PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

V. 20, № 4 (2019) p. 396-400

DOI: 10.15330/pcss.20.4.396-400

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 20, № 4 (2019) С. 396-400

PACS 07.85.Fv, 71.20.Nr, 72.20.-i, 84.37.+q

ISSN 1729-4428

Т.В. Фурс, О.І. Гулай, В.Я. Шемет

Дослідження електронної провідності монокристалів PbI₂:Hf

Луцький національний технічний університет, Луцьк, Україна, e-mail: <u>t.furs@lntu.edu.ua</u>

Проведено дослідження електронно-діркової складової провідності монокристалів PbI₂, легованих Hf (0,2 мас. %) з використанням методу поляризаційної комірки Вагнера. Проаналізовано вплив легуючої домішки Hf на характер і параметри електронної провідності дийодиду свинцю.

На основі одержаних струмопотенціальних залежностей встановлено р-тип провідності монокристалу PbI₂:Hf. Визначено величини діркової провідності (σ_p^{o}) у досліджуваному інтервалі температур, за якими побудовано температурну залежність. Виявлено закономірність збільшення величини σ_p^{o} монокристалу PbI₂:Hf із підвищенням температури. Проведено порівняльний аналіз результатів дослідження електронно-діркової складової провідності PbI₂ i PbI₂:Hf, з якого встановлено зменшення енергії активації σ_p^{o} з 0,47 еВ до 0,32 еВ при легуванні гафнієм. Зроблено висновок про виникнення нових домішкових акцепторних рівнів, розташованих на відстані 0,64 еВ від стелі валентної зони, обумовлених наявністю домішки Hf у кристалах PbI₂.

Ключові слова: монокристал, дийодид свинцю (PbI₂), електропровідність, поляризаційна комірка.

Стаття поступила до редакції 02.11.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

Кристали дийодиду свинцю (PbI₂) належать до класу іонних напівпровідників з невеликою часткою електронно-діркової складової провідності (ЕДСП), перспективні напрямку практичного які У застосування в якості чутливих елементів засобів детектування, в тому числі детекторів іонізуючого випромінювання, в медичних пристроях та ін. [1-11]. значення При цьому важливе мають ïx електрофізичні параметри та інформація про структуру енергетичних рівнів у забороненій зоні. Незважаючи на підвищений науковий інтерес до PbI₂, його електрофізичні властивості вивчені недостатньо. Зокрема, залишається питання стосовно носіїв заряду в PbI₂, адже в літературі наводяться суперечливі дані щодо характеру і параметрів електропровідності, різними що пояснюється способами одержання кристалів і методиками експериментів [12-15].

Маловивченими у цій області також є леговані монокристали PbI_2 (домішки Но, Gd, Er, Yb, Ce, Tb, Tm, Al, Co, Mn), дослідження яких зводяться до вимірювання величини питомої електропровідності

чи питомого електричного опору [16-18]. Водночас для цих кристалів відсутні дані про тип і величину неосновних носіїв заряду, їх частку від загальної електропровідності. Зауважимо, що результати такого роду досліджень представляють не тільки науковий інтерес, але й можуть мати практичне значення. Перспективним у цьому напрямку може бути легування домішками перехідних металів.

Мета цієї роботи – дослідження впливу легуючої домішки Hf на характер і величину електроннодіркової складової провідності монокристалів PbI₂.

I. Методика експерименту

Об'єктом дослідження були монокристали PbI₂:Hf, вирощені в кварцових ампулах 38 модифікованим методом Бріджмена-Стокбаргера [19-20]. Легування проводилося додаванням відповідного масового відсотка домішки Нf при завантаженні сполуки перед синтезом. Зразки сколювалися із монокристалічних зливків по площині, перпендикулярній кристалографічній oci с. товщиною 0,5 - 2 мм і діаметром 10 мм. Для

дослідження використано зразки PbI₂ з відсотковим вмістом Hf 0.2 мас.%, оскільки встановлено, що саме при такій концентрації гафній входить гомогенно у кристалічну ґратку дийодиду свинцю.

