

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ Pb_2GeS_4

Д.И. Блецкан, Ю.В. Ворошилов, Л.М. Дурдинец, П.П. Мигалко,
В.А. Стефанович, В.Н. Кабаций

Ужгородский государственный университет, 294000, Ужгород, ул. Волошина, 54

Методом направленной кристаллизации из расплава Бриджмена-Стокбаргера получены кристаллы Pb_2GeS_4 . С помощью рентгеноструктурного анализа подтверждена их принадлежность к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$. Основными структурными элементами Pb_2GeS_4 являются изолированные тетраэдры $[GeS_4]$, увязанные между собой катионами Pb^{2+} .

Используя методы длинноволновой ИК- и КРС- спектроскопии удалось получить практически полную спектральную информацию (частоты мод и их поляризационные свойства) о колебательных состояниях, соответствующих оптическим фононам центра зоны Бриллюэна. Для оптических фононов кристалла Pb_2GeS_4 получено полное соответствие числа наблюдаемых полос и их поляризационных свойств с предсказаниями теоретико-группового анализа для кристаллической структуры, содержащей элементы вида тетраэдров $[GeS_4]$, параметры симметрии которых известны из рентгеноструктурных данных.

Введение

В соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе $PbS-GeS_2$ образуются два тройных соединения $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4 [1]. Соединение Pb_2GeS_4 плавится при температуре 894 К с открытым максимумом, что указывает на его стабильность и возможность выращивания кристаллов из расплава. Из двух указанных соединений наиболее изученным является тiogерманат свинца ($PbGeS_3$), колебательные спектры которого приведены в [2]. Что касается Pb_2GeS_4 , то его физические свойства изучены очень слабо. Имеются только данные о кристаллической структуре [3] и фотоэлектрических свойствах [4].

В настоящей работе подтверждена структура и измерены поляризационные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и длинноволновые ИК- спектры пропускания монокристаллов Pb_2GeS_4 , а также рассмотрен процесс формирования колебательных спектров, исходя из анализа внутримолекулярных колебаний тетраэдрических образований $[GeS_4]$, являющихся основным структурным элементом этого соединения.

Получение кристаллов и их структура

Синтез соединения Pb_2GeS_4 осуществляли как сплавлением эквимольных соотношений сульфида свинца и дисульфида германия, так и прямым сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных до 0,013 Па кварцевых ампулах с вибрационным перемешиванием расплава. Максимальная температура нагревания составляла 1100 К. Расплавы охлаждали в режиме выключенной печи. Гомогенизирующий отжиг сплавов проводили при 830 К в течение 200 ч.

Монокристаллы Pb_2GeS_4 выращивали методом направленной кристаллизации из расплава Бриджмена-Стокбаргера в вертикальной электропечи. Поскольку движущей силой процесса роста кристалла по этому методу является температурный градиент на границе раздела фаз, то величина и форма этого градиента определяют скорость и положение фронта кристаллизации. Для выращивания качественных кристаллов Pb_2GeS_4 наиболее оптимальными являются: скорость перемещения фронта кристаллизации $0,12 \pm 0,18$ мм/ч, градиент температуры в зоне кристаллизации $3 \div 5$ К/мм. Ростовые кварцевые ам-

пулы имели незначительную конусность и заканчивались капилляром диаметром 3 мм и длиной 10÷15 мм, необходимым для формирования монокристаллической затравки. В этих условиях получены однородные монокристаллические булы диаметром 16÷20 мм и длиной 60÷70 мм. Полученные кристаллы идентифицировали методом рентгенофазного анализа. Индексирование дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН-05 в $\text{CuK } \alpha$ -излучении, и последующий расчет и уточнение МНК параметров элементарной ячейки осуществляли с помощью ЭВМ.

