

亚稳碘化汞(β -HgI₂^M)晶体生长与相变

许 岗^{*1} 李俊英¹ 谷 智² 南瑞华¹ 冯亚西¹

(¹ 西安工业大学材料与化工学院, 西安 710021)

(² 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用溶液法, 以 α -HgI₂ 为原料, 在 DMSO 和 H₂O 混合溶剂中生长了 β -HgI₂^M 晶体。通过 XRD 检测了晶体的结构特征, 利用偏光显微镜研究了晶体生长的动态过程及 β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂ 的相变过程。研究表明, 生长的晶体为 β -HgI₂^M, 空间结构为 *Cmc*2₁; 晶体生长界面夹角为 65.02°, 与 β -HgI₂^M 单胞中 (110) 和 ($\bar{1}\bar{1}0$) 夹角 (65.16°) 吻合; β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂ 相变为结构重构的一级相变。

关键词: 碘化汞; 亚稳态晶体; 晶体生长; 晶体结构; 相变

中图分类号: O614.24+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)07-1135-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.158

Growth and Phase Transformation of Metastable β -HgI₂^M

XU Gang^{*1} LI Jun-Ying¹ GU Zhi² NAN Rui-Hua¹ FENG Ya-Xi¹

(¹ School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(² State Key Laboratory of Solidification Processing, North western Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Growth of β -HgI₂^M was successfully carried out in DMSO/H₂O mix-solution at room temperature. XRD analysis was used to characterize the structure of the as-grown crystal. Successive crystal growth of β -HgI₂^M and phase transformation, β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂, was recorded by micropolariscope. The results show that β -HgI₂^M belongs to *Cmc*2₁ space group, and the included angle of (110) and ($\bar{1}\bar{1}0$) during growth course of β -HgI₂^M is 65.02°, which is coincidence with 65.16° in unit cell of β -HgI₂^M. Moreover, its crystallizing morphology is controlled by crystal structure of β -HgI₂^M. Phase transformation of β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂ is the first-order transition of structure reconstruction.

Keywords: mercuric iodide; metastable crystal; crystal growth; crystal structure; phase transformation

0 引 言

碘化汞(HgI₂)是一种重要的直接带隙 II~VII 族化合物半导体。无论溶液法还是气相法生长, 碘化汞都会经历亚稳黄色 β -HgI₂^M (M: 亚稳态)、亚稳橘色、红色 α -HgI₂ 和黄色 β -HgI₂^{HT} (HT: 高温) 4 种晶形。 α -HgI₂ 是室温稳定相, 属四方结构, 空间群 *P*4₂/*nmc*,

在核辐射探测, 医学成像, 土壤环境检测等领域有着广泛的研究和应用^[1-4]; 橘色相有 *I*4₁/*amd*, *P*4₂/*nmc* 和 *I*4₁/*acd* 三种复杂结构, 均由 Hg₄I₁₀ 超晶格构成^[5-7]。橘色结构通常出现在溶液法生长 α -HgI₂ 的过程中, 而且很不稳定, 容易发生向 α -HgI₂ 的相变。 β -HgI₂ 晶体空间群为 *Cmc*2₁, 有两种结构^[8]; 低温存在的 β -HgI₂^M 为正交晶系, 是碘化汞晶体形成过程中

收稿日期: 2016-03-07。收修改稿日期: 2016-05-18。

国家自然科学基金(No.51502234, 11404251)、陕西省教育厅科研计划项目(No.15JS040)和西安工业大学省级重点实验室开放基金(No.ZSKJ201414)资助。

*通信联系人。E-mail: xxrshuangshan@126.com

最先出现的相;在 127℃以上存在的 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 是由室温稳定存在的 $\alpha\text{-HgI}_2$ 固态相变而来,也是一种重要的光电晶体。两种结构的差异性在于 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 中碘化汞分子为线性,而 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 分子扭曲, I-Hg-I 夹角为 178.3°。

