

Фурс Т.В.

Луцький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ І ОБ'ЄМНОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДЕТЕКТОРНИХ PbI_2 -СТРУКТУР

Стаття присвячена дослідженню електропровідності детекторних PbI_2 -структур, виготовлених механічною обробкою, з урахуванням поверхневих явищ, що виникають під час прикладання постійного електричного поля. Розглянуто передумови проходження електричного струму не тільки в об'ємі, а й по поверхні PbI_2 -структур, що реалізується поверхневими дефектами оброблених зразків. Це зумовлювало необхідність визначення поверхневої електропровідності структур, величина якої може бути співмірною з величиною електропровідності в об'ємі матеріалу і навіть її екранувати.

У роботі описано методику виготовлення структур з монокристалічних злиwkів PbI_2 і спосіб нанесення електричних контактів. Для досліджень використано тип омичних контактів, матеріалом яких була електропровідна паста на основі колоїдного графіту, солей паладію і полімерного наповнювача. Методика дослідження електропровідності PbI_2 -структур була пов'язана з вимірюванням вольтамперних характеристик у напівавтоматичному режимі з використанням комп'ютера і стандартного інтерфейсу RS-232 для організації взаємодії з зовнішніми пристроями.

Для вимірювання поверхневих і об'ємних струмів застосовано методику по їх розділенню, що ґрунтувалася на використанні захисного електропровідного кільця, призначеного для усунення впливу поверхневих струмів під час вимірювання об'ємних струмів. Наведено схематичний вигляд PbI_2 -структури з нанесеним на її поверхню захисним електропровідним кільцем та електричні схеми вимірювання об'ємних і поверхневих струмів.

Одержано лінійні залежності об'ємного і поверхневого струмів від прикладеної напруги. За даними розрахунків встановлено, що величина поверхневої електропровідності майже на порядок нижча порівняно з об'ємною провідністю. На основі цього висунуто припущення про зменшення рухливості носіїв струму у поверхневому шарі PbI_2 -структур через наявність дефектів, спричинених механічною обробкою зразків. Зроблено висновок, що стан поверхні оброблених зразків впливає на електричну провідність детекторних PbI_2 -структур.

Ключові слова: PbI_2 , монокристал, детектор, електропровідність, електроди.

Постановка проблеми. Напівпровідникові монокристали дйодиду свинцю (PbI_2) придатні для виготовлення ефективних робочих елементів детекторів електромагнітного випромінювання, зокрема рентгеновського і γ -випромінювання [1–6]. Одним із найважливіших фізичних параметрів детекторного матеріалу є низьке значення питомої електропровідності [7], величина якої залежить від способу та методики одержання. Детекторні PbI_2 -структури виготовляють переважно з монокристалів, розміри і форма яких визначаються способом одержання: від пластинок товщиною 1–2 мм, отриманих з газопарової фази, до монокристалічних злиwkів діаметром 10–30 мм і довжиною до 100 мм, вирощених з розплаву.

Принадно зауважити, що виготовлення детекторних структур на основі масивних монокристалів PbI_2 , отриманих з розплаву, потребує механічної і хімічної обробки (сколювання, різання), що безумовно відображається на досконалості поверхні та спричиняє вплив на їх структурно-чутливі властивості, насамперед електрофізичні. Адже на сколеній поверхні відбувається порушення періодичності структури, що є, відповідно, структурним дефектом. Вважається, що поверхня кристала PbI_2 – це своєрідний двовимірний кристал, що має дозволені і заборонені енергетичні зони. Обмін зарядами між поверхнею і об'ємом кристала дйодиду свинцю спонукає до вирівнювання рівнів Фермі в об'ємі та на поверхні, що є необхідною умовою рівноваги в кристалі. Цей процес супроводжується переходом на поверхню деякої кількості носіїв струму, в результаті чого поверхня виявляється зарядженою відносно об'єму кристала. В об'ємі чистих (бездомішкових) кристалів кількість центрів рекомбінації носіїв струму є незначною, однак рекомбінація носіїв струму через поверхневі рівні може бути суттєвою. Величина швидкості поверхневої рекомбінації у цьому разі передусім залежить від якості обробки поверхні зразка і досконалості кристалічної структури.

