

## ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ДЕНДРИТОВ СВИНЦА В $\text{PbF}_2$ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

*В.А.Чеснаков, В.В.Кведер*

*Институт физики твердого тела РАН  
142432 Черноголовка, Московской обл., Россия*

Поступила в редакцию 1 июля 1993 г.

Обнаружен кристаллографически ориентированный рост длинных игольчатых дендритов Pb в образце ионного проводника  $\text{PbF}_2$  при пропускании через него постоянного электрического тока. Рост происходит вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ .

$\text{PbF}_2$  является оптически прозрачным материалом (электронная запрещенная зона около 6эВ) с высокой проводимостью по ионам фтора (при  $T \sim 400^\circ\text{C}$  переходит в суперионное состояние [1]). Существуют две его кристаллические модификации: высокотемпературная – кубическая (флюорит, устойчива при  $T > 330^\circ\text{C}$ ) и низкотемпературная – орторомбическая (устойчива при  $T < 330^\circ\text{C}$ ). При традиционном выращивании из расплава ( $T \sim 800^\circ\text{C}$ ) образуется кубическая фаза. Однако при дальнейшем охлаждении (при атмосферном давлении) из-за кинетических причин перехода в орторомбическую модификацию не происходит, и метастабильная кубическая модификация сохраняется и при комнатной температуре. Пропускание постоянного электрического тока приводит к разложению  $\text{PbF}_2$  с выделением свинца на катоде.

В работе использовались образцы как нелегированного, так и легированного Tь (0,1 ат.%)  $\text{PbF}_2$  в кубической модификации. Ионная проводимость нелегированного  $\text{PbF}_2$  при комнатной температуре  $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-8} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , тогда как легированные образцы имеют  $\sigma = 8 \cdot 10^{-7} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ . Кристаллографически ориентированные образцы вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов  $3 \times 4 \times 6 \text{ мм}^3$ , оптически полировались и промывались спиртом. В качестве материала электродов использовались серебряная паста, графит и золото. Для перечисленных электродов никакой зависимости от материала электродов замечено не было. Катод имел площадь  $0,1 \times 0,1 \text{ мм}^2$  и располагался в середине верхней грани, а анод занимал всю противоположную катоду грань образца ( $4 \times 6 \text{ мм}^2$ ).

Было обнаружено, что при пропускании тока в легированных образцах при комнатной температуре наблюдается кристаллографически ориентированный рост квазилинейных дендритов Pb в объеме образца. На рис.1 показан один из таких дендритов. Дендриты имеют линейную структуру и три направления роста. Эти направления воспроизводились на всех исследованных образцах и соответствуют трем эквивалентным направлениям типа  $\langle 100 \rangle$ . Мелкие "веточки" также ориентированы вдоль этих направлений. В некоторых образцах наиболее "тонкие" дендриты имели характерный поперечный радиус около 1 мкм (оценка по величине протекшего заряда –  $Q \sim 10^{-4} \text{ К}$  и длине основного "ствола" – около 6 мм, рост происходил при напряжении 300 В за время 3с, учет длины мелких "веточек" вокруг основного "ствола" дендрита может значительно уменьшить эту величину). Образцы с дендритами сильно поглощают СВЧ мощность при помещении их в резонатор (измерения проводились на частоте 9300 МГц). При  $T < 120 \text{ К}$  поглощение быстро падает

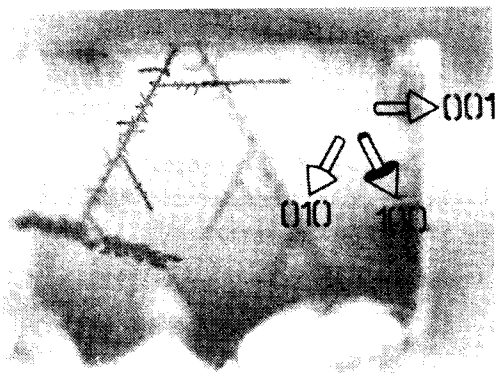


Рис.1. Свинцовый дендрит в легированном образце. Одна из ветвей дендрита, росшая от катода вниз (справа налево), встретила на своем пути плоскую границу между двумя монокристаллическими блоками (левый нижний угол). Дальнейший рост ветви происходил в этой плоскости, изотропно (аналогично поверхностным дендритам в нелегированных образцах). В неблочных монокристаллах такого "изотропного" роста не наблюдалось. Точечный катод располагается в середине верхней грани. Плоскость фотографии параллельна плоскости 111 образца

