

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Халания Роман Андреевич

**Синтез, строение и свойства двойных и тройных германидов железа со
сложным магнитным поведением**

02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., доц. Шевельков А.В.

Москва – 2022

Содержание

1.	Введение	4
2.	Обзор литературы	10
2.1.	Т-Е интерметаллиды. Особенности их строения и физических свойств	10
2.2.	Система Fe-Ge	15
2.3.	Кристаллическая структура соединений в системе Fe-Ge и ее связь с физическими свойствами	21
2.4.	Тройные соединения в системах Fe-Ge-X с низкоразмерными подструктурами железа, родственные соединениям системы Fe-Ge	33
2.4.1.	Фазы, производные от гексагональной модификации FeGe	36
2.4.2.	$\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ и $\text{Fe}_9\text{Ge}_{5+x}\text{Al}_{7-x}$	41
2.4.3.	Слоистые фазы в системе Fe-Ge-Te	42
2.4.4.	RFe_4Ge_2 (R = Y, Dy–Lu)	43
2.4.5.	CuFe_2Ge_2	45
2.4.6.	FeGaGe	46
2.4.7.	$\text{R}_4\text{Fe}_4\text{Ge}_7$ (R = Sc, Ti, Zr, Hf) и $\text{R}_8\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{10}$ (R = Er–Yb)	46
2.4.8.	RFeGe (R = Sc, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta)	47
2.4.9.	Фазы RFeGe_2 (R = Sc, Ti, Zr, Hf)	49
2.4.10.	Фазы $\text{R}_3\text{Fe}_4\text{Ge}_4$ (R = Ho–Tm)	49
2.5.	Постановка задачи	50
3.	Экспериментальная часть	52
3.1.	Синтез поликристаллических образцов и их характеристика	52
3.2.	Получение кристаллов	53
3.3.	Определение кристаллической структуры полученных соединений	55
3.4.	Теоретические расчеты и анализ электронной структуры соединений	67
3.5.	Исследование термодинамических, транспортных и магнитных свойств	68
3.6.	Спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P	69
3.7.	Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe	69
4.	Обсуждение результатов	70
4.1.	Синтез соединений и их область гомогенности	70
4.2.	Получение кристаллов	75
4.3.	Кристаллическая структура Fe_6Ge_5	77

4.4.	Особенности химической связи в Fe_6Ge_5	83
4.5.	Кристаллическое и электронное строение Fe_6Ga_5	92
4.6.	Кристаллическое и электронное строение $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$)	100
4.7.	Кристаллическая структура $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ ($x = 0.3-0.6, y = 0-0.2$)	108
4.8.	Магнитные и термодинамические свойства Fe_6Ge_5	114
4.9.	^{57}Fe мессбауэровская спектроскопия Fe_6Ge_5	117
4.10.	Магнитные свойства Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{5+y}$	126
4.11.	Кристаллическая структура $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	131
4.12.	Особенности кристаллической структуры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{P}, \text{Si}$)	142
4.13.	Особенности кристаллической структуры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x-y}\text{As}_y\text{P}_x$	149
4.14.	Магнитные и термодинамические свойства $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$)	151
4.15.	Транспортные свойства $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	156
4.16.	^{57}Fe мессбауэровская спектроскопия $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	157
4.17.	Магнитная структура $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	162
4.18.	Заключение	169
5.	Выводы	173
6.	Список литературы	175
7.	Приложения	199

1. Введение

Актуальность темы исследования. Вследствие большого количества элементов, которые могут входить в состав интерметаллидов, – от типичных металлов 1-12 групп до металлоидов – интерметаллические соединения демонстрируют огромное разнообразие кристаллических структур и физических свойств. Химическую связь в них также нельзя свести к единой универсальной модели. Вклады металлической, ковалентной и ионной связи могут отличаться значительно в разных классах интерметаллидов. Соединения, содержащие одновременно атомы переходного элемента (Т) и *p*-элемента (Е), – Т-Е интерметаллиды – занимают особое положение в химии интерметаллических соединений, так как взаимодействие *d*-орбиталей переходного металла и *s*-, *p*-орбиталей элемента 13-15 групп оказывает значительное влияние на их электронную и кристаллическую структуры. Это проявляется в более выраженном ковалентном характере связи, который в некоторых случаях приводит к полупроводниковому типу проводимости, а также в особых структурных типах, значительно отличающихся от плотных шаровых упаковок, типичных для металлов 1–12 групп и образованных ими интерметаллидов.

Среди Т-Е интерметаллидов отдельно можно выделить бинарные германиды железа. Кристаллические структуры данных фаз зачастую родственны, при этом, за счет большого разнообразия типов подструктур из атомов железа, соединения проявляют широкий спектр транспортных и магнитных свойств. Фазы, содержащие трехмерные каркасы из атомов железа, обладают металлическим типом проводимости и являются, как правило, ферромагнетиками [1,2], в то время как фазы, содержащие частично или полностью изолированные низкоразмерные фрагменты из атомов железа, могут проявлять полупроводниковые свойства [3,4], а также демонстрировать сложное магнитное поведение с образованием множественных модулированных и неколлинеарных магнитных структур в упорядоченном состоянии [5–17].

Тройные фазы в системах Fe-Ge-X, где X – металл или металлоид, демонстрируют еще большее многообразие подструктур атомов железа различной размерности. Данные фазы также могут проявлять сложные виды магнитного упорядочения [18–27], а некоторые из них являются сверхпроводниками [28]. При этом кристаллическая структура тройных германидов железа зачастую содержит сходные

структурные фрагменты или является производной от кристаллической структуры фаз в системе Fe-Ge.

Перечисленные выше особенности магнитного упорядочения делают возможным создание магнетокалорических материалов [29,30], а также материалов для магнитной записи [31] на основе двойных и тройных германидов железа, поэтому поиск новых соединений и установление взаимосвязей между их составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами представляет большой фундаментальный и практический интерес. Несмотря на большое количество работ, посвященных германидам железа, некоторые бинарные соединения охарактеризованы не полностью, а многие тройные системы Fe-Ge-X являются малоизученными. Также остаются необъясненными многие особенности магнитного поведения таких соединений, в том числе их связь с кристаллической структурой фаз.

Для установления этих взаимосвязей в настоящей работе были исследованы особенности кристаллической структуры и магнитного поведения известного, но малоизученного соединения Fe_6Ge_5 , а также осуществлен поиск и успешный синтез новых производных от него фаз в системе Fe-Ge-Ga. Кроме того, в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) также был проведен поиск и успешный синтез нового семейства производных гексагональной модификации FeGe.

