

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/258778681>

Получение и структура слоистых кристаллов Si₂Te₃ (Production and structure of Si₂Te₃ layered crystals)

Article in *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques* · January 2004

CITATIONS

0

READS

12

3 authors, including:



D. I. Bletska

Uzhhorod National University

212 PUBLICATIONS 219 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



V. M. Kabatsii

Mukachevo State University

86 PUBLICATIONS 60 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Electronic properties of semiconductor crystals [View project](#)

УДК 546.784'231

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ Si_2Te_3

© 2004 г. Д.И. Блецкан, В.Н. Кабаций, Т.А. Сакал

Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина

Поступила в редакцию 18.10.2003 г.

Приведены условия синтеза вещества и выращивания слоистых монокристаллов Si_2Te_3 методами статической сублимации. Стабильная низкотемпературная α -фаза Si_2Te_3 кристаллизуется в тригональной решетке (пр.гр. $P\bar{3}1c$) с параметрами $a = 7,425$ и $c = 13,467$ Å. Построены проекции структуры на плоскости (0001) , $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ и дана их интерпретация.

ВВЕДЕНИЕ

Широкий класс соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ включает помимо хорошо изученных халькогенидов свинца, олова и германия еще слабоизученные халькогениды кремния. Главной причиной того, что к настоящему времени халькогениды кремния недостаточно изучены, является их сильная гигроскопичность и трудности синтеза вещества и выращивания кристаллов.

Изучение диаграммы состояния системы Si–Te методами ДТА, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также тензиметрического исследования [1-3] показало, что в твердом состоянии в этой системе образуется только одно химическое соединение – сесквителлурид кремния (Si_2Te_3), плавящееся инконгруэнтно при 1159 [3], 1165 [1, 5], 1168 [2]. Лишь в единственной работе [4] указывается, что соединение Si_2Te_3 плавится конгруэнтно при 1162 К.

Авторами [1, 4] установлено полиморфное превращение Si_2Te_3 при 673 К. Высокотемпературную β -модификацию не удается получить при нормальных условиях путем резкой закалки от температуры образца выше T_c . Сведения о границах области гомогенности фазы Si_2Te_3 весьма противоречивы. При изучении p_{Te} – T -проекции системы Si–Te [5] показано, что область гомогенности не выходит за пределы составов 59,45 и 60,50 ат. % Te. Иного мнения придерживаются авторы [6], считая, что область гомогенности фазы на основе Si_2Te_3 находится в пределах 60–66,6 ат. % Te. Используя три независимых метода: РФА, микроструктурный анализ и тензиметрический, авторы [3] уточнили область гомогенности, которая простирается от 59,6 до 60,25 ат. % Te.

Несмотря на то, что, на диаграмме состояния системы Si–Te представлено только одно устойчивое соединение Si_2Te_3 , в литературе сообщается о существовании и других теллуридов кремния: SiTe_2

[7] и SiTe [8]. Однако тщательное сопоставление электрических, оптических и фотоэлектрических свойств монокристаллов Si_2Te_3 и кристаллов, которым приписывались формулы SiTe [7, 8] и SiTe_2 [9, 10], указывает на их большое сходство. Эти факты, а также результаты рентгеноструктурного анализа, приведённые для SiTe_2 в работе [11], позволяют заключить, что исследовавшиеся ранее кристаллы SiTe и SiTe_2 идентичны Si_2Te_3 с некоторыми отклонениями от стехиометрического состава как в сторону избытка Si, так и в сторону избытка Te.

СИНТЕЗ ВЕЩЕСТВА И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Наиболее простой метод получения вещества Si_2Te_3 – прямое сплавление элементарных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. В качестве исходных компонентов использовали монокристаллический кремний и специально подвергнутый дополнительной очистке теллур. Рассчитанные навески компонентов загружали в предварительно очищенные химико-термической обработкой кварцевые ампулы длиной 160–180 мм и диаметром 18–20 мм. Загруженные ампулы откачивали до давления остаточных газов 133 Па и запаивали. Ввиду большой упругости паров теллура при высоких температурах возможен взрыв ампул, поэтому синтез вещества Si_2Te_3 осуществляли в две стадии. На первой стадии кварцевую ампулу с исходной шихтой помещали в горизонтальную трубчатую печь сопротивления и нагревали до температуры 850–900 К со скоростью 0,1–0,2 К/с с последующей выдержкой при этой температуре в течение 15–20 ч, после чего температуру в печи повышали до 1200 К со скоростью 0,05–0,1 К/с. При этой температуре производили выдержку состава в течение 24 ч с целью обеспечения синтеза и гомогенизации расплава. Затем включали программное снижение температуры с заданной скоростью 0,2 К/с и получали поликристаллический слиток.

