

Соотношения симметрии и структурный код слоистых кристаллов семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$)

© М.А. Коржув, Ф.Б. Михайлова, М.А. Кретьева, 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.)

Проведен анализ кристаллических структур слоистых кристаллов — тройных сплавов семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) (пространственные группы симметрии $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m_1$ и $P2_1/m$). Определены соотношения соподчинения между различными группами симметрии тройных сплавов. Установлен структурный код кристаллов семейства, учитывающий их состав, кристаллическую структуру и термодинамическую устойчивость слоевых пакетов, образующих сверхструктуры.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44646.32

В настоящее время „естественные“ наноструктуры — слоистые кристаллы типа Bi_2Te_3 со структурой тетрадимита — считаются лучшими термоэлектрическими материалами (ТЭМ) для интервала температур $T = 200\text{--}400$ К [1]. Кристаллы Bi_2Te_3 (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) имеют два параметра собственной наноиентичности: $\xi_1 = 1$ нм — толщина слоевых пакетов, $\xi_2 = c = 3$ нм — период сверхструктуры вдоль тригональной оси кристаллов. В работах [1,2] были исследованы родственные Bi_2Te_3 тройные соединения (ТС) семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) с измененными по сравнению с Bi_2Te_3 симметрией и параметрами $\xi_{1,2}$. Для изменения $\xi_{1,2}$ использовалась возможность вхождения 2-слойных (s_2) пакетов $(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})$ в 5-слойные (s_5) пакеты Bi_2Te_3 и далее в многослойные пакеты $s_7, s_9, s_{11} \dots$ (рис. 1, *a*), либо в щели Ван-дер-Ваальса (VdW) (рис. 1, *b*) [1–3]. В первом случае ТС сохраняли исходную тригональную симметрию ($R\bar{3}m$ и $P\bar{3}m_1$) (рис. 1, *a*), во втором случае симметрия ТС понижалась до моноклинной (тип минерала каниззарита, $P2_1/m$) (рис. 1, *b*). С ростом слойности пакетов (s) увеличивалась также слойность элементарной ячейки $N = \sum s_i$ (здесь индекс i соответствует числу пакетов в ячейке), что приводило к образованию в ТС „длиннопериодных“ сверхструктур с $\xi_2 = c \approx 20$ нм [1–5].

Попытки определить структурный код (СК) ТС были сделаны ранее [1,2,5]. Согласно [5], слойность некоторых из наблюдаемых структур ТС описывалась числами ряда Фибоначчи $F_t = F_{t-1} + F_{t-2} = 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377 \dots$ ($t = 1, 2, 3 \dots$). В [1,2] слойность пакетов ТС с тригональной симметрией ($P\bar{3}m_1$ и $R\bar{3}m$) описывалась числами однопараметрического ряда $s = 5 + 2t = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25 \dots$ ($t = 0, 1, 2, 3 \dots$), соответствующего механизму вхождения бинарных слоев $(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})$ в квинтеты Bi_2Te_3 (рис. 1, *a*). Для структур с моноклинной симметрией ($P2_1/m$) (сплавы $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$, $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$,

$\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$) слойность элементарной ячейки описывалась рядом $N = 2 + 5t$ ($t = 1, 2, 3$), соответствующим механизму вхождения бинарных слоев PbTe в щели VdW Bi_2Se_3 (рис. 2, *b*) [2]. Целью настоящей работы было определить соотношения симметрии и структурный код ТС семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) [1–3].

Исследовали ТС различных составов: I — $(\text{GeTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; II — $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$; III — $(\text{SnTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; IV — $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ и V —