Електронно-діркову провідності складову досліджували за методом поляризаційної комірки Вагнера [21], що належить до методів електрохімії твердого тіла, та порівнювали з аналогічними результатами, отриманими у роботі [22] для бездомішкових монокристалів PbI_2 . Метод (ПК) поляризаційної комірки Вагнера [21] грунтується на блокуванні процесів розрядки іонів на інертному електроді. Поляризаційна комірка (ПК) складається із досліджуваного зразка (PbI₂:Hf), який відіграє роль твердого електроліту, і двох електродів: одного - оберненого по відношенню до електроліту, і другого – індиферентного електрода (графіт):

(-) Pb
$$|PbI_2:Hf| C (+),$$
 (1)

Якщо до комірки (1) прикласти зовнішній потенціал U зі знаком (+) на інертному електроді, який менший від потенціалу розкладу PbI₂ на Pb i I₂ $(U_{\text{розкл.}}=0,9 \text{ B})$, то електроліз PbI_2 не буде відбуватися. У цьому випадку хімічні активності компонентів Рb і І2 матимуть певні значення на інертному (блокуючому) електроді, обумовлені прикладеним до елемента зовнішнім потенціалом, а не хімічним складом електрода. Якщо подати потенціал U, то парціальний тиск йоду на блокуючому електроді буде таким, який був би у правій частині елемента утворення:

Pb | PbI₂:Hf |
$$I_{2(r)}$$
, (C)., (2)

Активність свинцю на блокуючому електроді буде такою ж, яка була б у правій частині концентраційного елемента:

 α_{Pb} $\alpha_{Pb} < \alpha_{Pb}$ де α_{Pb}° – активність свинцю в PbI₂, що перебуває у рівновазі зі свинцем.

Активність свинцю біля блокуючого електрода в концентраційному елементі визначимо, цьому виходячи з рівняння:

$$U = U_K - U_A = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{Pb}}{\alpha_{Pb}},$$

звідки:

$$\alpha_{Pb} = \alpha_{Pb}^{\circ} \cdot e^{-\frac{2UF}{RT}}.$$
 (4)

Якщо прикласти поляризаційний потенціал U до елемента (1), розпочнеться міграція іонних дефектів, що є основними носіями струму.

У початковий момент струм через зразок визначається дрейфом як іонних дефектів, так і електронів та дірок. Іони Pb²⁺ почнуть рухатися до катода ПК, вакансії катіонів свинцю – у протилежному напрямку. Але, оскільки за умови U < U_{розкл.} не буде відбуватися електрохімічного розкладу

 PbI_2 і утворення іонів Pb^{2+} біля аноду, то міграція іонів поступово спадатиме. Таке переміщення іонів буде створювати протидіюче електричне поле і градієнти концентрацій струмонесучих іонних дефектів по товщині зразка. У результаті електричне поле у кристалі анулюється, а падіння напруги відбуватиметься на межі поділу фаз PbI₂ | C. Внаслідок цього після електричної поляризації не буде омічного струму ні електронів, ні іонів. А градієнт активностей свинцю по товщині зразка буде обумовлювати відповідний градієнт концентрацій електронів або електронних дірок, що в свою чергу буде спричиняти дифузійний електронний (дірковий) струм через кристал.

Згідно закону Фіка дифузійний потік електронів (дірок):

$$J_e = -D_e \frac{dn_e}{dx},\tag{5}$$

де J_e – дифузійний потік електронів; D_e – коефіцієнт дифузії електронів; $\frac{dn_e}{dx}$ – градієнт концентрації електронів.

