

Д.М. Фреїк¹, І.М. Іванишин²

Електровалентні стани стануму і механізми утворення твердих розчинів $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул.Галицька 201, Івано-Франківськ, 76008, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

² Івано-Франківський державний медичний університет, вул. Галицька 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: Ivan_Ira@rambler.ru

Методами мессбауерівської спектроскопії виявлено два електровалентні стани Sn^{2+} і Sn^{4+} у сполуці $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$. Запропонована кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного станум телуриду. Встановлено механізм утворення твердих розчинів $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$.

Ключові слова: мессбауерівська спектроскопія, тверді розчини, станум телурид, дефектоутворення, антиструктура, кристалоквазіхімічний кластер.

Стаття постуила до редакції 05.06.2005; прийнята до друку 15.12.2005

Вступ

Телурид олова характеризується широкою областю гомогенності (до 1 ат.%), яка повністю зміщена на бік телуру. Це обумовлює високу концентрацію носіїв струму (10^{20} - 10^{21} см⁻³) і тільки р-тип провідності. Він кристалізується у структурі типу NaCl (просторова група Fm3m). Параметр ґратки SnTe у межах області гомогенності зменшується зі збільшенням концентрації телуру. Це підтверджує існування вакансій у катіонній підґратці [1-3].

Тверді розчини на основі SnTe дають можливість у значній мірі модифікувати його дефектну підсистему і, таким чином, змінювати фізико-хімічні властивості базового матеріалу. На даний час вибір легуючих елементів і визначення їхнього оптимального вмісту у сплаві проводиться шляхом послідовного набору складів. Це корисно з погляду створення баз даних, але ефективність досліджень можна покращити, ґрунтуючись на фундаментальних положеннях про склад матеріалу. При цьому слід враховувати [4]:

- характер взаємодії легуючих елементів з базовою сполукою (діаграма стану, залежність розчинності легуючого елемента від вмісту і т.д.);
- характер переважаючого механізму входження легуючого елемента у базову структуру;
- характер впливу легуючих елементів на фізико-хімічні властивості базової сполуки;
- відмінності в атомних (іонних, ковалентних) розмірах і електронній будові легуючих елементів,

домішок і компонентів основної сполуки та їх вплив на характер розподілу атомів легуючих елементів в матриці (позиції заміщення, упродовження, дефекти різних типів – від вакансій до комплексів і т.д.).

Аналіз взаємодії станум телуриду з легуючими елементами та утворення твердих розчинів на його основі затруднений через суперечності щодо електровалентного стану як самого стануму у металевій підґратці, так і катіонних вакансій.

Нами раніше [5] на основі вимірювань значень пікнометричної і рентгенівської густин, холлівської концентрації нестехіометричного станум телуриду уточнено зарядовий стан вакансій стануму. Показано, що якщо до складу ~50,4 ат.% Te переважає утворення чотиризарядних вакансій стануму, то при більшому відхиленні від стехіометрії – двозарядних.

Метою даної роботи було уточнення електровалентного стану катіонів у нестехіометричному SnTe і встановлення механізму утворення твердих розчинів на його основі ($\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$).

І. Електровалентний стан стануму і кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного SnTe

З метою визначення заряду стануму у сполуці SnTe нами використано мессбауерівську спектроскопію. Це пов'язано з тим, що

мессбауерівська спектроскопія дає можливість однозначної оцінки електровалентного стану атомів стануму.

Багаточисельні експериментальні дослідження показали, що відносно джерела $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ сполуки двовалентного стануму мають ізомерний зсув в області $2.7 \div 4.5$ мм/с, сполуки чотиривалентного стануму – в області $-0.5 \div 1.9$ мм/с. Таким чином, ізомерний зсув дозволяє визначати електровалентний (зарядовий) стан атомів стануму [6, 7].

