

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

На правах рукописи

ВЕРЧЕНКО ВАЛЕРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛЯРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

(02.00.01 – Неорганическая химия)

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. проф. А.В. Шевельков

Москва 2016 г.

Содержание

1. Введение	4
2. Обзор литературы	6
2.1. Полярные интерметаллиды	6
2.2. Полярные интерметаллиды TE_3	10
2.2.1. Структурный тип $FeGa_3$	10
2.2.2. Электронная структура $FeGa_3$	13
2.2.3. Квантовое критическое поведение и ферромагнетизм твёрдого раствора $FeGa_{3-y}Ge_y$	15
2.2.4. Термоэлектрические свойства твёрдых растворов на основе $RuIn_3$	19
2.3. Слоистые теллуриды $T_{3-\delta}E_2$	22
2.3.1. Основные представители и особенности их кристаллической структуры	22
2.3.2. Электронная структура Ni_3GaTe_2	26
2.3.3. Физические свойства Fe_3GeTe_2	28
2.4. Постановка задачи	30
3. Экспериментальная часть	33
4. Результаты и их обсуждение	38
4.1. Твёрдый раствор $Fe_{1-x}Co_xGa_3$	38
4.1.1. Синтез, область существования и кристаллическая структура	38
4.1.2. Локальная структура	45
4.1.3. Электронная и магнитная структура	50
4.1.4. Транспортные свойства	57
4.1.5. Расширенная модель электронной структуры $FeGa_3$	59
4.1.6. Магнитные свойства	63
4.1.7. Термоэлектрические свойства	68
4.2. Слоистый теллурид $Fe_{3-\delta}GeTe_2$	72

4.2.1. Синтез и область гомогенности	72
4.2.2. Кристаллическая структура	74
4.2.3. Магнитные и транспортные свойства	82
4.2.4. Функциональные свойства	86
4.2.5. Порошковая нейтронография	89
4.2.6. Квантово-химические расчёты магнитной структуры	94
4.3. Слоистые теллуриды в системе Fe-As-Te	98
4.3.1. Слоистый теллурид $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$	99
4.3.1.1. Синтез и область гомогенности	99
4.3.1.2. Кристаллическая структура	101
4.3.1.3. Локальная структура	106
4.3.1.4. Основное состояние	113
4.3.2. Слоистый теллурид $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$	118
4.3.2.1. Кристаллическая структура	118
4.3.2.2. Основное состояние	121
4.4. Особенности $d-p$ и $d-d$ взаимодействий и их влияние на физические свойства $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ и слоистых теллуридов на основе железа	124
5. Выводы	126
6. Список литературы	128

1. Введение

В современной химии интерметаллических соединений большой интерес для изучения представляют полярные интерметаллиды, которые образуются при взаимодействии металлов разных блоков периодической системы, в частности, при взаимодействии d и p металлов. Поскольку в этом случае химические связи обусловлены перекрыванием d и p валентных орбиталей, которые различаются как по энергии, так и по симметрии, в целом, химическая связь отклоняется от обычной металлической и является в большей степени полярной, что и отражено в названии этих соединений. Благодаря особенностям химической связи и электронной структуры, полярные интерметаллиды проявляют разнообразные физические свойства. Среди этих соединений известны узкозонные полупроводники, немагнитные и магнитно упорядоченные металлы, и даже сверхпроводники, в результате чего полярные интерметаллиды находят применение во многих практически значимых областях. Изучение фундаментальных взаимосвязей кристаллической структуры полярных интерметаллидов, их электронной структуры и особенностей химической связи и проявляемых физических свойств является важной задачей в современной химии интерметаллических соединений.

Для решения этой задачи в настоящей работе мы применили два подхода. Первый подход основан на комплексном исследовании твёрдого раствора между изоструктурными интерметаллидами, которые проявляют разные физические свойства. Такой приём позволяет наиболее подробно изучить взаимосвязи в эволюции электронной структуры и физических свойств при постепенном изменении состава твёрдого раствора. Второй подход основан на исследовании полярных интерметаллидов, для которых относительный вклад $d-d$ взаимодействий в электронной структуре значительно превышает вклад $d-p$ взаимодействий, что позволяет выделить и изучить влияние $d-d$ взаимодействий на электронную структуру и проявляемые физические свойства. Целью настоящей работы является синтез

полярных интерметаллидов на основе железа с преимущественным вкладом *d-p* или *d-d* взаимодействий в электронной структуре, а также твёрдых растворов на их основе, и исследование их кристаллической и электронной структуры и физических свойств.

В качестве методов синтеза и исследования в работе использованы:

- стандартный ампульный метод синтеза, синтез в высокотемпературном расплаве и химические транспортные реакции
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ
- сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия
- квантово-химические расчёты электронной структуры
- спектроскопия ЯКР и Мёссбауэровская спектроскопия
- порошковая нейтронография
- измерения термодинамических и транспортных свойств

Научная новизна работы. В работе охарактеризован твёрдый раствор, который не был исследован ранее, и получены два новых соединения. Установлены закономерности изменения кристаллической, электронной и магнитной структуры твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ при изменении состава. Определено основное состояние твёрдого раствора для всех x , и исследованы его термоэлектрические свойства. Также для соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ установлено его основное состояние и исследована магнитная структура. На примере $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ и $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ проанализированы особенности *d-p* и *d-d* взаимодействий, соответственно, и их влияние на электронную структуру и физические свойства соединений.

По материалам настоящей работы были представлены доклады на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2011" и "Ломоносов-2013" (Москва, 2011 и 2013 гг.), VII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2013 г.), XV Европейской конференции по химии твёрдого тела (Вена, 2015 г.). Содержание работы представлено в тексте четырёх научных статей и тезисах четырёх докладов.

2. Обзор литературы

2.1. Полярные интерметаллиды

Несмотря на то что интерметаллические соединения многочисленны, а их кристаллические структуры разнообразны, существует тенденция, в рамках которой интерметаллиды, обладающие общим мотивом кристаллической структуры, могут быть объединены в отдельные классы. В современной химии интерметаллидов известны такие классы соединений, как фазы Новотного (образуются при взаимодействии d металлов 4-9 групп и p металлов 13-15 групп), сплавы Гейслера и половинные сплавы Гейслера (известны для большого количества элементов, включая s металлы Li, Be и Mg, d , p и $4f$ металлы), соединения структурного типа FeGa_3 (известны представители на основе d металлов 8-9 групп и p металлов 13 группы), соединения структурного типа Ir_3Ge_7 (образуются при взаимодействии d металлов 8-10 групп и p металлов 13-15 групп) и другие. Перечисленные классы соединений в основном представлены полярными интерметаллидами, в состав которых одновременно входят атомы переходных d металлов и непереходных p металлов (рисунок 1).

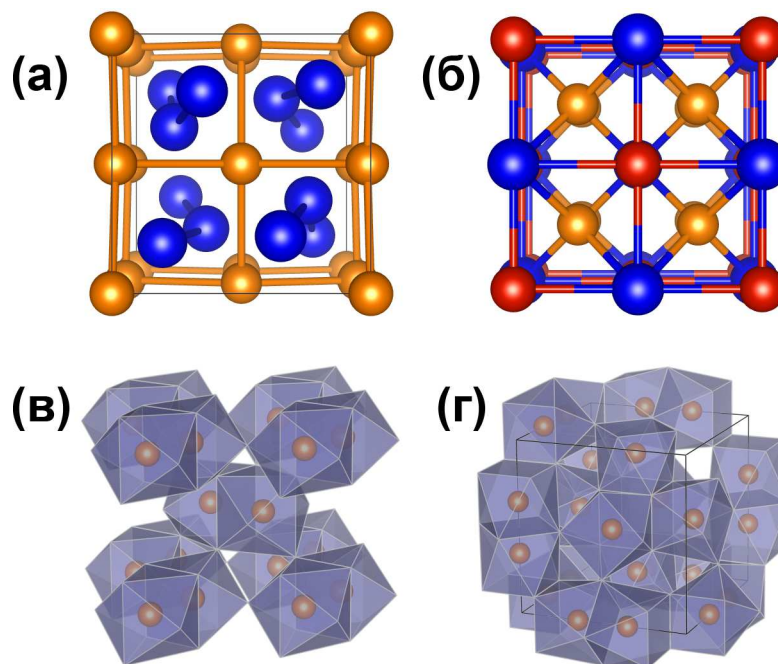


Рисунок 1. Кристаллические структуры полярных интерметаллидов, атомы d металлов показаны золотым и красным цветом, атомы p металлов показаны

синим цветом или находятся в вершинах полиэдров. (а) Представитель фаз Новотного, Ru_2Sn_3 , в структуре которого спирали атомов Sn находятся внутри спиралей атомов Ru. (б) Структура сплава Гейслера Fe_2VGa , в которой все тетраэдрические пустоты двух независимых *fcc* подрешеток на основе V и Ga заполнены атомами Fe. (в) Структурный тип FeGa_3 , в котором спаренные двухшапочные тригональные призмы $\text{Fe}_2\text{Ga}_{12}$ чередуются в шахматном порядке (г) Кристаллическая структура Ru_3Sn_7 , в которой спаренные архимедовы антипризмы $\text{Ru}_2\text{Sn}_{12}$ располагаются вдоль осей 4-го порядка кубической элементарной ячейки.

Существуют две закономерности, которым подчиняются полярные интерметаллиды. Во-первых, для каждого класса полярных интерметаллидов можно выделить определённое число валентных электронов или диапазон таких чисел, которые обнаруживаются у большинства представителей данного класса. Например, фазы Новотного как правило образуются, если количество валентных электронов составляет 14 в расчёте на один атом *d* металла [1], в то же время интерметаллиды структурного типа FeGa_3 содержат 17 или 18 валентных электронов [2]. Во-вторых, для обнаруженного диапазона чисел, тип проводимости и магнитное поведение полярных интерметаллидов зависят от количества валентных электронов. Так, интерметаллиды структурного типа FeGa_3 являются узкозонными полупроводниками для 17 валентных электронов, или металлами для 18 валентных электронов [2]. Для сплавов Гейслера обнаружено, что интерметаллиды, которые обладают 24 валентными электронами на формульную единицу, являются диамагнитными полупроводниками. При отклонении от этого числа в большую или меньшую сторону интерметаллиды демонстрируют металлический тип проводимости и парамагнитное либо ферромагнитное поведение. И наконец, немагнитные сплавы Гейслера, обладающие 27 валентными электронами, являются сверхпроводниками [3].

Таким образом, количество валентных электронов выступает в качестве электронного фактора, который определяет как границы существования

различных классов полярных интерметаллидов, так и физические свойства отдельных соединений внутри каждого класса. Возможно, наиболее важной фундаментальной проблемой современной химии интерметаллидов является поиск теоретического обоснования наблюдаемых закономерностей. Решение данной проблемы заключается в составлении такой теоретической модели, которая, основываясь на анализе кристаллической и электронной структуры интерметаллических соединений, смогла бы правильно объяснить влияние электронного фактора на устойчивость различных классов интерметаллидов и их физические свойства. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут с помощью теоретического подхода, который разрабатывали применительно к фазам Новотного, для того чтобы объяснить стабильность этих соединений, в случае когда на один атом переходного металла приходится 14 валентных электронов [4]. В настоящее время данный подход, называемый "правилом 18- n ", успешно обобщён для объяснения устойчивости 34 классов полярных интерметаллидов и имеет высокую предсказательную силу [5, 6].

Согласно "правилу 18- n " [5], рассматриваемый интерметаллид обладает устойчивой конфигурацией электронной системы, если в расчёте на один атом переходного металла (Т) приходится 18- n валентных электронов, где n – это количество связей Т-Т в кристаллической структуре интерметаллида. Правило основано на следующем предположении. При взаимодействии валентных орбиталей атомов переходных (Т) и непереходных (Е) элементов электронная плотность перераспределяется таким образом, что каждый атом Т стремится реализовать завершённую 18 электронную конфигурацию. Действительно, для интерметаллидов, которые не содержат связей Т-Т в кристаллической структуре, расчёты показывают, что при суммировании вкладов отдельных орбиталей общая электронная плотность атома Т соответствует 18 электронам [6]. В случае если интерметаллид содержит n связей Т-Т, то для реализации устойчивой конфигурации на атомах Т требуется меньшее количество валентных электронов, а именно 18- n ,

поскольку часть электронов обобществляется между атомами T в результате образования связей. Таким образом, "правило 18-*n*", которое основано на подробном анализе взаимодействия валентных орбиталей атомов T и E, подчёркивает особую роль *d-d* взаимодействий в электронной структуре полярных интерметаллидов.

"Правило 18-*n*" имеет следующее важное следствие [5]: электронная структура полярных интерметаллидов, в которых реализуется 18 электронная конфигурация атомов T, характеризуется наличием запрещённой зоны или псевдощели на уровне Ферми. Поэтому в каждом классе полярных интерметаллидов количество валентных электронов, отвечающее устойчивой электронной конфигурации, соответствует полупроводниковому или близкому к нему поведению интерметаллидов. Наиболее ярко данная тенденция выражена для интерметаллических соединений на основе железа, поскольку именно для железа были получены интерметаллиды, являющиеся узкозонными полупроводниками: FeSi (0.1 эВ) [7], FeSi₂ (0.9 эВ) [8], FeSb₂ (0.03 эВ) [9] и FeGa₃ (0.5 эВ) [10] и полуметаллами с высокой термоэлектрической добротностью: Fe₂VAl [11] и Fe₂VGa [12].

С помощью "правила 18-*n*" были успешно подтверждены устойчивые электронные конфигурации для 34 структурных типов полярных интерметаллидов [5]. Анализ полученных результатов позволяет предложить два перспективных подхода, дающих дополнительную информацию о взаимосвязях кристаллической и электронной структуры и физических свойств полярных интерметаллидов. Во-первых, поскольку влияние электронного фактора на физические свойства наблюдается для интерметаллидов одного структурного класса, это даёт возможность исследовать данное влияние максимально подробно, осуществляя непрерывный переход между разными количествами валентных электронов в пределах одного структурного типа. Действительно, если изоструктурные интерметаллиды характеризуются разными значениями электронного фактора, то существует возможность образования твёрдого раствора между

этими интерметаллидами, который будет обладать всеми промежуточными значениями электронного фактора, что позволяет исследовать его влияние на физические свойства наиболее подробно. Данный подход можно реализовать на примере полярных интерметаллидов TE_3 структурного типа $FeGa_3$, которые проявляют полупроводниковые или металлические свойства для 17 или 18 валентных электронов на формульную единицу, соответственно.

Во-вторых, поскольку $d-d$ взаимодействия имеют особое значение в электронной структуре полярных интерметаллидов, и наличие таких взаимодействий приводит к обобществлению валентных электронов между атомами T и понижению величины электронного фактора, особенный интерес для исследования представляют соединения, которые содержат доминирующее количество связей $T-T$ при достаточно высоких координационных числах атомов T . Данная ситуация реализуется в слоистых теллуридах $T_{3-x}ETe_2$ (T – $3d$ металл Fe или Ni , E – p металл 13-15 групп), кристаллическая структура которых содержит интерметаллидные блоки $[T_{3-x}E]$, ограниченные атомами теллура. Интерметаллидные блоки $[T_{3-x}E]$, как и уже рассмотренные полярные интерметаллиды, характеризуются наличием связей $T-E$, но дополнительно они содержат значительное количество связей $T-T$ между атомами переходного металла, таким образом что $d-d$ взаимодействия вносят основной вклад в электронную структуру. Соединения структурного типа $FeGa_3$ и слоистые теллуриды на основе никеля и железа будут подробно рассмотрены в настоящем обзоре.

2.2. Полярные интерметаллиды TE_3

2.2.1. Структурный тип $FeGa_3$

В структурном типе $FeGa_3$ кристаллизуются полярные интерметаллиды с общей формулой TE_3 , где T – это d металл 8 или 9 групп, E – p металл Ga или In . На рисунке 2 показано полиэдрическое представление кристаллической структуры. Интерметаллиды TE_3 кристаллизуются в пространственной группе $P4_2/mnm$ (№ 136), параметры элементарной ячейки для различных представителей данного структурного типа представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек интерметаллидов TE_3 .

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
FeGa ₃ [13]	6.2654(3)	6.5572(5)	257.41(2)
RuGa ₃ [2]	6.4729(3)	6.7062(6)	280.98(3)
RuIn ₃ [14]	6.9992(2)	7.2462(3)	354.98(1)
CoGa ₃ [15]	6.2300(2)	6.4312(6)	249.61(3)
CoIn ₃ [15]	6.8343(3)	7.0922(8)	331.26(4)
RhIn ₃ [16]	6.9828(8)	7.1111(9)	346.7(1)
IrIn ₃ [16]	6.9933(5)	7.1908(5)	351.68(5)

Рассматриваемая кристаллическая структура содержит 3 независимые кристаллографические позиции: T1 (4*f*), E1 (4*c*) и E2 (8*j*). Атомы Ga или In в позиции E2 (обозначены синим цветом на рисунке 2) образуют мотив, характерный для данного структурного типа – слегка искажённую 3^2434 сетку атомов E2. Такие искажённые сетки выстраиваются строго друг над другом и перпендикулярно оси c тетрагональной элементарной ячейки. При этом образуются колонны искажённых кубов и тригональных призм, расположенных параллельно оси c . В рассматриваемой кристаллической структуре все кубы центрированы атомами E1 (обозначены красным цветом), в то время как половина спаренных тригональных призм занята гантелями T1-T1. Таким образом, пары атомов T1 (обозначены оранжевым цветом) занимают половину из всех тригональных призм так, что пустые и занятые призмы чередуются между собой в соответствии с упорядочением вдоль винтовой оси 4_2 .

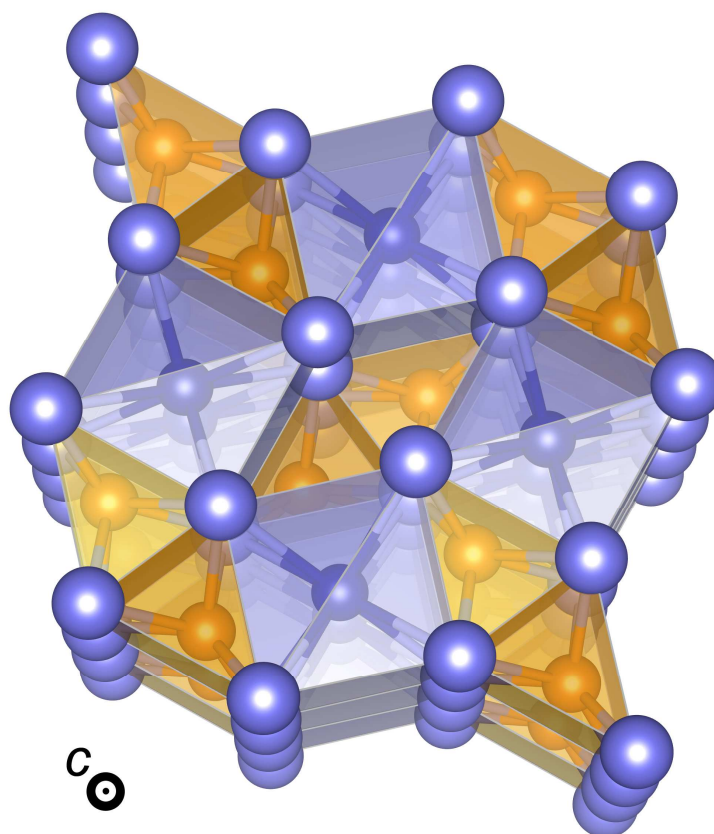


Рисунок 2. Полиэдрическое представление кристаллической структуры интерметаллидов TE_3 . Атомы Т1 показаны золотым цветом, атомы Е1 и Е2 – тёмно-синим и светло-синим цветами, соответственно.

Анализ кристаллической структуры показывает, что все атомы Т объединены в гантели, что соответствует наличию одной связи Т-Т в окружении каждого атома переходного металла. Согласно "правилу 18- n ", устойчивой электронной конфигурацией будут обладать интерметаллиды TE_3 , имеющие 17 валентных электронов на формульную единицу, причём для этих соединений уровень Ферми должен располагаться в запрещённой зоне или вблизи псевдощели. Эти выводы "правила 18- n " действительно верны, поскольку экспериментально обнаружено, что интерметаллиды структурного типа $FeGa_3$, имеющие 17 валентных электронов, а именно $FeGa_3$, $RuGa_3$ и $OsGa_3$ [17], а также $RuIn_3$ [18], существуют и являются узкозонными полупроводниками. В то же время, в рассматриваемом классе известны интерметаллиды, обладающие 18 валентными электронами, которые являются простыми немагнитными металлами. Таким образом, устойчивость полярных интерметаллидов TE_3 и их физические свойства

зависят от электронного фактора. Для того чтобы объяснить наблюдаемые закономерности, рассмотрим электронную структуру интерметаллидов TE_3 на примере их основного представителя, $FeGa_3$.

2.2.2. Электронная структура $FeGa_3$

Анализ электронной структуры $FeGa_3$ был выполнен в ряде исследований [2, 13, 19-23]; наиболее подробно и полно результаты расчётов электронной структуры представлены в работе [23]. На рисунке 3а показана рассчитанная плотность состояний для $FeGa_3$. Все электронные состояния в зонной структуре соединения можно условно разделить на связывающие, несвязывающие и разрыхляющие. Связывающие состояния располагаются в области энергий от -11 до -3 эВ, значительно ниже запрещённой зоны. Несвязывающие состояния находятся между запрещённой зоной и связывающими состояниями и вместе с ними образуют валентную зону, в то время как разрыхляющие состояния лежат выше запрещённой зоны и образуют зону проводимости. Как видно из рисунка 2а, связывающие состояния в электронной структуре $FeGa_3$ образуются преимущественно в результате взаимодействия $4s$ и $4p$ валентных орбиталей атомов галлия. Компактные $3d$ орбитали атомов железа сильно взаимодействуют с подсистемой орбиталей Ga и образуют острые пики плотности состояний в области несвязывающих и разрыхляющих состояний от -3 до 3 эВ. В результате такого специфического взаимодействия валентных орбиталей, края запрещённой зоны, а именно потолок валентной зоны и дно зоны проводимости, представлены в основном $3d$ орбиталями атомов железа. Согласно расчётам [23], ширина запрещённой зоны составляет 0.43 эВ с учётом спин-орбитального взаимодействия, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [10, 17, 21, 24-26].

Расчёты электронной структуры, выполненные для полярных интерметаллидов структурного типа $FeGa_3$, имеющих 17 валентных электронов, подтверждают наличие запрещённой зоны в их электронной структуре [2, 18]. Более того, для изоструктурных интерметаллидов,

имеющих 18 валентных электронов, расчёты показывают, что уровень Ферми смещается в зону проводимости, в то время как общий вид плотности состояний практически не изменяется [2, 27]. Таким образом, анализ электронной структуры интерметаллидов TE_3 позволяет объяснить влияние электронного фактора на их физические свойства, поскольку увеличение количества валентных электронов приводит к сдвигу уровня Ферми в зону проводимости, что соответствует переходу от полупроводникового поведения для соединений с 17 валентными электронами к металлическому для соединений, имеющих 18 валентных электронов.

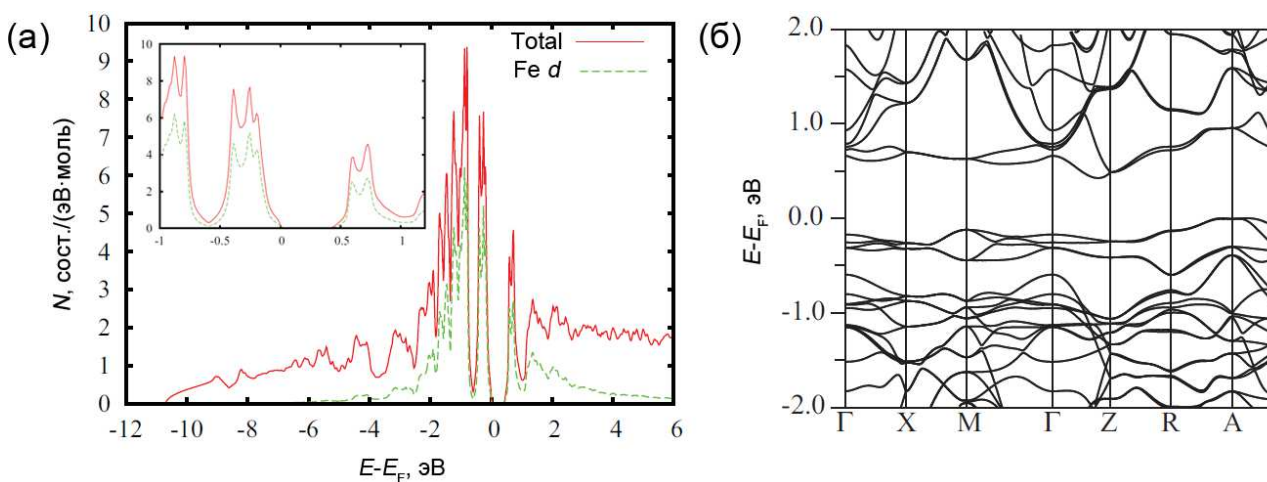


Рисунок 3. (а) Рассчитанная плотность состояний для FeGa_3 (красная сплошная линия) и вклад $3d$ орбиталей атомов железа (зелёная пунктирная линия), на вставке показана плотность состояний вблизи уровня Ферми. (б) Зонная структура FeGa_3 в первой зоне Бриллюэна [23].

Образование твёрдых растворов гетеровалентного замещения на основе интерметаллидов TE_3 с 17 валентными электронами позволяет смещать уровень Ферми в валентную зону или в зону проводимости, в зависимости от типа замещающего элемента. Поскольку края запрещённой зоны представлены $3d$ орбиталями, обладающими высокой дисперсией, плотность электронных состояний резко возрастает даже при незначительных изменениях положения уровня Ферми. Это даёт возможность как для возникновения зонного магнетизма у рассматриваемых соединений согласно модели Стонера, так и для проявления высоких показателей термоэлектрической добротности. Эти закономерности в

изменении физических свойств будут далее рассмотрены на примере различных твёрдых растворов на основе интерметаллидов TE_3 .

2.2.3. Квантовое критическое поведение и ферромагнетизм твёрдого раствора $FeGa_{3-y}Ge_y$

Полярные интерметаллиды структурного типа $FeGa_3$ представляют высокий интерес для исследования в первую очередь благодаря тому, что именно среди них известны узкозонные полупроводники, которые встречаются крайне редко среди интерметаллических соединений. В то же время, на примере сильно допированных узкозонных полупроводников существует возможность наблюдать и исследовать квантовые критические явления.

Фазовый переход в квантовой критической точке – это переход при нулевой температуре, который происходит вследствие квантовых флуктуаций, инициирующих изменение основного состояния системы от менее стабильного к более стабильному. Несмотря на то, что полярные интерметаллиды, проявляющие полупроводниковые свойства, характеризуются устойчивой конфигурацией электронной подсистемы согласно "правилу 18- n ", создание твёрдых растворов на их основе позволяет смещать уровень Ферми в области, имеющие высокую плотность состояний, в результате чего электронная подсистема может перейти в энергетически возбуждённое состояние. В этом случае состав твёрдого раствора выступает в качестве переменной, значение которой определяет положение уровня Ферми в электронной структуре соединения. При достижении некоторого критического значения этой переменной реализуется возможность фазового перехода с изменением основного состояния системы, данное значение как раз и является квантовой критической точкой для рассматриваемой системы.

Рассмотрим ограниченный твёрдый раствор $FeGa_{3-y}Ge_y$, в котором максимальная степень замещения галлия на германий составляет $y_{\max} = 0.41$ [28]. Вследствие гетеровалентного замещения среднее количество валентных электронов в системе увеличивается, и уровень Ферми сдвигается из

запрещённой зоны в зону проводимости, что соответствует переходу от полупроводникового поведения к металлическому. Экспериментально металлический тип проводимости можно обнаружить уже при малых степенях замещения, поэтому твёрдый раствор является металлическим проводником почти для всех допустимых значений y , $0.006 \leq y \leq 0.41$ (рисунок 4а).

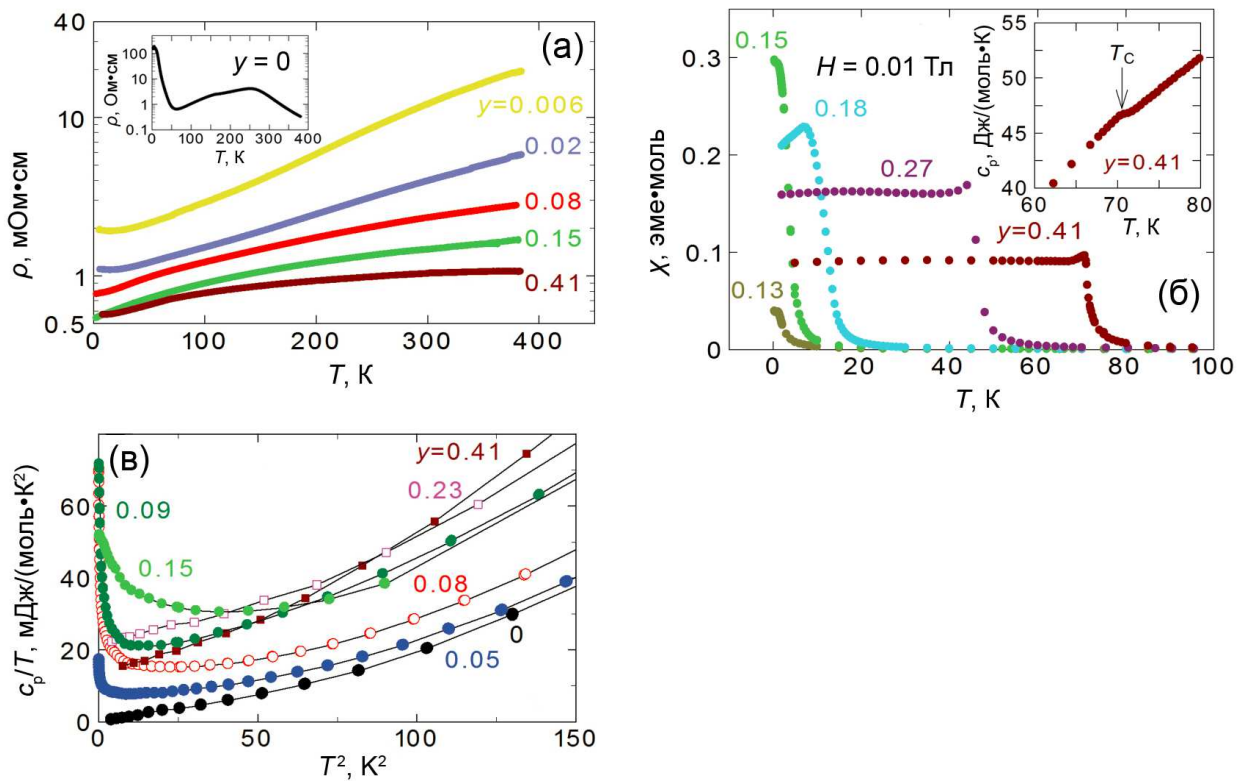


Рисунок 4. (а) Температурная зависимость сопротивления твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$, на вставке представлены данные для FeGa_3 . (б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ в магнитном поле $H = 0.01$ Тл, на вставке показана температурная зависимость теплоёмкости в области фазового перехода для образца $y = 0.41$. (в) Температурная зависимость удельной теплоёмкости $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ в нулевом магнитном поле [28].

С другой стороны, твёрдый раствор $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ характеризуется сложным магнитным поведением, поскольку образцы с $y \geq 0.13$ являются ферромагнетиками, для которых температура перехода зависит от степени замещения y (рисунок 4б). Измерения теплоёмкости твёрдого раствора вблизи критической температуры подтверждают, что фазовый переход не является примесным и наблюдается для целевой фазы (вставка на

рисунке 4б). Основываясь на результатах исследований транспортных и магнитных свойств, можно предложить следующую фазовую диаграмму для рассматриваемой системы: для $y = 0$ твёрдый раствор является диамагнитным полупроводником, который переходит в металлическое состояние уже при очень малых степенях замещения галлия на германий. Твёрдый раствор является диамагнитным металлом для $0.006 \leq y < 0.13$, и далее для значений $0.13 \leq y \leq 0.41$ основное состояние системы является металлическим ферромагнитно упорядоченным. Фазовый переход $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$, происходящий в критической точке $y_{\text{крит.}} = 0.13$, можно считать квантовым критическим переходом с образованием ферромагнитно упорядоченной фазы, поскольку экспериментально наблюдаются все признаки, характерные для явлений такого типа. Во-первых, температура перехода T_C монотонно убывает с уменьшением y , и $T_C \rightarrow 0$ при $y \rightarrow y_{\text{крит.}}$. Во-вторых, вблизи критической точки наблюдаются зависимости термодинамических функций: $c_p/T \propto -\ln(T)$ и $\chi(T) \propto T^{-4/3}$, характерные для систем с квантовым критическим поведением. И, в-третьих, при низких температурах наблюдается аномальный рост удельной теплоёмкости (рисунок 4в), свидетельствующий о наличии заметного вклада дополнительных степеней свободы, которые реализуются вблизи критической точки. Авторы работы [28] связывают квантовое критическое поведение твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ с наличием сильных электронных корреляций, которые вызваны $3d-4p$ взаимодействиями в электронной структуре рассматриваемого твёрдого раствора.

Квантовое критическое поведение $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ детально изучено в работе [23] с помощью расчётов электронной и магнитной структуры в приближении усреднённого потенциала. Данное приближение предполагает, что в позициях Ga1 и Ga2 кристаллической структуры располагаются атомы, заряд ядра которых соответствует смешанному заселению этих позиций атомами галлия и германия в соответствии с составом твёрдого раствора. Как и предполагалось, в результате замещения атомов галлия на атомы германия уровень Ферми сдвигается в зону проводимости. При этом быстрый рост

плотности состояний на уровне Ферми приводит к тому, что немагнитное состояние системы становится энергетически невыгодным в сравнении с магнитно упорядоченным. Рассчитанное значение критической концентрации, при котором на атомах железа образуются ненулевые магнитные моменты, составляет $y_{\text{крит.}} \approx 0.09$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $y_{\text{крит.}} = 0.13$ [28]. Согласно расчётам, для $0.09 \leq y \leq 0.45$ основное состояние твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ является полуметаллическим ферромагнитно упорядоченным, в котором для одного направления спинов электронов уровень Ферми пересекает пик плотности состояний, а для другого – находится в запрещённой зоне.

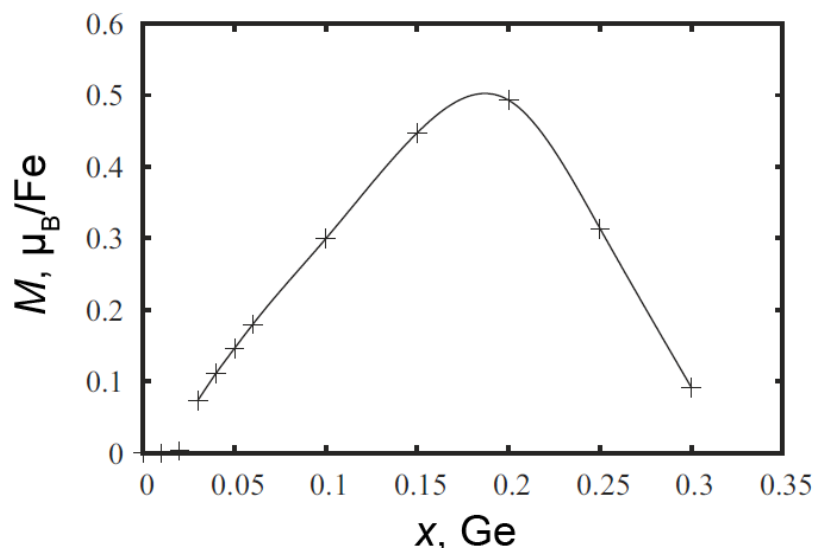


Рисунок 5. Зависимость магнитного момента от состава твёрдого раствора $\text{Fe}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ [23].

Следует отметить, что поведение $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$, исследованное как экспериментально, так и с помощью расчётов электронной структуры, схоже с поведением термоэлектрического материала p типа Na_xCoO_2 , для которого предполагают, что его высокая термоэлектрическая добротность связана с наличием дисперсных $3d$ состояний в электронной структуре [29, 30]. Как будет показано далее в настоящем обзоре, твёрдые растворы на основе полярных интерметаллидов структурного типа FeGa_3 также могут быть использованы для создания перспективных термоэлектрических материалов, обладающих высокими значениями термоэлектрической добротности.

2.2.4. Термоэлектрические свойства твёрдых растворов на основе RuIn_3

Благодаря особенностям электронной структуры, а именно вследствие наличия высоких и острых пиков плотности состояний непосредственно ниже и выше запрещённой зоны, полярные интерметаллиды TE_3 могут обладать перспективными термоэлектрическими свойствами. Действительно, термоэлектрическую добротность записывают с помощью формулы $zT = S^2 \sigma T / \kappa$, где S – это коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, T – абсолютная температура и κ – удельная теплопроводность рассматриваемого материала. Как известно [31], коэффициент Зеебека S

пропорционален производной плотности состояний по энергии: $S \propto \left. \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial E} \right|_{E=E_F}$,

и в случае когда плотность состояний вблизи уровня Ферми представлена пиковой структурой с высокой дисперсией, S принимает высокие абсолютные значения, что даёт возможность для последующей оптимизации термоэлектрических свойств материала.

Рассмотрим твёрдые растворы замещения на основе полярного интерметаллида RuIn_3 , который является узкозонным полупроводником [18], как и другие интерметаллиды TE_3 , имеющие 17 валентных электронов. В ряде исследований [32, 33] были синтезированы твёрдые растворы $\text{RuIn}_{3-y}\text{A}_y$ ($\text{A} = \text{Zn}, \text{Sn}$) и изучены их электронная структура и термоэлектрические свойства. Для того чтобы учесть смешанную заселённость позиций при расчёте электронной структуры, в работе [32] были использованы разные подходы. Во-первых, как и в случае твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$, для $\text{RuIn}_{3-y}\text{A}_y$ использовали приближение усреднённого потенциала (VCA). Дополнительно авторы работы [32] применили приближение когерентного потенциала (CPA) и метод сверхъёчек (Supercell), однако во всех случаях были получены практически одинаковые результаты, согласно которым при образовании твёрдых растворов наблюдается систематический сдвиг уровня Ферми при сохранении общего вида плотности состояний (рисунок 6). Как

видно из рисунка 6, для незамещённого RuIn_3 уровень Ферми располагается в запрещённой зоне, в то время как в результате замещения атомов индия на атомы цинка (p допирование) уровень Ферми сдвигается в валентную зону, а при замещении на атомы олова (n допирование) – в зону проводимости. Оба случая допирования приводят к высоким значениям коэффициентам Зеебека, вследствие резкого увеличения плотности состояний на краях запрещённой зоны, и к металлическим свойствам (высоким значениям удельной электропроводности σ), в результате чего наблюдается заметное увеличение термоэлектрической добротности zT , поскольку $zT \propto S^2\sigma$. Величину $S^2\sigma$ называют фактором мощности и используют для сравнения различных термоэлектрических материалов и оценки их эффективности. Согласно расчётам в полуэмпирическом приближении Больцмана значения фактора мощности для твёрдого раствора $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$ превышают соответствующие значения для $\text{RuIn}_{3-y}\text{Sn}_y$, поэтому в работе [32] экспериментально исследовали термоэлектрические свойства именно твёрдого раствора $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$.

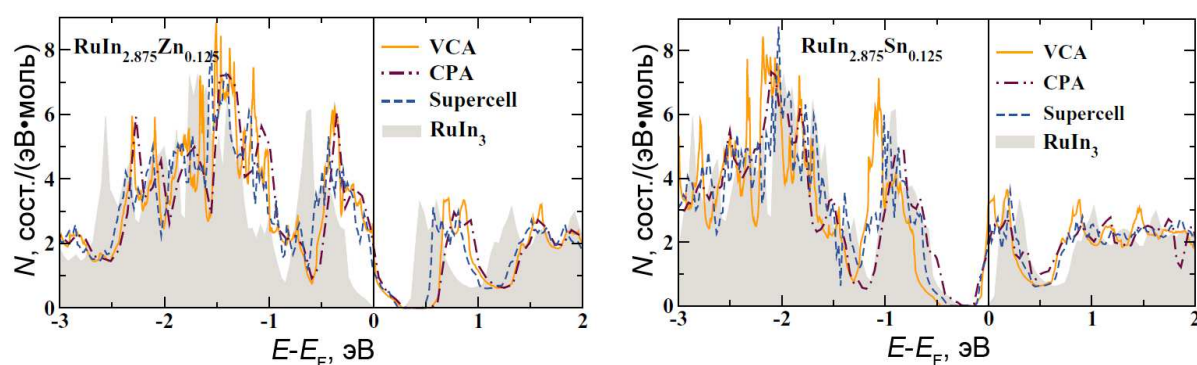


Рисунок 6. Рассчитанные плотности состояний для $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$ (слева) и $\text{RuIn}_{3-y}\text{Sn}_y$ (справа) в сравнении с RuIn_3 [32].

На рисунке 7 представлены значения термоэлектрической добротности zT для разных составов твёрдого раствора $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$, полученные в результате измерения температурных зависимостей S , σ и κ . Благодаря оптимизации транспортных свойств твёрдого раствора, основанной на детальном анализе электронной структуры, авторам работы [32] удалось получить образец, демонстрирующий значение термоэлектрической

добротности $zT = 0.8$ в области температур 600-700 К, что подтверждает возможность использования полярных интерметаллидов в качестве перспективных термоэлектрических материалов.

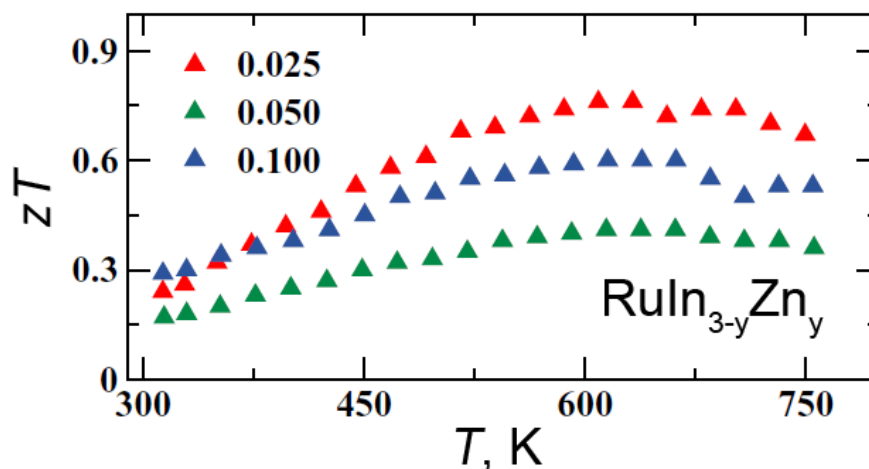


Рисунок 7. Термоэлектрическая добротность образцов твёрдого раствора $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$ [32].