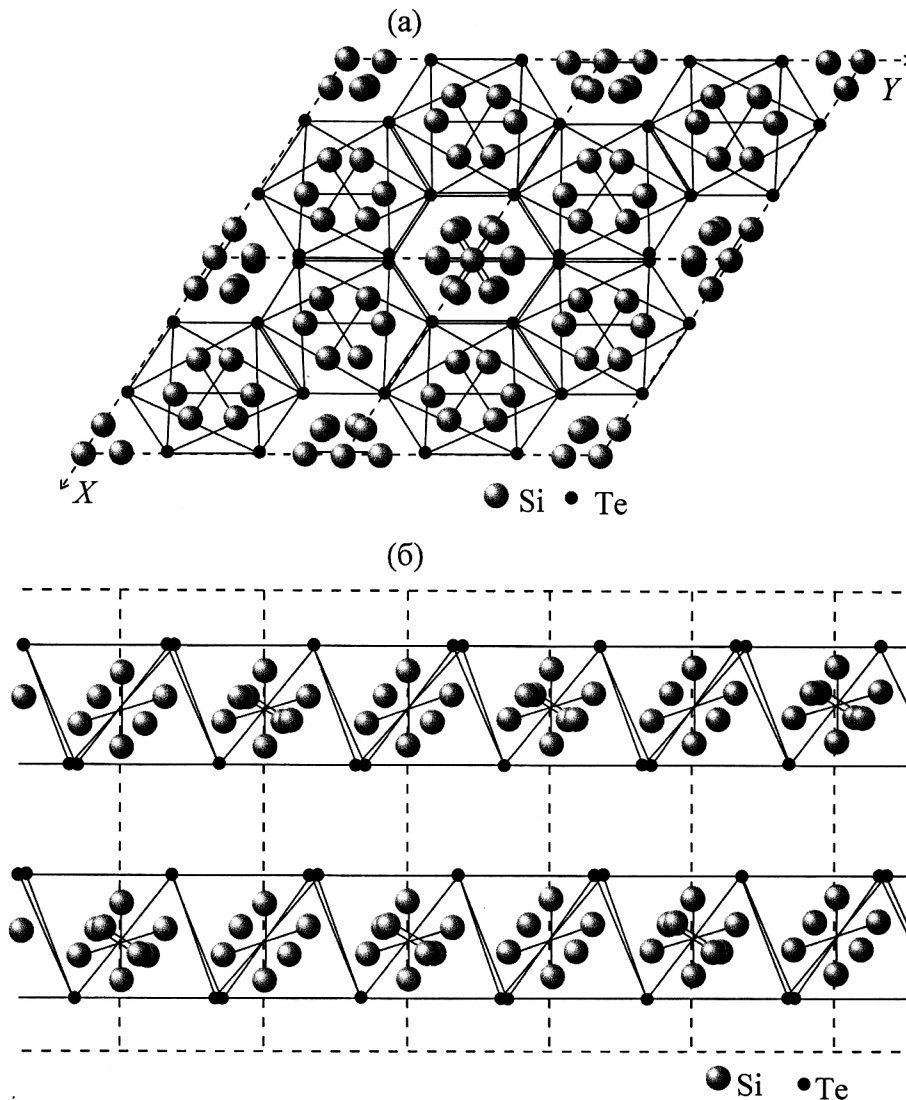


Рис. 1. Проекция структуры Si_2Te_3 на плоскости (0001) (выделены четыре элементарных ячейки) (а) и $(10\bar{1}0)$ (б).

