

HYDROTHERMALSYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUR VON STÖCHIOMETRISCHEM
TELLURANTIMON, Sb_2Te_3 , UND TELLUROBISMUTIT, Bi_2Te_3

von

H. Effenberger und F. Pertlik +)

(eingelangt am 7. Jänner 1987)

Zusammenfassung

Untersuchungen der Kristallstrukturen von hydrothermal synthetisiertem Tellurantimon (Sb_2Te_3 ; $a = 4,274(4)$, $c = 30,47(3)$ Å) und Tellurobismutit (Bi_2Te_3 ; $a = 4,383(4)$, $c = 30,47(3)$ Å) zeigten, daß diese beiden Verbindungen sowohl eine stöchiometrische Zusammensetzung als auch eine geordnete Atomanordnung aufweisen (Raumgruppe $R\bar{3}m$, $Z = 3$). Der Strukturtyp läßt sich von der kubischen Dichtestpackung ableiten, die Stapelfolge in Richtung [001] ist $Te(2)$ - Sb/Bi - $Te(1)_2$ - Sb/Bi - $Te(2)$.

Summary

Investigations on the crystal structures of hydrothermally synthesized tellur-antimony (Sb_2Te_3 ; $a = 4.274(4)$, $c = 30.47(3)$ Å) and tellurobismuthite (Bi_2Te_3 ; $a = 4.383(4)$, $c = 30.47(3)$ Å) indicate that both these compounds have a stoichiometric composition and an ordered atomic arrangement (space group $R\bar{3}m$, $Z = 3$). The structure type can be derived from the cubic close packing with the stacking sequence parallel to [001] $Te(2)$ - Sb/Bi - $Te(1)_2$ - Sb/Bi - $Te(2)$.

Einleitung

Als äußerst seltenes Mineral wurde Tellurantimon, Sb_2Te_3 , von THORPE und HARRIS (1973) sowie NAKATA et al. (1985) beschrieben. Tellurobismutit, Bi_2Te_3 , ist hingegen von zahlreichen Tellur führenden Erzlagerstätten bekannt (FRÖNDEL, 1940 a, b; DANA, 1946). Beide Minerale gehören zu jener speziellen Klasse von A_2B_3 -Verbindungen ($A = Sb, Bi$ und $B = S, Se, Te$), die als hexagonale Schichtstrukturen mit jeweils nur einer Atomart pro Schicht beschreibbar sind. Aus dieser Atomanordnung resultiert ein stark anisotropes Verhalten in bezug auf verschiedene physikalische Eigenschaften (vgl. TERAMOTO und TAKAYANAGI, 1961; CHASSÉ und BERG, 1985).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Kristallchemie natürlich vorkommender Telluride (PERTLIK, 1984, a, b, c) wurden die Kristallstrukturen dieser beiden Minerale an synthetischen Kristallen neu bestimmt. Die bisherigen Strukturrechnungen für Sb_2Te_3 (ANDERSON und KRAUSE, 1974) und Bi_2Te_3 (NAKAJIMA, 1963) waren lediglich unter Berücksichtigung von (00.1)-Reflexen erfolgt. Auf die strukturellen Verwandtschaften von Tellurantimon und Tellurobismutit mit Tetradymit, Bi_2Te_2S , haben unter anderem RAMSDELL (1930), HARKER (1934), LANGE (1939), SEMILETOV (1956) und PAULING (1975) hingewiesen.

Zu erwähnen ist, daß aus Schmelzen gezogenes " Bi_2Te_3 " nicht stöchiometrisch ist, sondern ein deutliches Tellurdefizit zeigt, und zu den p-Halbleitern zählt.