多晶 $\alpha\text{-HgI}_2$ 薄膜在医学成像领域有着深入的发展和应用^[9-13]。在结构研究中,Fornaro 等^[14]发现相对于致密堆积的结构,择优生长的 $\alpha\text{-HgI}_2$ 多晶薄膜可达到 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。这不仅大大降低成像探测器漏电流,而且和像素匹配的多晶颗粒可以获得更好的空间分辨率。因此获得高择优取向的多晶薄膜已成为核辐射探测和医学成像器件的研究热点。高择优取向多晶 $\alpha\text{-HgI}_2$ 薄膜可采用精密温控技术^[15-16]或者辅助定向生长技术^[17-19]来实现。而借助溶液法生长 $\alpha\text{-HgI}_2$ 籽晶层后再进行气相外延薄膜生长是一种有效的方法^[20-22]。近年来高纯溶剂(光谱级)的商品普及,采用溶液法生长成像用多晶薄膜的高纯外延衬底层成为可能。近期 Fornaro 等通过悬浮溶液法研究了纳米 HgI_2 的形核与生长过程^[23-24],指出匹配于像素的纳米 $\alpha\text{-HgI}_2$ 籽晶层将是多晶薄膜的定向生长控制乃至探测器性能优化的关键技术。显然,溶液法可以大大降低该材料的制备成本,因而具有诱人的发展前景。

$\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 的形成与制备方法和原料种类没有关系^[25],而且溶液法生长 $\alpha\text{-HgI}_2$ 晶体均会经历 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}} \rightarrow$ 橘色 $\text{HgI}_2 \rightarrow \alpha\text{-HgI}_2$ 等一系列固态相变。此种相变会直接影响外延籽晶层的择优生长效果。因此研究 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体生长和结构对解释纳米碘化汞的生长机理,并反过来指导晶体生长具有重要意义。Hostettler 等^[5-6]对 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 的结构研究表明, $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体不稳定,常温下难以保存,这导致其生长和相变动力学方面的研究较为困难,至今鲜有报道。

为研究溶液体系中碘化汞的生长机理,解释晶体生长动力学,本文利用 $\alpha\text{-HgI}_2$ 为原料,以二甲基亚砷(DMSO)和 H_2O 为混合溶剂,在室温下生长了 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体;研究了晶体结构特征和生长动态过程以及晶体外形和结构的基本关系,并初步讨论了 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}} \rightarrow \alpha\text{-HgI}_2$ 的固态相变动力学特征,为后续研究及纳米 $\alpha\text{-HgI}_2$ 籽晶层的生长及其机理提供了直接的实验证据。

1 实验部分

实验用原料为分析纯 $\alpha\text{-HgI}_2$,采用溶剂挥发法

生长 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体。将 0.02 g $\alpha\text{-HgI}_2$ 加入到 DMSO/ H_2O (1:2.5, V/V)中配制成 20 mL 的溶液。磁力搅拌 10 min 后,在溶液中加入数个导电玻璃(ITO)并于 25℃下静置 25 h。之后用移液管将溶液移出,在氮气气氛下对 ITO 进行适度干燥处理,并及时放在偏光显微镜下观测。由于存在环境的变化,溶剂快速挥发促使晶体析出,一般在室温下 10~15 min 内即可观测到晶体的生长/相变。

利用 LEICA-DM2500P 偏光显微镜观测晶体形貌,并连拍晶体生长过程;利用岛津 XRD-6000 测试晶体结构,其工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\ 056\ \text{nm})$;扫描步长为 0.02° ,角度范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体形貌与结构

生长的产物如图 1 所示。可以看出,多数晶体呈现无色的菱形外形,这是典型的 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 宏观形貌。图中也出现了红色 $\alpha\text{-HgI}_2$ 晶体。对生长结果进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。根据标准衍射卡 PDF73-0456,证实产物属 $\text{Cmc}2_1$ 空间结构的 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 。同时也发现了 $\alpha\text{-HgI}_2$ 晶体的(001)衍射峰,这与图 1 中结果一致。结果表明,该方法成功生长了 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体,而且部分晶体发生了 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ (无色晶体) $\rightarrow \alpha\text{-HgI}_2$ (红色晶体)的相变。

