

АНАЛІЗ ПОЛІТИПНИХ МОДИФІКАЦІЙ МОНОКРИСТАЛІВ PbI₂

Фурс Т.В., Шемет В.Я.

Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна

t.furs@ukr.net

Монокристали дийодиду свинцю PbI₂ належать до особливого виду кристалічних структур, що побудовані специфічними структурними елементами (шаровими пакетами), кожен з яких складається з трьох моношарів. У такій сполучці шар катіонів свинцю розміщений між двома шарами аніонів йоду, в результаті чого утворюються потрійні шари (шарові пакети). Себто, кристалічна структура PbI₂ складається з ідентичних шарових пакетів (I–Pb–I), накладених один на одний у напрямку, перпендикулярному гексагональній осі *c* [1]. Іони свинцю розміщені в октаедричних порожнинах між кожною парою аніонних шарів йоду. В кристалах PbI₂ віддаль Pb – I і I – I за величиною дуже близька сумі іонних радіусів, що обумовлює міцний іонний зв'язок в межах шарів I – Pb – I, а між шарами діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса [1]. Така унікальність структури виразно проявляє анізотропію їх властивостей.

Оскільки стикування шарів один з одним в шаруватих кристалах може бути різним, то для них властиво утворення політипів. Зокрема, кристали дийодиду свинцю мають здатність кристалізуватися такими способами, у результаті чого два параметри елементарної комірки однакові, а треті різні. Різниця упаковок таких кристалів проявляється тільки в другій координаційній сфері. Саме періодичне чергування укладених певним чином шарових пакетів у напрямку осі *c* призводить до утворення політипів PbI₂.

Відомо, що залежно від способу та методики одержання формуються певні типи об'єднань окремих шарів (поворот відносно головної осі кристалу або зсув шару відносно один одного). У такий спосіб з'являються різні політипні модифікації кристала. Загалом виявлено близько 30 політипів PbI₂. Досить часто сполука дийодиду свинцю кристалізується у модифікаціях 2Н і 4Н політипів. Модифікації політипів PbI₂ залежно від способу одержання приведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Політипні модифікації кристалів PbI₂, одержаних різними способами

Спосіб одержання PbI ₂	Політип кристалу
Кристалізація у розчині	6R
Кристалізація з парової фази	2Н, 12R
Сублімація з газової фази	6R
Кристалізація з розплаву	2Н, 4Н

Найбільш поширеним політипом PbI₂ є 2Н-модифікація, що належить до просторової групи D_{3d}^3 і містить один шаровий пакет (3 атоми) в елементарній комірниці. Параметри ґратки 2Н-політипу: $a=4,557\text{Å}$, $c=6,979\text{Å}$. Структура цього політипу подається у вигляді $A\gamma B A\gamma B \dots$ [2], де *A* і *B* – іони йоду, γ – свинець. Політип 4Н

дийодиду свинцю складається з двох шарових пакетів (6 атомів) в елементарній комірці і належить до просторової групи C_{6v}^4 .

Зауважимо, що модифікації політипів PbI_2 залежать не тільки від способу одержання, а й від якості вихідних компонентів, наявності домішок і умов кристалізації. Зокрема, «кристалізацією з розчинів і сублимацією з газової фази одержують 6R-модифікацію PbI_2 , а з парової фази можна отримати 2H і 4H політипи. Встановлено, що з сировини високого ступеня чистоти отримується 2H-модифікація PbI_2 з парової фази і розплаву. Якщо ж вихідні матеріали технічної чистоти (з певним вмістом забруднюючих домішок), то кристали PbI_2 мають здатність до утворення 4H політипу [2]. При низькотемпературному рості монокристалів PbI_2 з водних розчинів формується структура політипу 6R [2], що найімовірніше проявляється через присутність забруднюючих домішок.

Кристалам PbI_2 властиві також міжполітипні переходи, пов'язані зі зміною температури (при нагріванні і термічній обробці). Так, 2H-модифікація PbI_2 є стійкою при кімнатній температурі, а при нагріванні до високих температур вона переходить у 12R-політип [3]. При зміні температури в протилежному напрямку, політип переходить у попередню модифікацію. Згідно літературних джерел відомо, що трансформація політипів PbI_2 може відбуватися і при кімнатній температурі у випадку присутності певної концентрації домішок. Так, у роботі [4], рентгенографічними методами проведено дослідження впливу домішок на політипізм кристалів PbI_2 . Дослідження виявили 12R-модифікацію структури вирощених кристалів з вихідних матеріалів технічної чистоти, а в деяких випадках – 12R+4H. При зберіганні цих кристалів при кімнатній температурі протягом 9...12 місяців у забруднених кристалах (піддавались додатковій очистці зонною плавкою з використанням 5...8 проходів зони очистки) і чистих (20 проходів зони очистки) структура не змінилась. А в зразках, очищених у процесі 12...15-кратної очистки, структура кристалів здійснила перехід з 12R-політипу у 4H-політип [4]. Міжполітипні переходи пояснюються стимульованому домішками зародженню і росту дефектів пакування [4-6].

Вивчення унікальності структури монокристалів PbI_2 залежно від способу, методики і умов одержання, якості вихідної сировини і чинників зовнішніх впливів формує цілісне уявлення про їх фізичні властивості та сфери практичного застосування.

Література

1. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те., 1982. – 148 с.
2. Фурс Т.В. Кристалічна структура і дефектність дийодиду свинцю у зв'язку зі способом одержання / Т.В. Фурс // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за галузями знань “Технічні науки”). – Луцьк: ЛНТУ. – 2015. – Вип. 50. – С. 232-237.
3. Chaudhary S.K. Impurity induced structural phase transformations in melt grown single crystals of lead iodide / S.K. Chaudhary, H. Kaur // Cryst. Res. Technol. - 2011. - V. 46, № 12. - P. 1235-1240.
4. Chaudhary S.K. Phase transition in melt-grown PbI_2 -crystals / S.K. Chaudhary, G.C. Trigunayat // Phase Transit. B. – 1989. – V. 16-17, № 8. – P. 425-430.
5. Palosz B. The structure of PbI_2 polytypes 2H and 4H transition / B. Palosz, W. Steurer, H. Schulz // J. Phys. Condens. Matter. – 1990. – V. 2, № 24. – P. 5285-5295.
6. Minagawa T. Common polytypes of PbI_2 at low and high temperatures and the 2H-12R transformation / Minagawa T. // Acta Crystallogr. – 1975. – V. 31, № 6. – P. 374-379.