

Д.М. Фреїк¹, О.В. Ткачик¹, І.М. Іванишин²

Фізико-хімічні властивості і кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів р-SnTe-Sb₂Te₃(Bi₂Te₃)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул.Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, E-mail: freik@pu.if.ua

²Івано-Франківський державний медичний інститут, вул. Галицька 2, м. Івано-Франківськ,
E-mail: Ivan_Ira@rambler.ru

Приведено фазові діаграми рівноваги систем р-SnTe-Sb₂Te₃ і р-SnTe-Bi₂Te₃ та залежність фізико-хімічних властивостей від складу для гомогенних областей на основі р-SnTe. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів. Показано, що за умови одночасного існування дво- і чотиризарядних вакансій Стануму домінуючими механізмами є заміщення атомами Стилбю (Бісмуту) вакансій Стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і $[V_{Sn}^{4-}]$ та комплексоутворення $[Sb(Bi)_i^{3+} - V_{Sn}^{2-}]^+$ з наступним виділенням фаз Sb₂Te₃ (Bi₂Te₃) відповідно.

Ключові слова: станум телурид, стилбій і бісмут телуриди, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття постуила до редакції 07.09.2005; прийнята до друку 15.05.2006

Вступ

Станум телурид кристалізується в структурі типу NaCl, є фазою змінного складу із широкою односторонньою областю гомогенності, зміщеною на бік надлишку телуру (50,1-50,9 ат.% Te при 823 К). Зазначені особливості фазового стану обумовлюють високу концентрацію власних точкових дефектів і, відповідно, носіїв заряду р-типу (10^{20} - 10^{21} см⁻³) [1].

Оптимізація термоелектричних параметрів р-SnTe пов'язана з необхідністю зменшення концентрації носіїв струму шляхом зміни дефектності ґратки. Це можна реалізувати катіонним заміщенням у твердих розчинах. При цьому досягається зростання коефіцієнта термо-е.р.с., питомої електропровідності при незначній зміні коефіцієнта теплопровідності.

Метою цієї роботи є встановлення домішкових механізмів утворення твердих розчинів у системах р-SnTe-Sb₂Te₃ та р-SnTe-Bi₂Te₃ на основі станум телуриду.

І. Фізико-хімічні властивості

Система SnTe-Sb₂Te₃. Діаграма стану системи поміщена в роботі [2] (рис. 1). Виявлено широку область твердих розчинів на основі SnTe (до ~10 мол.% Sb₂Te₃ при 820 К), встановлено

утворення сполуки SnSb₂Te₄, структура якої відрізняється від структури Sb₂Te₃ лише кількістю і порядком чергування шарів в елементарній ґратці.

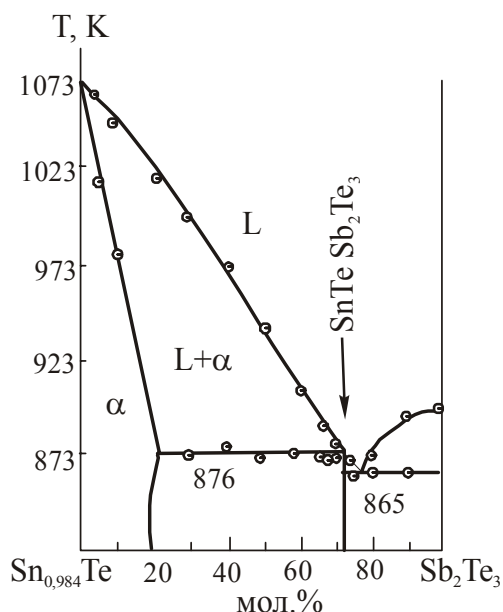


Рис. 1. Діаграма стану системи Sn_{0,984}Te-Sb₂Te₃ [2].

Залежності зміни параметра ґратки, мікротвердості, холлівської концентрації носіїв заряду та пікнометричної густини від складу

зображені на рис. 2, 3. Як видно з рис. 2 – крива 1, при збільшенні вмісту Sb_2Te_3 параметр ґратки спадає в межах області гомогенності, а при вмісті ~ 10 мол.% Sb_2Te_3 мало змінюється, що вказує на граничне значення розчинності Sb_2Te_3 у нестехіометричному станум телуриді.