Полученные параметры моноклинной элементарной ячейки Pb_2GeS_4 : $a=8,01(3)\text{ \AA}$, $b=8,86(4)\text{ \AA}$, $c=10,91(3)\text{ \AA}$, $\beta=114,4(4)$, $Z=4$, оказались близкими к таковым, приведенным в [3]. Основными фрагментами структуры являются изоли-

рованные координационные тетраэдры атомов германия $[\text{GeS}_4]$ (4 на ячейку), размещенные в бесконечных каналах вдоль оси X, образованных ψ -октаэдрами атомов свинца $[\text{PbS}_5\text{E}]$, сочлененными между собой ребрами (E- неподеленная электронная пара свинца). На рис.1 показаны изолированные тетраэдры в проекции структуры на плоскость XZ. Рис.2 иллюстрирует проекцию структуры на плоскость $b\text{csin}\beta$, где на рис.2,а выделены отдельные сочленения $[\text{GeS}_4]$, а на рис.2, б – сочленения $[\text{PbS}_5]$, в пустотах между восемью из которых размещаются по 2 таких тетраэдра германия. Межатомные расстояния Ge-S составляют $2,18\div 2,22\text{ \AA}$, что соответствует сумме их ковалентных радиусов ($1,22+1,04=2,26\text{ \AA}$), а Pb-S- $2,28\div 3,25\text{ \AA}$, сумме ионных радиусов S^{2-} и Pb^{2+} ($1,82+1,26=3,08\text{ \AA}$).

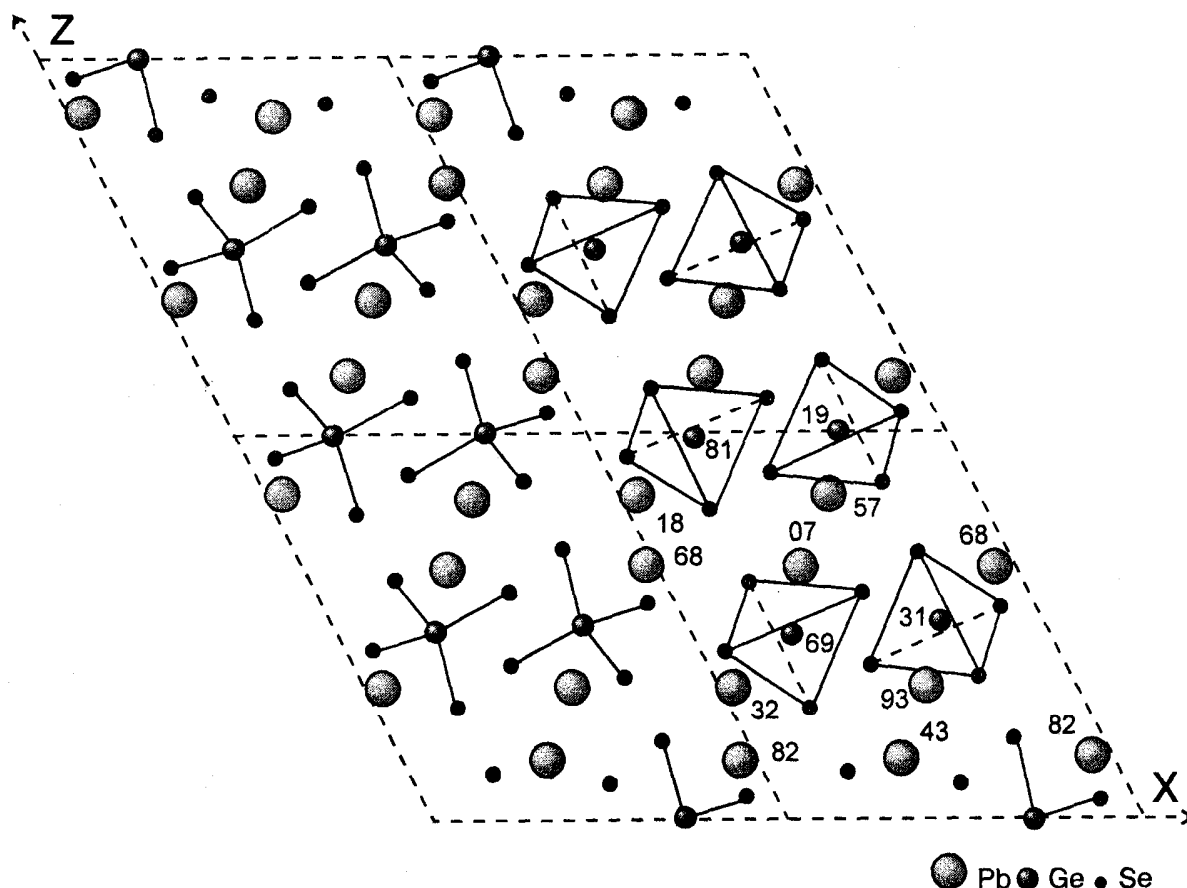


Рис.1. Проекция структуры Pb_2GeS_4 на плоскость XZ. Показано 4 ячейки с выделенными координационными тетраэдрами $[\text{GeS}_4]$.

