

HgI₂-HI-H₂O 溶液中静电场诱导的 α -碘化汞晶体生长

许 岗^{*1} 张 改¹ 杨丛笑¹ 陈 静¹ 侯雁楠¹ 李俊英¹ 谷 智²

(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: 在 HgI₂-HI-H₂O 溶液体系中, 采用静电场诱导技术生长了 HgI₂ 晶体。利用紫外-可见光谱分析了溶液中分子/离子的存在形式; 通过改变电场强度和溶液浓度等因素, 得到了不同形貌的 HgI₂ 晶体。结果表明, HgI₂-HI-H₂O 溶液中存在 [HgI₃]⁻, [HgI₄]²⁻ 和 HgI₂ 等 3 种主要成分。静电场诱导离子发生定向迁移, 形成取向性生长的晶体, 晶体形貌受电场诱导和结构因素(分子键力)共同制约。溶质(负离子)向正极迁移, 形成颗粒度大的 HgI₂ 晶体; 负极主要是由中性 HgI₂ 键合并相变形成的小颗粒 HgI₂ 晶体。分析认为, HgI₂-HI-H₂O 溶液中负离子可以成为晶体生长的基本单元。

关键词: 碘化汞; 电场诱导; 生长单元; 结构控制

中图分类号: O614.24+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)05-0871-05

DOI: 10.11862/CJIC.2019.095

Growth of α -HgI₂ Crystal in HgI₂-HI-H₂O Solution by Applying Electric Field

XU Gang^{*1} ZHANG Gai¹ YANG Cong-Xiao¹ CHEN Jing¹ HOU Yan-Nan¹ LI Jun-Ying¹ GU Zhi²

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

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

Abstract: The mechanism of α -HgI₂ growth by applying electric field in HgI₂-HI-H₂O solution was investigated. The specimen (molecular and/or ion) in solution was determined by UV-visible spectrometer; different morphology of mercuric iodide crystal grown were acquired by changing concentration in solution and applying electric field. The results show that constituents [HgI₃]⁻ and [HgI₄]²⁻ are identified in the solution, as well as HgI₂. Its crystallizing morphology is controlled by structure of HgI₂ crystal and applying electric field. The orientation growth appears by migration of growth unit (complexes) under applying electric field. Bigger grain in volume occurs in positive electrode, originated from migration of complexes, and increasement of HgI₂ concentration in local position in solution. While smaller one, bonding with mercuric iodide molecule is present in negative electrode. The discussions suggest that electronegative [HgI₃]⁻ and [HgI₄]²⁻ are also growth unit in solution.

Keywords: mercuric iodide; electric field induction; growth unit; morphology

0 引 言

碘化汞(α -HgI₂)是一种直接跃迁宽带隙的 II-VII 族化合物半导体。原子序数高(Hg: 80, I: 53)、禁带宽度大(300 K, 2.13 eV), 体暗电阻率高($\rho > 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$)、

电离效率高(52%), 因此其光电吸收系数大, 探测效率高, 对低能 X、 γ 射线有很高的探测效率和很好的能量分辨率^[1-6], 可广泛用于军事、核工业、环境保护、医疗卫生、无损检测和光催化等领域。

自 Rao^[7]和 Nicolau^[8]从溶液中获得了对 γ 射线

收稿日期: 2018-12-24。收修改稿日期: 2019-03-03。

国家自然科学基金青年基金(No.21501139)资助项目。

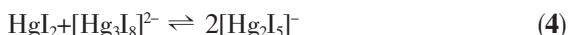
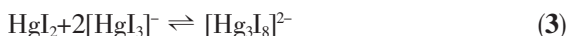
*通信联系人。E-mail: xxrshuangshan@126.com

具有相应信号的碘化汞晶体后,溶液法一直都是探测器级碘化汞晶体的主要生长方法。然而溶剂污染和反应副产物难以去除的现象导致探测信号不稳定的问题限制了该方法的进展^[7-13]。近些年来一些高纯原料和试剂的商业化,使得该方法重新进入了研究者的视野^[14-15]。溶液法生长晶体一般是制备近饱和和碘化汞溶液,并工艺调整实现晶体过饱和析出。 Hg 和 I 的电子结构分别为 $5d^{10}6s^2$ 和 $5s^25p^5$,碘化汞晶体中, I 的 $5p$ 轨道中 p 电子与中心 Hg 原子形成 2 个 Hg-I 键。在溶液/气相中, HgI_2 分子相互碰撞,中心 Hg 采取 sp^3 杂化形式与 I^- 离子形成 $[\text{HgI}_4]^{2-}$,即 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 四面体结构是 HgI_2 晶体的基本结构单元。因此一般认为 HgI_2 分子是晶体生长的基本单元^[16]。