Мікротвердість твердого розчину різко зростає в області вмісту домішки до ~ 2 мол.% Sb_2Te_3 , після чого залишається майже сталою (рис. 2 – крива 2), що вказує на можливий процес комплексоутворення в даній системі. Ріст мікротвердості на початкових стадіях легування, очевидно, обумовлений процесами перерозподілу вакансій та домішкових атомів Стибію у катіонній підґратці. Зміна пікнометричної та рентгенівської густин в області утворення твердих розчинів (рис. 3 – криві 1, 2) вказує на те, що при вмісті $\sim 2-3$ мол.% Sb_2Te_3 відбувається інтенсивне заповнення катіонних вакансій матриці нестехіометричного станум телуриду, після чого концентрація вакансій виходить на рівноважну (рис. 3 – крива 3).

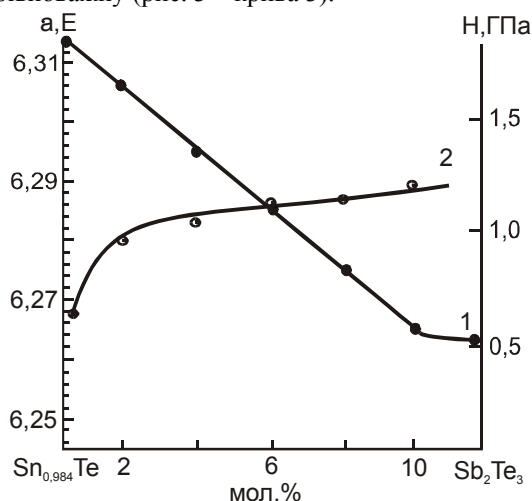


Рис. 2. Зміна параметра ґратки (а – 1) і мікротвердості (H – 2) твердого розчину $Sn_{0,984}Te-Sb_2Te_3$ від вмісту Sb_2Te_3 .

Оцінка числа носіїв, що поставляються кожним атомом Стибію при введенні в сплав, дає приблизно 2,2-2,5 носіїв (рис. 3 – крива 5).

Система SnTe-Bi₂Te₃. Діаграма стану досліджена у роботах [3] (рис. 4). Розчинність Bi_2Te_3 у SnTe досягає ~ 14 мол.% Bi_2Te_3 , що підтверджується зміною параметра кристалічної ґратки від складу (рис. 5 – крива 1). Сплави із вмістом Bi_2Te_3 від 14 до 50 мол.% є двофазними.

Параметр ґратки нестехіометричного SnTe при легуванні його Bi_2Te_3 зменшується лінійно в межах області гомогенності, а мікротвердість зростає (рис. 5 – криві 1, 2). Зміна пікнометричної та рентгенівської густин, холлівської концентрації носіїв струму і концентрації вакансій N_V від вмісту Bi_2Te_3 показані на рис. 6. Видно, що якщо густини мають чітку тенденцію до зростання (рис. 6 – криві 1, 2), то концентрація дірок зменшується (рис. 6 – криві 4). При цьому концентрація вакансій N_V змінює