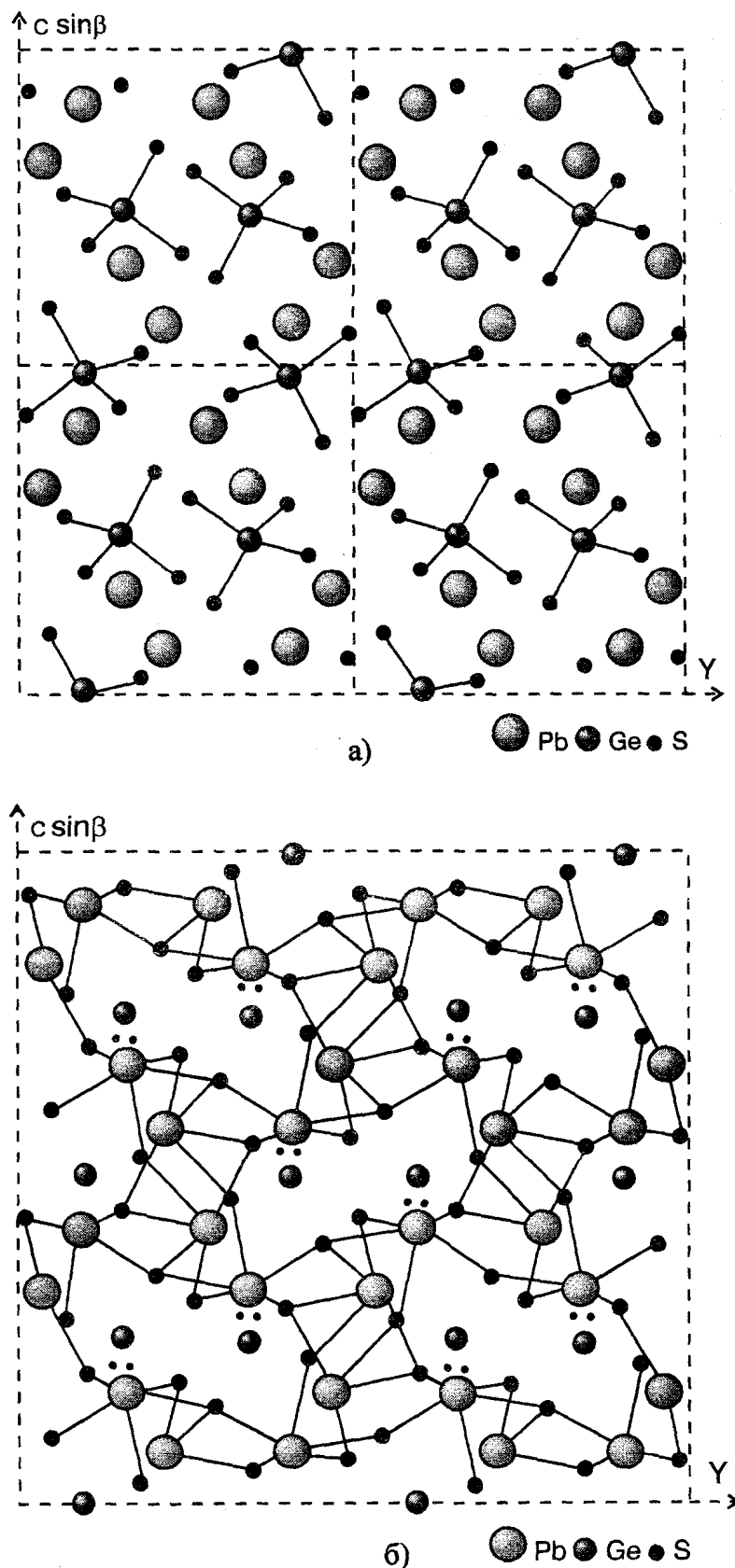


Рис.2. Проекция структури Pb_2GeS_4 на площину $bc \sin \beta$ (4 ячейки): а) тетраэдри $[GeS_4]$; б) бесконечные каналы сочленены ребрами ψ -октаэдров $[PbS_5E]$, содержащие изолированные друг от друга тетраэдри $[GeS_4]$.

