

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗСІЮВАННЯ ТА ДИФУЗІЇ ІОНІВ У МОНОКРИСТАЛІ ДИЙОДИДУ СВИНЦЮ МЕТОДОМ ПЕРЕХІДНИХ СТРУМІВ

Р.М.Пастернак

Луцький державний технічний університет, вул. Львівська, 75, Луцьк, 43018
e-mail: fizik@fiz.lstu.lutsk.ua

Досліджено повільні процеси встановлення струму в монокристалі PbI_2 при поданні на нього стрибка напруги. Здійснено аналіз фізичних чинників, що впливають на ці процеси. Вказано на особливості використання методу та можливості його застосування при дослідженні іонної провідності у твердих електролітах.

Вступ

Розробка детекторів іонізуючого випромінювання вимагає глибокого вивчення властивостей чутливих до нього матеріалів, зокрема галогенідів металів (HgI_2 , PbI_2). У даній роботі описано результати досліджень електрофізичних властивостей монокристалів PbI_2 , що є одним із небагатьох твердотільних середовищ [1], здатних при кімнатній температурі відгукуватися на високоенергетичне електромагнітне випромінювання.

Часова залежність струму при стрибку напруги на зразку диктується характером фізичних явищ, що відбуваються в об'ємі, на поверхні та контактах зразка і які є тривалими процесами. Тому при розробці швидкодіючих детекторів на базі PbI_2 необхідно враховувати вплив розсіювання та дифузії іонів при перепадах напруги на кристалі. Теорія [2] показує, що форма змін струму обмежується показниковими функціями (експонентами з різними часами релаксації), які характеризують розсіювання носіїв заряду, степеневиими функціями, що описують дифузію частинок та складнішими функціями, що визначаються процесами поширення фронтів заряджених частинок. Як

що кожен із названих процесів вважати незалежним від інших, то результуючий струм буде їх сумою. У такому випадку апроксимація реально знятої часової залежності струму дає можливість розділити та інтерпретувати кожен із фізичних процесів окремо. У роботі показано, що використання методу перехідних струмів дозволяє отримувати результати, недоступні іншим підходам.

Методика експерименту

Зразки нелегованого діїодиду свинцю, вирощені за модифікованим методом Бріджмена-Стокбаргера, сколювалися пластинками з площею поперечного перерізу $S=70 \text{ мм}^2$ та товщиною $L=0,1 \text{ мм}$. На протилежні грані пластинок наносились графітові контакти з платиновими відводами. Струм через кристал проходив уздовж осі c .

Кристал розміщувався в термостаті, де підтримувалась температура $(290 \pm 0,3) \text{ К}$. Зразок знаходився в екрануючому від світла та статичних електричних полів корпусі. Послідовно зі зразком включався вимірювальний опір $R_g=1,24 \text{ ГОм} \pm 1\%$. Його величина вибиралась такою, щоб за

порядком збігалась із опором кристалу. Це дозволяло демпфувати перехідні струми основних носіїв у кристалі.

Вимірювання та оцифрування напруги на опорі R_g проводились електрометром-мікрівольтметром В7-29, що під'єднувався тридротовим коаксіальним фідером, опір ізоляції якого становив не менше 10 ГОм. Послідовний додатний зворотний зв'язок, напруга якого подавалася на коаксіальний провідник фідера, забезпечував багатократне збільшення ефективного опору ізоляції та зменшення вхідної ємності вимірювальної схеми до 1 пФ. За таких умов постійна часу входу вольтметра становила 1 мс, що значно менше від постійної часу підсилювача низької частоти приладу В7-29, яка виставлялась рівною 3 с.

Виміри проводилися на зразках, що були попередньо закорочені та заземлені протягом доби до початку експерименту. Кожна серія результатів містила дискретні послідовні виміри, проведені протягом 6 годин: через 15 с кожен протягом перших 5 хв, через 30 с кожен протягом наступних 30 хв і через 1 хв далі. Дані заносились у комп'ютер для обробки.

Обговорення результатів вимірювань

У роботі досліджувалися порівняно повільні процеси встановлення струму, зумовленого іонною провідністю. Типовий відгук струму в монокристалі PbI_2 на стрибок напруги на ньому наведено на рис. 1.

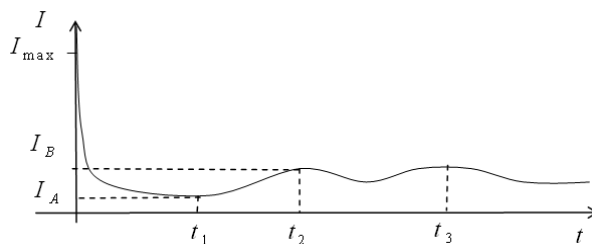


Рис. 1. Часова розгортка струму через кристал PbI_2 .