В разделах 2.3 и 2.4 обзора литературы представлены примеры детального анализа фундаментальных взаимосвязей электронной структуры и физических свойств полярных интерметаллидов. Подобные исследования решают важные задачи современной химии интерметаллических соединений: результаты этих исследований не только дают новую информацию о природе и особенностях химической связи в рассматриваемых соединениях, но и представляют интерес с практической точки зрения, поскольку они характеризуют функциональные свойства полярных интерметаллидов для применения в качестве термоэлектрических материалов или материалов для спинтроники, сочетающих необычные транспортные и магнитные свойства. Полярные интерметаллиды могут обладать интересными физическими свойствами благодаря особенностям электронной структуры, в которой значительную роль играют s - p и d - p взаимодействия. Однако как уже было отмечено ранее, d - d взаимодействия имеют особенное влияние на устойчивость полярных интерметаллидов и формулировку "правила 18- n ", поэтому анализ роли d - d взаимодействий в электронной структуре и их влияние на физические свойства имеют важное значение и будут

рассмотрены далее в настоящем обзоре на примере слоистых теллуридов $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$.

2.3. Слоистые теллуриды $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$

2.3.1. Основные представители и особенности их кристаллической структуры

Сложные теллуриды $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$ ($T = \text{Ni}, \text{Fe}$; E – p металл 13-15 групп) представляют класс соединений, родственных полярным интерметаллидам на основе d и p металлов, поскольку в их кристаллической структуре содержатся интерметаллидные блоки состава $[T_{3-x}E]$, ограниченные атомами теллура в двумерные слои, которые чередуются перпендикулярно выделенному направлению. Слоистые теллуриды в основном представлены соединениями на основе никеля, и для $T = \text{Ni}$ известны такие представители, как $\text{Ni}_{3-\delta}\text{GaTe}_2$ [34], Ni_3GeTe_2 [35], $\text{Ni}_{3+\delta}\text{In}_{1-y}\text{Te}_{2+y}$ [36], $\text{Ni}_{3-\delta}\text{SnTe}_2$ [37] и Ni_2SbTe_2 [38]. Для $T = \text{Fe}$ обнаружено только одно соединение, Fe_3GeTe_2 [35], и в литературе не известны соединения на основе других $3d$ металлов.

Все перечисленные слоистые теллуриды являются изоструктурными соединениями и кристаллизуются в пространственной группе $P6_3/mmc$ (№ 194) (за исключением $\text{Ni}_{3-\delta}\text{SnTe}_2$, кристаллическую структуру которого также можно рассматривать в пространственной группе $P-31c$ (№ 163), причём такой выбор позволяет снизить величины R -факторов решения структуры [37]). Параметры элементарных ячеек для различных соединений перечислены в Таблице 2. Кристаллическая структура слоистых теллуридов, как правило, имеет 4 кристаллографические позиции T1 ($4e$), T2 ($2c$), E1 ($2d$) и Te1 ($4f$), и может дополнительно содержать межслоевую позицию T3 ($2a$). Позиция T2 в большинстве случаев является частично заселённой и содержит 60-80% атомов T2, позиция T3 может быть вакантной или частично заселённой. Благодаря наличию вакансий в кристаллографических позициях T2 и T3, слоистые теллуриды часто обладают заметной областью гомогенности.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек слоистых теллуридов $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$.

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Ni}_{2.98(1)}\text{GaTe}_2$ [34]	3.93933(3)	15.7933(2)	212.250(3)
Ni_3GeTe_2 [35]	3.911(1)	16.020(3)	212.10(9)
Fe_3GeTe_2 [35]	3.991(1)	16.33(3)	225.34(9)
$\text{Ni}_{3.12}\text{In}_{0.86}\text{Te}_{2.14}$ [36]	4.0209(2)	15.7749(8)	220.874(7)
$\text{Ni}_{2.58}\text{SnTe}_2^*$ [37]	3.9310(6)	15.795(3)	211.3(1)
Ni_2SbTe_2 [38]	3.9030(9)	15.634(3)	206.25(8)

*приведены данные для решения в пр. гр. $P-31c$.

Полиэдрическое представление кристаллической структуры слоистых теллуридов $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$ показано на рисунке 8а. Структурные слои состава $[\text{T}_{3-x}E\text{Te}_2]$, ограниченные атомами теллура, чередуются вдоль оси c гексагональной элементарной ячейки. Рассмотрим более подробно, как построены слои $[\text{T}_{3-x}E\text{Te}_2]$. В центре каждого слоя перпендикулярно оси c располагается плоская b^3 гексагональная сетка, образованная атомами Т2 и Е1, при этом треугольники атомов Е1 в то же самое время являются гранями октаэдров $\text{T1}(\text{E1})_3(\text{Te1})_3$, которые сконденсированы с обеих сторон на гексагональной сетке. В результате такого расположения октаэдров, при котором грани, образованные атомами Е1 находятся внутри слоя, а грани, образованные атомами теллура, – снаружи, атомы теллура ограничивают каждый слой $[\text{T}_{3-x}E\text{Te}_2]$, образуя ван-дер-ваальсову щель между соседними слоями. В межслоевом пространстве могут присутствовать атомы Т3 в небольшом количестве, таким образом что заселённость позиции Т3 обычно не превышает 30%.

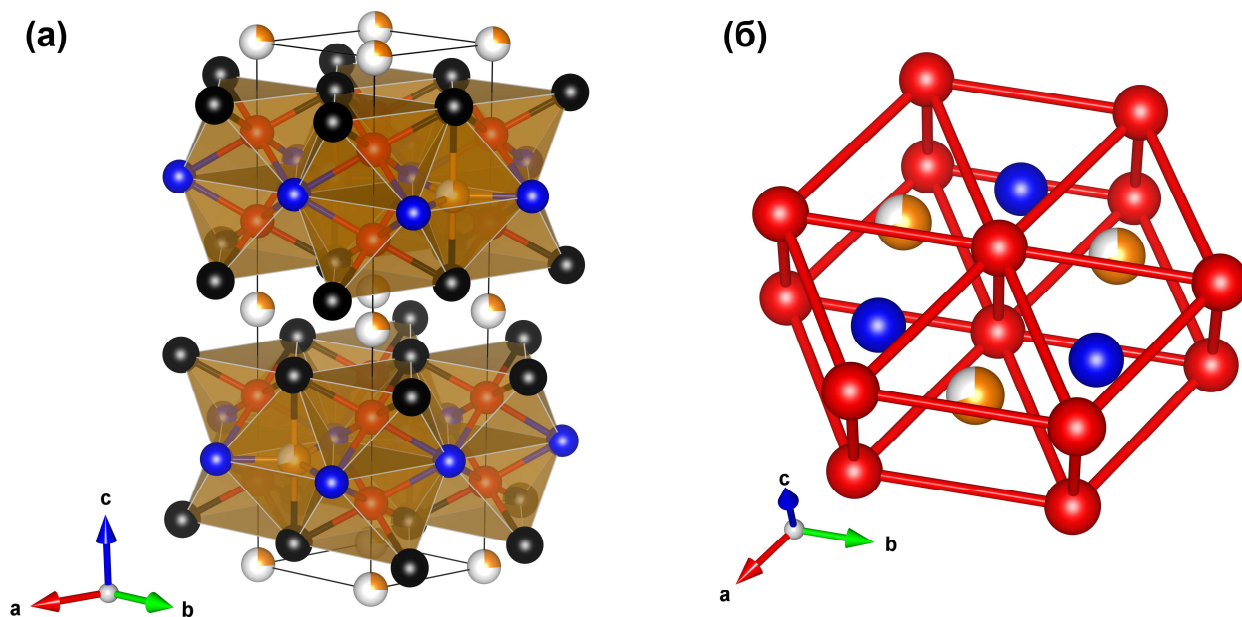


Рисунок 8. (а) Полиэдрическое представление кристаллической структуры слоистых теллуридов $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$. (б) Общий вид интерметаллидного блока $[T_{3-x}E]$. Атомы Т показаны красным цветом для позиции Т1 и золотым цветом для позиции Т2 и Т3, атомы Е изображены синим цветом, атомы Те – чёрным.

Строение слоя $[T_{3-x}E\text{Te}_2]$ можно также представить следующим образом: каждый слой содержит интерметаллидный блок $[T_{3-x}E]$ (рисунок 8б), ограниченный атомами теллура. Интерметаллидный блок построен из тригональных призм $(T1)_6$, объединённых общими четырёхугольными гранями, при этом половина из тригональных призм заполнены атомами Т2, в то время как другая половина – атомами Е1. Рассматриваемый структурный блок хорошо известен в кристаллических структурах полярных интерметаллидов. Например, кристаллическая структура $\text{Fe}_{1.67+\delta}\text{Ge}$ [39] и $\text{Fe}_{1.67+\delta}\text{Sn}$ [40] (структурный тип $\text{Co}_{1.75}\text{Ge}$) может быть получена чередованием таких блоков в шахматном порядке вдоль оси c гексагональной элементарной ячейки.

Благодаря частичной заселённости позиций Т2 и Т3, кристаллическая структура слоистых теллуридов содержит вакансии, и в ряде случаев вакансии и атомы могут реализовывать сверхструктурное упорядочение по определённому мотиву. Образование сверхструктуры отмечается в ряде случаев [34-36], и для слоистых теллуридов можно предложить два основных

типа сверхструктурного упорядочения, а именно **C** сверхструктуру и **AB** сверхструктуру (рисунок 9).

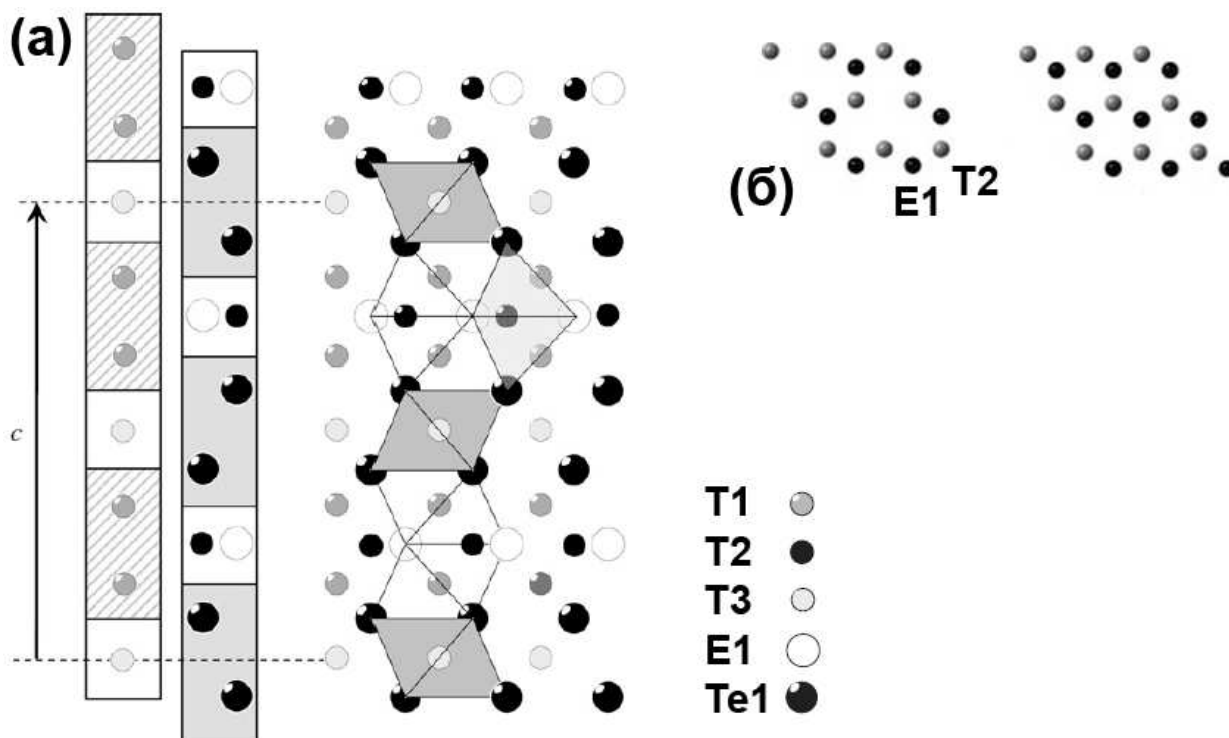


Рисунок 9. (а) Вид кристаллической структуры $T_{3-\delta}E\text{Te}_2$ вдоль направления $[100]$ для иллюстрации **C** сверхструктуры [36]. (б) **AB** сверхструктура, реализуемая в гексагональной сетке, образованной атомами $T2$ и $E1$ [35].

Как уже отмечалось выше, кристаллическую структуру слоистых теллуридов можно представить чередованием слоёв $[T_{3-x}E\text{Te}_2]$, которые схематически представлены на рисунке 9а серыми заштрихованными прямоугольниками, вдоль оси c гексагональной элементарной ячейки. Между слоями $[T_{3-x}E\text{Te}_2]$ находятся атомы переходного металла в позиции $T3$, которые образуют собственные слои октаэдров $T3(\text{Te}1)_6$, объединённых общими гранями. Слои таких октаэдров представлены белыми квадратами на диаграмме рисунка 9а. Следует отметить, что чередование атомов $E1$ и $\text{Te}1$ также происходит вдоль оси c в составе представленных слоёв, причём в отсутствие сверхструктурного упорядочения реализуется последовательность $E1\text{-Te}1\text{-Te}1\text{-E}1\text{-Te}1\text{-Te}1$. Исследование слоистого теллурида $\text{Ni}_{3\pm\delta}\text{In}_{1-y}\text{Te}_{2+y}$ методом порошковой нейтрографии позволило установить, что образование **C** сверхструктуры связано с нарушением данной

последовательности вследствие согласованного смещения атомов E1 из их идеальных позиций. Результаты уточнения нейтронограмм показывают, что такое смещение оказывается возможным вследствие наличия вакансий в кристаллической структуре соединения [36]. С другой стороны, для слоистых теллуридов $Ni_{3-\delta}GaTe_2$ и Ni_3GeTe_2 методом просвечивающей электронной микроскопии получены данные о возможном образовании АВ сверхструктуры [34, 35]. АВ сверхструктура возникает в результате упорядочения вакансий и атомов T в кристаллографической позиции T2 внутри 6^3 гексагональной сетки. Например, если позиция T2 имеет заселённость $2/3$, то атомы и вакансии могут быть упорядочены по мотиву, представленному на рисунке 9б слева, при этом общий вид 6^3 гексагональной сетки, содержащей статистически разупорядоченные вакансии представлен на рисунке 9б справа.

Завершая рассмотрение особенностей кристаллической структуры слоистых теллуридов, сравним структурный блок $[T_{3-x}E]$ и кристаллическую структуру уже рассмотренных полярных интерметаллидов TE_3 . При таком сравнении можно выделить следующие особенности: в каждом случае атомы T характеризуются высокими координационными числами, однако в кристаллической структуре интерметаллидов TE_3 в окружении атома T преимущественно присутствуют связи T-E при наличии только одной связи T-T, в то время как интерметаллидный блок $[T_{3-x}E]$ в слоистых теллуридах $T_{3-\delta}E_2$ содержит бóльшее количество связей T-T, которые являются доминирующими в кристаллической структуре. В связи с этой особенностью можно предположить, что взаимодействия валентных орбиталей атомов T, а именно *d-d* взаимодействия, вносят значительный вклад в электронную структуру слоистых теллуридов $T_{3-\delta}E_2$, которая будет рассмотрена далее на примере соединения Ni_3GaTe_2 .

2.3.2. Электронная структура Ni_3GaTe_2

Расчёты электронной структуры слоистого теллурида $Ni_{3-\delta}GaTe_2$ ($\delta = 0, 0.25, 0.75$ и 1) выполнены в работе [34] методом сверхъядер. На рисунке 10

представлена плотность состояний, полученная для состава Ni_3GaTe_2 ($\delta = 0$) с использованием стандартной элементарной ячейки для случая, когда кристаллографическая позиция Ni2 является полностью заселённой, а позиция Ni3 – полностью вакантной. Как видно из рисунка 10, в случае Ni_3GaTe_2 уровень Ферми находится в области связывающих состояний, которые образуются в основном в результате взаимодействия валентных $5p$ и $3d$ орбиталей атомов теллура и никеля, соответственно, а также в результате $d-d$ взаимодействий атомов никеля между собой. Относительный вклад $3d$ орбиталей атомов никеля в области энергий от -0.4 до -0.1 эВ значительно превышает вклады других атомов. При этом, как и в случае FeGa_3 , компактные $3d$ орбитали образуют острые пики плотности состояний, обладающие высокой дисперсией. Тем не менее, на уровне Ферми реализуется невысокая плотность состояний, поскольку он не пересекает пиковую структуру и находится несколько выше по энергии. Поэтому все $3d$ состояния в электронной структуре, которые представлены острыми пиками и находятся ниже уровня Ферми по энергии, можно считать заполненными, что соответствует электронной конфигурации $3d^{10}$ для атомов никеля. Таким образом, согласно расчётам электронной структуры основное состояние соединения является металлическим и немагнитным, что подтверждается экспериментально [34]. Более того, исследование транспортных и магнитных свойств показывает, что и другие слоистые теллуриды на основе никеля также являются простыми металлами и парамагнетиками Паули, в которых атомы никеля эффективно представляют немагнитные $3d^{10}$ центры [35, 38].

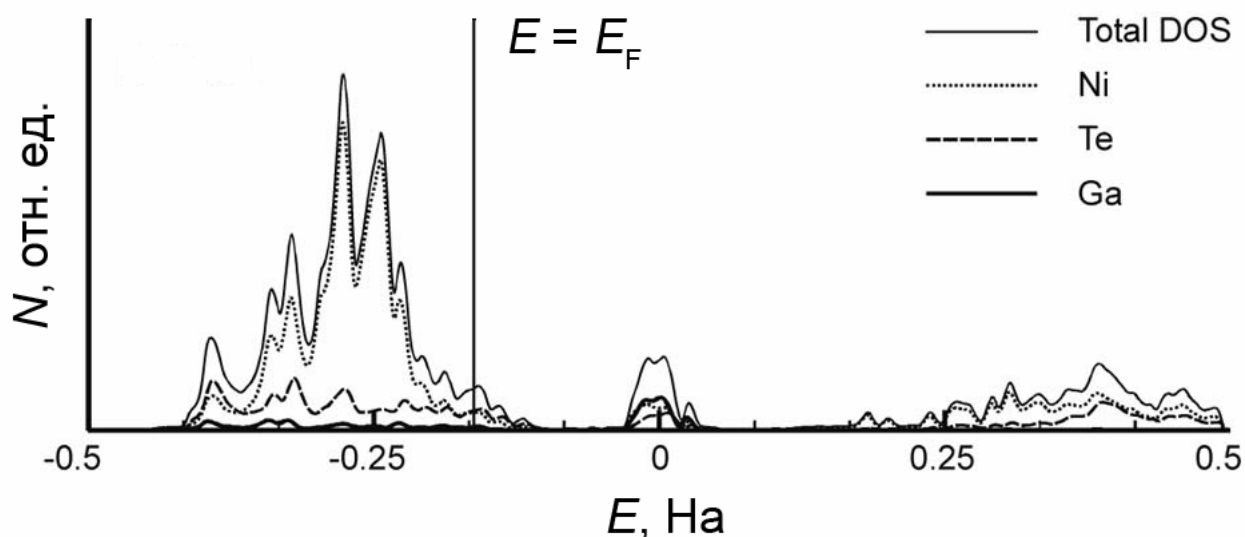


Рисунок 10. Рассчитанная плотность состояний для Ni_3GaTe_2 . Положение уровня Ферми отмечено вертикальной сплошной линией [34].

Совершенно иные физические свойства следует ожидать в случае $T = \text{Fe}$, поскольку атомы железа имеют меньшее количество валентных электронов и характеризуются частично заполненным $3d$ подуровнем. Для $T = \text{Fe}$ уровень Ферми должен располагаться в области, представленной острыми пиками плотности состояний, образованными преимущественно в результате $d-d$ взаимодействий, благодаря чему возможна реализация необычных транспортных и магнитных свойств. В литературе известен только один слоистый теллурид на основе железа, Fe_3GeTe_2 , физические свойства которого будут рассмотрены далее в настоящем обзоре.

2.3.3. Физические свойства Fe_3GeTe_2

Первично транспортные и магнитные свойства Fe_3GeTe_2 были охарактеризованы в работе [35] в сравнении со свойствами слоистого теллурида Ni_3GeTe_2 . Согласно результатам измерений магнитной восприимчивости, Fe_3GeTe_2 и Ni_3GeTe_2 характеризуются принципиально различными типами магнитного поведения: в то время как Ni_3GeTe_2 является парамагнетиком Паули, для Fe_3GeTe_2 наблюдается спонтанное увеличение магнитной восприимчивости при уменьшении температуры ниже ~ 230 К, которое подавляется внешним магнитным полем. Такое поведение Fe_3GeTe_2 соответствует наличию ферро- или ферромагнитно упорядоченного

состояния с температурой Кюри $T_C \sim 230$ К, что представляет интерес для исследования, и в работе [41] были подробно изучены магнитные и транспортные свойства Fe_3GeTe_2 с использованием кристаллов соединения.

На рисунке 11 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости Fe_3GeTe_2 , измеренная в магнитном поле $H = 0.1$ Тл. Полученные данные показывают, что Fe_3GeTe_2 является ферромагнетиком с относительно высокой температурой Кюри. Согласно результатам измерений намагниченности, удельного сопротивления и теплоёмкости, температура Кюри составляет $T_C = 220$ К. Кроме того, Fe_3GeTe_2 характеризуется сильной анизотропией намагниченности в упорядоченном состоянии, поскольку значения $\chi(T)$ зависят в значительной степени от направления приложенного магнитного поля. Следует также отметить, что температурные зависимости $\chi(T)$, измеренные в ZFC (zero-field-cooled, охлаждение в нулевом магнитном поле) и FC (field-cooled, охлаждение в отличном от нуля магнитном поле) условиях, заметно отличаются друг от друга при низких температурах, что часто наблюдается для ферромагнитных материалов и связано с особенностями формирования магнитных доменов.

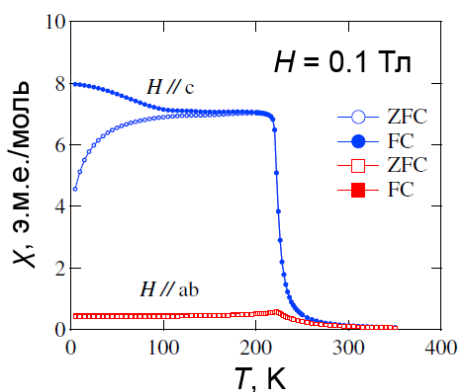


Рисунок 11. Магнитная восприимчивость Fe_3GeTe_2 , измеренная в ZFC и FC условиях во внешнем поле $H = 0.1$ Тл, приложенном параллельно оси c гексагональной элементарной ячейки (данные показаны синим цветом) или плоскости ab (красным) [41].

Таким образом, для слоистых теллуридов $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$ результаты измерений физических свойств подтверждают выводы, которые можно сделать на основании анализа электронной структуры, согласно которым для

соединений на основе никеля следует ожидать немагнитное металлическое поведение. Для $\text{Ni}_{3-\delta}\text{GaTe}_2$, Ni_3GeTe_2 и Ni_2SbTe_2 такое поведение подтверждается экспериментально [34, 35, 38], однако как показывают результаты исследований [35, 41], единственный слоистый теллурид на основе железа обладает более сложными магнитными свойствами. Fe_3GeTe_2 является металлическим проводником и ферромагнетиком с относительно высокой температурой Кюри $T_C = 220$ К и сильной анизотропией магнитных свойств. По-видимому, необычные физические свойства Fe_3GeTe_2 связаны с особенностями электронной структуры соединения, что, однако, не изучено в литературе на настоящий момент.

2.4. Постановка задачи

В обзоре литературы подробно рассмотрены соединения двух структурных классов: полярные интерметаллиды TE_3 и слоистые теллуриды $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$. Выделим из этих классов два близких соединения: FeGa_3 и Fe_3GeTe_2 , в состав которых входят атомы $3d$ металла железа и $4p$ металлов галлия или германия. В кристаллической структуре соединений атомы железа характеризуются высокими координационными числами. Так, в структуре FeGa_3 координационное число атомов железа равно 9, и каждый атом железа связан с 8 атомами галлия и одним другим атомом железа. В структуре Fe_3GeTe_2 атомы железа занимают две кристаллографические позиции Fe1 и Fe2. Позиция Fe1 характеризуется координационным числом 10, и атом Fe1 связан с 4 другими атомами железа, тогда как атом железа в позиции Fe2 имеет координационное число 11 и связан с 6 другими атомами железа. На основании этих данных можно предположить, что взаимодействие $3d$ валентных орбиталей атомов железа и $4s$ и $4p$ орбиталей атомов галлия вносит основной вклад в электронную структуру FeGa_3 . С другой стороны, поскольку в кристаллической структуре Fe_3GeTe_2 содержится значительно большее количество контактов Fe-Fe, по сравнению со структурой FeGa_3 , можно предположить, что взаимодействия $3d$ валентных орбиталей атомов железа между собой будут вносить основной

вклад в формирование электронной структуры Fe_3GeTe_2 . Перечисленные особенности указывают на то, что соединения FeGa_3 и Fe_3GeTe_2 являются наиболее подходящими объектами для исследования $d-p$ и $d-d$ взаимодействий и их влияния на электронную структуру и физические свойства.

На основании анализа литературных данных можно предложить подход, позволяющий подробно охарактеризовать эволюцию в изменении электронной структуры и физических свойств полярных интерметаллидов при изменении их состава. Данный подход основан на возможности образования непрерывного твёрдого раствора между изоструктурными интерметаллидами, которые при этом проявляют разные физические свойства вследствие зависимости физических свойств от электронного фактора. В рассматриваемом случае твёрдый раствор будет обладать всеми промежуточными значениями электронного фактора, что позволит осуществить непрерывный переход, сопровождающийся изменением основного состояния системы. Данный подход можно реализовать на примере полярных интерметаллидов TE_3 , которые проявляют полупроводниковые или металлические свойства для 17 или 18 валентных электронов на формульную единицу, соответственно.

Суммируя вышесказанное, можно отметить, что для исследования фундаментальных взаимосвязей состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств, а также для изучения особенностей $d-p$ и $d-d$ взаимодействий наиболее подходят полярные интерметаллиды TE_3 и слоистые теллуриды $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$ на основе железа: FeGa_3 и Fe_3GeTe_2 . Из литературных данных известно, что интерметаллиды FeGa_3 и CoGa_3 являются изоструктурными, и в работе будет исследована возможность образования твёрдого раствора между FeGa_3 и CoGa_3 для применения подхода, который указан выше в настоящем пункте. В рамках данного подхода необходимо установить область существования целевого твёрдого раствора и определить закономерности изменения его кристаллической и

электронной структуры и физических свойств, что и составит основную задачу настоящего исследования. В случае слоистого теллурида Fe_3GeTe_2 , в работе будет детально исследована электронная и магнитная структура соединения, как экспериментальными методами, так и с помощью квантово-химических расчётов, с целью наиболее полно охарактеризовать и проанализировать особенности $d-d$ взаимодействий и их влияние на физические свойства. Кроме того, поскольку в литературе известен только один слоистый теллурид на основе железа, в работе следует выполнить поиск новых железосодержащих слоистых теллуридов, изоструктурных уже известным соединениям либо имеющих более сложную кристаллическую структуру.

3. Экспериментальная часть

Исходные реагенты

Для синтеза целевых соединений и твёрдых растворов использовали металлическое железо (порошок, о.с.ч.), металлический кобальт (порошок, о.с.ч.), металлический галлий (куски, о.с.ч.), германий (пластинки, о.с.ч.), мышьяк (порошок, о.с.ч.) и теллур (порошок, о.с.ч.). Чистоту исходных реагентов проверяли с помощью стандартного рентгенофазового анализа.

Перед использованием мышьяк очищали от примеси оксида As_2O_3 с помощью следующей методики. Тщательно перетёртый порошок мышьяка массой 5-10 г всыпали в нагретый до 50 °С подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия [для приготовления раствора 10.5 г $K_2Cr_2O_7$ (порошок, х.ч.) растворяли в 60 мл дистиллированной воды с добавлением ~ 2 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании и нагревании на магнитной мешалке]. Взвесь порошка в растворе перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 5 минут, после чего осадок аккуратно отделяли от раствора методом декантации. Полученный порошок многократно промывали дистиллированной водой, пока декантат не переставал окрашиваться в слабо-зелёный цвет, затем дважды промывали ацетоном и сушили с помощью динамического вакуума до остаточного давления ~ 10^{-2} торр. Очищенный таким образом порошок мышьяка переносили в кварцевую ампулу (внутренний диаметр 0.8 см, общая длина ~ 20 см), разделённую сужением-перетяжкой на две равные части. Ампулу вакуумировали до остаточного давления ~ 10^{-2} торр, запаивали и вносили в двухзонную горизонтальную печь для последующего отжига в градиенте температур. Порошок мышьяка отжигали при температуре 350 °С, в то время как зону кристаллизации выдерживали при 50 °С в течение суток. После отжига ампулу отпаивали по перетяжке, очищенный мышьяк извлекали непосредственно перед использованием.

Методы синтеза

Синтезы стехиометрических образцов, синтезы в высокотемпературном расплаве, а также синтезы с использованием химических транспортных реакций выполняли в рамках стандартной ампульной методики. Для этого исходные реагенты взвешивали на аналитических весах (погрешность взвешивания $d = 0.1$ мг) и помещали в кварцевую ампулу, которую затем вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ торр, запаивали и отжигали в выбранном температурном режиме в программируемой электропечи.

Синтез твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Образцы твёрдого раствора получали в виде кристаллов с помощью синтеза в высокотемпературном расплаве галлия. Для этого исходные реагенты взвешивали в мольном соотношении $\nu(\text{Fe}) : \nu(\text{Co}) : \nu(\text{Ga}) = 1-x : x : 15$, используя избыток металлического галлия. Ампулы с образцами выдерживали при 900 °C в течение 48 часов для гомогенизации расплава, после чего охлаждали с постоянной скоростью 4 °C/ч до 400 °C и далее в режиме выключенной печи. Избыток металлического галлия удаляли на центрифуге Eppendorf 5804R при 40 °C, и после центрифугирования поверхность кристаллов дополнительно очищали механически или выдерживанием кристаллов в 0.5M растворе соляной кислоты в течение 24 часов, после чего кристаллы промывали дистиллированной водой и ацетоном и затем высушивали на воздухе.

Синтез слоистых теллуридов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$. Поликристаллические образцы теллуридов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ получали отжигом смесей исходных веществ, взятых в стехиометрических количествах. Ампулы с образцами отжигали при 600 °C с выходом 100 °C/ч в течение 7 дней и затем охлаждали в режиме выключенной печи. После отжига образцы перетирали в перчаточном боксе MBRAUN 120B-G [Ar, $p(\text{H}_2\text{O}) < 1$ ppm, $p(\text{O}_2) < 1$ ppm], запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы и повторно отжигали в тех же условиях. Кристаллы соединения $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ получали с помощью химической транспортной реакции с использованием йода в качестве транспортирующего

агента. Для этого к смеси исходных реагентов, взвешенных в мольном соотношении $\nu(\text{Fe}) : \nu(\text{As}) : \nu(\text{Te}) = 4.2 : 1 : 2$ с общей массой 0.5 г, добавляли кристаллы свежезоженного йода в количестве 1 мг/мл, нормированном на объём ампулы. Ампулу нагревали в двухзонной горизонтальной печи в течение 7 дней, при этом зону с исходными реагентами выдерживали при 850 °С, а зону кристаллизации – при 800 °С.

Методы характеристики образцов

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) регистрировали порошковые образцы с помощью дифрактометра STOE STADI-IP (излучение $\text{CuK}\alpha 1$, Ge монохроматор, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Обработку данных проводили в стандартном пакете программ STOE Win XPOW, версия 1.06.

Образцы исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. В первом случае использовали просвечивающий электронный микроскоп Philips CM20, и съёмку образцов проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ. Во втором случае использовали сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490-LV, оснащённый системой для проведения локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) INCA x-Sight. Перед регистрацией спектров ЛРСА средний отклик детектора нормировали, измеряя спектр стандартного образца – металлического кобальта. В качестве стандартов для расчёта содержаний Fe, Co, Ga, Ge, As и Te использовали Fe, Co, GaP, Ge, InAs и Te, соответственно. Все стандарты предоставлены MAC Analytical Standards.

Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда регистрировали порошковые образцы с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha 1$, Ge монохроматор, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), и полученные данные обрабатывали в программе JANA2006 [42]. Съёмку монокристаллов проводили с помощью дифрактометра STOE STADIVARI (излучение $\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Для коррекции поглощения использовали метод эквивалентов в комбинации с учётом размеров монокристалла, кристаллическую структуру решали прямыми

методами и уточняли с помощью пакета программ SHELX-97 в полноматричном анизотропном приближении [43]. Стандартизацию кристаллографических данных проводили с помощью программы STRUCTURE TIDY [44].

Квантово-химические расчёты

Квантово-химические расчёты проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программы FPLO, версия 9.05-39 [45] в приближении локальной плотности [46]. Интегрирование k -пространства осуществляли с помощью улучшенного метода тетраэдров [47], при этом использовали $48 \times 48 \times 48$ и $24 \times 24 \times 24$ k -точек для расчётов электронной и магнитной структуры, соответственно. Квантово-химические расчёты в случае твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ выполняли в приближении усреднённого потенциала, а также методом сверхъядер. Для оценки энергии магнитокристаллической анизотропии выполняли расчёты с учётом спин-орбитального взаимодействия, а также с применением коррекции поляризации $3d$ орбиталей атомов железа [48].

Измерения физических свойств

Намагниченность образцов измеряли в диапазоне температур 2-380 К в магнитных полях 0-14 Тл с помощью вибрационного магнетометра. Измерения теплоёмкости образцов проводили в нулевом магнитном поле с помощью калориметра релаксационного типа. Сопротивление образцов, а также их термоэлектрические свойства, такие как теплопроводность и термоэдс (коэффициент Зеебека), измеряли с помощью стандартного четырёхконтактного метода. Для этого контакты закрепляли на образцах, спрессованных в таблетки в виде прямоугольных параллелепипедов с линейными размерами $8 \times 3 \times 2$ мм³. Все перечисленные измерения проводили с помощью стандартной системы для измерения физических свойств PPMS, производитель Quantum Design.

Спектроскопия ЯКР

Спектры $^{69,71}\text{Ga}$ ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) регистрировали в диапазоне температур 2-300 К с помощью пошагового сканирования частоты, используя спин-эхо методику измерения. В рамках рассматриваемой методики интенсивность сигнала ЯКР при данном значении частоты соответствует площади спин-эхо сигнала, усреднённой по выборке независимых измерений. Скорость ядерной спин-решёточной релаксации измеряли с помощью метода последовательного насыщения и восстановления сигнала.

Мёссбауэровская спектроскопия

^{57}Fe мёссбауэровские спектры регистрировали при температурах 300 К и 77 К с помощью стандартного спектрометра постоянного ускорения MS-1104Em (геометрия на пропускание, источник γ -излучения – $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ при комнатной температуре). Обработку данных проводили в программе SpectrRelax [49].

Порошковая нейтронография

Для решения и уточнения магнитной структуры регистрировали нейтронограммы образцов с помощью порошкового дифрактометра DMC (SINQ, институт Пауля Шеррера, Филлиген, Швейцария). Измерения проводили с использованием постоянной длины волны $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$ в диапазоне температур 1.5-300 К. Данные обрабатывали в программе JANA2006 [42].

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$

4.1.1. Синтез, область существования и кристаллическая структура

Для того чтобы определить область существования твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, были синтезированы поликристаллические образцы стехиометрических составов, содержащие разные количества кобальта ($x = 0$; 0.25; 0.5; 0.75 и 1) в условиях, наиболее соответствующих равновесным. Согласно фазовым диаграммам бинарных систем Fe-Ga и Co-Ga, интерметаллиды FeGa_3 и CoGa_3 имеют температуры перитектического плавления 824 °C и 855 °C, соответственно [50]. Поэтому отжиг образцов проводили при 800 °C в течение 14 дней с промежуточной гомогенизацией реакционной смеси, что соответствует получению целевого твёрдого раствора в результате высокотемпературной твёрдофазной реакции. Фазовый состав полученных образцов исследовали методом РФА, результаты которого подтвердили образование целевого твёрдого раствора для $x = 0.25$; 0.5 и 0.75. Все рефлексы на порошкограммах образцов соответствуют рентгенограмме FeGa_3 , при этом рефлексы закономерно смещаются в область больших углов 2θ , что можно объяснить изменением параметров элементарной ячейки при образовании твёрдого раствора.

Поскольку полученные результаты подтвердили существование целевого твёрдого раствора, в дальнейшей работе использовали метод синтеза в высокотемпературном расплаве галлия для выделения кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Процесс выделения кристаллов включает следующие основные стадии: первичное нагревание исходных реагентов для получения расплава, выдерживание расплава при постоянной температуре для его гомогенизации и медленное охлаждение расплава, которое инициирует и развивает кристаллизацию. Следует отметить, что на степень кристалличности, размеры и габитус кристаллов наибольшее влияние оказывают такие параметры, как температура гомогенизации расплава и скорость его

охлаждения. В результате тщательной оптимизации данных параметров, в работе были получены хорошо сформированные кристаллы с линейными размерами до 8-10 мм, пригодные для характеристики их состава и кристаллической структуры, а также для измерения физических свойств (рисунок 12).

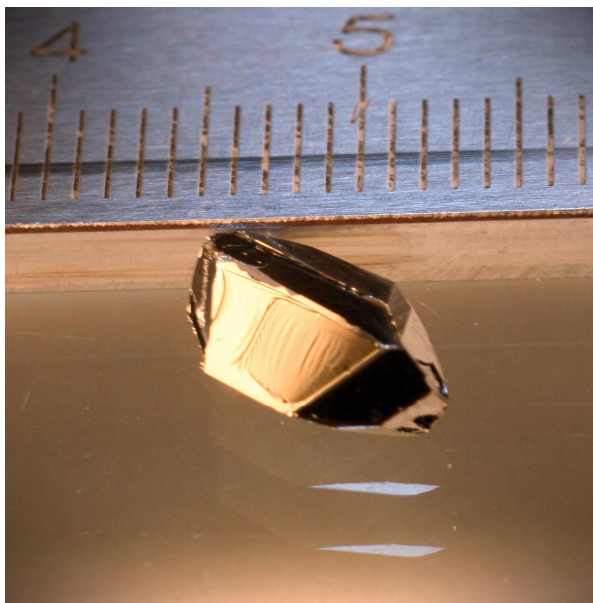


Рисунок 12. Кристалл FeGa_3 , полученный методом синтеза в высокотемпературном расплаве галлия.

С помощью синтеза в высокотемпературном расплаве галлия были получены кристаллы твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ для $0 \leq x \leq 1$. Результаты ЛРСА показывают, что полученные кристаллы характеризуются таким же соотношением количеств железа и кобальта, как и то, которое закладывали номинально (Таблица 3). Согласно результатам РФА, целевой твёрдый раствор является непрерывным, поскольку для всех x образцы являются однофазными, и их порошковые диаграммы соответствуют рентгенограмме исходного интерметаллида FeGa_3 (рисунок 13). При этом положения всех рефлексов закономерно смещаются в область больших углов 2θ при увеличении x (вставка на рисунке 13), что соответствует уменьшению параметров элементарной ячейки при постепенном замещении атомов железа атомами кобальта. Порошковые диаграммы образцов были проиндексированы в примитивной ячейке тетрагональной сингонии, полученные параметры

элементарной ячейки твёрдого раствора представлены в Таблице 3, зависимость объёма ячейки от содержания кобальта показана на рисунке 14.

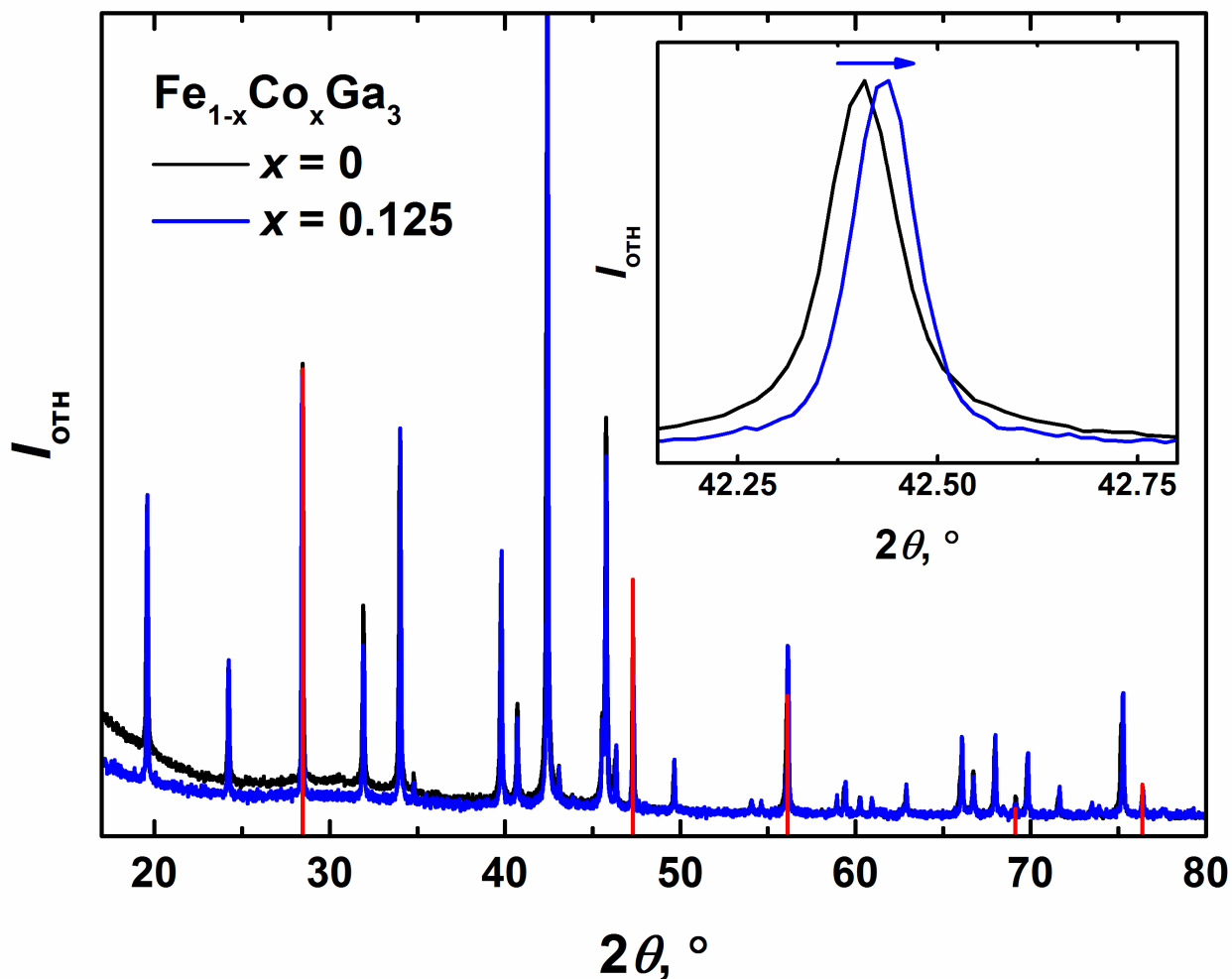


Рисунок 13. Порошкограммы образцов $Fe_{1-x}Co_xGa_3$. Для $x = 0$ данные показаны чёрным цветом, для $x = 0.125$ – синим цветом. Рефлексы внутреннего стандарта – кремния – отмечены красным цветом. На вставке представлена наиболее интенсивная линия порошкограммы.

