

ТЕРМОАКТИВАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У КРИСТАЛАХ $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ і PbI_2

М. Р. Панасюк¹, В. Б. Капустяник¹, В. С. Цибульський¹,
Ю. Г. Дубов¹, Р. М. Пастернак²

¹Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

²Луцький державний технічний університет, вул. Львівська, 75, Луцьк, 43018, Україна
(Отримано 23 лютого 2007 р.)

Досліджено спектри рентгенолюмінесценції, термовисвічування та термостимульованої деполяризації, а також проаналізовано вплив інфрачервоної підсвітки на спектри термовисвічування та термостимульованої деполяризації кристалів PbI_2 та $\text{PbI}_2\text{:Zr}$. У кристалах $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ виявлено діркові пастки, які відсутні в кристалах PbI_2 . Для виявлених пасток розраховано енергії активації. На основі отриманих експериментальних результатів й аналізу літературних даних запропоновано механізми, що описують природу виникнення пасток та струмів термостимульованої деполяризації.

Ключові слова: діюди свинцю, термовисвічування, термостимульована деполяризація, рентгенолюмінесценція.

PACS number(s): 78.70.En, 78.60.Kn, 65.90.+i, 77.22.Ej

I. ВСТУП

Значне зацікавлення кристалами PbI_2 зумовлене перспективами застосування цих матеріалів для створення детекторів, призначених для реєстрації йонізуючого, зокрема рентгеновського і гамма-випромінювання [1, 2]. Велика густина та великий атомний номер елементів, що входять до складу діюдиду свинцю, дають змогу створювати компактні детектори йонізуючого випромінювання з дуже високою ефективністю реєстрації без використання рідкого азоту для охолодження.

PbI_2 — широкозонний напівпровідник із високою стійкістю до дії йонізуючого випромінювання. Важливим прикладним завданням є оптимізація оптичних й електрофізичних параметрів чутливих елементів на основі PbI_2 , зокрема пониження питомої темної електропровідності й підвищення чутливості до випромінювання, а саме фотопровідності. Здебільшого для виконання цього завдання застосовують метод уведення різних домішок у кристал, наприклад, домішки цирконію. В останньому випадку можна досягнути значного зменшення питомої темної електропровідності [3]. Дуже істотно на оптико-спектральні й електрофізичні властивості діюдиду свинцю впливають політипні перетворення. Часто невідповідність результатів і висновків, які отримали різні автори, пов'язана з відсутністю точних даних про політип зразка. Щобільше, слід ураховувати, що політипний стан може змінюватися під час експерименту під впливом механічного тиску, зміни температури й інших чинників.

Зважаючи на те, що природа дефектних рівнів і характер передачі енергії й заряду в кристалах PbI_2 , і особливо $\text{PbI}_2\text{:Zr}$, досліджені недостатньо, ця робота

присвячена вивченню й порівняльному аналізу термоактиваційних процесів у цих матеріалах.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали PbI_2 і $\text{PbI}_2 + 0.1$ ат. % Zr ($\text{PbI}_2\text{:Zr}$) вирощували модифікованим вертикальним методом Бріджмена–Стокбаргера. Отримані кристали були оптично однорідними й не мали видимих мікродефектів. Гомогенність входження домішки цирконію контролювали растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором [4].

Для дослідження кривих термовисвічування (ТВ) ретельно сколоті зразки кристалів PbI_2 чи $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ поміщали в криостат і піддавали дії X-опромінення від приладу УРС-55 з Мо-анткатодом при $I = 10$ мА протягом 10-ти хвилин при температурі рідкого азоту. Свічення кристала реєстрували в процесі його нагрівання з лінійною швидкістю 0.1 К/с в однофотонному режимі за допомогою фотоелектронного помножувача типу ФЭУ-79 та записували синхронно зі сигналом температури в базу даних комп'ютера. Температуру в криостаті вимірювали за допомогою температурного датчика типу HONEYWELL-700-U-0. Дослідження кристалів проводили у вакуумі ($\sim 10^{-5}$ Торр). Для дослідження спектрального складу свічення кристалів використовували світлосильний монохроматор типу МДР-12.