(примерно как  $T^3$ ) и при  $T < 50$  К становится трудноизмеримым. Оценки линейного сопротивления полученных "микропроводов", вычисленные по СВЧ поглощению, дают около 60 Ом/см при 300 К, что соответствует удельной проводимости порядка  $10^5$  (Ом·см) $^{-1}$ . Это близко к проводимости чистого свинца. Быстрый рост проводимости (уменьшение СВЧ потерь) с падением  $T$  свидетельствует о высоком качестве кристаллитов Рь.

На нелегированных образцах, в отличие от легированных, рост дендритов при  $T = 300$  К в объеме не наблюдался, а вместо этого наблюдался изотропный рост дендритов Рь на поверхности образца от прижимного точечного катода. Характерный вид такого дендрита на поверхности  $[11\bar{2}]$  показан на вставке рис.2. Форма этих дендритов резко отличается от объемных и характерна для изотропного двумерного фрактального роста. Она аналогична формам металлических "листочков", полученным в [2] при двумерном росте Zn на поверхности раствора и имеет вид, характерный для двумерного фрактального роста. Для определения фрактальной размерности, изображение дендрита (см. вставку на рис.2) при помощи сканера вводилось в компьютер с разрешением  $430 \times 430$  точек и вычислялась площадь  $S$ , занятая дендритом внутри квадрата со стороной  $R$ , в зависимости от  $R$ . Согласно [3], зависимость  $S(R)$  должна иметь вид

$$S \sim R^D,$$

где  $D$  – фрактальная размерность дендрита. На рис.2 приведена полученная нами зависимость  $\ln S$  от  $\ln R$ . Полученное нами значение  $D = 1,66 \pm 0,05$  находится в хорошем соответствии с моделью Виттена–Сандера [4]. В дальнейшем мы планируем более детальное исследование процессов роста поверхностных дендритов (температурные зависимости, зависимости от приложенного напряжения, протекшего заряда и т.д.).

Одной из причин столь разного характера роста дендритов в легированных и нелегированных образцах могла бы являться сильная разница в их удель-