Характерною особливістю часової розгортки струму є наявність двох екст-

ремумів при часах t_2 та t_3 . Теоретичний аналіз подібного зростання струму вперше дано в роботі А. Мені та Г. Ракаві [3], де досліджувалось поширення фронту імпульсу інжектіваних основних носіїв заряду вздовж зразка. Вказаний метод став практично єдиним для визначення рухливості носіїв в ізоляторах, де традиційний метод Холла незастосовний. Ще складніше визначити рухливість іонів у твердих електролітах.

Нами показано, що при дослідженні твердих електролітів наведених у [2, 3] підхід можна використовувати для визначення рухливості не лише основних носіїв, а й іонів різних типів. Дійсно, зростання струму в часи t_2 та t_3 можна пояснити взаємною компенсацією об'ємних зарядів, інжектіваних різними електродами. Аналіз результатів вимірювань показав, що добутки кожного з часів t_2 та t_3 на напругу U є практично незмінними для різних напруг: $Ut_2 = 3,1 \cdot 10^5$ В·с; $Ut_3 = 5,5 \cdot 10^5$ В·с.

Як впливає з наведених у роботах [2, 3] викладок, рухливість μ_i носіїв можна визначити з формули:

$$\mu_i = 0,79 \frac{L^2}{t_i U} . \quad (1)$$

Обчислена за виразом (1) рухливість іонів йоду у кристалі PbI_2 дорівнює $\mu_{I^-} = 2,5 \cdot 10^{-14}$ м²В⁻¹с⁻¹, а свинцю – $\mu_{Pb^{++}} = 1,4 \cdot 10^{-14}$ м²В⁻¹с⁻¹. Для порівняння, за даними [1] рухливість дірок (основних носіїв) у PbI_2 дорівнює $1,8 \cdot 10^{-10}$ м²В⁻¹с⁻¹.

У роботі [2] вказано, що, незалежно від типу носіїв, пік I_B дрейфового струму на 10% перевищує встановлений струм I_A . Таким чином, на основі проведених вимірювань отримуємо, що іонний струм через кристал досить значний і при температурі $T=290$ К становить до $0,1I_A$, тобто іонна провідність $\sigma_I = 0,1\sigma$, де $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹м⁻¹ – провідність кристалу PbI_2 при температурі $T=290$ К. Виходячи з наведених даних, із формули

$$\sigma = ne\mu, \quad (2)$$

де e – елементарний заряд, можна обчислити концентрацію n_{I^-} вільних іонів йоду: $n_{I^-} = 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Концентрація ж основних носіїв (дірок) в PbI_2 при $T=290 \text{ К}$ набагато менша від концентрації вільних іонів. Перерахована за отриманими нами даними енергія активації дірок складала $0,57 \text{ еВ}$.

За величиною n_{I^-} із формули

$$n = Ne^{-\frac{\Delta W}{kT}}, \quad (3)$$

де N – концентрація атомів йоду в кристалі PbI_2 , а k – стала Больцмана, можна обчислити енергію утворення іона йоду (енергію дисоціації молекули в кристалі PbI_2): $\Delta W_{I^-} = 0,42 \text{ еВ}$. Результати досліджень, наведені у роботі [5], підтверджують зроблені нами висновки.

На проміжку часу від 0 до t_l відбуваються процеси, зумовлені розсіюванням іонів на дефектах кристала. Математичне моделювання дослідних даних показало, що форму цієї кривої можна описати виразом:

$$I = \frac{U}{R} + A \left[e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \alpha(U) e^{-\gamma \frac{t}{\tau_1}} \right] \frac{U}{R} + \beta(U) \left[e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \alpha(U) e^{-\gamma \frac{t}{\tau_2}} \right] I_2. \quad (4)$$

Значення окремих коефіцієнтів апроксимації подано в таблиці, а залежність коефіцієнтів α а β від напруги U наведено на рис. 2.

Таблиця 1.

Значення коефіцієнтів апроксимації.

τ_1	τ_2	γ	A	R	I_2
0,6 хв	22 хв	7,5	0,053 пА	6,2 ГОм	2 пА

Відповідно до формули Шоклі-Ріда-Холла [2] часи релаксації τ_1 та τ_2 залежать від концентрації n_t центрів роз-

сіювання, перерізу розсіювання σ_s та теплової швидкості v_i носіїв заряду наступним чином:

$$\tau_i = \frac{1}{\sigma_s v_i n_t}. \quad (5)$$

Наявність двох пар таких часів τ_i вказує як на два типи центрів розсіювання, так і на два типи носіїв заряду, якими, як було встановлено вище, є іони йоду та свинцю.