На основі вищевикладеного виникає припущення, що поверхневі явища механічно оброблених монокристалічних зразків PbI_2 можуть екранувати їх об'ємні властивості. Тому постає необхідність подальшого дослідження електропровідності PbI_2 -структур, а саме визначення і оцінки поверхневого складника порівняно з об'ємною з метою врахування впливу цього фактору на ефективність роботи PbI_2 -детектора.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. PbI_2 є високоомним іонним напівпровідником, електропровідність якого, відповідно, є низькою. Аналіз наукових публікацій з дослідження PbI_2 свідчить про те, що величина питомої електропровідності цих кристалів залежить від способу і методики їх одержання і варіюється в межах 10^{-10} - 10^{-12} Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ [8–12]. Чим вищий ступінь чистоти матеріалу, тим нижче значення питомої провідності і ефективніша робота детектора на його основі. Так, монокристали PbI_2 , вирощені з розплаву за методом Бріджмена, мали питому провідність 10^{-10} Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ [8], 2×10^{-11} Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ [9], $2,5 \times 10^{-12}$ Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ [10]. Під час застосування додаткових способів очистки синтезованого PbI_2 питома провідність знижувалась до значень 10^{-12} Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ [11], 4×10^{-13} Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ [8].

Однак у попередніх роботах автори не враховували впливу стану поверхні зразків, виготовлених механічною обробкою (сколювання і різання), на величину електропровідності, який є очевидним і може екранувати їх об'ємні властивості.

Постановка завдання. Під час прикладання постійного електричного поля до PbI_2 -структур електричний струм проходить як в об'ємі матеріалу, так і по його поверхні. Причому саме поверхнева провідність може мати значний внесок у провідність структури загалом. Адже поверхня кристала після механічної обробки (сколювання і різання) являє собою зону з максимальним порушенням порядку у розташуванні атомів, що безумовно відображається на процесі електропровідності. При цьому також негативним фактором є наявність адсорбованих домішок на поверхні кристала. Тому для PbI_2 -структур потрібно розрізняти поверхневу і об'ємну електропровідність, значення яких досі не були визначені і становлять мету досліджень цієї роботи. Проведені дослідження спрямовані на оптимізацію методики виготовлення детекторних структур на основі монокристалів PbI_2 , чутливість яких до іонізуючого випромінювання було встановлено раніше [13; 14].

Виклад основного матеріалу дослідження. Вихідним матеріалом для виготовлення детек-

торних структур були монокристали дийодиду свинцю, одержані з розплаву за методом Бріджмена-Стокбаргера [15] у вигляді зливків діаметром 10–25 мм і довжиною 40–80 мм. Із середньої частини монокристалічних зливків PbI_2 пошарово сколювалися пластинки товщиною 1,5–2 мм, з яких вирізалися зразки розміром 3×5 мм 2 . Для видалення поверхневих пошкоджень і забруднень зразки обезжирювалися. Після цієї операції отримували дзеркально-гладку поверхню зразків, що має важливе значення для якісного нанесення електричних контактів і збереження однорідності електричного поля детекторної структури.

Для виготовлення структур використано тип омичних контактів, які призначені для підключення цього напівпровідника до зовнішнього електричного кола. Низька міцність PbI_2 і схильність його до розшарування зумовлювали необхідність створення такого типу контактів, які поряд з достовірними електричними характеристиками забезпечували б достатню механічну міцність у сукупності з мінімальними механічними зусиллями в процесі їх виготовлення. Задовільні властивості для створення омичних контактів і гарантування достовірних результатів показала хімічно інертна електропровідна паста, приготвлена на основі колоїдного графіту, солей паладію та полімерного наповнювача. До пасти, нанесеної на відповідні ділянки поверхні зразків PbI_2 , кріпилися вивідні платинові провідники діаметром 0,05 мм.