Целью данной работы являлись синтез и исследование малоизученных двойных германидов железа, а также новых соединений, содержащих низкоразмерные подструктуры из атомов железа, в системах Fe-Ge-E ($E - p\text{-элемент}$) и установление общих взаимосвязей между кристаллической структурой и магнитными свойствами в интерметаллидах двойной системы Fe-Ge и тройных систем Fe-Ge-E.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Синтез Fe_6Ge_5 , а также поисковый и направленный синтез производных фаз той же стехиометрии в системе Fe-Ge-Ga.
- 2) Установление влияния содержания Ga в фазах общего состава $\text{Fe}_6(\text{Ge},\text{Ga})_5$ на их кристаллическое строение и магнитные свойства.
- 3) Направленный синтез в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) новых производных гексагональной модификации FeGe, определение их области гомогенности, установление кристаллической и электронной структуры, а также магнитных и транспортных свойств.

- 4) Определение влияния состава и особенностей кристаллической структуры новых тройных фаз в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si, P, As}$) на их магнитные свойства.

В работе в качестве методов синтеза и исследования были использованы:

- стандартный высокотемпературный ампульный синтез, синтез в расплаве с использованием легкоплавких флюсов и химические транспортные реакции,
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, в том числе с использованием синхротронного излучения,
- дифракция нейтронов,
- мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe ,
- спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P ,
- сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ,
- квантово-химические расчеты электронного строения твердого тела,
- измерение в широком диапазоне температур магнитных свойств, а также теплоемкости и электронной проводимости.

Научная новизна работы. В настоящей работе впервые получены и охарактеризованы новое семейство производных от $\text{FeGe}_{(\text{гекс.})}$ соединений в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si, P, As}$), две новые тройные фазы $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$.

Комплексом дифракционных методов, в том числе с использованием синхротронного и нейтронного излучения, установлена кристаллическая структура новых фаз в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si, P, Ga, As}$), а также известных фаз Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 . С использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса также установлена локальная структура нового соединения в системе Fe-Ge-P.

В широком интервале температур исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности всех вышеупомянутых соединений и определены их тип упорядочения и температуры фазовых переходов. Для фаз Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ также исследованы магнетокалорические свойства. С помощью методов дифракции нейтронов и ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии определена протяженная и локальная магнитная структура новых фаз в системах Fe-Ge-E ($E = \text{P, As}$), а также локальная магнитная структура Fe_6Ge_5 .

На основе вышеперечисленных данных установлена взаимосвязь кристаллического строения с магнитными и транспортными свойствами Fe_6Ge_5 , Fe_6Ga_5 и новых фаз в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si}, \text{P}, \text{Ga}, \text{As}$). Полученные данные дополняют известные из литературы сведения об особенностях кристаллического строения и магнитных свойств двойных и тройных германидов железа и позволяют выявить более общие взаимосвязи между их составом, строением и свойствами.

Практическая и теоретическая значимость работы. Полученные в работе данные расширяют представления о химии интерметаллических соединений и вносят вклад в создание и усовершенствование научных основ направленного синтеза новых интерметаллидов с требуемыми магнитными и транспортными свойствами. В частности, результаты работы демонстрируют явные закономерности в строении и физических свойствах большого ряда интерметаллидов и могут быть использованы для разработки и создания новых магнетокалорических материалов.

Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC и ICSD) для использования в качестве справочных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (гранты 17-13-01033 и 17-13-01033-П).

Положения, выносимые на защиту:

1. Переопределенное кристаллическое строение Fe_6Ge_5 , Fe_6Ga_5 , а также кристаллическое строение производных от них тройных фаз $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ и особенности их магнитного поведения.

2. Выявленная взаимосвязь между содержанием Ga, кристаллическим строением и магнитными свойствами фаз общего состава $\text{Fe}_6(\text{Ge},\text{Ga})_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge},\text{Ga})_{5+y}$.

3. Синтез, кристаллическое строение и области гомогенности соединений нового семейства производных гексагональной модификации FeGe в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$), а также особенности их магнитного поведения.

4. Выявленные взаимосвязи между элементным составом, кристаллическим строением и магнитными свойствами фаз в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si}, \text{P}, \text{Ga}, \text{As}$), а также общие закономерности строения и магнитного поведения двойных и тройных германидов железа.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа, включая рентгеновскую дифракцию, в том числе с применением синхротронного излучения, нейтронографию, растровую электронную микроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию, измерение магнитных и транспортных свойств, применением надежных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования – Fe_6Ge_5 , Fe_6Ga_5 , а также новых тройных фаз Fe-Ge-E (E = Si, P, Ga, As). Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, были представлены в докладах на российских и международных конференциях.

Публикации и апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в тезисах 13 докладов на международных и всероссийских конференциях. По материалам настоящей работы были представлены доклады на конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2017-2019 гг.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2017-2021 гг.), Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2018 г.), XXI Международной конференции по соединениям переходных металлов (Вена, 2018 г.), V конференции по неорганической химии Европейского химического общества (Москва, 2019 г.), XVII Европейской конференции по химии твердого тела (Лилль, 2019 г.).

Личный вклад автора. В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии во время обучения в очной аспирантуре на кафедре неорганической химии в период 2017 – 2021 гг. Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

Часть инструментальных исследований была выполнена к.х.н. Верченко В.Ю. (измерение теплоемкости, транспортных и магнитных свойств) в National Institute for Chemical Physics and Biophysics (Таллинн, Эстония); к.х.н. Соболевым А.В. (эксперименты по ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии) на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; к.х.н. Мироновым А.В. (дифракционный эксперимент на кристалле $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$) на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; доктором Wei Z. (дифракционный эксперимент на кристаллах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ и Fe_6Ge_5) в University at Albany (Олбани, США); доктором Jesche A. в University of Augsburg (измерения намагниченности кристаллов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$); докторами Heinmaa I. и Stern R. (эксперименты по ^{31}P спектроскопии ядерного магнитного резонанса) в National Institute for Chemical Physics and Biophysics (Таллинн, Эстония); доктором Senyshyn A. (эксперименты по нейтронографии высокого разрешения) в Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II), Technische Universität München (Мюнхен, Германия). Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных данных.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, включающие заключение), выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 107 рисунков и 22 таблицы. Список литературы включает 273 наименования.

