

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДОВ КРЕМНИЯ

Д.И. Блецкан, Ю.В. Ворошилов, Л.В. Алексик

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

Описана кристаллическая структура дисульфида, диселенида и сесквителлурида кремния. Основными структурными элементами SiS_2 и SiSe_2 являются тетраэдры $[\text{SiX}_4]$, где $X = \text{S}, \text{Se}$.

В фазе SiS_2 низкого давления с ромбической структурой координационные тетраэдры кремния увязаны ребрами тетраэдров в бесконечные цепи. Фаза высокого давления SiS_2 с тетрагональной объемноцентрированной ячейкой построена из бесконечных зигзагообразных цепей тетраэдров $[\text{SiS}_{4/2}]$, простирающихся в двух взаимно перпендикулярных направлениях, образуя жесткий каркас ковалентно увязанных тетраэдров.

Соединение Si_2Te_3 кристаллизуется в тригональной структуре, содержащей два слоевых пакета на элементарную ячейку, каждый из которых представляет два слоя атомов теллура, между которыми находятся атомы кремния в виде гантелей, координированных октаэдрами теллура. Структура на 71% дефицитна по кремнию.

Кристаллоструктурные данные дисульфидов, диселенида и сесквителлурида кремния приведены в таблице. Соединения SiS_2 и SiSe_2 изотипны, их кристаллы принадлежат к ромбической федоровской группе $Ibam$, обладающей объемноцентрированной ячейкой с четырьмя формульными единицами [1,2]. Основным фрагментом структур являются бесконечные цепи сочлененных друг с другом ребрами координационных тетраэдров кремния $[\text{SiX}_4]$, которые простираются параллельно друг другу вдоль оси Z . Каждая ячейка обладает двумя такими цепями – в центре и по её вертикальным ребрам, что хорошо видно из рис.1,а,б, где показаны проекции структуры SiS_2 на плоскости XY и XZ . Рис.2 иллюстрирует перспективную проекцию структуры, в которой выделена лишь половина цепей $[\text{SiS}_{4/2}]$. Межатомные расстояния в тетраэдрах $\text{Si} - \text{S} = 2.133 \text{ \AA}$, $\text{Si} - \text{Se} = 2.275 \text{ \AA}$. Расстояние между цепями 5.55 \AA (SiS_2) или 5.69 \AA (SiSe_2). Валентные углы $\text{S} - \text{Si} - \text{S} = 81,99, 114$ и 116° , $\text{Se} - \text{Si} - \text{Se} = 80, 100, 112, 117^\circ$, что говорит о существен-

ной степени искажения координационных тетраэдров. Причем, тетраэдры $[\text{SiS}_4]$ вытянуты вдоль оси Z (рис.1,б), следовательно, два межатомных угла $\text{S} - \text{Si} - \text{S}$ вдоль цепи меньше, а другая пара – поперек цепи – больше. Тогда в плоских кольцах S_2Si_2 углы $\text{Si} - \text{S} - \text{Si}$ должны приближаться к 90° , что говорит об использовании p -функций для связей $\text{S}-\text{Si}$. Каждый атом серы при этом имеет две неподеленные электронные пары, размещенные в направлении между двумя соседними цепями $[\text{SiS}_{4/2}]$.

Полиморфная модификация SiS_2 с увеличенным значением плотности синтезируется в условиях повышенного давления [3,4]. Симметрия ее возрывает до тетрагональной объемноцентрированной, но с уменьшением на 17% объема ячейки относительно ромбической. Бесконечные цепи координационных тетраэдров $[\text{SiS}_{4/2}]$, сочлененных вершинами, простираются в двух взаимноперпендикулярных направлениях вдоль осей X и Y структуры. Благодаря кристаллизации соединения в инверсионной группе $I\bar{4}2d$ соседние цепи смещены друг относительно друга на

Табл. Кристаллоструктурные данные халькогенидов кремния.

