових способів очистки синтезованого  $PbI_2$  питома провідність понижувалась до значень  $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [12],  $4 \times 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  [9]. Переважно як спосіб очистки застосовують багатократно метод зонної плавки (зонна перекристалізація), що базується на різній розчинності домішок у твердій і рідкій фазах (у рідкій фазі розчинність домішок вища). Тому забруднюючі домішки концентруються у вузькій розплавленій зоні, яка переміщується по довжині зливка, і виносяться при цьому в кінець зливка, очищуючи об'єм усього кристалу.

У якості чутливих елементів можна використовувати кристали, одержані з парової і газової фаз та з розплаву (метод Бріджмена, Стокбаргера). Найбільш продуктивним з точки зору одержання є застосування розплавних методів, адже за умови достатньо великих розмірів монокристалічних зливків можна виготовити цілу низку робочих чутливих елементів. Створення таких елементів з масивного монокристалу включає виготовлення зразків із застосуванням механічної і хімічної обробки (сколювання пластинок, вирізання зразків, обезжирення поверхні), що й виконувалося і відображено у методиці експериментів відповідних праць [1, 6-8, 13-14]. Однак такі процеси певним чином можуть впливати на стан поверхні зразків та спричиняти зміну структурно-чутливих властивостей, насамперед електрофізичних. Адже на механічно обробленій поверхні може виникнути порушення періодичності структури, що є, відповідно, дефектом. При використанні у таких цілях монокристалів  $PbI_2$ , одержаних з паро-газової фази, механічну обробку можна не застосовувати, оскільки лінійні розміри деяких із них знаходяться у задовільних межах декількох міліметрів. Але продуктивність одержання кристалів таким способом є низькою, тому у науково-прикладних інтересах переважають розплавні методи для одержання  $PbI_2$ .

**Постановка завдань.** Метою роботи є дослідження впливу механічної обробки при виготовленні зразків з монокристалічних зливків  $PbI_2$  на їх властивості.

**Викладення основного матеріалу.** Для проведення дослідження вибрано два види монокристалів  $PbI_2$ : перший – одержаний з газової фази [15], який не потребував механічної обробки; другий – монокристалічний зливков, одержаний з розплаву за методом Бріджмена-Стокбаргера [16], виготовлення зразків з якого включало застосування механічної обробки. Для вирощування монокристалів в обох випадках використано вихідну сировину високого ступеня чистоти (свинець номінальної чистоти 99,9998 %, що відповідає марці С0000, та йод марки номінальної чистоти 99,9998 % кваліфікації ОСЧ-17-5). Одержані з розплаву монокристалічні зливки  $PbI_2$  додатково очищували зонною плавкою, що зменшувало вміст забруднюючих домішок.

У роботі проводилися дослідження впливу механічної обробки на електрофізичні властивості монокристалічних зразків  $PbI_2$  і на їх мікротвердість. Використано зразки товщиною

1... 2 мм і лінійними розмірами поверхні  $3 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Монокристали PbI<sub>2</sub>, одержані з газової фази, вибирали потрібного розміру, механічної обробки поверхні не проводили. Механічну обробку застосовували для виготовлення зразків з 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 PbI<sub>2</sub> при впливі механічної обробки використовували відомий і простий спосіб, заснований на вимірюванні вольт-амперних характеристик (ВАХ). В процесі вимірювання використано тип графітних притискних омичних 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 PbI<sub>2</sub> не завжди забезпечувався стабільний контакт, а при тисках вищих за 98,8 кПа спостерігалася деформація зразків.

Вимірювання ВАХ проводили у напрямку кристалографічної осі *c*, 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 можливого впливу зовнішніх 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 PbI<sub>2</sub> без зовнішніх впливів.

Одержані результати вимірювань ВАХ представлені на рисунку 1 і відображають типові струмо-потенціальні залежності зразків: крива 1 характерна для PbI<sub>2</sub>, одержаного з газової фази, без застосування механічної обробки поверхні; крива 2 – для зразка PbI<sub>2</sub> (з розплаву) зі сколеною вздовж кристалічних шарів поверхнею; крива 3 – для зразка PbI<sub>2</sub> (з розплаву) зі сколеною і шліфованою поверхнею.