通过连拍技术记录了 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体生长的过程,其图片拍摄时间间隔为 3 s,拍摄总时间为 75 s。其顺序间隔 9 s 的结果列举在图 3 中。可以看出,晶体的生长是尖角(锐角)的 2 个夹角面分别向上方和左方均匀延伸,生长过程表现为界面二维推移,速率约为 $3.1\ \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,推移的 2 个界面夹角始终保持为 $(65.0 \pm 0.35)^\circ$ 。由于晶体处于溶液环境中,溶解

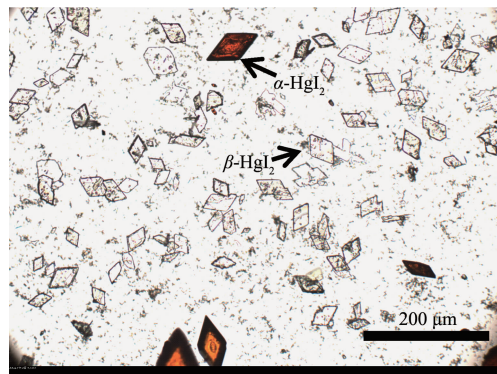
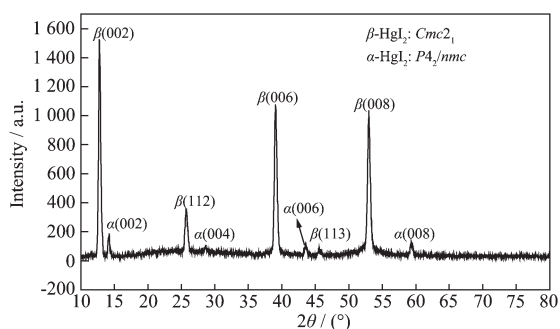


图 1 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体宏观形貌

Fig.1 Photo of $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ crystal morphology

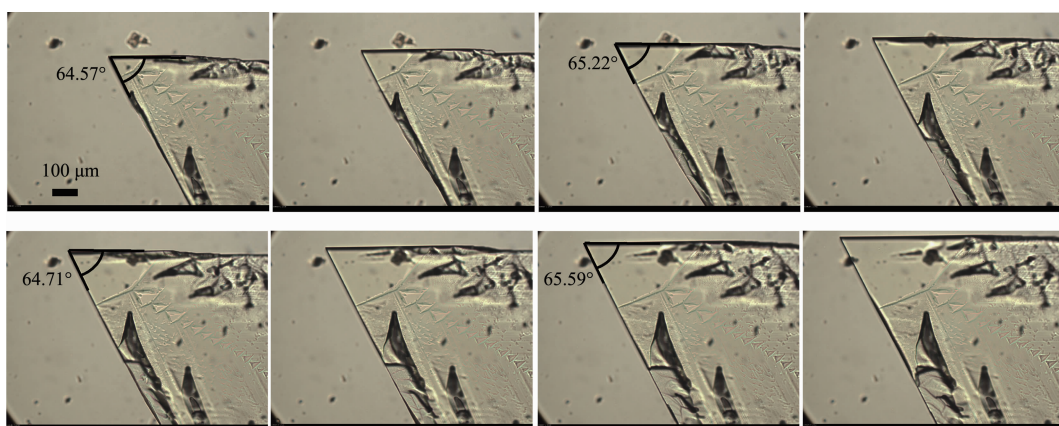
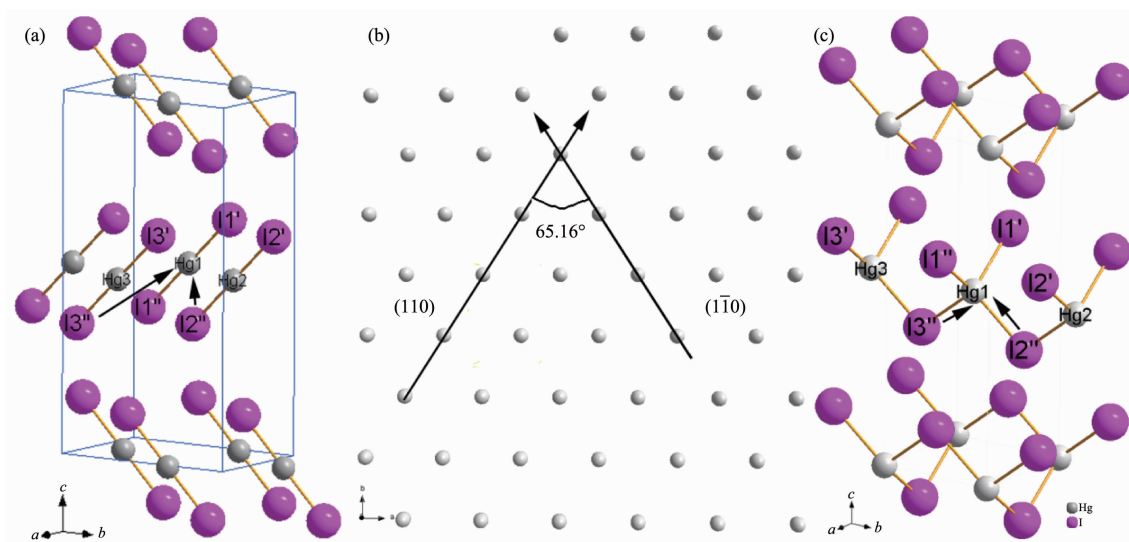
图 2 β -HgI₂^M 晶体 XRD 图Fig.2 XRD patterns of β -HgI₂^M