Соединение	T _{пл} , К	Сингония	Пространственная группа	Число формульных единиц в элементарной ячейке	Параметры решетки, Å			Плотность, г/см ³		Литература
					a	b	c	эксперимент	расчет	
SiS ₂		Ромбическая	Ibam-D _{2h} ²⁶	Z=4	9.583(3)	5.614(2)	5.547(2)		2.052	[2]
SiS ₂	1363	Ромбическая	Ibam-D _{2h} ²⁶	Z=4	9.57 (2)	5.61 (5)	5.54 (1)			[1]
SiS ₂		Тетрагональная	I4̄2d-D _{2d} ¹²	Z=4	5.43		8.67	2.23		[3]
(фаза высокого давления)		Тетрагональная	I4̄2d-D _{2d} ¹²	Z=4	5.420		8.718	2.39	2.37	[4]
SiSe ₂		Ромбическая	Ibam-D _{2h} ²⁶	Z=4	9.619(3)	5.989 (2)	5.851(2)		3.640	[2]
SiSe ₂	1243	Ромбическая	Ibam-D _{2h} ²⁶	Z=4	9.76	6.03	5.76	3.63	3.64	[5]
SiSe ₂	1243 ± 5	Ромбическая	Ibam-D _{2h} ²⁶	Z=4	9.68 (1)	6.003 (9)	5.81 (1)			[1]
Si ₂ Te ₃	1162	Тригональная	R3̄1c-D _{3d} ²	Z=4	7.430(5)		13.482(7)	4.42	4.52	[6]
Si ₂ Te ₃		Тригональная	R3̄1c-D _{3d} ²	Z=4	7.429 (3)		13.471 (3)	4.5	4.53	[7]

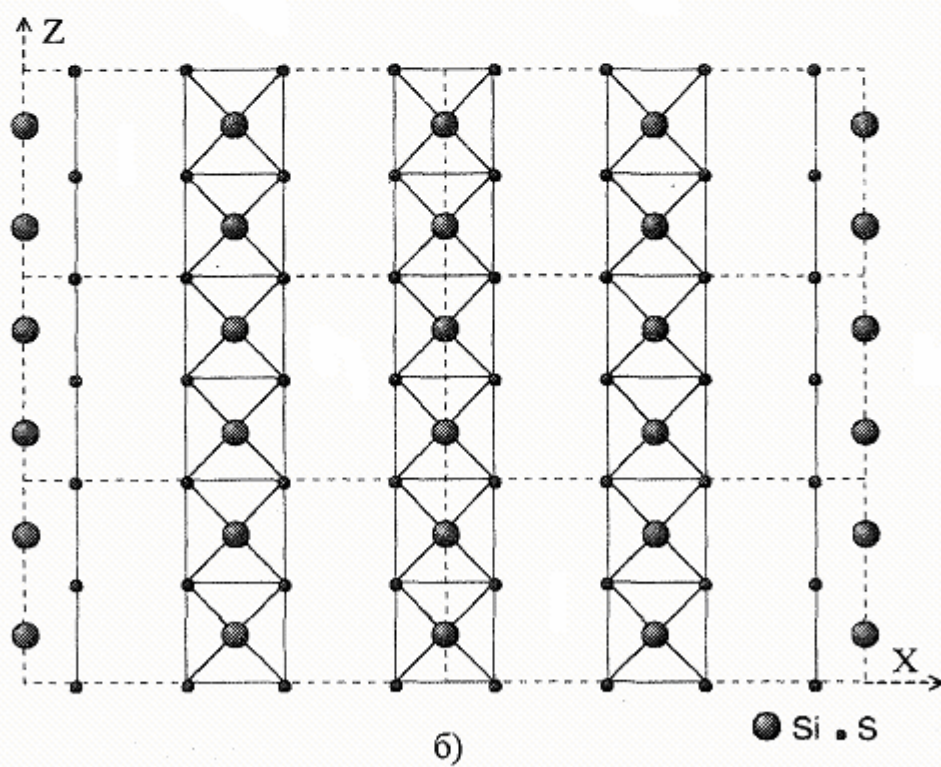
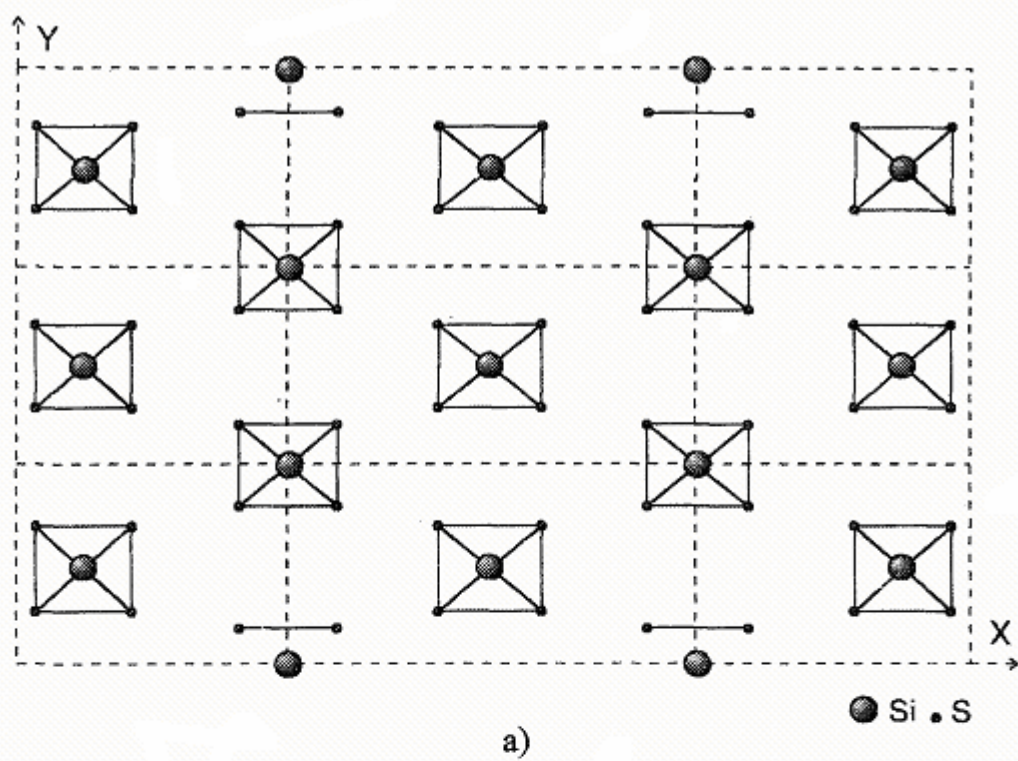


