

## MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub> HOMOLOJİ SIRANIN n=4 SAYLI ÜZVİ MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> BİRLƏŞMƏSİNİN KRİSTAL QURULUŞU

P.A. ƏSGƏROVA<sup>1</sup>, N.A. ƏLİYEV<sup>1</sup>, Z.S. ƏLİYEV<sup>1</sup>, İ.R. ƏMİRASLANOV<sup>1,2</sup>

AMEA, Fizika İnstitutu, AZ-1143, Bakı, pr. H. Cavid, 131

BDU, AZ1148 Bakı, Azərbaycan, Z. Xəlilov küç., 23

e-mail: [iamiraslan@gmail.com](mailto:iamiraslan@gmail.com)

Mn-Bi-Te sistemində bir sıra üçlü fazalar əmələ gəlir. Quruluş analizi vaitəsilə onların beş- və yeddıqatlı blokların qarışıq laylı variantları olduğu aydınlaşdı. Bu strukturlar Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> quruluşunun elektroneytral beşliklərindən və MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> quruluşunun elektroneytral yeddiliklərindən formalaşır. Bu məqalədə ilk dəfə olaraq sistemin növbəti birləşməsi olan MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>-nın kristal quruluşu dəqiqləşməsinin nəticələrini təqdim edilir.

**Açar söz:** Topoloji izolyator, rentgen struktur analizi

**PACS:** 548.4

Keçən əsrin ortalarında tədqiq olunmuş Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kristallarının quruluşu laylı quruluşla xarakterizə olunur [1-4]. Bu strukturun layları (bloklar) beş atom təbəqəsindən ibarətdir: Te–Bi–Te–Bi–Te. Bu bloklar *c* oxu istiqamətində təkrarlanaraq Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kristallarını (-5-5-5-) əmələ gətirir. Tərkibinə Mn atomlarının əlavə edilməsi Te–Bi–Te–Mn–Te–Bi–Te kimi “yeddi qatlı” blokların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Müvafiq olaraq, MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-ün kristal quruluşu bu blokların *c* oxu istiqamətində növbələşməsi ilə əmələ gəlir (-7-7-7-). Tədqiqat üçün kristallar əldə olunması üçün tərkiblərinə uyğun nisbətlərdə götürülmüş elementləri əridərək sintez edilmiş və ya Bricmen üsulu ilə yetişdirilmişdir. Bununla belə, quruluş analizi üçün bu birləşmənin yüksək keyfiyyətli monokristallarının əldə edilməsi uğursuz oldu. Alınan kristallik külçənin rentgen analizi onun bir neçə fazanın qarışığından ibarət olduğunu göstərdi. Bu fazalardan birinin, yəni MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-ün kristal quruluşu koreyalı alimlər tərəfindən polikristalların rentgen məlumatları əsasında araşdırılıb, nəticələr əldə edilib [5]. Sonralar MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> birləşməsinin monofazlı külçələri də sintez edilmişdir [6]. Onlar yüksək keyfiyyətli difraksiya məlumatları əldə etməyə və qeyd olunan kristalların strukturunu dəqiqləşdirməyə nail olublar. Məlumdur ki, Mn-Bi-Te sistemində bir sıra laylı üçlü fazalar əmələ gəlir. Rentgen şüalarının difraksiya təhlili bu fazaların beş- və yeddıqatlı blokların qarışıq qatlı variantlarına uyğun olduğunu göstərdi. Buna görə də, Mn-Bi-Te sistemində faza əmələgəlməsinin daha ətraflı öyrənilməsinə ehtiyac yarandı. Bu məqsədlə, MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (-7-7-7-...-5-5-5-) intervalında müxtəlif stexiometrik nisbətlərdə sintezlər aparılmışdı [6]. Bütün hallarda alınan kristalların morfoloji xüsusiyyətləri onların laylı struktur tipinə aid olduğunu göstərirdi. Rentgen şüalarının difraksiya tədqiqatları göstərdi ki, alınan külçələr həmişə bir neçə kristal fazaların qarışığından ibarətdir. Yuxarıdakı sistemdə faza formalaşmasının xüsusiyyətləri [6]-da ətraflı təsvir edilmişdir. Onlar həmçinin kristallar yetişdirərək MnBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> və MnBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> birləşmələrinin kristal quruluşlarını vermişdilər. Bu strukturlar qarışıqlaylı tiplidir və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> quruluşunun elektroneytral beşliklərindən və MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> quruluşunun elektroneytral yeddiliklərindən ibarətdir. Rentgen tədqiqatları əsasında Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sistemində