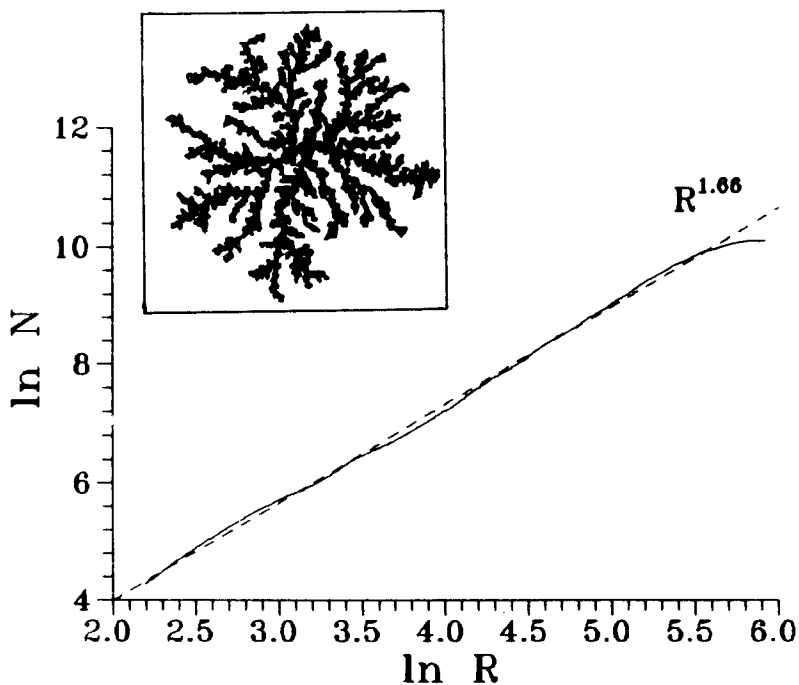


Рис.2. Определение фрактальной размерности поверхностного дендрита (показан на вставке), выросшего на нелегированном образце при  $T = 300$  К. Сплошная кривая – количество пикселей компьютерного изображения, занятых дендритом, в зависимости от размера рассматриваемой области. Пунктирная прямая – теоретическая

ном сопротивлении. Поэтому мы провели дополнительные эксперименты на нелегированных образцах при температуре  $120^\circ \text{C}$ , когда проводимость этих образцов равна проводимости легированных образцов при комнатной температуре. Оказалось, что при этом по-прежнему наблюдается преимущественный рост дендритов на поверхности, однако при достаточно продолжительном пропуске тока появляются и дендриты растущие внутрь образца. Направления роста дендритов в объеме при этом также соответствуют  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На наш взгляд, требуют интерпретации следующие экспериментальные факты: принципиально разный характер роста дендритов в нелегированных и легированных образцах и кристаллографическая ориентированность объемных дендритов.

На рис.3 изображена решетка  $\text{PbF}_2$ . Если удалить из нее ионы фтора, мы получим решетку металлического свинца, с той разницей, что размер элементарной ячейки свинца  $4,95 \text{ \AA}$ , тогда как у  $\text{PbF}_2$  он  $5,92 \text{ \AA}$ . Таким образом, для образования кристаллов  $\text{Pb}$  не требуется диффузии атомов свинца, а достаточно диффузии вакансий фтора и их нейтрализации на поверхности растущего дендрита за счет транспорта электронов от катода вдоль растущего металлического дендрита. Мы полагаем, что процесс роста дендритов  $\text{Pb}$  заключается в следующем: протекание постоянного тока обусловлено одновременным движением вакансий ( $V^+$ ) и межузлий ( $I^-$ ) фтора (в силу требований локальной

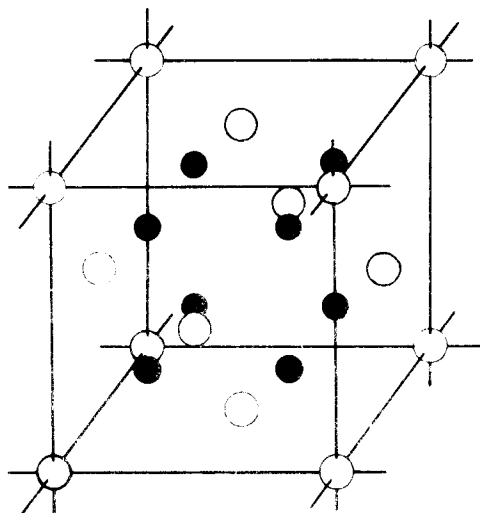


Рис.3. Решетка  $\text{PbF}_2$ . Свинец (белые кружки) занимает узлы ЦК решетки. Если нарисованный куб разрезать на восемь частей тремя плоскостями, параллельными граням куба и проходящими через середины его ребер, то легко найти положение ионов фтора (черные кружки): 8 ионов находятся в центрах 8 получившихся кубов.

электронейтральности). Образование металлического свинца происходит путем "конденсации" нейтральных вакансий фтора. Поскольку электронная проводимость  $\text{PbF}_2$  пренебрежимо мала, процесс выпадения Pb может происходить лишь на поверхности растущего дендрита, где происходит захват электронов на  $V^+$ , причем скорость выпадения должна быть максимальной на конце дендрита, где напряженность электрического поля достигает максимальных значений.