Досліджуючи термостимульовану деполяризацію (ТСД), електричне поле прикладали не безпосередньо до кристала, а через фторопластову фольгу товщиною 0.02 мм з метою уникнення інжекційних струмів. Для всіх термостимульованих процесів швидкість нагрівання була сталою і становила ~ 0.1 К/с.

III. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Спектральні характеристики випромінювання кристала PbI_2 істотно залежать від типу збудження: оптичного в ділянці смуги власного поглинання (лампа ДКСШ-1000 з фільтром УФС-2, лазер ЛГИ-21 — $\lambda = 337$ нм) чи з використанням йонізуючого випромінювання (Х-променів і γ -квантів чи високоенергетичних електронів) [5–11]. Така залежність пов'язана з глибиною проникнення збуджуючого випромінювання в кристал. Інформація про природу смуг випромінювання, що спостерігаються в кристалах PbI_2 в ближній ІЧ-ділянці спектра, є обмеженою.

Фотохімічні перетворення, що наявні при опроміненні кристала PbI_2 в ділянці смуги власного поглинання, приводять до зміни розподілу енергії в спектрі випромінювання збудженого кристала. Унаслідок опромінення в збудженому кристалі виникають центри забарвлення, що спричиняють зміну кольору кристала з жовтого на оранжевий. Відбувається значне гасіння короткохвильової люмінесценції й ослаблення довгохвильової. Отже, в кристалі PbI_2 завжди є гранична концентрація вакансій, що виступають центрами гасіння люмінесценції, яка при відповідній дозі опромінення прямує до насичення [12].

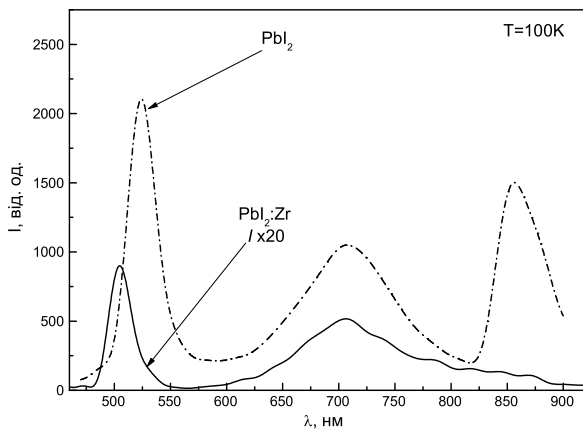


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів PbI_2 і $PbI_2:Zr$.

Вихід світлення при рентгеновському збудженні в кристалах PbI_2 малий порівняно з іншими кристаллофосфорами. У кристалах $PbI_2:Zr$ відбувається подальше гасіння виходу люмінесценції, викликаної наявністю в кристалі PbI_2 йонів цирконію як гасильної домішки [4]. Спектри рентгенолюмінесценції (РЛ) кристалів PbI_2 і $PbI_2:Zr$ при температурі 100 К наведені на рис. 1. Найінтенсивніші смуги з максимумами в ділянці 500–520 нм в обох кристалах за аналогією з [4, 5] можна віднести до рекомбінації вільних і локалізованих екситонів. Із підвищенням температури до кімнатної вихід світлення РЛ з максимумом у ділянці 500–520 нм практично погашений, а для максимумів у довгохвильовій ділянці зростає. Уведення домішки цирконію приводить до значної деформації

смуги РЛ з максимумом в околі 720 нм; смуга з максимумом при 870 нм, притаманна вихідному кристалу, гаситься практично повністю (рис. 1). Аналіз статей [10, 11, 13, 14] дає змогу пов'язати першу із цих смуг випромінювання з центрами, які є аналогами домішково-вакансійних диполів типу M^+-V_a в кристалах $SrCl_2-M^+$. З отриманих результатів випливає, що в об'ємі кристала PbI_2 наявні центри Pb^+-V_a , які залишаються стабільними до температур, значно вищих за кімнатну. Смуга з максимумом 870 нм може бути пов'язана зі складнішими центрами світлення чи їх асоціатами. Однак для глибшого розуміння її природи доцільні подальші докладні дослідження.