Выращивание кристаллов проводили в тех же самых ампулах, что и синтез вещества. С этой целью, не вскрывая ампулу, синтезированный продукт перемещали встряхиванием в один конец и помещали ее в двухзонную горизонтальную трубчатую электропечь. Перед началом сублимации пустой конец ампулы, где в последствии происходил рост кристаллов, выдерживали в течение часа при максимальной температуре. Наиболее оптимальными условиями выращивания кристаллов Si_2Te_3 методом статической сублимации являются: температура зоны испарения $T_{\text{исп}} = 1000$ К; температура зоны конденсации $T_{\text{конд}} = 900$ К; продолжительность роста 40-50 ч. Точность поддержания температуры в процессе роста кристаллов составляла $\pm 0,5$ К. При этих условиях в «холодной» зоне выросло множество тонких пластинок, максимальные размеры которых достигали $10 \times 8 \times 0,2$ мм. Кристаллы имели зеркальные поверхности (001) с осью c перпендикулярной плоскости скола.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Полученные кристаллы идентифицировали методом рентгенофазового анализа. По данным индексирования дифрактограмм, полученным на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, найдены параметры элементарной ячейки сесквителлурида кремния $a = 7,425$, $c = 13,467$ Å и $Z = 4$, которые оказались близкими к таковым, приведенным в [4].

Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что стабильная низкотемпературная β -фаза Si_2Te_3 кристаллизуется в триклинной сингонии, симметрия которой описывается пространственной группой $P\bar{3}1c$ [4]. Проекция структуры на плоскости (0001), $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ представлены на рис. 1 и 2. В основе структуры гексагональная плотная упаковка (ГПУ) атомов теллура в двухпакетном виде, каждый из которых представляет два слоя атомов теллура, между которыми находятся атомы

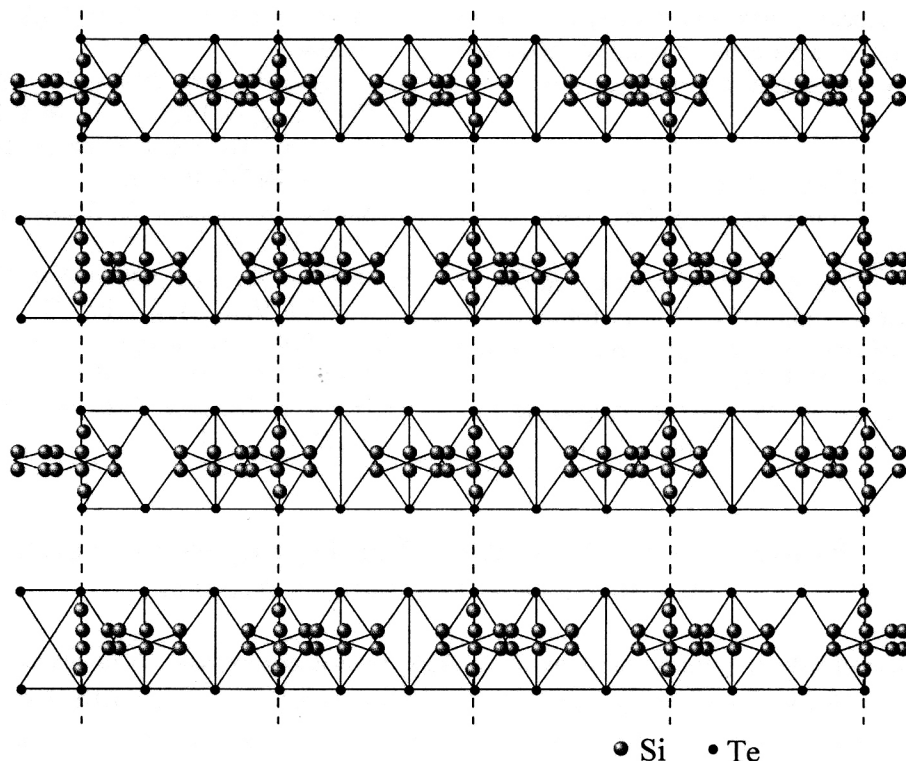


Рис. 2. Проекция структуры Si_2Te_3 на плоскость $(11\bar{2}0)$.