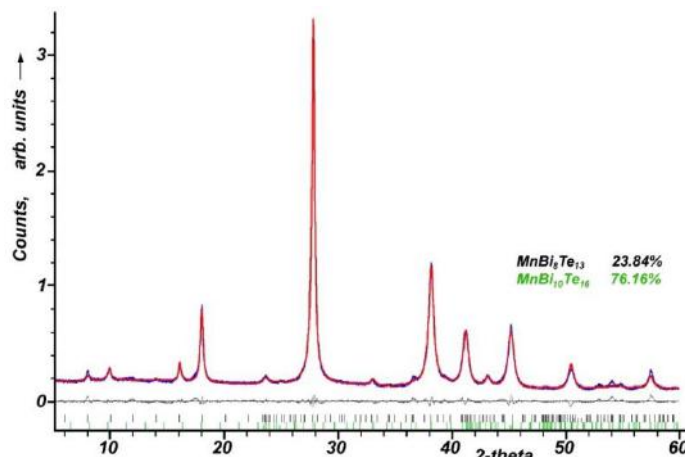
MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub>, MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>, MnBi<sub>12</sub>Te<sub>19</sub> və MnBi<sub>14</sub>Te<sub>22</sub> tərkibləri ilə əvvəllər məlum olmayan digər homoloji birləşmələrin olması barədə məlumat verdik. Şəkil 1-də yuxarıda qeyd olunan homoloji fazaların ayrılmış Van-der-Vaals (VdV) müstəvilərindən (0001) əks olunan difraksiya nümunələri göstərilmişdir. Son zamanlar MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> kristal quruluşunun dəqiqləşdirildiyi bildirildi [7]. Bu yazıda biz bu sistemin növbəti birləşməsinin, yəni MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>-nın kristal quruluşu dəqiqləşməsinin nəticələrini təqdim edirik. Qeyd edək ki, təmiz elementlərdən sintez etdiyimiz MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> və ya MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> tərkibli külçələrdən bərabər sahələri ayırmaq cəhdlərimiz uğursuz oldu. Bununla belə, biz böyük çətinliklə MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> və MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> fazalarının qarışığından ibarət və təxmini ölçüləri 2x2x0,05 mm<sup>3</sup> olan onlarla xırda parçaları seçə bildik. Bu kristallar toz (ovuntu) nümunəsi hazırlamaq və difraksiya məlumatlarını əldə etmək üçün istifadə edilmişdir. Rentgen difraksiya təcrübələri XRD D2-PHASES-də (Bruker, Almaniya) aparılmışdır. Alınmış difraksiya mənzərəsinin təhlili zamanı onun MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> və MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> birləşmələrinin difraksiya spektrlərinin superpozisiyasından (cəmindən) ibarət olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 1). Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub>-ün kristal quruluşu artıq analiz edilmişdir. Buna görə də, əldə etdiyimiz təcrübə məlumatı MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>-nın kristal quruluşunu dəqiqləşdirilməsi üçün istifadə edilmişdir.

MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> strukturunu dəqiqləşdirməyə başlamazdan əvvəl strukturları dəqiq müəyyən edilmiş müvafiq homoloji fazaların ümumi struktur xüsusiyyətlərini aydınlaşdıraraq. Bunlar Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, MnBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> və MnBi<sub>8</sub>Te<sub>13</sub> birləşmələridir. MnBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>-nin elementar qəfəsi primitivdir (*P* növü) və bütün digər birləşmələr *R* tipli qəfəsdə kristallaşır. Quruluş blokları arasındakı qarşılıqlı əlaqə VdV-tiplidir. Bu halda Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-ün strukturu yalnız 5, MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> isə yalnız 7 qatlı bloklardan (beşqat və yeddıqat) ibarətdir. Bütün digər birləşmələr qarışıq blokludur. Daha dəqiq desək, birləşmənin hər bir sonrakı üzvü MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> strukturuna bir 5 qatlı blok əlavə edilməklə formalaşır. Bu birləşmələrin çox maraqlı xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, blokların qarşılıqlı əlaqəsi Van der Vals olmasına baxmayaraq, onlarda politip variantlarının formalaşması müşahidə olunmur. Yəni