2. Обзор литературы

2.1. Т-Е интерметаллиды. Особенности их строения и физических свойств

Т-Е интерметаллиды – это интерметаллиды, образованные атомами переходных металлов 3–11 групп (Т) и атомами элементов 12–16 групп (Е) [32,33]. Элементы 12 группы принято относить к переходным металлам [34], однако в химии Т-Е интерметаллидов их поведение сходно в большей степени с *p*-элементами. Кристаллические структуры соединений, образованных элементами 12 группы, зачастую схожи со структурами с участием элементов 13–14 групп [35–41], а сами элементы могут частично или полностью замещать друг друга в кристаллографических позициях [33,39–46]. Из-за сочетания атомов двух различных типов химическая связь в Т-Е интерметаллидах имеет достаточно выраженный ковалентный и полярный характер. Это приводит к особенностям электронной и кристаллической структуры, таким как низкая плотность состояний вблизи уровня Ферми [32] и менее выраженное стремление к образованию плотноупакованных структур, что ведет к нетипичным для интерметаллидов физическим свойствам, таким как полупроводниковый тип проводимости [4,32,46–48], и особым структурным типам, не встречающимся среди интерметаллических соединений между металлами 1–11 групп [35,36,49–51].

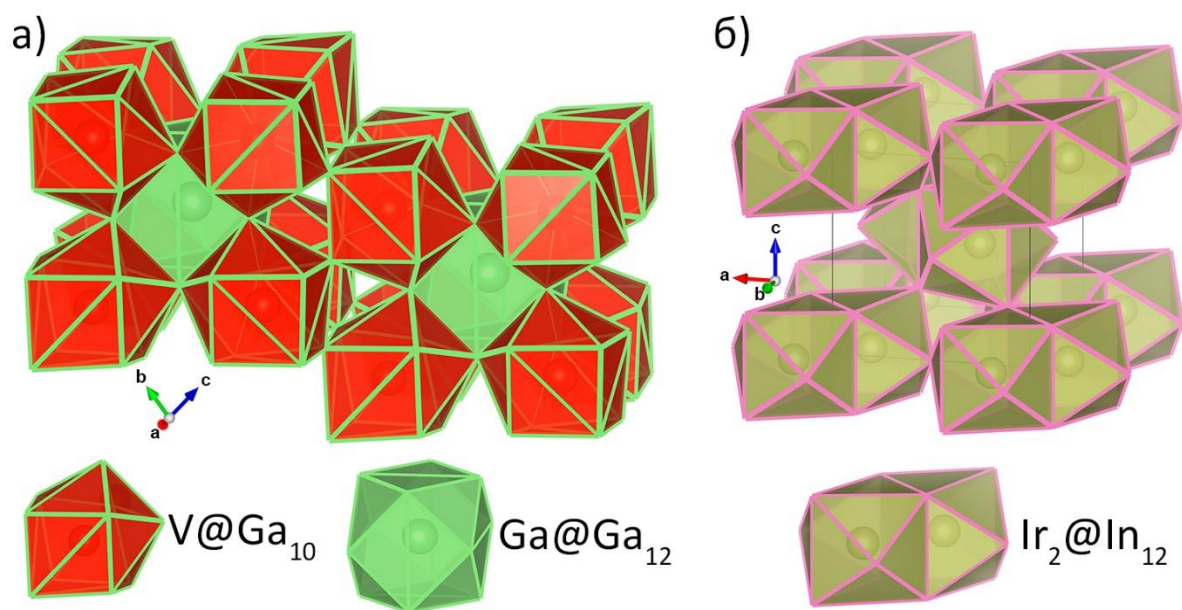


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической структуры V_8Ga_{41} (а), кристаллическая структура $IrIn_3$ (б).

Соединения Т-Е, богатые *d*-металлом (более 50 ат. %), часто имеют структуры, производные от ОЦК-кладки [35,36,49–60]. Увеличение содержания *p*-элемента приводит к значительному расхождению в строении соединений. В случае элементов 13 группы наблюдается тенденция к образованию кластеров из атомов Е вокруг одного или нескольких атомов Т, при этом атомы Т в разных кластерах изолированы друг от друга [32,49,61]. Это можно наблюдать, например, в соединениях со структурными типами Cr₃Ga₄ [62], V₈Ga₄₁ (рисунок 1а) [45,46,63], IrIn₃ (рисунок 1б) [44,48] и Co₂Al₅ [64,65].

Для элементов 14-й группы образование подобных кластеров выражено слабее и проявляется в значительной степени только в соединениях олова и свинца, что приводит к тому, что фазы с соотношением Т:Е меньшим чем 1:2 редки и также характерны для этих двух элементов, благодаря их более выраженным металлическим свойствам. Кристаллическая структура фаз с большим содержанием *p*-элемента наследует достаточно большое количество структурных фрагментов от соединений, более богатых *d*-элементом, а координационное окружение атомов *p*-элемента, как правило, является производным от ромбододекаэдра ET₁₄ (рисунок 2а), присутствующего в ОЦК-фазах, богатых *d*-металлом [36,51,52,66–68]. С уменьшением содержания *d*-элемента происходит постепенное уменьшение числа атомов Т в вершинах этого полиэдра за счет образования вакансий или замены атомов *d*-элемента на атомы Е, причем последнее, как правило, затрагивает 6 более удаленных вершин. Замещение атомов *d*-элемента на вакансии и атомы *p*-элемента в полиэдре реализуется различными способами, и в одном соединении может сосуществовать несколько вариантов производных полиэдров, при этом геометрия расположения вершин относительно исходного ромбододекаэдра во многом сохраняется. На рисунках 2б–з представлены координационные полиэдры атомов *p*-элемента в некоторых тетрелидах переходных металлов.