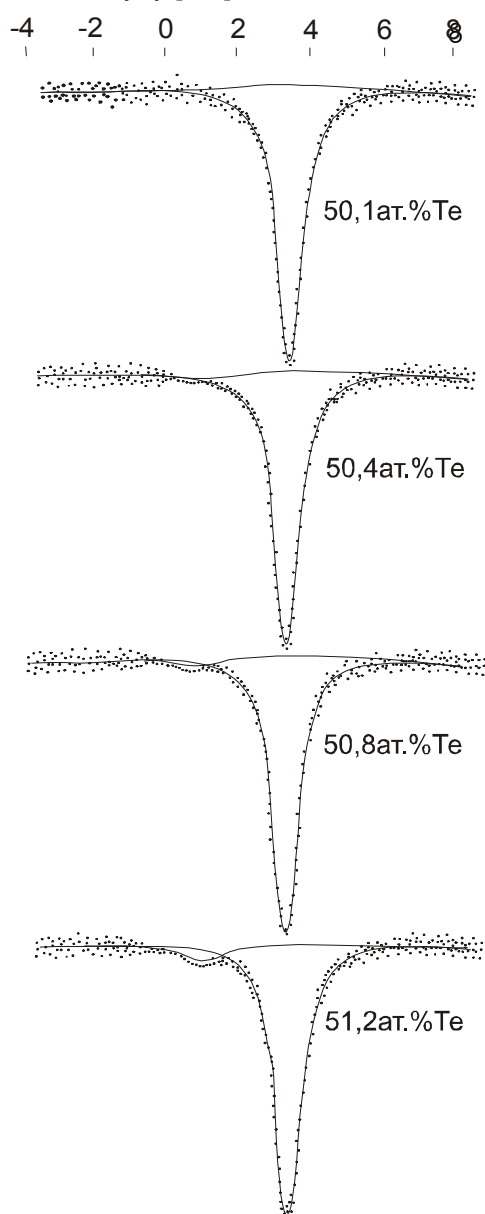


Рис. 1. Мессбауерівські спектри нестехіометричного SnTe при 295 К із різним вмістом телуру.

Дослідження проводилися на спектрометрі ЯГРС-4м з аналізатором АИ-1024; джерелом гамма-квантів для ізоотопу ^{119}Sn служив ізомер $^{119\text{m}}\text{Sn}$, використаний у хімічній формі CaSnO_3 ; природний вміст 0,35, тривалість життя ізомеру $\tau = 25.4$ нс, енергія ізомерного переходу $E_0 = 23.87$ кеВ, період

піврозпаду 250 днів.

Були зняті мессбауерівські спектри для нестехіометричного станум телуриду в залежності від ступеня відхилення від стехіометрії (рис. 1).

Як видно з рис. 1, мессбауерівські спектри зразків з вмістом телуру $x = 50,4; 50,8; 51,2$ ат.% являють собою суперпозицію двох синглетних ліній, ізомерні зсуви яких відповідають Sn^{2+} і Sn^{4+} . Незначне зменшення відстані між ізомерними зсувами вказує на обмінні процеси між іонами Sn^{2+} і Sn^{4+} , однак вказаний обмін не приводить до появи однократно іонізованого центру $[\text{Sn}]^+$, що відповідає тривалентному стануму Sn^{3+} .

Дані спектри не показали також ніяких відмінностей в симетрії локального оточення центрів Sn^{2+} і Sn^{4+} . Це свідчить про те, що локальні оточення центрів Sn^{2+} і Sn^{4+} є ідентичними (станум знаходиться в центрі правильного октаедра із атомів телуру) і не залежить від складу сполуки.

Таким чином, нестехіометричний станум телурид можна представити як сполуку, що включає два валентні (зарядові) стани стануму – $(\text{Sn}^{2+}\text{Sn}^{4+})_{1-\alpha}\text{Te}$. Тут α – відхилення від стехіометрії. Атоми стануму займають структурно-еквівалентні позиції. Різного роду асоціати центрів Sn^{4+} з дефектами ґратки і іонізованими акцепторами виявлені тільки для не повністю гомогенізованих матеріалів, але й у цьому випадку їх доля не перевищує 0.1 від загальної концентрації стануму.

Відсутність квадрупольного розщеплення вказує на те, що при відхиленні від стехіометрії на бік телуру не відбувається зміни кубічної структури сполуки [6].

Таким чином, наявність двох електровалентних станів катіонів (Sn^{2+} , Sn^{4+}) у сполуці нестехіометричного SnTe підтверджує припущення про існування і різних зарядових станів їх вакансій V_{Sn}'' і V_{Sn}''' відповідно [5].