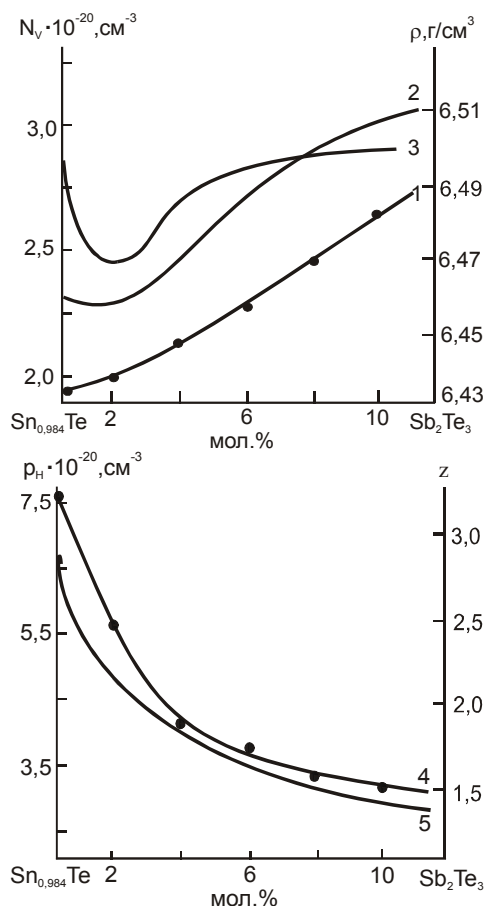


Рис. 3. Зміна пікнометричної (ρ_π – 1), рентгенівської (ρ_x – 2) густин, концентрації вакансій (N_V – 3), вільних носіїв заряду (p – 4) та кількості носіїв заряду на одну вакансію (z – 5) у твердому розчині $Sn_{0,984}Te-Sb_2Te_3$ від вмісту Sb_2Te_3 .

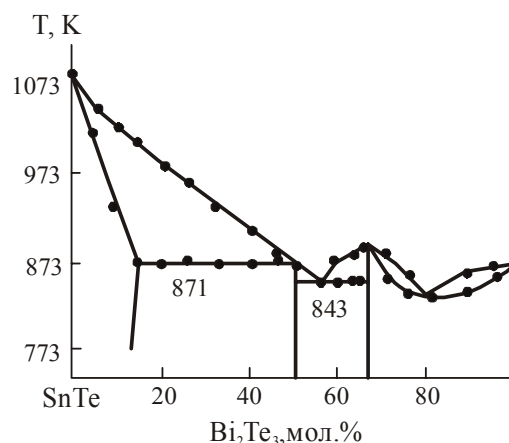


Рис. 4. Діаграма стану системи $SnTe-Bi_2Te_3$ [3].

характер залежності при вмісті Bi_2Te_3 біля 13 мол.% (рис. 6 – криві 3).

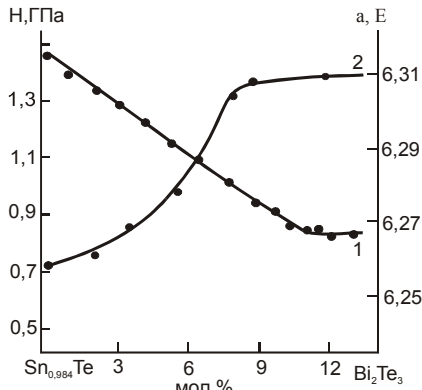


Рис. 5. Залежність параметра ґратки (а – 1) та мікротвердості (Н – 2) твердого розчину $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ від вмісту Bi_2Te_3 .

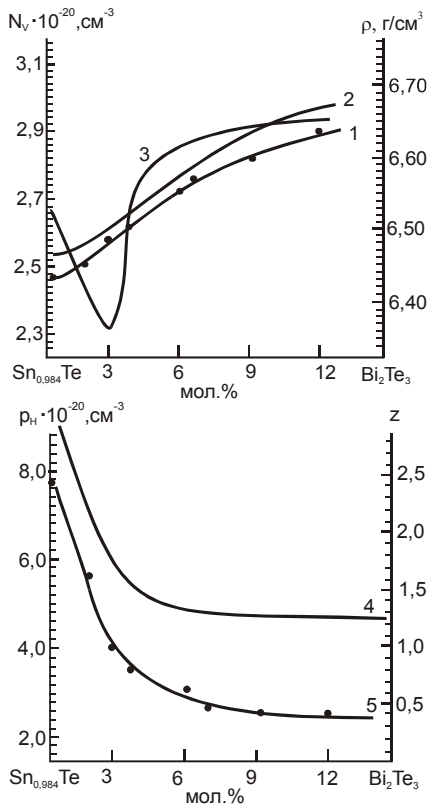


Рис. 6. Зміна пікнометричної (ρ_{π} – 1), рентгенівської (ρ_x – 2) густин, концентрації вакансій (N_v – 3), вільних носіїв заряду (p – 4) та кількості носіїв заряду на одну вакансію (z – 5) у твердому розчині $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ від вмісту Bi_2Te_3 .