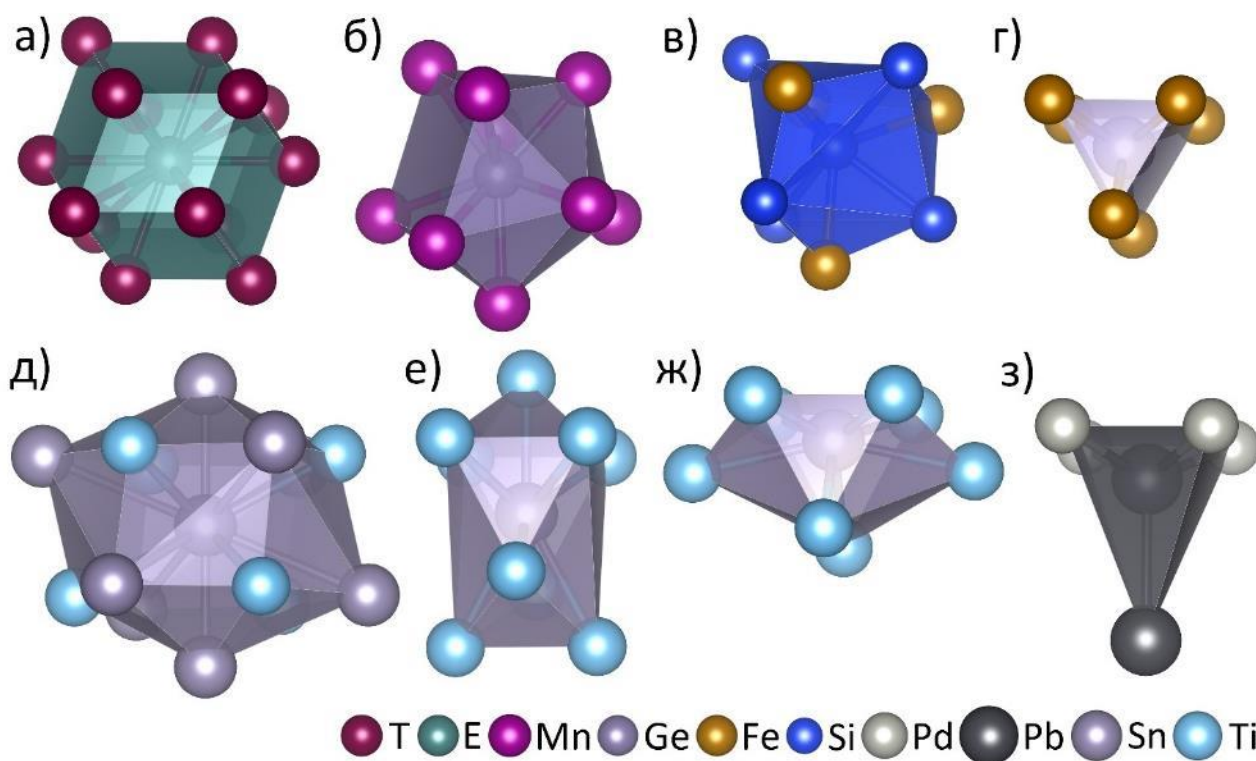


Рисунок 2. Полиэдр ET_{14} , встречающийся в ОЦК-фазах, богатых d-металлом [36,51,52,66–68] (а); координационные полиэдры атома Ge в Mn_5Ge_3 (б) [69], атома Si в $FeSi_2$ (в) [70], атома Sn в гексагональной модификации $FeSn$ (г) [71], атомов Sn в высокотемпературной модификации Ti_6Sn_5 (д-ж) [72], атома Pb в $PdPb_2$ (з) [73].

Кристаллические структуры Т-Е интерметаллидов, богатых элементами 15–16 групп, уже ближе к структурам, типичным для ионных соединений, с относительно небольшими координационными числами и малым количеством близких контактов между атомами переходных металлов, а сами фазы кристаллизуются, как правило, в структурных типах FeAs (рисунок 3а) [36,74], NiAs [36,53,75], FeAs₂ (рисунок 3б) [36,76–78], OsGe₂ (рисунок 3в) [36, 79,80] или родственных [36,53,78].

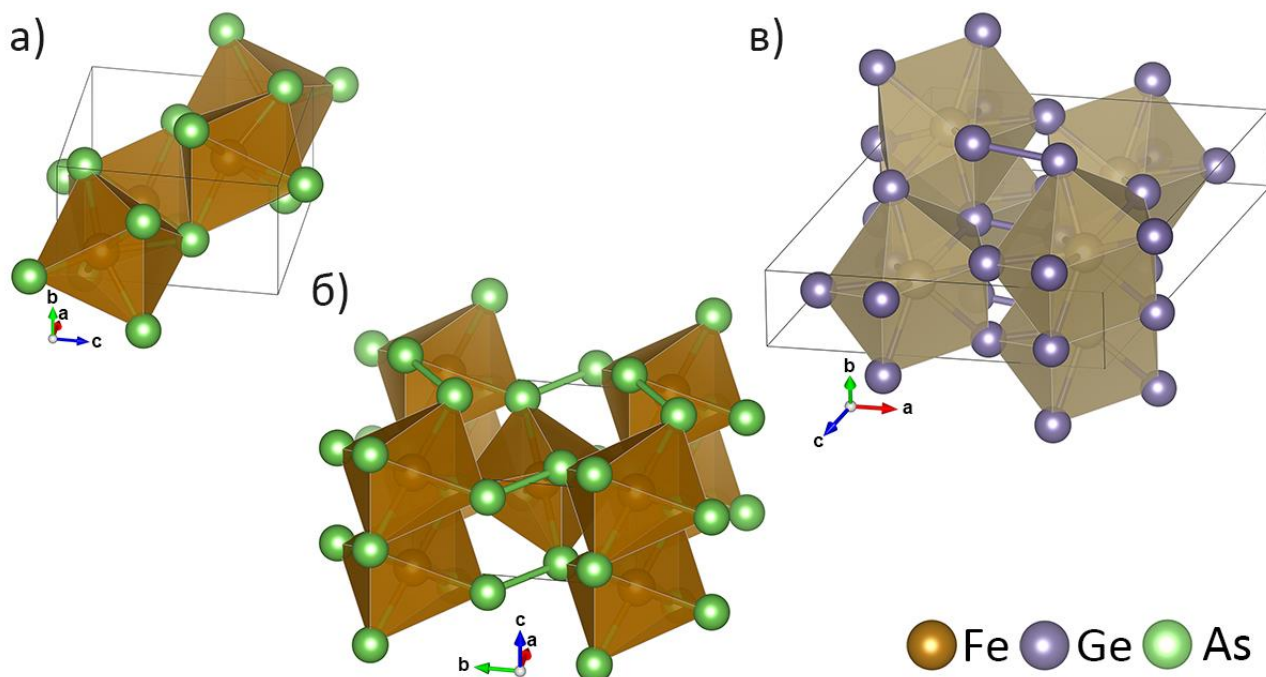


Рисунок 3. Кристаллические структуры $FeAs$ [74] (а), $FeAs_2$ [77] (б) и $OsGe_2$ [79] (в).

