

## Л и т е р а т у р а

- [1] В. Г р о с с, М.М. Р е г л м а н. J. Appl. Phys., 43, 3, 853 (1972).
- [2] Э. Б а р. Конструкционные свойства пластмасс, „Химия“, Л., (1967).
- [3] О.Б. Е в д о к и м о в, Н.П. Т у б а л о в, ФТТ, 15, 2, 603 (1973).
- [4] А.И. А к и ш и н, Ю.С. Г о н ч а р о в, А.Е. П а ш и н, Л.И. Ц е п л я е в. Изв. Вузов, Физика, 5, 127 (1977).
- [5] Т.А. С п е р а н с к а я, Л.И. Т а р у т и н а. Оптические свойства полимеров, „Химия“, Л. (1976).

Харьковский физико-технический  
институт АН УССР

Поступило в Редакцию  
14 августа 1978 г.  
В окончательной редакции  
5 декабря 1978 г.

Письма в ЖТФ, том 5, вып. 6

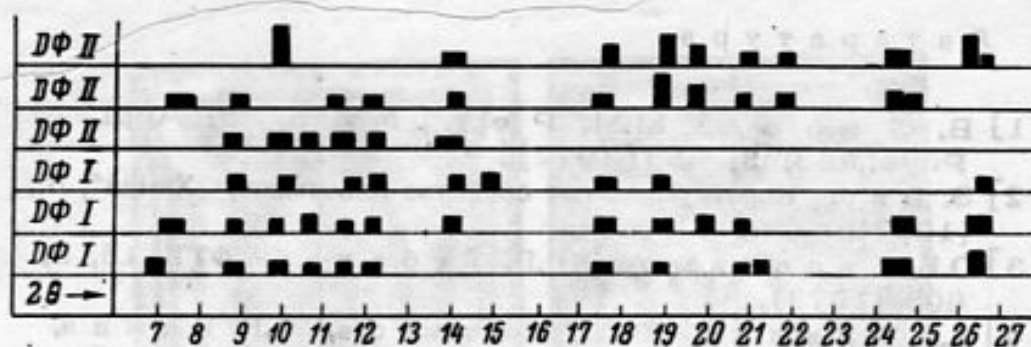
26 марта 1979 г.

### ЯВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРА

А.П. М и л ь н е р, В.М. К о ш к и н,  
В.В. К у к о л ь

Интеркалированные (ИК) кристаллы представляют собою неорганические кристаллы слоистой структуры, между слоями которых в ван-дер-ваальсовы промежутки равновесным образом вводятся органические молекулы. ИК-кристаллы слоистых металлических соединений типа  $Ta S_2$ ;  $Nb Se_2$ ,  $Ag_2 F$  и т.п. интересны как квазидвумерные сверхпроводящие материалы [1, 2]. Особое внимание привлекает обнаружение длиннопериодных двумерных сверхрешеток в кристаллах типа  $Pb J_2$ , интеркалированных различными органическими молекулами [3], в которых обнаруживаются минизоны, представляющие собою двумерный аналог минизон Есаки [4]. На основе подобных материалов могут быть созданы детекторы дальнего инфракрасного диапазона, СВЧ-генераторы и другие технические устройства.

Решающим моментом в разработке подобных устройств является выращивание монокристаллов ИК-соединений. Задача эта значительно более сложная, чем выращивание монокристалла обычных материалов. В данной работе сообщается об обнаружении нового явления - возможности кристаллизации ИК-соединений из раствора,



что позволяет применить такую технику для выращивания монокристаллов.

Одной из наиболее типичных донорных молекул, успешно интеркалирующих как дихалькогениды, так и галогениды, является пиридин [5, 6]. Вместе с тем известно, что  $PbJ_2$  уже при комнатной температуре растворяется в пиридине (0.2 г в 100 г пиридина). Поэтому естественно предположить, что свойством растворять в себе вещество неорганического кристалла обладают интеркалирующие органические молекулы. Мы определили растворимость  $PbJ_2$  в пиридине (pp) 0.2 г на 100 г pp при комнатной температуре. Для проверки предположения о возможности выращивания интеркалированных кристаллов из раствора был приготовлен раствор  $PbJ_2$  в pp, после выпаривания которого образовались иглообразные кристаллы с характерной огранкой. Для установления идентичности структуры образовавшихся кристаллов и ИК-кристаллов, полученных обычным способом (введением pp из газовой фазы в порошок  $PbJ_2$ ), был проведен рентгенографический анализ и тех и других образцов. Дифрактограммы были записаны на рентгеноаппарате ДРОН-1 в излучении  $K\alpha Cu$  при напряжении на трубке 37 кВ и токе 18 мА при ширине входных щелей и щели у счетчика по 0.5 мм и со щелями Соллера. Сводная штрих-диаграмма результатов представлена на рисунке. Следует заметить, что многие дифракционные линии являются уширенными, так что полуширина некоторых из них достигает  $0.3-0.5^\circ$ . Все линии, присутствующие на дифрактограммах от иголок, имеются на дифрактограммах порошков. Особенностью дифрактограмм иголок является то, что на них имеются не все линии, присущие дифрактограммам порошков. Отсутствие некоторых линий на дифрактограммах иголок связано с наличием текстуры. Более тщательное диспергирование игольчатых кристаллов приводит к увеличению числа линий на дифрактограммах от них, причем все линии, как указывалось выше, совпадают с линиями на дифрактограммах порошков. Таким образом, можно сделать вывод, что при осаждении  $PbJ_2$  из раствора pp образуется ИК-кристалл  $PbJ_2$ .