Тому, враховуючи експериментальні дані, рівняння електронейтральності і структурну умову (рівність структурних елементів в катіонній і аніонній підґратках), перепишемо формулу антиструктури у вигляді

$$V_{\text{Sn}}'' V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} \Leftrightarrow (V_{1-x}'' V_x'') V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet} \quad (1)$$

Тоді легуючий кластер телуру, за умови реалізації механізму добудови аніонної підґратки, матиме вигляд

$$(V_{1-x}'' V_x'') V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet} + \text{Te}^0 \Leftrightarrow (V_{1-x}'' V_x'') \text{Te}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet} \quad (2)$$

а кристалоквазіхімічне рівняння утворення атомних дефектів

$$(1-\alpha)\text{Sn}_{\text{Sn}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x + \alpha[(V_{1-x}'' V_x'') \text{Te}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet}] \Leftrightarrow [\text{Sn}_{1-\alpha}^x V_{(1-x)\alpha}''' V_{\alpha x}'''] \text{Te}_{\text{Te}}^x + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \quad (3)$$

Тут α – відхилення від стехіометрії, яке відповідає атомному вмісту надстехіометричного телуру в сполуці;

x – атомний вміст чотиризарядних вакансій стануму V_{Sn}''' ;

h^{\bullet} – носій заряду р-типу;

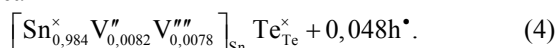
' , \bullet , \circ – ефективні негативний, позитивний і нульовий заряди;

V_{Sn}^{\bullet} , V_{Sn}° , V_{Te}^{\bullet} – заряджені вакансії стануму і телуру;

Sn_{Sn}^{\times} , Te_{Te}^{\times} – станум і телур у вузлах кристалічної ґратки.

У випадку $Sn_{0,984}Te$, коли $\alpha = 0,016$, $x = 0,488$

[5] кристалоквазіхімічний кластер нестехіометричного станум телуриду можна записати як



II. Тверді розчини $Sn_{0,984}Te-Tl_2Te_3$

2.1. Фізико-хімічні властивості

Для приготування сплавів застосовували матеріали: Sn марки ОВЧ-000; Te ос.ч. з домішками < 10-3 мас.%; Tl_2Te_3 ос.ч. з домішками < 10-3 мас.%. Потрійні сплави системи $Sn_{0,984}Te-Tl_2Te_3$ готували із синтезованих подвійних сполук. Нестехіометричний $SnTe$ синтезували з врахуванням відхилення від стехіометрії, виходячи з формули $Sn_{0,984}Te$. Це пов'язано з тим, що даний склад знаходиться в області гомогенності сполуки у всьому температурному інтервалі [2]. У системі $Sn_{0,984}Te-Tl_2Te_3$ були приготовані сплави з вмістом до 1 мол.% Tl_2Te_3 через 0,2 мол.%.

Сплави синтезували у відкачаних до 10^{-4} мм рт.ст. кварцових ампулах протягом 1 год з наступною загартовуванням на повітрі. Отримані сплави піддавали гомогенізуючому відпалу при 570°C протягом 350 год. Дебаєграми сплавів знімали в камері РКУ-114 на залізному випромінюванні. Параметр ґратки розраховали за дублетами з індексами (620). Густина сплавів в

області твердих розчинів визначали пікнометричним методом.

Вимірюванням е.р.с. Хола визначені концентрації носіїв струму за формулою $p = r/Re$, де $r = 1$ [8]. Згідно роботи [9] у системі $Sn_{0,984}Te-Tl_2Te_3$ існує область твердих розчинів на основі $Sn_{0,984}Te$ до 1 мол.% Tl_2Te_3 .

На рис.2, а представлені залежності електропровідності, термо-е.р.с., рухливості і холівської концентрації від складу.

Електропровідність сплавів зі збільшенням в них вмісту Tl_2Te_3 зменшується, а термо-е.р.с. виявляє максимальне значення для сплаву складу $(Sn_{0,984}Te)_{0,995}(Tl_2Te_3)_{0,005}$ (рис.2,а). Екстремуми знайдені також на залежностях холівської рухливості і концентрації носіїв струму (рис.2, б). Концентрація дірок має мінімум при вмісті ~0,5 мол.% Tl_2Te_3 , при якому спостерігається максимум рухливості дірок (рис.2,б).

Вимірювання залежності пікнометричної густини від складу у гомогенній області твердих розчинів та співставлення її з рентгенівською дало можливість визначити характер зміни концентрації катіонних вакансій від вмісту Tl_2Te_3 (рис.3).