Благодаря развитию современных вычислительных методов удалось объяснить многие закономерности кристаллического и электронного строения Т-Е интерметаллидов для большого числа бинарных и квазибинарных систем, а также выявить новые [32,39,47,81–85]. Так, многие особенности кристаллического и электронного строения Т-Е интерметаллидов, богатых p -элементом, достаточно успешно объясняются с помощью правила $18-n+m$, где n – число изолобальных связей Т-Т и m – число ортогональных связей Е-Е [32]. Изолобальные связи Т-Т представляют собой многоцентровые взаимодействия между двумя атомами переходного элемента, которые связаны через мостиковые атомы p -элемента, тогда как ортогональные связи Е-Е образованы частью валентных орбиталей p -элемента, которая не взаимодействует с орбиталями d -элемента. Данное правило сходно с правилом 18 электронов для комплексов благородных металлов с органическими лигандами [86] и состоит в том, что атом переходного элемента стремится к 18-электронной конфигурации, поэтому кристаллическая структура таких интерметаллидов наиболее устойчива, когда общее число валентных электронов, приходящихся на один атом переходного металла, равно или близко к $18-n+m$ [32]. Правило $18-n+m$ объясняется тем, что при таком числе электронов происходит преимущественное заполнение связывающих и несвязывающих состояний, тогда как разрыхляющие – остаются свободными [32]. В зонной структуре Т-Е интерметаллидов это также зачастую проявляется в виде

значительного понижения плотности состояний при степени заполнения состояний, соответствующему данному числу валентных электронов или близком к нему [32]. В некоторых случаях это приводит к появлению запрещенной зоны, в результате чего при числе валентных электронов, равном $18-n+m$, что соответствует полному заселению валентной зоны, соединение проявляет полупроводниковый тип проводимости.

Возможность образования запрещенной зоны в Т-Е интерметаллидах также в большой степени связана с размерностью системы связей между атомами d -металла. Так, среди бинарных фаз полупроводники известны только среди соединений, не содержащих протяженных систем коротких контактов Т-Т, близких к сумме атомных радиусов [32]. Такую закономерность можно объяснить тем, что в данных интерметаллидах основной вклад в состояния в непосредственной близости к уровню Ферми вносят именно орбитали атомов переходных металлов, тогда как состояния с большим вкладом орбиталей атомов p -элемента располагаются, как правило, гораздо ниже по энергии [4,32,33,39,45–48,84,85,87]. С увеличением степени перекрывания атомных орбиталей увеличивается дисперсия состояний по энергии [88], поэтому для формирования запрещенной зоны в Т-Е интерметаллидах необходимо ограничить перекрывание между орбиталями атомов Т. В случае тройных Т-Е интерметаллидов с двумя различными d -металлами полупроводниковый тип проводимости также возможен, когда общая система контактов Т-Т является трехмерной, но подструктура отдельного d -металла является 0-мерной, а сами металлы находятся в разных концах d -ряда, что наблюдается для половинных сплавов Гейслера [89,90,91]. Это происходит по причине того, что энергия орбиталей переходных элементов к концу ряда значительно уменьшается, соответственно в таких соединениях вблизи или выше уровня Ферми [89,90,91] находятся состояния, образованные только орбиталями d -металла начала ряда.

Несмотря на рассмотренные выше закономерности кристаллического и электронного строения Т-Е интерметаллидов, достаточно многие взаимосвязи между их составом, структурой и физическими свойствами остаются невыясненными. Так, общее полуэмпирическое правило, аналогичное $18-n+m$, для фаз с большим содержанием d -металла на данный момент не разработано, известны лишь нестрогие эмпирические правила с ограниченной применимостью, связанные с подсчетом общего

числа валентных электронов, например, правила Юм-Розери [49]. Также неясно, насколько правило $18-n+m$ может быть справедливо для тройных соединений, а также систем с выраженной металлической связью между атомами *p*-металла [32,45,46,94].

Магнетизм в случае Т-Е интерметаллидов имеет в значительной степени зонную природу [95,96] и ярко выражен только для фаз с 3*d*-металлами Т = Cr–Ni [29,52]. Несмотря на достаточно небольшое количество возможных комбинаций элементов, Т-Е интерметаллиды проявляют широкий спектр различных видов магнитного упорядочения от коллинеарного ферромагнитного [2,29,52] до сложных неколлинеарных и модулированных антиферромагнитных структур [5–10]. В случае некоторых соединений магнитная структура также может претерпевать значительные изменения при изменении температуры или напряженности внешнего магнитного поля [5–17,97,98].

Кристаллическая структура бинарных Т-Е интерметаллидов часто может значительно отличаться как между бинарными системами, так и в пределах отдельной бинарной системы. Из-за этого известные закономерности магнитного поведения ограничены, как правило, отдельными небольшими семействами соединений одного структурного типа. Тем не менее, особенности координации атомов элементов 14 группы в Т-Е интерметаллидах делают возможным выявить некоторые более общие взаимосвязи между составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами в пределах отдельных систем. Система Fe-Ge представляет наибольший интерес среди таких бинарных систем для изучения влияния кристаллической структуры на магнитные свойства, так как она содержит большое число промежуточных фаз с различными физическими свойствами.

2.2. Система Fe-Ge

Система Fe-Ge содержит 9 промежуточных фаз, а также ряд ограниченных твердых растворов (α -Fe), (γ -Fe) и (Ge) на основе чистых компонентов [99]. Промежуточные фазы демонстрируют широкий спектр различных транспортных и магнитных свойств. Помимо соединений с металлическим типом проводимости, в системе существует также и полупроводник Fe₂Ge₃ [3,4]. Магнитное упорядочение в данной системе представлено от коллинеарного ферромагнитного до различных видов неколлинеарных антиферромагнитных структур [2,5–17]. На рисунке 4 дана фазовая

диаграмма системы Fe-Ge [99], а в таблице 1 приведены кристаллографические данные фаз.