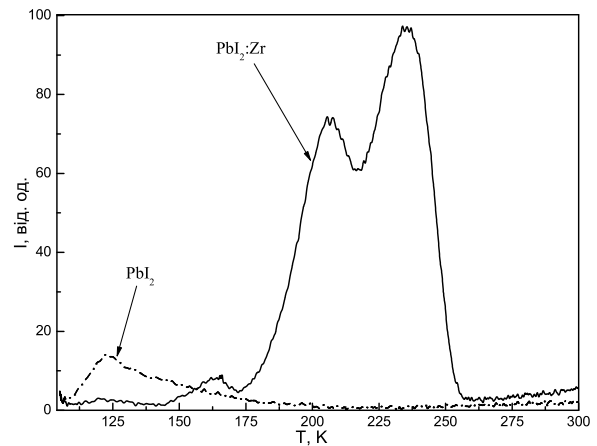


Рис. 2. Криві термовисвічування кристалів PbI_2 і $PbI_2:Zr$.

На відміну від кристала PbI_2 , кристал $PbI_2:Zr$ при опроміненні запасав значну світлосуму, що проявляється в спектрах термовисвічування (рис. 2). У спектрах ТВ кристала $PbI_2:Zr$ спостерігаються піки з максимумами: при 125 і 170 К — малоінтенсивні, а при 200 і 230 К — з великою інтенсивністю. Останні істотно перекриваються. Для розділення цих піків використана апроксимація гауссівськими контурами. Для виконання цього завдання можна було також застосувати методику фракційного нагрівання, однак аналіз показав, що в такому випадку проявляються значні похибки, насамперед у відносних інтенсивностях піків ТВ. Розраховано енергію активації за формулою Чена [15, 16]:

$$E_a = \frac{2.8k T_{max}^2}{\Theta},$$

де

$$\Theta = \frac{\delta(T_{max} - T_H)}{T_B - T_{max}};$$

δ — півширина піка; T_H , T_B — температури, що відповідають половині висоти піка з боку низьких і високих температур відповідно; T_{max} — положення максимуму піка. Пікам термовисвічування відповідають енергії активації: 0.17; 0.25; 0.39 і 0.70 еВ відповідно (рис. 3).

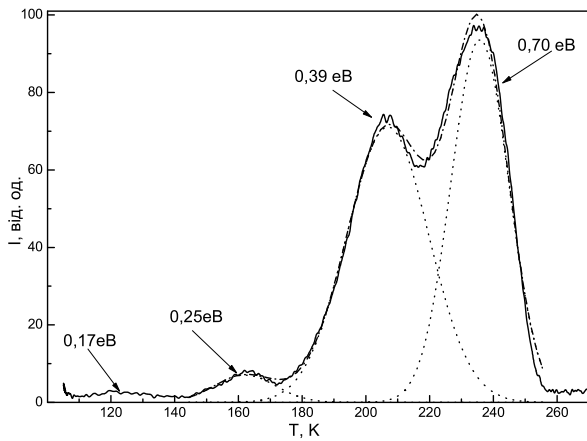


Рис. 3. Апроксимація кривих термовисвічування елементарними контурами, зображеними пунктирною лінією. Суцільна лінія відповідає експериментальним результатам, а штрих-пунктирна — сумі гауссівських контурів.