+) Anschrift der Verfasser:

Univ.-Doz. Dr. Herta Effenberger und

Univ.-Doz. Dr. Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

TERAMOTO und TAKAYANAGI (1961) weisen darauf hin, daß der maximale Schmelzpunkt im System Bi-Te nicht bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung Bi_2Te_3 liegt, sondern in Richtung zu einer an Wismut reicheren Phase verschoben ist (ohne Angabe von Zahlenwerten). DRABBLE und GOODMAN (1958) nehmen an, daß nur eine der beiden kristallographisch verschiedenen Te-Positionen von diesem Tellurdefizit betroffen ist, und zwar aufgrund der höheren freien Energie die Position Te(2). Im Gegensatz zu dem für synthetisches Bi_2Te_3 beschriebenen Tellurdefizit tritt im Mineral Tellurantimon (THORPE und HARRIS, 1973) ein Antimonunterschub entsprechend der Formel $\text{Sb}_{1,91}\text{Te}_3$ auf.

Experimentelles

Die beiden Verbindungen Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 wurden durch folgendes Syntheseverfahren in Kristallen von wenigen zehntel Millimetern erhalten: Je 2 g eines Gemenges, bestehend aus elementarem Sb+Te bzw. Bi+Te (Molverhältnis 2:3) wurden in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven von ~6 ml Fassungsvermögen gebracht und weiters dessen Reaktionsraum mit einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung auf 80 Vol.% aufgefüllt. Nach dem Erhitzen auf 500(5) K über 4 Tage konnten neben Kristallen von elementarem Te solche von Sb_2Te_3 bzw. Bi_2Te_3 erhalten werden. Die beiden Verbindungen kristallisieren trigonal skalenoedrisch, die Kristalle sind flach tafelig und nur von den kristallographischen Formen $\langle 00.1 \rangle$ und $\langle 10.0 \rangle$ begrenzt. Ihre chemische Zusammensetzung wurde mit Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen überprüft. Sämtliche untersuchten Kristalle (je 5 Stück) waren innerhalb der Genauigkeit der Meßmethode homogen und stöchiometrisch entsprechend den Formeln Sb_2Te_3 bzw. Bi_2Te_3 .

Tab.1: Zusammenstellung von Kristalldaten, Daten betreffend die Sammlung der Röntgenbeugungsintensitäten und das Ergebnis der Strukturverfeinerungen

	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
a [Å]	4,274(4)	4,383(4)
c [Å]	30,47(3)	30,47(3)
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	6,47	7,84
$\mu(\text{MoK})$ [cm ⁻¹]	202	617
Variable	10	10
R	0,045	0,047
$R_w, w = [\sigma(F_o)]^{-2}$	0,041	0,037
gemessene Reflexe	2543	1743
symmetrieunabhängige Reflexe	216	230
Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	212	159
Kristallgröße [mm ³]	0,13x0,20x0,03	0,07x0,07x0,02
Meßschritte pro Reflex (+ α_1 - α_2 Dispersion)	70	60

STOE Vierkreisdiffraktometer, Programmsystem STRUCSY (Stoe & Cie, Darmstadt, BRD), Rechner ECLIPSE S140 (Data General); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; $2\theta/\omega$ -scan, Schrittweite 0,03°; Meßzeit 0,5 bis 1,5 s pro Schritt; $0,0 < 2\theta \leq 60^\circ$; Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$; Z = 3

Die Zelldaten sowie Details betreffend Messungen der Röntgenbeugungsintensitäten und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Gitterparameter wurden aus jeweils 40 2θ -Werten mit $2\theta < 40^\circ$ ermittelt. Die von ANDERSON und KRAUSE (1974) angegebenen Atomparameter wurden als Ausgangswerte für die Strukturverfeinerung mit komplexen Streukurven für neutrale Atome verwendet (INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, 1974). Eine Absorptionskorrektur erfolgte entsprechend der Kristallgestalt, eine Extinktionskorrektur nach ZACHARIASEN (1967). Die Strukturparameter sind in Tabelle 2 angeführt, Tabelle 3 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände.