Фононные спектры и их интерпретация

Измерения спектров КРС проводили при комнатной температуре на спектрометре ДСФ-24 в поляризованном свете. Спектры КРС возбуждали в области прозрачности кристаллов Pb_2GeS_4 ($E_g=2,29$ эВ, $T=300$ К) излучением He-Ne- лазера с длиной волны $\lambda=6328\text{Å}$. Поляризованные спектры КРС кристалла Pb_2GeS_4 для всех компонентов тензора рассеяния приведены на рис.3.

Частоты КР-активных мод сведены в табл.1. Там же приведены и частоты ИК-активных колебаний, а неполяризованный ИК-спектр пропускания показан на рис.4. ИК-спектр пропускания мелкодисперсного порошка кристаллического Pb_2GeS_4 , запрессованного в полиэтилен, измерен на спектрометре FIS-21. Результаты фактор-группового анализа нормальных колебаний решетки Pb_2GeS_4 , проведенного нами методом позиционной симметрии [5], показаны в табл.2. Примитивная элементарная ячейка содержит 84 ветви,

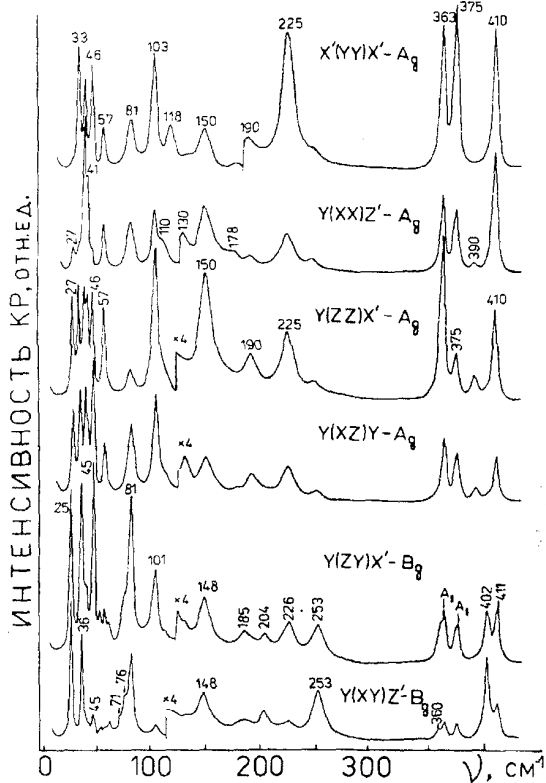


Рис.3. Поляризованные КР- спектры монокристалла Pb_2GeS_4 .

а длинноволновые фононы распределяются по неприводимым представлениям следующим образом:

$$\Gamma=21A_g+21B_g+21A_u+21B_u.$$

Рассмотрим процесс формирования колебательного спектра Pb_2GeS_4 , исходя из анализа трансформации внутримолекулярных колебаний при деформации изолированных тетраэдров $[GeS_4]$, являющихся основным структурным элементом, в кристаллическом поле.

Внутримолекулярные колебания неискаженных кристаллическим полем правильных тетраэдрических молекул $[GeS_4]$ разлагаются по неприводимым представлениям фактор-группы T_d следующим образом:

$$\Gamma=A_1+E+2F_2.$$

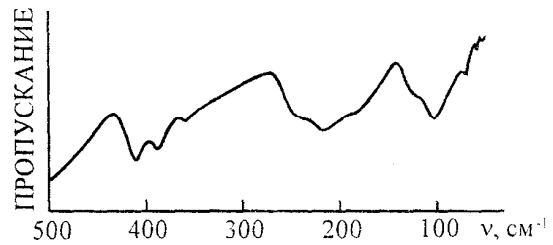


Рис.4. Неполяризованный длинноволновый ИК- спектр пропускания Pb_2GeS_4 .

