

УДК 621.315.592

XV Международная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2016“, Санкт-Петербург, 15–16 ноября 2016 г.

Анализ кристаллической структуры сплавов семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) в рамках теории плотнейших шаровых упаковок

© М.А. Коржуев, А.Б. Михайлова, М.А. Кротова, Е.С. Авилов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

В рамках теории плотнейших шаровых упаковок исследованы процессы формирования сложных кристаллических структур — слоистых кристаллов тройных сплавов семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) с различной симметрией (пространственные группы $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m_1$ и $P2_1/m$). Найдено, что структуры слоистых бинарных сплавов типа Bi_2Te_3 ($R\bar{3}m$) и типа PbTe ($Fm\bar{3}m$ и $R\bar{3}m$) являются родственными и формируются на основе триплета $s3$ с кубической симметрией ($Fm\bar{3}m$), образованного атомами халькогенов (Se, Te).

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44774.43

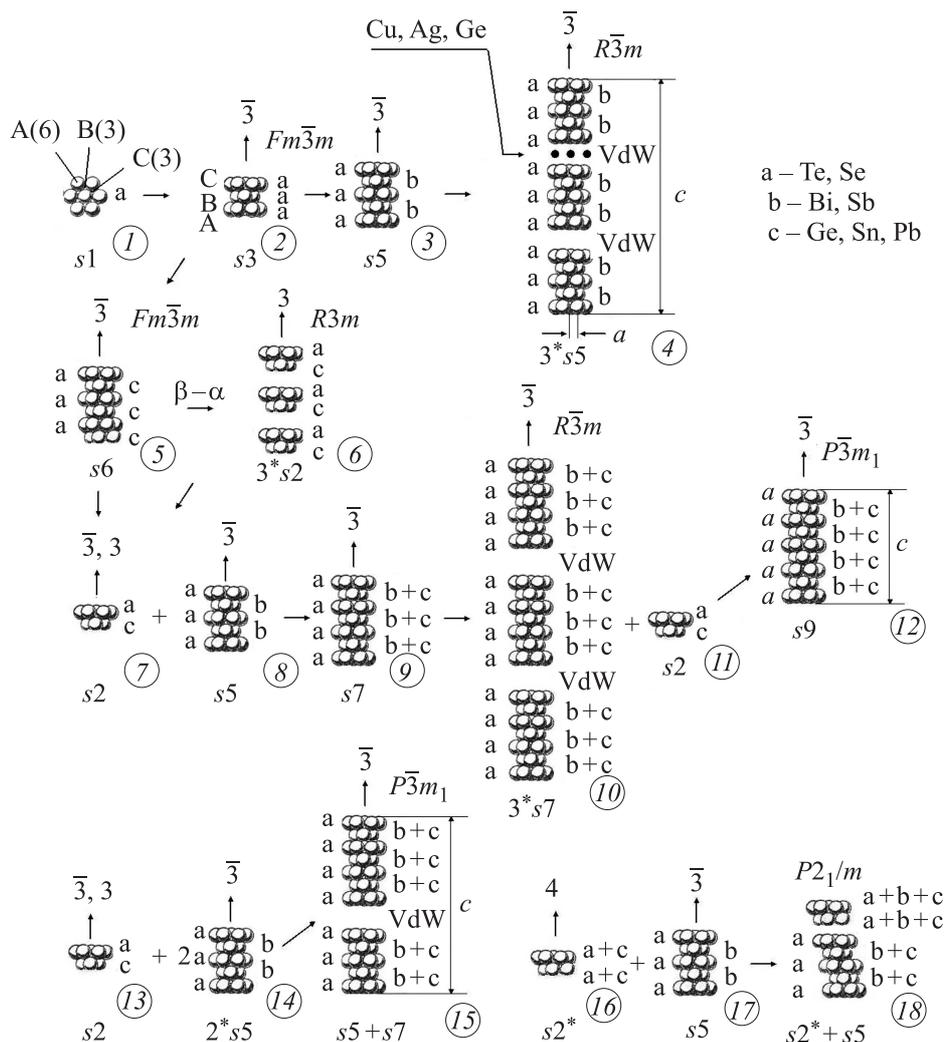
В настоящее время „естественные“ наноструктуры (НС) — слоистые кристаллы на основе бинарных и тройных сплавов (БС и ТС) семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) находят широкое применение в электронной технике [1–6]. Семейства БС и ТС имеют сложную слоистую кристаллическую структуру с собственными периодами наноиdentичности $\xi_{1,2}$, изменяющимися в зависимости от соотношения m/n . (Здесь $\xi_1 = 1\text{–}3\text{ нм}$ — толщина слоевых пакетов, $\xi_2 = c = 2\text{–}18\text{ нм}$ — период сверхструктуры вдоль тригональной оси $\bar{3}$.) [7–10].