кремния в виде гантельных образований Si_2 в пустых межпакетных пространствах, расстояния между ближайшими атомами теллура двух соседних слоев 4,02 Å. Гантели атомов кремния могут располагаться двояко: или вертикально по всем четырем ребрам «с» ячейки с межатомным расстоянием Si–Si = 2,27 Å, или близко к горизонтальному ($\sim 18^\circ$ к горизонтальной плоскости) с расстоянием Si–Si = 2,35 Å. Пары атомов кремния размещаются внутри почти правильных октаэдров из атомов теллура $[\text{Te}_6]$. Атомы кремния вертикальных гантелей находятся на расстояниях 2,53 Å от трех ближайших атомов теллура с валентными углами Te–Si–Te = $113,8^\circ$. 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 $118,5^\circ$ или $2,46$; $2,56$ и $2,61$ Å и с углами $113,5$; $114,9$ и $116,9^\circ$. Таким образом, все атомы кремния координированы тетраэдрами $[\text{SiTe}_3\text{Si}]$, где четвертой вершиной тетраэдра является ближайший по гантели партнер – атом кремния.

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 ато-

ма, 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 соотношении 1:3.

Такая особенность – гантельное спаривание атомов компонентов соединений – достаточно широко известна, особенно для структур халькогеногиподифосфатов 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликристаллический Si_2Te_3 наиболее просто получается прямым сплавлением элементарных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Монокристаллы Si_2Te_3 получают как из расплава методом Бриджмена [4], так и из газовой фазы методом сублимации.

Слоистая структура сесквителлурида кремния подобна структурам халькогеногиподифосфатам двухвалентных металлов и GaS и характеризуется статистическим распределением атомов Si по двум

кристаллографическим неэквивалентным положениям в слоях каркаса из атомов теллура, образующих плотнейшую гексагональную упаковку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bailey L.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 10. P. 1593.
2. Legendre B., Souleau C., Hancheng C., Rodier N. // J. Chem. Res. Synop. 1978. № 5. P. 168.
3. Один И.Н., Иванов В.А. // Жур. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 5. С. 1314.
4. Ploog K., Stetter W., Nowitzki A., Schönherr E. // Mater. Res. Bull. 1976. V.11. № 8. P. 1147.
5. Brebrick R.F. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 6. P. 2584.
6. Gregoriades P.E., Bleris G.L., Stoemenos J. // Acta Crystallog. B. 1983. V. 39. № 4. P. 421.
7. Weiss A., Weiss A. // Z. anorg. allg. Chemie. 1953. B. 273. № 3-5. P. 124.
8. Smirous K., Stourac L., Bednar J. // Czech. J. Phys. 1957. V. 7. № 1. P. 120.
9. Lambros A.P., Economou N.A. // Phys. Stat. Solidi. B. 1973. V. 57. № 2. P. 793.
10. Rau J.W., Kannewurf C.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 6/7. P. 1097.
11. Weiss A., Weiss A. // Z. Naturforschung. 1953. B. 8b. № 1. S. 104.

Production and Structure of Si_2Te_3 Layered Crystals

D.I. Bletskan, V.N. Kabatsii, T.A. Sakal

The condition of material synthesis and layered Si_2Te_3 single crystal growth by static sublimation methods were presented. The stable low-temperature α -phase of Si_2Te_3 had trigonal lattice ($P\bar{3}lc$) with $a = 7.425 \text{ \AA}$ and $c = 13.467 \text{ \AA}$. The structure projections on (0001) , $(10\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}0)$ were carried out and its interpretation was shown.



МУКАЧІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

89600, м. Мукачево, вул. Ужгородська, 26

тел./факс +380-3131-21109

Веб-сайт університету: www.msu.edu.ua

E-mail: info@msu.edu.ua, pr@mail.msu.edu.ua

Веб-сайт Інституційного репозитарію Наукової бібліотеки МДУ: <http://dspace.msu.edu.ua:8080>

Веб-сайт Наукової бібліотеки МДУ: <http://msu.edu.ua/library/>