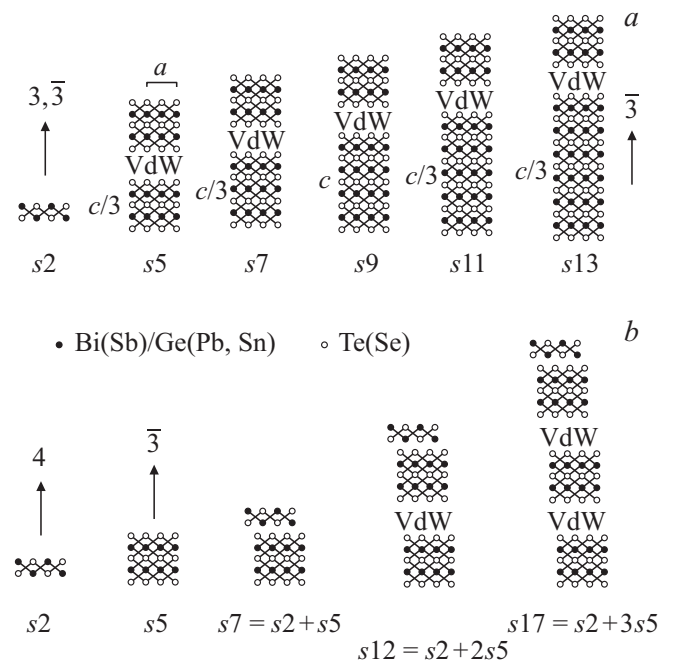


Рис. 1. Образование ТС по механизму вхождения слоев s_2 в пакеты $s_5, s_7, s_9 \dots$ (*a*) и в щели VdW (*b*). Пространственные группы симметрии: $R\bar{3}m$ — s_5, s_7, s_{11}, s_{13} (*a*); $P\bar{3}m_1$ — s_9 (*a*); $P2_1/m$ — s_7, s_{12}, s_{17} (*b*). $3, \bar{3}$ и 4 — направление осей в слоях $\text{GeTe}, \text{Bi}_2\text{Te}_3$ и PbTe ; a и c — параметры элементарной ячейки Bi_2Te_3 в гексагональной установке.