У пропонованій роботі дослідження електропровідності PbI_2 -структур проводилося з допомогою простого методу – вимірювання вольтамперних характеристик (ВАХ). Оскільки кристали PbI_2 є високоомними, то для усунення можливих зовнішніх електромагнітних впливів під час вимірювання структури поміщалися в комірці з подвійним металевим екраном. Реєстрація струмів здійснювалася за допомогою пікоамперметра моделі Keithley-6485, що дозволяє фіксувати струми до 10^{-15} А. Обробка результатів здійснювалася у напівавтоматичному режимі з використанням персонального комп'ютера. Для організації взаємодії з зовнішніми пристроями використовувався стандартний інтерфейс RS-232.

З метою визначення електропровідності поверхні і об'єму PbI_2 -структури застосовано методику по розділенню поверхневих і об'ємних струмів [16]. Ця методика заснована на використанні так званого захисного електропровідного кільця, призначеного для усунення впливу поверхневих струмів під час вимірювання об'ємних струмів. Для цього на поверхні зразка PbI_2 розміром

10×10×1,4 мм було нанесено середній контакт з електропровідної пасти діаметром $D_1 = 3$ мм, а навколо нього – захисне кільце цієї ж пастою, внутрішній і зовнішній діаметри якого $D_2 = 6$ мм і $D_3 = 8$ мм відповідно. Схематичний вигляд такої сформованої PbI_2 -структури наведений на рис. 1.

PbI_2 -структуру підключали до джерела напруги та вимірювального приладу так, щоб електричне поле створювало рух носіїв у потрібному напрямі (через об'єм чи поверхневий шар). Під час вимірювання об'ємного струму захисне електропровідне кільце заземлювалось (рис. 2) і електричне поле створювало рух вільних носіїв через товщину зразка [16], у результаті чого реєструвався тільки об'ємний струм.

Величину об'ємної провідності знаходили за формулою:

$$\sigma_v = \frac{I_v \cdot h}{U \cdot S}, \quad (1)$$

де I_v – об'ємний струм;

U – напруга, прикладена до зразка;

$h = 1,4 \cdot 10^{-3}$ м – товщина зразка;

S – площа центрального електрода.

Для вимірювання поверхневих струмів заземлювався один з електродів, а струм вимірювався між захисним кільцем і центральним електродом (рис. 3). У цьому разі електричне поле створювало рух електричних носіїв у тонкому поверхневому шарі PbI_2 .

Величину поверхневої електропровідності, врахувавши геометричні параметри контактів, визначали за формулою:

$$\sigma_s = \frac{I_s \cdot \ln \frac{D_2}{D_1}}{2\pi U} \quad (2)$$

де I_s – поверхневий струм;

$D_1 = 3$ мм – діаметр середнього контакту;

$D_2 = 6$ мм – внутрішній діаметр захисного електропровідного кільця;

U – напруга, прикладена до зразка.

Одержані ВАХ, що відображають залежності об'ємного і поверхневого струмів від прикладеної напруги до PbI_2 -структури, зображені на рис. 4.

Криві мають практично лінійну характеристику. Причому величини поверхневих струмів значно перевищують об'ємні струми за однакових значень прикладених напруг, однак при цьому різними є контактні площі. Виконані обчислення за формулами (1) і (2) показали, що поверхнева питома провідність PbI_2 -структур становить $3,13 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$ порівняно з об'ємною $2,73 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$ відповідно. Встановлено, що поверхнева провідність майже на порядок менша від величини об'ємної провідності. Отримані результати дають підстави зазначити зменшення рухливості носіїв у поверхневому шарі внаслідок протидії їх руху численними дефектами. Виникають поверхневі енергетичні рівні, які можуть бути зумовлені порушеннями кристалічної структури або наявністю на поверхні домішок, адсорбованих газів чи іонів.