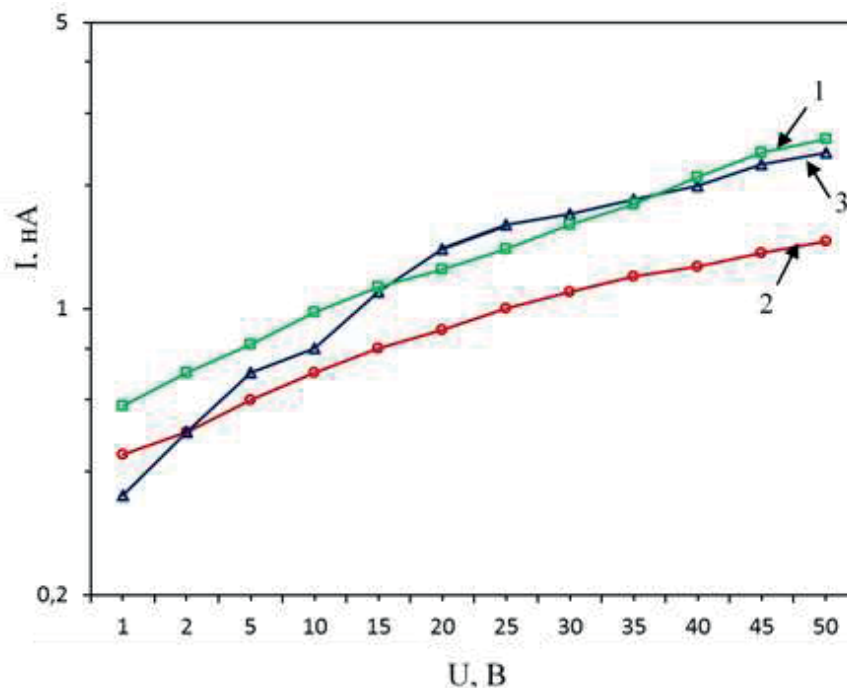


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики зразків PbI<sub>2</sub>:

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 PbI<sub>2</sub> (з газової фази) без механічної обробки поверхні і зразків PbI<sub>2</sub> (з розплаву)

зі сколеною вздовж кристалічних шарів поверхнею. Однак, кількісно струм сколених зразків дещо менший, ніж для зразків без механічної обробки, що вказує на зменшення 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 [16]. Саме поверхнева складова має суттєве значення у провідності кристалів  $PbI_2$  [17].

Якщо ж поверхню сколених зразків  $PbI_2$  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  $PbI_2$  (таблиця 1) теж характеризують різницю механічних характеристик сколених і шліфованих зразків порівняно зі зразками без застосування механічної обробки. Так, середнє значення мікротвердості кристалічного  $PbI_2$  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 механічна обробка призводить до підвищення мікротвердості зразків кристалічного  $PbI_2$ .

Таблиця 1

Мікротвердість дослідних зразків  $PbI_2$

Зразок $PbI_2$ без механічної обробки	Зразок $PbI_2$ зі сколеними поверхнями	Зразок $PbI_2$ зі сколеними і шліфованими поверхнями
16,2 HV	18,3 HV	39 HV

**Висновки.** Аналіз одержаних результатів показує, що властивості монокристалів  $PbI_2$  зазнають змін внаслідок виконання механічної обробки (сколювання, шліфування), яку виконують при виготовленні зразків. Встановлено, що вольт-амперні характеристики  $PbI_2$  зі сколеною поверхнею мають переважно лінійний характер ходу подібно до ВАХ 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 ВАХ, що очевидно пов'язано з утворенням при цьому значної кількості поверхневих дефектів. Тому таку операцію при виготовленні зразків  $PbI_2$  не варто проводити, натомість обмежившись лише сколюванням поверхонь. Внаслідок механічної обробки змінюється також мікротвердість  $PbI_2$ : 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  $PbI_2$ .

У підсумку можна зробити висновок, що для практичного використання у пристроях електроніки варто використовувати монокристали  $PbI_2$ , одержані з газової фази, які не потребують додаткової механічної обробки, а також зразки, виготовлені сколюванням з монокристалічних зливків без проведення операції шліфування.

