

Р.М. Пастернак

Експериментальне дослідження та фізичний аналіз перехідних струмів у монокристалі PbI_2

*Луцький державний технічний університет, 43018 вул. Львівська, 75, Луцьк, Україна,
тел. (03322) 6-34-20, E-mail: fizik@fiz.lstu.lutsk.ua*

Досліджено процес встановлення струму в монокристалі PbI_2 при поданні на нього стрибка напруги. Показано, що характер перехідних процесів залежить від прикладеної напруги. Здійснено аналіз фізичних чинників, що впливають на ці процеси. Вказано на особливості використання методу перехідних струмів та межі його застосування.

Ключові слова: дийодид свинцю, часи релаксації, поляризація, перехідний струм.

Стаття поступила до редакції 20.06.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Розробка детекторів іонізуючого випромінювання висунула на перший план дослідження електрофізичних властивостей нових матеріалів, у тому числі HgI_2 та PbI_2 . Літературні розвідки [1,2] показують, що перехідні процеси в PbI_2 є тривалішими, ніж у HgI_2 , а це впливає як на швидкодню, так і на зростання втрат енергії в детекторах. З метою покращення властивостей приладів практично важливо виявити причини цих втрат.

Встановлення струму в зразку, особливо високоомному, при стрибку напруги на ньому, є тривалим процесом. Форма часової залежності струму диктується характером фізичних явищ, що відбуваються в об'ємі, на поверхні та контактах зразка. Теорія [1] показує, що вона обмежується показниковими (експонентами з різними часами релаксації) та степеневими функціями. Якщо кожен із процесів проходить незалежно від інших, то результуючий струм буде їх сумою. Апроксимація такими функціями реально знятої часової залежності струму дозволяє виділити та інтерпретувати кожен із фізичних процесів окремо.

Якщо перехідний процес визначається одним фізичним фактором чи останній є домінуючим, то при обробці результатів експерименту часто користуються [3,4,2] графічним методом: будують графік у функціональних шкалах (як правило, напівлогарифмічних). При накладанні конкуруючих фізичних процесів застосовувати графічний метод практично неможливо і доводиться звертатись до

інших підходів.

Для обробки результатів експерименту ми використовували математичне моделювання. Апроксимація перехідних процесів експоненційними функціями дозволяє оцінити глибину залягання окремих енергетичних рівнів у забороненій зоні, концентрацію дефектів, потенціал електролітичної дисоціації та товщину подвійного зарядженого іонного шару в твердому електроліті при електролізі, розрізнити поверхневі та об'ємні струми тощо.

I. Теоретична частина

Експоненційний характер перехідного процесу визначається двома факторами: релаксацією струму на RC-ланках та захопленням і звільненням носіїв на пастках. Для RC-ланки час релаксації τ_R є добутком ємності C конденсатора на опір R резистора:

$$\tau_R = RC. \quad (1)$$

Час релаксації, який диктується процесами захоплення та звільнення носіїв із рівнів, що знаходяться на відстані ΔW_t від зони дозволених енергій, визначається удосконаленою для великих ΔW_t формулою [1] Шоклі-Ріда-Холла:

$$\tau_t = \frac{g}{v\sigma_s n_t} \exp\left(\frac{\Delta W_t}{kT}\right). \quad (2)$$

Тут g – статистична вага рівня, $v = \sqrt{3kT/m}$ – теплова швидкість носіїв заряду, n_t – їх концентрація, σ_s – поперечний переріз розсіювання

центра, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Внаслідок інжекції носіїв відбувається перерозподіл їх густини в об'ємі зразка. При стрибку напруги від U_1 до U_2 , відповідно до другого закону Фіка, струм $I(t)$ змінюється з часом наступним чином [2]

$$I(t) = \frac{L}{\sqrt{\pi Dt}} [I_{вст}(U_2) - I_{вст}(U_1)] + I_{вст}(U_1), \quad (3)$$

де L – довжина зразка, D – коефіцієнт дифузії носіїв заряду, $I_{вст}(U_1)$, $I_{вст}(U_2)$ – встановлені значення струму при напругах U_1 та U_2 відповідно.