Таблица 3. Элементный состав* и параметры элементарной ячейки твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$.

Номинальный состав, x	Состав по результатам ЛРСА	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	-	6.2654(3)	6.5572(5)	257.41(2)
0.025	$Fe_{0.97(1)}Co_{0.03(1)}Ga_{2.99(1)}$	6.2646(1)	6.5553(3)	257.27(1)
0.125	$Fe_{0.86(5)}Co_{0.13(4)}Ga_{3.01(8)}$	6.2649(7)	6.545(1)	256.87(4)
0.25	$Fe_{0.77(2)}Co_{0.26(1)}Ga_{2.97(3)}$	6.2611(5)	6.527(1)	255.88(3)

0.375	$\text{Fe}_{0.62(12)}\text{Co}_{0.40(8)}\text{Ga}_{2.98(9)}$	6.2585(4)	6.5063(8)	254.84(3)
0.44	$\text{Fe}_{0.57(6)}\text{Co}_{0.44(4)}\text{Ga}_{2.99(7)}$	6.2578(6)	6.504(1)	254.68(5)
0.5	$\text{Fe}_{0.51(4)}\text{Co}_{0.51(8)}\text{Ga}_{2.98(8)}$	6.2594(3)	6.5002(3)	254.68(2)
0.56	$\text{Fe}_{0.45(4)}\text{Co}_{0.57(4)}\text{Ga}_{2.98(5)}$	6.2553(5)	6.489(1)	253.90(4)
0.625	$\text{Fe}_{0.41(4)}\text{Co}_{0.63(6)}\text{Ga}_{2.96(8)}$	6.2533(6)	6.473(1)	253.10(4)
0.75	$\text{Fe}_{0.22(5)}\text{Co}_{0.80(5)}\text{Ga}_{2.98(2)}$	6.247(1)	6.460(2)	252.1(1)
0.875	$\text{Fe}_{0.12(2)}\text{Co}_{0.87(9)}\text{Ga}_{3.01(9)}$	6.2431(4)	6.4510(9)	251.44(3)
1	-	6.2421(6)	6.441(1)	250.98(4)

*Элементный состав твёрдого раствора нормировали с учётом $N = 4$.

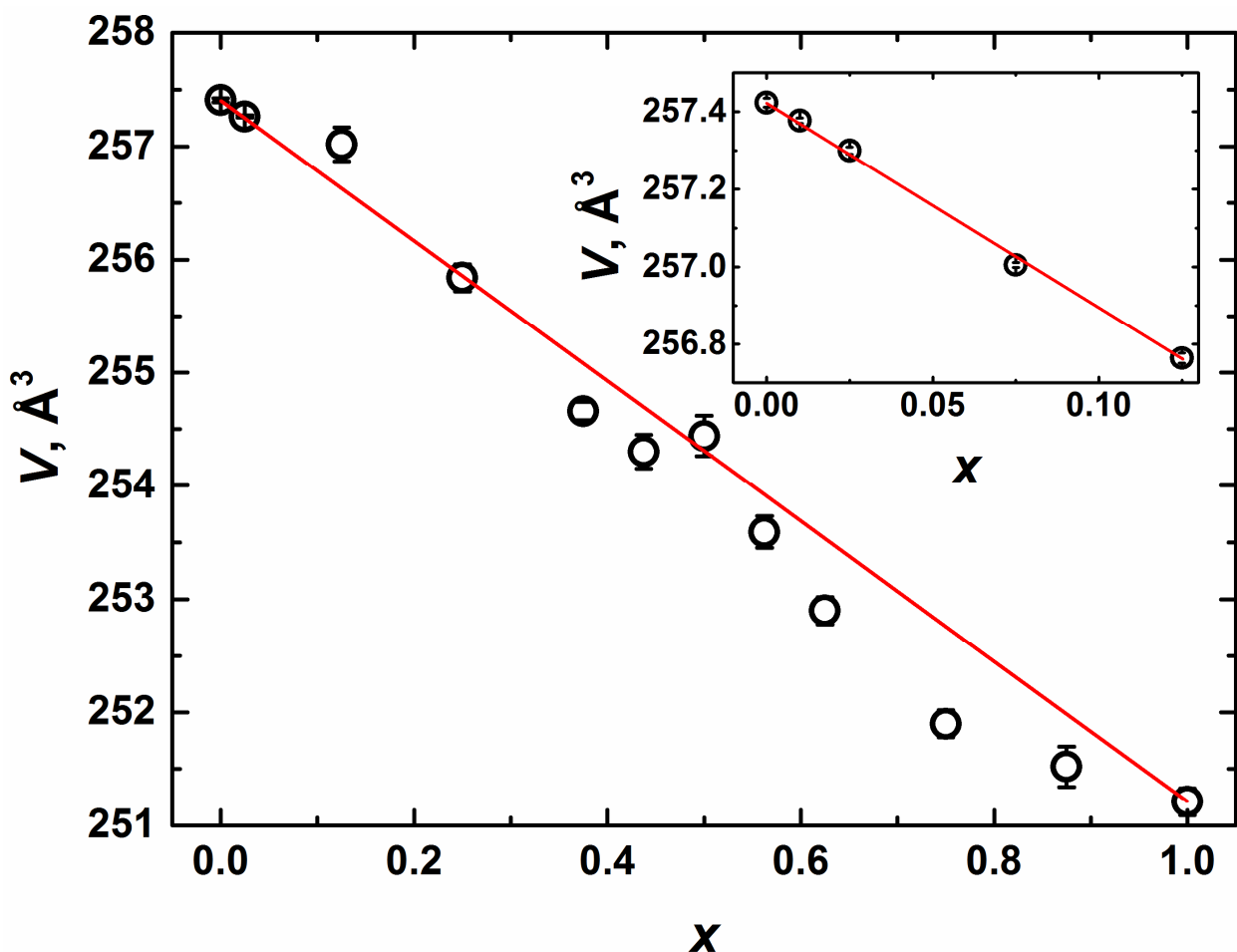


Рисунок 14. Зависимость объёма элементарной ячейки твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ от содержания кобальта x . На вставке показаны данные для $x \leq 0.125$.

Как видно из рисунка 14, при небольших значениях $x \leq 0.125$ твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ подчиняется правилу Vegarda, поскольку в данном диапазоне значений зависимость $V(x)$ является линейной. Однако для

значений $x > 0.125$ наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от линейного поведения, и, в целом, объём элементарной ячейки имеет сложную зависимость от состава твёрдого раствора. Следует отметить, что правило Вегарда выполняется, когда замещение атомов происходит статистически и равномерно в кристаллической структуре рассматриваемого твёрдого раствора, поэтому отклонения от правила Вегарда могут указывать на наличие особенностей кристаллической структуры, таких как нестатистическое замещение, которое может сопровождаться понижением симметрии кристаллической структуры с преимущественным заселением кристаллографических позиций атомами разных элементов. Для того чтобы определить, обладает ли кристаллическая структура твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ такими особенностями, из продуктов синтеза образцов $x = 0.25$ и 0.5 были отобраны монокристаллы (состав которых независимо подтвердили с помощью ЛРСА) для проведения рентгеноструктурного анализа. Детали решения кристаллической структуры твёрдого раствора представлены в Таблице 4, полученные параметры атомных позиций и основные межатомные расстояния перечислены в Таблицах 5 и 6, соответственно.

Таблица 4. Детали решения кристаллической структуры твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ для $x = 0.25$ и 0.5 при 295 К.

Параметр	$Fe_{0.75}Co_{0.25}Ga_3$	$Fe_{0.5}Co_{0.5}Ga_3$
сингония	тетрагональная	тетрагональная
пр. группа	$P4_2/mnm$ (№ 136)	$P4_2/mnm$ (№ 136)
a , Å	6.2607(2)	6.2436(9)
c , Å	6.5189(2)	6.465(1)
V , Å ³	255.52(1)	252.04(12)
Z	4	4
$\rho_{расч}$, Г/см ³	6.89	7.03
μ , мм ⁻¹	36.46	37.38
$F(000)$	476	478

диапазон θ , °	4.51-40.52	5.88-58.19
диапазон индексов hkl	$-11 \leq h \leq 11$	$-8 \leq h \leq 5$
	$-5 \leq k \leq 11$	$-7 \leq k \leq 8$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-7 \leq l \leq 8$
независимые рефлексy	477	204
рефлексy $I > 3\sigma(I)$	350	192
количество параметров	16	15
$R_1 [I > 3\sigma(I)]$	0.023	0.047
R_1/wR_2 (все данные)	0.034/0.027	0.051/0.122
GOF	1.1	1.2
остаточная плотность, $\bar{e} \cdot \text{\AA}^3$	1.4/-0.9	2.0/-1.7

Таблица 5. Параметры атомных позиций кристаллической структуры твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ для $x = 0.25$ и 0.5 (курсивом).

Атом	Позиция	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
T1	4f	0.34433(6)	0.34433(6)	0	0.00451(9)
		<i>0.3457(2)</i>	<i>0.3457(2)</i>	<i>0</i>	<i>0.0077(5)</i>
Ga1	4c	0	0.5	0	0.0116(1)
		<i>0</i>	<i>0.5</i>	<i>0</i>	<i>0.0177(6)</i>
Ga2	8j	0.15493(4)	0.15493(4)	0.26055(6)	0.00992(7)
		<i>0.1529(2)</i>	<i>0.1529(2)</i>	<i>0.2437(2)</i>	<i>0.0163(5)</i>

Таблица 6. Основные межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ для $x = 0; 0.25; 0.5$ и 1 .

		FeGa ₃ [2]	Fe _{0.75} Co _{0.25} Ga ₃	Fe _{0.5} Co _{0.5} Ga ₃	CoGa ₃ [15]
T1	-Ga1 × 2	2.365	2.3658(4)	2.3635(6)	2.360
	-Ga2 × 2	2.393	2.3869(4)	2.376(2)	2.368
	-Ga2 × 4	2.500	2.4936(5)	2.482(1)	2.474
	-T1	2.769	2.7566(6)	2.726(3)	2.710
Ga1	-T1 × 2	2.365	2.3658(4)	2.3635(6)	2.360
	-Ga2 × 4	2.835	2.8363(3)	2.8443(8)	2.844

-Ga2 × 4	2.924	2.9143(3)	2.8906(7)	2.877
Ga2 -T1	2.393	2.3869(4)	2.376(2)	2.368
-T1 × 2	2.500	2.4936(5)	2.482(1)	2.474
-Ga2	2.756	2.7434(4)	2.700(3)	2.679
-Ga1 × 2	2.835	2.8363(3)	2.8443(8)	2.844
-Ga1 × 2	2.924	2.9143(3)	2.8906(7)	2.877

Примечание: для $x = 0$ и 1 величины стандартных отклонений равны или не превышают 0.002 \AA .

Как известно, структурный анализ с использованием рентгеновского излучения не позволяет отличать вклады от атомов, обладающих близкой рассеивающей способностью, таких как железо и кобальт в случае твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Однако метод рентгеноструктурного анализа в высокой степени чувствителен к понижению симметрии кристаллической структуры, поскольку оно, как правило, сопровождается расщеплением рефлексов, положение и интенсивность которых можно надёжно зарегистрировать в рамках стандартного эксперимента с использованием монокристалла образца. Такие эксперименты были выполнены для образцов $x = 0.25$ и 0.5 , однако в каждом случае анализ систематических погасаний показал, что для описания дифракционной картины может быть выбрана пространственная группа $P4_2/mnm$ (№ 136) (Таблица 4), в которой кристаллизуются исходные интерметаллиды FeGa_3 и CoGa_3 . Решение кристаллической структуры и уточнение параметров атомных позиций (Таблица 5) подтверждают, что образование твёрдого раствора не сопровождается изменением симметрии, и образцы $x = 0.25$ и 0.5 кристаллизуются в структурном типе исходного интерметаллида FeGa_3 .

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что образование твёрдого раствора происходит без изменения структурного типа. Кристаллическая структура твёрдого раствора содержит те же кристаллографические позиции, что и исходные интерметаллиды FeGa_3 и CoGa_3 , при этом в позиции T1 (Таблица 5) содержатся как атомы железа, так

и атомы кобальта. Поскольку атомы кобальта имеют меньший атомный радиус по сравнению с атомами железа, образование твёрдого раствора сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки (Таблица 3, рисунок 14), а также уменьшением межатомных расстояний (Таблица 6). Однако подробный анализ полученных данных показывает, что часть межатомных расстояний не подчиняются общей тенденции. Действительно, рассмотрим атомы Ga1, расположенные в искажённых кубах $\text{Ga1}(\text{Ga2})_8$, в которых можно выделить четыре расстояния Ga1-Ga2, отличающихся от других четырёх. При увеличении x межатомные расстояния в одной группе расстояний Ga1-Ga2 уменьшаются в соответствии с общей тенденцией уменьшения объёма элементарной ячейки, но в другой группе возрастают, поэтому степень искажения кубов $\text{Ga1}(\text{Ga2})_8$ заметно увеличивается при увеличении содержания кобальта в твёрдом растворе. Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что кристаллическая структура твёрдого раствора характеризуется не только нелинейным изменением объёма элементарной ячейки, но также и сложным изменением межатомных расстояний, несмотря на то, что образование твёрдого раствора происходит без изменения структурного типа. Причины, по которым межатомные расстояния изменяются нелинейно, могут быть связаны с особенностями локального окружения атомов, которые были исследованы в настоящей работе методом резонансной спектроскопии.

4.1.2. Локальная структура

Для того чтобы определить, какие изменения происходят в локальном окружении атомов галлия при образовании твёрдого раствора, образцы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ исследовали методом $^{69,71}\text{Ga}$ ЯКР спектроскопии. Данный метод позволяет охарактеризовать взаимодействие атомов галлия с локальным электрическим полем, что даёт детальную информацию как о кристаллической, так и об электронной структуре рассматриваемого соединения. Значения резонансных частот в спектрах ЯКР могут быть получены с помощью квантово-химических расчётов электронной

структуры, которые были выполнены для интерметаллидов FeGa_3 и CoGa_3 . Полученные значения градиента электрического поля q_{zz} и асимметрии η для кристаллографических позиций Ga1 и Ga2 использовали для расчёта резонансных частот ν_Q согласно формуле: $\nu_Q = \frac{3e^2Qq_{zz}}{2I(2I-1)h} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$, где eQ – это квадрупольный момент ядра ^{69}Ga (^{71}Ga), q_{zz} – градиент электрического поля, $I = 3/2$ – спин ядра для изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga , η – параметр асимметрии. Рассчитанные и экспериментальные значения частот ν_Q для кристаллографических позиций Ga1 и Ga2 для изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga представлены в Таблице 7. Как видно из полученных данных, рассчитанные и экспериментальные значения удовлетворительно соответствуют друг другу в случае изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga для CoGa_3 и в случае изотопа ^{69}Ga для FeGa_3 . Поскольку природное содержание изотопа ^{69}Ga (60.4 %) заметно превышает содержание ^{71}Ga (39.6 %) и интенсивность сигнала пропорциональна содержанию изотопа, в дальнейшей работе для анализа использовали спектры ЯКР изотопа ^{69}Ga .

Таблица 7. Рассчитанные и экспериментальные ($T = 300 \text{ K}$) значения резонансных частот в спектрах ЯКР для FeGa_3 и CoGa_3 .

Соединение	Изотоп	Позиция	ν_Q (расч.), МГц	ν_Q (эксп.), МГц
FeGa_3	^{69}Ga	Ga1	33.93	35.82
		Ga2	26.77	28.45
	^{71}Ga	Ga1	21.23	22.58
		Ga2	16.75	17.94
CoGa_3	^{69}Ga	Ga1	39.91	41.25
		Ga2	33.91	34.65
	^{71}Ga	Ga1	24.58	26.00
		Ga2	20.76	21.84

На рисунке 15 представлены ^{69}Ga ЯКР спектры твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, измеренные при $T = 15 \text{ K}$. Как видно из рисунка, спектры для $x = 0$ и 1 представляют собой узкие пики, характеризующиеся малой шириной на

половине высоты, что свидетельствует о высокой степени кристалличности образцов бинарных интерметаллидов. Следует отметить, что сигналы ЯКР для $x = 1$ наблюдаются при мѣньших частотах по сравнению с $x = 0$: разница в положениях пиков составляет 5.32 и 6.08 МГц для позиций Ga1 и Ga2, соответственно. Значение резонансной частоты определяется фононным и электронным вкладом согласно формуле: $\nu_Q(x) = \nu_Q^{ph}(x)(1 - \gamma_\infty) + \nu_Q^{el}$, где γ_∞ – фактор экранирования Штейнмайера, x – содержание кобальта в твѣрдом растворе. Фононный вклад в приведѣнной формуле обратно пропорционален объѣму элементарной ячейки, $\nu_Q^{ph}(x) \propto 1/V(x)$, и в соответствии с общей тенденцией уменьшения объѣма ячейки с увеличением содержания кобальта, частота в спектре ЯКР должна увеличиваться при увеличении x в случае фононной релаксации сигнала ЯКР. Однако экспериментально наблюдается уменьшение резонансной частоты, что говорит о доминирующем влиянии электронного вклада, который зависит от перераспределения электронной плотности валентных орбиталей атомов Ga при образовании твѣрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$.

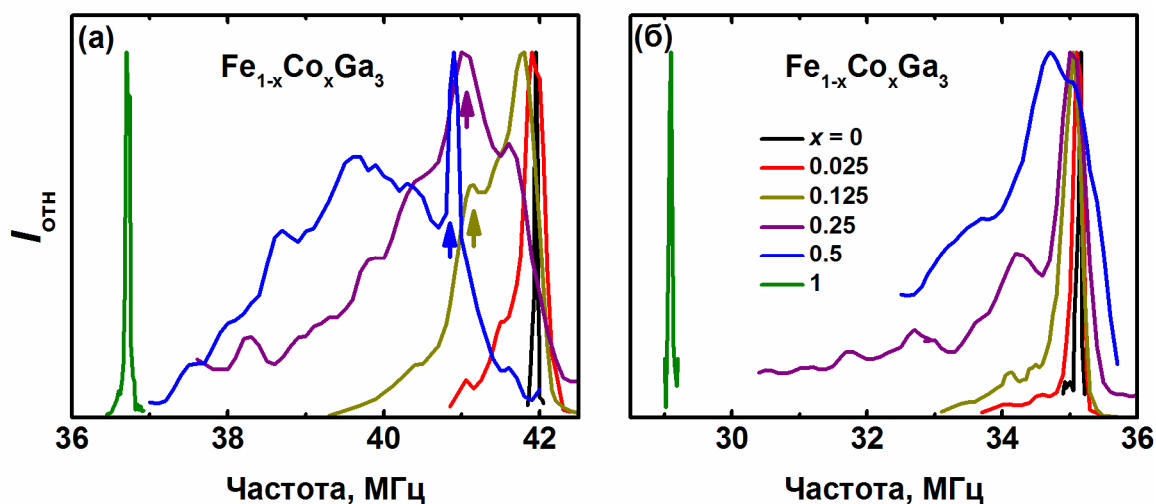


Рисунок 15. ^{69}Ga ЯКР спектры твѣрдого раствора для кристаллографических позиций Ga1 (а) и Ga2 (б).

Рассмотрим более подробно эволюцию ^{69}Ga ЯКР спектров $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ при увеличении содержания кобальта для кристаллографической позиции Ga1 (рисунок 15а). Как видно из рисунка, замещение даже небольшого

количества атомов железа на кобальт ($x = 0.025$) приводит к видимому уширению спектра ЯКР, которое сопровождается появлением выраженного левого плеча у резонансного пика. В результате дальнейшего увеличения содержания кобальта для образца $x = 0.125$, уширение сигнала прогрессирует, а также в спектре ЯКР появляется дополнительный пик, расположенный при $\nu_Q(x) = 41$ МГц. Этот пик становится сначала наиболее интенсивным для образца $x = 0.25$, и затем единственным в спектре образца $x = 0.5$. Образование отдельного пика, резонансная частота которого сильно отличается от частот сигналов в спектрах исходных интерметаллидов, свидетельствует о том, что локальная структура твёрдого раствора для $x = 0.125$; 0.25 и 0.5 характеризуется нестатистическим распределением атомов железа и кобальта. Для того чтобы определить, какое локальное окружение атомов реализуется в кристаллической структуре твёрдого раствора, рассмотрим координационные полиэдры для кристаллографических позиций Ga1 и Ga2 (рисунок 16).

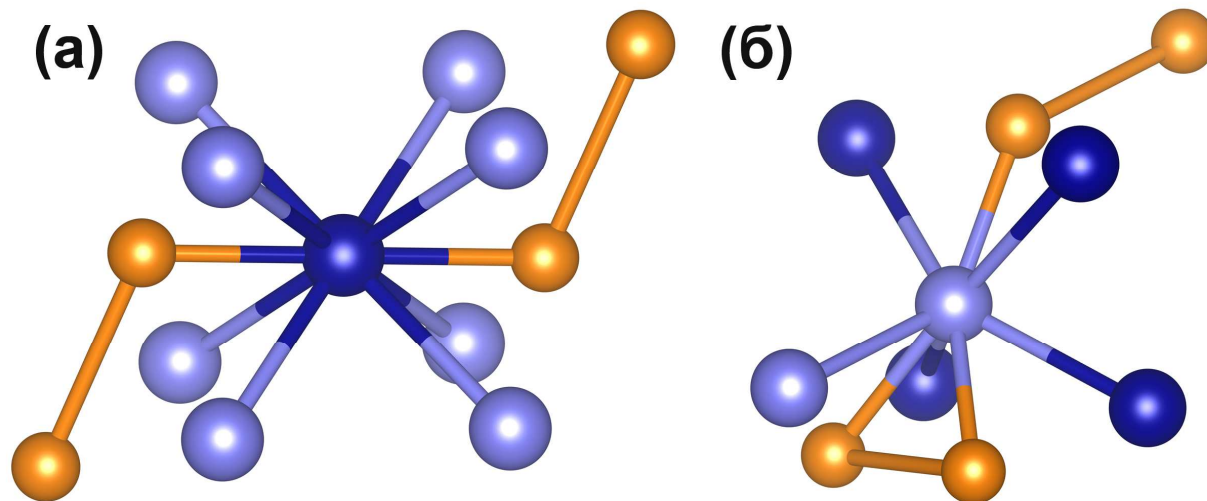


Рисунок 16. Окружение атомов Ga1 (а) и Ga2 (б) в кристаллической структуре твёрдого раствора. Гантели атомов T1 показаны золотым цветом, атомы Ga1 представлены тёмно-синим цветом, Ga2 – светло-синим.

В кристаллической структуре твёрдого раствора атомы Ga1 расположены в искажённых кубах $\text{Ga1}(\text{Ga2})_8$, при этом рассматриваемые кубы являются двухшапочными, и каждый атом Ga1 связан с двумя атомами T1, которые являются концевыми в двух гантелях T1-T1 (рисунок 16а).

Образование нового пика в спектрах ЯКР говорит о том, что каждый атом Ga1 связан с разными атомами T1, Fe и Co, таким образом, что для кристаллографической позиции Ga1 реализуется конфигурация Fe-Ga1-Co. Действительно, если бы атом Ga1 был связан с одинаковыми атомами T1, то сигнал ЯКР для твёрдого раствора был бы близок по частоте к сигналу одного из исходных интерметаллидов, которые соответствуют конфигурациям Fe-Ga1-Fe и Co-Ga1-Co. В случае же твёрдого раствора реализуется конфигурация Fe-Ga1-Co. Однако, этой конфигурации атома Ga1 могут соответствовать разные конфигурации гантелей T1-T1: например, с конфигурацией Fe-Ga1-Co хорошо согласуются как гомогантели Fe-Fe-Ga1-Co-Co, так и гетерогантели Fe-Co-Ga1-Fe-Co. Для того чтобы определить, какая ситуация реализуется в локальной структуре твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$, рассмотрим ^{69}Ga ЯКР спектры для кристаллографической позиции Ga2 (рисунок 15б).

Как видно из рисунка 15б, спектры ЯКР для позиции Ga2 закономерно уширяются при увеличении содержания кобальта, и резонансный пик приобретает выраженное левое плечо. В отличие от позиции Ga1, в спектрах образцов $x = 0.125; 0.25$ и 0.5 для позиции Ga2 не образуются новые пики, и все спектры по своим резонансным частотам соответствуют спектру ЯКР исходного интерметаллида $FeGa_3$. В кристаллической структуре твёрдого раствора атомы Ga2 характеризуются менее симметричным локальным окружением по сравнению с кристаллографической позицией Ga1 (рисунок 16б): они связаны с четырьмя атомами Ga1, одним атомом Ga2 и тремя атомами T1, два из которых образуют собственную гантель T1-T1 и один является концевым атомом от другой гантели. Поскольку в ЯКР спектрах образцов $x = 0.125; 0.25$ и 0.5 не наблюдается образования новых пиков, можно сделать вывод, что атомы Ga2 связаны с гомогантелями T1-T1, Fe-Fe и Co-Co. Таким образом, анализ спектров ЯКР совместно для кристаллографических позиций Ga1 и Ga2 показывает, что локальная структура твёрдого раствора характеризуется наличием гомогантелей T1-T1

в конфигурации Fe-Fe-Ga1-Co-Co для позиции Ga1. Следует отметить, что полученные результаты говорят лишь о преимущественном образовании гомогантелей в локальной структуре. Только часть гантелей T1-T1 являются гомогантелями Fe-Fe и Co-Co, тогда как остальные гантели содержат статистически разупорядоченные атомы железа и кобальта, что соответствует наличию широкого симметричного гало в спектре ЯКР для образца $x = 0.5$ (рисунок 15а). Тем не менее, преимущественное образование гомогантелей при увеличении содержания кобальта может служить причиной нелинейного изменения параметров элементарной ячейки и межатомных расстояний в кристаллической структуре твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Как будет показано далее, образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co также может существенно повлиять на электронную и магнитную структуру твёрдого раствора.

4.1.3. Электронная и магнитная структура

Результаты исследования области существования и кристаллической структуры $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ показали, что целевой твёрдый раствор является непрерывным и кристаллизуется в структурном типе исходного интерметаллида FeGa_3 . Дополнительно методом $^{69,71}\text{Ga}$ ЯКР спектроскопии установили, что в локальной структуре преимущественно образуются гомогантели Fe-Fe и Co-Co, однако большинство атомов железа и кобальта остаются статистически разупорядоченными. Полученные данные о кристаллической и локальной структуре твёрдого раствора позволяют использовать следующие модели для расчёта электронной структуры твёрдого раствора. Во-первых, в рамках исходного структурного типа можно использовать приближение усреднённого потенциала. В этой модели замещение железа на кобальт учитывали с помощью условного атома, находящегося в кристаллографической позиции T1 и обладающего зарядом ядра, промежуточным между зарядами ядер железа и кобальта в соответствии с составом твёрдого раствора. Расчёты в приближении усреднённого потенциала были выполнены с использованием

экспериментальных значений параметров элементарной ячейки. Во-вторых, поскольку локальная структура твёрдого раствора характеризуется нестатистическим распределением атомов железа и кобальта, были выполнены расчёты электронной структуры методом сверхъячеек для различных конфигураций гантелей T1-T1. Для образцов $x = 0.25; 0.5$ и 0.75 использовали экспериментальные структурные данные для построения сверхъячеек, содержащих как гомогантели Fe-Fe и Co-Co, так и гетерогантели Fe-Co (Таблица 8).

Таблица 8. Параметры кристаллической структуры, использованные для расчёта электронной структуры твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ методом сверхъячеек.

Состав, x	Конфигурация гантелей	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_{\text{норм}}^*, \text{Å}^3$
0.25	гомо	$Pmmm$ (№ 47)	6.261	6.261	6.527	255.9
	гетеро	$Amm2$ (№ 38)	6.527	8.854	8.854	
0.5	гомо	$Cmmm$ (№ 65)	8.852	8.852	6.500	254.7
	гетеро	$Pmn2_1$ (№ 31)	6.500	6.259	6.259	
0.75	гомо	$Pmmm$ (№ 47)	6.247	6.247	6.460	252.1
	гетеро	$Amm2$ (№ 38)	6.460	8.836	8.836	

*В таблице представлен объём элементарной ячейки, нормированный с учётом $Z = 4$.

Рассмотрим результаты расчётов электронной структуры твёрдого раствора, выполненные в приближении усреднённого потенциала (рисунок 17а). Расчёты для $x = 0$ хорошо воспроизводят литературные данные [2, 19-23], и электронная структура твёрдого раствора характеризуется наличием запрещённой зоны шириной около 0.5 эВ. Уровень Ферми находится внутри запрещённой зоны для $x = 0$, что отвечает полупроводниковому поведению твёрдого раствора. При замещении железа на кобальт количество валентных электронов в системе увеличивается, что приводит к смещению уровня Ферми в зону проводимости и переходу к

металлическому поведению. Согласно результатам расчётов в приближении усреднённого потенциала, металлическое состояние для твёрдого раствора реализуется сразу, при введении даже небольшого количества атомов кобальта. При увеличении x , уровень Ферми закономерно смещается в область бóльших энергий таким образом, что для каждого x площадь под кривой плотности состояний точно соответствует количеству валентных электронов, добавленных в систему вследствие замещения атомов железа атомами кобальта. Уровень Ферми принимает все промежуточные положения между $x = 0$ и 1, при этом общий вид плотности состояний твёрдого раствора практически не зависит от x и соответствует плотности состояний, рассчитанной для $x = 0$.

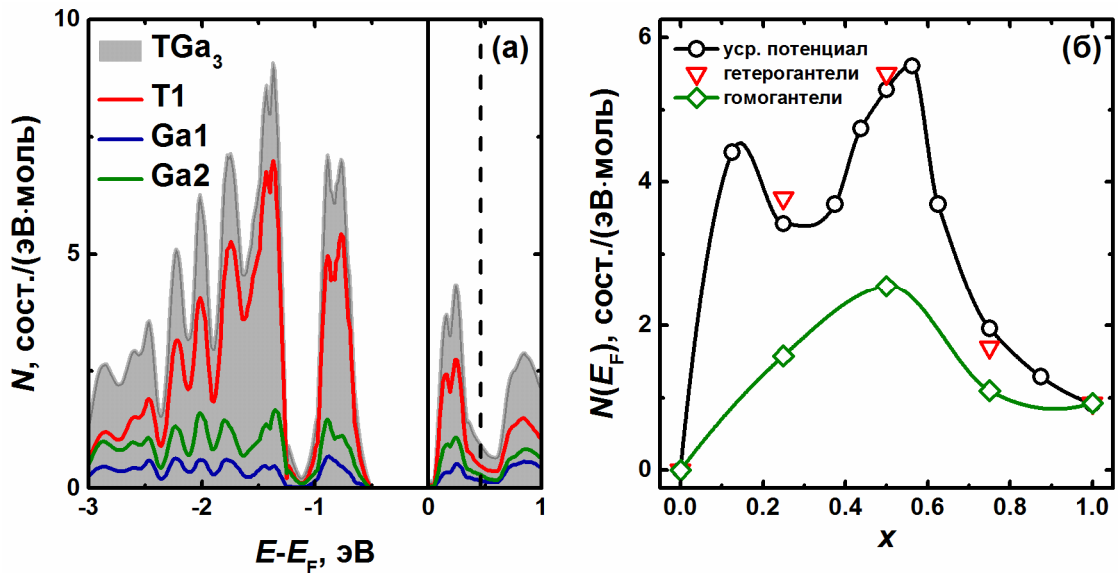


Рисунок 17. (а) Общий вид плотности состояний для твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Для $x = 0$ положение уровня Ферми показано вертикальной сплошной линией, для $x = 1$ – вертикальной пунктирной линией. (б) Зависимость плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ от состава твёрдого раствора x , полученная с использованием приближения усреднённого потенциала (данные представлены открытыми кругами), а также с помощью сверхъячеек, содержащих гетерогантели (открытые треугольники) и гомогантели (открытые ромбы).

Результаты расчётов с использованием сверхъячеек для $x = 0.25$; 0.5 и 0.75 также показывают, что уровень Ферми сдвигается в зону проводимости при увеличении x , что соответствует металлическому поведению твёрдого

раствора. Следует отметить, что величины плотности состояний на уровне Ферми, полученные с использованием сверхъячеек, содержащих гетерогантели Fe-Co, хорошо согласуются с результатами расчётов в приближении усреднённого потенциала (рисунок 17б). В то же время, результаты, полученные при использовании сверхъячеек, содержащих гомогантели Fe-Fe и Co-Co, сильно отличаются от результатов других расчётов. Плотность состояний на уровне Ферми, рассчитанная с использованием гомогантелей, характеризуется менее выраженной зависимостью от состава твёрдого раствора и принимает меньшие значения, по сравнению с расчётами в приближении усреднённого потенциала и с использованием гетерогантелей, для которых, напротив, наблюдаются высокие значения и быстрый начальный рост плотности состояний при малых x . Вследствие быстрого роста величины плотности состояний с увеличением x , для твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ создаются условия, в которых может выполняться критерий Стонера и возникать зонный магнетизм. Другими словами, твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ может демонстрировать квантовое критическое поведение, что было исследовано в настоящей работе с помощью квантово-химических расчётов магнитной структуры, как в приближении усреднённого потенциала, так и методом сверхъячеек.

Согласно расчётам магнитной структуры твёрдого раствора в приближении усреднённого потенциала, возрастание плотности состояний на уровне Ферми при увеличении x действительно приводит к появлению магнитного момента на атомах T1. На рисунке 18 представлена полученная зависимость величины магнитного момента M от состава твёрдого раствора x . В случае, когда твёрдый раствор содержит небольшое количество кобальта, немагнитное состояние системы остаётся устойчивым (вставка на рисунке 18). Однако если x превышает критическое значение $x > x_c = 0.04$, магнитно упорядоченное состояние оказывается энергетически выгодным, и возникает зонный ферромагнетизм твёрдого раствора. Таким образом, состав

твёрдого раствора $x = x_c$ соответствует квантовой критической точке, в которой происходит фазовый переход с изменением магнитного состояния системы. Для $0.04 < x < 0.5$ магнитный момент M линейно возрастает с увеличением x , и твёрдый раствор представляет собой ферромагнитный полуметалл, поскольку в электронной структуре уровень Ферми пересекает пик плотности состояний для α направления спинов электронов и находится в запрещённой зоне для β направления (рисунок 19а). Для $0.5 < x < 0.75$ уровень Ферми смещается в зону проводимости для β направления спинов электронов, и основное состояние системы становится металлическим ферромагнитным, при этом в данном диапазоне значений x происходит постепенное подавление ферромагнетизма вследствие общего снижения величины плотности состояний на уровне Ферми (рисунок 17б). Наконец, для $0.75 \leq x \leq 1$ твёрдый раствор обладает свойствами металла и парамагнетика Паули. Следует отметить, что расчёты в приближении усреднённого потенциала применительно к твёрдому раствору $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ качественно согласуются с расчётами, выполненными для твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ [23]. Твёрдые растворы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ и $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ демонстрируют квантовое критическое поведение, которое сопровождается ферромагнитной нестабильностью системы, при этом критическая концентрация составляет $x_c = 0.04$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ и $y_c = 0.09$ для $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$.

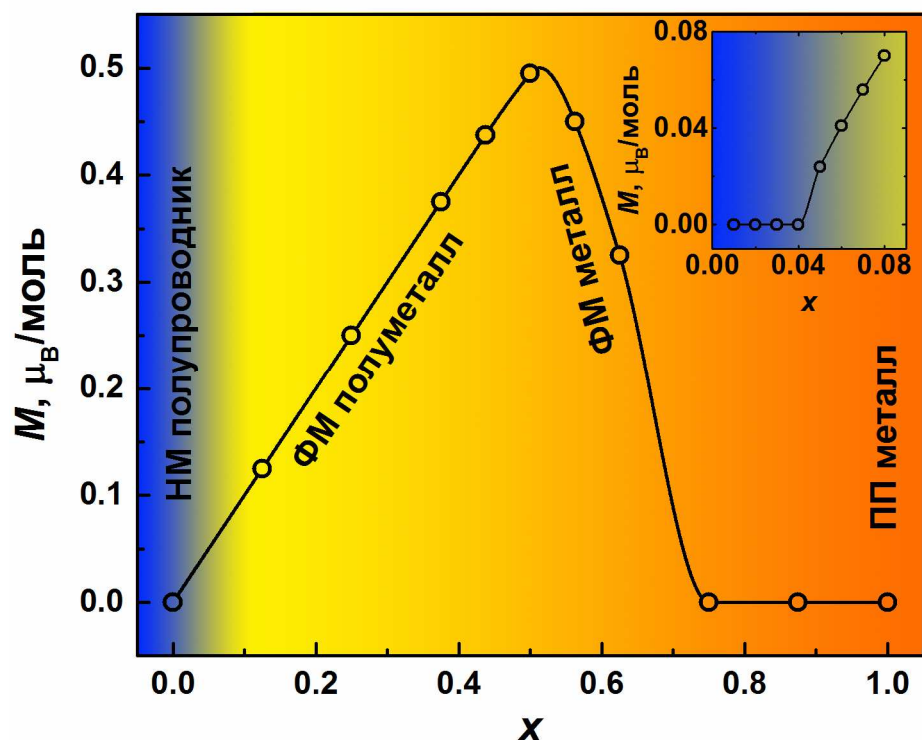


Рисунок 18. Зависимость магнитного момента на атоме T1 от состава твёрдого раствора, рассчитанная с использованием приближения усреднённого потенциала. На вставке представлены данные для $x \leq 0.08$. На рисунке использованы обозначения: НМ – немагнитный; ФМ – ферромагнитный; ПП – Паули-парамагнитный.

Ферромагнетизм и квантовое критическое поведение твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ реализуются вследствие выполнения критерия Стонера, что говорит о том, что магнетизм твёрдого раствора является зонным и основные параметры магнитного состояния, такие как локальный магнитный момент или полная энергия системы, во многом определяются зависимостью плотности состояний на уровне Ферми от состава твёрдого раствора. Как видно из рисунка 17б, зависимости плотности состояний от состава, полученные в приближении усреднённого потенциала и с использованием гетерогантелей, совпадают между собой, следовательно, и магнитные свойства твёрдого раствора, рассчитанные в рамках этих моделей, также должны соответствовать друг другу. Действительно, плотности состояний вблизи уровня Ферми качественно согласуются для этих двух методов (рисунок 19а и б): для α направления спинов электронов уровень Ферми пересекает пик плотности состояний, в то время как для β направления

уровень Ферми лежит в запрещённой зоне. Расчёты магнитной структуры в приближении усреднённого потенциала и с использованием гетерогантелей характеризуются близкими значениями плотности состояний на уровне Ферми для α направления спинов электронов, а также близкими значениями магнитного момента M в кристаллографической позиции T1.

С другой стороны, зависимость плотности состояний на уровне Ферми от состава твёрдого раствора, полученная с использованием сверхъячеек, содержащих гомогантели, отличается от результатов расчётов в приближении усреднённого потенциала и характеризуется более низкими абсолютными значениями (рисунок 17б). Вследствие низких значений плотности состояний, полученных в результате расчётов для случая гомогантелей, основное состояние системы оказывается немагнитным почти для всех x , и только для $x = 0.5$ твёрдый раствор является металлом и слабым ферромагнетиком, обладающим низким значением магнитного момента на атомах T (рисунок 19в).

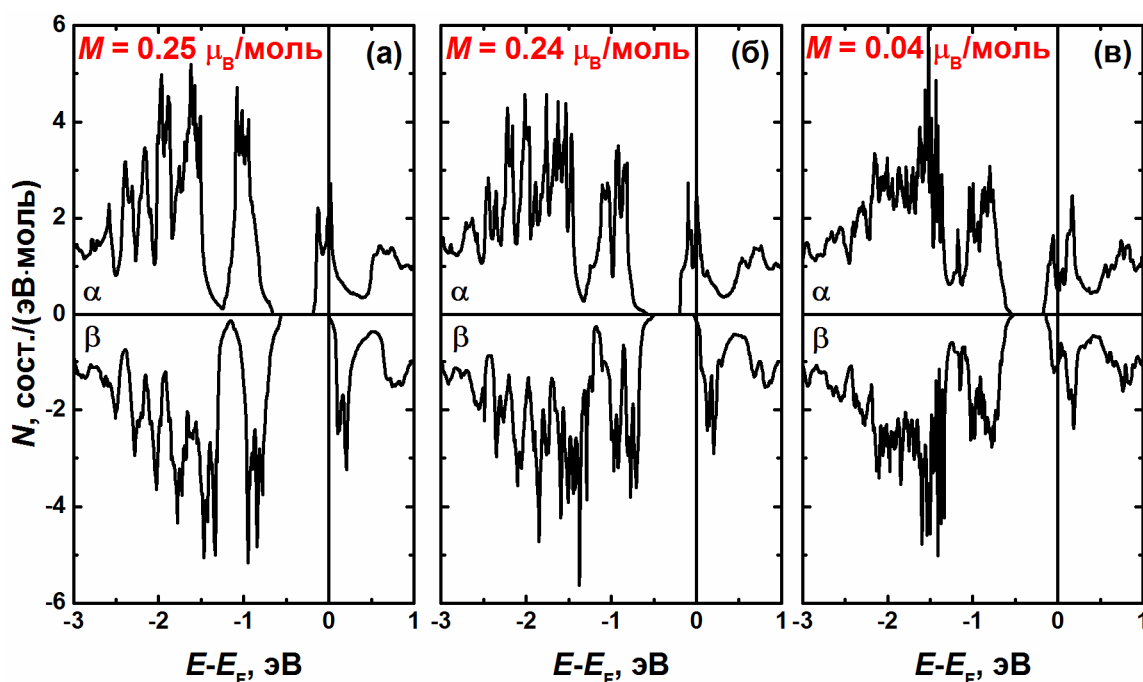


Рисунок 19. Общий вид плотности состояний твёрдого раствора для $x = 0.25$, полученный в результате расчётов магнитной структуры в приближении усреднённого потенциала (а), а также с помощью сверхъячеек, содержащих гетерогантели (б) и гомогантели (в).