Немонотонність концентраційних залежностей (рис. 2, 3) свідчить про те, що характер утворення твердого розчину $Sn_{0,984}Te-Tl_2Te_3$ залежить від вмісту домішки і проходить за різними механізмами. Розглянуто дві області вмісту Tl_2Te_3 в системі $Sn_{0,984}Te-Tl_2Te_3$. В першій області ($x < 0,5$ мол.% Tl_2Te_3), де спостерігається зменшення концентрації носіїв струму (рис. 2 б), утворення твердого розчину відбувається, очевидно, за механізмом заповнення катіонних вакансій.

В області концентрацій домішки >0,05 мол.% Tl_2Te_3 переважає механізм вкорінення талію в тетраедричні пустоти кристалічної ґратки нестехіометричного $SnTe$.

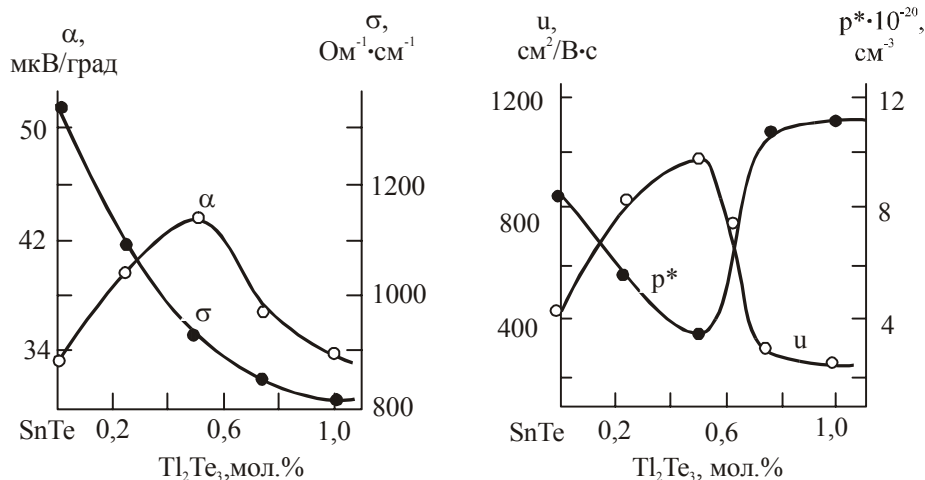


Рис. 2. Залежності електропровідності (σ), термо-е.р.с. (α), рухливості (u) і концентрації носіїв струму (p^*) від складу в області твердих розчинів системи $SnTe-Tl_2Te_3$ при кімнатній температурі [8].

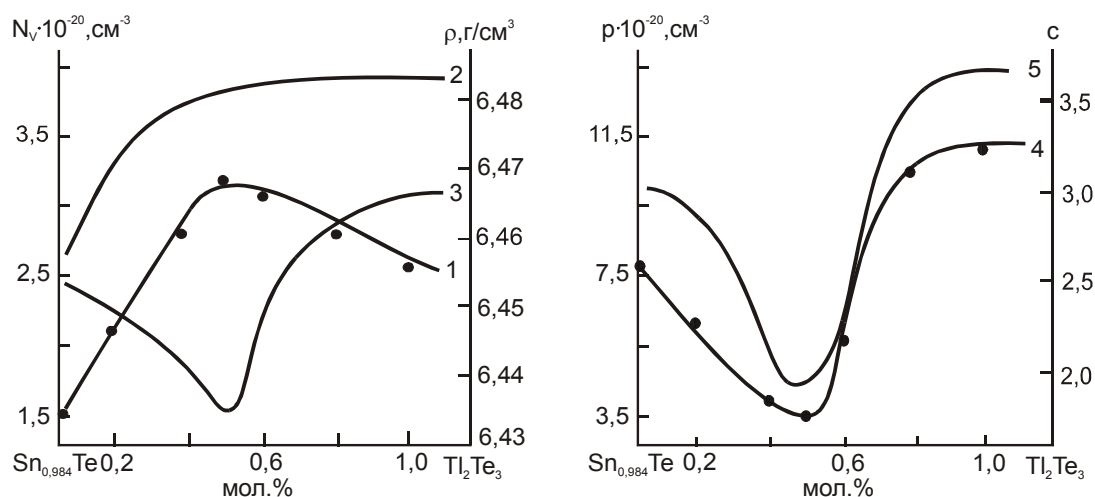


Рис. 3. Залежності пікнометричної (1), рентгенівської (2) густин, концентрації вакансій (3), концентрації носіїв струму (4) та кількості носіїв на одну вакансію (5) від складу у твердому розчині $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$.