indiyədək  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$  və  $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$  birləşmələri üçün romboedrik  $R$  tipli,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  üçün isə triqonal  $P$  tipli struktur aşkar edilmişdir. Maraqlıdır ki, bütün bu strukturlar atomların növündən asılı olmayaraq kubik-sıx yerləşmə prinsipi əsasında qurulur (şəkil 2). Bu sonuncu xüsusiyyət bizə bu homoloji birləşmənin bütün üzvlərinin kristal strukturlarını təyin etməyə zəmin verir. Belə ki, kimyəvi formula əsaslanaraq, onun elementar qəfəsinin primitiv, və ya romboedrik olduğunu asanlıqla təxmin etmək olar. Bunun üçün kimyəvi formulun indekslərinin cəminin üçə qalıqsız bölünüb-bölmədiyini aydınlaşdırmaq kifayətdir. Əgər qalıqsız bölünürsə quruluş primitiv, əks halda romboedrik olacaqdır. Həqiqətən də,

$\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  üçün yuxarıda təqdim olunan dörd kimyəvi düsturdan indekslərin cəmi ( $1+4+7 = 12$ ) qalıqsız 3-ə bölünür. Buna görə də,  $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  ( $1+10+16 = 27$ ) strukturu da  $P$ -tip qəfəslə xarakterizə ediləcək.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, biz iki fazalı qarışıqın difraksiya spektrini aldıq (şəkil 1). Le Bail metodu ilə dəqiqləşdirilmiş elementar qəfəs parametrləri bunlardır:  $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ : fəza qrupu  $P-3m1$ ,  $a=4.375(1)$  (Å);  $c=54,29(2)$  (Å). Cədvəl 1 və 2-də  $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  birləşməsinin quruluşunun Rietveld üsulu ilə dəqiqləşdirilmiş atom koordinatları və atomlararası məsafələri verilmişdir.



Şəkil 1.  $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$  və  $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  homoloji fazalarının qarışıqının difraksiya mənzərəsi. Altıda təcrübi və hesablanmış difraksiya qrafikləri arasındakı fərq əyrisi verilmişdir.

Cədvəl 1.

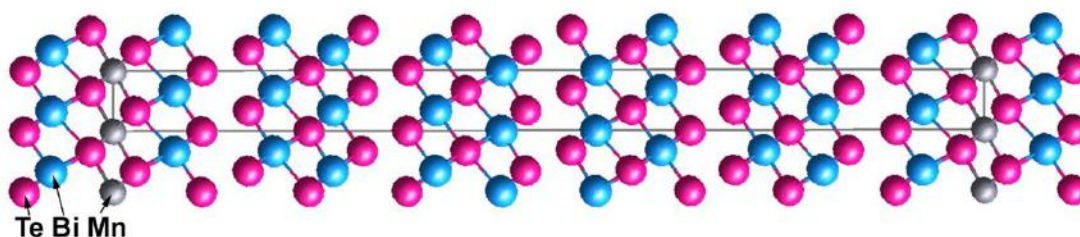
$\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  kristallarının quruluş xarakteristikası

Atom adı	Np	X	y	Z	Atom növü	Zəbt olma	B <sub>eq</sub>
Mn	1	0	0	0	Mn+2	1	1
Te(1)	2	2/3	1/3	0.0290(11)	Te	1	1
Bi(1)	2	1/3	2/3	0.0708(7)	Bi+3	1	1
Te(2)	2	0	0	0.1009(11)	Te	1	1
Te(3)	2	2/3	1/3	0.1565(11)	Te	1	1
Bi(2)	2	1/3	2/3	0.1841(9)	Bi+3	1	1
Te(4)	2	0	0	0.2231(12)	Te	1	1
Bi(3)	2	2/3	1/3	0.2529(7)	Bi+3	1	1
Te(5)	2	1/3	2/3	0.2861(10)	Te	1	1
Te(6)	2	0	0	0.3390(11)	Te	1	1
Bi(4)	2	2/3	1/3	0.3712(8)	Bi+3	1	1
Te(7)	2	1/3	2/3	0.4051(15)	Te	1	1
Bi(5)	2	0	0	0.4454(7)	Bi+3	1	1
Te(8)	2	2/3	1/3	0.4740(10)	Te	1	1

Cədvəl 2.