Целью настоящей работы был анализ структуры кристаллов семейства ТС в рамках теории плотнейших шаровых упаковок (ПШУ) [11].

На рисунке показана общая схема образования структуры семейства БС и ТС $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$). Первой ступенью образования БС и ТС является плоский монослой $s1$, образованный атомами халькогенов (Te, Se) (I). Симметрия монослоя (I) характеризуется точечной группой $6mm$ для каждого шара A (ось 6-го порядка) и точечной группой $3m$ для каждого треугольного промежутка B и C между шарами (оси 3-го порядка). Переход $s1 \rightarrow s3$ в модели (см. рисунок) происходит при наложении на исходный монослой $s1$ двух дополнительных слоев халькогена так, чтобы шары вышележащего слоя попадали в промежутки (треугольные или квадратные впадины) между шарами нижележащего слоя ($I \rightarrow 3$). Возникает плотнейшая кубическая упаковка $s3$ атомов халькогена ABC (2) (типа упаковки ккк) с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. (Здесь A, B и C — характерные точки монослоя $s1$ (рисунок, I),

k — обозначение слоя, упакованного по кубическому закону). (Слой считается упакованным по кубическому закону (k), если он расположен между слоями, обозначенными различными буквами (A, B, C). В противном случае слой упакован по гексагональному закону (g)). Триплеты $s3$ (рисунок, 2) образуют каркасную структуру, которая содержит одну октаэдрическую и две тетраэдрические пустоты на 1 атом каркаса. Полученный каркас является легко деформируемым („мягким“), что связано с легкой поляризуемостью внешних электронных оболочек Te и Se [11]. В результате катионы небольших размеров (Bi^{+3} ; Sb^{+3} ; Ge^{+2} ; Sn^{+2} ; Pb^{+2}) могут размещаться в октаэдрических пустотах триплетов $s3$, образуя слоистые структуры $s5$ и $s6$, соответствующие кристаллам типа Bi_2Te_3 ($2 \rightarrow 5$) и PbTe ($2 \rightarrow 6$).

В случае образования кристаллов типа Bi_2Te_3 катионы (Bi, Sb) занимают $2/3$ октаэдрических пустот в структуре $s3$, формируя тем самым пятислойные пакеты — квинтеты $s5$ ($-\text{Te}^I-\text{Bi}-\text{Te}^{II}-\text{Bi}-\text{Te}^I-$) (тип упаковки $ABCCAB$ (гкккг)), при этом симметрия структуры понижается ($Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$) (рисунок, $2 \rightarrow 3$). Оставшаяся $1/3$ октаэдрических пустот структуры $s3$ оказывается на периферии квинтетов $s5$, пустоты искажаются и в совокупности образуют так называемые „Ван-дер-Ваальсовы“ (VdW) щели, где химическая связь (Te^I-Te^I ; Se^I-Se^I) оказывается ослабленной. Поскольку квинтеты $s5$ не могут быть описаны в рамках примитивной гексагональной ячейки (запрет оси $\bar{3}$ на трансляции) [11], элементарная ячейка кристаллов типа Bi_2Te_3 увеличивается и образуется сверхструктура, содержащая 3 квинтета ($3*s5$), отделенных друг от друга щелями VdW (4). При этом квинтеты $s5$ в кристаллах типа Bi_2Te_3 оказываются



Образование слоистых структур в БС и ТС по механизму ПШУ. БС: Bi_2Te_3 (1 → 4); PbTe (1 → 2 → 5); $\alpha\text{-GeTe}$ (5 → 6). ТС: $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$ (7 + 8 → 9 → 10); $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ (9 + 11 → 12); GeBi_4Te_7 (13 + 2*14 → 15); $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ (16 + 17 → 18).