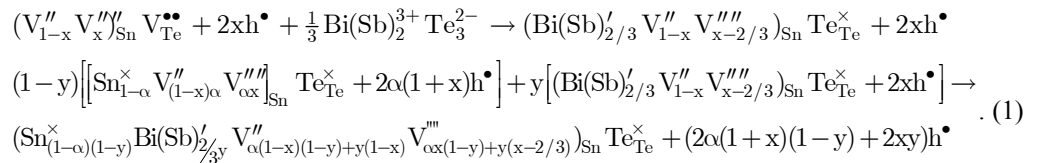
II. Кристалоквазіхімічні формули

Виходячи з того, що зміна комплексу фізико-хімічних властивостей твердих розчинів $p\text{-SnTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (Bi_2Te_3) від складу аналогічна (рис. 2-3,5-6), можна стверджувати про однакову природу утворення домінуючих точкових дефектів та механізмів їх утворення.

Для систем $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ розглянуто кілька варіантів механізмів дефектоутворення: заповнення катіонних вакансій, яке може відбуватися шляхом заповнення чотиризарядних вакансій Стануму до концентрацій домішки Стилбію, співрозмірної із концентрацією чотиризарядних вакансій Стануму; одночасне заповнення дво- та чотиризарядних вакансій Стануму, заповнення двозарядних вакансій Стануму; вкорінення атомів Стилбію та Бісмуту в тетраедричні порожнини щільної упаковки підґратки Телуру; утворення комплексів $[\text{Sb}(\text{Bi})^{3+} - \text{V}_{\text{Sn}}^{2-}]^+$ з виділенням фаз $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$.

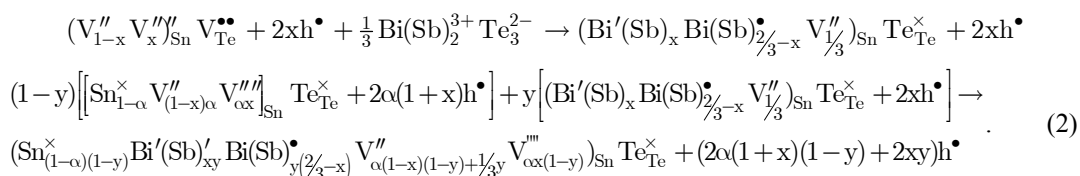
Дефектну підсистему станум телуриду можна описати за допомогою кристалоквазіхімічних формул [4]. Суть методу полягає у суперпозиції антиструктури основної матриці $p\text{-SnTe}$ ($(\text{V}_{1-x}'' \text{V}_x''')_{\text{Sn}} \text{V}_{\text{Te}}^{2-} + 2x\text{h}^{\bullet}$) і кристалохімічної формули легуючої сполуки. Тут $\text{V}_{\text{Sn}}'', \text{V}_{\text{Sn}}''', \text{V}_{\text{Te}}^{2-}$ – вакансії Стануму і Телуру; h^{\bullet} – дірки, $''$, $'''$ – позитивний і негативний заряди відповідно.

При реакції заміщення Стилбієм (Бісмутом) чотиризарядних вакансій Стануму $\text{V}_{\text{Sn}}^{4-}$ у твердих розчинах $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ при умові, що вміст домішки у сполуці не перевищує концентрацію вакансій у даному зарядовому стані і стехіометрії за Телуром, отримаємо:



У випадку одночасного заповнення дво- та чотиризарядних вакансій Стануму матимемо таку

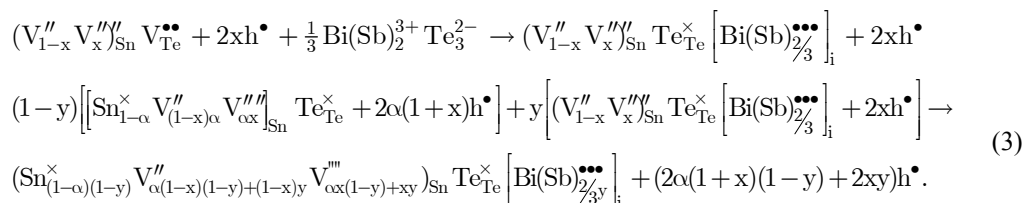
кристалоквазіхімічну формулу для твердого розчину:



Тут у – мольна доля легуючої сполуки.