$\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  quruluşunda atomlararası məsafələr

Mn – Te(1)	6 x 2.98(3) Å	Bi(1) – Te(1) Te(2)	3 x 3.34(4) Å 3 x 3.01(3) Å
Bi(2) – Te(3) Te(4)	3 x 2.94(4) Å 3 x 3.30(4) Å	Bi(3) – Te(4) Te(5)	3 x 2.99(4) Å 3 x 3.11(4) Å
Bi(4) – Te(6) Te(7)	3 x 3.07(4) Å 3 x 3.12(5) Å	Bi(5) – Te(7) Te(8)	3 x 3.34(4) Å 3 x 2.97(3) Å



Şəkil 2. MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>-nın kristal quruluşunun (010) müstəvisinə proyeksiyası

- [1] P.W. Lange. Ein vergleich zwischen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S. Naturwissenschaften, 1939, 27, 133-134.
- [2] M.A. Peacock, L.G. Berry. Roentgenographic observations on ore minerals University of Toronto Studies, Geological Series, 1940, 44, 47-69.
- [3] S.Nakajima. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24, 479-485
- [4] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V.Agafonov. A study of the phases in the bismuth-tellurium system. Materials Research Bulletin, 1993, 28, 591-596.
- [5] D.S. Lee, T.H. Kim, C.H. Park, C.Y. Chung, Y. S Lim; W.S Seo, H.H Park. Cryst. Eng. Commun. 2013, 15, 27, 5532- 5538.
- [6] Ziya S. Əliyev, İmaməddin R. Əmiraslanov, Daria İ. Nasonova, Andrey V. Şevelkov, Nadir A. Abdullayev, Zakir A. Cahangirli, Elnur N. Oruculu, Mixail M. Otrokov, Nazim T. Məmmədov, Məhəmməd B. Babanlı, Evgueni V. Çulkov. Ərintilər və birləşmələr jurnalı, 2019, 789, 443-450.
- [7] Chaowei Hu, Lei Ding, N. Kyle Gordon, Barun Ghosh, Haoxiang Li, Shang-Wei Lian, A. Garrison Linn, Hung-Ju Tien, Cheng Yi Huang, P. V. Sreenivasa Reddy, Bahadur Singh, Amit Agarwa, Arun Bansil, Su-Yang Xu, Hsin Lin, Huibo Cao, Tay-Rong Chang, Ni Ni. Dan Dessau. 2019, Tarix: 27 oktyabr.

**P.A. Askerova, N.A. Aliyeva, Z.S. Aliyev, I.R. Amiraslanov**

**CRYSTAL STRUCTURE OF MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> · (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub> MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> COMPOUND n = 4 MEMBER OF HOMOLOGOUS SEQUENCE**

A number of three-phase phases are formed in the Mn-Bi-Te system. Structural analysis revealed that they are mixed-layered variants of five- and seven-story blocks. These structures are formed from the electroneutral five of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> structure and the electroneutral seven of the MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> structure. This article presents for the first time the results of the refinement of the crystal structure of MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>, the next combination of the system.

**П.А. Аскерова, Н.А. Алиева, З.С. Алиев, И.Р. Амिरасланов**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> · (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub> MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub> n = 4 ЧЛЕНА ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ**

В системе Mn-Bi-Te образуется ряд трех фаз. Структурный анализ показал, что они представляют собой смешанные варианты пяти- и семиэтажных блоков. Эти структуры образованы из электронейтральной пятерки структуры Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и электронейтральной семерки структуры MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. В данной статье впервые представлены результаты уточнения кристаллической структуры MnBi<sub>10</sub>Te<sub>16</sub>, следующей комбинации системы.