Таким образом, расчёты магнитной структуры твёрдого раствора показывают, что ферромагнетизм и квантовое критическое поведение реализуются в широкой области составов вследствие быстрого роста и высоких значений плотности состояний при использовании приближения усреднённого потенциала и сверхъядеек, содержащих гетерогантели Fe-Co. Расчёты с использованием сверхъядеек, содержащих гомогантели Fe-Fe и Co-Co, напротив, характеризуются невысокими значениями плотности состояний и, следовательно, отсутствием квантового критического поведения. Согласно результатам расчётов магнитной структуры, преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в локальной структуре твёрдого раствора может приводить к подавлению ферромагнитной нестабильности и реализации немагнитного основного состояния системы.

4.1.4. Транспортные свойства

Расчёты электронной и магнитной структуры позволяют определить основное состояние твёрдого раствора, а именно тип проводимости и магнитное поведение, для всех x . Результаты расчётов показывают, что (i) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ является полупроводником для $x = 0$ и металлом для $x > 0$; (ii) для $0.04 < x < 0.75$ твёрдый раствор может проявлять ферромагнитное поведение, однако преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в локальной структуре твёрдого раствора, обнаруженное экспериментально с помощью $^{69,71}\text{Ga}$ ЯКР спектроскопии, подавляет зонный ферромагнетизм согласно расчётам и может приводить к немагнитному поведению. Основное состояние твёрдого раствора исследовали экспериментальными методами, и далее будут рассмотрены основные результаты.

Для того чтобы определить тип проводимости твёрдого раствора, в работе были выполнены измерения транспортных свойств. На рисунке 20 представлена температурная зависимость сопротивления твёрдого раствора для различных x . Как видно из рисунка, ход зависимости $R(T)$ сильно зависит от x : при увеличении содержания кобальта в твёрдом растворе наблюдается

переход от неметаллического типа проводимости для образцов $x = 0.01$ и 0.025 к нормальному металлическому для образцов $x = 0.075$; 0.125 и 0.5 . Образцы $x = 0.01$ и 0.025 характеризуются сложным ходом зависимости $R(T)$, который соответствует случаю сильно допированного полупроводника. Таким образом, результаты измерений показывают, что при увеличении x для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ наблюдается переход полупроводник – металл, который сопровождается изменением типа проводимости в области составов $0.025 < x < 0.075$. Сравнивая полученные результаты с результатами, представленными в работе [28], можно отметить следующее несоответствие. По данным работы [28], переход полупроводник – металл реализуется при $0.1 < x < 0.23$, тогда как в настоящей работе обнаружено, что данный диапазон составляет $0.025 < x < 0.075$. Такое различие может быть связано с ошибкой в определении состава методом ЛРСА, который был использован как в настоящей работе, так и в работе [28], поскольку погрешность определения x может составлять около 0.05 , что больше чем различие между составами образцов $x = 0.075$ и 0.1 . Также в работе [28] показано, что для твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ металлический тип проводимости реализуется уже при очень малых степенях замещения галлия на германий $y = 0.003$, что не наблюдается в случае твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Можно предположить, что электронная структура твёрдого раствора обладает такими особенностями, благодаря которым случаи d и p допирования заметно отличаются друг от друга. В дальнейшей работе исследовали электронную структуру твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ методом $^{69,71}\text{Ga}$ ЯКР спектроскопии.

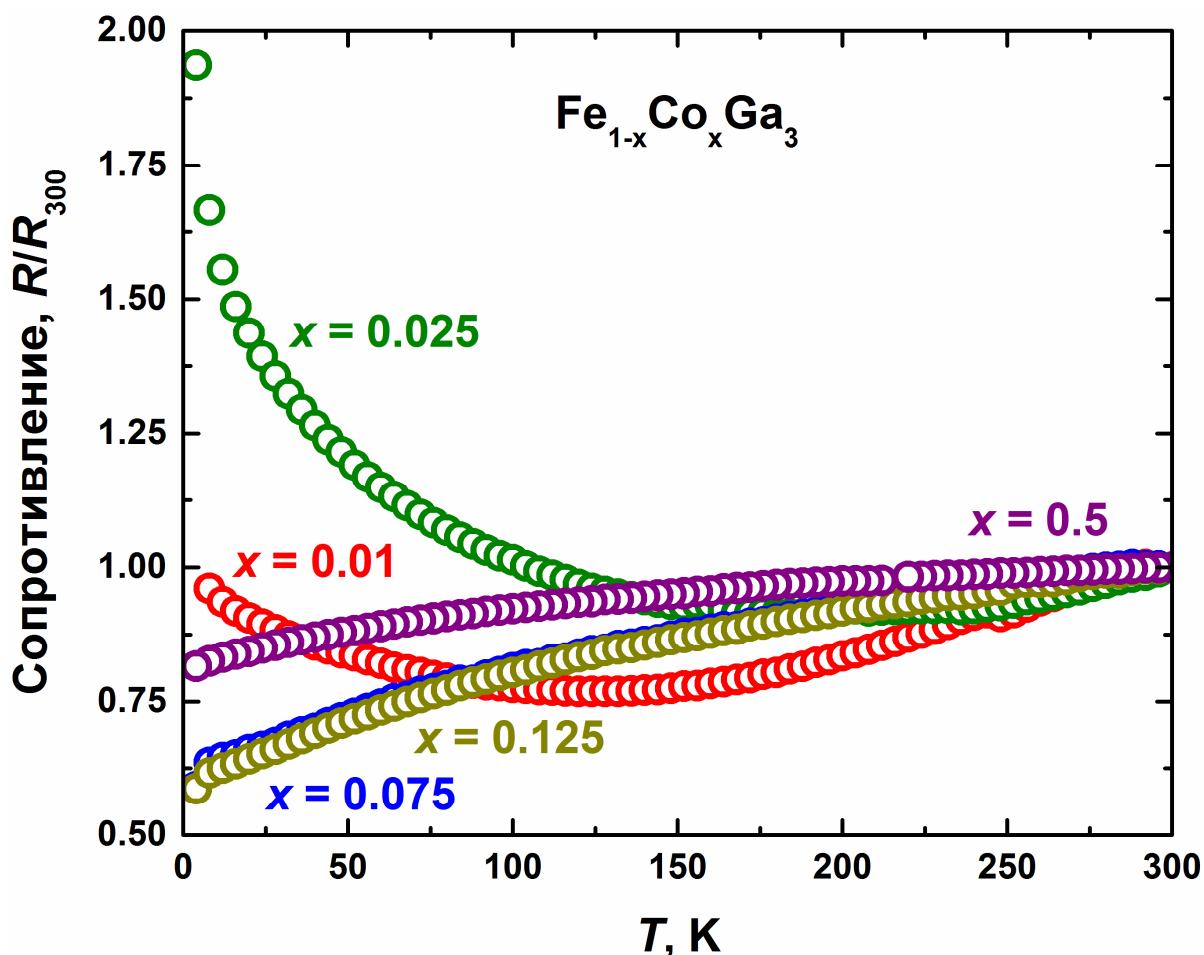


Рисунок 20. Температурная зависимость сопротивления твёрдого раствора для различных x . Данные нормированы относительно сопротивления при комнатной температуре.

4.1.5. Расширенная модель электронной структуры FeGa_3

На рисунке 21 представлена температурная зависимость скорости ядерной спин-решёточной релаксации FeGa_3 ($x = 0$). Как видно из рисунка, при высоких температурах $T > 100$ К скорость релаксации пропорциональна квадрату температуры, $1/T_1 \propto T^2$, что соответствует фоновому механизму релаксации в результате рамановского рассеяния фононов. Данный результат согласуется с полупроводниковым типом проводимости FeGa_3 , поскольку для немагнитных полупроводников отсутствует возможность реализации электронного или магнитного механизмов релаксации. Поэтому для большинства полупроводниковых соединений характерен фоновый механизм релаксации, который наблюдается и в случае FeGa_3 при $T > 100$ К. В то же время, при низких температурах $T < 100$ К наблюдается сложная

зависимость $1/T_1(T)$, имеющая максимум скорости релаксации при $T = 6$ К, что не укладывается в существующую зонную модель FeGa_3 , согласно которой интерметаллид имеет изотропную запрещённую зону. Наличие максимума при низких температурах обусловлено более сложной электронной структурой: согласно предложенной нами модели внутри запрещённой зоны FeGa_3 содержатся дополнительные электронные уровни вблизи дна зоны проводимости. Графическое представление модели, использованной для описания температурной зависимости скорости релаксации FeGa_3 , показано на вставке рисунка 21, и основные параметры, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных, перечислены в Таблице 9.

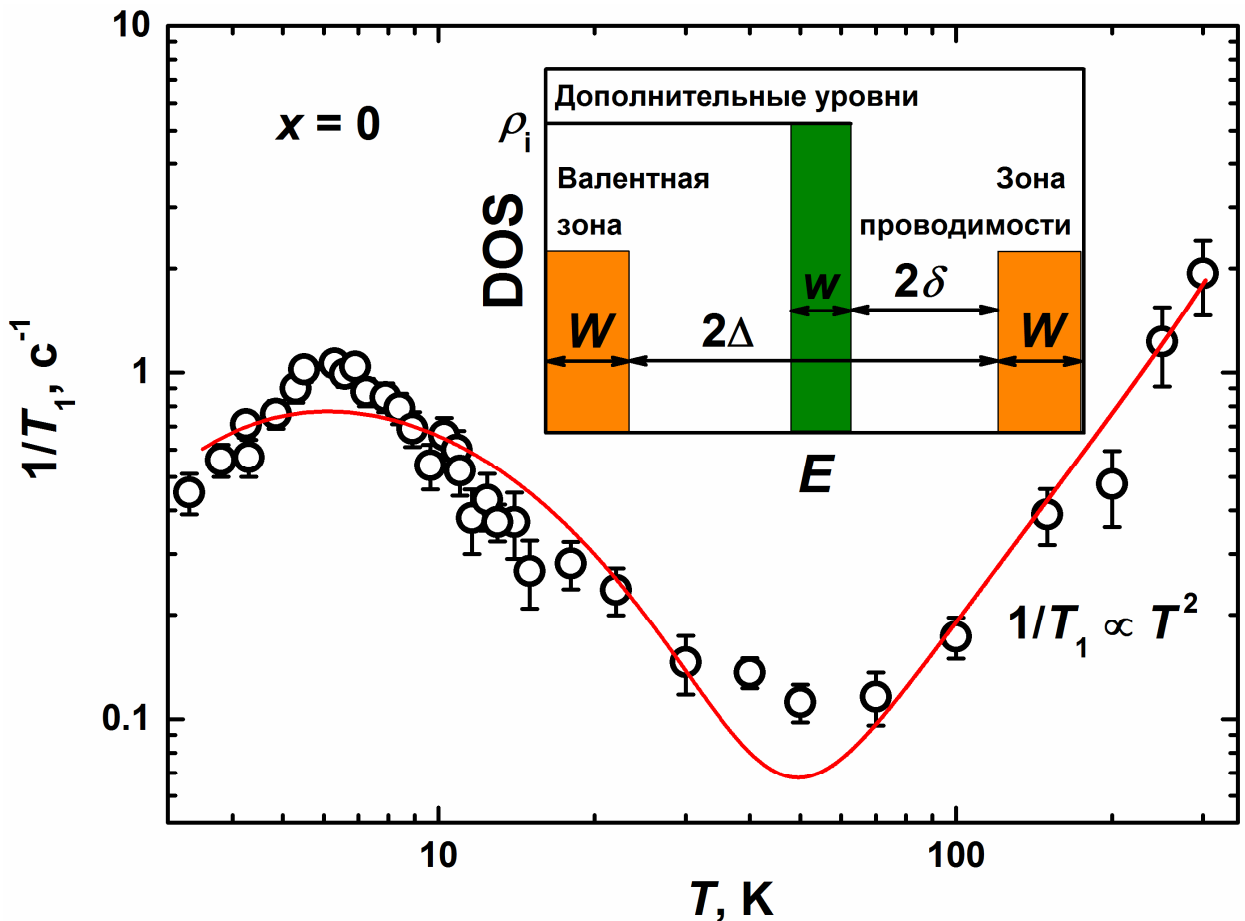


Рисунок 21. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решёточной релаксации FeGa_3 ($x = 0$). Красной сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных (см. в тексте) в соответствии с моделью, представленной на вставке рисунка.

Таблица 9. Параметры электронной структуры $FeGa_3$. Стандартные отклонения не превышают 20 %.

Параметр	Значение
запрещенная зона 2Δ , К	5500
ширина дополнительных уровней внутри запрещенной зоны w , К	1
ширина валентной зоны (зоны проводимости) W , К	75
энергетическая щель между дополнительными уровнями и зоной проводимости 2δ , К	13

Предложенной модели соответствуют два температурных режима. Для низкотемпературного режима скорость релаксации возрастает при увеличении температуры от 3 до 6 К, что соответствует активации электронов, локализованных на дополнительном уровне шириной 1 К, с их последующим переносом в незаполненную зону проводимости. Энергия активации такого переноса электронов составляет 13 К. При дальнейшем повышении температуры дополнительные уровни внутри запрещенной зоны термически размываются, в результате чего скорость релаксации убывает и проходит через минимум, расположенный при $T \sim 50-60$ К. После прохождения минимума реализуется высокотемпературный режим, для которого уровни внутри запрещенной зоны полностью исчезают, а скорость релаксации увеличивается за счёт переноса электронов через основную запрещенную зону шириной 5500 К, что соответствует 0.4 эВ и хорошо согласуется с литературными данными [10, 17, 21, 24-26]. При дальнейшем увеличении температуры $T > 100$ К основным механизмом релаксации становится фононный механизм, относительный вклад которого увеличивается далее с ростом температуры. Таким образом, исследование температурной зависимости скорости ядерной спин-решёточной релаксации позволяет более детально исследовать электронную структуру $FeGa_3$, и выявить наличие дополнительных уровней внутри запрещенной зоны. На данном этапе очень важно понять причину возникновения дополнительных

уровней, а также их влияние на физические свойства FeGa_3 и твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Рассмотрим последовательно эти вопросы.

Согласно результатам расчётов, электронная структура FeGa_3 характеризуется наличием изотропной запрещённой зоны, не имеющей примесных уровней. Можно предположить, что дополнительные уровни внутри запрещённой зоны образуются вследствие отклонения кристаллической структуры интерметаллида от идеальной. Такими отклонениями могут быть вакансии в кристаллографических позициях как атомов железа, так и атомов галлия, а также вакансии в междоузлиях. Обратим внимание на то, что случаи *d* и *p* допирования FeGa_3 приводят к разным результатам, как это было отмечено выше в настоящем пункте. При замещении даже небольшого количества атомов галлия на атомы германия ($y = 0.003$) тип проводимости твёрдого раствора $\text{FeGa}_{3-y}\text{Ge}_y$ сразу же изменяется от полупроводникового к металлическому, как это и должно происходить в случае изотропной запрещённой зоны, не содержащей примесных уровней. В то же время, замещение атомов железа атомами кобальта сначала приводит к образованию сильно допированного полупроводника, и только при $x > 0.025$ наблюдается переход к металлическому типу проводимости. Обнаруженные закономерности позволяют сделать следующее предположение: наличие дополнительных уровней внутри запрещённой зоны связано с конфигурацией атомов T в кристаллической структуре твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Учитывая, что атомы переходных металлов связаны в гантели T-T, можно предположить, что дополнительный уровень образуется при наличии оборванной связи внутри гантели T-T.

В литературе известен интерметаллид FeSb_2 , который, как и FeGa_3 , обладает нетипичными для большинства интерметаллидов физическими свойствами. Во-первых, FeSb_2 является узкозонным полупроводником [9], что подтверждается расчётами электронной структуры [51]. Во-вторых, исследования температурной зависимости скорости ядерной спин-решёточной релаксации FeSb_2 показывают, что электронная структура

интерметаллида, также как и в случае FeGa_3 , характеризуется наличием дополнительных уровней внутри запрещённой зоны [52]. FeSb_2 обладает отличительной особенностью: температурная зависимость коэффициента Зеебека имеет минимум, расположенный при $T \sim 10$ К, который характеризуется необыкновенно высокой абсолютной величиной $S = 45$ мВ/К, благодаря чему интерметаллид FeSb_2 обладает наибольшим значением коэффициента Зеебека среди всех известных соединений [9]. Результаты исследований показывают, что данная особенность проявляется в результате специфического рассеяния фононов с участием носителей заряда, локализованных на дополнительных уровнях внутри запрещённой зоны [53], однако окончательный механизм этого процесса остаётся не известным. Возможно, дополнительные уровни в электронной структуре FeGa_3 также имеют специфическое влияние на функциональные свойства интерметаллида, а также твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, что требует детального исследования.

4.1.6. Магнитные свойства

Измерения транспортных свойств твёрдого раствора показали, что при постепенном увеличении содержания кобальта наблюдается переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому в диапазоне $0.025 < x < 0.075$. При этом состояние сильно допированного полупроводника при малых x , по всей видимости, существует благодаря наличию дополнительных уровней внутри запрещённой зоны. Полученные результаты позволили установить, как изменяется тип проводимости твёрдого раствора при увеличении x , и в дальнейшей работе были выполнены исследования магнитных свойств, для того чтобы наиболее полно охарактеризовать основное состояние твёрдого раствора.

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показывают, что магнитное поведение твёрдого раствора сильно зависит от x . Так, образцы, содержащие небольшое количество кобальта $x \leq 0.025$ и по своим транспортным свойствам соответствующие случаю сильно

допированного полупроводника, в исследованном диапазоне температур характеризуются отрицательной не зависящей от температуры магнитной восприимчивостью, и твёрдый раствор при $0 \leq x \leq 0.025$ является диамагнетиком. Следует однако отметить, что согласно результатам недавних исследований, FeGa_3 не является простым диамагнетиком. Результаты порошковой нейтронографии показывают, что FeGa_3 упорядочен антиферромагнитно уже при комнатной температуре, при этом магнитная структура является сложной и несоразмерной по отношению к кристаллической структуре [26]. Таким образом, результаты измерений магнитной восприимчивости не позволяют окончательно утверждать диамагнитное поведение твёрдого раствора при $0 \leq x \leq 0.025$, поскольку $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, как и FeGa_3 , может обладать сложной антиферромагнитной структурой.

При дальнейшем увеличении содержания кобальта для $0.075 \leq x < 0.75$ температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейса. На рисунке 22 представлены данные для $x = 0.25$. Как видно из вставки на рисунке 22, температурная зависимость обратной восприимчивости содержит линейный участок, который использовали для аппроксимации экспериментальных данных с помощью модифицированной функции Кюри-Вейса: $\chi(T) = \chi_0 + C_{CW}/(T - \theta_{CW})$, где χ_0 – это постоянный вклад в величину магнитной восприимчивости, C_{CW} и θ_{CW} – константа Кюри и температура Вейса, соответственно. В результате аппроксимации экспериментальных данных получены следующие значения параметров модифицированной функции Кюри-Вейса: $\chi_0 = 4.6(2) \times 10^{-6}$ э.м.е./моль, $C_{CW} = 0.0585$ э.м.е.·К/моль и $\theta_{CW} = -71.8(2)$ К. Полученное значение C_{CW} соответствует эффективному магнитному моменту парамагнитных центров $M_{\text{эфф}} = 0.7 \mu_B/\text{моль}$, и отрицательное значение температуры Вейса говорит преимущественно антиферромагнитном взаимодействии этих центров. Таким образом, ферромагнитное взаимодействие магнитных моментов на атомах Т, которое можно было бы ожидать на основании расчётов магнитной

структуры (см. выше) не наблюдается, поскольку твёрдый раствор в диапазоне $0.075 \leq x < 0.75$ является парамагнетиком Кюри-Вейса с преимущественно антиферромагнитным взаимодействием парамагнитных центров. При $x \geq 0.75$ температурная зависимость магнитной восприимчивости твёрдого раствора характеризуется положительными не зависящими от температуры значениями, что соответствует случаю Паули парамагнетизма.

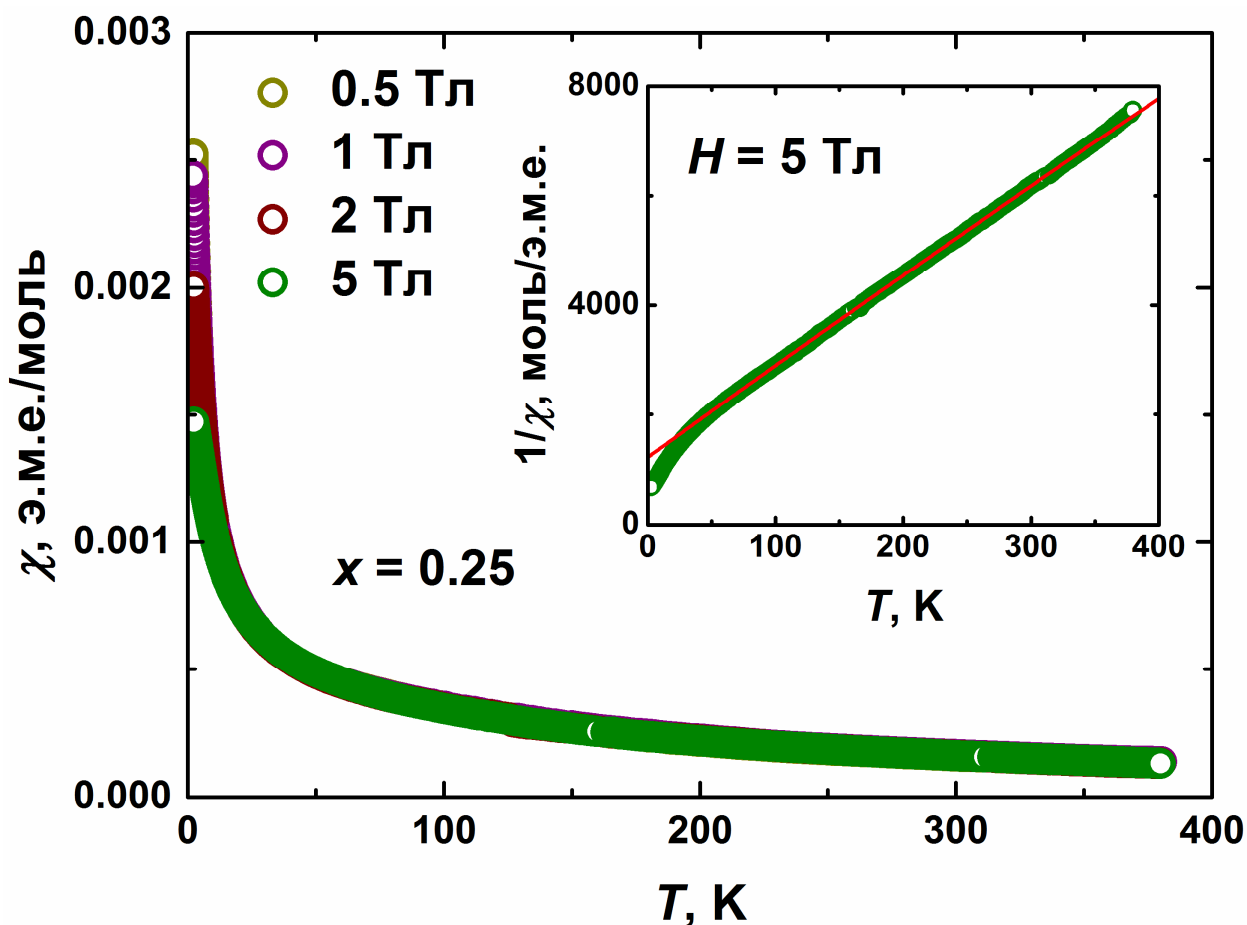


Рисунок 22. Температурная зависимость магнитной восприимчивости твёрдого раствора для $x = 0.25$, измеренная в различных магнитных полях. На вставке представлена температурная зависимость обратной восприимчивости в магнитном поле $H = 5$ Тл, красной линией показана аппроксимация экспериментальных данных с помощью модифицированной функции Кюри-Вейса.

Дополнительную информацию о магнитном поведении твёрдого раствора можно получить из данных $^{69,71}\text{Ga}$ ЯКР спектроскопии. На рисунке 23 представлена температурная зависимость скорости ядерной спин-решёточной релаксации твёрдого раствора для $x = 0; 0.25; 0.5$ и 1 . Следует

отметить, что данные на рисунке 23 показаны в билигарифмических координатах, для которых все степенные функции вида $y = Ax^a$ представляют собой линейные зависимости с наклоном a . Для каждого x зависимость $1/T_1(T)$ имеет линейный участок, который соответствует степенной зависимости скорости релаксации от температуры. Как было отмечено выше, для интерметаллида FeGa_3 ($x = 0$) при $T > 100$ К скорость релаксации пропорциональна квадрату температуры. Такая зависимость наблюдается, если основным механизмом релаксации является фононный, что характерно для немагнитных полупроводников. Скорость ядерной спин-решёточной релаксации является аддитивной величиной, поэтому если релаксация определяется несколькими механизмами, экспериментально будет получен их суммарный вклад. Как видно из рисунка 23 скорость релаксации CoGa_3 ($x = 1$) по абсолютной величине заметно превышает скорость релаксации FeGa_3 , при этом из данных о транспортных свойствах известно [2], что CoGa_3 является металлом, в то время как FeGa_3 – полупроводником. Высокая концентрация носителей заряда в случае металлической проводимости CoGa_3 обуславливает наличие дополнительного механизма релаксации, в котором участвуют электроны проводимости и вклад которого оказывается доминирующим для CoGa_3 . Также следует отметить, что скорость релаксации CoGa_3 пропорциональна температуре в первой степени, $1/T_1 \propto T$, в соответствии с законом Коринги, который выполняется для простых немагнитных металлов.

Полученная температурная зависимость скорости релаксации твёрдого раствора для $x = 0.25$ и 0.5 характеризуется следующими особенностями. Во-первых, скорость релаксации для $x = 0.25$ и 0.5 превышает по абсолютным значениям скорость релаксации для $x = 0$ и 1 , что говорит о наличии нового механизма релаксации, который дополняет фононный и электронный механизмы и определяет общий ход температурной зависимости $1/T_1(T)$. Во-вторых, из рисунка 23 видно, что скорость релаксации изменяется пропорционально квадратному корню температуры для $x = 0.25$ и 0.5 . Данное

наблюдение позволяет предположить, что дополнительный механизм релаксации связан с магнитными степенями свободы системы. В соответствии с моделью спиновых флуктуаций Мория [54], полученная степенная зависимость $1/T_1(T) \propto T^{1/2}$ говорит о том, что твёрдый раствор является слабым зонным антиферромагнетиком для $x = 0.25$ и 0.5 . Действительно, согласно теории Мория, зависимость скорости релаксации от температуры для зонного антиферромагнетика описывается следующим уравнением: $1/T_1(T) = \alpha T/(T-T_N)$, где α – это коэффициент пропорциональности и T_N – температура Нееля. Для случая слабого антиферромагнетика $T \gg T_N$ и $T_N \rightarrow 0$, и уравнение преобразуется к виду $1/T_1(T) = \alpha T^{1/2}$, что и наблюдается экспериментально для твёрдого раствора при $x = 0.25$ и 0.5 .

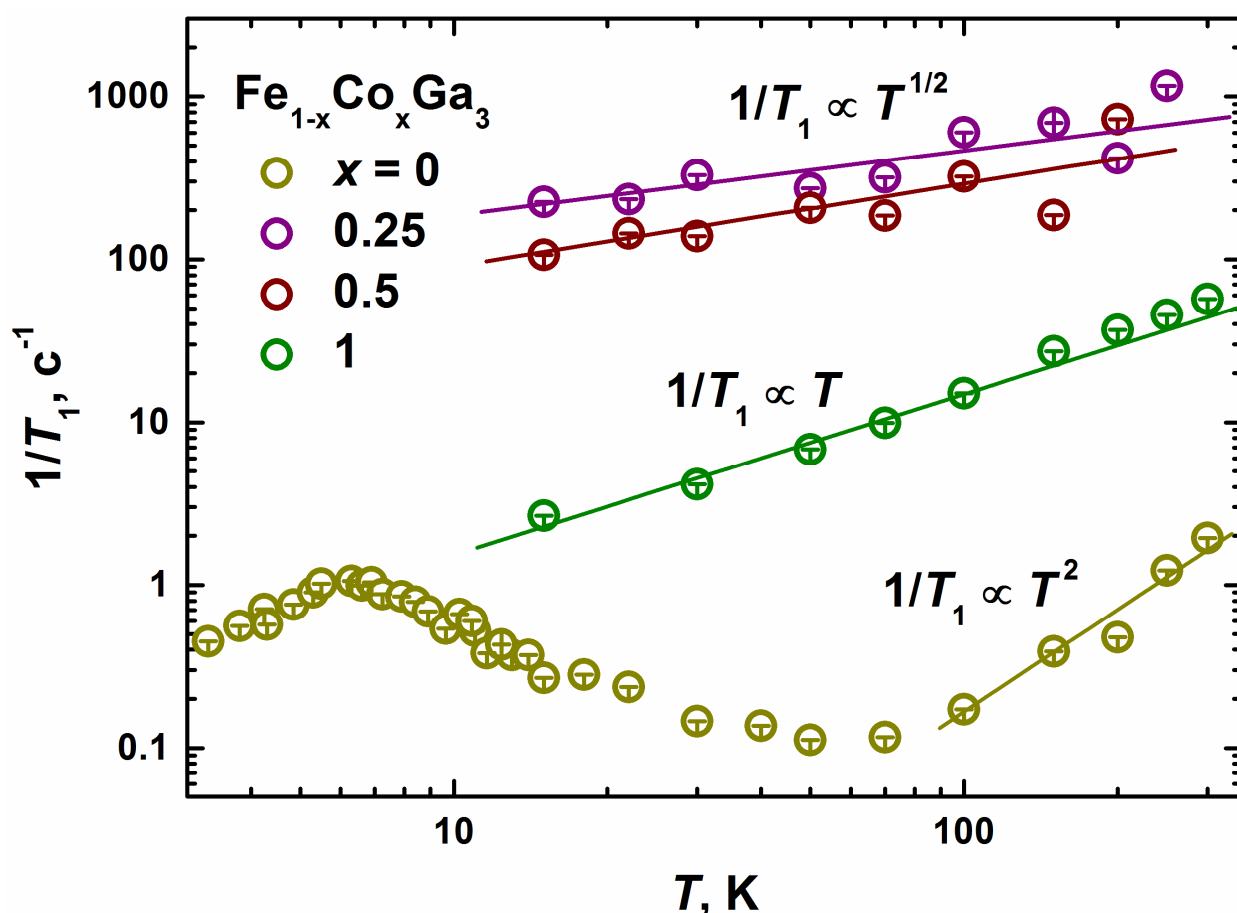


Рисунок 23. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решёточной релаксации твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$.

Исследования температурной зависимости скорости релаксации, выполненные для твёрдого раствора в рамках $^{69,71}\text{Ga}$ ЯКР спектроскопии, хорошо согласуются с результатами измерений транспортных и магнитных свойств, а также дополняют результаты расчётов электронной и магнитной структуры. Исследования позволили установить, что (i) электронная структура FeGa_3 ($x = 0$) характеризуется наличием дополнительных уровней внутри запрещённой зоны. По всей видимости, благодаря этой особенности электронной структуры, переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому наблюдается не сразу для твёрдого раствора, но при малых степенях замещения железа на кобальт $0.025 < x < 0.075$. (ii) Твёрдый раствор, обладающий металлическим типом проводимости, при $0.075 < x < 0.75$ по магнитным свойствам является парамагнетиком Кюри-Вейса и слабым зонным антиферромагнетиком, что не согласуется с результатами расчётов магнитной структуры, согласно которым твёрдый раствор, вследствие выполнения критерия Стонера, стремится реализовать ферромагнитно упорядоченное основное состояние. Результаты расчётов магнитной структуры с помощью метода сверхъядер позволяют предположить, что данное несоответствие связано с преимущественным образованием гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в локальной структуре твёрдого раствора. (iii) Твёрдый раствор при $0.75 \leq x \leq 1$ является простым немагнитным металлом, что подтверждается результатами измерений температурных зависимостей сопротивления, магнитной восприимчивости и скорости ядерной спин-решёточной релаксации.

4.1.7. Термоэлектрические свойства

Благодаря особенностям электронной структуры, таким как наличие высокодисперсных пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ может обладать перспективными термоэлектрическими свойствами, и в работе были исследованы температурные зависимости удельной теплопроводности, коэффициента Зеебека и удельного сопротивления твёрдого раствора (рисунок 24).

Температурная зависимость удельной теплопроводности характеризуется наличием максимума при $T \sim 40$ К, что часто наблюдается для полупроводниковых материалов и является основным следствием реализации процессов переброса [55]. Амплитуда максимума закономерно уменьшается с увеличением содержания кобальта, поскольку при увеличении x увеличивается роль электронов проводимости в процессах рассеяния фононов, в то время как наличие максимума теплопроводности при низких температурах связано с фонон-фононными взаимодействиями. При комнатной температуре твёрдый раствор обладает относительно невысокой удельной теплопроводностью, κ при $T = 300$ К принимает значения в диапазоне 2.6-4 Вт/(м·К).

Коэффициент Зеебека принимает отрицательные значения в исследованном диапазоне температур, следовательно, электроны являются доминирующими носителями заряда, что также следует из расчётов электронной структуры. При замещении железа на кобальт количество валентных электронов в системе увеличивается, и уровень Ферми сдвигается в зону проводимости, что соответствует случаю n допирования, для которого электроны являются основными носителями заряда. Из литературных данных известно [10], что для FeGa_3 зависимость $S(T)$ имеет широкий минимум при $T = 300$ К, и значение коэффициента Зеебека в экстремуме составляет $S = -350$ мкВ/К. В случае же твёрдого раствора при $x > 0$ зависимость $S(T)$ является монотонной в исследованном диапазоне температур, и коэффициент Зеебека убывает с ростом температуры. Также следует отметить уменьшение абсолютных значений S с увеличением содержания кобальта, что, по всей видимости, связано с изменением концентрации и подвижности носителей заряда, однако исследования эффекта Холла для твёрдого раствора в настоящей работе не проводили.

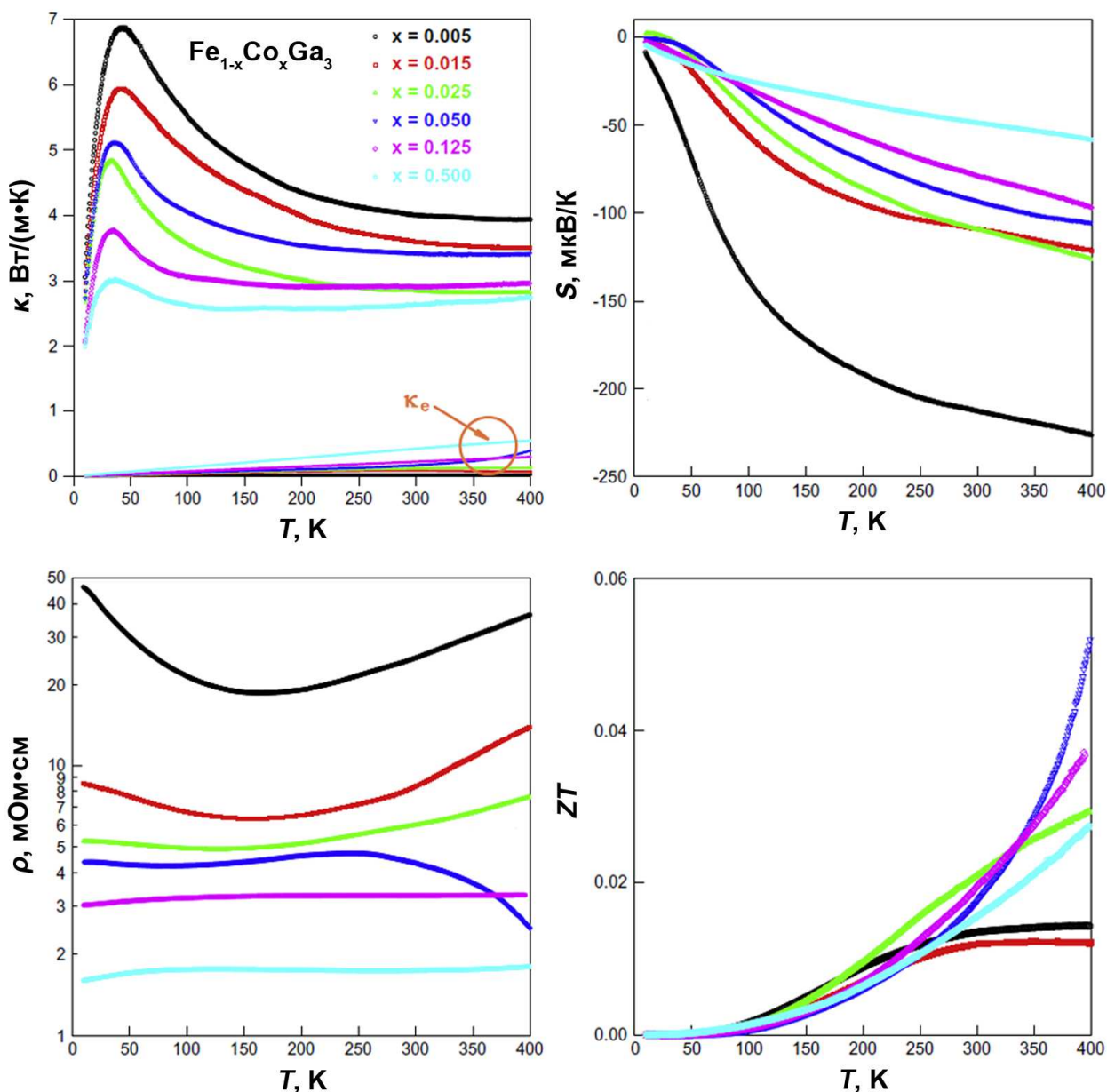


Рисунок 24. Термоэлектрические свойства твёрдого раствора, измеренные в диапазоне температур $2 < T < 400$ К.

Результаты измерения удельного сопротивления подтверждают, что переход полупроводник – металл наблюдается в диапазоне $0.025 < x < 0.075$, и твёрдый раствор, состав которого находится в середине данного диапазона, $x = 0.05$, представляет вырожденный случай. По результатам измерений удельной теплопроводности κ , коэффициента Зеебека S и удельного сопротивления ρ была рассчитана термоэлектрическая добротность твёрдого раствора по формуле $ZT = S^2T/(\kappa \cdot \rho)$. Согласно полученным данным (рисунок 24), наибольшей величиной ZT при максимальной температуре

измерения обладает как раз твёрдый раствор при $x = 0.05$, представляющий вырожденный случай в соответствии с температурной зависимостью сопротивления, поскольку для данного содержания кобальта реализуется оптимальное сочетание всех параметров, определяющих величину ZT . Термоэлектрические свойства твёрдого раствора для $x = 0.05$ были исследованы при высоких температурах $300 \leq T \leq 1000$ К, и полученные результаты представлены на рисунке 25.

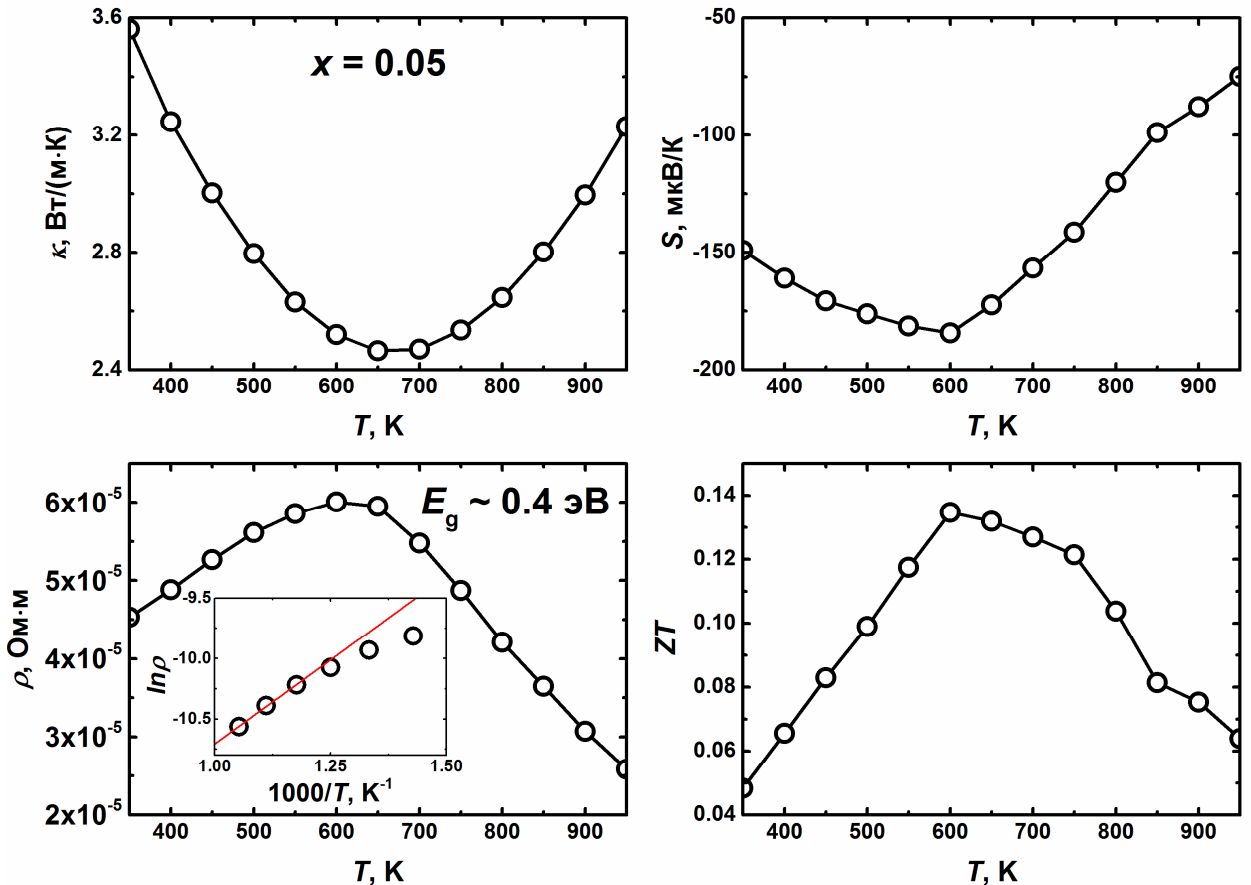


Рисунок 25. Термоэлектрические свойства твёрдого раствора при $x = 0.05$, измеренные в диапазоне температур $300 < T < 1000$ К. На вставке показан активационный ход зависимости $\rho(T)$ при высоких температурах.