2.2. Кристалоквазіхімічні рівняння процесів дефектоутворення в системі $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$.

Для пояснення отриманих результатів використано метод кристалоквазіхімії [10]. При виборі механізму утворення твердого розчину аналізувався так званий розмірний фактор. Геометричні характеристики тетра- і октапорожнин

дозволяють визначити радіуси куль, які можуть бути вписані у них. Внаслідок переважання іонного зв'язку в SnTe значення r_i домішок при аналізі співставляли з октаедричними ковалентними радіусами. Дані іонних, кристалохімічних радіусів елементів як базової сполуки, так і домішки в залежності від координаційного числа та октаедричних і тетраедричних порожнин подані в табл.1.

Таблиця 1

Розмірні величини складових твердого розчину $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$ [11]

Елемент	Електронна конфігурація	Атомний радіус $r_a, \text{\AA}$	Кристалохім. радіус $r_k, \text{\AA}$	Корд. число	Іонний радіус $r_i, \text{\AA}$	$R_{\text{оп}}, \text{\AA}$	$R_{\text{тп}}, \text{\AA}$
Sn Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	$3f^{14}4d^{10}5s^25p^2$ $3f^{14}4d^{10}5s^05p^2$ $3f^{14}4d^{10}$	1,30	0,83 0,95	— 6 6 8	— 1,12 0,69 0,81	0,75÷1,26	0,51÷0,86
Tl Tl ³⁺	$5d^{10}6s^26p^1$ $5d^{10}$	1,71	0,890 1,025 1,12	— 4 6 8	— 0,750 0,885 0,98	—	—
Te Te ²⁻	$4d^{10}5s^25p^4$ $4d^{10}5s^25p^6$	1,60	2,07	— 6	— 2,21	1,54÷1,05	1,05-0,71

Як видно з табл. 1, утворення твердих розчинів може відбуватися тільки при збереженні стехіометрії за телуrom, оскільки вкорінення телуру в тетраедричні порожнини базової сполуки

є неможливим із-за великих розходжень в кристалохімічних радіусах.

Таким чином, кристалоквазіхімічне рівняння твердого розчину заміщення матиме вигляд:

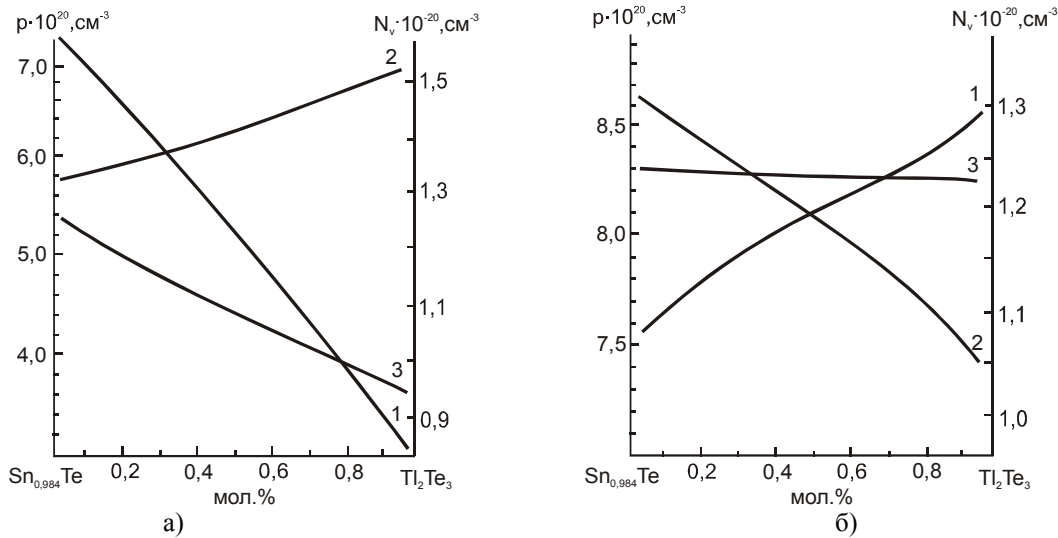
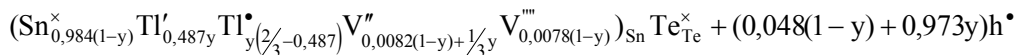
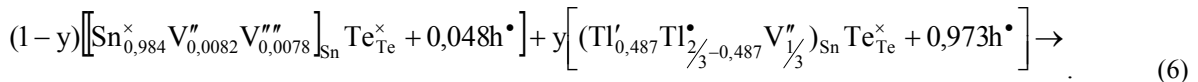
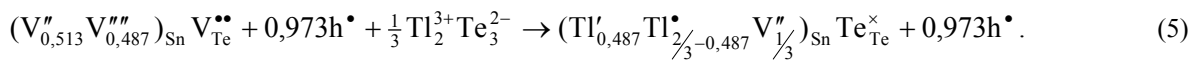