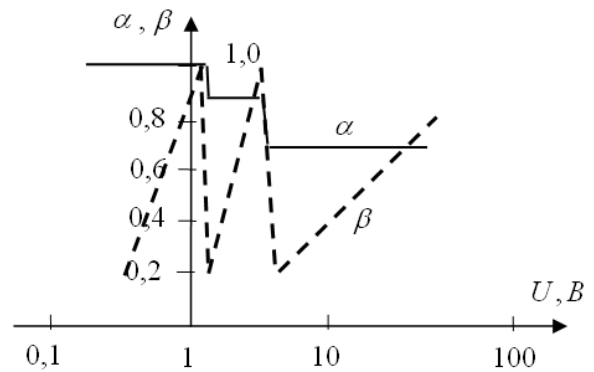


Рис. 2. Залежність коефіцієнтів апроксимації від напруги на кристалі.

Оскільки теплові швидкості іонів йоду та свинцю відрізняються в 1,27 раза, а розсіювання відбувається на тих же центрах, отримуємо, що переріз розсіювання σ_{SI^-} для іонів йоду майже в 6 разів більший від перерізу розсіювання $\sigma_{SPb^{++}}$

для іонів свинцю. Такий результат може вказувати на те, що центри розсіювання є від'ємно зарядженими наноструктурами.

Підставляючи знайдені часи релаксації в формулу (5), отримуємо концентрацію n_t центрів розсіювання першого типу $n_{t1} = 10^{15} \text{ м}^{-3}$, а за формулою (3) – глибину залягання ΔW_{t1} рівня цього центру: $\Delta W_{t1} = 0,77 \text{ еВ}$. Концентрацію n_{t2} та глибину залягання ΔW_{t2} рівня центру розсіювання другого типу визначимо аналогічно: $n_{t2} = 3,15 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3}$; $\Delta W_{t2} = 0,86 \text{ еВ}$. Наявність та положення отриманих рівнів ΔW_{I^-} , ΔW_{t1} та ΔW_{t2} підтверджується термічними дослідженнями PbI_2 , прове-

деними у роботі [5]. Однакове відношення перерізів розсіювання для іонів свинцю та йоду на цих центрах та кореляція змін коефіцієнтів α та β вказують на те, що це не два різних центри, а один і той же центр, лише з різними енергіями збудження.

Порахована за значенням коефіцієнта α концентрація іонів Pb^{++} при напруженості електричного поля $E_1=2,4\cdot 10^3$ В/м стрибком зменшується в 1,1 рази, а при $E_2=11\cdot 10^3$ В/м – в 1,4 рази відносно концентрації при $E\rightarrow 0$. Більше того, відносна висота другого піку струму (при часі t_3) також залежить від коефіцієнта α . Зменшення висоти цього піку ми пояснюємо

зменшенням концентрації іонів свинцю (внаслідок їх перезарядки) в кристалі при збільшенні напруги на ньому.

Висновки

Методом поширення фронту імпульсу інжектваного заряду визначено рухливості іонів свинцю та йоду в монокристалі дийодиду свинцю. Описано окремі властивості центрів розсіювання та визначено глибину залягання енергетичних рівнів цих центрів. Знайдено енергію дисоціації молекул у монокристалі PbI_2 . Розраховано, яка частина повного струму зумовлена іонною провідністю.

Література

1. R.A.Street, S.E.Ready, K.V.Schuylenbergh, J.No, J.B.Boyce, P.Nylen, K.Shah, L.Melekhov, H.Hermon, J. App. Phys. 91, 3345 (2002).
2. М.Ламперт, П.Марк, Инжекционные токи в твердых телах (Мир, Москва, 1973).
3. A.Many, G.Rakavy, Phys. Rev., 126, 1980 (1962).
4. A.P.Lingras, G.Simkovich, J. Phys. Chem. Solids 39, 1225 (1978).
5. В.К.Гасьмаєв, О.З.Калуш, В.М.Тарасенко, Т.В.Філюк, Науковий вісник ВДУ 7, 67 (2001).

TRANSIENT CURRENT STUDIES OF SCATTERING AND DIFFUSION OF IONS IN LEAD IODIDE SINGLE CRYSTAL

R.M.Pasternak

Lutsk State Technical University, Lvivska St. 75, Lutsk, 43018
e-mail: fizik@fiz.lstu.lutsk.ua

Slow processes of current formation in PbI_2 single crystal under abruptly applied voltage are studied. Physical factors affecting these processes are analyzed. The specific features of the transient current technique and its applicability for the studies of ionic conductivity in solid-state electrolytes are discussed.