Представлению A_1 отвечает полностью симметричное валентное колебание ν_1 . Направление смещений атомов серы относительно покоящегося центрального атома германия совпадает с направлением валентных связей Ge-S, поэтому оно имеет чисто валентный характер. Из двух трижды вырожденных колебаний симметрии F_2 одно (ν_3) отвечает за изменение длины связей Ge-S, второе (ν_4) – за изменение углов S-Ge-S. Дважды вырожденное E представление описывает деформационное колебание тетраэдров частотой ν_2 . Согласно [6] для свободной молекулы $[GeS_4]$ $\nu_1=386$, $\nu_2=170$, $\nu_3=417$, $\nu_4=205$ cm^{-1} .

Вследствие деформации анионов $[GeS_4]^{4-}$ в статическом кристаллическом поле вырождение колебаний ν_2 , ν_3 и ν_4 снимается, а частоты их расщепляются на две ($\nu_2 \rightarrow \nu_2^1 + \nu_2^2$) и три компоненты ($\nu_3 \rightarrow \nu_3^1 + \nu_3^2 + \nu_3^3$; $\nu_4 \rightarrow \nu_4^1 + \nu_4^2 + \nu_4^3$).

Таблица. 1. Частоты (см^{-1}) колебательных мод в кристалле Pb_2GeS_4 .

Частота		Ag				Bg		ИК	
Тип колебаний		XX	YY	ZZ	XZ	YZ	YX		
Внутренние	ν_3^1	410	410	410	410	411	-	410	
	ν_3^2	390	-	390	390	402	402	389	
	ν_3^3	363	363	363	363	360	360	359	
	ν_1	375	375	375	375	374	374	-	
	ν_4^1	248	248	248	248	253	253	240	
	ν_4^3	225	25	225	225	226	226	215	
	ν_4^2	190	190	190	190	204	204	-	
	ν_2^1	178	178	-	178	185	185	184	
Внешние	Трансляционно-либрационные $[\text{GeS}_4]^{4-}$	ν_2^2	150	150	1150	150	148	148	-
		-	-	-	-	-	133	-	
		130	130	-	130	113	-	-	
		-	118	-	-	101	101	120	
		110	-	110	110	81	81	-	
		103	103	103	103	76	76	103	
	Трансляционные Pb^{2+}	81	81	81	81	-	71	70	
		57	55	57	57	61	61	-	
		46	46	46	46	58	58	57	
		41	-	41	41	52	52	52	
		39	39	39	39	45	45	-	
		33	33	33	33	6	36	-	
		27	-	27	27	25	25	-	

Поскольку элементарная ячейка Pb_2GeS_4 содержит четыре трансляционно неэквивалентных аниона $[\text{GeS}_4]^{4-}$, каждая из рассмотренных мод дополнительно образует давидовский квартет, компоненты которого поляризованы в геометриях A_g , B_g , A_u , B_u . Отдельный давидовский квартет образует и валентное колебание тетраэдра ν_1 . Таким образом, в высокочастотной области спектра КРС должны наблюдаться четыре валентных моды, что хорошо согласуется с экспериментом (см. рис.3). Обычно в спектрах КРС тетраэдрических молекул интенсивность ν_1 моды значительно превышает интенсивность ν_3 мод, а в ИК-спектрах ее интенсивность мала вследствие почти сферической симметрии

аниона [6]. В кристалле Pb_2GeS_4 за счет сильной деформации аниона $[\text{GeS}_4]^{4-}$ кристаллическим полем наблюдается значительное расщепление колебания, а интенсивности ν_1 и ν_2 мод сравнимы, что затрудняет их идентификацию. Однако, поскольку величина давидовского расщепления валентных колебаний невелика (см. табл. 1), эту колебательную моду мы идентифицируем как ν_1 .

Деформационные колебания комплекса $[\text{GeS}_4]$ занимают область частот $148\div 253 \text{ см}^{-1}$, а трансляционно-либрационные – $81\div 118 \text{ см}^{-1}$. Самую низкочастотную область спектра КРС Pb_2GeS_4 $25\div 61 \text{ см}^{-1}$ формируют трансляционные колебания катионов Pb^{2+} относительно

Таблица 2. Результаты фактор-группового анализа нормальных колебаний решетки кристалла Pb_2GeS_4