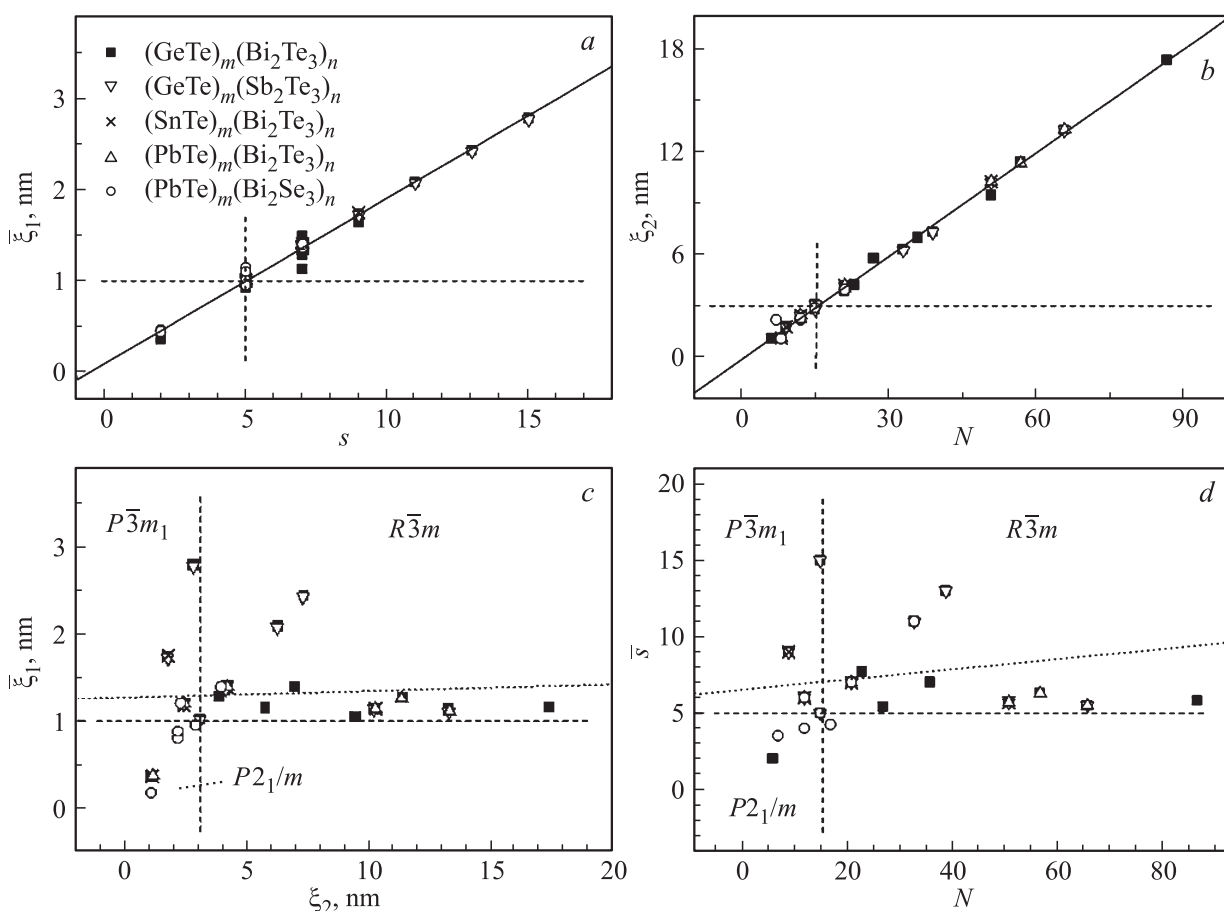


Рис. 2. Интервалы изменения периодов наноидентичности $\bar{\xi}_1$ (a) и $\bar{\xi}_2$ (b) ТС от параметров s и N , а также симметрии сплавов от параметров $\bar{\xi}_1$, $\bar{\xi}_2$ (c) и s , N (d).

$(\text{PbSe})_m(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_n$ с тригональной (I–IV, $P\bar{3}m_1$ и $R\bar{3}m$) и моноклинной симметрией (V, $P2_1/m$) [1–3]. На рис. 2, a и b приведены интервалы изменения параметров $\bar{\xi}_1$ и $\bar{\xi}_2$ в зависимости от числа слоев атомов в пакетах s и в элементарных ячейках N ТС. На рис. 2, c и d показано, как меняется симметрия ТС в зависимости от параметров $\bar{\xi}_1$, $\bar{\xi}_2$, s и N .¹ Штриховыми линиями на рис. 2 отмечены соответствующие характеристики сплавов Bi_2Te_3 , пунктирными показаны линейные тренды исследуемых зависимостей.

Из рис. 2, a и b видно, что интервалы изменения параметров в ТС ($\bar{\xi}_1 = 1\text{--}3$ нм и $\bar{\xi}_2 = 2\text{--}18$ нм) существенно расширены по сравнению с Bi_2Te_3 . В сумме они перекрывают интервал $\xi \approx 1\text{--}20$ нм, наиболее интересный для термоэлектрических приложений материалов [1–3]. Рост $\bar{\xi}_1 > 1$ нм и $\bar{\xi}_2 > 3$ нм в ТС (рис. 2, a и b) связан с увеличением общей слойности пакетов с ростом m и n : $s5 \rightarrow s7 \rightarrow s9 \rightarrow s11 \rightarrow s13 \rightarrow s15 \dots$ (рис. 1). Соответственно уменьшение периода $\bar{\xi}_1 < 1$ нм и $\bar{\xi}_2 < 3$ нм в моноклинных ТС (рис. 2, a и b) определяется присутствием двуслойных пакетов $s2$ PbSe (рис. 1, b).

¹ Здесь $\bar{\xi}_1$ и \bar{s} — средневзвешенные значения соответствующих параметров.

Изменение периода $\bar{\xi}_2$ (рис. 2, b) определялось как изменением величины $\bar{\xi}_1$ (рис. 2, a), так и изменением периода чередования пакетов в элементарной ячейке. Указанный период изменяется в соотношении от 3 до 1 при понижении симметрии кристаллов ($R\bar{3}m \rightarrow P\bar{3}m_1$, $P2_1/m$).² В результате наибольшие значения $\bar{\xi}_2 \approx 18$ нм были отмечены для ТС с симметрией $R\bar{3}m$ и слойностью кристаллической ячейки $N = 87$ (рис. 2, c и d). Из рис. 2, c и d следует, что интервалы существования структур с различной симметрией ограничены соотношениями: $R\bar{3}m$ — ($\bar{\xi}_1 > 1$ нм, $\bar{\xi}_2 > 3$ нм, $\bar{s} > 5$, $N > 15$); $P\bar{3}m_1$ — ($\bar{\xi}_1 > 1$ нм, $\bar{\xi}_2 < 3$ нм, $\bar{s} > 5$, $N < 15$); $P2_1/m$ — ($\bar{\xi}_1 < 1$ нм, $\bar{\xi}_2 < 3$ нм, $\bar{s} < 5$, $N < 15$).