Идентичность решеток порошка и иголок может быть связана с одним из двух механизмов образования выпавших из раствора игольчатых кристаллов. Возможно, что из раствора выпадают кристаллы чистого  $PbJ_2$ , которые тут же интеркалируются pp, либо из раствора кристаллизуются сразу же ИК-кристаллы. Мы про-

вели эксперименты по кристаллизации  $PbJ_2$  из водного раствора путем выпаривания, когда ИК заведомо исключена. Оказалось, что габитус образующихся таким образом кристаллов  $PbJ_2$  существенно иной: образуются кристаллы пластинчатой формы, в отличие от игольчатой формы кристаллов, выпавших из раствора рр. Поэтому мы склонны полагать, что имеет место второй из указанных выше механизмов роста. Для проверки общности возможности кристаллизации ИК-соединений из раствора подобные эксперименты были проведены для  $Ag_2F$  в растворе акцептора — бензонитрила ( $bn$ ). Как известно, эта пара реагентов приводит к образованию ИК-кристаллов  $Ag_2F \cdot bn$  [2]. При выпаривании раствора выпадают тонкие пластинки серого цвета. Все значения межплоскостных расстояний, соответствующие линиям на дифрактограммах порошков после прямой ИК, присутствуют и на дифрактограммах порошков, полученных после выпаривания. Во втором случае появляются также несколько дополнительных линий. Индексирование линий этой структуры приводится в другом сообщении. Электронографическое исследование отдельных пластинок, полученных после выпаривания показало, что они представляют монокристаллы. Таким образом, в системе  $Ag_2F \cdot bn$ , так же как в системе  $PbJ_2 \cdot pp$ , при выпаривании соответствующих растворов образуются интеркалированные кристаллы.

Обнаружение факта кристаллизации ИК-соединений из раствора позволяет высказать предположение, что в соответствующем растворе уже содержатся комплексные молекулы соединений  $PbJ_2 \cdot pp$  и  $Ag_2F \cdot bn$ . В этом случае следует сделать вывод, что ИК-структуры — это кристаллы комплексных соединений. Естественно, что получающиеся равновесные структуры не зависят от способа получения. Вывод, что ИК-структуры представляют собою кристаллы комплексных „молекулярных“ соединений, согласуется также с многочисленными известными фактами образования комплексных молекулярных соединений на основе дигалогенидов цинка, кобальта, кадмия с разнообразными донорными органическими молекулами. Полученные нами предварительные рентгеноструктурные данные о выращенных из раствора монокристаллах соединения в системе  $ZnCl_2 \cdot pp$  свидетельствуют, что основной структурный мотив этого соединения — чередование трехслойных пакетов  $Cl-Zn-Cl$  и слоев рр — аналогичен структурному мотиву интеркалированных соединений.

Следует иметь в виду, что в системах интеркалируемый кристалл-органическая жидкость может оказаться не одно стабильное ИК-соединение, а несколько. Именно с этим, на наш взгляд, связано образование двух соединений в системе  $PbJ_2$  — пиперидин ( $PbJ_2 \cdot pp$  и  $PbJ_2 \cdot (pp)_2$ ) [5, 7], а также в системах на основе графита [8]. Возможно, что в последнем случае следует говорить о своеобразных твердых растворах с решеткой типа графита, где в качестве одного из компонентов выступает не атом углерода, а монослой графита.



Следует полагать, что явление кристаллизации ИК-соединений из раствора должно иметь место для любых интеркалируемых структур, в том числе и для ставших уже классическими дихалькогенидов переходных элементов.

Обнаружение этого явления создает возможности для выращивания монокристаллов интеркалированных соединений.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Л.Н. Булаевский. УФН, 116, вып. 3, (1975).
- [2] В.М. Кошкин, Э.Б. Ягубский, А.П. Мильнер, Ю.Р. Забродский. Письма в ЖЭТФ, 24, 129 (1976).
- [3] В.М. Кошкин, В.В. Кухоль, А.П. Мильнер, Ю.Р. Забродский, К.А. Катрунов. ФТТ, 19, 1608 (1977).
- [4] К.А. Катрунов, В.М. Кошкин, А.П. Мильнер, С.И. Шевченко. Физика низких температур, 4, № 4, 531 (1978).
- [5] F.R. Gamble, J.H. Osiecki. *Geballe Science*, 174, 493 (1971).
- [6] А.И. Рыбалка, В.К. Милославский. Оптика и спектроскопия, 41, 252 (1976).
- [7] В.М. Кошкин, А.П. Мильнер, В.В. Кухоль, Ю.Р. Забродский, Ю.Н. Дмитриев, Ф.И. Брицев. ФТТ 18, 609 (1976)
- [8] М.Е. Вольпин, Ю.Н. Новиков, Ю.Т. Стручков, В.А. Семион. Изв. АН СССР, серия химическая, 11, 2608 (1970)

Всесоюзный научно-исследовательский институт монокристаллов,  
Харьков

Поступило в Редакцию.  
3 января 1979 г.