За умов рівноваги $J_e = const$, і вважаючи, що $D_{e} = const$ за товщиною зразка, формулу (5) можна записати у вигляді:

$$J_e = D_e \cdot \frac{\mathring{n_{e-n_e}}}{L} = \frac{D_e \mathring{n_e}}{L} \left(1 - \frac{n_e}{n_e}\right), \tag{6}$$

де n_e i n_e – концентрації електронів у лівій і правій

частинах елемента (1); L – товщина зразка. Врахувавши, що $\frac{1}{2}Pb \leftrightarrow \frac{1}{2}Pb^{2+}$ (в PbI₂) + e (в PbI₂), концентрація електронів n_e повинна змінюватися пропорційно $\alpha_{Pb}^{1/2}$, тому:

$$\frac{n_e}{n_e} = \left(\frac{\alpha_{Pb}}{\alpha_{Pb}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$
(7)

Виконавши математичні операції у рівняннях (4) – (7) отримаємо:

$$J_e = \frac{D_e \cdot n_e}{L} \left(1 - exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right). \tag{8}$$

Враховуючи, що $I_e = e \cdot J_e$ і співвідношення Нернста-Фінстена для рухливості електронів D_e = $RT \frac{\mu_e}{E}$, то для електронного дифузійного струму можна записати:

$$I_e = \frac{n_e^{\circ} \cdot e \cdot \mu_e \cdot RT}{LF} \left(1 - exp\left(-\frac{UF}{RT} \right) \right), \tag{9}$$

або

$$I_e = \frac{RT}{LF} \cdot \sigma_e^{\circ} \left(1 - exp\left(-\frac{UF}{RT} \right) \right), \tag{10}$$

де $\sigma_e^{\circ} = n_e^{\circ} \cdot e \cdot \mu_e$ – електронна електропровідність PbI₂, що перебуває у рівновазі зі свинцем; е – заряд електрона; μ_e – рухливість електронів.

Сумарний стаціонарний дифузійний струм, що проходить через кристал PbI2, можна виразити як суму електронного I_e і діркового I_p струмів:

$$I = I_e + I_p = \frac{RTS}{LF} \left(\sigma_e^{\circ} \left(1 - exp\left(-\frac{UF}{RT} \right) \right) + \sigma_p \left(exp\left(\frac{UF}{RT} \right) - 1 \right) \right), \tag{11}$$

де R – універсальна газова стала, **8.3144** $\frac{Дж}{MOR-K}$; T – абсолютна температура; S - площа поперечного перерізу зразка; F – число Фарадея (96485, $\frac{K_{\pi}}{_{\text{моль}}}$); L – товщина зразка; U – прикладена напруга; σ_e° і σ_p° – електронна і діркова складові електропровідності PbI₂, що знаходяться у рівновазі зі свинцем.

Тобто, згідно теоретичного аналізу електронний струм, що проходить через поперечний переріз зразка S, як функція прикладеної напруги U описується рівнянням:

$$I_e = \frac{RTS}{LF} \cdot \sigma_e^{\circ} \left(1 - exp\left(-\frac{UF}{RT} \right) \right), \tag{12}$$

а дірковий струм:

$$I_p = \frac{RTS}{LF} \cdot \sigma_p^{\circ} \left(exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right)$$
(13)

При напругах, вищих 0,15 В, коли $\frac{DF}{RT} \gg 1$, одиницею в рівнянні (13) можна знехтувати, і тоді залежність струму від напруги в координатах $lg \frac{lLF}{RTS}$ від $\frac{UF}{2,3RT}$ повинна мати вигляд прямої, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис дорівнює одиниці, а відрізок, який відсікає ця лінія від осі ординат, дорівнює σ_p .

Вимірювання електричних характеристик здійснювали при постійному струмі на спеціально сконструйованій установці. Вимірювальна комірка з досліджуваним зразком і електродами у вигляді "сендвича" розміщувалася під ковпаком вакуумного поста ВУП-4М. Дослідження проводили в атмосфері очищеного аргону при оптимальному тиску аргону $P_{Ar} = (0.2-0.9) \cdot 10^5$ Па в інтервалі температур 378 454 К. Вимірювання характеристик здійснювали в напрямі, паралельному до осі с кристалу. Електроди притискалися до зразка пружиною із зусиллям 14-17 кПа. Струм (I), що проходив через зразок PbI₂:Hf, реєструвався за допомогою нановольтамперметра P-341. Постійну температуру зразка підтримували з використанням системи терморегулювання на основі ВРТ-3М з точністю ±0.5 К.