了碘化汞的 DMSO 不断的向晶体提供溶质,形成晶体的连续生长。当溶质析出和溶解达到平衡,晶体生长过程结束。

通过 Diamond 软件绘制出 HgI₂ 晶体如图 4 所示。图 4a 是 β -HgI₂^M 单胞结构图,包含了 2 个线性

HgI₂ 分子,层间及同层分子间是典型的范德华力,因此 β -HgI₂^M 是一种弱键力键合晶体。沿 c 轴投影,(001) 面上 Hg 原子堆积特征如图 4b 所示。可以看出,(110)和(1 $\bar{1}$ 0)的面夹角为 65.16°,这与图 3 中两面夹角吻合,表明实际晶体生长显露面为(001)、(110)和 1 $\bar{1}$ 0)。晶体宏观外形是由结构因素和环境因素共同决定,外形特征(图 3)和微观结构(图 4b)符合很好,表明本次晶体生长过程接近平衡态,晶格(分子)间作用力是影响晶体形貌的主要因素。图 4c 是 α -HgI₂ 晶胞模型,可以看出 α -HgI₂ 属四方结构,单胞中含有 2 个碘化汞分子。该结构与 β -HgI₂^M 的区别在 2.2 节予以讨论。

晶体显露晶面与晶面原子/分子附着能有直接关系。晶面生长速率 R_{hkl} 与晶面附着能 E_{hkl}^{att} 成正比。晶面附着能越低,晶面生长速率越慢,形态重要性

图 3 β -HgI₂^M 晶体的动态生长图Fig.3 Successive photo of β -HgI₂^M crystal growth图 4 (a) β -HgI₂^M 晶胞; (b) β -HgI₂^M (001)面原子分布; (c) α -HgI₂ 晶胞Fig.4 (a) Unit cell of β -HgI₂^M; (b) (001) of β -HgI₂^M; (c) Unit cell of α -HgI₂

越大。式(1)给出 R_{hkl} 与 E_{hkl}^{att} 的关系:

$$R_{hkl} \propto E_{hkl}^{\text{att}} \quad (1)$$

而晶面附着能 E_{hkl}^{att} 可由下式给出:

$$E_{hkl}^{\text{att}} = E_{\text{latt}} - E_{\text{slice}} \quad (2)$$

其中 E_{latt} 为晶体晶格能, E_{slice} 为生长晶面内的二维晶格能。

通过 Material Studio(MS)软件以附着能为基础原理计算, 结果表明, $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体重要显露晶面是 (002)、(110)、(010); 计算其 E_{hkl}^{att} 分别为 7.5、18.4 和 $21.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。晶面附着能越小, 晶面越易暴露。因此 (002) 生长速率最慢, 是最大的显露面, 这符合图 1 和 2 的结果; (110) 晶面附着能次之, 容易促使晶体形成稳定的菱形结构, 其面夹角为 65.16° , 这也与图 1 和 3 的结果一致。需要说明的是, 尽管 (110) 晶面为次要重要显露晶面, 但是从图 2 中却未发现该面衍射峰的存在。衍射峰强度的差异不仅和晶面的衍射能力的大小有关, 还与晶面和样品表面平行的晶

粒的数量有关。实验生长的 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 晶体是近二维的片状形态, (110) 为其结构的侧棱/侧面。相对最大显露面 (001), (110) 的晶面面积很小。显著的 (001) 衍射峰强度会“抑制” (110) 晶面衍射峰的显现, 这可能是图 2 中 (110) 衍射峰没有出现的主要原因。而 (010) 面附着能最大, 因此四方外形的 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 相对难以形成。同时, 在图 2 中也发现了 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 微弱的 (112) 和 (113) 晶面衍射峰, 计算的附着能分别为 19.39 和 $20.82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明两晶面在近平衡条件下显现的可能性。但是由于生长的晶体体积小, 两面难以在图 1 和 3 中观察到。

2.2 相变

从溶液中取出含有 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 的 ITO, 并放在偏光显微镜下观测时, 由于微量残余溶剂的挥发和光照的影响, 一般在室温条件下就可以看到晶体相变过程。采用偏光显微镜在 240 s 时间内间隔 4 s 拍到 57 张的相变图, 图 5 展示其中 8 张。可以看出, 红色的 $\alpha\text{-HgI}_2$ 以层状推移形式逐步覆盖 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$, 此过程中晶体宏观外形没有明显变化。

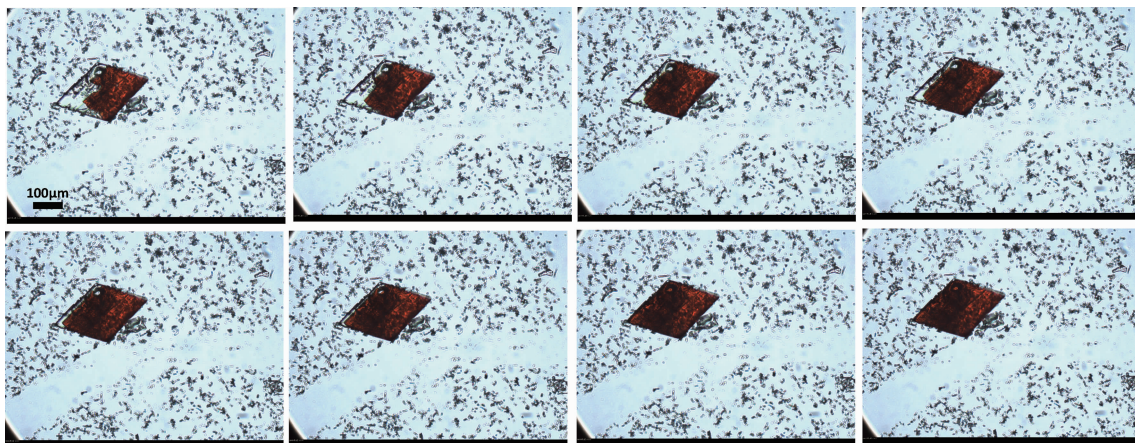


图 5 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}} \rightarrow \alpha\text{-HgI}_2$ 晶体相变动态图

Fig.5 Successive photo for phase transformation of $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}} \rightarrow \alpha\text{-HgI}_2$

相变等温动力学方程 (Johnson-Mehl 方程) 为^[26]:

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3)$$

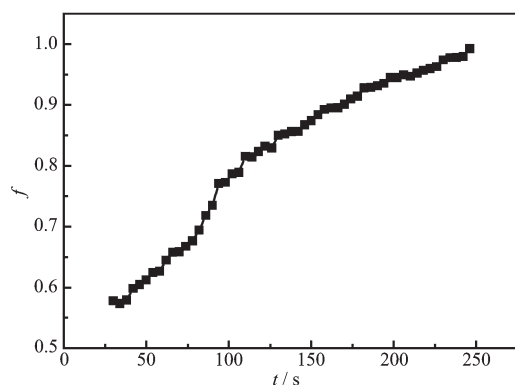
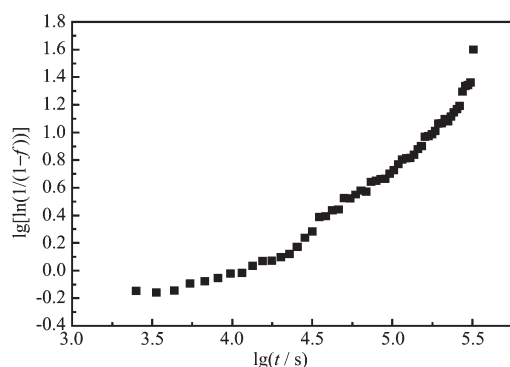
式中 f 为发生相变的晶体体积 (面积) 与晶体总体积 (面积) 的比例, k 是与形核率和晶体生长速率有关的参数, t 为相变时间, n 为与不同相变形核机制相对应的常数。实验绘制了 $f-t$ 曲线如图 6 所示。同时对式 (3) 变换可得式 (4):

$$\lg(\ln \frac{1}{1-f}) = \lg k + n \lg t \quad (4)$$

其中 $\lg(\ln \frac{1}{1-f})$ 和 $\lg t$ 应为线性关系。通过线性拟合,

从截距可知 $k = -3.23373$, $n = 0.84$, 与 $n = 1$ 非常接近, 如图 7 所示。由于实验时体积相变分数 f 是从 0.5 之后记录, 其曲线未呈现标准的 S 形, 因此拟合的 n 值与 1 有一定差异。根据多形性转变机制的基本关系可知, $n = 1$ 为晶界面成核饱和后的生长过程, 这与图 5 中 $\alpha\text{-HgI}_2$ 单一形核并逐步相变的特征一致。

根据图 4a 的 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 单胞结构可以看出, 晶体中的分子在层间和层内均是范德华键作用, 容易发生晶体相变^[8]。Hg 和 I 的电子结构分别为 $5d^{10}6s^2$ 和 $5s^25p^5$ 。对于 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$ 中分子, Hg 的 $6s$ 和 $6p$ 轨道发

图6 相变面积变化率 f 随时间 t 的变化曲线Fig.6 f - t plot of β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂ transformation图7 $\lg[\ln(1/(1-f))]$ 与 $\lg t$ 的线性部分关系Fig.7 Relation between $\lg[\ln(1/(1-f))]$ and $\lg t$

生 sp 杂化,形成2个线性分布的轨道。而外部环境的微小变化可能会造成分子间距离发生改变。如图4a,分子碰撞时分子1中 $Hg^{2+}(1)$ 会与2、3分子中 $I-(2''$ 和 $3'')$ 形成 $Hg-I$ 键,进而与自身 $I-(1'$ 和 $1'')$ 共同构成稳定的 $[HgI_4]^{2-}$,此过程即为 β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂相变,如图4c所示。 $[HgI_4]^{2-}$ 中有4个 sp^3 杂化形成的 $Hg-I$ 键,其中2个键是自身分子中 $Hg-I$ σ 键,另2个是 $Hg-I$ 配位键。可以看出 β -HgI₂^M的相变过程是 I^- 通过短程扩散与相邻分子中 Hg^{2+} 配位键合形成 $[HgI_4]^{2-}$ 的过程。结合图5可知,该相变过程中两相共存,母相为亚稳相 β -HgI₂^M,子相为室温稳定的 α -HgI₂,这表明 β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂是结构重构型的一级相变。