Рис. 1. Проекції структури SiS_2 на площини XY (а) і XZ (б).

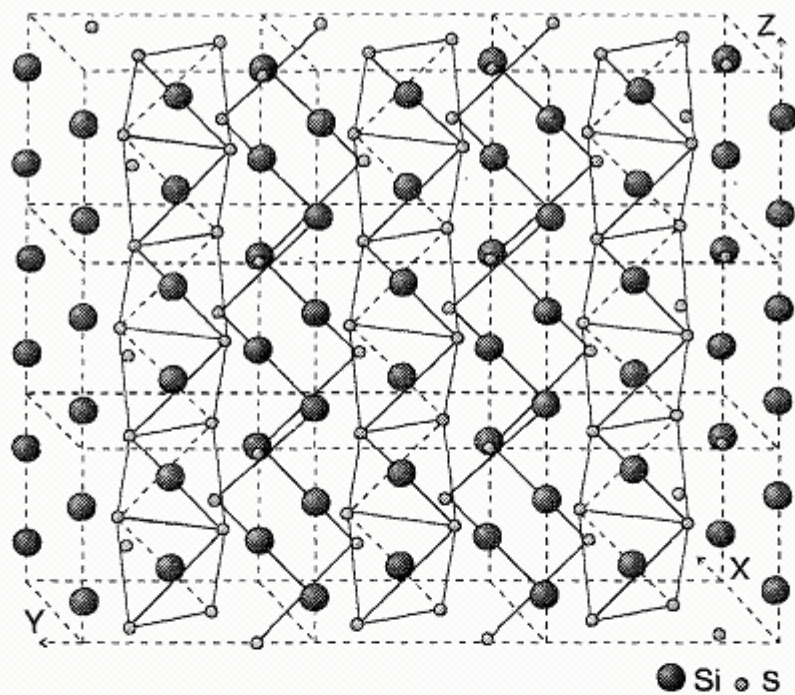


Рис. 2. Перспективна проекція структури SiS₂.