При подачі напруги зразок PbI2: Нf поляризувався в комірці (1) при певній постійній температурі й потенціалі на графітовому електроді, меншому за потенціал розкладу PbI₂, до досягнення незмінного в часі значення струму. Після реєстрації цього струму на комірку подавали нове значення напруги, що викликало стрибкоподібну зміну струму. Такі цикли поляризації проводилися в інтервалі потенціалів 0,15-1,10 В на графітовому електроді. Отже, у такий спосіб при заданих постійних температурах в інтервалі 378-454 К знімались струмопотенціальні залежності з метою визначення типу і величини ЕДСП.

II. Результати експериментів та їх аналіз

Результати дослідження струмопотенціальних залежностей $lg\left(\frac{lLF}{RTS}\right) = f\left(\frac{UF}{2,3RT}\right)$ легованого гафнієм (0,2 мас.% Hf) монокристалу PbI₂ зображені на рис. 1. В напівлогарифмічних координатах графіки майже прямолінійні в інтервалі температур 378 - 454 К, що



Рис. 1. Струмопотенціальні залежності лпя поляризаційної комірки (-) Pb PbI₂:Hf C (+).

5	залежностей	·
Т, К	k	σ_p° , $\mathrm{Om}^{-1} \times \mathrm{m}^{-1}$
378	0,13	6,67×10 ⁻⁹
413	0,13	1,11×10 ⁻⁸
438	0,14	1,97×10 ⁻⁸
454	0,13	2,65×10 ⁻⁸

Результати аналізу струмопотенціальних

Таблиня 1

згідно теорії Вагнера [21] свідчить про дірковий характер ЕДСП в монокристалах PbI₂:Hf, подібно як і для нелегованого PbI₂ [22]. Проте, тангенс кута нахилу одержаних прямих до осі абсцис був значно меншим за одиницю (табл. 1), що не повністю відповідало теоретичному опису рівняння (13) Вагнера. Подібне відхилення від рівняння Вагнера було отримано при дослідженні струмопотенціальних залежностей чистого i легованого кадмієм йодиду міді [23].

Автори [23] пояснюють таке відхилення збільшенням частки електронної (діркової) складової провідності порівняно з іонною і частковим шунтуванням іонного струму в процесі вимірювання в поляризаційній комірці. Тому у даній роботі визначення σ_n° виконувалося за наступним рівнянням [22]:

$$I_p = \frac{RTS}{LF} \cdot \frac{\sigma_p^\circ}{k} \left(exp\left(\frac{kUF}{RT}\right) - 1 \right), \tag{14}$$
де *k* – поправочний коефіцієнт.

коефіцієнт Можна припустити, що k характеризує частку прикладеної напруги, яка затрачається для створення в зразку градієнта хімічного потенціалу іонних струмонесучих дефектів.

Аналіз отриманих кривих показує відхилення від лінійної залежності при подачі напруги, близької до потенціалу розкладу PbI₂ (0,9 В). Результати досліджень і виконаних обрахунків графіків рис. 1 приведено у табл. 1.

Примітно, що коефіцієнт к становить 0,13 - 0,14 у досліджуваному інтервалі температур. Також



Рис. 2. Температурні залежності діркової електропровідності PbI_2 (крива1) і PbI_2 :Нf (крива 2).

встановлено закономірність збільшення величини діркової складової провідності σ_p° монокристалу PbI₂:Нf із підвищенням температури. Відповідна залежність представлена на рис. 2 (крива 2) в $lg\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right).$ напівлогарифмічних координатах Графік (2) температурної залежності являє собою пряму лінію, нахил якої відповідає енергії активації діркової провідності PbI2:Hf, яка згідно розрахунків $0,32 \pm 0,04 \text{ eB}.$ становить Крива (1) рис. 2 діркової відображає температурну залежність електропровідності нелегованого PbI₂, енергія активації якої становить 0,47 ± 0,05 еВ (дані роботи [22]).