Исследование соотношений симметрии показало, что между точечными группами симметрии бинарных и тройных соединений существуют соотношения соподчинения $m\bar{3}m \supset \bar{3}m \supset 3m$; $m\bar{3}m \supset \bar{3}m \supset 2/m$, определяющие особенности формирования кристаллической структуры ТС. При вхождении бинарных слоев $s2$ $\alpha\text{-GeTe}(\text{Se})$

² Утроение „большого“ периода c в кристаллах с ромбоэдрической решеткой $R\bar{3}m$ при слойности структуры, не кратной 3 (например, $s5$, $s7$, $s11$, $s13$, $s17 \dots$), связано с невозможностью их описания в рамках примитивной гексагональной ячейки.

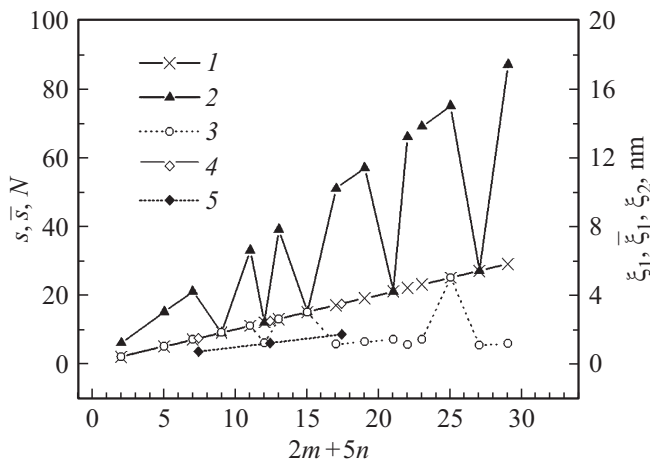


Рис. 3. Расчетная слойность $s = 2m + 5n$ и толщина пакета ξ_1 (1, 4), общая слойность N и период сверхструктуры $\xi_2 = c$ (2, 4), слойность \bar{s} и толщина пакетов ξ_1 (3, 5) в ТС. Пространственные группы симметрии: 1 — $P\bar{3}m_1$; 2 — $R\bar{3}m$; 3 — $P\bar{3}m_1$ и $R\bar{3}m$; 4, 5 — $P2_1/m$.

($3m$) в матрицу $[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]$ ($\bar{3}m$) происходит симметризация слоев в матрице ($3m \rightarrow \bar{3}m$). Наоборот, при вхождении бинарных слоев $s2$ $Pb(Sn)Te(Se)$ ($m\bar{3}m$) в ту же матрицу ($\bar{3}m$) происходит диссимметризация слоев $s2$ ($m\bar{3}m \rightarrow \bar{3}m$). Поскольку симметричные структуры обладают минимальной свободной энергией, вхождение слоев $GeTe(Se)$ в матрицу $[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]$ может быть облегчено по сравнению со случаем вхождения слоев $PbTe(Se)$ и $SnTe(Se)$. Это подтверждается расширенными интервалами существования гомологических рядов $[Ge(Te,Se)]_m[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]_n$ и большим разнообразием соответствующих сверхструктур [1,2].

С другой стороны, при вхождении слоев $s2$, состоящих из $PbSe$, в щели VdW матрицы Bi_2Se_3 изменения симметрии как бинарных слоев ($m\bar{3}m$), так и матрицы ($\bar{3}m$) не происходит (рис. 1, b). Результирующая симметрия полученного слоистого композита определяется элементами симметрии, общими для слоев и матрицы при их взаимной ориентации $4 \parallel \bar{3}$ в сверхструктурах ($m\bar{3}m \cap \bar{3}m = 2/m$) (рис. 3, a). В результате симметрия ТС понижается, причем на границах пакетов $s2/s5$ в сплавах-композитах типа $Pb_5Bi_6Se_{14}$ наблюдается несоответствие периодов решетки различных пакетов ($s2$ и $s5$) [1,2].