Висновки. У результаті проведених досліджень досягнуто розділення поверхневих та об'ємних струмів PbI_2 -структур. На основі одержаних ВАХ спостерігається значне перевищення поверхневих струмів над об'ємними за однакових величин прикладених напруг, однак контактні площі є різними відповідно до методики підключення контактів під час вимірювань.

Величина поверхневої електропровідності з урахуванням лінійних розмірів PbI_2 -структури виявилася рівною $3,13 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$, що майже на порядок нижче порівняно з об'ємною

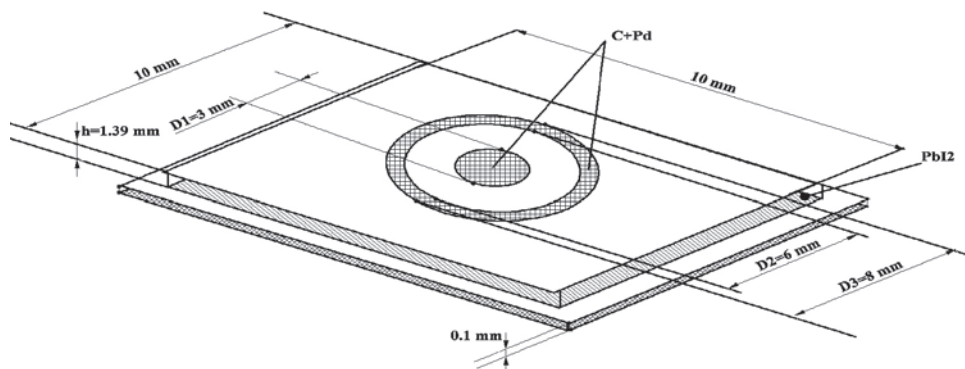


Рис. 1. Схематичний вигляд PbI_2 -структури із захисним електропровідним кільцем

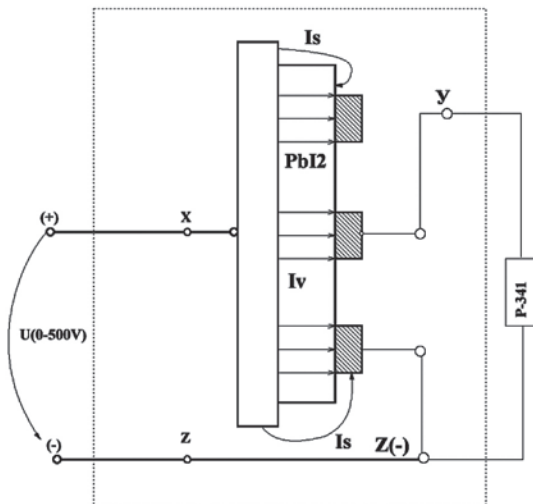


Рис. 2. Електрична схема вимірювання об'ємного струму

провідністю $2,73 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$. Отримані результати можуть свідчити про зменшення рухливості носіїв струму у поверхневому шарі PbI_2 -структур через протидію дефектів, утворених під час механічної обробки зразків.

Зроблено висновок про вплив поверхневої обробки на електричну провідність PbI_2 -структур, що варто враховувати під час виготовлення детекторів на основі масивних монокристалічних зливків, одержаних з розплаву. Ця проблематика потребує подальших досліджень у напрямку вивчення впливу поверхневих явищ на чутливість PbI_2 -структур до електромагнітного випромінювання.