Із співставлення температурних залежностей σ_p^{o} чистого і легованого гафнієм PbI₂ випливає, що легування гафнієм спричиняє зменшення енергії активації діркової електропровідності з 0,47 ± 0,05 еВ до 0,32 ± 0,04 еВ. Отримані результати вказують на зміну природи акцепторних

домішкових рівнів в забороненій зоні. Введення гафнію в PbI_2 в процесі його синтезу викликає утворення нових електрично активних енергетичних акцепторних рівнів в забороненій зоні PbI_2 , розташованих на відстані $0,32 \times 2 = 0,64$ еВ від стелі валентної зони. Зменшення енергії активації діркової провідності PbI_2 :Нf у порівнянні з нелегованим можна пояснити збільшенням концентрації електронних дірок в кристалі при легуванні PbI_2 гафнієм.

Висновки

За методом поляризаційної комірки Вагнера проведено дослідження електронно-діркової складової провідності монокристалів PbI₂:Hf (0,2 мас.% Hf). Ha підставі аналізу струмопотенціальних залежностей встановлено, що в PbI₂:Нf має місце діркова складова провідності. В 378 - 454 К інтервалі температур отримано температурну залежність σ_p^{o} , на основі якої встановлено, що легування гафнієм монокристалів PbI₂ призводить до зменшення енергії активації σ_n° з 0,47 ± 0,05 eB до 0,32 ± 0,04 eB. Це вказує на появу нових домішкових акцепторних рівнів в забороненій зоні PbI₂, розташованих на відстані 0,32 × 2 = 0,64 eB від стелі валентної зони і збільшення концентрації електронних дірок в кристалі при легуванні гафнієм. В перспективі аналогічні дослідження планується виконати для кристалів PbI₂, легованих домішками інших елементів.

Фурс Т.В. – к.т.н., доцент кафедри матеріалознавства; *Гулай О.І.* – д.т.н., професор кафедри матеріалознавства; *Шемет В.Я.* – к.х.н., доцент, доцент кафедри матеріалознавства.

- [1] J. Liu, Y. Zang, Crystal Research and Technology 52(3), 1600370 (2017) (doi: 10.1002/crat.201600370).
- [2] Y. Wang, L. Gan, J. Chen, R. Yang, T. Zhai, Science Bulletin 62(24), 1654 (2017) (doi: 10.1016/j.scib.2017.11.011).
- [3] Z. Xinghua, S. Hui, Y. Dingyu, Y. Jun, L. Xu, G. Xiuying, J Mater Sci: Mater Electron 25, 3337 (2014) (doi: 10.1007/s10854-014-2023-y).
- [4] A.M. Caldeira Filho, M. Mulato, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 636, 82 (2011) (<u>https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.01.093</u>).
- [5] Tariq M. Al-Daraghmeh, Mahmoud H. Saleh, Mais Jamil A. Ahmad, Basim N. Bulos, Khawla M. Shehadeh, Mousa M. Abdul-Gader Jafar, Journal of Electronic Materials 47(3), 1806 (2018) (<u>https://doi.org/10.1007/s11664-017-5953-3</u>).
- [6] S. Hui, Z. Beijun, Y. Dingyu, W. Peihua, G. Xiuying, Z. Xinghua, Phys. Status Solidi RRL 11 (2), 1600397 (2017) (doi: 10.1002/pssr.201600397).
- [7] M.M. Hamada, I.B. Oliveira, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 505, 517 (2003) (doi:10.1016/S0168-9002(03)01136-7).
- [8] G. Zentai, L. Partain, R. Pavlyuchkova, C. Proano, G. Virshup, P. Bennet, K. Shah, Y. Dmitriev, J. Thomas, Proceedings SPIE 5368, Medical Imaging 2004: Physics of Medical Imaging, (San Diego, California, United States, 2004) (<u>https://doi.org/10.1117/12.535994</u>).