Fornaro 等^[15]发现在 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 溶液体系生长 HgI_2 晶体时形成了 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{HgI}_3]^-$ 等中间产物:



通过调整 $R=c_{\text{HgI}_2}/c_{\text{HI}}$ (实际为物质的量之比),使反应向左移动,进而实现 HgI_2 晶体生长。而 Bengtsson 等^[17]研究表明, $[\text{HgI}_3]^-$ 是较为稳定的单元。重要的是 $[\text{HgI}_3]^-$ 可与自身或与 HgI_2 进行多级配位反应^[12],如:



从 $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ 和 $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ 的结构可以看出,此类复杂的配合物均含有 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 四面体结构。而 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 本身就是 $\alpha\text{-HgI}_2$ 晶体结构的基本单元,这就为 HgI_2 晶体生长提供了一种新的思路,即 HgI_2 晶体可通过 HgI_2 分子键合生长,也完全有可能通过 $[\text{HgI}_3]^-$ 、 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 和更复杂的 Hg-I 配合物键合进行。由于体系中的配合物多显负电性,因此在电场诱导下可发生定向迁移、碰撞,有可能形成择优取向的生长方式/形貌。这对 HgI_2 晶体形貌控制、择优取向晶体和籽晶层的生长具有重要的研究和指导价值。为了论证上述观点,本研究在静电场和保护气氛(Ar)中建立了 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 溶液生长体系,研究和讨论了静电场诱导溶液法生长 HgI_2 晶体的过程和机理。

1 实验部分

1.1 溶液成分确定

选用自行合成的高纯 HgI_2 粉体和 HI 酸 (分析纯) 配制 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 溶液。取 HgI_2 粉体 0.042 3 g 溶解于 100 mL 的 HI 水溶液中至澄清透明,其 HgI_2

浓度为 $0.92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该浓度过高,无法获取紫外-可见吸收光谱,加高纯水稀释至浓度为 $5.7\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,获取紫外可见吸收光谱;之后继续稀释,获得 $5.7\times 10^{-5}\sim 5.6\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 8 组光谱数据,可用于溶液中成分测定。

1.2 晶体生长

HgI_2 在 HI 酸中的溶解度约为 $2.2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($25\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$),故室温下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 在氩气手套箱中配制浓度为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀溶液,放置于多个称量瓶中;将 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$ 的 ITO 玻璃基片依次放入丙酮、 $18 \text{ M}\Omega$ 高纯去离子水中超声 15 min,再用去离子水反复冲洗 3 次,之后在真空条件下烘干,并移置于手套箱中;在手套箱中搭建水平静电场,采用铝板 (面积为 100 cm^2) 2 块构建间距为 2.5 cm 的平板电极,接入 ANS-DC 直流电源;将清洁的 ITO 基片水平放入称量瓶中溶液底部,并将称量瓶放置于电极板高度方向的中心。设定的静电场为 $48\sim 72 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,生长时间为 96 h。生长过程中,手套箱未设定恒温工艺,室温在 $17\sim 28\text{ }^\circ\text{C}$ 间自然变化。生长结束后,关闭静电场电源,用移液管将剩余残液从称量瓶中移出,取出 ITO 玻璃基片,此时基片上有一层红色的多晶碘化汞薄膜;将基片置于氩气环境中恒温干燥 1 h,以备测试;实验同步进行了 $0 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下晶体生长实验以比对生长结果。

1.3 测试方法

采用岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计研究反应液中离子及配合物的存在形式;利用 LEICA-DM2500P 偏光显微镜观测晶体形貌。

2 结果与讨论

2.1 溶液成分

实验测试了 8 组不同浓度下 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 体系的紫外-可见吸收光谱,如图 1 所示。当 HgI_2 浓度小于 $4.4\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在波长 225 nm 处体系仅存在 HgI_2 分子的特征吸收峰^[18]。这表明在极低浓度下,溶液中 HgI_2 主要以分子形式存在。随着 HgI_2 浓度进一步增大, HgI_2 分子的特征吸收峰消失^[18];同时,在 260、285 和 325 nm 处出现 3 个新的吸收峰,分别是 $[\text{HgI}_3]^-$ (260、285 nm) 和 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (325 nm) 的特征吸收峰^[14]。结果说明, HgI_2 浓度增大到一定程度时,溶液中存在的 HgI_2 分子趋向于通过反应式 (1) 和 (2) 的平衡反应形成配合物 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 和 $[\text{HgI}_3]^-$ 。但是 HgI_2 浓度过高, HgI_2 分子间会相互键合,形成大分子量