#### Список використаних джерел

1. Jing Liu, Yu Zang. Growth of lead iodide single crystals used for nuclear radiation detection of Gamma-rays. *Crystal Research and Technology*. 2017. Vol. 52 (3). 1600370. <https://doi.org/10.1002/crat.201600370>.
2. Wang, R.; Li, S.; Wang, P.; Xiu, J.; Wei, G.; Sun, M.; Li, Z.; Liu, Y.; Zhong, M.  $PbI_2$  Nanosheets for Photodetectors via the Facile Cooling Thermal Supersaturation Solution Method. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 14, 9609–9616. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01322>
3. Zhong, M.; Huang, L.; Deng, H.-X.; Wang, X.; Li, B.; Wei, Z.; Li, J. Flexible photodetectors based on phase dependent  $PbI_2$  single crystals. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 6492–6499. <https://doi.org/10.1039/C6TC00918B>
4. Han, M.; Sun, J.; Bian, L.; Wang, Z.; Zhang, L.; Yin, Y.; Gao, Z.; Li, F.; Xin, Q.; He, L. Two-step vapor deposition of self-catalyzed large-size  $PbI_2$  nanobelts for high-performance photodetectors. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 5746–5753. <https://doi.org/10.1039/C8TC01180J>

5. Jiye Zhang, Tao Song, Zhaojun Zhang, Kai Ding, Feng Huang and Baoquan Sun. Layered ultrathin  $\text{PbI}_2$  single crystals for high sensitivity flexible photodetectors : J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 4402-4406. <https://doi.org/10.1039/C4TC02712D>
6. Yaguang Wang, Lin Gan, Junnian Chen, Rui Yang, Tianyou Zhai. Achieving highly uniform two-dimensional  $\text{PbI}_2$  flakes for photodetectors via space confined physical vapor deposition. *Science Bulletin*. 2017. Vol. 62, Is. 24. P. 1654 – 1662. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.11.011>
7. Matuchova M. Preparation 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.
8. Lin D-Y, Guo B-C, Dai Z-Y, Lin C-F, Hsu H-P.  $\text{PbI}_2$  Single Crystal Growth and Its Optical Property Study. *Crystals*. 2019; 9(11):589. <https://doi.org/10.3390/cryst9110589>
9. Der-Yuh Lin, Bo-Cheng Guo, Zih-You Dai, Chia-Feng Lin, Hung-Pin Hsu.  $\text{PbI}_2$  Single Crystal Growth and Its Optical Property Study : *Crystals* 2019, 9(11), 589; <https://doi.org/10.3390/cryst9110589>
10. M. Matuchova, K. Zdansky, J. Zavadil. Synthesis of  $\text{PbI}_2$  with admixture of rare earth elements: Electrical and optical properties. *Physica status solidi (c)*. 2007. Vol. 4, Is. 4. P. 1532 – 1535. <https://doi.org/10.1002/pssc.200674109>
11. Zhu X.H., Wei Z.R., Jin Y.R., Xiang A.P. Growth and characterization of a  $\text{PbI}_2$  single crystal used for gamma ray detectors. *Crystal Research and Technology*. 2007. Vol. 42, Is. 5. P. 456 – 459. <https://doi.org/10.1002/crat.200610847>.
12. S. Hui, Z. Xinghua, Y. Dingyu, H. Zhiyu, Z. Shifu, Z. Beijun, Electrical and Y-ray energy spectrum response properties of  $\text{PbI}_2$  crystal grown by physical vapor transport, *J. of Semiconductors*. 2012. V. 33(5). P. 053002.
13. J.Tonn, M.Matuchova, A.N.Danilewsky, A.Cröll. Removal of oxidic impurities for the growth of high purity lead iodide single crystals : *Journal of Crystal Growth* Volume 416, 15 April 2015, Pages 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.01.024>
14. Cröll, A.; Tonn, J.; Post, E.; Böttner, H.; Danilewsky, A. Anisotropic and temperature-dependent thermal conductivity of  $\text{PbI}_2$ . *J. Cryst. Growth* 2017, 466, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.006>
15. Набитович Й. Дослідження процесу росту монокристалів  $\text{PbI}_2$  із газової фази / Й. Набитович, О. Рибак, О. Калущ // Вісник ДУ "Львівська політехніка". Теорія і проектування напівпровідникових та радіо-електричних пристроїв. – 1997. – № 326. – С. 118-119. Федосов А.В. Вирощування кристалів дийодиду свинцю із розплаву / А.В. Федосов О.З. Калущ, Т.В. Філюк // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – Луцьк: ЛДТУ, 2002. – Вип. 11, Ч. 2. – С. 88-97.
16. Matkova A., Shvabyuk V., Furs T., Shvabyuk V. The Influence Technological Aspects to the Formation of Defects in  $\text{PbI}_2$  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>.
17. Фурс Т.В. Дослідження поверхневої і об'ємної електропровідності детекторних  $\text{PbI}_2$ -структур // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. – Том 31 (70), № 2, 2020. – С. 252-256. <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.2-2/41>.