- [9] D.S. McGregor, H. Hermon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 395(1), 101 (1997) (<u>https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00620-7</u>).
- [10] X. Zhu, Z. Wei, Y. Jin, A. Xiang, Crystal Research and Technology 42, 456 (2007) (doi: 10.1002/crat.200610847).
- [11] V.M. Sklyarchuk, Z.I. Zakharuk, M.H. Kolisnyk, A.I. Rarenko, O.F. Sklyarchuk, P. M. Fochuk, Physics and Chemistry of Solid State 20 (3), 257 (2019) (doi: 10.15330/pcss.20.3.257-263).
- [12] T. Hayashi, M. Kinpara, J.F. Wang, K. Mimura, M. Isshiki, Journal of Crystal Growth 310(1), 47 (2008) (doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.004).
- [13] J.G. Labram, E.E. Perry, N.R. Venkatesan, M.L. Chabinyc, Appl. Phys. Lett. 113, 153902 (2018) (<u>https://doi.org/10.1063/1.5041959</u>).
- [14] H. Yi, Z. Shifu, Z. Beijun, J. Yingrong, H. Zhiyu, C. Baojun, Journal of Crystal Growth 300(2), 448 (2007) (<u>https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.226</u>).
- [15] S.K. Chaudhary, H. Kaur, Cryst. Res. Technol. 46(12), 1235 (2011) (https://doi.org/10.1002/crat.201100250).
- [16] M.T. Khan, M. Shkir, A. Almohammedi, S. AlFaify, Solid State Sciences 90, 95 (2019) (<u>https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.010</u>).
- [17] M. Matuchova, K. Zdansky, J. Zavadil, Physica status solidi (c) 4(4), 1532 (2007) (doi: 10.1002/pssc.200674109).
- [18] A. Matkova, V. Shvabyuk, T. Furs, V. Shvabyuk, Materials Science Forum 968, 161 (2019) (<u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.161</u>).
- [19] Ali M. Mousa, Natheer J. Al-rubaie, Journal of Materials Science and Engineering 5, 32 (2011).
- [20] А.В. Федосов, О.З. Калуш, Т.В. Філюк, Наукові нотатки. Міжвузівський збірник 11(2), 88 (2002).
- [21] J.B. Wagner, C.J. Wagner, Journal of The Electrochemical Society 104, 509 (1957).
- [22] В.К. Гасьмаєв, О.З. Калуш, В.М. Тарасенко, Т.В. Філюк, Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки 7, 67 (2001).
- [23] T. Takahasi, O. Jamamoto, Conductivity of Solid Electrolits 31(9), 678 (1963).

T.V. Furs, O.I. Hulaj, V.Ya. Shemet

Investigation of Electronic Conductivity in PbI₂:Hf Single Crystals

Lutsk National Technical University, Lutsk, 43018, Ukraine, e-mail: t.furs@lntu.edu.ua

A study of the electron-hole conductivity in PbI_2 single crystals doped with Hf (0.2 wt %) was conducted using the Wagner polarization cell method. The influence of the Hf alloying admixture (0.2 mass%) on the nature and parameters of lead diiodide's electronic conductivity has been analyzed.

Basing on the received current-potential dependences, p-type conductivity of a single crystal PbI₂:Hf was established. The hole conductivity values (σ_p°) were determined in the studied temperature range allowing to construct temperature dependence. The σ_p° value for single crystal PbI₂:Hf increased responsively to increasing temperature. For PbI₂ and PbI₂:Hf, a comparative analysis of the electron-hole conductivity was carried out. This investigation allowed determining the activation energy σ_p° reduction from 0.47 eV to 0.32 eV due to hafnium doping. Consequently, the presence of Hf admixture in PbI₂ crystals causes new impurity acceptor levels located at a distance of 0.64 eV from the upper limit of the valence zone.

Keywords: a single crystal, lead diiodide (PbI₂), conductivity, polarization cell.