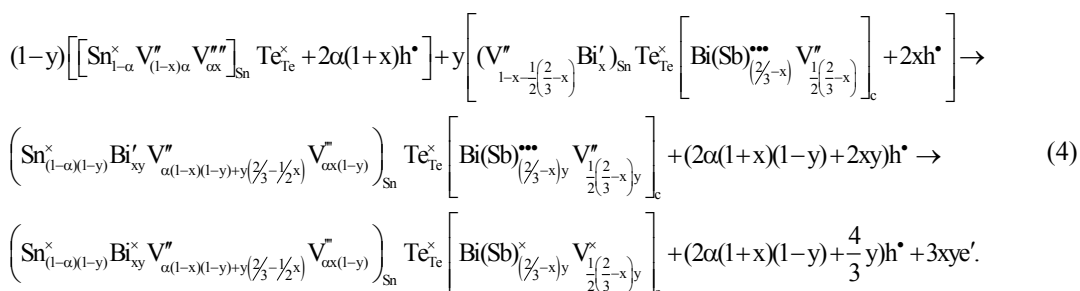
Для випадку, коли утворення твердого розчину проходить за механізмом укорінення Бісмуту чи Стибію в тетраедричні порожнини структури

нестехіометричного SnTe при збереженні стехіометрії за Телуром у легуючому кластері отримаємо:



При певному співвідношенні катіонних вакансій і йонів Стибію чи Бісмуту можливим є механізм утворення комплексів $[\text{Sb}(\text{Bi})^{\bullet\bullet\bullet} - V_{\text{Sn}}^{2-}]^+$ із

наступним виділенням фази Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3) за рівнянням



III. Обговорення результатів дослідження

Використовуючи одержані кристалоквазіімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів (1)-(4), нами проведено розрахунки залежностей концентрацій дефектів (N_V) і вільних носіїв заряду (p) від складу (рис. 7-9).

На концентраційних залежностях при заповненні катіонних вакансій у зарядовому стані V_{Sn}^{4-} як у випадку легування Sb_2Te_3 , так і випадку Bi_2Te_3 спостерігається зменшення концентрації акцепторних центрів і вільних носіїв заряду (рис. 7, а). Одночасне заповнення катіонних вакансій у станах V_{Sn}^{2-} і V_{Sn}^{4-} супроводжується зростанням концентрації як вакансій, так і числа вільних носіїв заряду р-типу (рис. 7, б).

Це обумовлене тим, що частина йонів домішок у електровалентному стані $\text{Bi}(\text{Sb})^{3+}$, заповнюючи двозарядні катіонні вакансії, має тільки три

валентних електрони, так що, для того, щоб укомплектувати чотири двоелектронних зв'язки із сусідніми атомами Sn, необхідно взяти один електрон з якого-небудь сусіднього атома Стануму. У результаті в кристалі утворюється позитивна дірка.

Як видно із формули (4), даний процес дефектоутворення супроводжується значним зростанням кількості катіонних вакансій як у зарядовому стані V_{Sn}^{2-} , так і в зарядовому стані V_{Sn}^{4-} , що призводить до різкого зростання концентрації вільних носіїв заряду (рис. 8).

У цьому випадку утворення твердих розчинів $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (Bi_2Te_3) супроводжується також зростанням концентрації дефектів акцепторного типу – вкорінені йони Стибію чи Бісмуту $(\text{Sb}(\text{Bi})_{\frac{2}{3}}^{\bullet\bullet\bullet})_i$, які виконуючи роль електронних пасток, спричинюють утворення додаткової кількості носіїв р-типу.