的分子簇,超过吸收光谱的测试范围,因此当浓度高于 $7.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸收曲线中断, HgI_2 分子吸收峰将无法显示。显然,通过改变反应条件,使反应(1)和(2)的平衡向左移动,增大生长单元 HgI_2 的浓度,可促进晶体生长。这就是溶液法生长 HgI_2 晶体的基本原理^[15]。

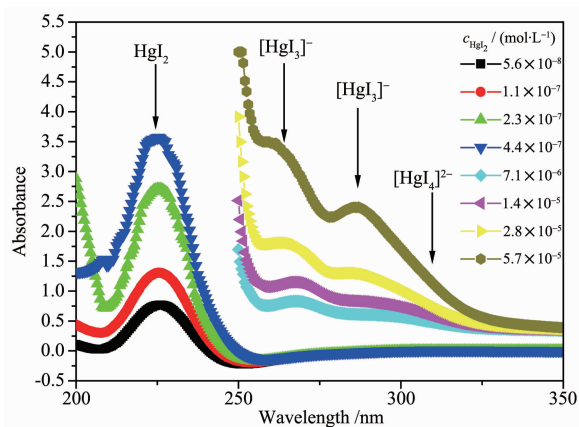


图1 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 溶液的紫外-可见光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ solution

2.2 电场下稀溶液中晶体生长

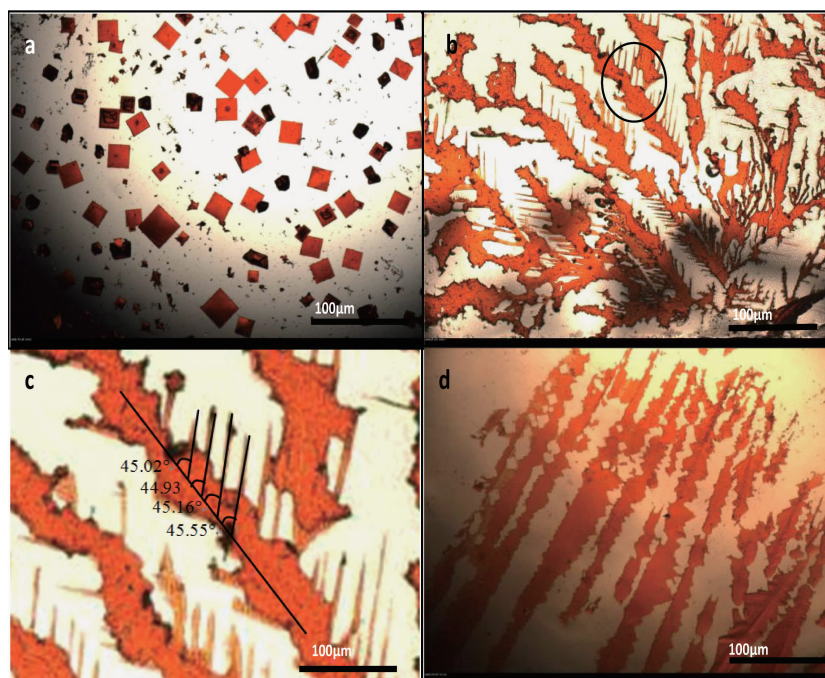
实验建立了浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 电场分别为 0、48 和 $72 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 生长时间为 72 h 的晶体生长工艺,结果如图 2 所示。晶体形貌是晶体结构与生长

环境共同作用的结果。如图 2a 所示,在 $0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下获得的晶体是典型的四方外形,表明晶体生长过程受晶体结构(分子键力)控制。 $\alpha\text{-HgI}_2$ 是室温稳定相,属四方结构,空间群为 $P4_2/nmc$,其基本结构为双分子单晶胞,层间是由 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 的顶点相连接组成^[16]。因此平衡态生长的 $\alpha\text{-HgI}_2$ 晶体多呈现四方外形。

如图 2b 所示,随静电场的施加($48 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$),溶液中配合物发生定向移动。生长的晶体呈现取向性,取向性生长的主干边界规律分布着择优生长的二次枝晶(鱼骨状),原有的四方外形形貌的晶体消失;对图 2b 所示晶体局部放大(画圈处)如图 2c 所示,二次枝晶与主干夹角约为 45° 。显然,这种形貌的形成受到分子/离子键(结构)影响。因此,图 2b 中形貌是晶体结构与电场诱导共同所致。随着静电场强的增大($72 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$),晶体依然存在取向性分布,但是鱼骨状的二次枝晶大大减少,表明晶体结构对晶体形貌的影响受到了抑制,外界作用(电场诱导)主要控制着晶体外形。结果表明,溶液体系中负电性配合物在电场诱导下发生了定向运动,并形成了特殊的晶体形貌。