Разумно предположить, что энергия  $V^+$  на поверхности нелегированного образца ниже, чем в объеме. Из этого следует, что в таком образце при достаточно низких температурах доминирует рождение пар  $V^+ + I^-$  на поверхности. Это объясняет поверхностный рост дендритов в нелегированных образцах. При этом  $I^-$  движутся к аноду через объем, тогда как  $V^+$  движутся к катоду по поверхности, вызывая поверхностный рост дендритов. При повышении температуры возникают пары  $V^+ + I^-$  и в объеме образца, что приводит к наблюдающемуся прорастанию дендритов вглубь образца при высокой температуре.

В легированном Tь образце дело обстоит иначе. Очевидно, вблизи иона Tь резко снижена энергия образования носителей заряда. При этом в образце доминирует проводимость за счет пар  $V^+ + I^-$ , генерируемых в объеме, и поток  $V^+$  к катоду идет, в основном, из объема, что и вызывает прорастание дендритов вглубь образца при почти полном отсутствии поверхностного роста.

Сложнее объяснить кристаллографическую ориентированность роста объемных дендритов в легированных образцах. Действительно, электрические свойства кубического кристалла изотропны и было бы естественным ожидать роста дендритов вдоль кратчайшего расстояния между катодом и анодом. В принципе, причина отбора направлений может быть обусловлена большой разницей в удельных объемах Pb и  $\text{PbF}_2$ , приводящей к возникновению огромных упругих напряжений. Минимизация этой упругой энергии может быть одной из причин, определяющих направление роста (можно провести аналогию с образованием god-like дефектов в кремнии [5], где межузлия Si, генерируемые при отжиге CZ-Si, также образуют длинные линейные дефекты, направленные

вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Эти дефекты соответствуют тонким игольчатым включениям более плотной гексагональной модификации кремния [5]. Предположение о существенном влиянии упругой энергии на рост дендритов коррелирует с фактом изотропного роста дендритов на поверхности (рис.2) и на границах блоков (см. рис.1). Естественно, что поверхность образца и границы блоков являются местом наиболее легкой релаксации упругой энергии.

К сожалению, "фактор анизотропии"  $d = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$  упругих констант  $\text{PbF}_2$  невелик и поэтому для выяснения того, является ли упругая энергия действительно основным фактором, определяющим форму и направление роста объемных дендритов, или необходимо привлечение других механизмов, требуется точный расчет упругой энергии, который нам пока не удалось провести (некоторым свидетельством "в пользу" упругой энергии может служить тот факт, что энергия "упругого" притяжения между двумя точечными дефектами в кубической решетке максимальна именно вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  [6]).

Одним из интересных практических применений обнаруженного явления может быть создание длинных металлических "проводок" субмикронного диаметра ("квантовых проводов"). Они могли бы быть использованы как новый класс квазиодномерных систем и составить конкуренцию аналогичным объектам, изготавливаемым сейчас методами электронной нанолитографии. Естественно, что для этого требуются дополнительные исследования с целью определения оптимальных режимов для получения "проводок" минимального диаметра.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Б.П.Соболеву и сотрудникам его лаборатории (ИК РАН) за предоставленные образцы легированного  $\text{PbF}_2$ , а также Н.В.Классену, инициировавшему исследования этих соединений, и И.С.Смирновой за полезную дискуссию.

- 
1. G.A.Samara, J. Phys. Chem. Solids **40**, 509 (1979).
  2. M.Matsushita, M.Sano, Y.Hayakawa et al., Phys. Rev. Lett. **53**(3), 286 (1984).
  3. Б.М.Смирнов, Физика фрактальных кластеров, М.: Наука, 1991, стр.136.
  4. T.A.Witten and L.M.Sander, Phys. Rev. B **27**, 5686 (1983).
  5. H.Bender and J.Vanhellemont, Phys. Stat. Sol. (a) **107**, 455 (1988).
  6. Дж.Эшелби, Континуальная теория дислокаций, М.: ИИЛ, 1963, стр.248.