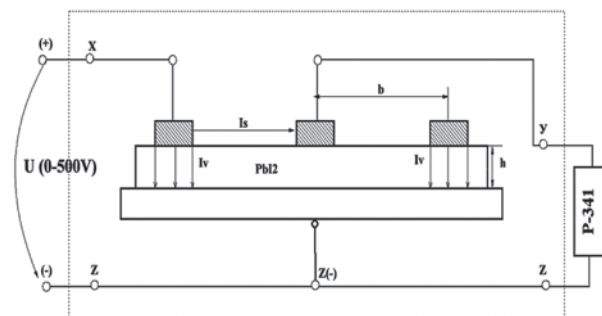


Рис. 3. Електрична схема вимірювання поверхневого струму

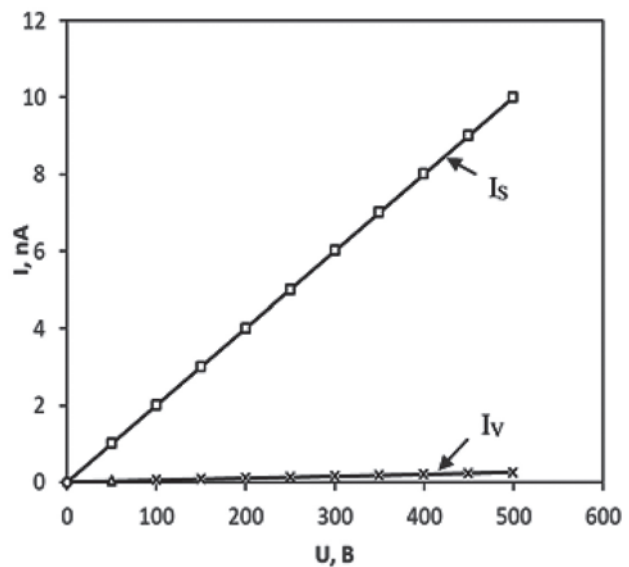


Рис. 4. Залежність поверхневого та об'ємного струмів від напруги

Список літератури:

- 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. DOI: 10.1002/crat.201600370.
- Yaguang Wang, Lin Gan, Junnian Chen, Rui Yang, Tianyou Zhai. Achieving highly uniform two-dimensional PbI_2 flakes for photodetectors via space confined physical vapor deposition. *Science Bulletin*. 2017. Vol. 62, Is. 24. P. 1654 – 1662. DOI:10.1016/j.scib.2017.11.011.
- Hui Sun, Beijun Zhao, Dingyu Yang, Peihua Wangyang, Xiuying Gao, Xinghua Zhu. Flexible X-ray detector based on sliced lead iodide crystal. *Phys. Status Solidi RRL*. 2017. Vol. 11, Is. 2. 1600397. DOI: 10.1002/pssr.201600397.
- Xinghua Zhu, Hui Sun, Dingyu Yang, Jun Yang, Xu Li & Xiuying Gao. Fabrication and characterization of X-ray array detectors based on polycrystalline PbI_2 thick films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2014. Vol. 25. P. 3337–3343. DOI: 10.1007/s10854-014-2023-y.
- Hamada M.M., Oliveira I.B. Trace impurities analysis determined by neutron activation in the PbI_2 crystal semiconductor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2003. Section A, 505. P. 517–520. DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01136-7.
- George Zentai, Larry Partain, Raisa Pavlyuchkova, Cesar Proano, Gary F. Virshup, Paul Bennett, Kanai Shah, Yuri Dmitriev, and Jerry Thomas. Improved properties of PbI_2 x-ray imagers with tighter process control and using positive bias voltage. *Proceedings SPIE 5368, Medical Imaging 2004: Physics of Medical Imaging* (San Diego, California, United States, 6 May 2004). San Diego, 2004. DOI: 10.1117/12.535994.
- Абызов А.С., Ажажа В.М., Давыдов Л.Н., Ковтун Г.П., Кутний В.Е., Рыбка А.В. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2004. № 3. С. 3–6. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/54419>.