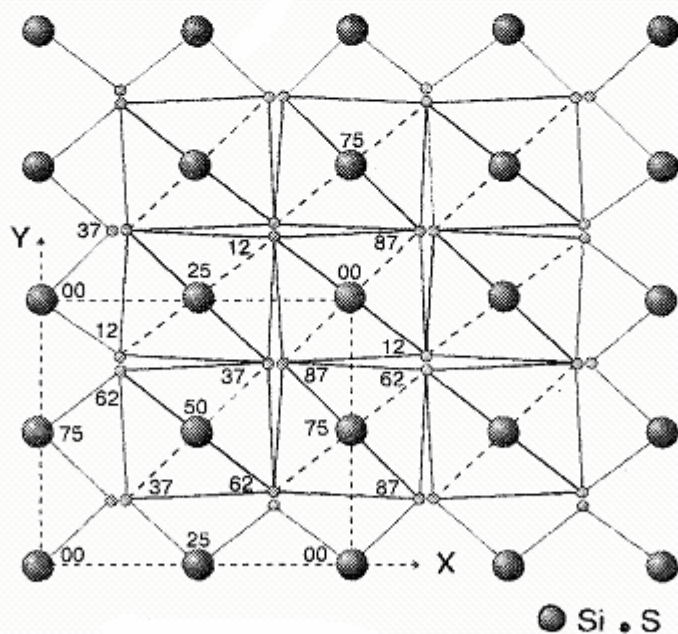


Рис. 3. Проекція структури фази високого тиску SiS₂ на площину XY.

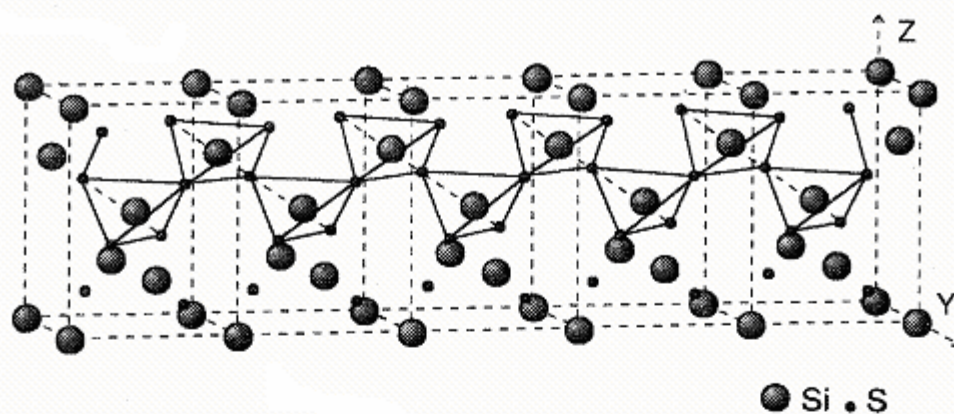


Рис. 4. Перспективна проекція структури фази високого тиску SiS₂.