2.3 晶体生长机理分析

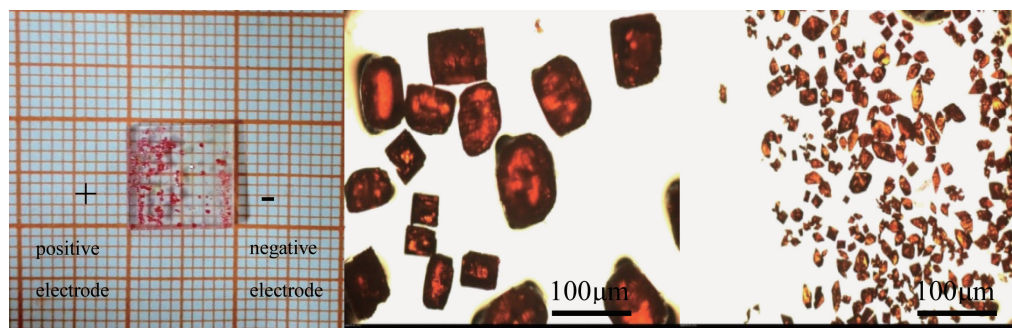
当体系 HgI_2 浓度提高,溶液中的中性 HgI_2 分子间碰撞几率大大增加,进而也会形成晶核并长



(a) $0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ electric field; (b) $48 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ electric field; (c) Local enlarged image for the part in (b); (d) $72 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ electric field

图2 浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时在不同的诱导场强下生长的 HgI_2 晶体形貌

Fig.2 Morphology of HgI_2 crystal formed in $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ solution under different electric field strengths



(a) Photo of crystal distribution; (b) Crystal morphology at positive electrode; (c) Crystal morphology at negative electrode

图 3 浓度为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时 $80 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 场强下生长的 HgI_2 晶体形貌

Fig.3 Morphology of HgI_2 crystal in $1.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ solution under $80 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ electric field

大,这是 HgI_2 晶体生长的一般规律。因此,静电场诱导高浓度 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 生长体系中, HgI_2 分子间成键与负离子/配合物定向迁移成键、形核、长大共同存在。实验进行了 $E=80 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$,浓度为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的生长体系的晶体生长实验,生长时间为 1440 h ,结果如图 3a 所示。可以看出,生长的晶体分别集中在电极正负极附近,且分布界限明显。正极附近的晶体如图 3b 所示,晶体出现椭圆和四方 2 种形貌,平均粒度 $80 \mu\text{m}$;负极附近晶体如图 3c 所示,晶体多为菱形形貌,平均粒度 $15 \mu\text{m}$ 。晶体宏观分布进一步证实了静电场诱导下溶质分子的定向迁移现象。

上述晶体生长过程和机理可以通过图 4 说明。在 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 生长体系,中性 HgI_2 、负电性 $[\text{HgI}_3]^-$ 和 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 三种组元共同构成了晶体生长单元,如图 4a 所示。静电场诱导下生长单元(配合物)发生了定向运动(图 4b);配合物在传输过程中相互键合,形成更大分子量的配合物,配位成键如图 4c 虚线所示;最终在正极处形核结晶(图 4d)。配合物定向运动时也可与迁移路径上的中性 HgI_2 键合(反应 3 和 4),并向正极运动,因此宏观晶体分布界限明显(图 3a)。由于逆电场方向上生长单元浓度增大,因而形成体积较大的晶体(正极);晶体形貌存在四方和椭圆外形,说明晶体的生长受到晶体结构(四方)和电场诱导(椭圆)的共同作用。负极处由于生长单元(配合物)的流失,故形成的晶体体积较小。同时,负极晶体多以菱形形貌出现(图 3c)。由于红色菱形晶体是 HgI_2 通过范德华键结合构成的亚稳碘化汞($\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}}$, M 表示亚稳态,metastable)晶体后发生 $\beta\text{-HgI}_2^{\text{M}} \rightarrow \alpha\text{-HgI}_2$ 相变而来(图 4e)^[16],因此可以推断正极处主要以中性 HgI_2 为主要生长单元进行形核长大。