II. Методика експерименту

Зразки нелегованого дийодиду свинцю, вирощені за модифікованим методом Бріджмена-Стокбаргера, готувались у формі паралелепіпеда розміром 3x3x3 мм (що близьке до стандарту ASTM F28-91). На протилежні грані паралелепіпеда наносились індиферентні графітові контакти з платиновими відводами так, щоб струм через кристал можна було пропускати вздовж осі c .

Кристал розміщувався в термостаті, де підтримувалась температура $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Зразок знаходився в екрануючому від світла та статичних електричних полів корпусі. Принципова схема установки наведена на рис. 1.

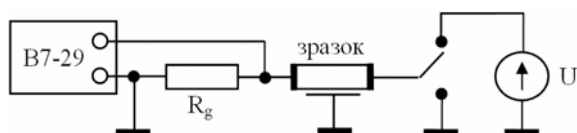


Рис. 1. Схема виміральної установки.

Вимірювання та оцифрування напруги проводились електронним мікровольтметром В7-29, що під'єднувався до установки тридротовим фідером, опір ізоляції якого становив не менше 10 ТΩ. Послідовний додатний зворотний зв'язок забезпечував багатократне збільшення ефективного опору ізоляції та зменшення вхідної ємності виміральної схеми до 1 пФ. Вимірний опір дорівнював $R_g = 1,24 \text{ Г}\Omega \pm 1\%$. За таких умов постійна часу входу вольтметра складала мілісекунду, що значно менше постійної часу підсилювача низької частоти приладу В7-29, яка виставлялась рівною 3 с.

Виміри проводились на зразках, що були попередньо закорочені та заземлені протягом доби до початку експерименту. Кожна серія результатів містила дискретні послідовні виміри, проведені протягом 3,5 годин через 15 с кожен. Дані заносились в комп'ютер для обробки.

III. Обробка та аналіз результатів вимірювань

Було встановлено, що експериментальні криві для кожної напруги можна задовільно описати сумою:

$$I_U = I_{0U} + \sum_{i=1}^5 I_{iU} \exp(-t/\tau_i). \quad (4)$$

При апроксимації дослідних даних виразом (4) діапазон часів τ_i релаксації обмежувався загальним часом вимірювання та кроком дискретизації і лежав у межах від 0,3 хв до 2,5 год. Внаслідок швидкоплинності просторового перерозподілу носіїв, серед результатів вимірювань не виявлено процесів, які б описувались виразом (3).

Розроблені нами алгоритм та програма оптимізації дозволили встановити по шість коефіцієнтів I_{iU} та по п'ять часів релаксації τ_i для кожної кривої. Точки апроксимаційної кривої збіглись з дослідними даними в межах похибки вимірювання.

Було проведено серію експериментів зарядки-розрядки кристалу для логарифмічного ряду напруг від 0,1 В до 70 В. Результати вимірювань та апроксимацій виявили наявність наступних часів релаксації: $\tau_1 = 155$ хв, $\tau_2 = 30$ хв, $\tau_3 = 6,5$ хв, $\tau_4 = 2$ хв, $\tau_5 = 0,4$ хв. Дослідження показали, що часи τ_i практично не залежать від прикладеної напруги. В табл. 1 наведено окремі значення коефіцієнтів I_{iU} апроксимації для різних напруг U .

Якщо коефіцієнти I_{1U} , I_{3U} , I_{4U} та I_{5U} монотонно зростають з напругою U , то I_{0U} та I_{2U} характеризуються різкими зламами при напругах U_1 , U_2 та U_3 .

Таблиця 1

U, В	0,5	1	2	4	8	12	15	20	30
I_{0U} , пА	2,6	11,2	15	20	20	19	12	14	15
I_{1U} , пА	3,6	7	18	34	55	85	107	120	130
I_{2U} , пА	0	0	0	0	0	30	37	35	35
I_{3U} , пА	0,9	1,5	2,5	8	15	27	35	55	80
I_{4U} , пА	0,3	1,8	3	6	15	30	40	60	65
I_{5U} , пА	1,5	1,6	5,1	13	28	35	45	60	70

На рис. 2 показано інтерпольовану лінійними сплайнами графічну залежність для двох коефіцієнтів. Складова I_{0U} стаціонарна і відповідає встановленому струму, що протікає через зразок, тобто відтворює його вольтамперну характеристику (ВАХ). Складна залежність I_{0U} від U диктується багатьма чинниками. По-перше, при малих напругах, як вказано в [1], аж до

$$U_0 = \frac{n_0 e L^2}{3 \epsilon \epsilon_0}, \quad (5)$$

де n_0 – концентрація власних носіїв, e – елементарний заряд, ϵ_0 – електрична стала, ϵ – діелектрична проникність, повинна спостерігатись лінійна залежність I_{0U} від U .