Как следует из данных, полученных при высоких температурах, удельная теплопроводность также принимает относительно невысокие значения в диапазоне 2.4-3.6 Вт/(м·К). Примечательно, что температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельного сопротивления характеризуются экстремумами при $T = 600$ К, в которых $\rho(T)$ проходит через максимум и $S(T)$ проходит через минимум. Наличие максимума на

зависимости $\rho(T)$ связано с реализацией переноса через основную запрещённую зону, поскольку при высоких температурах наблюдается линейная зависимость $\ln\rho$ от $1/T$ (вставка на рисунке 25). Согласно линейной аппроксимации экспериментальных данных ширина запрещённой зоны приблизительно составляет 0.4 эВ, что согласуется с экспериментальными данными [10, 17, 21, 24-26]. В режиме переноса электронов через основную запрещённую зону при $T > 620$ К коэффициент Зеебека убывает по абсолютной величине, и результирующая величина термоэлектрической добротности ZT также убывает в этом диапазоне температур. Таким образом, температурная зависимость ZT имеет максимум, и наибольшее значение $ZT = 0.14$ реализуется при температуре $T = 620$ К для твёрдого раствора при $x = 0.05$.

4.2. Слоистый теллурид $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$

4.2.1. Синтез и область гомогенности

Из литературных данных известно, что слоистый теллурид Fe_3GeTe_2 может быть получен нагреванием смеси порошков железа, германия и теллура, взятых в стехиометрических количествах [35, 41]. Согласно литературным данным, синтез с использованием стандартной ампульной методики позволяет выделить однофазные образцы целевого соединения, однако результаты рентгенофазового анализа, полученные в настоящей работе, показывают, что образец стехиометрического состава воспроизводимо содержит примесь теллурида $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ (тип Cu_2Sb), и варьирование условий синтеза, таких как температура отжига и скорость охлаждения, не влияет на фазовый состав образца. Полученные результаты позволяют предположить, что Fe_3GeTe_2 обладает областью гомогенности, которую исследовали в настоящей работе с помощью анализа фазового и элементного составов образцов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ для различных δ (рисунок 26).

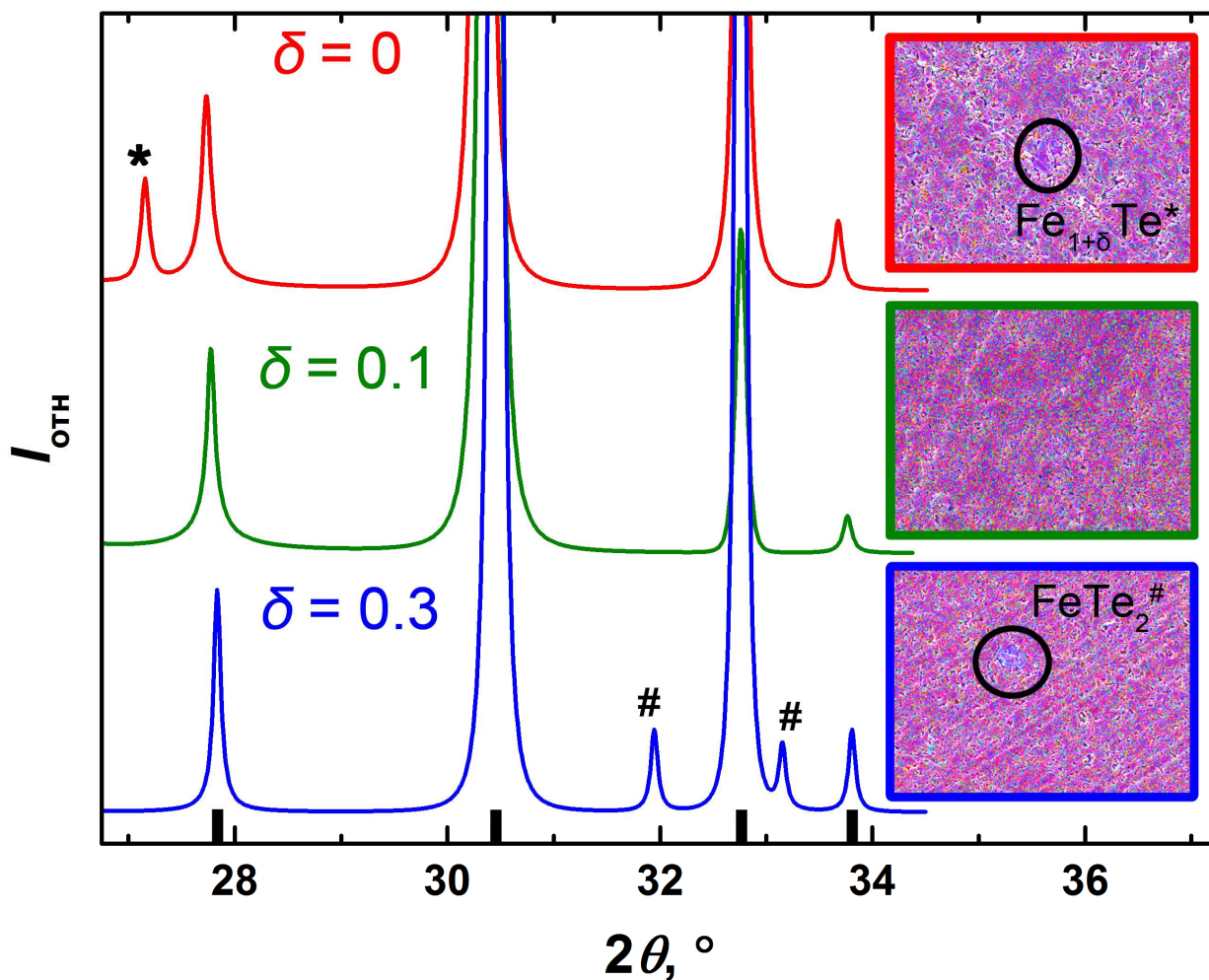


Рисунок 26. Порошкограммы образцов и результаты картирования элементов для Fe_{3-δ}GeTe₂. Положения рефлексов основной фазы отмечены штрихами в нижней части рисунка. На картах элементов железо представлено красным цветом, германий – зелёным, и теллур – синим.

Как видно из рисунка 26, порошкограмма образца $\delta = 0$ содержит рефлексы примеси Fe_{1+δ}Te (тип Cu₂Sb), и присутствие данной примеси в образце также подтверждается методом ЛРСА. Увеличение δ позволяет выделить однофазные образцы для $0 < \delta < 0.3$, при этом параметры элементарной ячейки монотонно изменяются в данном диапазоне и не зависят от содержания железа для $\delta \geq 0.3$. При $\delta = 0.3$ образцы воспроизводимо содержат примесь FeTe₂ (тип FeS₂), образование которой также подтверждается методом ЛРСА. Таким образом, полученные результаты позволяют установить область гомогенности слоистого теллурида Fe_{3-δ}GeTe₂, которая составляет $0 < \delta < 0.3$. Как и слоистые теллуриды на

основе никеля [34, 36-38], $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ обладает широкой областью гомогенности, что может быть связано с частичной заселённостью кристаллографических позиций атомами железа. В дальнейшей работе исследовали детали кристаллической структуры соединения с помощью методов рентгеновской дифракции и ^{57}Fe Мёссбауэровской спектроскопии.

4.2.2. Кристаллическая структура

Область гомогенности $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ составляет $0 < \delta < 0.3$, и в работе был получен однофазный образец $\delta = 0.1$ (Образец 1) для характеристики его кристаллической структуры и физических свойств. На рисунке 27 представлена порошковая диаграмма образца и результаты уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда. Детали уточнения представлены в Таблице 10, полученные параметры атомных позиций и основные межатомные расстояния перечислены в Таблицах 11 и 12, соответственно.

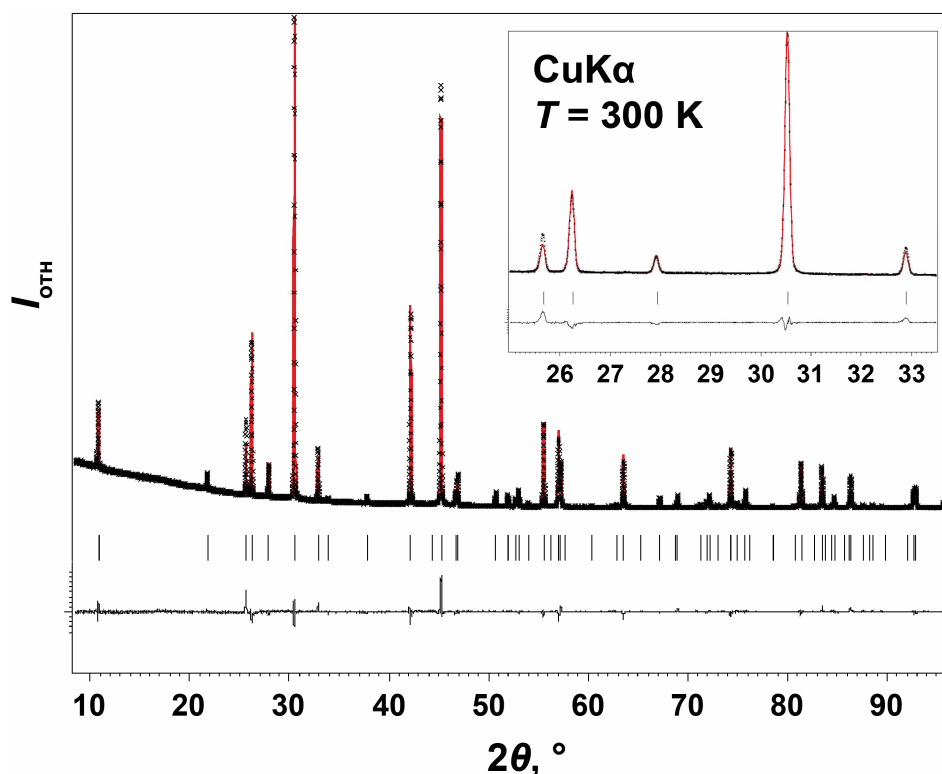


Рисунок 27. Экспериментальная порошковая диаграмма (чёрные точки) и расчётная рентгенограмма (красная линия) Образца 1. Позиции рефлексов отмечены штрихами, и разностная кривая показана чёрной сплошной линией в нижней части рисунка.

Таблица 10. Детали уточнения кристаллической структуры Образца 1 методом Ритвельда.

Параметр	Значение
температура, К	300
состав из структурных данных	Fe _{2.888(4)} GeTe ₂
состав по данным ЛРСА	Fe _{2.89(6)} Ge _{0.96(5)} Te _{2.00(8)}
сингония	гексагональная
пространственная группа	<i>P6₃/mmc</i> (№ 194)
<i>a</i> , Å	4.00848(2)
<i>c</i> , Å	16.3307(1)
<i>V</i> , Å ³	227.246(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, Г·см ⁻³	7.15
μ , мм ⁻¹	179.15
диапазон 2θ , °	9-100
R_p , ×10 ⁻²	3.7
R_{wp} , ×10 ⁻²	5.2
GOF	1.59

Таблица 11. Параметры атомных позиций кристаллической структуры Образца 1.

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселённость	U_{iso} , Å ²
Fe1	4e	0	0	0.6704(1)	1	0.0333(4)
Fe2	2c	2/3	1/3	3/4	0.888(4)	0.0219(8)
Ge1	2d	1/3	2/3	3/4	1	0.0139(4)
Te1	4f	2/3	1/3	0.58999(5)	1	0.0125(2)

Таблица 12. Основные межатомные расстояния* в кристаллической структуре Образца 1.

Связь	Расстояние, Å
Ge1 -Fe1 (×6)	2.655

	-Fe2 (×3)	2.314
Fe1	-Fe1 (×1)	2.602
	-Fe2 (×3)	2.655
	-Ge1 (×3)	2.655
	-Te1 (×3)	2.661
Fe2	-Ge1 (×3)	2.314
	-Te1 (×2)	2.613
	-Fe1 (×6)	2.655

**Величины стандартных отклонений равны или не превышают 0.001 Å*

В качестве стартовой модели для уточнения кристаллической структуры использовали данные, полученные в работе [35]. В стартовой модели учитывали наличие двух кристаллографических позиций для атомов железа, Fe1 и Fe2, находящихся внутри слоя, и последующее уточнение подтвердило, что отклонение состава соединения от стехиометрического связано с частичной заселённостью позиции Fe2 (Таблица 11). Как известно, кристаллическая структура слоистых теллуридов на основе никеля, как правило, содержит частично заселённую межслоевую позицию Ni3, поэтому нестехиометрия соединения $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ также может быть связана и с наличием небольшого количества атомов железа в позиции Fe3. Однако разностный Фурье анализ показывает отсутствие остаточной электронной плотности в позиции Fe3, и уточнение параметров искусственно заданной позиции Fe3, содержащей 10 % атомов железа, всегда приводит к нулевой заселённости этой позиции, не превышающей стандартного отклонения в определении величины. Таким образом, результаты анализа методом Ритвельда показывают, что в структуре соединения присутствуют только атомы железа, находящиеся в позициях Fe1 и Fe2 внутри слоя $[Fe_{3-\delta}GeTe_2]$, и отклонение состава соединения от стехиометрического связано с частичной заселённостью позиции Fe2. Состав, полученный по результатам уточнения структуры, хорошо согласуется как с номинальным составом ($\delta = 0.1$), так и с составом, определённым методом ЛРСА (Таблица 10).

Независимо подтвердить наличие нескольких кристаллографических позиций в кристаллической структуре и оценить относительное содержание железа в этих позициях можно с помощью ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопии. Образец 1 был исследован данным методом, и на рисунке 28а представлен мёссбауэровский спектр образца, полученный при комнатной температуре. Как видно из рисунка, спектр характеризуется сложной асимметричной формой, при этом ширина сигнала говорит об отсутствии Зеемановского расщепления спектра, следовательно, при комнатной температуре атомы железа в исследуемом образце находятся в парамагнитном состоянии.

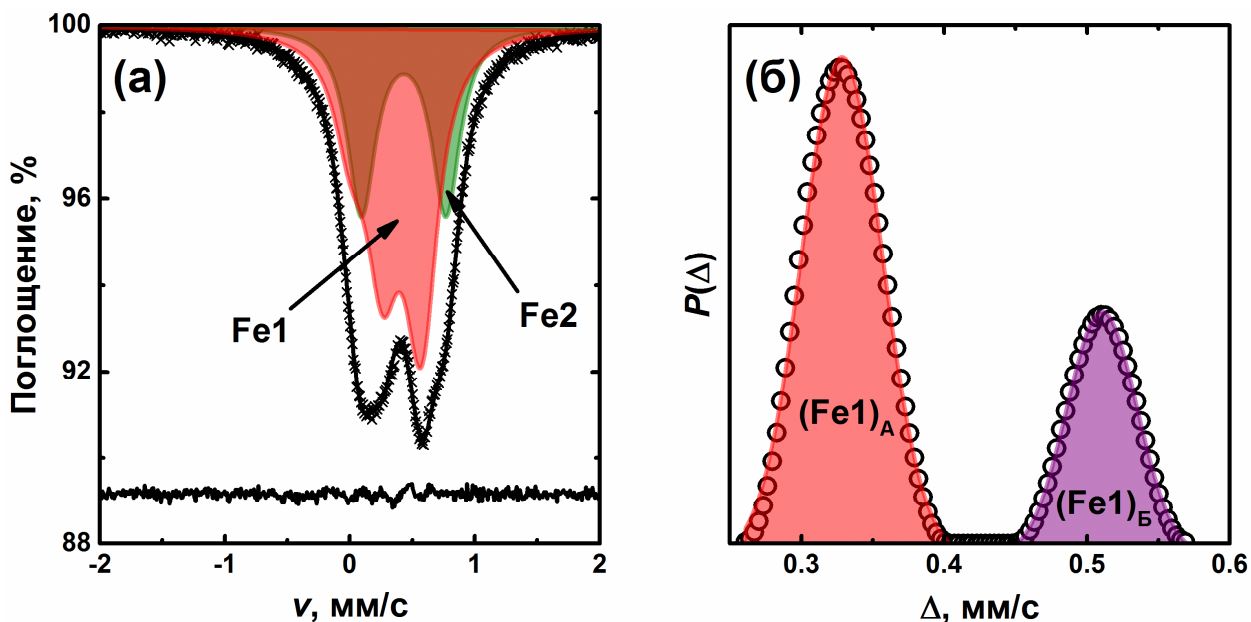


Рисунок 28. (а) ^{57}Fe Мёссбауэровский спектр Образца 1 при комнатной температуре. Экспериментальные данные представлены чёрными точками, сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных как обсуждается в тексте. (б) Распределение квадрупольных расщеплений для позиции Fe1.

По данным порошковой рентгеновской дифракции, кристаллическая структура содержит две кристаллографические позиции для атомов железа, Fe1 и Fe2 (рисунок 29), однако полученный мёссбауэровский спектр нельзя описать суперпозицией только двух парамагнитных дублетов. Более сложная форма спектра может быть связана с частичной заселённостью позиции Fe2, благодаря чему для атомов в позиции Fe1 реализуются различные

конфигурации координационного полиэдра, содержащие как полностью заселённые позиции, так и вакансии. Для того чтобы определить возможные конфигурации ближайшего окружения атома Fe1, экспериментальные данные были аппроксимированы следующим образом. Во-первых, для описания позиции Fe2 использовали обычный парамагнитный дублет, поскольку атомы Fe2 связаны только с атомами, находящимися в полностью заселённых позициях (рисунок 29б). Данный дублет, показанный зелёным цветом на рисунке 28а, вычли из суммарного спектра, и для оставшейся части спектра построили распределение квадрупольных расщеплений $P(\Delta)$ (рисунок 28б). Как видно, полученное распределение $P(\Delta)$ является бимодальным, следовательно суммарный спектр содержит две дополнительные компоненты, помимо дублета Fe2. Эти компоненты, обозначенные (Fe1)_А и (Fe1)_Б на рисунке 28б, характеризуются средними величинами квадрупольного расщепления $\Delta = 0.3$ и 0.5 мм/с, соответственно. Для того чтобы определить, какие конфигурации ближайшего окружения атома Fe1 соответствуют компонентам (Fe1)_А и (Fe1)_Б, рассмотрим координационный полиэдр для позиции Fe1 (рисунок 29а).

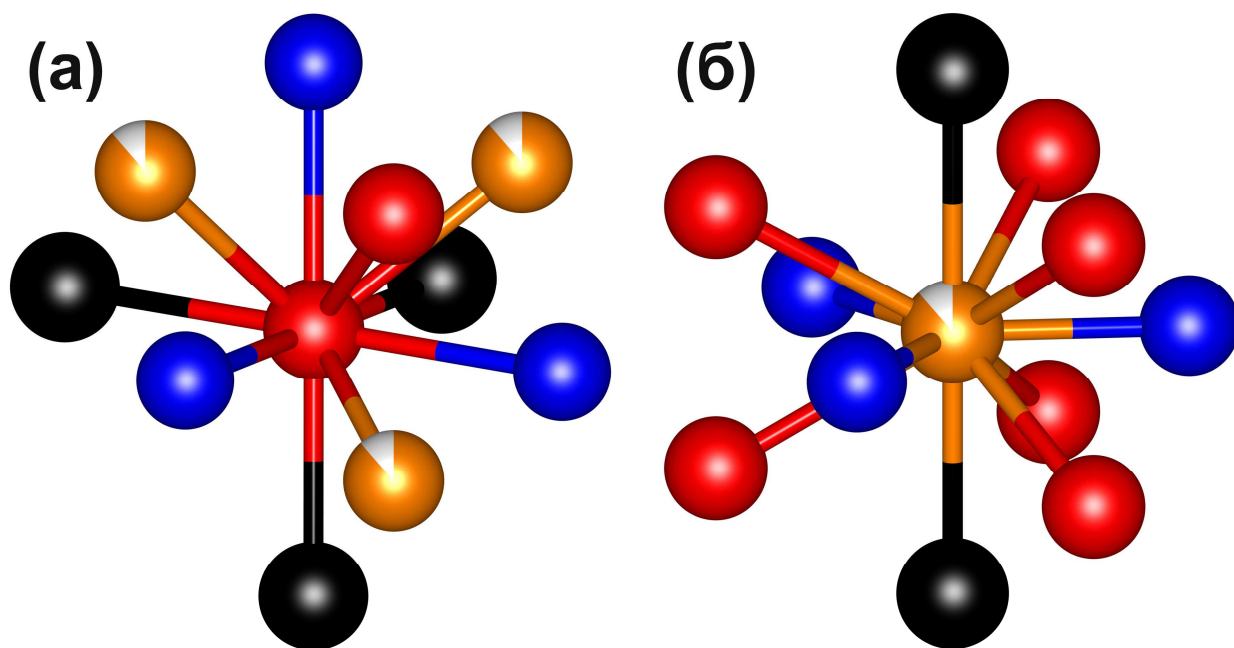


Рисунок 29. Окружение атомов Fe1 (а) и Fe2 (б) в кристаллической структуре $\text{Fe}_{3.5}\text{GeTe}_2$. Атомы Fe показаны красным цветом для позиции Fe1 и золотым цветом для позиции Fe2, атомы Ge изображены синим цветом, атомы Te – чёрным.

Как видно из рисунка, каждый атом Fe1 связан с тремя атомами Ge1, тремя атомами Te1, тремя атомами Fe2 и одним атомом Fe1, так что окружение атома Fe1 можно записать, как $\text{Fe1}(\text{Ge1})_3(\text{Te1})_3(\text{Fe2})_3(\text{Fe1})$. Координационным полиэдром для позиции Fe1 является четырёхшапочный октаэдр, одна грань которого представлена атомами германия, а противоположная грань – атомами теллура. Кристаллографические позиции Fe1, Ge1 и Te1 являются полностью заселёнными, в то время как в позициях Fe2 содержатся 0.888(4) атомов железа согласно уточнению кристаллической структуры Образца 1, поэтому каждый атом Fe1 может иметь в своём окружении ни одной вакансии, либо одну, две, или три вакансии, т.е. для позиции Fe1 возможны четыре различные конфигурации ближайшего окружения. Учитывая заселённость позиции Fe2, с помощью биномиального распределения можно рассчитать вероятность реализации каждой из конфигураций. Так, наиболее вероятной ($p = 0.70$) является конфигурация, не содержащая вакансий. Для конфигураций, содержащих одну, две и три вакансии, расчётные вероятности составляют $p = 0.27$, 0.03 и 0.001, соответственно. Таким образом, согласно биномиальному распределению наиболее вероятными оказываются конфигурации $\text{Fe1}(\text{Ge1})_3(\text{Te1})_3(\text{Fe2})_3(\text{Fe1})$ и $\text{Fe1}(\text{Ge1})_3(\text{Te1})_3(\text{Fe2})_2V_{\text{Fe2}}(\text{Fe1})$, которые соответствуют компонентам $(\text{Fe1})_A$ и $(\text{Fe1})_B$, поскольку соотношение площадей отдельных компонент в распределении квадрупольных расщеплений хорошо соотносится с соотношением вероятностей данных конфигураций.

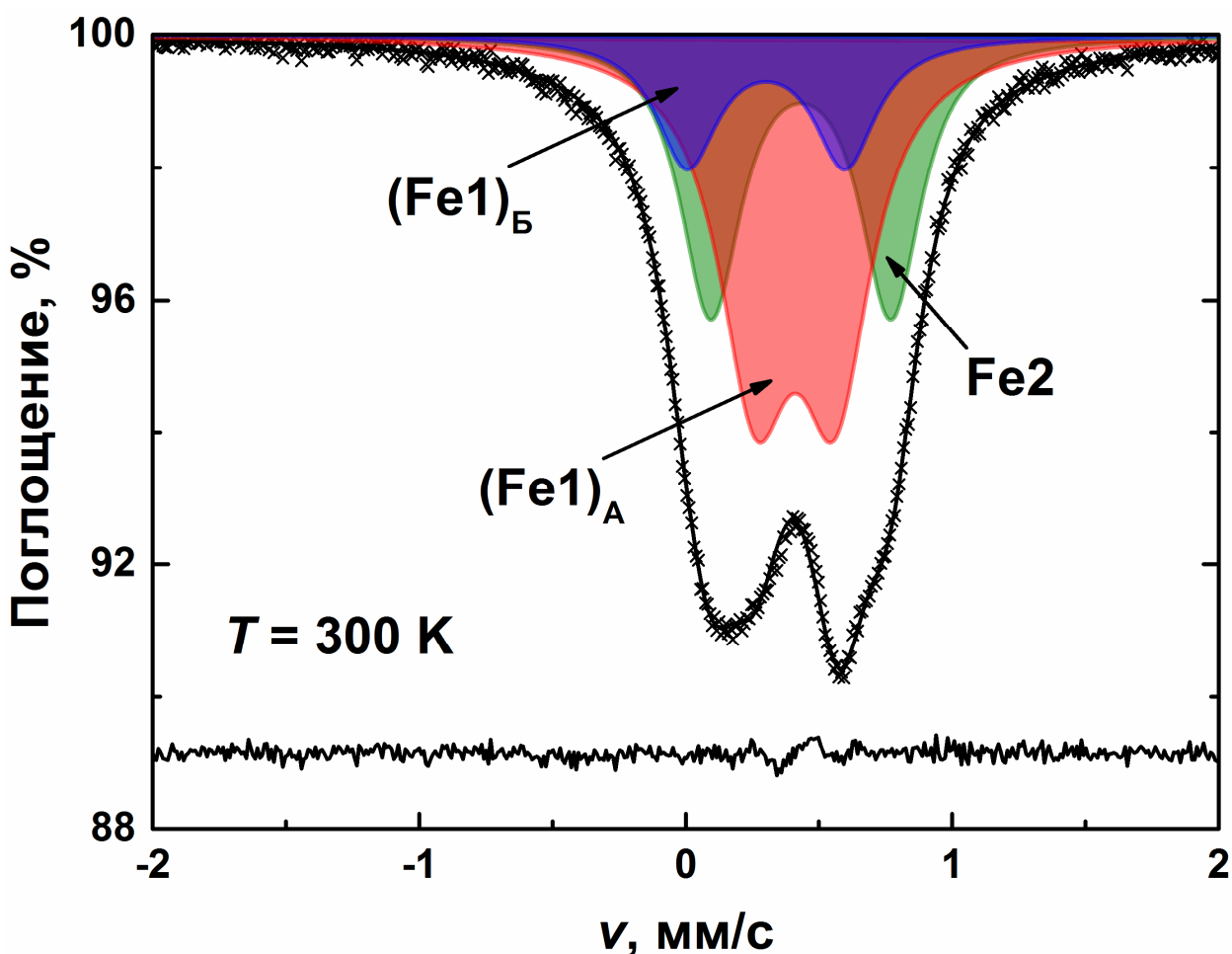


Рисунок 30. ^{57}Fe Мёссбауэровский спектр Образца 1 при комнатной температуре. Экспериментальные данные представлены чёрными точками, сплошными линиями показана аппроксимация данных в соответствии с дискретной моделью.

С учётом возможного наличия вакансий в ближайшем окружении атомов Fe1, мёссбауэровский спектр Образца 1 был аппроксимирован суперпозицией трёх дублетов в рамках дискретной модели (рисунок 30). Полученные сверхтонкие параметры описания спектра перечислены в Таблице 13. Компоненты $(\text{Fe1})_A$, $(\text{Fe1})_B$ и Fe2 характеризуются очень близкими значениями ширины W , но разными значениями химических сдвигов δ и квадрупольных расщеплений Δ . Следует отметить, что полученное соотношение интенсивностей компонент $(\text{Fe1})_A$ и $(\text{Fe1})_B$ хорошо согласуется с рассчитанным с помощью биномиального распределения: $I(\text{Fe1})_A/I(\text{Fe1})_B \approx 3$, что говорит о статистическом распределении вакансий в кристаллической структуре соединения.

Таблица 13. Параметры ^{57}Fe мёссбауэровского спектра Образца 1 при $T = 300 \text{ K}$.

Позиция	δ , мм/с	Δ , мм/с	W , мм/с	$I_{\text{эксп}}$, %	$I_{\text{расч}}$, %
(Fe1) _А	0.41(1)	0.30(1)	0.33(1)	50.0(10)	52
(Fe1) _Б	0.30(1)	0.59(1)	0.28(2)	16.7(12)	17
Fe2	0.43(1)	0.68(1)	0.27(1)	33.3(22)	31

Таким образом, данные ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопии подтверждают наличие двух кристаллографических позиций для атомов железа, также как и отсутствие третьей межслоевой позиции в кристаллической структуре. Более того, анализ спектра, полученного при комнатной температуре, позволяет сделать вывод о наличии двух неэквивалентных окружений атомов Fe1, которые образуются вследствие частичной заселённости позиции Fe2. Примечательно, что эти конфигурации (Fe1)_А и (Fe1)_Б характеризуются разными значениями химического сдвига, $\delta[(\text{Fe1})_{\text{А}}] - \delta[(\text{Fe1})_{\text{Б}}] = 0.11 \text{ мм/с}$. При этом химические сдвиги для позиций Fe2 и (Fe1)_А, не содержащей вакансий, практически совпадают, $\delta(\text{Fe2}) = \delta[(\text{Fe1})_{\text{А}}]$ (Таблица 13). В целом, полученные значения химических сдвигов не соответствуют значениям для соединений, в которых атомы железа можно рассматривать в качестве ионов вследствие значительной полярности связи. В случае $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, атомы железа занимают позиции в интерметаллическом блоке кристаллической структуры, и химическая связь между атомами железа сильно отличается по своей природе от ионной, что затрудняет интерпретацию и сравнение значений химических сдвигов с известными соединениями. Полученные значения δ представляют новую информацию о состоянии атомов железа в соединениях, близких к интерметаллическим.

Завершая рассмотрение кристаллической структуры $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, следует отметить, что закономерности, обнаруженные для Образца 1 как при уточнении кристаллической структуры, так и при анализе мёссбауэровского спектра, также верны и для других δ в пределах области гомогенности. Так, результаты уточнения структуры методом Ритвельда для образцов на

границах области гомогенности показывают, что позиция Fe3 не содержит атомов железа, как и в случае Образца 1. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для всех δ позиция Fe3 оказывается вакантной, и отклонение состава соединения от стехиометрического полностью определяется частичной заселённостью позиции Fe2. Забегая вперёд, можно отметить, что и другие параметры рассматриваемой системы не изменяются, или изменяются незначительно в пределах области гомогенности, такие как параметры магнитного состояния и магнитной структуры $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, поэтому в рассматриваемом случае можно обобщить и распространить свойства одного образца при $\delta = 0.1$ (Образец 1) на свойства соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ в целом, а также использовать квантово-химические расчёты для $\delta = 0$ для анализа электронной и магнитной структуры соединения, поскольку влияние области гомогенности на свойства соединения оказывается незначительным.

4.2.3. Магнитные и транспортные свойства

Основное состояние слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ охарактеризовано в работах [35, 41]. Согласно результатам исследований, соединение является металлическим проводником и ферромагнетиком с относительно высокой температурой Кюри $T_C = 220 \div 230$ К. В настоящей работе мы подтвердили результаты исследования основного состояния соединения путём измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости, теплоёмкости и сопротивления, а также впервые исследовали функциональные свойства слоистого теллурида, такие как термоэлектрические и магнетокалорические свойства. Рассмотрим более подробно полученные результаты.

Результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости подтверждают наличие ферро- или ферримагнитного перехода при $T_C = 220 \div 230$ К, поскольку ниже указанной температуры наблюдается спонтанное увеличение магнитной восприимчивости образца (рисунок 31а), которое подавляется магнитным полем. Данные о намагниченности для Образца 1 при $T = 2$ К (вставка на рисунке 31а) заметно

отклоняются от поведения, характерного для обычного ферромагнетика. Для нормального ферромагнетика насыщение намагниченности достигается уже в малых магнитных полях, однако в случае исследуемого соединения намагниченность монотонно возрастает с увеличением магнитного поля, и даже в высоких полях $H = 14$ Тл не наблюдается насыщения намагниченности. Линейной аппроксимацией данных в высоких магнитных полях по точке пересечения прямой и оси ординат можно оценить момент насыщения, который составляет $M_S \approx 1.0 \mu_B/\text{Fe}$ для Образца 1. Полученное значение момента насыщения заметно ниже значения $M_S = 1.625 \mu_B/\text{Fe}$ при $T = 0$ К, определённого в работе [41] по данным измерений, проведённых с использованием кристаллов соединения. Различие в значениях M_S может быть связано с анизотропией магнитных свойств, поскольку в работе [41] для расчёта M_S использованы данные для случая $H \parallel c$, в то время как в настоящей работе данные получены с использованием поликристаллического образца, а значит усреднены для всех направлений магнитного поля. Поскольку в случае $H \parallel ab$ момент насыщения заметно ниже, чем при $H \parallel c$ вследствие анизотропии магнитных свойств, то и значение M_S , усреднённое по всем направлениям магнитного поля, оказывается меньше значения M_S для выделенного направления $H \parallel c$.

Для того чтобы определить температуру Кюри, используя данные, полученные в магнитном поле $H = 0.1$ Тл, рассчитали теплоёмкость Фишера, которая является первой производной по температуре произведения магнитной восприимчивости и температуры. Полученная зависимость теплоёмкости Фишера от температуры имеет выраженный минимум, положение которого $T_C \approx 225$ К соответствует температуре Кюри (рисунок 31б). Однако, используя данные только магнитной восприимчивости, нельзя сказать, является ли данный переход при температуре Кюри ферромагнитным или ферримагнитным. Для точной классификации необходимы экспериментальные данные о структуре магнитного состояния, которые будут рассмотрены в последующих разделах.

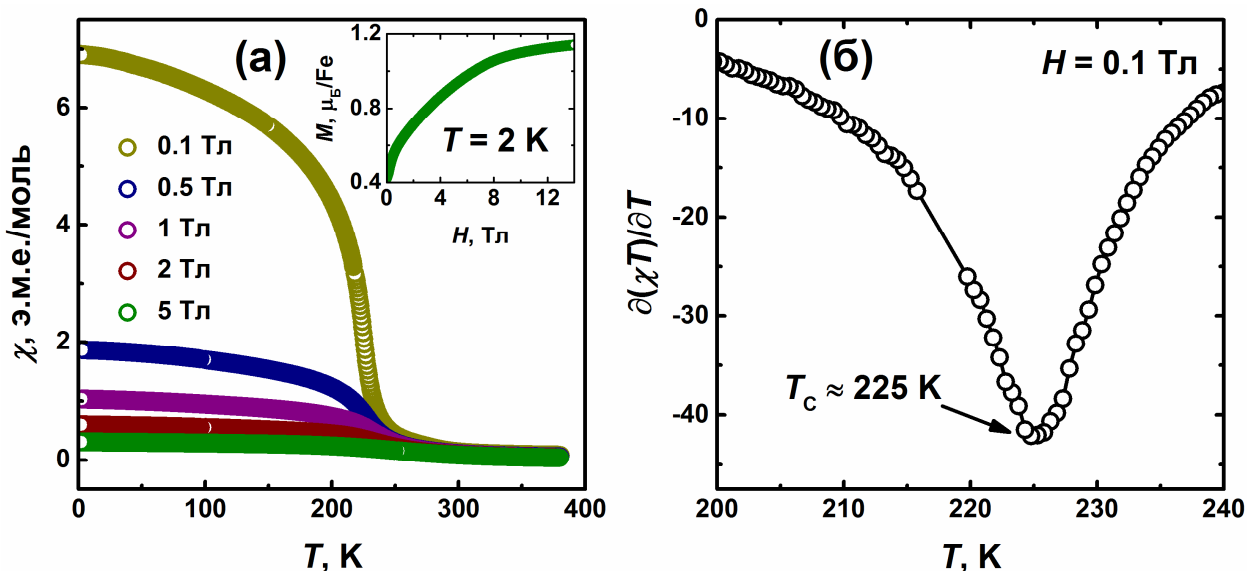


Рисунок 31. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости Образца 1 в различных магнитных полях. На вставке представлена намагниченность образца при $T = 2$ К. (б) Температурная зависимость теплоёмкости Фишера в магнитном поле $H = 0.1$ Тл.

На рисунке 32а представлена температурная зависимость удельного сопротивления Образца 1. Несмотря на то, что сопротивление уменьшается с увеличением температуры, ход температурной зависимости не соответствует активационному поведению, характерному для полупроводников, поэтому $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ следует рассматривать как плохой металл, для которого наблюдается обычный металлический тип проводимости, однако вследствие наличия таких неоднородностей, как дефекты кристаллической структуры, происходит более эффективное рассеяние носителей заряда, по сравнению с нормальным металлом. Вследствие таких особенностей температурная зависимость сопротивления имеет сложный вид, однако на зависимости $\rho(T)$ проявляется излом, соответствующий фазовому переходу, который можно отметить, как максимум первой производной, расположенный при $T_C \approx 220$ К. Таким образом, данные измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельного сопротивления образца показывают, что $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ является ферро- или ферримагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 225$ К и металлическим проводником. Полученные данные об основном состоянии соединения можно дополнительно

подтвердить низкотемпературными измерениями теплоёмкости образца (рисунок 32б).

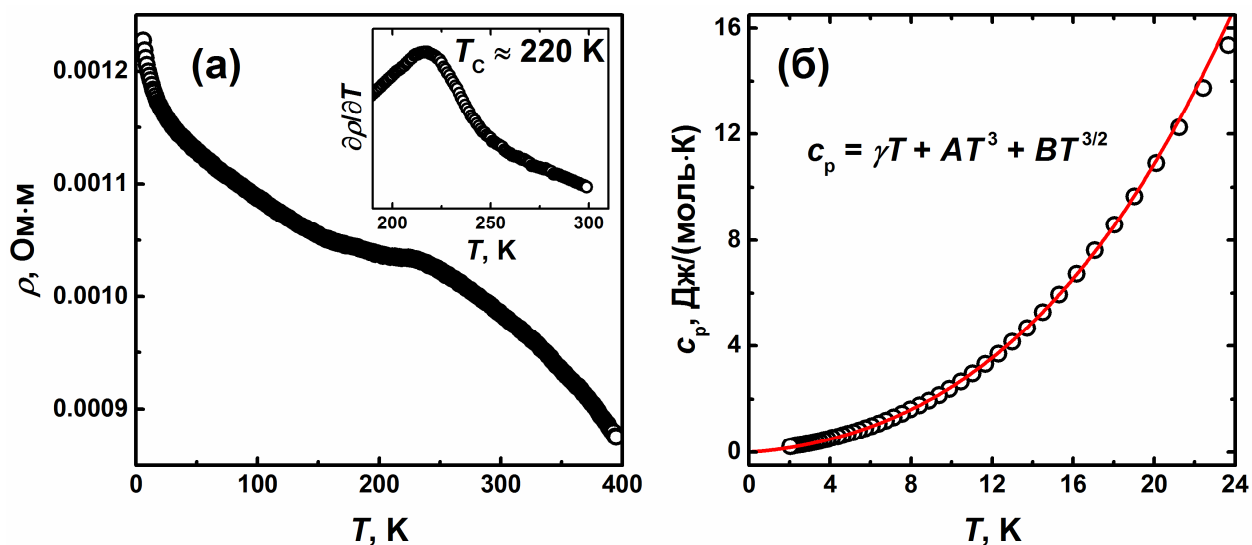


Рисунок 32. (а) Температурная зависимость удельного сопротивления Образца 1. На вставке представлена первая производная сопротивления вблизи температуры Кюри. (б) Теплоёмкость Образца 1 при низких температурах, экспериментальные данные показаны открытыми кругами, аппроксимация с помощью приведённого уравнения – красной сплошной линией.

Поскольку основное состояние $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ является металлическим и ферро- или ферромагнитно упорядоченным, то основными вкладками в величину теплоёмкости должны быть фононный, электронный и магнитный. В соответствии с этим экспериментальные данные аппроксимировали с помощью уравнения $c_p = \gamma T + AT^3 + BT^{3/2}$, где γT – это электронный вклад, AT^3 – фононный, и $BT^{3/2}$ – вклад, характерный для ферромагнетиков. При аппроксимации данных использовали значение $\gamma_{\text{расч}} = 9.2$ мДж/(моль·К²), рассчитанное для магнитной конфигурации Fe_3GeTe_2 (см. ниже), для того чтобы снизить корреляции между рассчитываемыми параметрами. Полученные значения $\gamma_{\text{расч}} = 9.2$ мДж/(моль·К²), $A = 0.773(7)$ мДж/(моль·К⁴) и $B = 50.4(4)$ мДж/(моль·К^{5/2}) показывают, что действительно, электронный и магнитный слагаемые являются доминирующими и вносят основной вклад в величину теплоёмкости при низких температурах, что дополнительно подтверждает выбор основного состояния соединения. Далее в работе были исследованы термоэлектрические и магнетокалорические свойства Fe_3 .

δGeTe_2 , для того чтобы определить, как влияет магнитный фазовый переход на функциональные свойства соединения.