Tab.2: Atomparameter und anisotrope Temperaturparameter (Standardabweichungen in Klammern). Raumgruppe $R\bar{3}m$

$$ATF = \exp \left[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right]$$

		Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
6 Me auf 6(c)	z/c	0,39856(4)	0,4005(1)
	U_{11}	0,0175(4)	0,0232(8)
	U_{33}	0,0293(6)	0,035(2)
6 Te(1) auf 6(c)	z/c	0,21229(4)	0,2096(1)
	U_{11}	0,0150(3)	0,025(1)
	U_{33}	0,0220(6)	0,025(2)
3 Te(2) auf 3(a)	U_{11}	0,0126(4)	0,019(1)
	U_{33}	0,0213(8)	0,019(2)

Tab.3: Interatomare Abstände bis $4,2 \text{ \AA}$ (in \AA ; Standardabweichungen in Klammern)

Si_2Te_3	Bi_2Te_3
Sb-Te(1) = 2,997(1) 3x	Bi-Te(1) = 3,063(2) 3x
Sb-Te(2) = 3,169(1) 3x	Bi-Te(2) = 3,255(2) 3x
Te(1)-Sb = 2,997(1) 3x	Te(1)-Bi = 3,063(2) 3x
Te(1)-Te(1) = 3,718(2) 3x	Te(1)-Te(1) = 3,643(5) 3x
Te(2)-Sb = 3,169(1) 6x	Te(2)-Bi = 3,255(2) 6x

Diskussion

In Obereinstimmung mit der chemischen Analyse ergaben auch die Röntgenstrukturuntersuchungen, insbesondere die Besetzungsfaktoren der einzelnen Atome, keinen Anhaltspunkt für ein Abweichen von der stöchiometrischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 . Die Bildung der beiden stöchiometrischen Verbindungen scheint bei dem gewählten Syntheseverfahren durch die niedrige Synthesetemperatur bzw. durch das extrem basische Transportmedium im Reaktionsgefäß bedingt zu sein. Die hier beschriebenen Phasen sind somit als Modellsubstanzen für die beiden Minerale Tellurantimon und Tellurobismutit zu betrachten.

Zur Kristallchemie von Tellurantimon und Tellurobismutit: Der Strukturtyp der beiden Verbindungen ist ausgezeichnet durch Schichten parallel (00.1), die jeweils nur aus einer Atomart und der Schichtfolge $\text{Te}(2)\text{-Sb/Bi-Te}(1)_2\text{-Sb/Bi-Te}(2)$ bestehen. Daraus resultiert einerseits das anisotrope Verhalten der beiden Minerale, andererseits auch ihre gute Spaltbarkeit parallel zu (00.1). Jedes Atom ist [6]-koordiniert, wobei jeweils drei Nachbarn in der Schicht darüber bzw. darunter liegen. Die Abstände des Atoms $\text{Te}(2)$ zu seinen Liganden sind symmetriebedingt gleich groß und die $\text{Te}(2)\text{-Bi}$ -Bindungen sind um 2,71 % länger als die $\text{Te}(2)\text{-Sb}$ -Bindungen. Das Atom $\text{Te}(1)$ ist von drei Sb/Bi -Atomen und drei $\text{Te}(1)$ -Atomen koordiniert [$\text{Te}(1)\text{-Bi}$ ist um 2,20 % länger als $\text{Te}(1)\text{-Sb}$]. Die drei $\text{Te}(1)\text{-Te}(1)$ -Abstände sind in beiden Verbindungen $>3,60 \text{ \AA}$ und sicher nur als schwache, kovalente Bindungen zu bezeichnen.

Die Sb/Bi -Atome weisen jeweils drei kürzere $\text{Te}(1)$ - und drei längere $\text{Te}(2)$ -Bindungen auf. Wie erwartet, sind die Sb-Te -Bindungen im Vergleich zu den Bi-Te -Bindungen jeweils um etwa $0,08 \text{ \AA}$ kürzer, sämtliche Sb-Sb - bzw. Bi-Bi -Kontakte sind länger als $4,0 \text{ \AA}$. Es sei erwähnt, daß in den synthetischen Phasen BiTe , Bi_4Te_3 und SbTe (YAMANA et al., 1979) Sb-Sb - bzw. Bi-Bi -Abstände auftreten, die jenen im metallischen Sb bzw. Bi vergleichbar sind.