Важливу інформацію щодо природи енергетичних рівнів та носіїв струму можна отримати на основі дослідження термостимульованої деполяризації. Особливе зацікавлення викликає специфічна залежність положення та форми піків ТСД в кристалі $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ від величини напруженості електричного поля (рис. 4). При поляризації полем з напругою $U \leq 8$ В у спектрі ТСД виразно проявляється низькотемпературний пік із максимумом при 140 К. Зі збільшенням напруженості електричного поля він розвивається й розпадається на низку структурованих смуг. У ділянці температур 200–280 К домінують дві смуги — вузька з максимумом при 230 К і широка з максимумом в околі 250–260 К. Положення максимуму останньої смуги залежить від величини поляризуючого поля та початкових умов поляризації. У загальному динаміка ТСД в кристалах PbI_2 [10] і $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ практично збігається. Найістотніша відмінність у ТСД для $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ проявляється в ділянці температур 170–290 К. Згідно з результатами, отриманими в цій роботі, поляризація $\text{PbI}_2\text{:Zr}$ при температурах $T \geq 300$ К приводить до значної деформації форми температурного піка з максимумом при 260 К та зсуву його максимуму в бік високих температур. Можна зробити припущення, що наявність порівняно слабких ковалентних зв'язків та часткове розупорядкування структури, викликане входженням активатора в кристал, повинно супроводжуватися зростанням провідності і, відповідно, її внеску в струми деполяризації. Розташування піка ТСД з максимумом 230 К — стабільне, а його інтенсивність лінійно залежить від величини поляризуючого поля. Визначальним фактором є те, що ділянка температур, у якій відбуваються зміни в термоактиваційних процесах — ТВ і ТСД, збігаються (рис. 5). Справді, високотемпературний пік ТВ з максимумом 240 К і пік ТСД з максимумом 230 К дуже добре корелюють між собою і очевидно пов'язані з одним і тим самим фізичним процесом. Зауважимо, що в околі високотемпературного піка ТСД проявля-

ються менш інтенсивні, але вагомі за своїм внеском у сумарний контур піки (рис. 4), що значно утруднюють розшифрування сигналу.

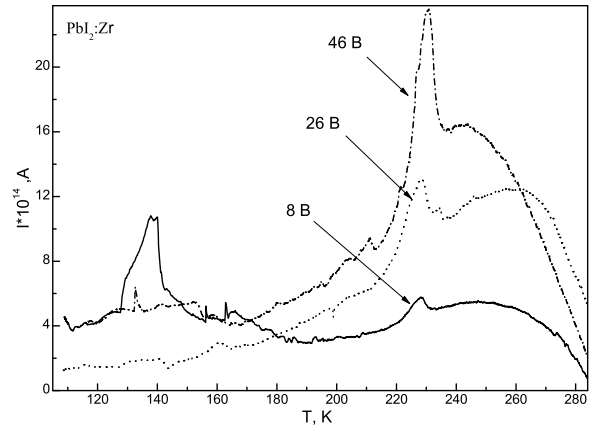


Рис. 4. Криві ТСД, отримані при різних напруженостях електричного поля.

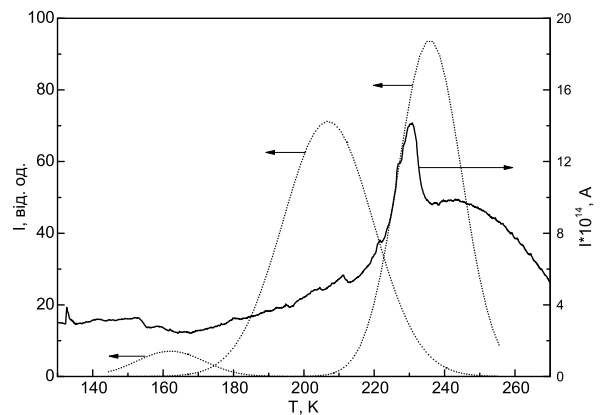


Рис. 5. Кореляція між елементарними контурами термовисвічування (пунктирна лінія) і кривою ТСД (суцільна лінія) для кристалів $\text{PbI}_2\text{:Zr}$.

Для визначення природи термоактиваційних процесів доцільно проаналізувати дані щодо характеру провідності в досліджуваних кристалах. При температурах, вищих від 290 К, значний вплив має йонна провідність PbI_2 [17, 18]. Згідно з дослідженнями Табса [19], у галогенідах свинцю переважаючим типом дефектів, що зумовлюють йонну провідність, є дефекти за Шоттки, причому рухливими є одночасно вакансії йоду та свинцю. Натомість у роботі [20] вказується, що при температурі, нижчій від 180 К, в неактивованих кристалах PbI_2 переважає n -тип провідності. Водночас у праці [7] зроблено висновок, що пастки, які спостерігаються в ділянці температур 140–220 К в чистих кристалах PbI_2 , мають діркову природу, а провідність кристала в цій температурній ділянці можна віднести до p -типу. У попередній роботі [4] ми показали можливість виникнення електронних пасток у

кристалі $\text{PbI}_2:\text{Zr}$ при температурах, нижчих за 80 К.

