

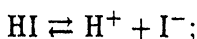
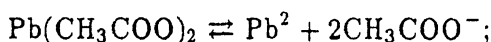
05;06;12

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОЙОДИДА СВИНЦА

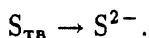
© В.И.Пополитов

В последние годы у многих исследователей возник интерес к получению и исследованию соединений, относящихся к группе халькогенидов различных элементов [1]. Это вызвано тем, что многие соединения этой группы обладают фотополупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами и находят широкое применение в технике. В связи с этим целью настоящей работы является исследование гидротермальной кристаллизации сульфойодида свинца ( $Pb_5S_2I_6$ ) в системе  $Pb(CH_3COO)_2$ -S-HI- $H_2O$  при различных физико-химических параметрах, а также изучение некоторых свойств полученных монокристаллов. Процесс кристаллизации монокристаллов  $Pb_5S_2I_6$  проводили по методике [2] при 460 К и температурном градиенте 0.2–0.9 К/см. Предварительные эксперименты, проведенные в вышеуказанной системе, показали, что оптимальный выход монокристаллов  $Pb_5S_2I_6$  реализуется при мольном соотношении  $Pb(CH_3COO)_2$  и S, равном 2:1, концентрации водного раствора HI 30–40 мас.% и отношении жидкой фазы к твердой 3:1. Во всем указанном интервале концентраций HI и различных мольных соотношениях компонентов происходит кристаллизация монокристаллов  $Pb_5S_2I_6$ . Физико-химический процесс, который соответствует образованию монокристаллов  $Pb_5S_2I_6$ , может быть выражен через следующие стадии:

1) растворение и диссоциация уксусно-кислого свинца в йодистоводородной кислоте по схеме



2) растворение серы в водном растворе HI



В зоне пересыщения раствора, создаваемого температурным градиентом, в результате нарушения химического равновесия будет происходить реакция между ионами  $Pb^{2+}$ ,  $I^-$ ,

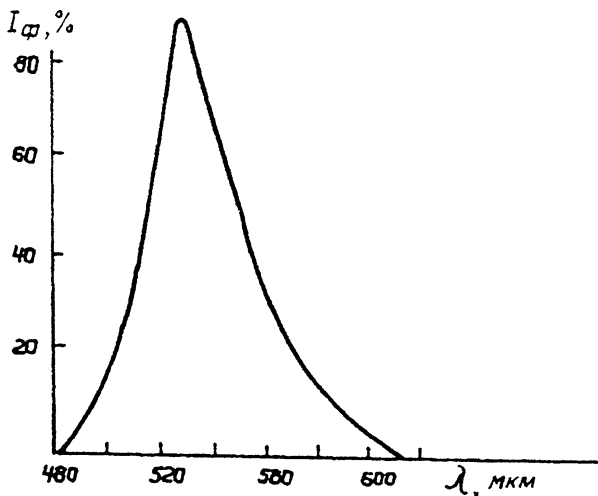


Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ .

$\text{S}^{2-}$  с кристаллизацией монокристаллов сульфидида свинца. Было установлено, что изменение температурного градиента (0.2–0.9 К/см) не влияет на процесс однофазового выхода монокристаллов  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ , однако изменяет их скорость роста, т. е. размеры.

Монокристаллы сульфидида свинца представляют собой иголки светло-рубинового цвета длиной от 5 до 15 мм, толщиной от 0.1 до 0.3 мм. Кристаллы  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$  образованы простыми формами (110), (100), (010), (101) и принадлежат, как установлено рентгенографическими исследованиями, к моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = 14.33 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.434 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.53 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.0^\circ$ . Проведенный дифференциально-термический анализ монокристаллов  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$  показал, что при температуре  $290 \pm 5^\circ\text{C}$  наблюдается фазовый переход. На полученных монокристаллах  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$  на приборе Е 8-2 перпендикулярно оси  $C$  была исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась из измерений емкости в слабом электрическом поле ( $E \leq 1 \text{ В/см}$ ) на частоте  $f = 1 \text{ кГц}$ . Емкость монокристаллов при комнатной температуре не превышала 6–12 мФ. Было установлено, что температурная зависимость характеризуется острым максимумом при  $294^\circ\text{C}$ . Таким образом, на основании сопоставления данных дифференциально-термического анализа и измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости можно заключить,