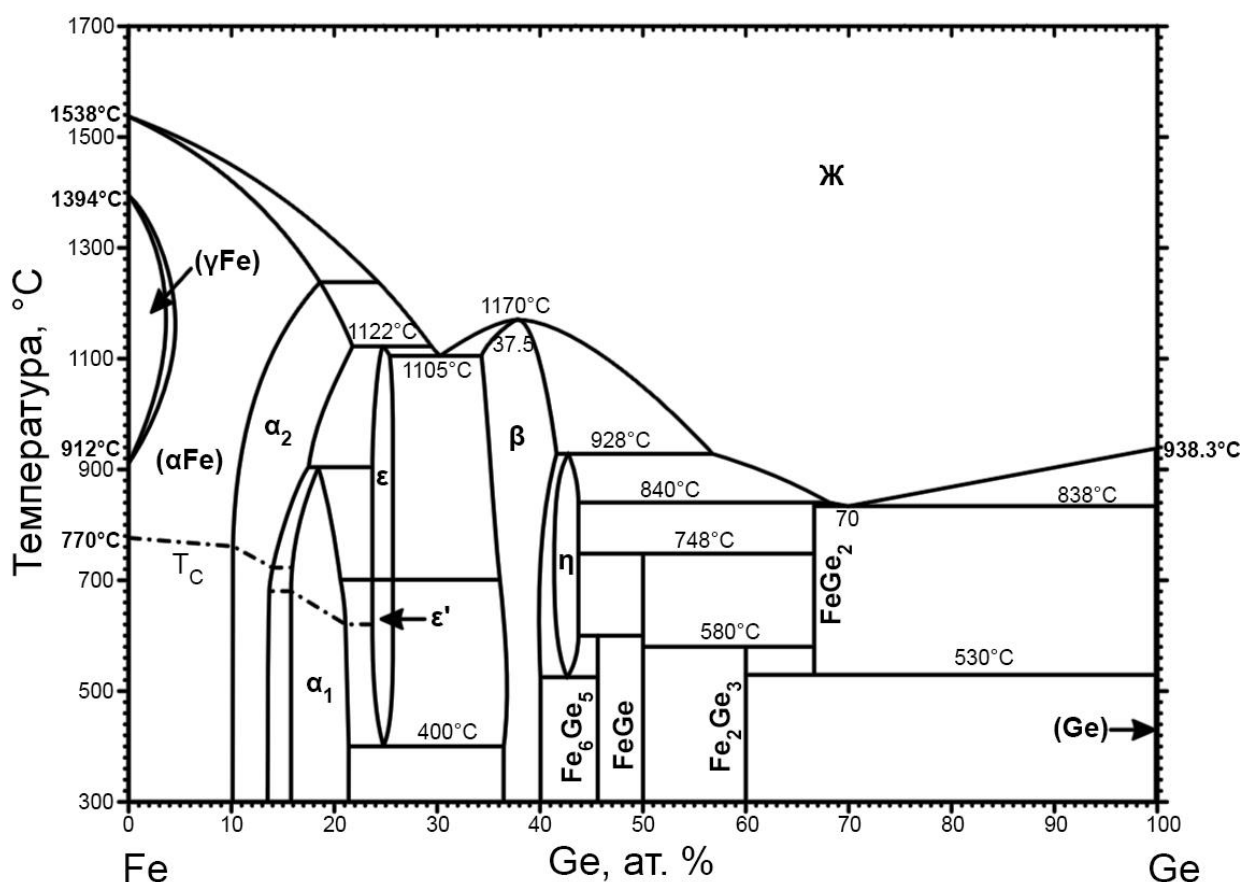


Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы Fe-Ge [99].

Кристаллические структуры фаз в данной системе родственны и построены из сходных структурных блоков. Ближайшее окружение атомов германия в фазах системы Fe-Ge можно представить как вакансионные производные ромбододекаэдра GeFe_{14} , присутствующего в твердых растворах на основе α -Fe. С уменьшением соотношения Fe:Ge увеличивается число вакансий Fe в данных полиэдрах и уменьшается координационное число атома Ge, тогда как расположение оставшихся атомов железа относительно исходных полиэдров в большинстве случаев практически не претерпевает изменений, что можно видеть на схеме, представленной на рисунке 5. Образование вакансий в полиэдре Ge приводит к уменьшению числа близких контактов Fe-Fe (2.5-2.8 Å) и разделению каркаса из атомов Fe на отдельные низкоразмерные фрагменты. За счет большого числа промежуточных фаз изменение координационного числа атомов Ge происходит постепенно, при этом реализуются различные варианты взаимного расположения атомов железа и вакансий. Благодаря этому в фазах системы Fe-Ge атомы Fe образуют большое количество подструктур Fe-

Fe разной размерности от 3-мерных каркасов в фазах, богатых железом, до двумерных слоев в гексагональной модификации FeGe [100] и одномерных цепочек в FeGe₂ [24]. Также в некоторых фазах подструктуру атомов Fe можно формально считать 0-мерной, так как ближайшие атомы Fe разделены достаточно большим расстоянием порядка или более 2.9 Å, что наблюдается в кубической модификации FeGe [73] и в Fe₂Ge₃ [3,4].

Таблица 1. Кристаллографические данные фаз в системе Fe-Ge, в случае фазы протяженного состава параметры элементарной ячейки представлены интервалом от наибольшего к наименьшему содержанию железа в фазе.

Фаза	Структурный тип	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å
(α -Fe)	α -Fe	$Im-3m$	$a = 2.866\text{--}2.888$ [66,101]
(γ -Fe)	Cu	$Fm-3m$	$a = 3.613$ [102]
α_2	CsCl	$Pm-3m$	$a = 2.893\text{--}2.900$ [52]
α_1	BiF ₃	$Fm-3m$	$a = 5.76$ [67]
ε	Mg ₃ Cd	$P6_3/mmc$	$a = 5.169\text{--}5.185$, $c = 4.222\text{--}4.232$ [2]
ε'	Cu ₃ Au	$Pm-3m$	$a = 3.665$ [2]
β	Co _{1.75} Ge	$P6_3/mmc$	$a = 4.036\text{--}3.998$, $c = 5.030\text{--}5.010$ [103]
η	Fe _{6.5} Ge ₄	$P6_3/mmc$	$a = 7.978\text{--}7.976$, $c = 5.003\text{--}4.993$ [103]
Fe ₆ Ge ₅	Fe ₆ Ge ₅	$C2/m$	$a = 9.965$, $b = 7.826$, $c = 7.801$, $\beta = 109.67^\circ$ [104]
FeGe _(куб.)	FeSi	$P2_13$	$a = 4.689$ [6]
FeGe _(гекс.)	CoSn	$P6/mmm$	$a = 5.003$, $b = 4.055$ [100]
FeGe _(мон.)	CoGe	$C2/m$	$a = 11.841$, $b = 3.938$, $c = 4.935$, $\beta = 103.508^\circ$ [13]
Fe ₂ Ge ₃	Ru ₂ Sn ₃	$P-4c2$	$a = 5.585$, $c = 8.940$ [4]
FeGe ₂	CuAl ₂	$I4/mcm$	$a = 5.908$, $c = 4.957$ [73]
(Ge)	C (алмаз)	$Fd-3m$	$a = 5.658$ [105]