Для глибшого розуміння фізичної природи виявлених ефектів доцільно було дослідити фотодеполяризаційні та фотополаризаційні процеси в кристалах $\text{PbI}_2:\text{Zr}$. Ці ефекти, що вивчали в шаруватих кристалах типу CdI_2 , AgBr , у тому числі й у чистих PbI_2 , проявляються в різкій зміні величини термічно стимульованих струмів [10, 21, 22].

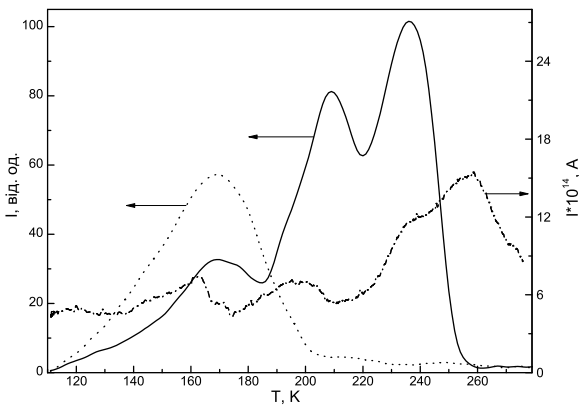


Рис. 6. Вплив інфрачервоної підсвітки на термостимульовані процеси в кристалах $\text{PbI}_2:\text{Zr}$: суцільною кривою показані піки ТВ до дії підсвітки, пунктиром — після дії підсвітки протягом 300 секунд, штрих-пунктиром показано спектр ТСД після дії підсвітки.

Дія інфрачервоної підсвітки (лампа розжарення через світлофільтр “КС-13”, $\lambda > 620 \text{ nm}$) проявляється в тому, що інтенсивність низькотемпературних піків ТВ кристалів $\text{PbI}_2:\text{Zr}$, яким відповідають енергії активації 0.17 і 0.25 eV, зростає, а високотемпературні піки, яким відповідають енергії активації 0.39 і 0.70 eV, практично зникають (рис. 6). Отже, отримані результати свідчать про наявність у системі $\text{PbI}_2:\text{Zr}$ діркових пасток із відповідною енергетич-

ною відстанню від стелі валентної зони. На основі порівняння одержаних результатів із літературними даними [23, 24] можна зробити висновок, що рівням $E_V = +0.25 \text{ eV}$ і $E_V = +0.70 \text{ eV}$ в кристалі $\text{PbI}_2:\text{Zr}$ відповідають дуже близькі за положенням енергетичні рівні в PbI_2 .

У спектрі ТСД після дії інфрачервоної підсвіткі інтенсивності піків у ділянці температур 240 і 260 К зростають, а різкий пік при температурі 230 К — відсутній (рис. 6). Таким чином, спустошення діркових пасток з енергіями 0.39 та 0.70 eV під дією інфрачервоної підсвіткі приводить до зміни електричної конфігурації центрів, відповідальних за пік ТСД з максимумом при температурі 230 К.

IV. ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень термоактиваційних процесів можна зробити висновок, що виявлені піки термічного висвічування в кристалі $\text{PbI}_2:\text{Zr}$, без сумніву, мають діркову природу і не є центрами випромінювальної рекомбінації в ділянці температур 100–300 К. Очевидно, що саме завдяки високій концентрації діркових пасток, кристал $\text{PbI}_2:\text{Zr}$, на відміну від PbI_2 , при опроміненні запасає значну світлоsumу, що проявляється у високотемпературних смугах термовисвічування. Що стосується піків термічного висвічування в ділянці температур 100–135 К, то порівняльний аналіз отриманих експериментальних результатів і літературних даних [7, 24] дає змогу віднести їх до матриці неактивованого кристала PbI_2 . Заповнення діркових пасток у ділянці температур 200–250 К приводить до утворення електрично-активних центрів, яким відповідає складний максимум ТСД при температурі 230 К, що і підтверджує наявність у $\text{PbI}_2:\text{Zr}$ декількох глибоких акцепторних рівнів.