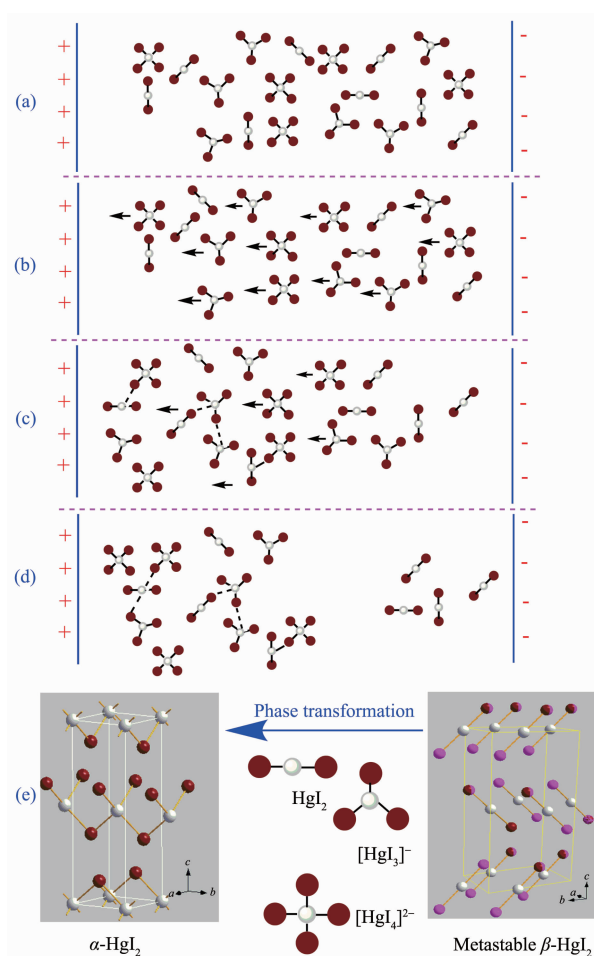


图 4 电场诱导下溶质运动结晶过程

Fig.4 Migrating and growth of growing units under electrostatic field

3 结 论

在 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 生长体系中,采用溶液法静电场诱导技术生长了 HgI_2 晶体。溶液中存在 $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 和 HgI_2 等 3 种主要成分。静电场诱导负电性

配离子发生定向迁移,形成取向性生长的大尺寸晶体,表明 $\text{HgI}_2\text{-HI-H}_2\text{O}$ 溶液中负离子可以成为晶体生长基本单元,晶体形貌受到电场诱导和结构因素(分子键力)共同制约。该研究从理论上为 HgI_2 晶体形貌控制和籽晶层生长工艺发展提供了参考。

参考文献:

- [1] Xu G, Li J Y, Nan R H, et al. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **2016**,**9-10**:842-846
- [2] Sellin P J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **2003**, 513:332-339
- [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] Ayres F, Machado W V M, Justo J F, et al. *Phys. B: Condens. Matter*, **2003**,**340-342**:918-922
- [6] Tang J T, Li D T, Feng Z X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **653**:310-314
- [7] Rao M R, Verma J K D, Patro A P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1980**,**13**:1545-1550
- [8] Nicolau I F, Joly J P. *J. Cryst. Growth*, **1980**,**48**(1):61-73
- [9] XU Gang(许岗), GU Zhi(谷智), WEI Shu-Min(魏淑敏). *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报), **2012**,**18**(5):426-430
- [10] XU Gang(许岗), GU Zhi(谷智), WEI Shu-Min(魏淑敏). *Semiconductor Optoelectronics* (半导体光电), **2013**,**34**(2): 247-250
- [11] Nicolau I F. *J. Cryst. Growth*, **1980**,**48**(1):51-60
- [12] Cross E S, Buffleben G, Soria E, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **1996**,**380**(1/2):23-25
- [13] Piechotka M, Kaldis E. *Monatsh. Chem.*, **1987**,**118**(2):137-153
- [14] XU Gang(许岗), GUO Yan-Fei(郭炎飞), GU Zhi(谷智), et al. *China Patent*, 201410082226.0. 2014-03-07.
- [15] Fornaro L, Luchini L, Köncke M, et al. *J. Cryst. Growth*, **2000**,**217**(3):263-270
- [16] XU Gang(许岗), LI Jun-Ying(李俊英), GU Zhi(谷智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(7):1135-1140
- [17] Bengtsson L A, Norén B, Stegemann H, et al. *Acta Chem. Scand.*, **1995**,**49**:391-398
- [18] Jovan M N, Rajna H, Olga I M. *Langmuir*, **1992**,**8**(1):299-302