Dank

Die Autoren danken posthum Herrn F. Kluger für zahlreiche Diskussionen und technische Hilfen bei der chemischen Analyse. Diese Arbeit wurde durch die "Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien" finanziell unterstützt.

Literatur

- ANDERSON, T.L. & KRAUSE, H.B. (1974): Refinement of the Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ structures and their relationship to nonstoichiometric $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ compounds. - Acta Cryst. B30, 1307-1310.
- CHASSÉ, T. & BERG, U. (1985): X-ray photoelectron valence band spectra from semiconductors Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . - Cryst. Res. Technol. 20, 1475-1479.
- DANA, J.D. & DANA, E.S. (1946): The System of Mineralogy. Vol.I. John Wiley and Sons, Inc. - New York.
- DRABBLE, J.R. & GOODMAN, C.H.L. (1958): Chemical bonding in bismuth telluride. - J. Phys. Chem. Solids 5, 142-144.
- FRONDEL, C. (1940a): Redefinition of tellurobismuthite.- Amer. Mineral. 25, 208.
- FRONDEL, C. (1940b): Redefinition of tellurobismuthite and vandiostite. - Amer. J. Sci. 238, 880-888.
- HARKER, D. (1934): The crystal structure of the mineral tetradymite, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. - Z. Krist. 89, 175-181.

- "INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY" (1974): Vol. IV. Revised and supplementary tables. Eds. IBERS, J.A. & HAMILTON, W.C. The Kynoch Press - Birmingham, England.
- LANGE, P.W. (1939): Ein Vergleich zwischen Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. - Naturwissenschaften 27, 133-134.
- NAKAJIMA, S. (1963): The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. - J. Phys. Chem. Solids 24, 479-485.
- NAKATA, M., CHUNG, J., HONMA, H. & SAKURAI, K. (1985): On tellurantimony from the Kobetsuzawa mine, Sapporo, Hokkaido. - Journ. Min. Soc. Japan 17, 79-83.
- PAULING, L. (1975): The formula, structure, and chemical bonding of tetradymite, $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{13}\text{S}_8$, and the phase $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{15}\text{S}_6$. - Amer. Mineral. 60, 994-997.
- PERTLIK, F. (1984a): Kristallchemie natürlicher Telluride. I: Verfeinerung der Kristallstruktur des Sylvanits, AuAgTe_4 . - Tscherma's Miner. Petrogr. Mitt. 33, 203-212.
- PERTLIK, F. (1984b): Crystal chemistry of natural tellurides. II: Redetermination of the crystal structure of krennerite, $(\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{Te}_2$ with $x \sim 0.2$. - Tscherma's Miner. Petrogr. Mitt. 33, 253-262.
- PERTLIK, F. (1984c): Kristallchemie natürlicher Telluride. III: Die Kristallstruktur des Minerals Calaverit, AuTe . - Z. Krist. 169, 227-236.
- RAMSDALL, L.S. (1930): The crystal structure of tetradymite. - Amer. Mineral. 15, 119.
- SEMILETOV, S.A. (1956): Electron-diffraction determination of the structure of antimony telluride. - Sov. Phys. Cryst. 1, 317-319.
- TERAMOTO, I. & TAKAYANAGI, S. (1961): Relations between the electronic properties and the chemical bonding of $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ system. - J. Phys. Chem. Solids. 19, 124-129.
- THORPE, R.I. & HARRIS, D.C. (1973): Mattagamite and tellurantimony, two new telluride minerals from Mattagami Lake mine, Matagami area, Quebec. - Canad. Mineral. 12, 55-60.
- YAMANA, K., KIHARA, K. & MATSUMOTO, T. (1979): Bismuth tellurides: BiTe and Bi_4Te_3 . - Acta Cryst. 835, 147-149.
- ZACHARIASEN, W.H. (1967): A general theory of X-ray diffraction in crystals. - Acta Cryst. 23, 558-564.