- [1] K. S. Shan, F. Olschner, L. P. Moy, P. Bennett, M. Misra, J. Zhang, M. R. Squillante, J. C. Lund, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A380**, 266 (1996).
- [2] E. Derenzo, M. J. Weber, M. K. Klintonberg, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A486**, 214 (2002).
- [3] Ю. В. Гасьмаев, О. З. Калущ, В. К. Гасьмаев, Новые технологии, **1-2**, 46 (2004).
- [4] В. Б. Капустяник, Р. М. Пастернак, А. З. Калущ, М. Р. Панасюк, В. С. Цыбульський, В. П. Рудык, Р. Я. Серкиз, Журн. прикл. спектроскоп. **74**, 252 (2007).
- [5] И. В. Блонский, И. С. Горбань, В. А. Губанов, Я. А. Лютер, Л. В. Поперенко, М. И. Страшникова, Физ. тверд. тела, **15**, 3664 (1973).
- [6] С. С. Новосад, И. С. Новосад, И. М. Матвишин, Неорг. матер. **38**, 1253 (2002).
- [7] J. P. Ponpon, R. Stuck, M. Amann, Appl. Phys. A **71**, 137 (2000).
- [8] В. В. Аверкиев *и др.*, Укр. физ. журн. **25**, 1392 (1980).
- [9] А. С. Волошиновский, П. А. Родный, А. Х. Кхундро, Опт. спектроскоп. **76**, 428 (1994).
- [10] И. С. Новосад, С. С. Новосад, О. М. Бордун, И. П. Пашук, Неорг. матер. **42**, 268 (2006).
- [11] И. М. Кравчук, С. С. Новосад, И. С. Новосад, Журн. тех. физ. **71**, вып 2, 133 (2001).
- [12] И. С. Горбань, В. М. Косарев, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **27**, 675 (1963).
- [13] З. П. Чорний, М. Р. Панасюк, А. С. Крочук, Г. А. Щур, Х. К. Максимович, Изв. вузов, физика, вып. 9, 80 (1982).
- [14] З. П. Чорний, М. Р. Панасюк, А. С. Крочук, Х. К. Максимович, Г. А. Щур, Укр. физ. журн. **27**, 1219 (1980).
- [15] R. Chen, J. Appl. Phys. E **40**, 570 (1969).
- [16] R. Chen, Chem. Phys. Lett. **11**, 371 (1971).
- [17] R. Minder, G. Ottaviani, C. Canali, J. Phys. Chem.

- Solids **37**, 417 (1976).
- [18] В. С. Блашків, Г. М. Григорович, В. П. Німецький, Укр. физ. журн. **37**, 229 (1992).
 [19] M. R. Tubbs, Phys. Status Solidi. B №67, 11 (1975).
 [20] H. Takeshi, N. Shunji, A. Nobuvoso, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 1003 (1981).
 [21] І. С. Новосад, О. М. Бордун, Фіз. хім. тверд. тіла **6**, 224 (2005).
 [22] A. Daunois, J. L. Deiss, S. Nikitine, Phys. Status Solidi. B **68**, 651 (1975).
 [23] Р. М. Пастернак, Наук. вісн. ВДУ, № 4, 225 (2006).
 [24] В. С. Блашків, Г. М. Григорович, А. С. Крочук, В. П. Німецький, А. В. Франив, Укр. физ. журн. **32**, № 6, 229 (1987).

THERMOACTIVATION PROCESSES IN PbI₂:Zr AND PbI₂ CRYSTALS

M. Panasyuk¹, V. Kapustianyk¹, V. Tsybul'skyi¹, Yu. Dubov¹, R. Pasternak²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,*

Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies,

50 Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine

e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk

²*State Technical University of Lutsk,*

75 Lvivska St., Lutsk, UA-43018, Ukraine

The X-ray luminescence, thermal emission and thermally stimulated depolarisation spectra as well as the influence of IR-illumination on the thermal emission and thermally stimulated depolarisation spectra of the PbI₂ and PbI₂:Zr crystals have been studied. There were found the hole traps in the PbI₂:Zr crystals that are absent in PbI₂. For the observed traps the activation energy has been calculated. The mechanisms describing the traps' nature and that of thermally stimulated depolarisation currents have been proposed on the basis of the obtained experimental results and literature analysis.