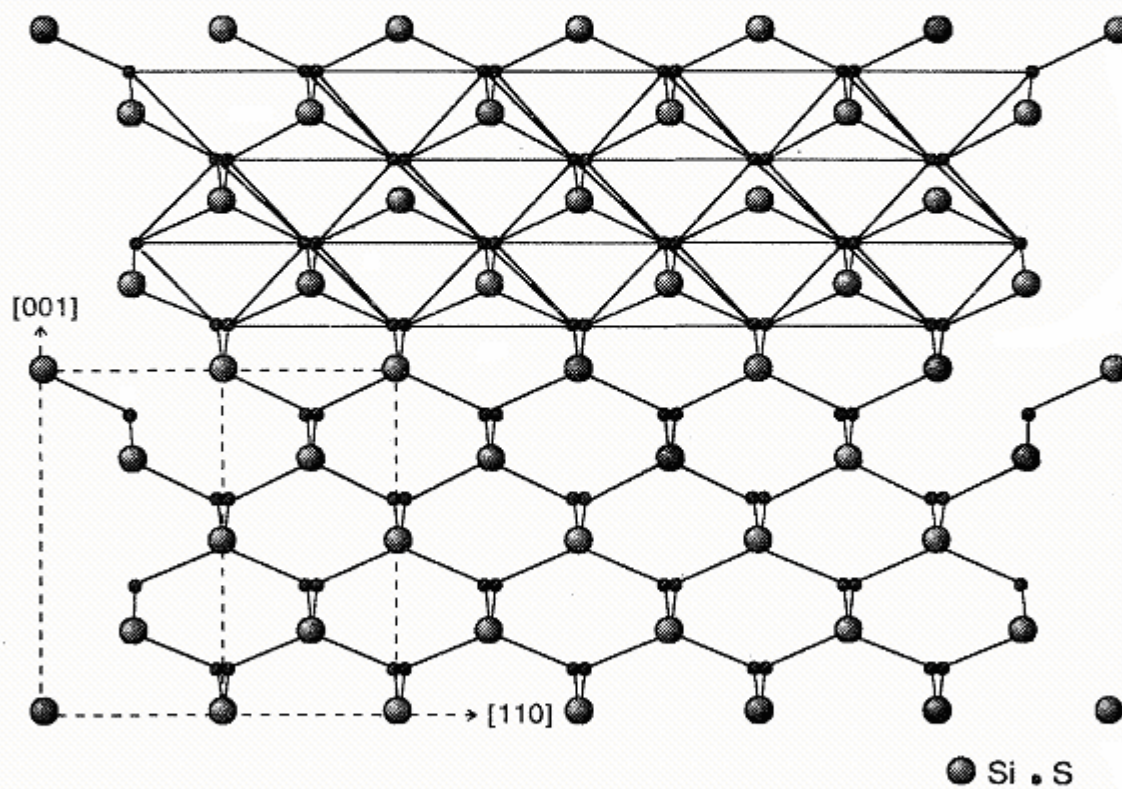


Рис. 5. Проекція структури фази високого тиску SiS₂ на площину телесної діагоналі(110).

$\frac{1}{4}$ периода "с" ячейки. Все цепи зигзагообразны: петли зигзагов лежат в плоскостях XZ и YZ и измеряются четвертью периода "с" вдоль оси Z. На рис.3, где представлена проекция структуры этой модификации SiS₂ на плоскость базиса (001), видно, как цепи тетраэдров с зигзагом (0,5- 0,25) с, простирающиеся вдоль Y, сочленяются с перпендикулярными им цепями с зигзагом (0,5 - 0,75) с, простирающимися вдоль X. Рис.4 иллюстрирует одну зигзагообразную цепь тетраэдров [SiS_{4/2}] вдоль X с зигзагом (0,5 - 0,75) с на перспективной проекции структуры. В свою очередь соседние пары цепей с зигзагами (0 - 0,25) с и (0 - 0,75) с также взаимноперпендикулярны с предыдущими. В результате формируется очень жесткий каркас ковалентноувязанных тетраэдров, что хорошо видно на рис.5 в проекции структуры на плоскость телесной диагонали (110). В этом представлении хорошо просматривается сфалеритоподобность структуры. Действительно, структуру SiS₂ повышенного давления можно считать производной от типа халькопирита CuFeS₂, который обладает той же пространственной группой симметрии $\bar{I}4\ 2d$, где удалены атомы железа, а атомы меди заменены атомами кремния. Межатомные расстояния Si - S в тетраэдрах 2,13 Å, а валентные углы S - Si - S = 105,2 и 118,5°, что указывает на существенное искажение тетраэдров. С другой стороны, валентный угол при атоме серы Si - S - Si = 109,4°, т. е. почти соответствует правильному координационному тетраэдру, две недостающие вершины которого представлены в данном случае двумя неподельными электронными парами атома - хозяина серы.

Отметим, что межатомные расстояния Si - S в обоих типах структур одинаковы (2,13 Å), будучи почти равными сумме ковалентных тетраэдрических радиусов кремния (1,17 Å) и серы (1,04 Å). Организация же размещения атомов в

пространстве ячеек существенно различна: в нормальных условиях SiS₂ имеет цепи тетраэдров [SiS_{4/2}], сочлененных общими ребрами, тогда как в SiS₂ повышенного давления тетраэдры [SiS₄] в цепях, связаны друг с другом вершинами, т. е. расположены термодинамически более обоснованно.