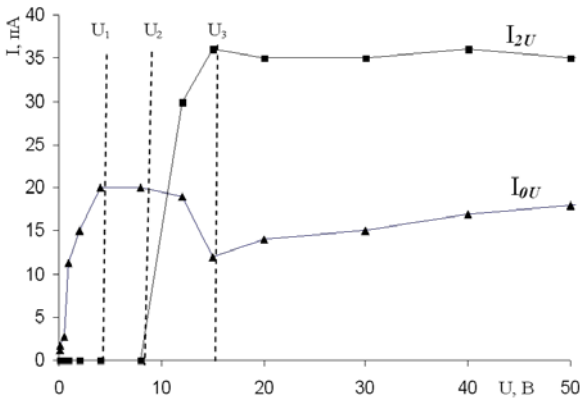


Рис. 2. Залежність коефіцієнтів апроксимації I_{0U} та I_{2U} від напруги на зразку

Для нашого випадку, за даними [4], напруга $U_0=0,035$ В. При вищій напрузі повинен спостерігатись квадратичний закон Мотта-Герні. Однак, внаслідок інтенсивного заповнення пасток, в об’ємі кристалу нагромаджується заряд, який екранує зовнішнє електричне поле, що і підтверджується експериментально аж до напруги U_1 (для наших зразків $U_1=4$ В).

Ділянка ВАХ від U_1 до U_2 відповідає переміжному стану, викликаному приелектродною поляризацією на межі розділу фаз PbI_2/C та електролітичною дисоціацією PbI_2 у випадкових точках кристалу.

Поява при напрузі U_2 перехідного струму $I_{2U} \exp(-t/\tau_2)$ пояснюється електрохімічним розкладом PbI_2 та утворенням подвійного зарядженого шару додатно заряджених іонів свинцю Pb^{2+} та від’ємно заряджених іонів йоду I^- . Обчислена за значеннями апроксимаційних коефіцієнтів напруга на такому шарі

$$U_{mD} = \frac{I_{2U}}{\sum_{i=0}^5 I_{iU}} U \quad (6)$$

залежить від U , як наведено в табл. 2. Такі зміни U_{mD} викликані тим, що сам шар займає певний об’єм зі своїм резистивним опором, а, значить, і додатковим спадом напруги на ньому при протіканні струму. Точніше значення потенціалу дисоціації U_{mD} можна визначити, екстраполюючи значення напруги U_{mD} до нульового струму через зразок. Розрахунки показують, що ця напруга складає близько 0,9 В. Поява напруги U_{mD} призводить до зменшення напруги на товщі кристалу, отже, до виникнення від’ємного диференціального опору цієї

ділянки ВАХ. Наявність від’ємного диференціального опору спричиняє також коливання величини струму в зразку у певних режимах (що часто заважає вимірюванням).

Таблиця 2

$U, \text{В}$	12	15	20	30	40	50	60	70
$U_{mD}, \text{В}$	1,6	1,9	2,0	2,6	3,3	4,0	4,5	4,7

Теоретично порахований за стандартною вільною енергією Гіббса $\Delta G_{PbI_2}^0=1,8$ еВ [5] потенціал U_m розпаду молекул PbI_2 , внаслідок обміну двома електронами, складає 0,9 В. Таким чином, помірjане значення U_{mD} близьке до розрахункового U_m .

Нагромаджений на подвійному зарядженому шарі заряд q_m дорівнює:

$$q_m = \int_0^\infty I_{2U} \exp(-t/\tau_2) dt = I_{2U} \cdot \tau_2 = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ Кл.} \quad (7)$$

Якщо б усі іони розміщувались в паралельних площинах, утворюючи заряджений конденсатор, то поверхнева густина одновалентних іонів складала б $4,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, тобто середня відстань між ними не перевищувала б 5 нм. Враховуючи співвідношення

$$q_m = C_m \cdot U_m, \quad (8)$$

обчислимо ємність C_m такого конденсатора:

$$C_m = \frac{q_m}{U_m} = 5,7 \text{ нФ.} \quad (9)$$

Із формули для ємності плоского конденсатора з площею обкладок S_K

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S_K}{d} \quad (10)$$

за діелектричної проникності $\epsilon=21$ [4], можна оцінити товщину d подвійного зарядженого шару (яка відповідає довжині вільного пробігу носія заряду): $d \approx 0,3$ мкм. Напруженість E електричного поля в такому шарі досить значна і складає $E=3 \cdot 10^6$ В/м.