На рис. 3 приведены расчеты слойности пакетов s и элементарных ячеек N исходя из состава ТС (данные 1, 4). Для расчетов использовали двухпараметрический ряд $s = 2m + 5n$, слойность элементарной ячейки ТС определяли по формулам $N = s$, если $s/3$ — целое число, и $N = 3s$, если $s/3$ — дробное число (рис. 3, кривая 2). Пересчет $s, N, \bar{s} \leftrightarrow \xi_1, \xi_2$ (рис. 3) был выполнен при средней толщине элементарного слоя в ТС $c/N = 0.2$ нм [1–3]. Согласно рис. 3, слойность пакетов s и элементарных ячеек N ТС с тригональной симметрией описываются рядами $s = 2, 5, 7, 9, 11, 12,$

$13, 15, 17, 19, 21, 22, 23, 25, 29 \dots$ и $N = 6, 15, 21, 9, 33, 12, 39, 15, 51, 57, 21, 66, 69, 75, 27, 87 \dots$, с моноклинной симметрией — $N = 2 + 5t = 7, 12, 17$. Полученные ряды ТС существенно отличались от ряда Фибоначчи [5], однако включали в себя все члены ряда $s = 5 + 2t$ [1,2] и, кроме того, дополнительные члены ($s12, s22 \dots$). В свою очередь, слойность элементарной ячейки N ТС изменялась немонотонно, что связано с фазовыми переходами $P\bar{3}m_1 \leftrightarrow R\bar{3}m$, периодически происходящими в сплавах с ростом s (данные 2, на рис. 3). На рис. 3 приведена также средняя взвешенная слойность пакетов \bar{s} для мультислойных ТС, отражающая термодинамическую устойчивость кристаллов (данные 3, 5 на рис. 3). Из рис. 3 видно, что в моноклинных ТС со структурой канизарита пакеты со слойностью более $s5$ оказываются неустойчивыми и не образуются ($\bar{s} < 5$) (данные 5). В тригональных ТС устойчивыми являются пакеты со слойностью $s5, s7, s9, s11, s13, s15, s25$ ($s = \bar{s}$) (данные 2 на рис. 3). Другие тригональные пакеты оказываются неустойчивыми и распадаются по схемам: $s12 \rightarrow s5 + s7; s17 \rightarrow s5 + s5 + s7, s19 \rightarrow s7 + s7 + s5, s21 \rightarrow s7 + s7 + s7, s22 \rightarrow s5 + s5 + s5 + s7, s23 \rightarrow s7 + s9 + s7, s27 \rightarrow s5 + s5 + s7 + s5 + s5, s29 \rightarrow s7 + s5 + s7 + s5 + s5$ ($\bar{s} < s$) ($2 \rightarrow 3$ на рис. 3). Продуктами распада „больших“ пакетов являются „малые“ пакеты $s5, s7, s9$, обладающие повышенной устойчивостью.

Таким образом, определены соотношения симметрии и установлен структурный код семейства ТС $[(Ge,Sn,Pb)Te(Se)]_m[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]_n$, что позволяет конструировать устойчивые сверхструктуры ТС необходимого состава и нужной кристаллической симметрии.

Список литературы

- [1] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авиллов, М.А. Кретьова, В.С. Земсков. Неорг. матер., **37** (4), 421 (2001); Неорг. матер., **40** (5), 451 (2004).
- [2] В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, Е.С. Авиллов, М.А. Кретьова, И.Ю. Нихезина. Персп. матер., № 3, 5 (2011); Персп. матер., № 5, 5 (2012).
- [3] Е.С. Авиллов, М.А. Коржуев, М.А. Кретьова, А.Б. Михайлова. Персп. матер., № 12, 15 (2015).
- [4] M.G. Kanatzidis. Accounts of Chemical Reserch, **38** (4), 361 (2005).
- [5] N. Frangis, S. Kuypers, C. Manolikas, van G. Tendeloo, van J. Landuit, S. Amelinx. J. Solid State Chem., **84**, 314 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Parities of symmetry and the structural code of layered crystals of the family
 $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$
 $(m, n = 0, 1, 2 \dots)$

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

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

Abstract The analysis of the crystal structures of layered crystals — ternary alloys of $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})\text{Te}(\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) (the spatial symmetry groups $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m_1$ and $P2_1/m$) was carried out. It was determined the fundamental relationship of subordination between different groups of symmetry ternary alloys. It was established the code of the structure of crystals, taking into account their composition, crystal structure and thermodynamic stability of layered packages forming the superstructure.