4.2.4. Функциональные свойства

Коэффициент Зеебека Образца 1 принимает отрицательные значения в исследованном диапазоне температур (рисунок 33), следовательно, для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ электроны являются основными носителями заряда. При этом невысокие абсолютные значения коэффициента Зеебека, характерные для обычных металлов, согласуются с металлическим типом проводимости, обнаруженным по температурной зависимости удельного сопротивления Образца 1. Фазовый переход, сопровождаемый магнитным упорядочением, оказывает влияние на термоэлектрические свойства соединения. Действительно, при уменьшении температуры коэффициент Зеебека проходит через минимум, расположенный вблизи температуры Кюри, и в данной точке реализуется максимальное абсолютное значение S . Следует отметить, что и другие параметры, характеризующие термоэлектрическую добротность, принимают максимальные значения при температуре Кюри. Так, фактор мощности $P.F. = S^2/\rho$ и безразмерная величина $ZT = S^2T/(\rho \cdot \kappa)$ принимают максимальные значения $0.11 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ и 3.3×10^{-5} , соответственно, при $T = T_C$ (S – коэффициент Зеебека, ρ – удельное сопротивление, T – абсолютная температура, κ – удельная теплопроводность). Таким образом, полученные результаты позволяют установить влияние фазового перехода на термоэлектрические свойства $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, поскольку все величины, характеризующие термоэлектрическую добротность соединения проходят через экстремум при $T = T_C$. Однако вследствие низких абсолютных значений коэффициента Зеебека, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ нельзя рассматривать в качестве перспективного термоэлектрического материала.

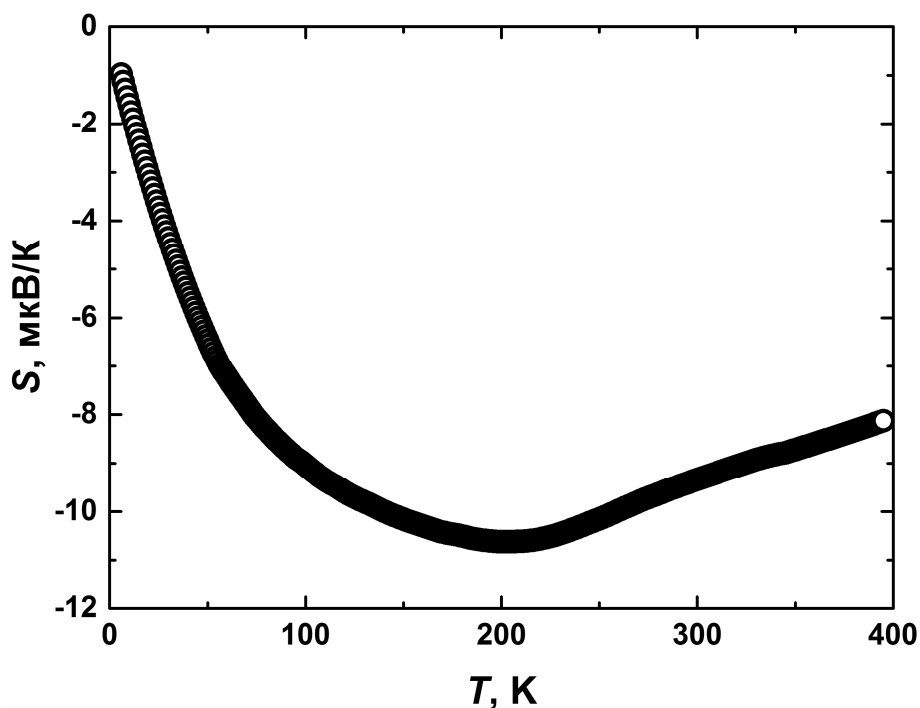


Рисунок 33. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для Образца 1.

Поскольку для $\text{Fe}_{3.8}\text{GeTe}_2$ наблюдается фазовый переход с изменением магнитного состояния системы, в работе исследовали, каким магнетокалорическим эффектом сопровождается данный переход при температуре Кюри. Для этого измеряли кривые намагниченности Образца 1 в магнитных полях 0-5 Тл при различных температурах. При 220 К и 240 К, ниже и выше температуры Кюри, кривые намагниченности, полученные при увеличении магнитного поля от 0 до 5 Тл, а также при уменьшении от 5 до 0 Тл, полностью совпадают между собой, что говорит о незначительном влиянии гистерезиса на термодинамические характеристики фазового перехода, поэтому в дальнейших расчётах использовали только данные, полученные при увеличении магнитного поля. Как известно [56], изменение магнитной энтропии можно рассчитать с помощью уравнения:

$$\Delta S_M = 1 / \Delta T \left(\int_0^H M(T + \Delta T) dH - \int_0^H M(T) dH \right),$$

где ΔT – это инкремент температуры, при которой проводили измерение кривой намагниченности $M(H)$. Для расчётов использовали кривые намагниченности, измеренные в диапазоне температур 180-300 К с шагом

10 К (рисунок 34а). Полученные отрицательные величины изменения магнитной энтропии системы ΔS_M представлены на рисунке 34б. Как и следовало ожидать, при температуре Кюри наблюдается максимум величины абсолютного изменения энтропии, который составляет $-\Delta S_M = 1.1$ Дж/(кг·К).

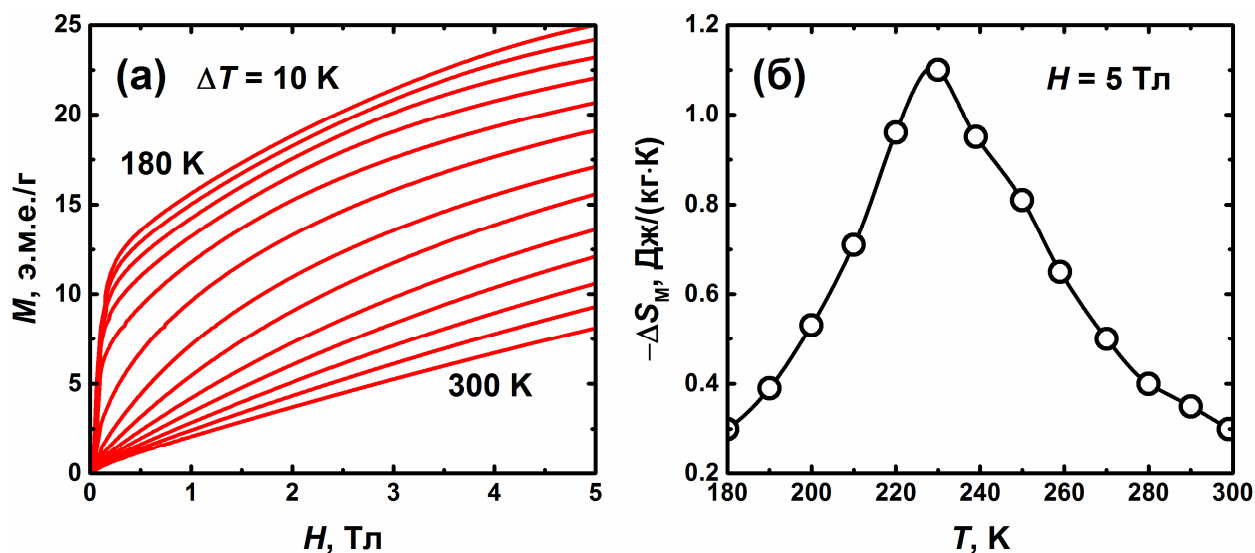


Рисунок 34. (а) Кривые намагниченности Образца 1, полученные в изотермических условиях при температурах 180-300 К с шагом 10 К. (б) Зависимость магнитной составляющей энтропии от температуры в магнитном поле $H = 5$ Тл, рассчитанная с использованием кривых намагниченности.

Полученное значение $-\Delta S_M$ показывает, что магнетокалорический эффект для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ не так выражен, как в случае материалов, обладающих рекордными характеристиками. Для таких материалов величина изменения магнитной энтропии в поле $H = 5$ Тл может превышать 7 Дж/(кг·К), как, например, в соединениях AlFe_2B_2 [$-\Delta S_M = 7.7$ Дж/(кг·К)] [57], DyCo_2 [$-\Delta S_M = 11.4$ Дж/(кг·К)] [58], $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ [$-\Delta S_M = 20$ Дж/(кг·К) при $T = 275$ К] [56], и $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ [$-\Delta S_M = 18$ Дж/(кг·К) при $T = 300$ К] [59]. Высокие значения $-\Delta S_M$, как правило, реализуются, если фазовый переход сопровождается не только изменением магнитного состояния системы, но и значительными структурными изменениями, и в дальнейшей работе слоистый теллурид $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ исследовали методом порошковой нейтронографии при различных температурах, для того чтобы определить магнитную и кристаллическую структуры соединения ниже и выше температуры Кюри.

4.2.5. Порошковая нейтронография

Согласно результатам измерений магнитной восприимчивости, $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$ является ферро- или ферримагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 225$ К, однако нейтронограмма Образца 1, полученная при температуре $T = 1.5$ К (рисунок 35), не содержит дополнительных магнитных рефлексов по сравнению с нейтронограммой при комнатной температуре. Данный результат означает, что кристаллическая и магнитная структуры соединения являются соразмерными, и $k = (0; 0; 0)$. Действительно, согласно уточнению магнитной структуры при $T = 1.5$ К, для $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$ реализуется ферромагнитная конфигурация, в которой магнитные моменты на атомах Fe1 и Fe2 направлены вдоль оси c гексагональной элементарной ячейки (вставка на рисунке 35). При $T = 1.5$ К величины магнитных моментов составляют $M(\text{Fe1}) = 1.95(5) \mu_B$ и $M(\text{Fe2}) = 1.56(4) \mu_B$ в кристаллографических позициях Fe1 и Fe2, соответственно. Вследствие наложения магнитных и ядерных рефлексов, которое возникает в результате соразмерности магнитной и кристаллической структур, уточнение нейтронограмм образца характеризуется наличием сильных корреляций между рассчитываемыми параметрами. Для того чтобы уменьшить число таких корреляций, при обработке данных использовали фиксированное соотношение магнитных моментов в позициях Fe1 и Fe2, равное соотношению $M(\text{Fe1})/M(\text{Fe2})$, полученному при $T = 1.5$ К, и затем исследовали, как изменяется магнитная структура соединения в зависимости от температуры.

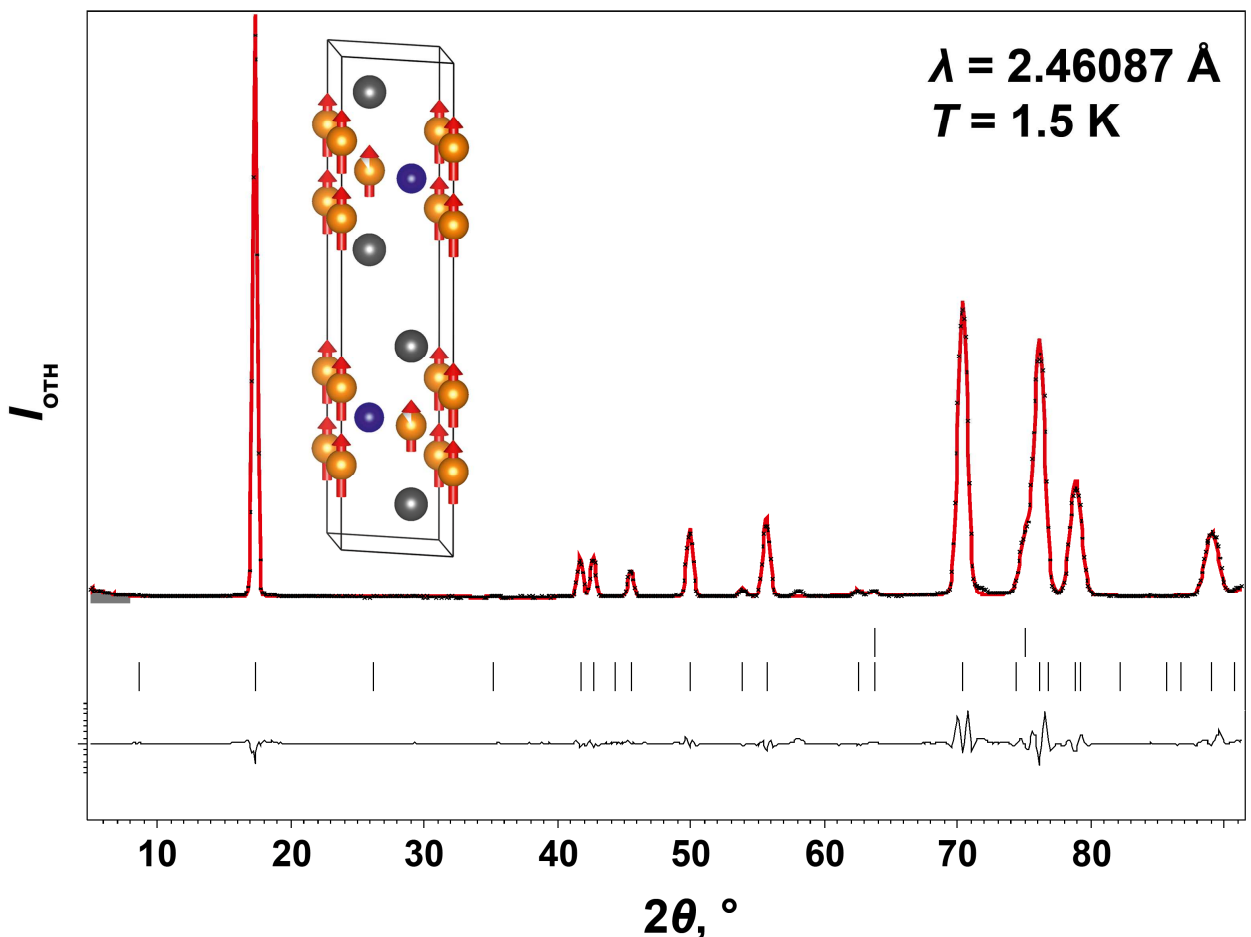


Рисунок 35. Экспериментальная (чёрные точки) и расчётная (красная линия) нейтронограммы Образца 1. Позиции рефлексов отмечены штрихами, разностная кривая показана чёрной сплошной линией в нижней части рисунка. Верхний ряд рефлексов соответствует примесной фазе – алюминию, из которого изготовлен контейнер для образца. На вставке представлена магнитная структура Образца 1.

На рисунке 36 представлена температурная зависимость магнитных моментов в позициях Fe1 и Fe2 ферромагнитной конфигурации, полученная в результате уточнения магнитной структуры Образца 1 при различных температурах. Как видно из рисунка, величина магнитного момента как для позиции Fe1, так и для позиции Fe2, закономерно убывает с увеличением температуры при $T < T_C$, и затем магнитная структура полностью нивелируется при $T \geq T_C$. Значение температуры Кюри $T_C \approx 230$ К, полученное из зависимости $M(T)$, согласуется с данными магнитной восприимчивости. Также, уточнение нейтронограмм показывает, что объём элементарной ячейки монотонно увеличивается с увеличением температуры, и зависимость $V(T)$ характеризуется наличием линейного участка при $50 \leq T$

≤ 300 К (вставка на рисунке 36). Отсутствие изломов и наличие линейного участка на зависимости $V(T)$ подтверждают, что фазовый переход в ферромагнитно упорядоченное состояние не сопровождается изменением кристаллической структуры.

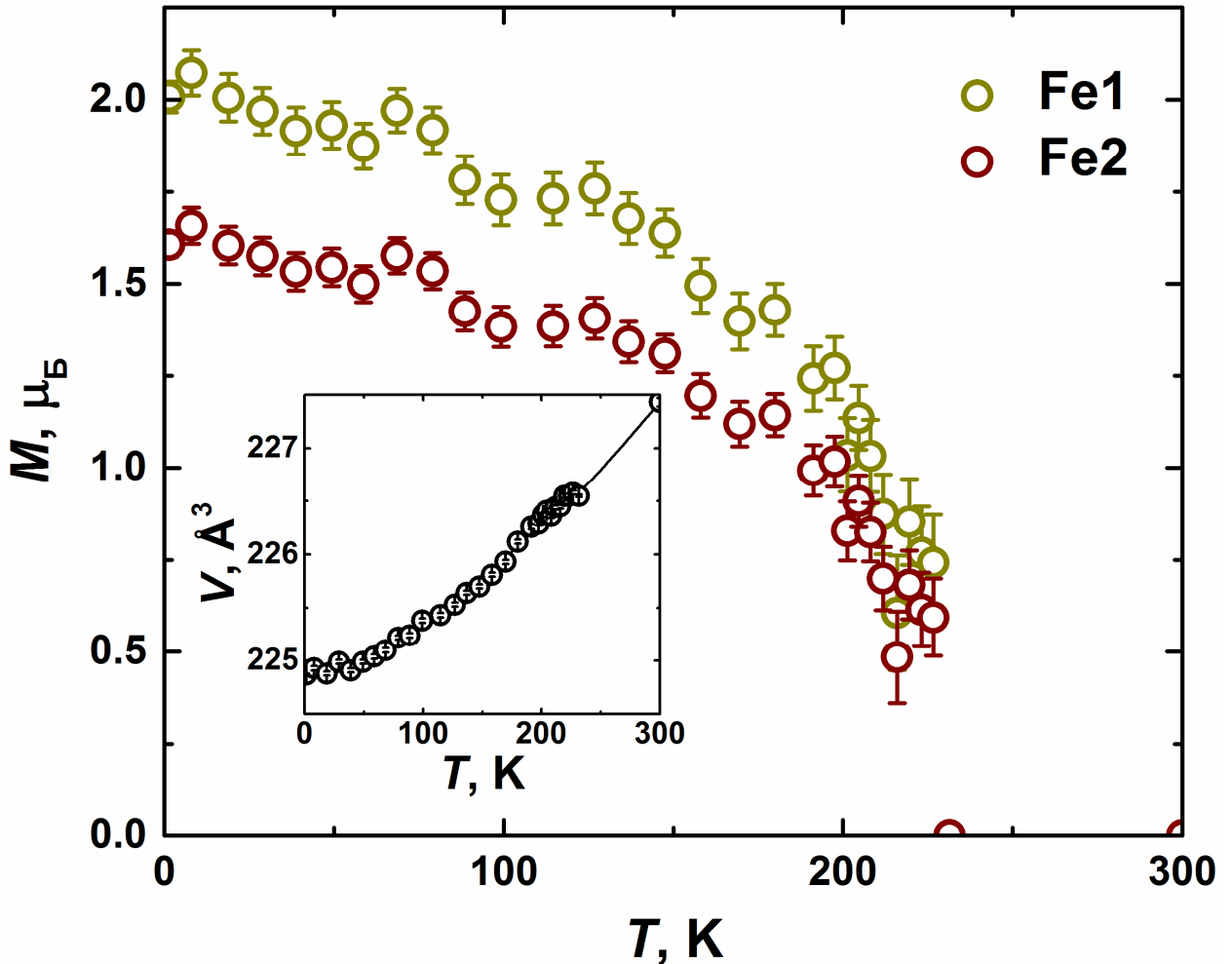


Рисунок 36. Температурная зависимость магнитных моментов в кристаллографических позициях Fe1 и Fe2 ферромагнитной конфигурации. На вставке представлена температурная зависимость объёма элементарной ячейки.

Согласно результатам нейтронографии, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 225$ К, магнитная структура которого соразмерна с кристаллической структурой. С помощью метода мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe можно получить дополнительную информацию о локальной магнитной структуре $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, а также о состоянии атомов железа в магнитно упорядоченном состоянии.

$\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$ исследовали методом мёссбауэровской спектроскопии при низких температурах.

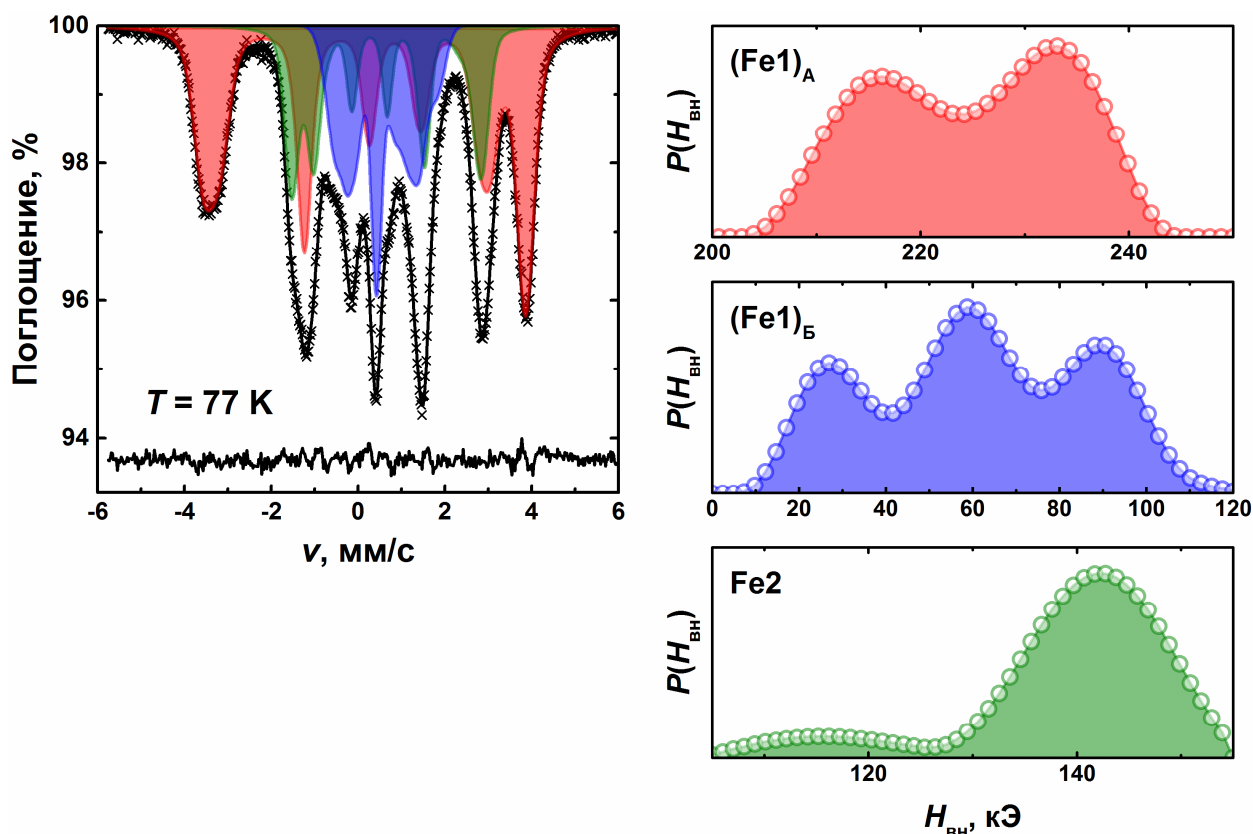


Рисунок 37. ^{57}Fe Мёссбауэровский спектр Образца 1 при $T = 77 \text{ K}$. Экспериментальные данные представлены чёрными точками, сплошными линиями показана аппроксимация данных, как обсуждается в тексте. В правой части рисунка представлены распределения внутренних магнитных полей.

На рисунке 37 представлен мёссбауэровский спектр Образца 1 при температуре $T = 77 \text{ K}$. Сравнение спектров Образца 1 при $T = 77 \text{ K}$ и 300 K показывает, что спектр образца, полученный ниже температуры Кюри, имеет значительно большую ширину по сравнению со спектром в парамагнитной области, что говорит о наличии зеемановского расщепления спектра вследствие появления локальных магнитных полей на атомах железа ниже температуры Кюри. Мёссбауэровский спектр при $T = 77 \text{ K}$ характеризуется сложной формой и не может быть тривиально представлен суперпозицией нескольких зеемановских секстетов. Поэтому, в соответствии с дискретной моделью, которая была использована для описания мёссбауэровского спектра при комнатной температуре (см. выше), спектр при $T = 77 \text{ K}$ был

аппроксимирован с помощью трёх компонент, для каждой из которых построили распределение локальных магнитных полей $H_{\text{вн}}$. Полученные распределения $P(H_{\text{вн}})$ представлены в правой части рисунка 37, и параметры каждого из распределений перечислены в Таблице 14.

Таблица 14. Параметры ^{57}Fe мёссбауэровского спектра Образца 1 при $T = 77 \text{ K}$.

Позиция	Характер распределения	$\langle H_{\text{вн}} \rangle$, кЭ	$I_{\text{эксп}}$, %	$I_{\text{расч}}$, %
(Fe1) _А	бимодальный	226(2)	47.8(2)	52
(Fe1) _Б	триpletный	56(2)	25.1(2)	17
Fe2	синглетный	141(1)	27.1(2)	31

Согласно полученным результатам, распределение, отмеченное красным цветом на рисунке 37, характеризуется наибольшим средним значением локального магнитного поля $\langle H_{\text{вн}} \rangle = 226(2)$ кЭ и наибольшим относительным вкладом $I_{\text{эксп}} = 47.8(2)$ %, поэтому данное распределение соответствует компоненте (Fe1)_А спектра при комнатной температуре. Как видно из данных Таблицы 14, оставшиеся два распределения характеризуются близкими относительными вкладами $I_{\text{эксп}}$, но разными значениями $\langle H_{\text{вн}} \rangle$, что затрудняет дальнейшую интерпретацию данных. Для того чтобы определить, каким компонентам соответствуют оставшиеся два распределения, рассмотрим средние значения локальных магнитных полей для этих распределений. Используя эффективный коэффициент пропорциональности $A = 100 \div 115$ кЭ/ $\mu_{\text{Б}}$ (константа сверхтонкого взаимодействия для ядер ^{57}Fe), можно приблизительно оценить, какой магнитный момент вызывает локальное магнитное поле данного значения. Для $\langle H_{\text{вн}} \rangle = 226(2)$ кЭ магнитный момент составляет $2.1 \mu_{\text{Б}}$, в то время как для $\langle H_{\text{вн}} \rangle = 141(1)$ кЭ значение магнитного момента равно $1.3 \mu_{\text{Б}}$. Полученные значения согласуются с данными нейтронографии, согласно которым при $T = 1.5 \text{ K}$ $M(\text{Fe1}) = 1.95(5) \mu_{\text{Б}}$ и $M(\text{Fe2}) = 1.56(4) \mu_{\text{Б}}$ в кристаллографических позициях Fe1 и Fe2, соответственно. Поэтому можно сделать вывод, что

распределение, представленное зелёным цветом на рисунке 37 и характеризующееся средним значением $\langle H_{\text{вн}} \rangle = 141(1)$ кЭ, соответствует компоненте Fe2 мёссбауэровского спектра при комнатной температуре. Оставшееся распределение, отмеченное синим цветом на рисунке 37, соответствует, таким образом, компоненте (Fe1)_Б. Примечательно, что для компоненты (Fe1)_Б, когда атом Fe1 имеет одну вакансию в координационном окружении, локальное магнитное поле оказывается значительно ниже по средней величине $\langle H_{\text{вн}} \rangle = 56(2)$ кЭ по сравнению с "идеальным" окружением, для которого $\langle H_{\text{вн}} \rangle = 226(2)$ кЭ. Заметное уменьшение величины локального магнитного поля в данном случае может быть связано с отсутствием обменного взаимодействия Fe1-Fe2, которое реализуется только для конфигурации, не содержащей вакансий. Таким образом, мёссбауэровская спектроскопия позволяет получить дополнительную информацию о локальной магнитной структуре Fe_{3-δ}GeTe₂. В то время как результаты исследования методом порошковой нейтронографии позволяют установить усреднённую магнитную структуру соединения, метод мёссбауэровской спектроскопии оказывается чувствительным к конфигурации локального окружения атомов в кристаллической структуре, что позволяет установить детали магнитной структуры соединения.

4.2.6. Квантово-химические расчёты магнитной структуры

Параметры элементарной ячейки и координаты атомов, полученные в результате уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда (Таблицы 10 и 11), использовали для проведения квантово-химических расчётов электронной и магнитной структуры Fe₃GeTe₂, предполагая полностью заселённые позиции Fe1 и Fe2. Согласно результатам расчётов электронной структуры, Fe₃GeTe₂ является металлическим проводником, поскольку уровень Ферми пересекает пик плотности состояний. Итоговое высокое значение плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F) = 13.6$ сост./(эВ·моль) удовлетворяет критерию Стонера, что предполагает реорганизацию электронной подсистемы для двух направлений спинов

электронов и реализацию магнитно упорядоченного состояния системы. Действительно, расчёты магнитной структуры Fe_3GeTe_2 обнаруживают ферромагнитное решение, которое характеризуется значительно более низким значением $N(E_F) = 3.9 \text{ сост./}(\text{эВ}\cdot\text{моль})$ и локальными магнитными моментами $M = 2.5 \mu_B$ и $1.5 \mu_B$ в позициях Fe1 и Fe2, соответственно. Полученное значение плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ соответствует расчётному коэффициенту Зоммерфельда $\gamma_{\text{расч}} = 9.2 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)$, значение которого было использовано для аппроксимации данных теплоёмкости образца при низких температурах (см. выше).

Общий вид плотности состояний Fe_3GeTe_2 представлен на рисунке 38. Все атомы вносят значительный вклад в формирование зонной структуры соединения, которая характеризуется наличием острых пиков для α и β направлений спинов электронов. Острые пики плотности состояний свидетельствуют о сильном взаимодействии $3d$ орбиталей атомов Fe1 и Fe2, поскольку вклад этих орбиталей является доминирующим вблизи уровня Ферми в диапазоне энергий $-2 < E - E_F < 1.5 \text{ эВ}$. Зонная структура ниже -3 эВ в основном представлена связывающими состояниями, для которых наблюдается уменьшение разницы между графиками плотности состояний для α и β направлений спинов электронов с уменьшением относительной энергии. Для энергий выше -3 эВ , плотность состояний представлена острыми пиками, образованными преимущественно вкладом $3d$ орбиталей атомов Fe1 и Fe2. Зонная структура в данном диапазоне энергий представлена несвязывающими и разрыхляющими состояниями. Плотность состояний на уровне Ферми представлена вкладами валентных орбиталей атомов Fe1, Fe2 и Te1. Примечательно, что уровень Ферми находится на границе пиковой структуры для β направления спинов электронов и пересекает широкий пик плотности состояний для α направления, в результате чего реализуется металлическое ферромагнитно упорядоченное основное состояние системы. Исходя из металлического поведения Fe_3GeTe_2 , относительно низких расчётных значений магнитных моментов и

выполнения критерия Стонера, можно сделать вывод о том, что Fe_3GeTe_2 является зонным ферромагнетиком.

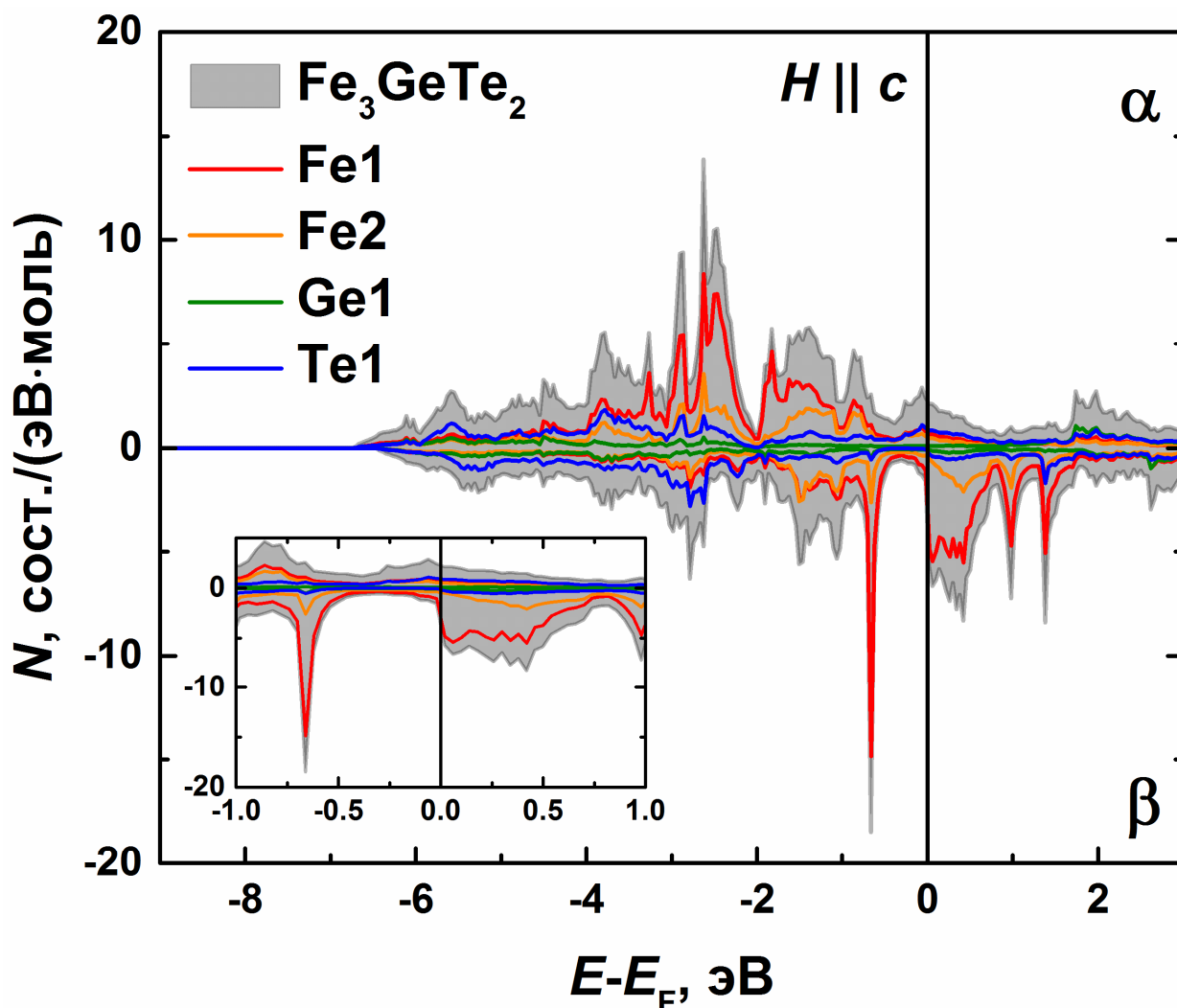


Рисунок 38. Общий вид плотности состояний Fe_3GeTe_2 , полученный в результате расчётов магнитной структуры для случая, когда $H \parallel c$. На вставке показана плотность состояний вблизи уровня Ферми.

Как показывают результаты релятивистских расчётов магнитной структуры Fe_3GeTe_2 , рассматриваемая система характеризуется разными значениями полной энергии, если магнитные моменты на атомах Fe1 и Fe2 направлены параллельно оси c , либо в плоскости ab гексагональной ячейки. Используя расчёты с учётом спин-орбитального взаимодействия и поляризации $3d$ орбиталей, в работе установили, что ферромагнитная конфигурация, в которой спины направлены вдоль оси c , оказывается на 4.2 мэВ/моль энергетически выгоднее, чем конфигурация со спинами

направленными в плоскости ab . Полученная разница энергий представляет собой энергию магнетокристаллической анизотропии Fe_3GeTe_2 . Следует отметить, что Fe_3GeTe_2 характеризуется очень высоким значением энергии магнетокристаллической анизотропии $E_{\text{МА}} = 4.2 \text{ мЭВ/моль} = 6.0 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3$, сравнимым со значением $E_{\text{МА}}$ для ферромагнетика SmCo_5 ($E_{\text{МА}} = 30 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3$), который является материалом с наиболее выраженной анизотропией магнитных свойств. Наличие сильной магнетокристаллической анизотропии хорошо согласуется с экспериментальными данными, поскольку Fe_3GeTe_2 характеризуется сильной анизотропией магнетизации и магнитной восприимчивости, как показывают результаты измерений, выполненных на кристаллах образца [41].

Для того чтобы определить причину, почему Fe_3GeTe_2 характеризуется сильной магнетокристаллической анизотропией, рассмотрим более подробно полученные значения магнитных моментов (Таблица 15). Как видно из значений орбитальных моментов l , спин-орбитальное взаимодействие проявляется сильнее в случае позиции Fe1, поскольку величина l для позиции Fe1 больше, чем для позиции Fe2. С точки зрения кристаллической структуры, кристаллографическая позиция Fe1 действительно характеризуется более асимметричным окружением по сравнению с Fe2, поскольку данная позиция смещена из центра структурного слоя. Однако между особенностями окружения атомов в кристаллической структуре и магнетокристаллической анизотропией может и не быть простой взаимосвязи, в силу зонного характера магнетизма и с учётом сильной делокализации $3d$ электронов в рассматриваемой системе.

Таблица 15. Рассчитанные значения магнитных моментов (μ_B) для $[001]$ и $[100]$ направлений магнетизации. В таблице приняты обозначения: s – спиновый момент, l – орбитальный момент, CO – расчёт с учётом спин-орбитального взаимодействия, $CO + ОП$ – расчёт с учётом спин-орбитального взаимодействия и поляризации орбиталей, $ФМ$ – расчёт

ферромагнитной конфигурации без учёта спин-орбитального взаимодействия и поляризации орбиталей.

[001]	ФМ	СО		СО + ОП	
	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>s</i>	<i>l</i>
Fe1	2.47	2.46	0.10	2.46	0.16
Fe2	1.51	1.51	0.03	1.51	0.06
Ge1	-0.22	-0.22	0.01	-0.22	0.01
Te1	-0.01	-0.01	-0.04	-0.01	-0.04
[100]	СО		СО + ОП		
	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	
Fe1	2.46	0.10	2.46	0.20	
Fe2	1.52	0.06	1.52	0.11	
Ge1	-0.22	0.01	-0.22	0.01	
Te1	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	

4.3. Слоистые теллуриды в системе Fe-As-Te

Одной из задач настоящей работы является поиск новых слоистых теллуридов на основе железа, поскольку в литературе известен только один представитель, Fe_3GeTe_2 [35]. В работе были выполнены систематические исследования тройных систем, которые потенциально могут содержать новые соединения, изоструктурные известным слоистым теллуридам. Среди таких систем рассматривали Fe-Al-Te, Fe-Ga-Te, Fe-In-Te, Fe-Si-Te, Fe-Sn-Te, а также Fe-P-Te, Fe-As-Te, Fe-Sb-Te и Fe-Se-Te, и только в одной из них, а именно в системе Fe-As-Te, были обнаружены новые соединения, родственные слоистым теллуридам. С помощью стандартного ампульного метода синтеза были получены поликристаллические образцы нового слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$, изоструктурного $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$. Также с использованием химической транспортной реакции были получены кристаллы другого теллурида $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$, кристаллическая структура которого является производной от структуры $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$, таким образом,

что $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ является первым примером усложнения слоистой структуры теллуридов $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$. Рассмотрим полученные результаты более подробно.

4.3.1. Слоистый теллурид $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$

4.3.1.1. Синтез и область гомогенности

В результате исследования фазовых отношений и построения триангуляции для системы Fe-As-Te было установлено, что в рассматриваемой системе образуется новое тройное соединение, состав которого изначально определили как " Fe_3AsTe_2 ". Порошкограмма нового соединения качественно соответствует рентгенограммам известных слоистых теллуридов, в частности рентгенограмме $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, что говорит о том, что возможно, данные соединения являются изоструктурными. Согласно результатам РФА, стехиометрический образец Fe_3AsTe_2 содержит примеси бинарных фаз, поэтому в дальнейшей работе уточняли область гомогенности соединения. Для этого исследовали фазовый и элементный состав образцов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ для различных δ и y .

Результаты РФА показывают, что образцы $0 \leq \delta \leq 0.5$ и $y = 0$ всегда содержат примесь FeAs (тип MnP), содержание которой в различных образцах зависит от δ . При увеличении δ от 0 до 0.25 количество FeAs постепенно уменьшается, и затем остаётся постоянным на уровне 3-4 масс. % для образцов $0.25 \leq \delta \leq 0.5$. В то же время параметры элементарной ячейки, полученные в результате индицирования порошкограмм образцов в примитивной гексагональной ячейке, не зависят от δ при $0 \leq \delta \leq 0.25$ и $0.45 \leq \delta \leq 0.5$, и имеют выраженную зависимость от δ в диапазоне $0.25 < \delta < 0.45$. На рисунке 39а представлена зависимость объёма элементарной ячейки от δ , и из рисунка видно, что объём ячейки уменьшается при увеличении δ именно в диапазоне $0.25 < \delta < 0.45$, что указывает на возможную область гомогенности соединения. Дальнейшее увеличение δ приводит к тому, что образцы $\delta \geq 0.45$, помимо FeAs, содержат также примесь FeTe_2 (тип FeS_2).

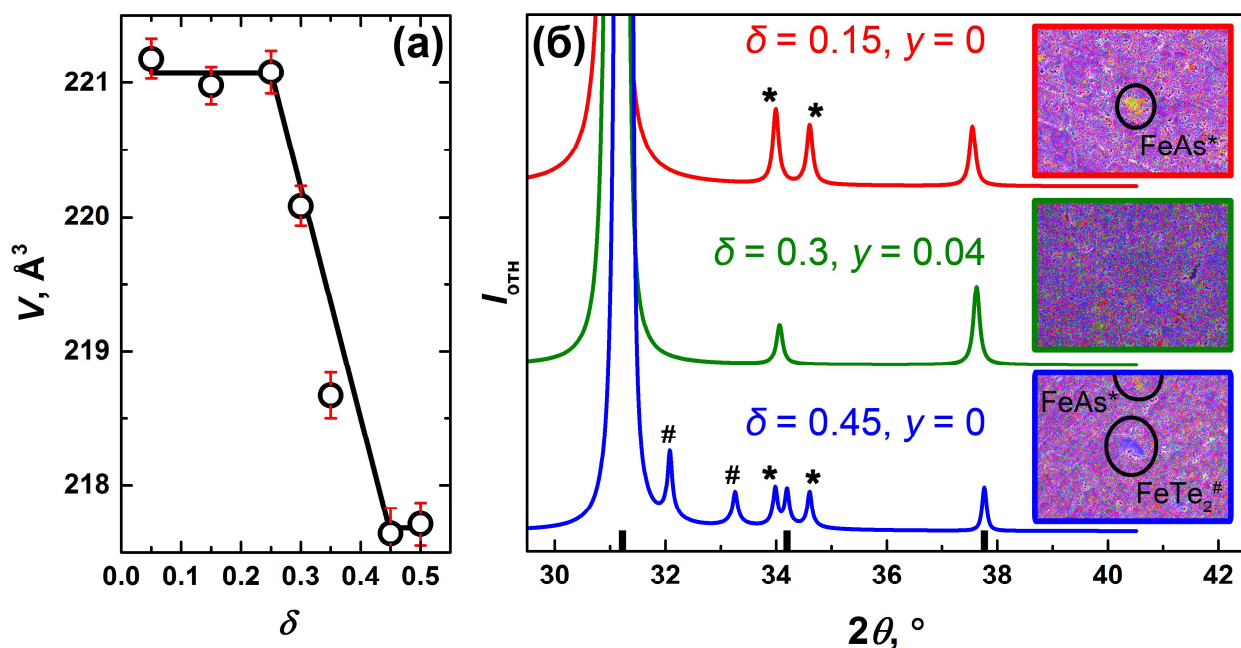


Рисунок 39. (а) Зависимость объёма элементарной ячейки $\text{Fe}_{3-\delta}\text{AsTe}_2$ от δ . (б) Порошкограммы образцов и результаты картирования элементов для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$. Положения рефлексов основной фазы отмечены штрихами в нижней части рисунка. На картах элементов железо представлено красным цветом, мышьяк – зелёным, и теллур – синим.