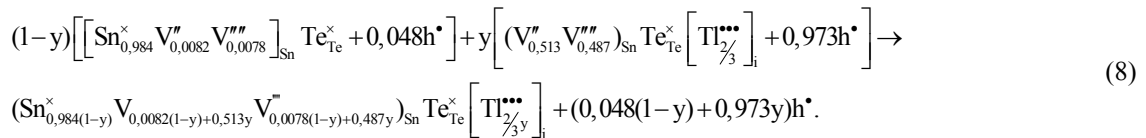
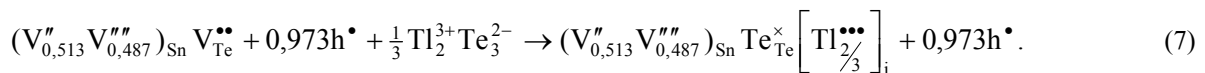
Рис. 4. Розраховані концентраційні залежності вакансій (V_{Sn}'' – 2; V_{Sn}''' – 3) і вільних носіїв заряду (p – 1) у твердих розчинах $Sn_{0,984}Te - Tl_2Te_3$ при механізмі заповнення катіонних вакансій: у зарядовому стані V_{Sn}''' (а); V_{Sn}'' і V_{Sn}''' одночасно (б).



Концентраційні залежності при такому механізмі утворення твердого розчину представлені на рис.4. Як видно з рис. 4, при заповненні чотиризарядних катіонних вакансій відбувається зменшення концентрації вільних носіїв струму p -типу та незначне зростання концентрації двозарядних вакансій стануму, спричинене введенням додаткових вакансій сполукою Tl_2Te_3 . При одночасному заповненні дво- та

чотиризарядних катіонних вакансій навіть при зменшенні кількості вакансій спостерігається зростання носіїв заряду у твердому розчині.

При механізмі вкорінення талію у тетраедричні порожнини підґратки телуру кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів будуть наступними:



За умови, що атоми телуру добудовують аніонну підґратку, спостерігається зростання кількості акцепторних центрів – дво- та чотиризарядних катіонних вакансій (рис. 5 – криві 2, 3) та вкорінених атомів талію, що веде до зростання концентрації носіїв струму (рис. 5 –

крива 1) і зменшення їх рухливості (рис. 2, б). Крім того, вкорінення талію призводить до появи нових домішкових дефектів вкорінення, які спричиняють деформацію кристалічної ґратки $SnTe$, що підтверджується зростанням мікротвердості даної сполуки.

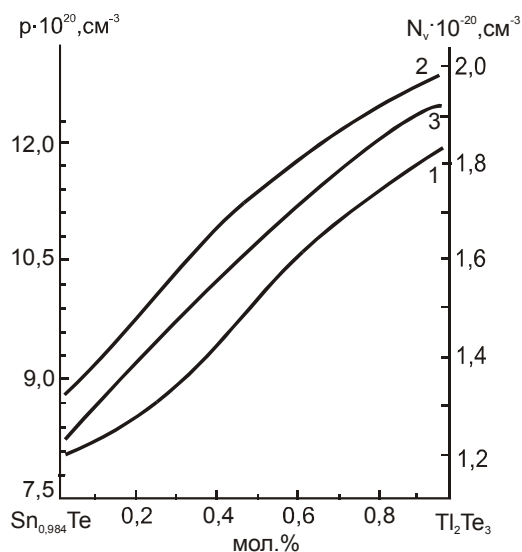


Рис. 5. Розраховані концентраційні залежності вакансій стануму (V_{Sn}'' – 2, V_{Sn}''' – 3) і вільних носіїв заряду (p – 1) у твердому розчині $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$ при механізмі вкорінення талію в тетраедричні порожнини підґратки телуру.