Структура соединения Si₂Te₃ тригональная принадлежит к пространственной группе $P\bar{3}\ 1c$ [6]. Проекции структуры на плоскости (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) представлены на рис. 6-7. В основе структуры гексагональная плотная упаковка (ГПУ) атомов теллура в двухпакетном виде, каждый из которых представляет два слоя атомов теллура, между которыми находятся атомы кремния в виде гантельных образований Si₂. В пустых межпакетных пространствах расстояния между ближайшими атомами теллура двух соседних

слоев 4,02 Å. Гантели атомов кремния могут располагаться двойко: или вертикально по всем четырем ребрам "с" ячейки с межатомным расстоянием

Si - Si = 2,27 Å, или близко к горизонтальному (~ 18° к горизонтальной плоскости) с расстоянием Si - Si = 2,35 Å.

Пары атомов кремния размещаются внутри почти правильных октаэдров из атомов теллура [Te₆]. Атомы кремния вертикальных гантелей находятся на расстояниях 2,53 Å от трех ближайших атомов теллура с валентными углами Te - Si - Te = 113,8°. Атомы кремния "горизонтальных" гантелей также координированы тремя ближайшими атомами теллура на расстояниях 2,45; 2,13 и 2,66 Å и с валентными углами Te - Si - Te 112,4; 114,6 и 118,5° или 2,46; 2,56 и 2,61 Å и с углами 113,5; 114,9 и 116,9°. Таким образом, все атомы кремния координированы тетраэдрами [SiTe₃Si], где четвертой вершиной тетраэдра является ближайший по гантеле партнер - атом кремния.