KЧ(Fe):

14

12

11

10

9

8

7

6

5

4

● Fe ● Ge

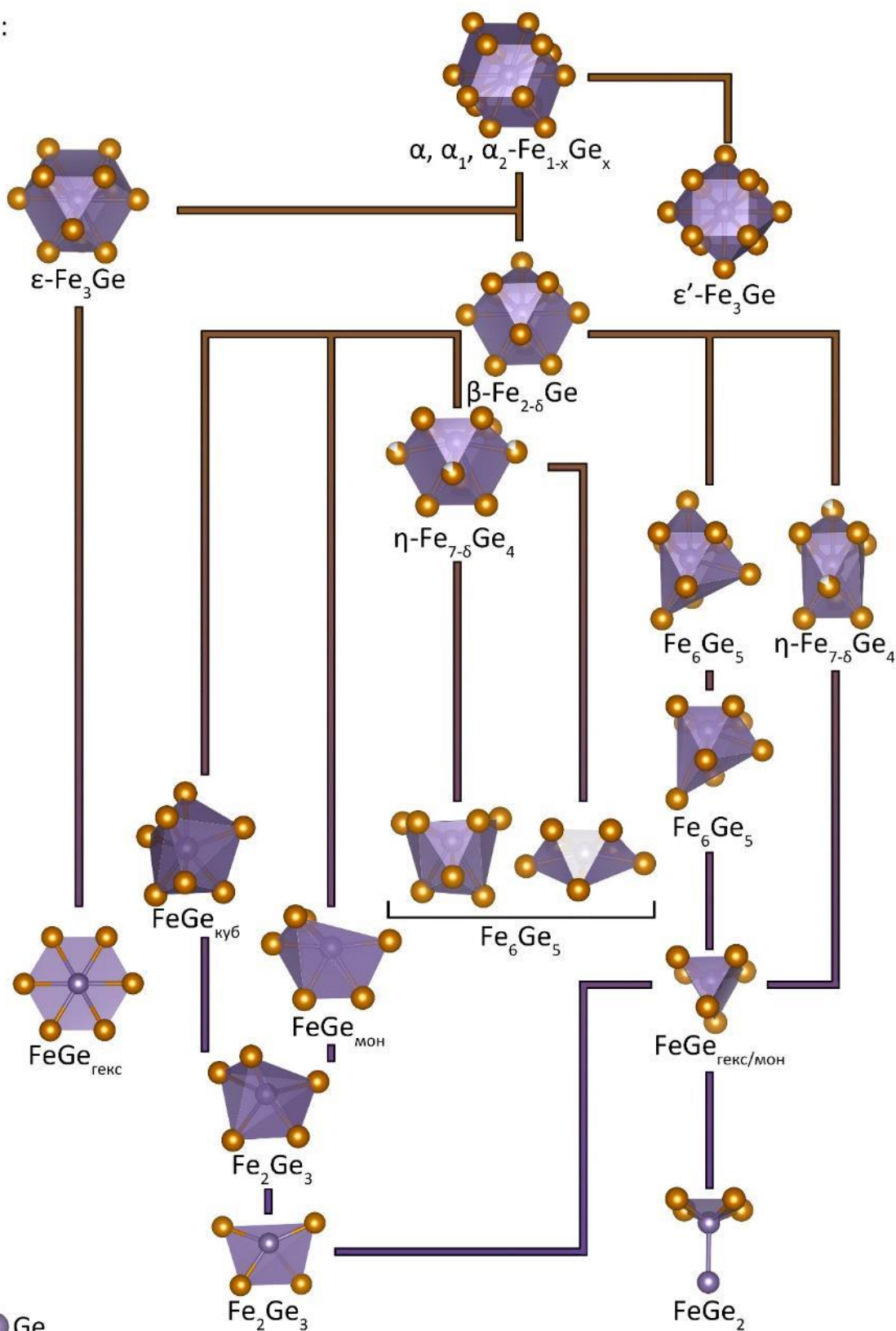


Рисунок 5. Общая схема взаимосвязей между координационными полиэдрами в системе Fe-Ge.

Такое многообразие подструктур различной размерности из атомов Fe обеспечивает разнообразие физических свойств соединений в данной системе,

несмотря на схожесть структурных элементов. Транспортные свойства, а также тип магнитного упорядочения фаз с указанием размерности подструктуры Fe-Fe представлены в таблице 2.

Таблица 2. Литературные данные о транспортных свойствах и типе магнитного упорядочения фаз в системе Fe-Ge.

Фаза	Размерность подструктуры Fe	Тип проводимости	Тип магнитного упорядочения и соответствующие температуры фазовых переходов, К.
(α -Fe)	3	металл	ферромагнетик, $T_C^1 = 1043\text{--}1020$ [2,106]
(γ -Fe)	3	металл	антиферромагнетик, $T_N^2 = 67$ [107]
α_2	3	металл	ферромагнетик, $T_C = 1020\text{--}990$ [2,106]
α_1	3	металл	ферромагнетик, $T_C = 950\text{--}820$ [2,106]
ε	3	металл	ферромагнетик, $T_C = 655\text{--}630$ [2]
ε'	3	металл	ферромагнетик, $T_C = 760\text{--}755$ [2]
β	3	металл	ферромагнетик, $T_C = 525\text{--}450$ [1]
η	3	металл	ферромагнетик, $T_C = 400\text{--}200$ [1]
Fe_6Ge_5	2–3*	?	антиферромагнетик, $T_{N1} = 330$, $T_{N2} = 110$ [108] или ферромагнетик [1]
$\text{FeGe}_{(\text{куб.})}$	0(3)**	металл	гелимагнетик, $T_C = 280$ [5–7]
$\text{FeGe}_{(\text{гекс.})}$	2	металл	антиферромагнетик, $T_N = 411$, $T_{DC}^3 = 55$ [10,109,110]
$\text{FeGe}_{(\text{мон.})}$	2–3*	металл	антиферромагнетик, $T_{N1} = 340$, $T_{N2} = 120$ [13–15]
Fe_2Ge_3	0	полупроводник	диамагнетик [3,4]
FeGe_2	1	металл	антиферромагнетик, $T_{SDW}^5 = 287$, $T_N = 265$ [8,16,17]

1T_C – температура Кюри, 2T_N – температура Нееля, $^3T_{DC}$ – верхняя граница существования двухконусной магнитной структуры, $^4T_{SDW}$ – верхняя граница существования SDW-фазы.