Концентраційні залежності (рис. 9) показують, що при утворенні комплексів має місце зменшення концентрації носіїв струму (рис. 9 – крива 1), причому Бісмут володіє більшою донорною дією, ніж

Стибій.

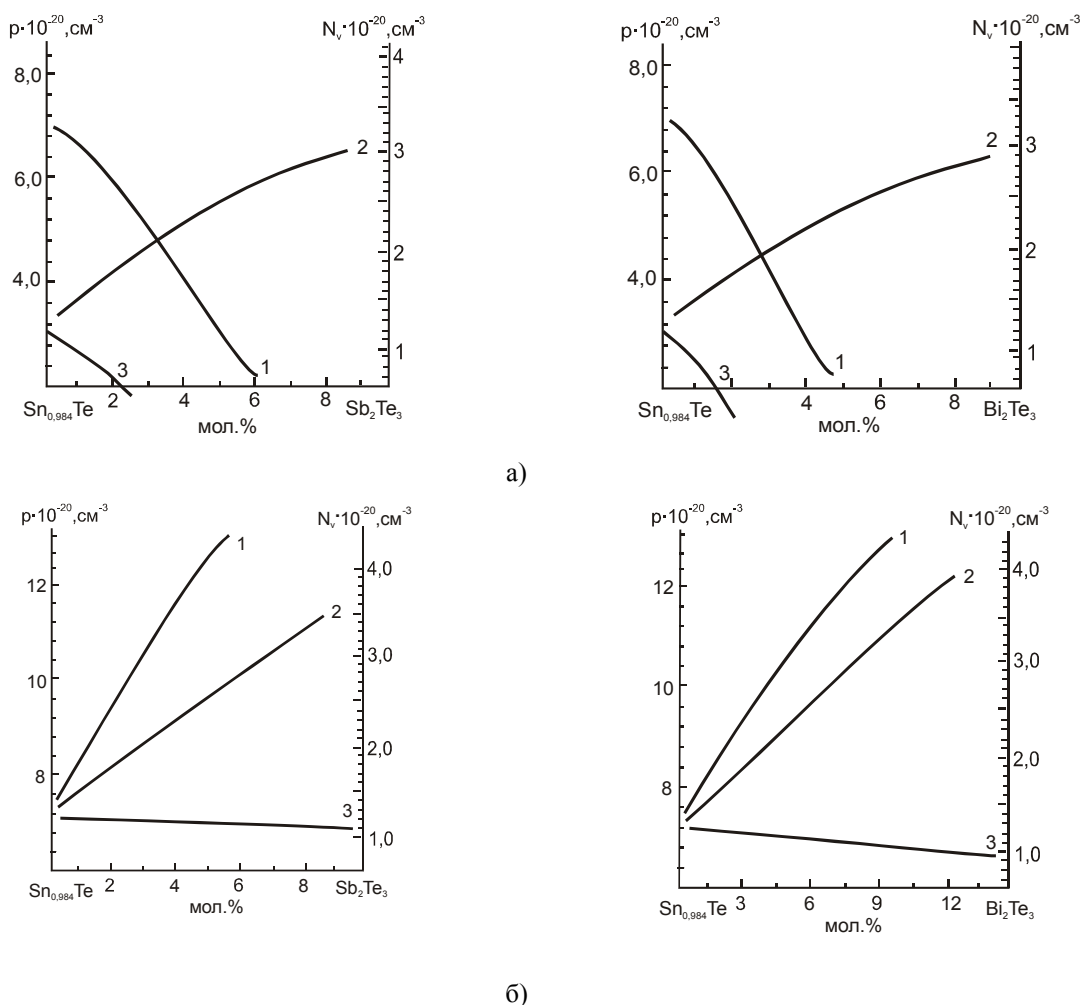


Рис. 7. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій Стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій Стануму $[V_{Sn}^{4-}]$ ($N_V - 3$) у твердих розчинах $Sn_{0,984}Te-Sb_2Te_3$ і $Sn_{0,984}Te-Bi_2Te_3$ при механізмі заповнення домішками Бісмуту(Стибію) катіонних вакансій в зарядовому стані V_{Sn}^{4-} (а); V_{Sn}^{2-} і V_{Sn}^{4-} одночасно (б).