8. M. Matuchova, K. Zdansky, J. Zavadil. Synthesis of PbI_2 with admixture of rare earth elements: Electrical and optical properties. *Physica status solidi (c)*. 2007. Vol. 4, Is. 4. P. 1532 – 1535. DOI: 10.1002/pssc.200674109.
9. 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. Vol. 310, Is. 1. P. 47–50. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.004.
10. Yi H., Shifu Z., Beijun Z., Yingrong J., Zhiyu H., Baojun C. Improved growth of PbI_2 single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2007. Vol. 300, Is. 2. P. 448–451. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.226>.
11. Chaudhary S.K., Kaur H. Impurity induced structural phase transformations in melt grown single crystals of lead iodide. *Cryst. Res. Technol.* 2011. Vol. 46, Is. 12. P. 1235–1240. <https://doi.org/10.1002/crat.201100250>.
12. Zhu X.H., Wei Z.R., Jin Y.R., Xiang A.P. Growth and characterization of a PbI_2 single crystal used for gamma ray detectors. *Crystal Research and Technology*. 2007. Vol. 42, Is. 5. P. 456–459. DOI: 10.1002/crat.200610847.
13. Свиридчук Г.Ю., Фурс Т.В. Вплив β -випромінювання на електрофізичні властивості монокристалів PbI_2 . *Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали V Всеукр. Наук.-практ. Конф. молодих учених (Суми, 22-24 квітня 2019 р.)*. Суми, 2019. С. 68–70.
14. Воронин В.О., Калущ А.З., Філюк Т.В. Влияние больших доз гамма облучения на свойства монокристаллов PbI_2 . *Радиационная физика твёрдого тела: труды XIV Международного совещания (Севастополь, 5-10 июля 2004 г.)*. Москва, 2004. С. 195–199.
15. Федосов А.В., Калущ О.З., Філюк Т.В. Вирощування кристалів дийодиду свинцю із розплаву. *Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за напрямом «Інженерна механіка»)*. 2002. Вип. 11(2). С. 88–97.
16. Фурс Т.В., Калущ О.З., Федосов А.В. Методика дослідження структур на основі монокристалів йодиду свинцю. *Нові технології. Науковий вісник КВЕИТУ*. 2009. № 1(23). С. 48–52.

Furs T.V. RESEARCH OF SURFACE AND VOLUME CONDUCTIVITY OF DETECTOR PbI_2 STRUCTURES

The article is devoted to the study of conductivity of detector PbI_2 structures made by machining, taking into account the surface phenomena that arise when applying a constant electric field. The prerequisites for the passage of electric current not only in volume but also on the surface of PbI_2 structures realized by the surface defects of the treated samples are considered. This necessitated the determination of the surface conductivity of structures, the magnitude of which can be commensurate with the magnitude of the conductivity in the bulk of the material and even screen it.

The paper describes the method of manufacturing structures from single-crystal ingots of PbI_2 and the method of applying electrical contacts. The type of ohmic contacts, whose material was conductive paste based on colloidal graphite, palladium salts, and polymeric filler, was used for the investigations. The conductivity study of PbI_2 structures has been associated with the measurement of semi-automatic current-voltage characteristics using a computer and a standard RS-232 interface for interfacing with external devices.

For the measurement of surface and volumetric currents, a technique for their separation was applied, which was based on the use of a protective conductive ring designed to eliminate the influence of surface currents when measuring volumetric currents. A schematic view of the PbI_2 structure with a protective conductive ring deposited on its surface and electrical diagrams for measuring volumetric and surface currents.

The linear dependences of the volumetric and surface currents on the applied voltage were obtained. According to the calculations, it is found that the magnitude of the surface conductivity is almost an order of magnitude lower than the bulk conductivity. On this basis, it has been suggested that the mobility of current carriers in the surface layer of PbI_2 structures is reduced due to the presence of defects caused by the machining of the samples. It is concluded that the surface condition of the treated samples influences the conductivity of PbI_2 detector structures.

Key words: PbI_2 , single crystal, detector, conductivity, electrodes.