3 结 论

利用 α -HgI₂为原料,以DMSO+H₂O为溶剂,在室温下生长了 β -HgI₂^M晶体,通过XRD测试证明晶体结构为 $Cmc2_1$ 。测量出 β -HgI₂^M晶体的生长界面夹角为 65.02° ,生长界面以 $3.1 \mu m \cdot s^{-1}$ 的速率长大,生长界面夹角与单胞 β -HgI₂^M结构中的(110)和(1 $\bar{1}$ 0)晶

面夹角(65.16°)吻合,表明晶体的生长过程主要受结构因素控制。 β -HgI₂^M $\rightarrow$ α -HgI₂相变是 β -HgI₂^M中 I^- 短程扩散,并与相邻分子中 Hg^{2+} 配位键合的结构重构一级相变。

参考文献:

- [1] XU Gang(许岗), GUO Yan-Fei(郭炎飞), HUI Zeng-Zhe(惠增哲), et al. *Proceedings of International Symposium on Optoelectronic Technology and Application* 2014(2014 国际光电技术与应用研讨会论文集). Beijing: [s.n.], **2014**:91-96
- [2] Sellin P J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2003**, **513**(1/2):332-339
- [3] Piechotka M. *Mater. Sci. Eng.*, **1997**,**18**(1/2):1-18
- [4] Zentai G, Schieber M, Partain L, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**275**(1/2):e1327-e1331
- [5] Hostettler M, Schwarzenbach D. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**,**B58**:914-920
- [6] Hostettler M, Birkedalt H, Schwarzenbach D. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**,**B58**:903-913
- [7] Hostettler M, Schwarzenbach D. *C. R. Chim.*, **2005**,**8**(2):147-156
- [8] Hostettler M, Birkedalt H, Schwarzenbach D. *Helv. Chim. Acta*, **2003**,**86**(5):1410-1422
- [9] Pérez M, Noguerol I, Fornaro L. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2009**,**610**(1):328-331
- [10] Ugucioni J C, Ghilardi N T, Mulato M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2010**,**622**(1):157-163
- [11] William C, Hartsough N E, Damron M Q, et al. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, **2007**,**1**:78-79
- [12] Barber W C, Hartsough N E, Iwanczyk J S. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, **2009**,**56**:1012-1016
- [13] Burger A, Nason D, Franks L. *J. Cryst. Growth*, **2013**,**379**:3-6
- [14] Fornaro L, Aguiar I, Noguera M, et al. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, **2005**,**15**(2):878-881
- [15] Shih C T, Huang T J, Luo Y Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**280**(3):442-447
- [16] Schieber M, Zuck A, Gilboa H, et al. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, **2006**,**53**(4):2385-2391
- [17] SU Qing-Feng(苏青峰), SHI Wei-Min(史伟民), WANG Lin-Jun(王林军), et al. *Chinese J. Inorg. Mater*(无机材料学报), **2011**,**26**(3):261-264
- [18] Su Q F, Shi W M, Li D M, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2011**,**659**(1):299-301
- [19] Zuck A, Schieber M, Khakhan O, et al. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, **2004**,**51**(3):1250-1255

- [20]XU Gang(许岗), GU Zhi(谷智), WEI Shu-Min(魏淑敏). *Semicond. Optoelectron.*(半导体光电), **2013**,**34**(2):247-254
- [21]XU Gang(许岗), GU Zhi(谷智), WEI Shu-Min(魏淑敏). *J. Func. Mater. Devices*(功能材料与器件学报), **2012**,**18**(5): 426-430
- [22]Ma L, Yang W G, Wang Y L et al. *Adv. Mater. Res.*, **2011**, **311-313**:1237-1241
- [23]Fornaro L, Aguiar I, Perez M E, et al. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, **2010**,**1095-7863**:3923-3926
- [24]Fornaro L, Aguiar I, Pérez M E. *J. Cryst. Growth*, **2014**,**401** (9):489-493
- [25]Jovan M N, Rajna H, Olga I M. *Langmuir*, **1992**,**8**:299-302
- [26]ZHU Jing-Chuan(朱景川), LAI Zhong-Hong(来忠红). *Principle of Solid Phase Transformation*(固态相变原理). Beijing: Science Press, **2010**.