

ПРОЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ В ИК СПЕКТРАХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ

В. П. Захаров, В. С. Герасименко, Г. П. Шеремет

Впервые исследованы спектры GeS_2 и GeSe_2 в далекой ИК области, где обнаружено присутствие, наряду с обычными колебательными полосами, полос поглощения подобных тем, которые наблюдаются в спектрах молекулярных кристаллов.

Одним из непосредственных методов изучения структуры веществ является анализ их ИК спектров в области, где расположены полосы поглощения решетки кристаллов. Однако для их расшифровки требуется исследовать возможно большее число ИК спектров подобных соединений. Такими соединениями являются семейства моно- и дихалькогенидов германия.

Нами впервые изучены ИК спектры порошков кристаллов этих соединений в диапазоне от 700 до 33 см^{-1} , где проявляются их колебательные полосы поглощения. Кристаллы выращивались в кварцевых ампулах из расплавов соответствующего количества навесок Ge с S или Se. Для исследования спектров использовались приборы UR-10 и FIS-3; порошки кристаллов запрессовывались в горячий полиэтилен.

Согласно рентгеноструктурному анализу GeS и GeSe изоструктурны и кристаллизуются в ромбическую решетку пространственной группы $D_{2h}^{16} - Rcmn$ [1]. В такой структуре валентно связанные атомы разного сорта образуют двойные слои, а каждый атом окружен соседями другого сорта по сильно искаженному октаэдру. В "своем" двойном слое атомы Ge имеют три ближайших и два более удаленных соседа; самый же далекий сосед находится в следующем слое. Связи между

атомами разного сорта внутри двойного слоя носят ионно-ковалентный характер, тогда как связь между соседними слоями сильно ослаблена.

ИК спектры пропускания GeS и GeSe имеют (рис. 1) сложную полосу поглощения и практически идентичны по форме, хотя в GeSe вся полоса закономерно смещена в длинноволновую область спектра. Так как это смещение связано с заменой атома S в решетке более тяжелым Se , то можно считать что монокалькогениды германия действительно изоструктурны [1].

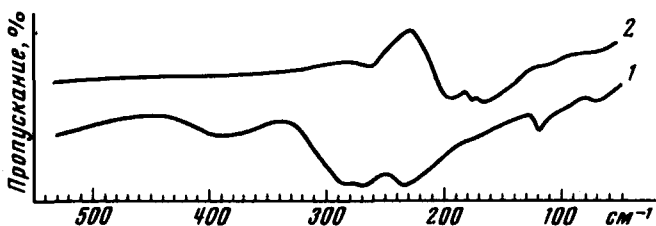


Рис. 1. ИК спектры пропускания монокалькогенидов германия: 1 — GeS , 2 — GeSe

Рентгеноструктурные исследования GeS_2 и GeSe_2 показали, что они кристаллизуются в ромбической решетке с пространственной группой $D_{2h}^{13} - Pmmn$, т.е. изоструктурны [2, 3]. Их структура представляет собой, фактически, сильно деформированную структуру типа CdJ_2 . Последняя образована двумерными пластинами октаэдрических групп CdJ_6 , в результате чего образуются слои атомов металла (А), создающие метрический базис решетки кристалла, которые располагаются между слоями из атомов другого сорта, т.е. наблюдается чередование слоев $-B-A-B-B-A-B-$. Характерной особенностью этой структуры, кроме ее слоистости, является уменьшение межатомных расстояний в решетке до величин, меньших суммы ковалентных радиусов атомов. Например, в GeS_2 межатомные расстояния $\text{Ge} - \text{S}$ изменяются от 2,07 до 2,19 Å, тогда как сумма ковалентных радиусов этих атомов — 2,25 Å [4]; аналогичная картина наблюдается в CdJ_2 , GeSe_2 и др.

ИК спектры пропускания GeS_2 и GeSe_2 (рис. 2) не имеют аналогов в изученных до настоящего времени спектрах кристаллов неорганических соединений различных классов. Кроме обычных колебательных достаточно широких полос поглощения, различных по интенсивности, в них наблюдается ряд интенсивных полос с полушириной порядка $5 \div 7 \text{ см}^{-1}$, характерных для молекулярных кристаллов. В ИК спектрах GeS_2 эти полосы проявляются в диапазоне от 190 до 100 см^{-1} , а в GeSe_2 — от 125 до 65 см^{-1} . Наличие таких полос не связано с запрессовкой порошков кристаллов этих соединений в матрицу, так как аналогичный ИК спектр был получен от тех же порошков, помещенных между тонкими пластинами кремния. Очевидно наличие полос молекулярного типа — характерная особенность ИК спектров кристаллов со специфической слоистой структурой решетки CdJ_2 .