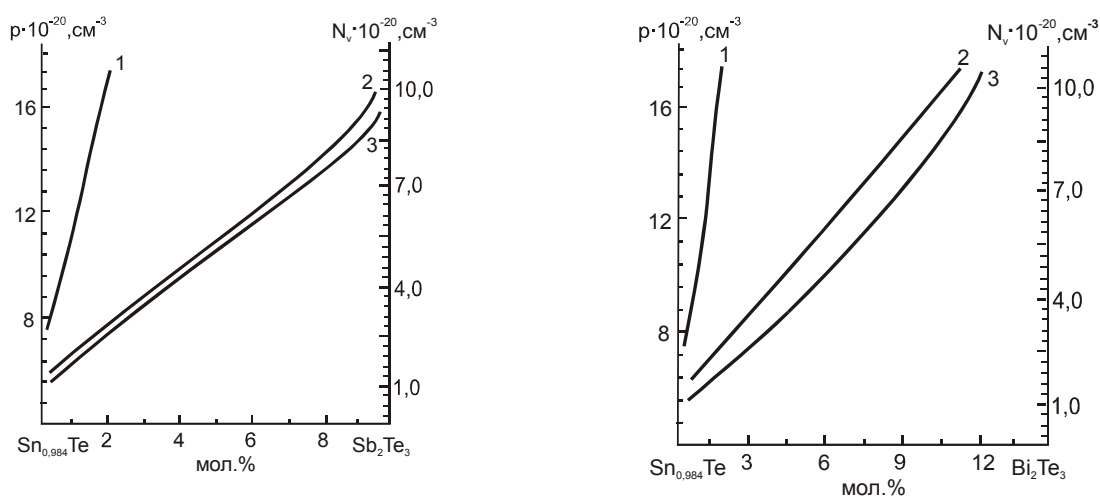


Рис. 8. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій Стануму ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій Стануму ($N_V - 3$) у твердих розчинах $Sn_{0,984}Te-Sb_2Te_3$ і $Sn_{0,984}Te-Bi_2Te_3$ при механізмі вкорінення домішок Бісмуту чи Стибію в тетраедричні порожнини підґратки Телуру.

При цьому концентраційні залежності твердих розчинів $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3$ (Bi_2Te_3) можна пояснити такими механізмами: заповненням катіонних вакансій атомами металічних домішок до 2 мол.% Sb_2Te_3 і 3 мол.% Bi_2Te_3 ; при подальшому збільшенні вмісту легуючих сполук (до 3 мол.% Sb_2Te_3 і 6 мол.% Bi_2Te_3) механізм дефектоутворення являє собою заповнення атомами Стилбію (Бісмуту) дво- та чотиризарядних вакансій

Стануму; в областях вмісту домішкових сполук > 3 мол.% Sb_2Te_3 і > 6 мол.% Bi_2Te_3 утворення твердого розчину відбувається шляхом утворення комплексів $\text{Sb}(\text{Bi})^{\bullet\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Sn}}^{2-}$, оскільки в цьому випадку кількість вакансій у матриці відповідає рівноважній їх концентрації в системі $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ ($\sim 0,2$ ат.%).