Рассматривая фазовый состав образцов и содержание примесей, можно отметить, что образцы $0.25 < \delta < 0.45$ содержат наименьшее и постоянное количество примеси FeAs. Для значений $0.25 < \delta < 0.45$ были получены однофазные образцы путём уменьшения содержания мышьяка в номинальном составе от $y = 0$ до $y = 0.04$. Результаты РФА показывают, что все образцы, для которых $0.25 < \delta < 0.45$ и $y = 0.04$, являются однофазными, однако в работе не исследовали нестехиометрию соединения по мышьяку более подробно. Результаты РФА хорошо согласуются с данными ЛРСА (рисунок 39б), согласно которым образец $\delta = 0.15, y = 0$ содержит примесь FeAs; образец $\delta = 0.45, y = 0$ содержит примеси FeAs и FeTe_2 , в то время как образец $\delta = 0.3, y = 0.04$ является однофазным и характеризуется равномерным распределением элементов по площади образца.

Суммируя изложенное выше, можно отметить, что методами РФА и ЛРСА установлена область гомогенности нового соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$, которая составляет $0.25 < \delta < 0.45$ и $y = 0.04$. Как и в случае слоистого

теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, химические и физические свойства $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ практически не изменяются в пределах области гомогенности, поэтому представительным оказывается рассмотрение свойств одного образца, а именно Образца 2 для $\delta = 0.3$ и $y = 0.04$.

4.3.1.2. Кристаллическая структура

Кристаллическую структуру Образца 2 уточнили методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Порошкограмма Образца 2 показана на рисунке 40, детали уточнения структуры представлены в Таблице 16, полученные параметры атомных позиций и основные межатомные расстояния перечислены в Таблицах 17 и 18, соответственно.

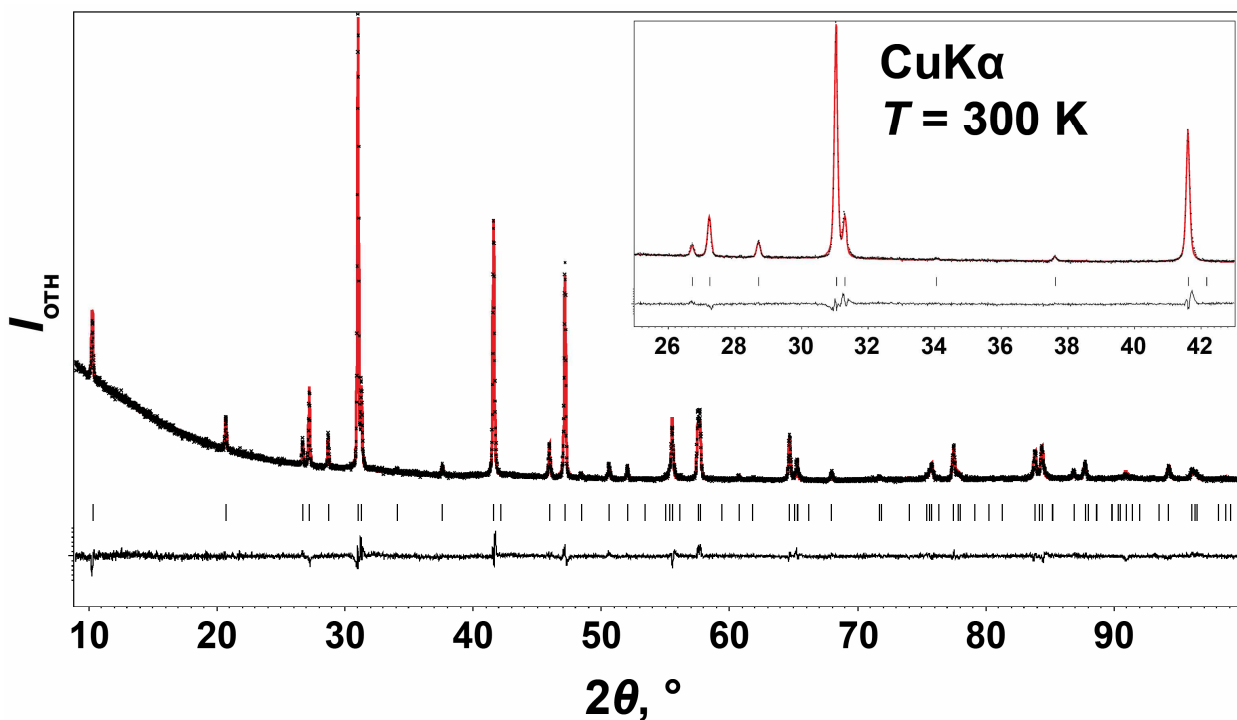


Рисунок 40. Экспериментальная порошкограмма (чёрные точки) и расчётная рентгенограмма (красная линия) Образца 2. Позиции рефлексов отмечены штрихами, и разностная кривая показана чёрной сплошной линией в нижней части рисунка.

Таблица 16. Детали уточнения кристаллической структуры Образца 2 методом Ритвельда.

Параметр	Значение
----------	----------

температура, К	300
состав из структурных данных	Fe _{2.72(2)} As _{0.96} Te ₂
состав по данным ЛРСА	Fe _{2.63(5)} As _{0.95(3)} Te _{2.00(4)}
сингония	гексагональная
пространственная группа	<i>P6₃/mmc</i> (№ 194)
<i>a</i> , Å	3.85091(9)
<i>c</i> , Å	17.1367(4)
<i>V</i> , Å ³	220.083(9)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, г·см ⁻³	7.23
μ , мм ⁻¹	181.53
диапазон 2θ , °	9-100
R_p , ×10 ⁻²	4.24
R_{wp} , ×10 ⁻²	6.05
GOF	1.44

Таблица 17. Параметры атомных позиций кристаллической структуры Образца 2.

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселённость	U_{iso} , Å ²
Fe1	4 <i>e</i>	0	0	0.6700(2)	1	0.0170(9)
Fe2	2 <i>c</i>	2/3	1/3	3/4	0.647(7)	0.0170(9)
Fe3	2 <i>a</i>	0	0	1/2	0.073(8)	0.0170(9)
As1	2 <i>d</i>	1/3	2/3	3/4	0.96	0.017(1)
Te1	4 <i>f</i>	2/3	1/3	0.5892(1)	1	0.0103(6)

Таблица 18. Основные межатомные расстояния в кристаллической структуре Образца 2.

Связь		Расстояние, Å
As1	-Fe1 (×6)	2.612(2)
	-Fe2 (×3)	2.2233(1)
Fe1	-Fe1 (×1)	2.740(6)

	-Fe2 (×3)	2.612(2)
	-As1 (×3)	2.612(2)
	-Te1 (×3)	2.620(2)
Fe2	-As1 (×3)	2.2233(1)
	-Te1 (×2)	2.757(2)
	-Fe1 (×6)	2.612(2)
Fe3	-Te1 (×6)	2.698(1)

Также как и в случае $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, порошкограмма Образца 2 может быть проиндексирована с использованием примитивной гексагональной ячейки с параметрами $a = 3.85091(9) \text{ \AA}$ и $c = 17.1367(4) \text{ \AA}$ (Таблица 16). При этом снимки электронной дифракции, полученные вдоль основных кристаллографических направлений (рисунок 41), хорошо согласуются с пространственной группой $P6_3/mmc$ (№ 194), в которой кристаллизуются слоистые теллуриды $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$. Полученные данные показывают, что для уточнения кристаллической структуры $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ целесообразно использовать структурные данные $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ в качестве исходной модели. Согласно результатам уточнения структуры методом Ритвельда для Образца 2, позиция Fe1 является полностью заселённой, в то время как позиция Fe2 содержит вакансии, и частичная заселённость этой позиции составляет приблизительно 65 %. Данное решение характеризуется R -факторами $R_p = 0.043$ и $R_{wp} = 0.0610$, однако добавление дополнительной межслоевой позиции Fe3 (0; 0; 0.5) с начальной заселённостью 10 % и последующее уточнение этой позиции позволяют улучшить решение до финальных значений R -факторов, которые составляют $R_p = 0.042$, $R_{wp} = 0.0605$, и $\text{GOF} = 1.44$ (Таблица 16). Следует отметить, что для того чтобы снизить корреляции между тепловыми параметрами и заселённостями позиций Fe2 и Fe3, при уточнении структуры использовали общий тепловой параметр для всех позиций атомов железа. Состав формульной единицы для Образца 2, рассчитанный исходя из структурных данных, $\text{Fe}_{2.72(2)}\text{As}_{0.96}\text{Te}_2$,

хорошо согласуется как с элементным составом, определённым методом ЛРСА, $\text{Fe}_{2.63(5)}\text{As}_{0.95(3)}\text{Te}_{2.00(4)}$, так и с номинальным составом $\delta = 0.3$, $y = 0.04$.

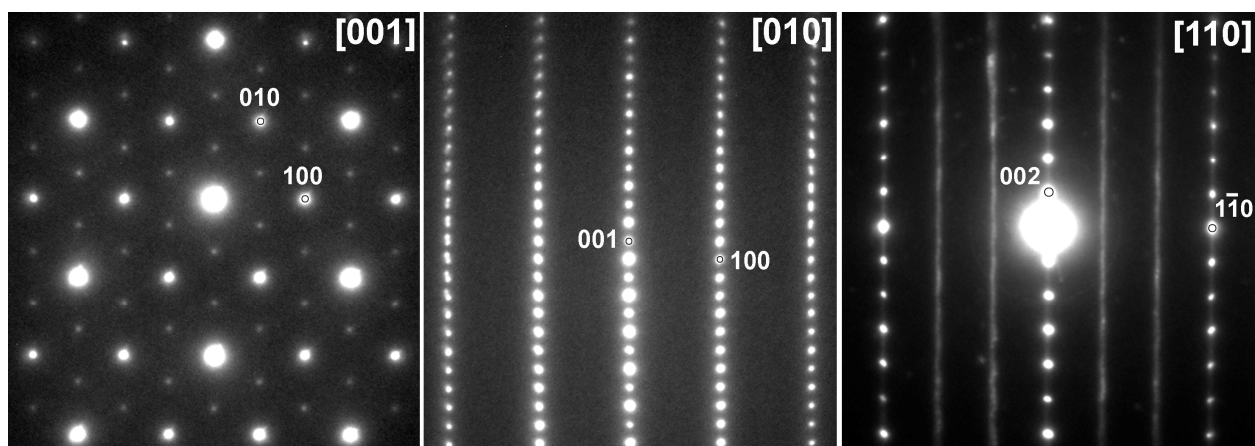


Рисунок 41. Снимки электронной дифракции, полученные для Образца 2 вдоль основных кристаллографических направлений.

Для того чтобы независимо проверить результаты уточнения кристаллической структуры, Образец 2 исследовали методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Согласно результатам уточнения, кристаллическая структура содержит три кристаллографические позиции Fe1, Fe2 и Fe3, которые, с учётом кратности позиций, заселены 2, 0.647(7) и 0.073(8) атомами железа на формульную единицу, соответственно. Данные позиции содержат следующие относительные количества атомов железа: $\nu(\text{Fe1}) = 73.5\%$, $\nu(\text{Fe2}) = 23.8\%$ и $\nu(\text{Fe3}) = 2.7\%$. Примечательно, что мёссбауэровский спектр Образца 2 может быть количественно интерпретирован с использованием этих данных. Действительно, как видно из рисунка 42, мёссбауэровский спектр Образца 2 при комнатной температуре имеет сложную асимметричную форму, однако полученный спектр может быть аппроксимирован суперпозицией трёх дублетов, параметры которых перечислены в Таблице 19.

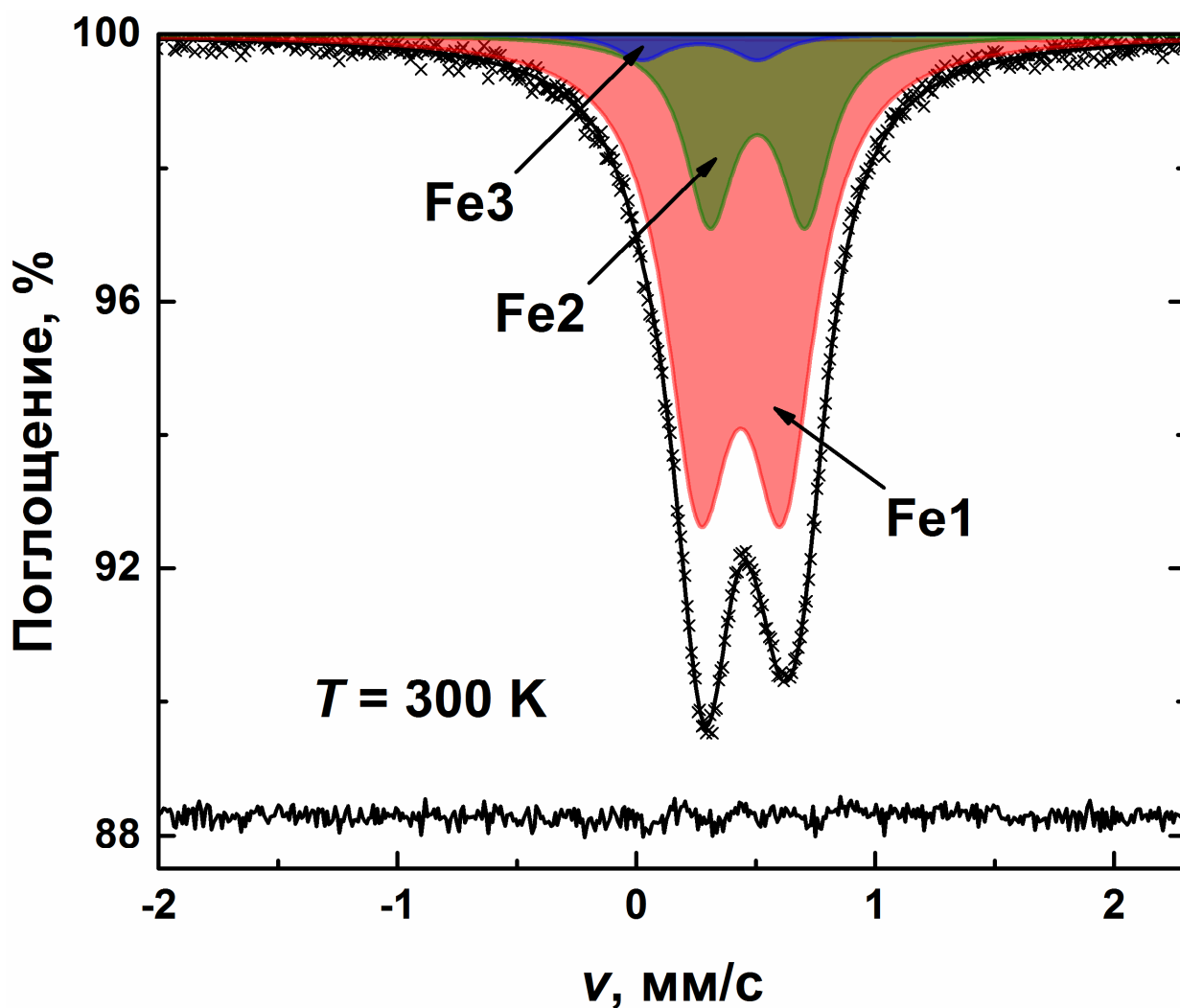


Рисунок 42. ^{57}Fe мёссбауэровский спектр Образца 2, полученный при комнатной температуре. Экспериментальные данные представлены чёрными точками, сплошными линиями показана аппроксимация данных (см. в тексте).

Таблица 19. Параметры ^{57}Fe мёссбауэровского спектра Образца 2 при $T = 300\text{ K}$.

Позиция	δ , мм/с	Δ , мм/с	W , мм/с	$I_{\text{эксп}}$, %	$I_{\text{расч}}$, %
Fe1	0.438(2)	0.350(2)	0.33(1)	73.0(2)	73.5
Fe2	0.508(7)	0.400(3)	0.25(1)	23.7(2)	23.8
Fe3	0.27(2)	0.49(2)	0.25(3)	3.3(1)	2.7

Согласно полученным результатам (Таблица 19), относительные интенсивности дублетов хорошо согласуются с относительным содержанием атомов железа в позициях Fe1, Fe2 и Fe3, рассчитанным с помощью структурных данных. Таким образом, исследования методом ^{57}Fe

Мёссбауэровской спектроскопии подтверждают результаты уточнения кристаллической структуры Образца 2, а именно, наличие трёх кристаллографических позиций для атомов железа, включая межслоевую позицию Fe3. Следует отметить, что в случае $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ не наблюдается влияния вакансий на выбор и параметры модели для описания мёссбауэровского спектра, что сложно объяснить на данном этапе интерпретации данных. С другой стороны наличие вакансий оказывает значительное влияние на локальную структуру соединения, что будет подробно рассмотрено далее.

4.3.1.3. Локальная структура

На рисунке 43 представлено ПЭМ изображение кристаллита Образца 2 для направления [110]. Полученное ПЭМ изображение характеризуется неравномерным распределением интенсивности вдоль поверхности кристаллита, что может свидетельствовать о наличии неоднородностей в локальной структуре образца. Данное предположение подтверждают результаты электронной дифракции, поскольку снимки, полученные с разных областей одного кристаллита, заметно отличаются друг от друга. Основные рефлексы на снимках электронной дифракции **a** и **b** могут быть проиндексированы с использованием параметров ячейки, определённых по данным порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре. Однако помимо основных рефлексов, снимки электронной дифракции также содержат дополнительные рефлексы в случае области **a** (отмечены стрелками на рисунке 43) и полосы диффузного рассеяния в случае области **b**. В то время как появление дополнительных рефлексов на снимке электронной дифракции может говорить об образовании сверхструктуры вследствие локального упорядочения вакансий и атомов железа, наличие полос диффузного рассеяния свидетельствует о статистическом распределении вакансий и атомов в данной области. Таким образом, результаты ПЭМ обнаруживают сложную природу локальной структуры $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$, которая заключается в том, что в пределах одного кристаллита области,

характеризующиеся сверхструктурным упорядочением вакансий и атомов, могут сосуществовать с областями, содержащими разупорядоченные вакансии. Поскольку появление дополнительных рефлексов можно обнаружить на снимках электронной дифракции вдоль направления $[110]$, образование сверхструктуры с бóльшей вероятностью происходит вследствие упорядочения вакансий и атомов железа внутри структурных слоёв (**AB** сверхструктура).

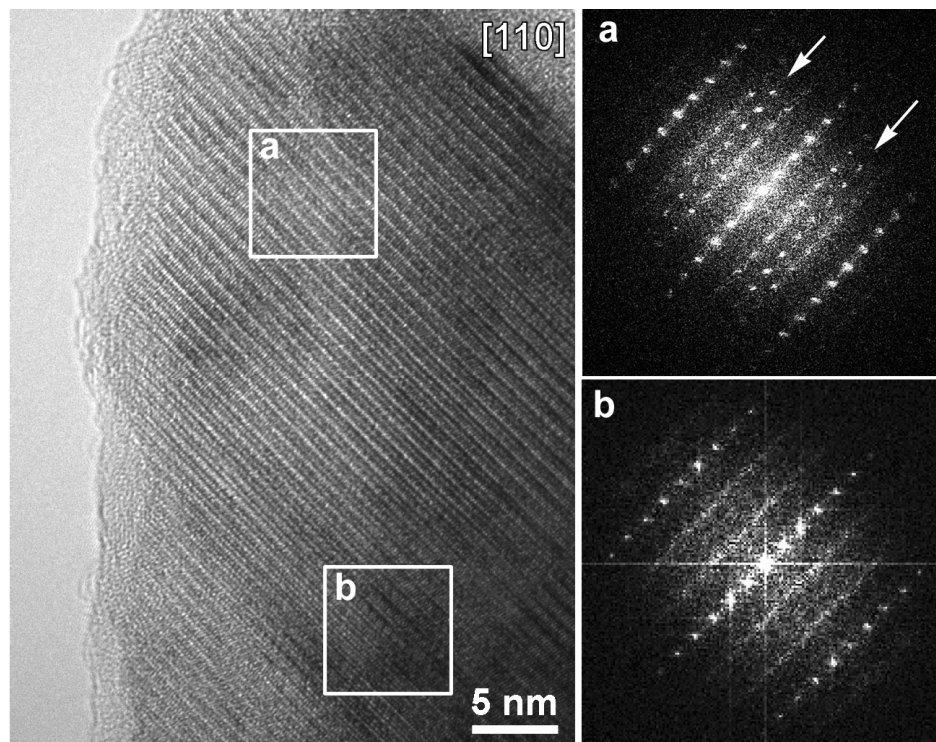


Рисунок 43. ПЭМ изображение кристаллита Образца 2 вдоль направления $[110]$ (слева) и снимки электронной дифракции, полученные с областей **a** и **b** (справа).

Сложную природу локальной структуры $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ исследовали методом рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения в диапазоне температур $10 \leq T \leq 963$ К. Выборочные рефлексы порошкограмм Образца 2 при $T = 300$ К и 963 К представлены на рисунке 44. Как видно из рисунка, рефлексы порошкограммы при комнатной температуре имеют ряд особенностей: помимо набора симметричных, но уширенных рефлексов, на порошкограмме в заметном количестве присутствуют рефлексы, обладающие левыми или правыми плечами, в результате чего данные рефлексы характеризуются

неправильной асимметричной формой. Анализ индексов hkl рефлексов неправильной формы обнаруживает определённые закономерности. Так, рефлексы с выраженным правым плечом имеют высокие значения индекса l , тогда как левым плечом обладают рефлексы зоны $\{hk0\}$. Наличие плеч у рефлексов и их заметное уширение могут быть вызваны образованием сверхструктуры, которое сопровождается понижением симметрии по сравнению с исходной пространственной группой $P6_3/mmc$ и соответствующим расщеплением рефлексов. Анализ возможных вариантов сверхструктурного упорядочения для $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ не позволил найти способ правильно учесть и охарактеризовать все особенности порошкограммы образца при комнатной температуре, несмотря на то что для анализа использовали как данные ПЭМ, так и известные литературные данные об обнаруженных сверхструктурных упорядочениях в локальной структуре слоистых теллуридов $T_{3-\delta}ETe_2$.

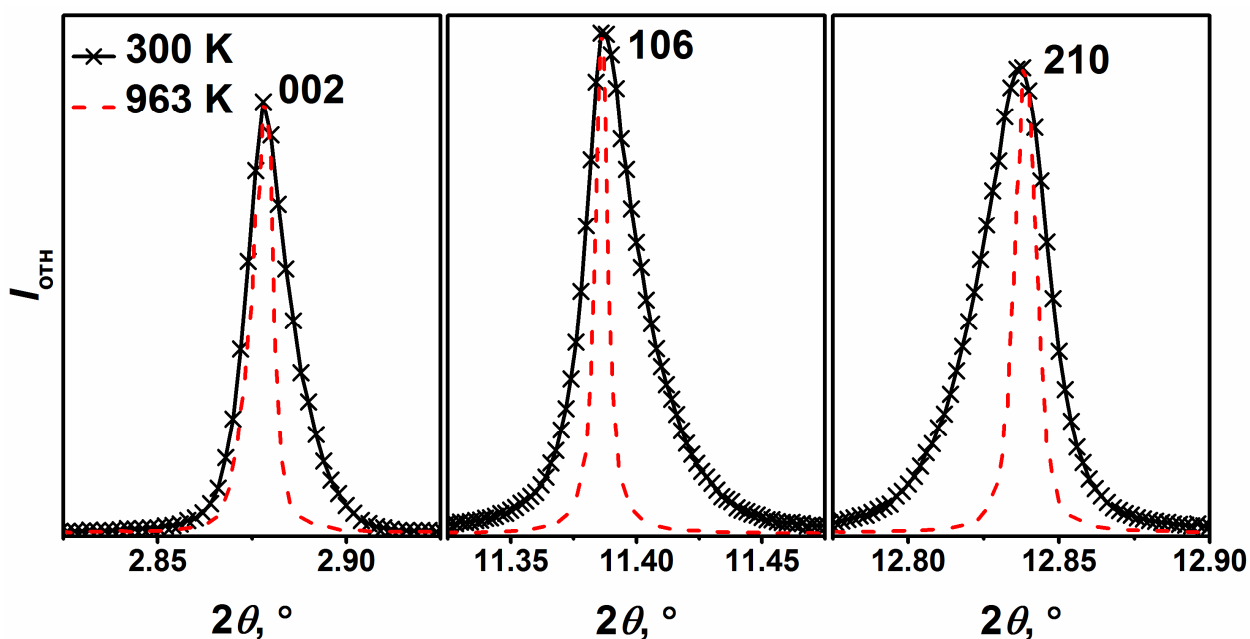


Рисунок 44. Выборочные рефлексы для Образца 2. Порошкограммы получены при $T = 300$ К и 963 К методом рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения.

Рассматривая температурную зависимость профиля порошкограммы Образца 2, можно отметить, что при уменьшении температуры все особенности, характерные для порошкограммы при комнатной температуре,

сохраняются, при этом плечи рефлексов становятся более выраженными вследствие увеличения расщепления. С другой стороны, при увеличении температуры уширение рефлексов постепенно нивелируется, и при наиболее высокой температуре измерения $T = 963$ К порошкограмма образца содержит только узкие симметричные рефлексы (рисунок 44), что свидетельствует о высокой степени кристалличности образца и незначительном влиянии локальной структуры на профиль рефлексов порошкограммы. Данные рентгеновской дифракции, полученные при $T = 963$ К, использовали для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда (рисунок 45). Детали уточнения структуры представлены в Таблице 20, полученные параметры атомных позиций перечислены в Таблице 21.

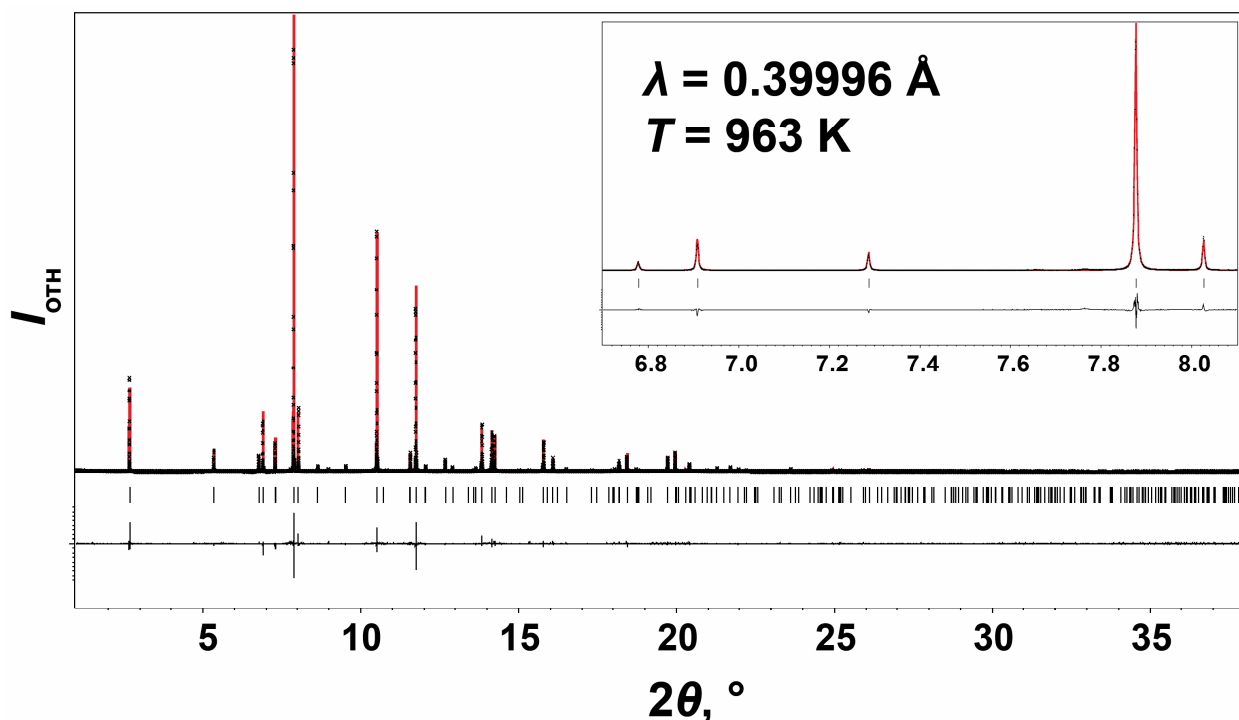


Рисунок 45. Экспериментальная порошкограмма (чёрные точки) и расчётная рентгенограмма (красная линия) Образца 2 при $T = 963$ К по данным рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения. Позиции рефлексов отмечены штрихами, и разностная кривая показана чёрной сплошной линией в нижней части рисунка.

Таблица 20. Детали уточнения кристаллической структуры Образца 2 методом Ритвельда при $T = 963$ К.

Параметр	Значение
температура, К	963
излучение λ , Å	0.39996
состав из структурных данных	$\text{Fe}_{2.643(5)}\text{As}_{0.96}\text{Te}_2$
состав по данным ЛРСА	$\text{Fe}_{2.63(5)}\text{As}_{0.95(3)}\text{Te}_{2.00(4)}$
сингония	гексагональная
пространственная группа	$P6_3/mmc$ (№ 194)
a , Å	3.910520(7)
c , Å	17.15815(4)
V , Å ³	227.2323(7)
Z	2
$\rho_{\text{расч}}$, Г·см ⁻³	6.94
μ , мм ⁻¹	4.94
диапазон 2θ , °	1-38
R_p , $\times 10^{-2}$	11.0
R_{wp} , $\times 10^{-2}$	13.5
GOF	1.35

Таблица 21. Параметры атомных позиций кристаллической структуры Образца 2 при $T = 963$ К.

Атом	Позиция	x	y	z	Заселённость	U_{eq} , Å ²
Fe1	4e	0	0	0.67066(7)	1	0.0577(5)
Fe2	2c	2/3	1/3	3/4	0.559(3)	0.037(1)
Fe3	2a	0	0	1/2	0.084(2)	0.05
As1	2d	1/3	2/3	3/4	0.96	0.0481(5)
Te1	4f	2/3	1/3	0.58794(4)	1	0.0483(2)

Порошкограмму Образца 2 при $T = 963$ К можно проиндексировать в примитивной гексагональной ячейке с параметрами $a = 3.910520(7)$ Å и $c =$

17.15815(4) Å (Таблица 20). Уточнение кристаллической структуры показывает наличие трёх кристаллографических позиций для атомов железа Fe1, Fe2 и Fe3, причём, как и в случае уточнения данных при комнатной температуре (Таблица 17), позиции Fe2 и Fe3 являются частично заселёнными. Следует отметить, что в отличие от данных при $T = 300$ К, заселённости позиций Fe2 и Fe3 принимают несколько меньшие значения, в результате чего состав Образца 2 при $T = 963$ К характеризуется меньшим содержанием железа, $\text{Fe}_{2.643(5)}\text{As}_{0.96}\text{Te}_2$. Изменения в составе образца могут быть связаны с частичным выходом атомов железа из позиций Fe2 и Fe3 при высокой температуре с их последующим статистическим распределением в межслоевом пространстве кристаллической структуры. Кроме того возможен вариант, в котором состав образца изменяется в результате фазового перехода, происходящего при нагревании, и, действительно, полученные температурные зависимости параметров элементарной ячейки Образца 2 (рисунок 46) говорят о возможном существовании такого фазового перехода.

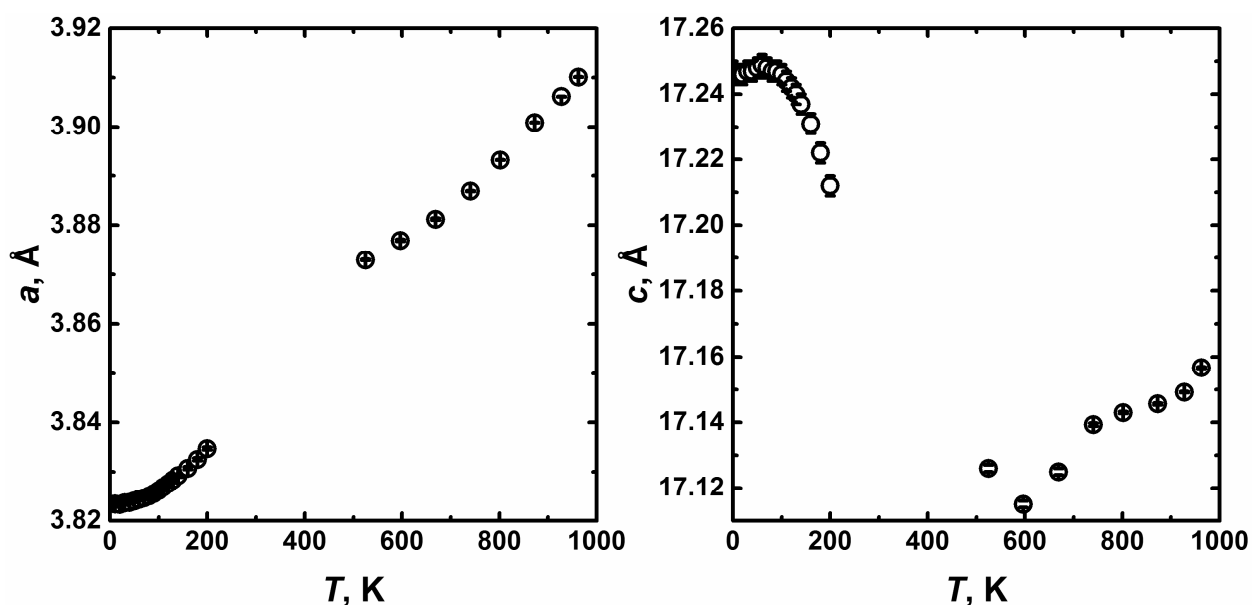


Рисунок 46. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки Образца 2.

Как видно из рисунка 46, в то время как параметр a при нагревании монотонно увеличивается, температурная зависимость параметра c имеет выраженный минимум, расположенный при $T = 600$ К. Изменение хода

зависимости $c(T)$ в точке минимума свидетельствует о наличии фазового перехода для Образца 2, который, однако, не сопровождается значительными изменениями кристаллической структуры, поскольку как высокотемпературная порошковая дифракция Образца 2 по данным дифракции синхротронного излучения, так и порошковая дифракция при комнатной температуре по данным лабораторного рентгена, могут быть уточнены методом Ритвельда с использованием одной модели кристаллической структуры. По всей видимости, фазовый переход, наблюдаемый при $T = 600$ К, связан с образованием локальных сверхструктурных упорядочений для низкотемпературной модификации $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ вследствие наличия вакансий в кристаллической структуре соединения, причём поскольку минимум наблюдается именно на температурной зависимости параметра c , можно предположить, что сверхструктура низкотемпературной модификации связана с реализацией упорядочения структурных слоёв вдоль оси c гексагональной ячейки (**C** сверхструктура). С другой стороны, результаты исследования методом ПЭМ свидетельствуют об образовании **AB** сверхструктуры, однако в исследуемом образце могут присутствовать оба варианта упорядочения. Для точного установления таких фактов необходимы детальные исследования $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ методом ПЭМ при различных температурах, что не входит в задачи настоящей работы.

Таким образом, исследование $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции высокого разрешения показывают, что соединение характеризуется сложной локальной структурой, основная сложность в интерпретации которой заключается в сосуществовании областей, характеризующихся наличием сверхструктурного упорядочения, и областей с разупорядоченными вакансиями в пределах одного кристаллита. Более того, полученные результаты позволяют предположить, что для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ реализуются как **AB**, так и **C** варианты сверхструктурного упорядочения, известные для слоистых теллуридов $\text{T}_{3-\delta}\text{E}\text{Te}_2$. Более широкая область гомогенности $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}$

$_y\text{Te}_2$ по сравнению с $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ приводит к наличию бóльшего количества вакансий в кристаллической структуре и к бóльшему влиянию вакансий на локальную структуру соединения, что отличает $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ от $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$. Возможно, физические свойства слоистых теллуридов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ также различаются, что будет подробно рассмотрено далее.

4.3.1.4. Основное состояние

Результаты исследования транспортных свойств показывают, что $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$, также как и $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, является плохим металлом. На рисунке 47 представлены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Зеебека Образца 2. Удельное сопротивление образца убывает с увеличением температуры, однако полученная зависимость не соответствует активационному поведению полупроводникового типа. При этом низкие абсолютные значения коэффициента Зеебека, которые реализуются при $4 < T < 400$ К, также не характерны для полупроводника, но типичны скорее для металлического типа проводимости, поэтому совместное исследование зависимостей $\rho(T)$ и $S(T)$ позволяет установить металлическое поведение Образца 2. Следует отметить, что коэффициент Зеебека дважды меняет знак в исследованном диапазоне температур, что говорит о том, что как электроны, так и дырки определяют транспортные свойства $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$. Сложная форма зависимости $S(T)$ при низких температурах может быть связана с наличием фазового перехода, поэтому в дальнейшей работе исследовали термодинамические свойства Образца 2 при низких температурах.

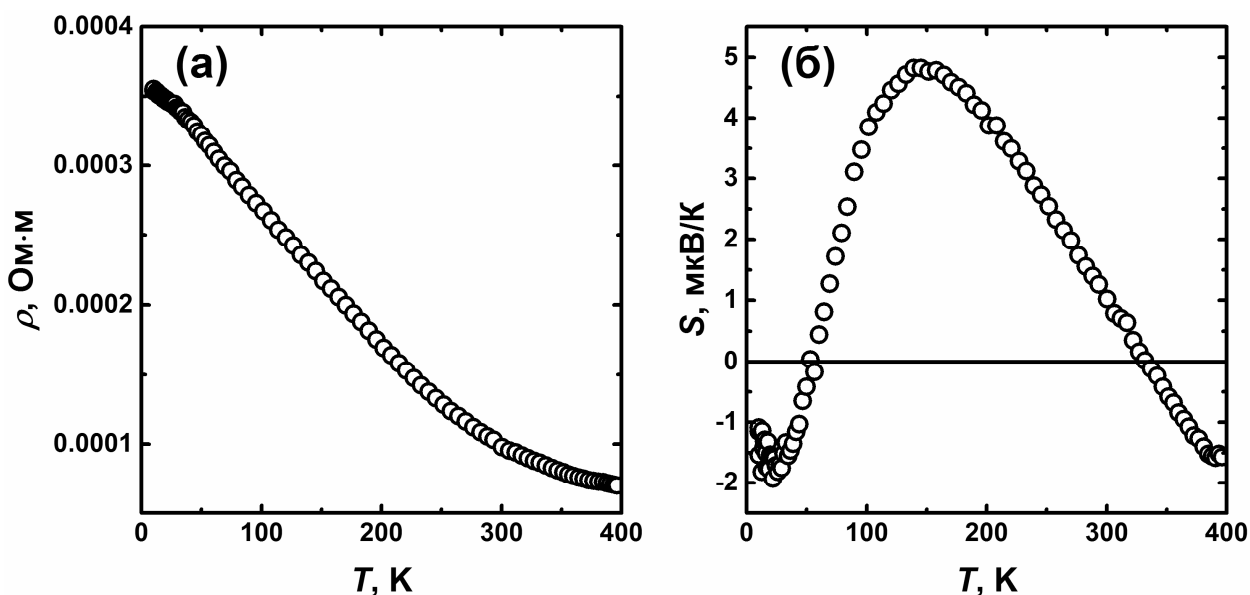


Рисунок 47. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента Зеебека (б) Образца 2.

На рисунке 48а представлена ДСК кривая для Образца 2. Как видно из рисунка, на полученной кривой наблюдается фазовый переход, эндотермический пик которого расположен при температурах $105 < T < 130$ К. Температура начала эндотермического эффекта составляет $T_0 \approx 105$ К, и минимум ДСК кривой расположен при температуре $T_{\text{мин}} \approx 123$ К. Теплоёмкость Образца 2 в диапазоне температур $105 < T < 130$ К имеет аномалию при $T_C \approx 120$ К, что позволяет более точно установить температуру фазового перехода. Анализируя возможную природу обнаруженного фазового перехода, можно предположить, что $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ при уменьшении температуры переходит в магнитно упорядоченное состояние, как и его ближайший аналог $Fe_{3-\delta}GeTe_2$. Для проверки этого предположения Образец 2 исследовали методом ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопии при низких температурах (рисунок 48б). В сравнении с данными при комнатной температуре, спектр Образца 2 при $T = 19$ К характеризуется сложной формой и значительно бóльшей шириной линии, что говорит о наличии Зеемановского расщепления спектра. По всей видимости, при низких температурах на атомах железа появляются локальные магнитные поля вследствие реализации магнитного упорядочения, однако расшифровать спектр при низкой температуре не удалось. Поэтому в настоящем случае

мёссбауэровская спектроскопия только позволяет установить факт наличия локальных магнитных полей на атомах железа, но не даёт информацию о магнитной структуре соединения. К сожалению, в работе не удалось получить воспроизводимые результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости Образца 2, вследствие наличия следовых количеств оксида Fe_3O_4 . Магнетит Fe_3O_4 обладает ярко выраженными магнитными свойствами: данный оксид является ферримагнетиком с высокой температурой Кюри $T_C = 858 \text{ K}$ [60], поэтому наличие даже небольшого количества Fe_3O_4 может существенно изменить общий вид зависимости $\chi(T)$, в случае если исследуемый образец характеризуется невысокими значениями магнитного момента. Исследование зависимости $\chi(T)$ образцов при нагревании до 1000 К обнаруживает наличие следовых количеств Fe_3O_4 (содержание примеси составляет $\approx 100\text{-}150 \text{ ppm}$, исходя из экспериментальной величины магнитного момента), однако такое количество магнитной примеси оказывается достаточным, чтобы сделать исследование магнитной восприимчивости Образца 2 невозможным.