Суттєві відмінності в залежності від напруги коефіцієнта апроксимації I_{1U} та коефіцієнтів I_{3U} , I_{4U} , I_{5U} вказують на різну фізичну природу відповідних струмів, а саме: струм $I_{1U} \exp(-t/\tau_1)$ ми вважаємо поверхневим, а три інші – об’ємними. Із табл. 1 видно, що для $U < 4$ В поверхневий струм складає значну долю (біля половини) усього струму. При $U > 15$ В об’ємний опір збільшується і доля поверхневого струму через зразок зростає. Це підтверджується пропорційністю коефіцієнтів I_{0U} та I_{1U} .

За значеннями коефіцієнтів апроксимації I_{iU} та часів релаксації τ_i можна визначити концентрацію n_i центрів прилипання, заповнених інжекткованими носіями заряду. Так, їх поверхнева густина дорівнює:

$$n_1 = \frac{I_U \tau_1}{eS}. \quad (11)$$

Тут S – площа бічної поверхні зразка. Для напруги $U=70$ В поверхнева густина заповнених центрів прилипання складає $n_1=2,7 \cdot 10^{13}$ см⁻², тобто середня відстань між ними становить біля 2 нм.

Аналогічним чином можна обчислити середню концентрацію заповнених інжектованими носіями заряду рівнів прилипання в об'ємі кристалу:

$$n_i = \frac{I_{iU} \cdot \tau_i}{eV}; \quad i=3, 4, 5. \quad (12)$$

Тут V – об'єм кристалу. Пораховані для напруги $U=70$ В значення концентрацій дорівнюють: $n_3 \approx 8 \cdot 10^{12}$ см⁻³, $n_4 \approx 2 \cdot 10^{12}$ см⁻³, $n_5 \approx 4 \cdot 10^{11}$ см⁻³.

Оцінені за формулою (2) глибини залягання рівнів лежать в межах $0,5 \text{ eV} < \Delta W_{ii} < 0,8 \text{ eV}$, що

узгоджується з результатами [3], отриманими термічним способом.

Висновки

Розроблено метод обробки результатів експериментів із релаксації струму, що дозволяє отримувати характеристики, недоступні іншим методам. Розділено складові перехідного струму та встановлено фізичну природу кожної з них. Оцінено концентрацію енергетичних рівнів на поверхні та в товщі кристалу. Експериментально поміряно значення напруги електролітичної дисоціації для PbI₂ та дано порівняння із порахованою за стандартною вільною енергією Гіббса.

- [1] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М. 416 с. (1973).
- [2] A.P. Lingras, G. Simkovich. Electrochemical studies on lead iodide // *Phys. Chem. Solids.*, **39**, pp. 1225-1229 (1978).
- [3] В.К. Гасьмєв, О.З. Калуш, В.М. Тарасенко, Т.В. Філюк. Дослідження електронної провідності монокристалів дйодиду свинцю в поляризаційній комірці. // *Науковий вісник ВДУ*, **7**, сс. 67-75 (2001).
- [4] А.Б Лыскович. *Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства*. Вища школа, Львов, 148 с. (1982).
- [5] *Справочник химика, т.1*. Госхимиздат, М. 330 с. (1962).

R.M. Pasternak

Experimental Studies and Physical Analysis of Transient Current in PbI₂ Monocrystal

*Lutsk state technical university, Lvivska st. 75, Lutsk, 43018, Ukraine,
tel. (03322) 6-34-20, E-mail: fizik@fiz.lstu.lutsk.ua*

Abstract: Process of an establishment of a current in PbI₂ monocrystal is investigated at enclosing a jump of voltage on it. It is shown, that character of transients depends on the enclosed voltage. The analysis of physical factors which influence these processes is carried out. It is specified on feature of use of a method of transient currents and borders of its application.