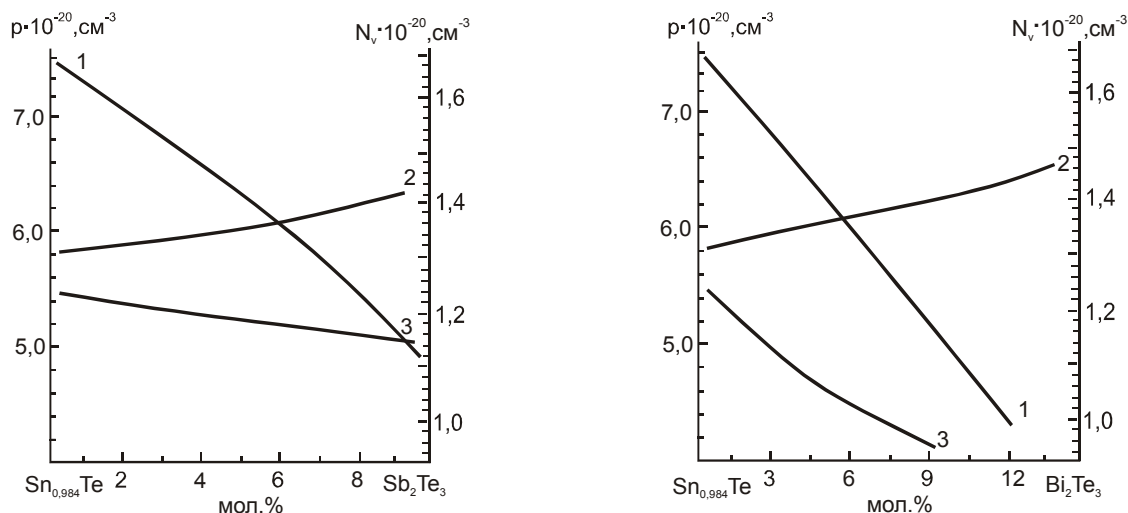


Рис. 9. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій Стануму $[\text{V}_{\text{Sn}}^{2-}]$ ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій Стануму $[\text{V}_{\text{Sn}}^{4-}]$ ($N_V - 3$) у твердих розчинах $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3$ і $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ при утворенні комплексів $[\text{Sb}(\text{Bi})^{\bullet\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Sn}}^{2-}]^+$.

Висновки

1. Досліджено залежність фізико-хімічних властивостей твердих розчинів $p\text{-SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ і $p\text{-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ на основі станум телуриду.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів для різних механізмів їх утворення.
3. Показано, що основним механізмом утворення твердих розчинів є заповнення катіонних вакансій станум телуриду $\text{Sb}(\text{Bi})$ та утворення комплексів типу $[\text{Sb}(\text{Bi})^{\bullet\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Sn}}^{2-}]^+$.

Робота фінансується ДФФД МОН України, реєстраційний номер 0105U007494.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Ткачик О.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Іванишин І.М. – асистент кафедри біофізики, інформатики та медичної апаратури.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. *Телурид олова. Фізикохімічні властивості*. Івано-Франківськ, Плай. 148 с. (2002).
- [2] Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов. Исследование системы $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ // *Журнал неорганической химии*, **4**(7), сс. 1638-1642 (1959).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Е.И. Елагина, Р.А. Цхадая. Исследование системы $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ // *Изв.АН СССР. Неорганические материалы*, **11**(11), сс. 2083-2084 (1975).
- [4] С.С. Лисняк Кристаллоквазіхимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв.АН СССР. Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).

D.M. Freik¹, O.V. Tkachyk¹, I.M. Ivanyshyn²

Physical and Chemical Properties and Crystalloquasichemical Formulas of Solid Solutions p-SnTe-Sb₂Te₃(Bi₂Te₃)

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk State Medical Institute, Galitska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: Ivan_Ira@rambler.ru

To cite the phase diagrams of equilibrium of the systems p-SnTe-Sb₂Te₃ and p-SnTe-Bi₂Te₃ and dependence of physical and chemical properties from composition for homogeneous regions on the basis of p-SnTe. Crystalloquasichemical formulas for different mechanisms of formation solid solutions are offered. It is shown, that on condition of simultaneous existence of double- and tetracharged vacancies tin, substitutions by the atoms of the stibium (bismuth) vacancies tin $[V_{Sn}^{2-}]$ and $[V_{Sn}^{4-}]$ is dominant mechanisms and the formation of complexes $[Sb(Bi)_i^{3+} - V_{Sn}^{2-}]^+$ with a next selection of phases Sb₂Te₃ (Bi₂Te₃) accordingly.