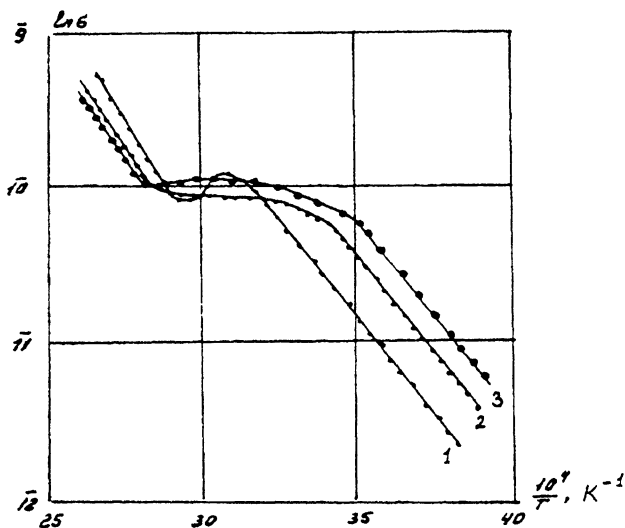


Рис. 2. Проводимость образцов (1-3) монокристаллов  $Pb_5S_2I_6$  из различных опытов.

что монокристаллы  $Pb_5S_2I_6$  имеют фазовый переход, природа которого требует дальнейшего изучения. Необходимо отметить, что угловые наклоны прямых  $I/\varepsilon(T)$  при  $T > 294^\circ C$  примерно равны друг другу. Такое соотношение может наблюдаться у сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. На монокристаллах сульфидида свинца изучена фотопроводимость и электропроводность. Для исследования спектрального распределения фотопроводимости использовали монохроматор УС-2. К образцам, покрытым электродами из аквадага и  $In-Ga$ -пасты, прикладывали напряжение 5-10 В. Фототок измеряли электрометрическим усилителем У 5-6 и приводили к единице падающей энергии. Сульфидида свинца является новым фотополупроводником. Отношение фототока к темновому току при  $t = 20^\circ C$  колебалось от 3 до 15. На рис. 1 представлено спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов  $Pb_5S_2I_6$ . Как видно из рисунка, максимум фототока при  $t = 25^\circ C$  приходится на область  $\lambda = 610$  нм. Красная граница фотопроводимости при этой температуре соответствует  $\lambda = 650$  нм. Энергетическая ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ), рассчитанная по красной границе фотопроводимости, составляет 1.8 эВ. Результаты исследования проводимости  $\sigma$  монокристаллов сульфидида свинца представлены на рис. 2. Проводимость всех изученных в данном температурном интервале образцов имеет полупроводнико-

вый характер. При величине измерительного поля 20 В/см  $\sigma$  не превышает  $10^{-10}$  Ом $^{-1}$  · см $^{-1}$ . Следовательно, разработанный гидротермальный метод кристаллизации монокристаллов сульфидида свинца с высоким выходом и наличие исследованных свойств у Pb<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>I<sub>6</sub> представляет научный и практический интерес для расширения поискового ассортимента подобных соединений и применения их в фотополупроводниковой технике.

*Выводы.* Осуществлена и проанализирована гидротермальная кристаллизация сульфидида свинца в системе Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-S-HI-H<sub>2</sub>O, исследованы его диэлектрические, фотополупроводниковые свойства и показана перспективность применения и поиска таких соединений.

### Список литературы

- [1] Пополитов В.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1651.
- [2] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. // Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. С. 42.

Институт  
кристаллографии  
РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
17 января 1996 г.