Между атомами халькогенов в образованных ими двойных слоях в решетках GeS_2 и GeSe_2 могут реализовываться связи, которые приводят к появлению полос поглощения молекулярного типа. Необходимо подчеркнуть, что характер связей, устанавливающихся в двойных двумерных слоях из атомов халькогенов отличен от тех, которые реализуются между ними в трехмерных решетках кристаллов этих веществ, так

как спектр последних расположен в области более коротких длин волн и колебательных полос малой полуширины не содержит.

По-видимому расположение (и связи) атомов халькогенов в двойных слоях в решетках GeS_2 и GeSe_2 навязано им атомами Ge , образующими базис решетки, и не повторяет расположения (и связей) атомов халькогенов в собственных кристаллах. Подтверждением этому служит ИК спектр GeS_2 и GeSe_2 , полученный при 170°C , в котором полосы молекулярного типа не претерпевают никаких изменений, хотя эта температура выше температуры плавления серы ($112,8^\circ\text{C}$).

Сложные колебательные полосы поглощения в ИК спектрах GeS_2 и GeSe_2 , проявляющиеся в коротковолновой области спектра по отношению к полосам молекулярного типа, можно считать подобными, если принять во внимание еще одну особенность этих спектров – наличие в них одинаковой по форме полосы с максимумом при 338 см^{-1} , которая наблюдается в GeS_2 справа, а в GeSe_2 – слева от наиболее интенсивных полос поглощения, т. е. не смещается при замене атомов халькогенов. Так как положение этой полосы совпадает с положением полосы поглощения кристаллического Ge , а связи $\text{Ge}-\text{Ge}$ образуют в дихалькогенидах германия базис кристаллической решетки, то эта полоса обусловлена, по-видимому, колебанием пар атомов $\text{Ge}-\text{Ge}$. В таком случае замена атомов халькогенов действительно не приведет к смещению полосы поглощения в спектрах. Исключительное сходство деталей сложных ИК спектров дихалькогенидов германия свидетельствует, что их кристаллы изоструктурны [2, 3].

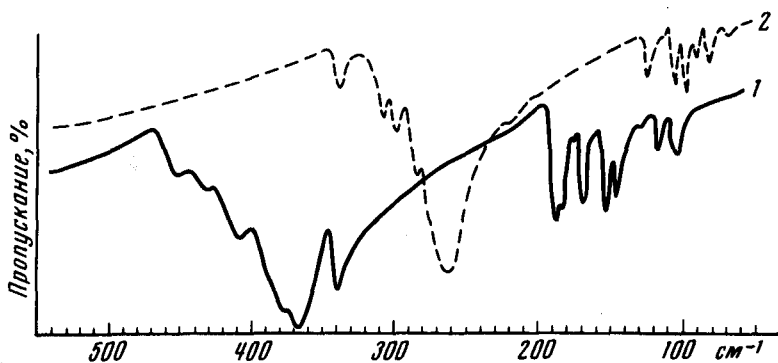


Рис. 2. ИК спектры пропускания дихалькогенидов германия: 1. – GeS_2 , 2. – GeSe_2

Спектры моно- и дихалькогенидов германия существенно отличаются как по форме, так и по положению наиболее интенсивных колебательных полос поглощения. Например, в GeS эти полосы лежат в диапазоне от 285 , до 235 см^{-1} , тогда как в GeS_2 основная полоса находится в области 370 см^{-1} . При этом наблюдается существенное изменение средних межатомных расстояний: от $2,58\text{ \AA}$ для GeS до $2,15\text{ \AA}$ для GeS_2 .¹ Это свидетельствует об изменении характера и сил связи между ионами S^{2-} и Ge^{2+} или Ge^{4+} . В частности [5], в ИК спектре аморфных пленок, напы-

ленных из кристаллического GeS , появляется лишь полоса с максимумом при 370 см^{-1} , которая образуется когда имеются связи ионов S^{2-} с Ge^{4+} ; она трансформируется в сложную полосу GeS только после кристаллизации пленок. Однако при напылении аморфных пленок из кристаллов GeS_2 и GeSe_2 сразу проявляется характерная и наиболее интенсивная в этих соединениях полоса. По-видимому ион Ge^{4+} играет особую роль при образовании кристаллических структур халькогенидов германия. На это, в частности, указывает совпадение положений слабых высокочастотных полос поглощения GeS и GeSe с положениями наиболее интенсивных полос в спектрах GeS_2 и GeSe_2 .

Поступила в редакцию
26 марта 1973 г.

Литература

- [1] A. Okasaki. J. Phys. Soc. Japan, 13, 1151, 1958.
 - [2] Лю Цюнь-хуа, А.С.Пашинкин, А.В.Новоселова. ДАН СССР, 151, 1335, 1963.
 - [3] Лю Цюнь-хуа, А.С.Пашинкин, А.В.Новоселова. ЖНХ, 7, 2159, 1962.
 - [4] W. H. Zachariasen. J. Chem. Phys., 4, 618, 1936.
 - [5] В.П.Захаров, В.С.Герасименко. УФЖ, 17, 2073, 1972.
-