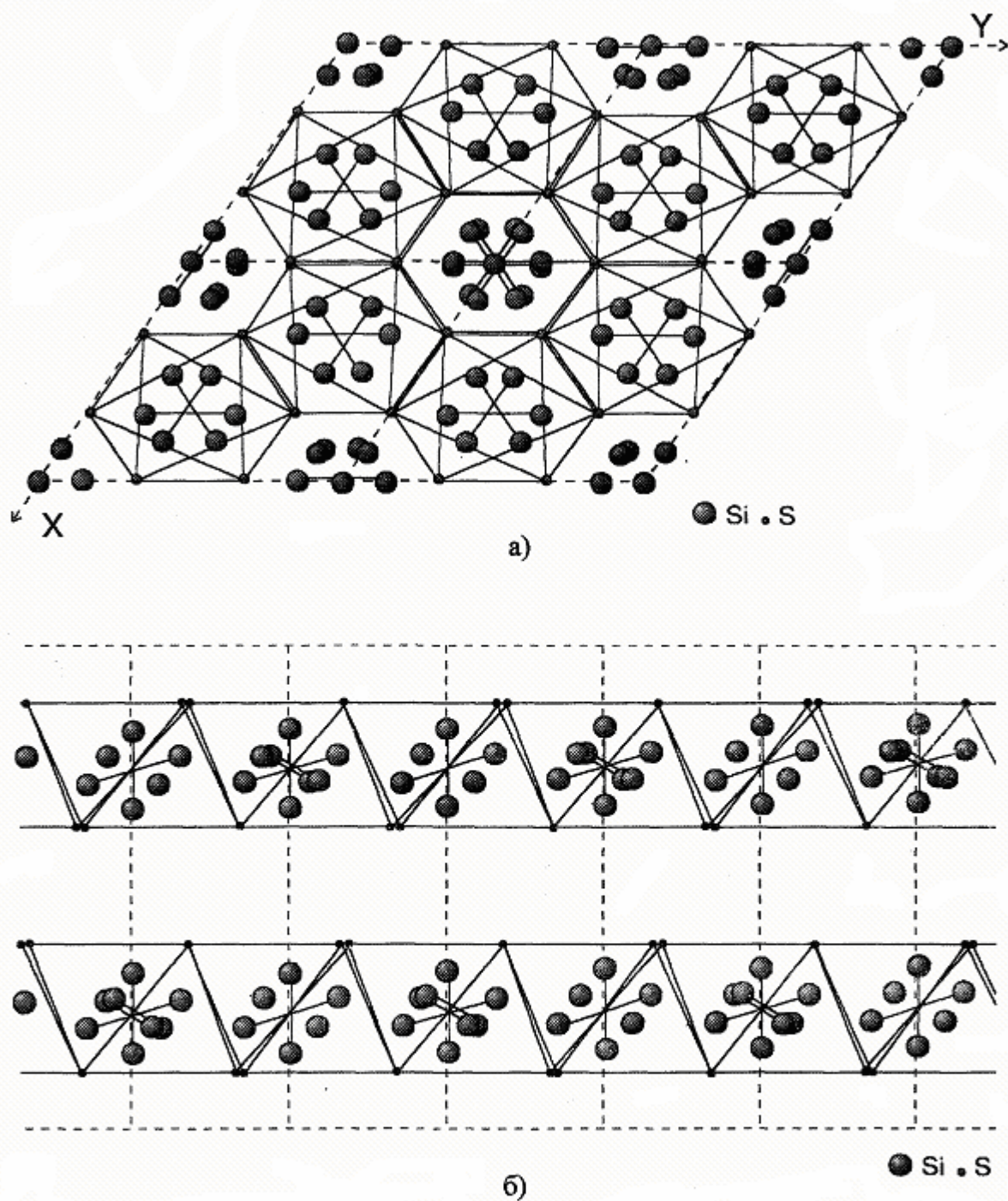


Рис. 6. Проекция структури Si_2Te_3 на плоскості (0001) (а) и $(10\bar{1}0)$ (б).