Ион	N	Тип колебаний	$G_M \quad G_S \quad G_F$ $T_d \rightarrow C_1 \rightarrow C_{2h}$	Внутренние				Внешние			Оптические моды (Активность)	Акустические моды
				ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$R_{[GeS_4]}$	$T_{[GeS_4]}$	T_{Pb}		
$4[GeS_4]^{4-}$	4	ν_1	$A_1 \rightarrow A_g$	1	2	3	3	3	3	6	21 КРС (X^2, Y^2, Z^2, XZ)	-
	8	ν_2	$E \rightarrow A_g$									
	12	R_{XYZ}	$F_1 \rightarrow A$	1	2	3	3	3	3	3	21 КРС (XY, YX)	-
	12	ν_1	$F_2 \rightarrow A$	1	2	3	3	3	3	6	20 ИК	1
$8Pb^{2+}$	12	ν_1	$F_2 \rightarrow A$	1	2	3	3	3	3	6	20 ИК	1
	12	T_{XYZ}	$F_2 \rightarrow A$	1	2	3	3	3	3	6	20 ИК	1
	24	N_{XYZ}	$A \rightarrow B_u$	1	2	3	3	3	3	3	19 ИК (X, Y)	2

анионной подрешетки.

Таким образом, для кристалла Pb_2GeS_4 наблюдается хорошее согласие количества полос в спектрах КРС, их симметрии с результатами фактор-группового анализа.

Интерпретация колебательных спектров кристалла Pb_2GeS_4 не вызывает трудностей в связи с тем, что в нем анионы $[GeS_4]^{4-}$ изолированы. Поэтому легко прослеживаются процессы

формирования его колебательных спектров как за счет деформации анионов и связанных с этим процессом расщеплением вырожденных внутримолекулярных колебаний, так и за счет межмолекулярного взаимодействия. В кристалле $PbGeS_3$ тетраэдры $[GeS_4]$ увязываются между собой в цепочки, поэтому интерпретация его колебательных спектров значительно усложняется.

1. Elli M., Mugnoli A. Sui solfogeramanati di plombo: systema PbS-GeS₂. // Atti Academia Nazionale de Lincei. Rendiconti Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali. 1962. V.33. №.5. P.316-319.
2. Попович З.В. Колебательные свойства монокристаллического $PbGeS_3$. // ФТП. 1986. Т.28. №2. С.344-351.
3. Susa K., Steinfink H. Ternary sulfide compounds AB_2S_4 : the crystal structures

- of $GePb_2S_4$ and $SnBa_2S_4$. // J. Solid State. Chem. 1971. V.3. № 1. P. 75-82.
4. Блецкан Д. И., Тербан В. П., Гурзан М.И., Поторий М.В. Получение, структура и фотоэлектрические свойства кристаллов $PbGeS_3$ и Pb_2GeS_4 . // Известия АН СССР. Неорган. Материалы. 1990. Т.26. № 3. С. 509-514.
5. Faterley W.B., McDevit N.T., Beutley F. Infrared and Raman selection rules for lattice vibrations the correlation method

- // Appl. Spectrosc. 1972. V. 25. P. 155-173.
6. Pohl S., Schiwy W., Weinstok N., Krebs B. Darstellung, Swingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Ionen GeS_4^{4-} und SnS_4^{4-} . // Zeitschrift für Naturforschung B. 1973. Bd.28. № 3. S. 556-569.

CRYSTALLINE STRUCTURE AND PECULIARITIES OF Pb_2GeS_4 SPECTRA FORMATION

**D.I. Bletskan, Yu.V. Voroshilov, L.M. Durdynets, V.N. Kabacij,
P.P. Myhalko, V.A. Stefanovych**

Uzhgorod state university, 2944000, Uzhgorod, Voloshin str., 54

According to the oriented crystallization method the Pb_2GeS_4 crystals were obtained from the Bridgman-Stockbarger alloy. The X-raystructural analysis confirmed them to belong to a monoclinic syngony, space group $P2_1/c$. The basic structural elements of Pb_2GeS_4 are the isolated $[\text{GeS}_4]$ tetrahedra, interconnected by Pb^{2+} cations.

By means of the longwave IR- and Raman-spectroscopy we obtained practically complete spectral information (mode frequencies and their polarization properties) on the vibrational states, corresponding to optical phonons of the Brilluene zone centre. For the optical phonons of Pb_2GeS_4 crystals full correspondence was obtained between the observed bands quantity and their polarizational properties and the theoretical-group analysis predictions for the crystalline lattice with the structural elements of $[\text{GeS}_4]$ tetrahedra type, the symmetry parameters of which are known from the X-raystructural data.