достаточно устойчивыми относительно разупорядочения катионных и анионных слоев. Так, например, концентрация антиструктурных дефектов (Te_{Bi} и Bi_{Te}) в пакетах не превышает 10^{19} см^{-3} [1]. В свою очередь, легирующие добавки (Cu, Ag, Ge и др.), вводимые в сплавы для изменения их характеристик, обычно не проникают в квинтеты s_5 , а располагаются в щелях VdW (рисунок, 4).

В случае образования кристаллов типа PbTe симметрия исходной структуры s_3 сохраняется ($Fm\bar{3}m$), при этом катионы (Ge, Sn, Pb) занимают уже все октаэдрические пустоты, образуя тем самым шестислойные структуры s_6 с простым чередованием слоев (PbTe , SnTe , тип упаковки ABCABC (кккккк)) (рисунок, 2 → 5). В GeTe происходит сегнетоэлектрический фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ ($Fm\bar{3}m \rightarrow R3m$) ($T_c = 700 \text{ K}$) [12]. При переходе из-за взаимного смещения слоев Ge и Te вдоль кристаллографической оси $\bar{3}$ в структуре s_6 появляются двуслойные пакеты s_2 (кк-кк-кк), содержащие монослой Ge и Te (5 → 6) [10,12]. Мы полагаем, что склонность GeTe к образованию пакетов s_2 способствует вхождению соответствующих слоев в слоевые

пакеты Bi_2Te_3 и при кристаллизации ТС (7 → 8 → 9). В результате в системе $(\text{GeTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ наблюдается образование наибольшего числа ТС [7–9].

На рисунке показан основной механизм вхождения бинарных слоев s_2 соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ в сплавы типа Bi_2Te_3 при образовании ТС (7 → 8... 12). Согласно [7–9], слои s_2 входят внутрь квинтетов s_5 , при этом последовательно образуются слоевые пакеты s_7 (тип упаковки ABCABCA (гкккккг)), s_9 (тип упаковки ABCABABC (кккккккк)) и т.д. Полученные слоевые пакеты в зависимости от своей симметрии могут образовывать утроенную элементарную ячейку соединений 3^*s_7 (10), либо описываться в рамках примитивной гексагональной ячейки (s_9) (12). Отличительной чертой полученных таким образом слоистых структур $s_7, s_9, s_{11} \dots$ (рисунок, 10,12) является разупорядочение их катионных подрешеток, возникающее при переходе БС → ТС [10]. При этом в мультислойных структурах ТС, содержащих пакеты ($s_5 + s_2$), ($s_5 + s_7$) и т.п., происходит разупорядочение катионных подрешеток и в слоевых пакетах s_5 , устойчивых в БС

(Bi_2Te_3) (4) [1,10]. На рисунке также показано явление неустойчивости ряда вновь образуемых пакетов ТС с повышенной слоистостью, которые распадаются на более устойчивые пакеты с меньшей слоистостью (например, $s_2 + 2^*s_5 \rightarrow s_{12} \rightarrow s_5 + s_7$) ($13 \rightarrow 14 \rightarrow 15$) [8–10]. Наконец, на рисунке также показан механизм вхождения пакетов s_2 в щели VdW, который приводит к образованию сверхструктур ТС с моноклинным искажением кристаллической решетки (пространственная группа симметрии $P2_1/m$) ($16 \rightarrow 17 \rightarrow 18$) [9].

Как известно, химическая связь в сплавах типа PbTe — это сильная ковалентно-ионная связь, в то же время в сплавах типа Bi_2Te_3 химическая связь неоднородна (гетеродисмична). В пределах пакетов — это также сильная ковалентно-ионная связь, между пакетами — более слабая связь Ван-дер-Ваальса, осуществляемая дисперсионными силами [1]. Кроме того, в сплавах типа Bi_2Te_3 из-за высокой концентрации носителей тока ($n, p \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) оказывается существенной также металлическая составляющая химической связи [13]. Согласно работе [11], большинство структур с ненаравленными химическими связями (металлическими, ионными или только с ван-дер-ваальсовыми) может быть построено на основе модели ПШУ. При этом соединения с ковалентным характером химической связи также могут быть описаны в терминах ПШУ при отказе от представления атомов жесткими (недеформируемыми) сферами [11]. Это приближение, видимо, хорошо выполняется для „мягкого“ халькогенного каркаса ТС, что подтверждается возможностью описания сложных структур ТС в рамках теории ПШУ.