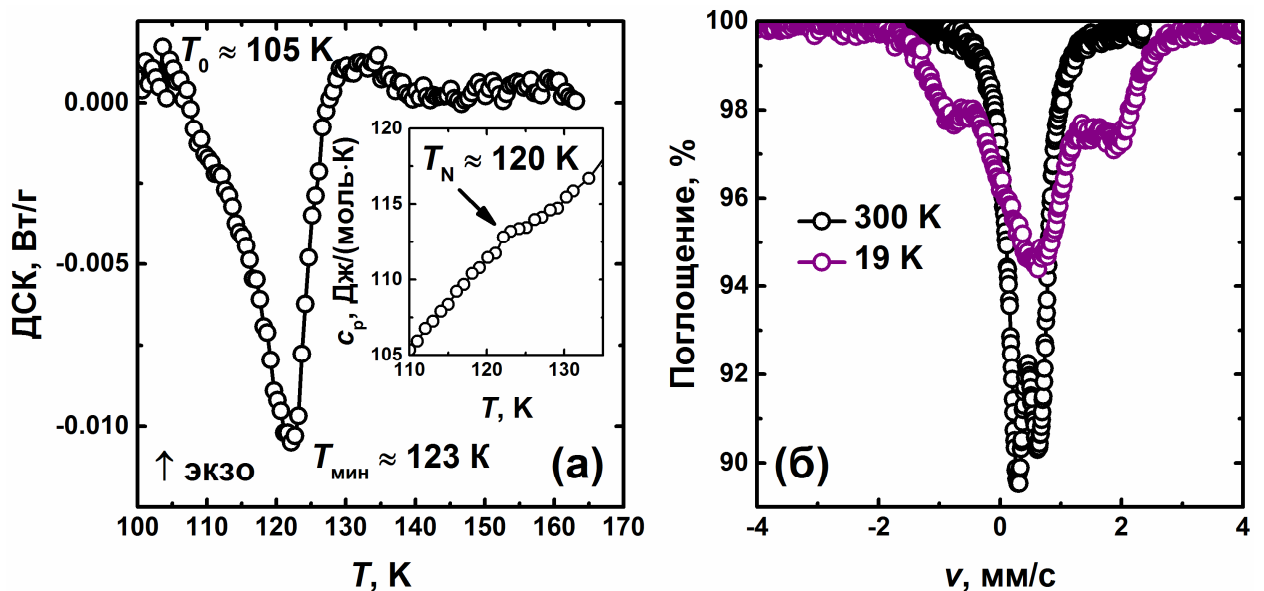


Рисунок 48. (а) ДСК кривая, полученная при нагревании Образца 2 от низких температур. На вставке показана теплоёмкость Образца 2 вблизи температуры фазового перехода. (б) ^{57}Fe мёссбауэровские спектры Образца 2 при температурах $T = 300 \text{ K}$ (данные представлены чёрным цветом) и 19 K (фиолетовым цветом).

Для того чтобы охарактеризовать магнитную структуру $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ ниже температуры фазового перехода, Образец 2 исследовали методом порошковой нейтронографии при различных температурах. На рисунке 49 представлены нейтронограммы образца, полученные при $T = 100$ К и 1.5 К, которые отличаются набором рефлексов. Действительно, нейтронограмма при $T = 1.5$ К по сравнению с высокотемпературными данными содержит дополнительные рефлексы, которые, по всей видимости, имеют магнитное происхождение, что говорит о несоразмерности магнитной и кристаллической структур соединения. Кроме того, интенсивность некоторых рефлексов сильно изменяется с уменьшением температуры, например, интенсивность рефлекса, расположенного при $2\theta \approx 56^\circ$, увеличивается в два раза при уменьшении температуры от 100 К до 1.5 К. Наблюдаемые закономерности сложно интерпретировать, не имея дополнительных данных, однако полученные нейтронограммы, по крайней мере, свидетельствуют о том, что фазовый переход при $T_C \approx 120$ К, обнаруженный по данным ДСК, не является основным магнитным переходом для исследуемого соединения. Согласно данным нейтронографии, магнитное упорядочение реализуется при $T < 100$ К, при этом часть магнитных рефлексов можно проиндицировать с использованием k -вектора $(1/3; 0; 0)$, поэтому магнитное упорядочение при низкой температуре вероятнее всего характеризуется антиферромагнитным взаимодействием магнитных моментов. Поскольку остальные рефлексы не могут быть проиндицированы с использованием одного k -вектора, можно предположить, что магнитная структура соединения в целом является несоразмерной с кристаллической структурой, что сильно затрудняет интерпретацию низкотемпературных данных.

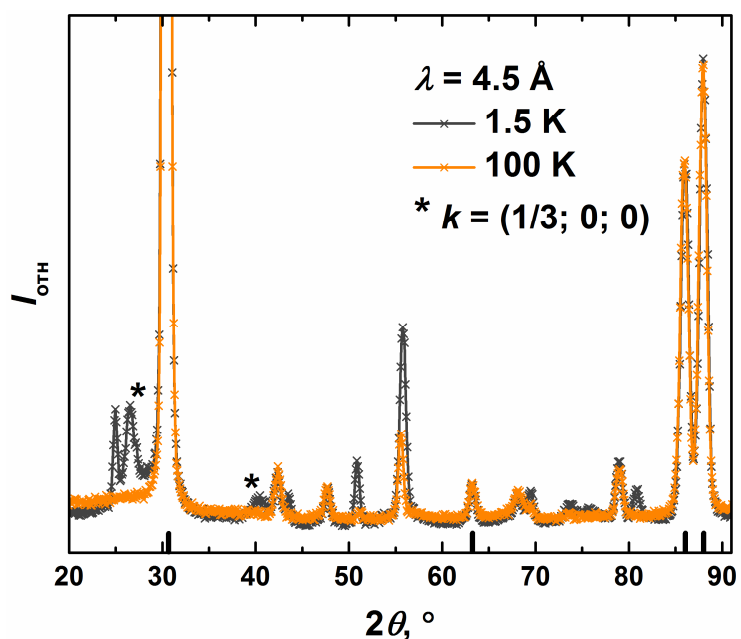


Рисунок 49. Нейтронограммы Образца 2, полученные при $T = 1.5$ К (данные показаны серым цветом) и 100 К (оранжевым цветом). Положения ядерных рефлексов отмечены штрихами в нижней части рисунка.

Исследования физических свойств $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ показывают, что как и в случае ближайшего аналога $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, соединение проявляет свойства плохого металла, и при низкой температуре основное состояние соединения является магнитно-упорядоченным. Однако в отличие от слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, который является коллинеарным ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 225$ К, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ обладает сложной магнитной структурой антиферромагнитного типа, которая, вероятно, является несоизмеримой с кристаллической структурой соединения и не поддается интерпретации с использованием только имеющихся данных. Слоистые теллуриды $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ характеризуются разным магнитным поведением: в то время как для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ характерен зонный ферромагнетизм, возникающий вследствие нестабильности системы делокализованных электронов, для $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ экспериментально наблюдается сложный антиферромагнетизм, реализация которого может быть связана, напротив, с частичной локализацией электронов проводимости вследствие электронных корреляций. В работе также получен слоистый теллурид $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$, обладающий родственной, но более сложной

кристаллической структурой, свойства которого также интересно сравнить со свойствами $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$.

4.3.2. Слоистый теллурид $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$

4.3.2.1. Кристаллическая структура

С помощью метода химического транспорта с использованием йода в качестве транспортирующего агента были получены монокристаллы нового соединения в системе Fe-As-Te. Полученные монокристаллы, элементный состав которых, согласно результатам ЛРСА, составляет $\text{Fe}_{4.2(1)}\text{As}_{0.98(5)}\text{Te}_{2.0(1)}$, использовали для проведения рентгеноструктурного анализа. Детали решения кристаллической структуры представлены в Таблице 22, полученные параметры атомных позиций перечислены в Таблице 23.

Таблица 22. Детали решения кристаллической структуры $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ при 295 К.

Параметр	Значение
состав из структурных данных	$\text{Fe}_{4.05(4)}\text{AsTe}_2$
состав по данным ЛРСА	$\text{Fe}_{4.2(1)}\text{As}_{0.98(5)}\text{Te}_{2.0(1)}$
сингония	тригональная
пр. группа	$R\bar{3}m$ (№ 166)
a , Å	3.9914(6)
c , Å	28.754(6)
V , Å ³	396.7(1)
Z	3
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	7.18
μ , мм ⁻¹	28.48
$F(000)$	749
диапазон θ , °	4.25-30.75
диапазон индексов hkl	$-5 \leq h \leq 5$
	$-5 \leq k \leq 5$
	$-38 \leq l \leq 38$

кол-во рефлексов	753
независимые рефлекссы	158
рефлекссы $I > 3\sigma(I)$	110
количество параметров	15
$R_1 [I > 3\sigma(I)]$	0.084
R_1/wR_2 (все данные)	0.112/0.208
GOF	1.05
остаточная плотность, $\bar{e} \cdot \text{Å}^3$	4.4/-1.9

Таблица 23. Параметры атомных позиций кристаллической структуры $Fe_{4+\delta}AsTe_2$.

Атом	Позиция	x	y	z	Заселённость	$U_{eq}, \text{Å}^2$
Fe1	6c	2/3	1/3	0.0238(2)	1	0.033(2)
Fe2	6c	1/3	2/3	0.0656(2)	1	0.033(2)
Fe3	3b	1/3	2/3	1/6	0.10(4)	0.02(2)
As1	3a	0	0	0	1	0.034(2)
Te1	6c	2/3	1/3	0.1134(1)	1	0.035(1)

Как видно из данных Таблицы 22, решение кристаллической структуры характеризуется относительно высокими значениями R -факторов, что в данном случае связано с особенностями исследуемого образца. Монокристаллы соединения характеризуются сильно анизотропной формой, поскольку линейные размеры монокристалла в плоскости ab гексагонального габитуса на два порядка превышают линейный размер вдоль оси c . Сильная анизотропия размеров кристалла, который к тому же содержит > 40 ат. % тяжёлого и сильно поглощающего элемента – теллура, значительно затрудняет корректный учёт поглощения рентгеновского излучения, что сказывается на итоговых величинах R -факторов и качестве уточнения кристаллической структуры. Тем не менее, результаты РСА позволяют надёжно установить среднюю кристаллическую структуру нового соединения.

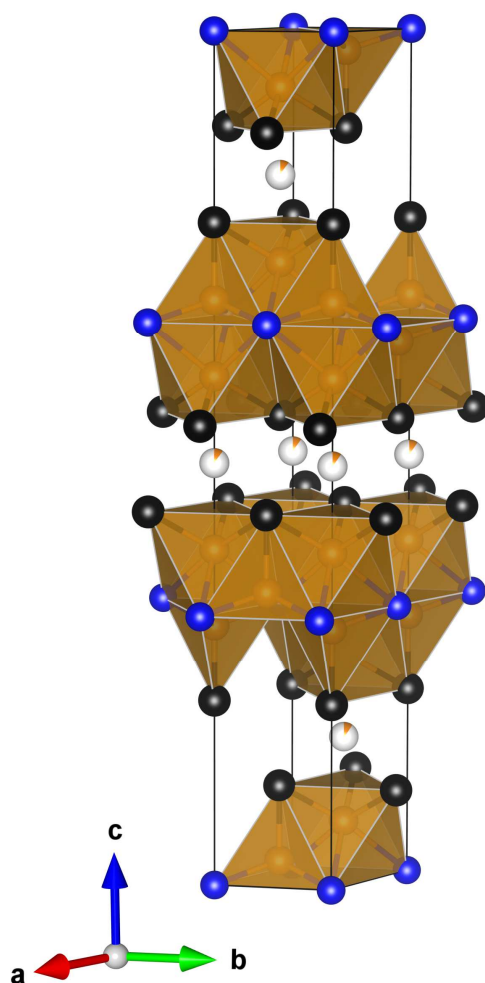


Рисунок 50. Полиэдрическое представление кристаллической структуры $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$. Атомы железа показаны золотым цветом, мышьяка – синим и теллура – чёрным.

На рисунке 50 представлен общий вид кристаллической структуры $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$. Как и известные теллуриды $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$, новое соединение также обладает слоистой кристаллической структурой, в которой структурные слои, ограниченные атомами теллура, чередуются вдоль оси c тригональной элементарной ячейки. Для дальнейшего рассмотрения строения слоёв, выделим основной строительный блок кристаллической структуры, который представляет собой сочленение полиэдров двух типов: октаэдров FeAs_3Te_3 и тетраэдров FeTeAs_3 , объединённых общей гранью, содержащей один атом теллура и два атома мышьяка. Такие полиэдры конденсируются общими гранями в структурные слои, при этом грани, содержащие атомы мышьяка, образуют плоскость в центре каждого слоя, и грани, содержащие атомы теллура ограничивают каждый слой с двух сторон. Между слоями,

ограниченными атомами теллура, реализуются ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Следует также отметить, что кристаллическая структура характеризуется наличием частично заселённой позиции Fe3, содержащей небольшое количество атомов железа. Позиция Fe3 находится в межслоевом пространстве и характеризуется фактором заселённости 0.10(4), также как и межслоевая позиция Fe3 в кристаллической структуре $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$. Соединения $Fe_{4+\delta}AsTe_2$ и $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ обладают родственными слоистыми кристаллическими структурами, однако $Fe_{4+\delta}AsTe_2$ характеризуется более сложным строением слоёв. В дальнейшей работе исследовали физические свойства нового соединения $Fe_{4+\delta}AsTe_2$.

4.3.2.2. Основное состояние

Полученные кристаллы $Fe_{4+\delta}AsTe_2$ использовали для измерения температурной зависимости удельного сопротивления (рисунок 51), пропуская ток в плоскости ab кристалла гексагонального габитуса. Как видно из рисунка, зависимость $\rho(T)$ соответствует металлическому типу проводимости, поскольку сопротивление образца монотонно увеличивается при увеличении температуры. Таким образом, исследование температурной зависимости сопротивления показывает, что $Fe_{4+\delta}AsTe_2$, как и $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$, является металлическим проводником.

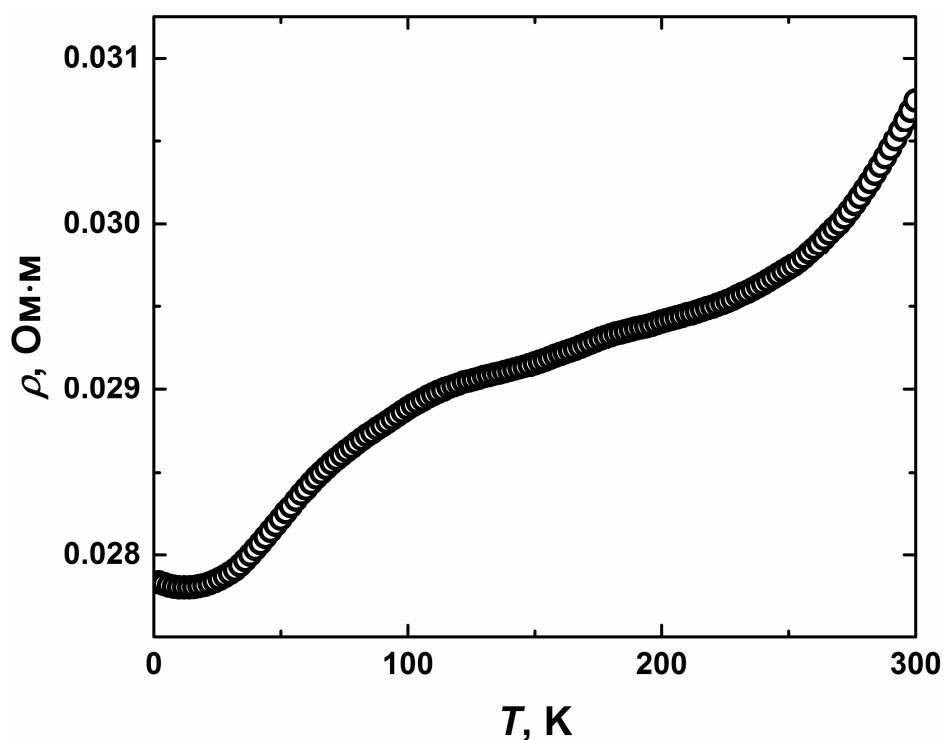


Рисунок 51. Температурная зависимость удельного сопротивления $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$.

Для того чтобы охарактеризовать магнитные свойства $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$, в работе выполнили измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием кристаллов соединения для случаев $H \parallel ab$ и $H \parallel c$. Как видно из рисунка 52, полученная сложная зависимость $\chi(T)$ характеризуется несколькими температурными режимами. Так, при высоких температурах $T > 150$ К для $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ реализуется парамагнетизм Кюри-Вейса. В результате аппроксимации экспериментальных данных в магнитном поле $H = 5$ Тл (вставка на рисунке 52) модифицированной функцией Кюри-Вейса $\chi(T) = \chi_0 + C_{\text{CW}}/(T - \theta_{\text{CW}})$, получены следующие значения параметров: $\chi_0 = -8.4(4) \times 10^{-4}$ э.м.е./моль, $C_{\text{CW}} = 8.70(5)$ э.м.е.·К/моль и $\theta_{\text{CW}} = -48(1)$ К, при этом значение C_{CW} соответствует эффективному магнитному моменту парамагнитных центров $M_{\text{эфф}} = 4.07(2) \mu_{\text{Б}}/\text{Fe}$, а отрицательное значение температуры Вейса свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном взаимодействии этих центров. При низких температурах для $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ наблюдаются эффекты, которые могут соответствовать фазовым переходам, сопровождающимся магнитным упорядочением. Во-первых, при уменьшении температуры ниже $T = 150$ К

наблюдается спонтанное увеличение магнитной восприимчивости, и во-вторых, при температурах $T = 40 \div 50$ К зависимость $\chi(T)$ имеет максимум магнитной восприимчивости в полях $H = 0.1$ Тл и 0.5 Тл, что схоже с наличием перехода в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Оба эффекта подавляются внешним магнитным полем, поэтому нельзя исключать вероятность того, что данные эффекты вызваны наличием магнитных примесей в образце, однако результаты измерения температурной зависимости теплоёмкости образца позволяют точно подтвердить наличие фазового перехода при $T_N \approx 45$ К. Следует отметить, что температура фазового перехода, определённая по данным $c_p(T)$, хорошо согласуется с температурой Вейса $\theta_{CW} = -48(1)$ К, что позволяет сделать вывод о наличии при данной температуре перехода в антиферромагнитно упорядоченное состояние.

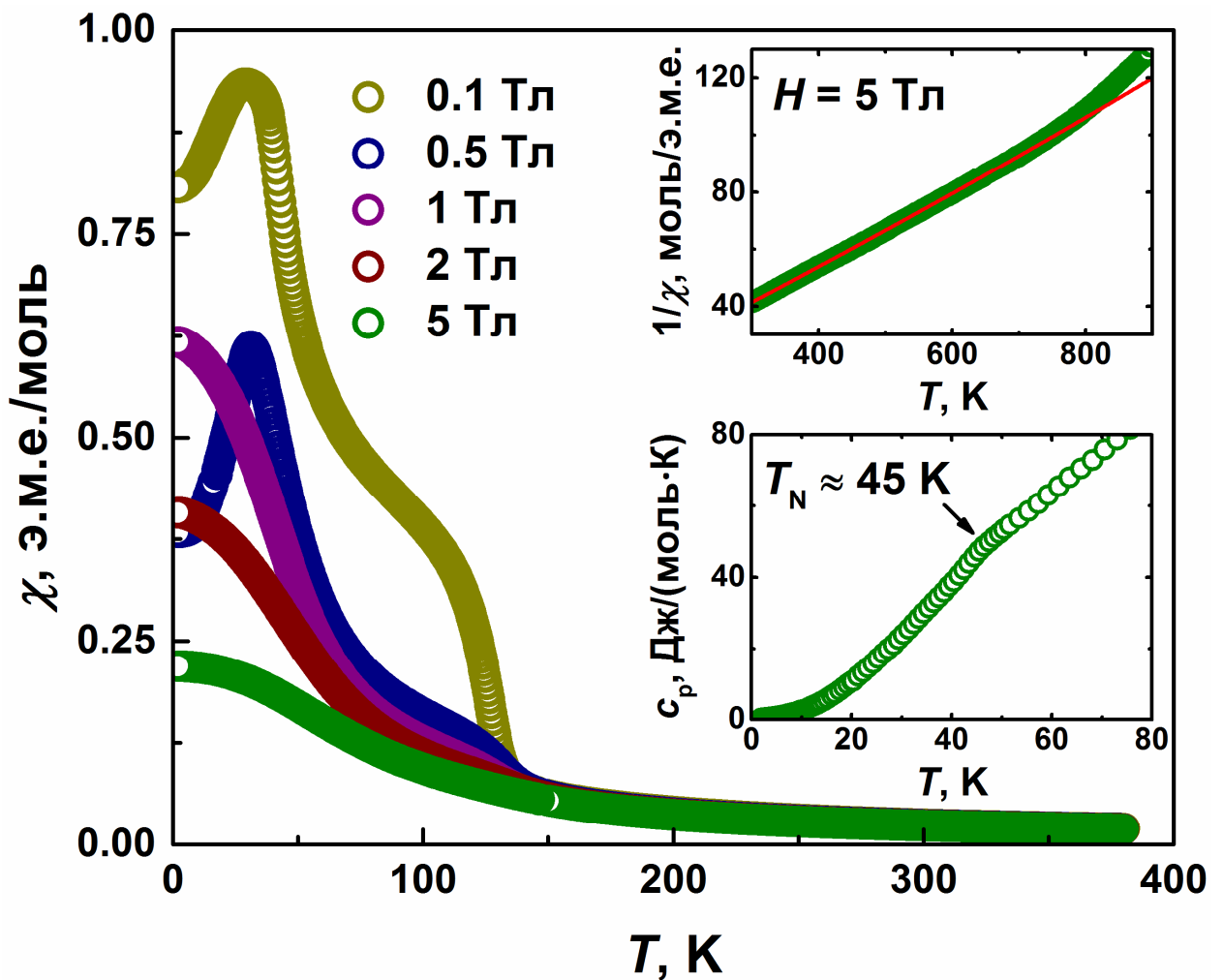


Рисунок 52. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ в

различных магнитных полях для случая $H \parallel c$. На верхней вставке показана температурная зависимость обратной восприимчивости в магнитном поле $H = 5$ Тл. Экспериментальные данные представлены зелёными открытыми кругами, аппроксимация данных с помощью модифицированной функции Кюри-Вейса – красной сплошной линией. На нижней вставке показана теплоёмкость образца вблизи фазового перехода в нулевом магнитном поле.

Вследствие того, что зависимость $\chi(T)$ является сложной, магнитное поведение $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ также может быть более сложным по сравнению с простым антиферромагнитным, что требует дальнейшего исследования. Однако результаты измерения магнитной восприимчивости позволяют надёжно установить преимущественно антиферромагнитную природу взаимодействия магнитных центров. Согласно результатам исследования физических свойств, основное состояние $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ является металлическим антиферромагнитно упорядоченным, как и в случае родственного слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$.

4.4. Особенности d - p и d - d взаимодействий и их влияние на физические свойства $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ и слоистых теллуридов на основе железа

Комплексное исследование области существования, кристаллической и локальной структуры как твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, так и слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ позволило выбрать соответствующие модели для проведения квантово-химических расчётов электронной и магнитной структуры соединений. Анализ результатов квантово-химических расчётов позволяет выделить особенности, которые характерны как для электронной структуры $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, так и для случая $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$. Для твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ сильное взаимодействие валентных $4s$ и $4p$ орбиталей атомов галлия и $3d$ орбиталей атомов железа приводит к образованию острых пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми, а также к открытию узкой запрещённой зоны, отделяющей валентную зону от зоны проводимости. Благодаря таким особенностям электронной структуры становится очевидным влияние электрон-электронных d - p взаимодействий на физические свойства $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. А именно, в настоящей работе показано,

что для твёрдого раствора реализуются высокие значения коэффициента Зеебека, несмотря на металлический тип проводимости, который наблюдается для твёрдого раствора при $x \geq 0.075$.

Для слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, основной вклад в формирование электронной структуры вносит сильное взаимодействие валентных $3d$ орбиталей атомов железа, в результате которого образуются высокодисперсные пики плотности состояний вблизи уровня Ферми, однако не наблюдается открытия запрещённой зоны. Поэтому основным следствием особенностей электронной структуры в случае $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ являются выполнение критерия Стонера и реализация зонного магнетизма соединения. Следует отметить, что ферромагнетизм $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ характеризуется такими особенностями как заметный магнетокалорический эффект и сильная магнетокристаллическая анизотропия.

Рассматривая свойства изоструктурного соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$, а также родственного слоистого теллурида $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$, следует отметить, что оба соединения являются металлами и характеризуются сложным магнитным поведением антиферромагнитного типа, реализация которого может быть связана с увеличением локализации электронов проводимости вследствие $d-d$ взаимодействий. Исследования кристаллической структуры и физических свойств новых слоистых теллуридов на основе железа хорошо дополняют существующие знания о соединениях $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$ и особенностях их поведения.

5. Выводы

1. В работе получен и охарактеризован твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, который не был исследован ранее, синтезирован слоистый теллурид $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ и получены два новых соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$. Для всех соединений исследованы фундаментальные взаимосвязи состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств.
2. Установлено, что между бинарными интерметаллидами FeGa_3 и CoGa_3 образуется непрерывный твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Разработана методика получения кристаллов твёрдого раствора. Показано, что твёрдый раствор кристаллизуется в структурном типе исходного интерметаллида FeGa_3 , и установлено преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в локальной структуре твёрдого раствора.
3. Электронная и магнитная структура твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ исследованы для всех x . Показано, что вследствие сильного взаимодействия валентных орбиталей d и p характера для твёрдого раствора потенциально может наблюдаться квантовое критическое поведение, сопровождающееся ферромагнитной нестабильностью системы. Также показано, что преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в кристаллической структуре может приводить к отсутствию ферромагнетизма твёрдого раствора, что подтверждено экспериментально.
4. Определено основное состояние твёрдого раствора для всех x . Показано, что переход полупроводник – металл осуществляется в диапазоне $0.025 < x < 0.075$. Показано, что для $0.075 \leq x < 0.75$ твёрдый раствор является слабым зонным антиферромагнетиком и парамагнетиком Кюри-Вейса. Установлены закономерности в изменении термоэлектрических свойств твёрдого раствора и показано, что твёрдый раствор для $x = 0.05$ характеризуется наибольшей величиной термоэлектрической добротности $ZT = 0.14$ при $T = 620$ К.
5. Установлена область гомогенности слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, которая составляет $0 < \delta < 0.3$.

6. Определены основное состояние, функциональные свойства и магнитная структура $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$. Показано, что соединение является плохим металлом и коллинеарным ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 225$ К и магнитными моментами $1.95(5) \mu_B$ и $1.56(4) \mu_B$ при $T = 1.5$ К в позициях Fe1 и Fe2, соответственно. Установлено, что ферромагнитный переход сопровождается изменением магнитной энтропии системы $-\Delta S_M = 1.1$ Дж/(кг·К) в магнитном поле $H = 5$ Тл.

7. Выполнены квантово-химические расчёты электронной и магнитной структуры Fe_3GeTe_2 . Показано, что в результате сильного взаимодействия валентных $3d$ орбиталей атомов железа создаются условия, в которых выполняется критерий Стонера и реализуется зонный ферромагнетизм. С помощью релятивистских расчётов установлено, что ферромагнитное состояние Fe_3GeTe_2 характеризуется значительной магнетокристаллической анизотропией.

8. Получены новые слоистые теллуриды $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$. Показано, что $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ характеризуется областью гомогенности $0.25 < \delta < 0.45$ и $y = 0.04$ и является изоструктурным соединению $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$. Установлена кристаллическая структура родственного слоистого теллурида $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$. Показано, что соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ являются металлическими проводниками и характеризуются сложным магнитным поведением антиферромагнитного типа.

6. Список литературы

1. Fredrickson, D.C.; Lee, S.; Hoffmann, R. *The Nowotny Chimney Ladder Phases: Whence the 14 Electron Rule?* // Inorg. Chem., **2004**, v. 43, p. 6159-6167.
2. Häussermann, U.; Boström, M.; Viklund, P.; Rapp, Ö.; Björnängen, T. *FeGa₃ and RuGa₃: Semiconducting Intermetallic Compounds* // J. Solid State Chem., **2002**, v. 165, p. 94-99.
3. Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S.S.P. *Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds* // Progress in Solid State Chem., **2011**, v. 39, p. 1-50.
4. Yannello, V.J.; Fredrickson, D.C. *Orbital Origins of Helices and Magic Electron Counts in the Nowotny Chimney Ladders: the 18-n Rule and a Path to Incommensurability* // Inorg. Chem., **2014**, v. 53, p. 10627-10631.
5. Yannello, V.J.; Fredrickson, D.C. *Generality of the 18-n Rule: Intermetallic Structural Chemistry Explained through Isolobal Analogies to Transition Metal Complexes* // Inorg. Chem., **2015**, v. 54, p. 11385-11398.
6. Yannello, V.J.; Kilduff, B.J.; Fredrickson, D.C. *Isolobal Analogies in Intermetallics: The Reversed Approximation MO Approach and Applications to CrGa₄- and Ir₃Ge₇-Type Phases* // Inorg. Chem., **2014**, v. 53, p. 2730-2741.
7. Mattheiss, L.F.; Hamann, D.R. *Band Structure and Semiconducting Properties of FeSi* // Phys. Rev. B, **1993**, v. 47(20), 13114.
8. Arushanov, E.; Bucher, E.; Kloc, C.; Kulikova, O.; Kulyuk, L.; Siminel, A. *Photoconductivity in n-Type β -FeSi₂ Single Crystals* // Phys. Rev. B, **1995**, v. 52(1), 20.
9. Sun, P.; Oeschler, N.; Johnsen, S.; Iversen, B.B.; Steglich, F. *Narrow Band Gap and Enhanced Thermoelectricity in FeSb₂* // Dalton Trans., **2010**, v. 39, p. 1012-1019.
10. Hadano, Y.; Narazu, S.; Avila, M.A.; Onimaru, T.; Takabatake, T. *Thermoelectric and Magnetic Properties of a Narrow-Gap Semiconductor FeGa₃* // J. Phys. Soc. Jpn., **2009**, v. 78(1), 013702.

11. Feng, Y.; Rhee, J.Y.; Wiener, T.A.; Lynch, D.W.; Hubbard, B.E.; Sievers, A.J.; Schlager, D.L.; Lograsso, T.A.; Miller, L.L. *Physical Properties of Heusler-Like Fe_2VAl* // Phys. Rev. B, **2001**, v. 63, 165109.
12. Lue, C.S.; Lai, W.J.; Chen, C.C.; Kuo, Y.K. *Off-Stoichiometric Effect on the Transport and Pseudogap Characteristics of Fe_2VGa* // J. Phys.: Condens. Matter, **2004**, v. 16, p. 4283-4290.
13. Verchenko, V.Yu.; Likhanov, M.S.; Kirsanova, M.A.; Gippius, A.A.; Tkachev, A.V.; Gervits, N.E.; Galeeva, A.V.; Büttgen, N.; Krätschmer, W.; Lue, C.S.; Okhotnikov, K.S.; Shevelkov, A.V. *Intermetallic Solid Solution $Fe_{1-x}Co_xGa_3$: Synthesis, Structure, NQR Study and Electronic Band Structure Calculations* // J. Solid State Chem., **2012**, v. 194, p. 361-368.
14. Wagner, M.; Cardoso-Gil, R.; Oeschler, N.; Rosner, H.; Grin, Yu. *$RuIn_{3-x}Sn_x$, $RuIn_{3-x}Zn_x$, and $Ru_{1-y}In_3$ – New Thermoelectrics Based on the Semiconductor $RuIn_3$* // J. Mater. Res., **2011**, v. 26(15), p. 1886-1893.
15. Viklund, P.; Lidin, S.; Berastegui, P.; Häussermann, U. *Variations of the $FeGa_3$ Structure Type in the Systems $CoIn_{3-x}Zn_x$ and $CoGa_{3-x}Zn_x$* // J. Solid State Chem., **2002**, v. 164, p. 100-110.
16. Pöttgen, R.; Hoffmann, R.; Kotzyba, G. *Structure, Chemical Bonding, and Properties of $CoIn_3$, $RhIn_3$, and $IrIn_3$* // Z. Anorg. Allg. Chem., **1998**, v. 624, p. 244-250.
17. Amagai, Y.; Yamamoto, A.; Lida, T.; Takanashi, Y. *Thermoelectric Properties of Semiconductor-Like Intermetallic Compounds $TMGa_3$ ($TM = Fe, Ru, \text{ and } Os$)* // J. Appl. Phys., **2004**, v. 96(10), p. 5644-5648.
18. Bogdanov, D.; Winzer, K.; Nekrasov, I.A.; Pruschke, T. *Electronic Properties of Semiconductor $RuIn_3$* // J. Phys.: Condens. Matter, **2007**, v. 19, 232202.
19. Imai, Y.; Watanabe, A. *Electronic Structures of Semiconducting $FeGa_3$, $RuGa_3$, $OsGa_3$, and $RuIn_3$ with the $CoGa_3$ - or the $FeGa_3$ -Type Structure* // Intermetallics, **2006**, v. 14, p. 722-728.

20. Yin, Z.; Pickett, W. *Evidence for a Spin Singlet State in the Intermetallic Semiconductor FeGa₃* // Phys. Rev. B, **2010**, v. 82, 155202.
21. Arita, M.; Shimada, K.; Utsumi, Y.; Morimoto, O.; Sato, H.; Namatame, H.; Taniguchi, M.; Hadano, Y.; Takabatake, T. *Electronic Structure of a Narrow-Gap Semiconductor FeGa₃ Investigated by Photoemission and Inverse Photoemission Spectroscopies* // Phys. Rev. B, **2011**, v. 83, 245116.
22. Osorio-Guillen, J. *Pressure-Induced Metal-Insulator Transition and Absence of Magnetic Order in FeGa₃ from a First-Principles Study* // Phys. Rev. B, **2012**, v. 86, 235202.
23. Singh, D. *Itinerant Origin of the Ferromagnetic Quantum Critical Point in Fe(Ga,Ge)₃* // Phys. Rev. B, **2013**, v. 88, 064422.
24. Tsujii, N.; Yamaoka, H.; Matsunami, M.; Eguchi, R.; Ishida, Y.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Shin, S.; Furubayashi, T.; Abe, H.; Kitazawa, H. *Observation of Energy Gap in FeGa₃* // J. Phys. Soc. Jpn., **2008**, v. 77(2), 024705.
25. Gippius, A.A.; Verchenko, V.Yu.; Tkachev, A.V.; Gervits, N.E.; Lue, C.S.; Tsirlin, A.A.; Büttgen, N.; Krätschmer, W.; Baenitz, M.; Shatruk, M.; Shevelkov, A.V. *Interplay between Localized and Itinerant Magnetism in Co-Substituted FeGa₃* // Phys. Rev. B, **2014**, v. 89, 104426.
26. Gamza, M.B.; Tomczak, J.M.; Brown, C.; Puri, A.; Kotliar, G.; Aronson, M.C. *Electronic Correlations in FeGa₃ and the Effect of Hole Doping on Its Magnetic Properties* // Phys. Rev. B, **2014**, v. 89, 195102.
27. Pöttgen, R.; Hoffmann, R.D.; Kotzyba, G. *Structure, Chemical Bonding, and Properties of CoIn₃, RhIn₃, and IrIn₃* // Z. Anorg. Allg. Chem., **1998**, v. 624, p. 244-250.
28. Umeo, K.; Hadano, Y.; Narazu, S.; Onimaru, T.; Avila, M.A.; Takabatake, T. *Ferromagnetic Instability in a Doped Band Gap Semiconductor FeGa₃* // Phys. Rev. B, **2012**, v. 86, 144421.
29. Singh, D.J. *Quantum Critical Behavior and Possible Triplet Superconductivity in Electron-Doped CoO₂ Sheets* // Phys. Rev. B, **2003**, v. 68, 020503.

30. Xiang, H.J.; Singh, D.J. *Suppression of Thermopower of Na_xCoO_2 by an External Magnetic Field: Boltzmann Transport Combined with Spin-Polarized Density Functional Theory* // Phys. Rev. B, **2007**, v. 76, 195111.
31. Goldsmid, H.J. *Introduction to Thermoelectricity* // Springer Series in Materials Science, v. 121. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**, 242 p.
32. Kasinathan, D.; Wagner, M.; Koepf, K.; Cardoso-Gil, R.; Grin, Y.; Rosner, H. *Electronic and Thermoelectric Properties of $\text{RuIn}_{3-x}\text{A}_x$ ($A = \text{Sn}, \text{Zn}$)* // Phys. Rev. B, **2012**, v. 85, 035207.
33. Wagner, M.; Cardoso-Gil, R.; Oeschler, N.; Rosner, H.; Grin, Y. *$\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$, and $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ – New Thermoelectrics Based on the Semiconductor RuIn_3* // J. Mater. Res., **2011**, v. 26(15), p. 1886-1893.
34. Isaeva, A.A.; Makarevich, O.N.; Kuznetsov, A.N.; Doert, T.; Abakumov, A.M.; Van Tendeloo, G. *Mixed Tellurides $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.65$): Crystal and Electronic Structures, Properties, and Nickel Deficiency Effects on Vacancy Ordering* // Eur. J. Inorg. Chem., **2010**, p. 1395-1404.
35. Deiseroth, H.J.; Aleksandrov, K.; Reiner, C.; Kienle, L.; Kremer, R.K. *Fe_3GeTe_2 and Ni_3GeTe_2 – Two New Layered Transition-Metal Compounds: Crystal Structures, HRTEM Investigations, and Magnetic and Electrical Properties* // Eur. J. Inorg. Chem., **2006**, p. 1561-1567.
36. Larsson, A.K.; Noren, L.; Withers, R.L.; Rundlöf, H. *Coupled In/Te and Ni/Vacancy Ordering and the Modulated Crystal Structure of a B8 Type, $\text{Ni}_{3\pm x}\text{In}_{1-y}\text{Te}_{2+y}$ Solid Solution Phase* // J. Solid State Chem., **2007**, v. 180, p. 2723-2733.
37. Litvinenko, O.N.; Kuznetsov, A.N.; Olenev, A.V.; Popovkin, B.A. *New Mixed Tellurides of Nickel and Group 13-14 Metals $\text{Ni}_{3-\delta}\text{MTe}_2$ ($M = \text{Sn}, \text{In}, \text{Ga}$)* // Russ. Chem. Bull., **2007**, v. 56(10), p. 1945-1947.
38. Reynolds, T.K.; Kelley, R.F.; DiSalvo, F.J. *Electronic Transport and Magnetic Properties of a New Nickel Antimonide Telluride, Ni_2SbTe_2* // J. Alloys Compd., **2004**, v. 366, p. 136-144.

39. Kanematsu, K. *Magnetic and X-ray Studies of Iron-Germanium System. I. Partial Diagram of Phase with $B8_2$ and Its Variant Type of Structure* // J. Phys. Soc. Jpn. **1965**, v. 20, p. 36-43.
40. Giefers, H.; Nicol, M. *High Pressure X-ray Diffraction Study of All Fe-Sn Intermetallic Compounds and One Fe-Sn Solid Solution* // J. Alloys Compd., **2006**, v. 422, p. 132-144.
41. Chen, B.; Yang, J.; Wang, H.; Imai, M.; Ohta, H.; Michioka, C.; Yoshimura, K.; Fang, M. *Magnetic Properties of Layered Itinerant Electron Ferromagnet Fe_3GeTe_2* // J. Phys. Soc. Jpn., **2013**, v. 82, 124711.
42. Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. *Crystallographic Computing System JANA2006: General Features* // Z. Kristallogr., **2014**, v. 229, p. 345-352.
43. Sheldrick, G.M. *Crystal Structure Refinement with SHELXL* // Acta Cryst. **2015**, C71, 3-8.
44. Gelato, L.M.; Parthé, E. *STRUCTURE TIDY – a Computer Program to Standardize Crystal Structure Data* // J. Appl. Crystallogr., **1987**, v. 20, p. 139-143.
45. Koepnick, K.; Eschrig, H. *Full-Potential Nonorthogonal Local Orbital Minimum-Basis Band-Structure Scheme* // Phys. Rev. B, **1999**, v. 59, 1743.
46. Perdew, J.P.; Wang, Y. *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy* // Phys. Rev. B, **1992**, v. 45, 13244.
47. Blöchl, P.E.; Jepsen, O.; Andersen, O.K. *Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations* // Phys. Rev. B, **1994**, v. 49, 16223.
48. Nordström, L.; Brooks, M.S.S.; Johansson, B. *Calculation of Orbital Magnetism and Magnetocrystalline Anisotropy Energy in YCo_5* // J. Phys.: Condens. Matter, **1992**, v. 4, p. 3261-3272.
49. Matsnev, M.E.; Rusakov, V.S. *SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting* // AIP Conf. Proc., **2012**, v. 1489, p. 178-185.
50. Massalski, T.; Okamoto, H.; Subramian, P.; Kacprzak, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. // ASM International: Materials Park, OH, 1996.

51. Kuhn, G.; Mankovsky, S.; Ebert, H.; Regus, M.; Bensch, W. *Electronic Structure and Magnetic Properties of CrSb₂ and FeSb₂ Investigated via Ab Initio Calculations* // Phys. Rev. B, **2013**, v. 87, 085113.
52. Gippius, A.A.; Baenitz, M.; Okhotnikov, K.S.; Johnsen, S.; Iversen, B.; Shevelkov, A.V. *Sb Magnetic Resonance as a Local Probe for the Gap Formation in the Correlated Semimetal FeSb₂* // Appl. Magn. Reson., **2014**, v. 45, 1237.
53. Battiato, M.; Tomczak, J.M.; Zhong, Z.; Held, K. *Unified Picture for the Colossal Thermopower Compound FeSb₂* // Phys. Rev. Lett., **2015**, v. 114, 236603.
54. T. Moriya. *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism* // Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
55. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics* // Saunders College Publishing, New York, **1976**.
56. Provenzano, V.; Shapiro, A.J.; Shull, R.D. *Reduction of Hysteresis Losses in the Magnetic Refrigerant Gd₅Ge₂Si₂ by the Addition of Iron* // Nature, **2004**, v. 429, p. 853-857.
57. Tan, X.; Chai, P.; Thompson, C.M.; Shatruk, M. *Magnetocaloric Effect in AlFe₂B₂: Toward Magnetic Refrigerants from Earth-Abundant Elements* // J. Am. Chem. Soc., **2013**, v. 135, p. 9553-9557.
58. Singh, N.K.; Suresh, K.G.; Nigam, A.K.; Malik, S.K. *Heat Capacity and Magnetoresistance in Dy(Co,Si)₂ Compounds* // J. Appl. Phys., **2005**, v. 97, 10A301.
59. Tegus, O.; Brück, E.; Buschow, K.H.J.; F.R. de Boer. *Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications* // Nature, **2002**, v. 415, p. 150-152.
60. R.M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2nd, Completely Revised and Extended Edition* // VCH Press, Weinheim, Germany, 2006.