Висновки

1. Методом мессбауерівської спектроскопії показано, що іони стануму в кристалічній ґратці нестехіометричного SnTe знаходяться в двох електровалентних станах Sn^{2+} і Sn^{4+} і займають еквівалентні кристалографічні позиції.
2. Уточнена антиструктура (наявність чотиризарядних катіонних вакансій) нестехіометричного станум телуриду дозволила однозначно трактувати механізми утворення твердих розчинів $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$.
3. На початкових етапах утворення твердого розчину $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$ (вміст домішкової сполуки $\sim 0,5$ мол.%) відбувається за механізмом заповнення атомами талію чотиризарядних катіонних вакансій, що веде до зменшення ступеня дефектності ґратки, концентрації вільних носіїв струму та збільшення холлівської рухливості.

4. При концентраціях $\text{Tl}_2\text{Te}_3 > 0,5$ мол. % відбувається вкорінення атомів талію в тетраедричні пустоти щільної упаковки атомів телуру, що є причиною зростання кількості катіонних вакансій, внаслідок добудови атомами телуру аніонної підґратки, і, як наслідок, зростання концентрації вільних носіїв заряду.

Робота частково фінансується департаментом науково-технологічного розвитку ДФФД МОН України (проект №10.02/030, державний реєстраційний номер 0105U007494).

Фреїк Д.М. – докт. хім. наук, проф., заслужений діяч науки і техніки України; директор Фізико-хімічного інституту, завідувач 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. Фізико-хімічні властивості*. За заг. ред. Фреїка Д.М. Плай, Івано-Франківськ. (2002).
- [2] Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова. Область гомогенности монотеллурида олова // *Изв.АН СССР. Неорганические материалы*, **27**(1), сс. 267-270 (1991).
- [3] В.Л. Кузнецов. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамические свойства в системе $\text{Sn}-\text{Te}$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **32**(3), сс. 261-272 (1996).
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . За заг. ред. Фреїка Д.М. Плай, Івано-Франківськ. 162 с. (1999).

- [5] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська. Зарядовий стан вакансій і власні точкові дефекти монокристу олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(4), сс.700-706 (2003).
- [6] П.П. Серегин. *Фізика. Физические основы мессбауэровской спектроскопии*: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 168 с. (2002).
- [7] L.M. Dautov, N.K.Ergard. Electronic structure of Tin atom in compounds studied by Mössbauer effect// *Int. conf. on the Appl. of Mössbauer Effect*. Alma-Ata. P.125. (1983).
- [8] Н.В. Коломеец, С.А. Лаптев, Е.И. Рогачева. Холл фактор в SnTe // *Фізика и техника полупроводников*, **20**(3), сс. 447-450 (1986).
- [9] Я.Н. Насиров, М.А. Алиджанов. Влияние частичного замещения олова Ga, In, Tl на термоэлектрические свойства SnTe // *Доклады АН АзССР*, **23**(2), сс. 29-32 (1967).
- [10] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв.АН СССР. Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [11] R.D. Ithannon. // *Acta-Crystal*, **A.32**, pp. 751-767 (1976).

D.M. Freik¹, I.M. Ivanyshyn²

Electrovalent States of Stanum and Mechanisms of Formation of Sn_{0,984}Te-Tl₂Te₃ Solid Solutions

¹ *Prekarpathian National University named Vasil Stefanik, Galitska St, 201,
Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

² *Ivano-Frankivsk State Medical University, Galitska St.,2, Ivano-Frankovsk, 76000, Ukraine, e-mail: Ivan_Ira@rambler.ru*

For the help of Mössbauer Methods is explored the valent states of Tin in the compound Sn_{0,984}Te. The crystalloquasichemical model of nonstoichiometric Tin Telluride it is proposed. The mechanisms of formation of solid solution Sn_{0,984}Te-Tl₂Te₃ it is described.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, solid solution, Tin Telluride, defect formation, antistructure, crystalloquasichemistry .