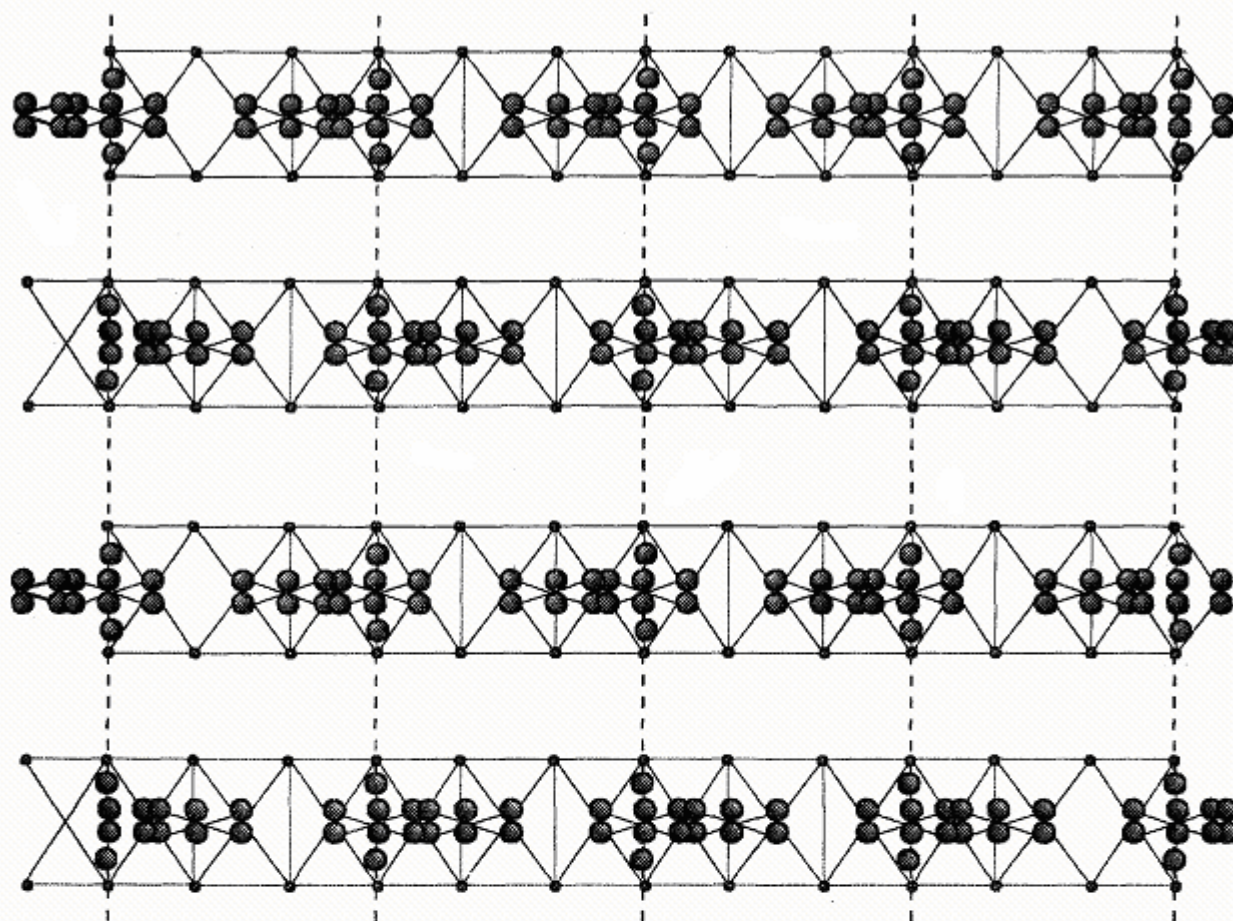


Рис. 7. Проекция структуры Si_2Te_3 на плоскость $(11\bar{2}0)$.

Важнейшей особенностью структуры является статистическое размещение 8 атомов кремния в двух позициях $12i$ и одной $4e$. Указанные позиции заполнены с дефицитом в 71%, поскольку в них вместо 28 атомов кремния размещаются лишь 8. Причем, в первой позиции $12i$ размещаются 4 атома, во второй - 2 атома и в позиции $4e$ - тоже 2 атома. Иными словами обе позиции $12i$ заняты на $1/3$ или $1/6$ соответственно, а позиция $4e$ - наполовину. Таким образом оказывается, что гантели Si_2 распределяются в структуре на вертикальные и "горизонтальные" в соотноше-

нии 1:3.

Такая особенность – гантельное спаривание атомов компонентов соединений достаточно широко распространена, особенно для структур халькогеногипофосфатов двухвалентных металлов (гантели P - P), сульфида галлия (Ga -Ga) и др. Но с частично заселенными спаренными атомами координатными позициями структура Si_2Te_3 представляет исключительную редкость, что оставляет широкие возможности обсуждения свойств этого соединения.

1. Хансен М. , Андерко К. Структуры двойных сплавов. В 2 - х томах. М. : Металлургиздат. 1962. Т. 2. 1488 с.
2. Peters J. , Krebs B. Silicon disulfide and silicon diselenide : a reinvestigation// Acta

crystallogr. 1982. V. B38. N4. P. 1270 - 1272.

3. Silverman M. S. , Soulen J. R. High pressure synthesis of new silicon sulfides

- // *Inorgan. Chem.* 1965. V. 4. N1. P. 129 - 130.
4. Prewitt C. T. ; Young H. S. Germanium and silicon disulfides : structure and synthesis // *Science*. 1965. V. 149. N3683. P. 535 - 537.
 5. Hillel R. , Cueilleron J. Preparation et etude du selenid de silicium : SiSe_2 // *Bull. Soc. Chem. France*. 1971. V. 15. N2. P. 394 - 398.
 6. Ploog K. , Stetter W. , Nowitzki A. , Schönherr E. Crystal growth and structure determination of silicon telluride Si_2Te_3 // *Mat. Res. Bull.* 1976. V. 11. N8. P. 1147 - 1154.
 7. Hanaveld A. J. , Klein Veer W. van der, Jellinek F. On silicion tritelluride // *Recueil trav. Chim.* 1968. V. 87. N3. P. 255 - 256.
 8. Gregoriades P. E. , Bleris G. L. , Stoemenos J. Electron diffraction study of the Si_2Te_3 structural transformation // *Acta crystallography*. 1983. V. B39. N4. P. 421 - 426.

CRUSTAL STRUCTURE OF SILICIUM CHALCOGENIDES

D.I. Bletskan, Yu.V. Voroshilov , L.V. Alexik

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin st., 54

Crystall structures of SiS_2 , SiSe_2 and Si_2Te_3 are described. The main structure elements of SiS_2 and SiSe_2 are tetrahedra $[\text{SiX}_4]$, where $X = \text{S, Se}$. In the SiS_2 phase of low pressure with orthorhombic structure silicon coordinate tetrahedra binds with edges into endless chains. The tetragonal phase SiS_2 of high pressure is built from endless zig-zag chains of $[\text{SiS}_4]$ tetrahedra with common apexes. The compound Si_2Te_3 is crystallized in trigonal structure with two layers packages at the cell atoms of silicon like dumb-bells are in octahedra of tellurium atoms. Structure is deficient for 71% on silicon.