Таким образом, в данной работе показано следующее.

1. Кристаллические структуры бинарных сплавов (БС) типа Bi_2Te_3 и PbTe являются родственными. Их общей исходной структурой является триплет s_3 с кубической симметрией ($Fm\bar{3}m$), образуемый подрешеткой халькогенов (Te,Se).

2. Различие в структурах кристаллов типа Bi_2Te_3 ($R\bar{3}m$) и PbTe ($Fm\bar{3}m$), возникает при заполнении октаэдрических пустот триплета s_3 металлами с различной валентностью (Bi^{3+} ; Sb^{3+} и Ge^{2+} ; Sn^{2+} ; Pb^{2+}).

3. Родственность кристаллических структур БС типа Bi_2Te_3 и PbTe облегчает образование на их основе ТС семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$).

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972) с. 320.
- [2] В.А. Kuropatwa, H. Kleinke. *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **638** (15), 2640 (2012).
- [3] Е.С. Авилов, М.А. Коржув, М.А. Кретова, А.Б. Михайлова. *Персп. матер.*, **12**, 15 (2015).
- [4] М.А. Korzhuev, E.S. Avilov, M.A. Kretova. In: *Physics, chemistry and application of nanostructures*, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam (New Jersey, Word Scientific, 2015) p. 185.
- [5] М.А. Korzhuev, М.А. Kretova, E.S. Avilov, A.B. Mikhailova. В сб.: *Новые материалы и технологии*, под ред. К.А. Солнцева (М., Интерконтакт Наука, 2015) **1**, с. 276.
- [6] K. Yang, W. Setyawan, S. Wang, M.B. Nardelli, S.A. Curtarollo. *Search Nature Mater.*, **11** (7), 614 (2012).
- [7] З.М. Имамов, С.А. Семилетов, З.Г. Пинскер. *Кристаллография*, **15** (20), 287 (1970).
- [8] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретова, В.С. Земсков. *Неорг. матер.*, **37** (4), 421 (2001); *Неорг. матер.*, **40** (5), 451 (2004).
- [9] В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретова, И.Ю. Нихезина. *Персп. матер.*, **3**, 5 (2011); *Персп. матер.*, **5**, 5 (2012).
- [10] L.E. Shelimova, O.G. Karpinsky, M.A. Kretova, E.S. Avilov, J.-P. Fleurial. *J. Alloys Comp.*, **243**, 194 (1996); *J. Alloys Comp.*, **265**, 170 (1998); *J. Alloys Comp.*, **329**, 50 (2001).
- [11] Г.С. Жданов. *Физика твердого тела* (М., МГУ, 1962) с. 502.
- [12] М.А. Коржув. *Теллурид германия и его физические свойства* (М., Наука, 1986) с. 7.
- [13] М.А. Коржув. *ФТТ*, **38** (3), 883 (1996).

Редактор А.Н. Смирнов

Analysis of crystal structure of alloys of family $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) within framework of the theory of tightly spherical packing

M.A. Korzhuev, A.B. Mihajlova, M.A. Kretova, E.S. Avilov

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

Abstract Within framework of the theory of tightly spherical packing, the processes of formation of complex crystalline structures — layered crystals ternary alloys of $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) with different symmetry (spatial groups $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m_1$ and $P2_1/m$) are investigated. We found that the layered structure of binary Bi_2Te_3 -type alloys ($R\bar{3}m$), and PbTe-type ($Fm\bar{3}m$ and $R\bar{3}m$) are relational. Both are formed on the basis of the triplet s_3 with cubic symmetry ($Fm\bar{3}m$), built by the atoms of the chalcogen (Se,Te).