* подструктура атомов Fe содержит слабосвязанные между собой фрагменты более низкой размерности (см. раздел 2.3).

** в зависимости от выбранной границы расстояний для коротких контактов Fe-Fe размерность подструктуры железа может быть определена по-разному (см. раздел 2.3).

Все исследованные в литературе соединения в системе Fe-Ge, содержащие протяженные системы связей Fe-Fe (менее 2.6 Å), т.е. с 1-3-мерными подструктурами из атомов Fe, являются металлами. Спин-неполяризованные расчеты зонной структуры данных соединений [111–113] показывают высокие значения плотности состояний на уровне Ферми, что предполагает наличие стонеровской нестабильности [114] в этих системах и существование вследствие этого магнитоупорядоченных фаз, которые действительно наблюдаются в экспериментах для всех изученных в литературе соединений. Фазы с трехмерными каркасами из атомов железа являются, как правило, ферромагнетиками, причем с увеличением содержания Ge происходит постепенное уменьшение температуры Кюри (таблица 2). Металлические фазы с подструктурами железа меньшей размерности, наоборот, претерпевают антиферромагнитное упорядочение, при этом соседние атомы железа в низкоразмерных фрагментах упорядочиваются ферромагнитно, тогда как сами фрагменты – антиферромагнитно. Такие особенности магнитного поведения можно объяснить тем, что в магнитном упорядочении данных фаз, помимо прямого обменного взаимодействия Fe-Fe, большую роль играют сверхобменные взаимодействия Fe-Ge-Fe. Взаимодействие Fe-Fe, за исключением твердых растворов на основе γ -Fe, [95,115] является ферромагнитным, в то время как сверхобмен Fe-Ge-Fe, по всей видимости, является антиферромагнитным, по крайней мере, при конфигурации фрагмента Fe-Ge-Fe, близкой к линейной. В фазах с трехмерным каркасом из атомов железа (от чистого Fe до η -фазы включительно) взаимодействия Fe-Fe преобладают во всех трех направлениях над антиферромагнитными взаимодействиями Fe-Ge-Fe, и тип магнитного упорядочения этих фаз определяется только прямым обменным взаимодействием Fe-Fe. Вследствие этого данные соединения, за исключением γ -Fe,

являются ферромагнетиками [1,2]. В фазах, содержащих низкоразмерные подструктуры железа, относительно одного из направлений в кристаллической структуре антиферромагнитные взаимодействия Fe-Ge-Fe доминируют над прямым обменом Fe-Fe, в результате чего фазы упорядочиваются антиферромагнитно.

2.3. Кристаллическая структура соединений в системе Fe-Ge и ее связь с физическими свойствами

Фазы с большим содержанием железа (> 70 ат. %) имеют типичные для металлов кристаллические структуры, основанные на мотивах ОЦК и плотнейших упаковок. Фазы α_1 и α_2 представляют собой упорядоченные сверхструктуры на основе ОЦК структуры α -Fe [52,67], в которых Ge координирован 14 атомами Fe в вершинах ромбододекаэдра (рисунок 6а). В Fe_3Ge атомы Fe и Ge образуют упорядоченную плотнейшую упаковку. Данное соединение имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную кубическую (ϵ' , структурный тип Cu_3Au) [2] и высокотемпературную гексагональную (ϵ , структурный тип Mg_3Cd) [2], причем атомы Ge находятся в кубооктаэдре или антикубооктаэдре из атомов Fe соответственно (рисунки 6б и 6в). Атомы германия в перечисленных фазах полностью окружены 12 атомами железа, которые образуют трехмерный каркас из коротких контактов Fe-Fe, а сами фазы являются ферромагнетиками с высокими температурами Кюри [2,106] (см. таблицу 2).

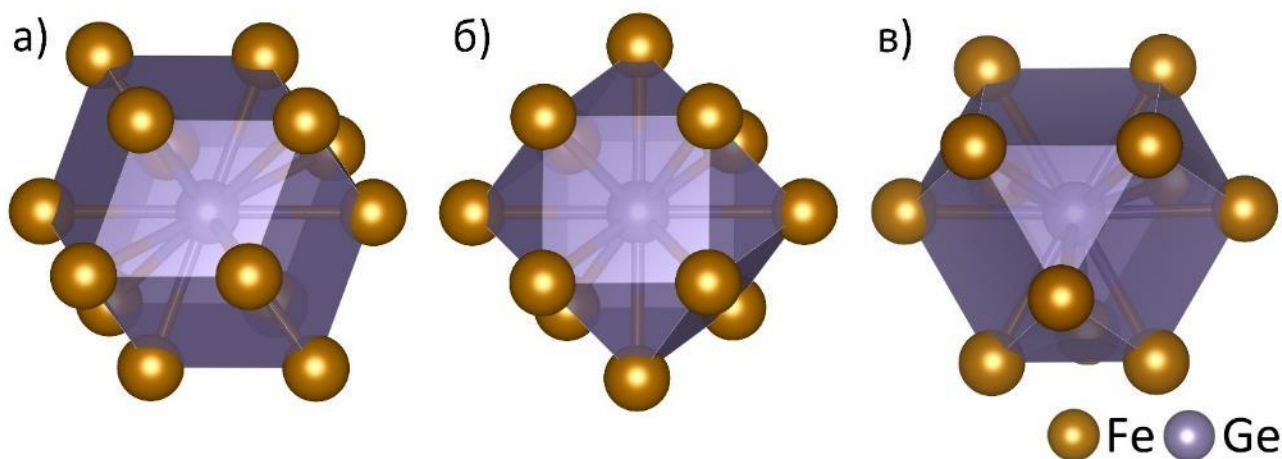


Рисунок 6. Координационное окружение атомов Ge в фазах α_1 и α_2 (а), ϵ' (б), ϵ (в).

Кристаллическая структура фаз, более богатых германием, в системе Fe-Ge уже несколько отличается от типичных структур простых металлов. β -фаза кристаллизуется в структурном типе $\text{Co}_{1.75}\text{Ge}$ [103], родственном структурному типу NiAs и являющимся сверхструктурой на основе структурного типа AlB_2 . В

идеализированной кристаллической структуре данной фазы атомы железа и германия в соотношении 1:1 образуют графитоподобные сетки так, что атомы одного элемента в них окружены тремя атомами другого (рисунок 7а). В гексагонально-призматических пустотах между слоями расположены атомы железа. Также структуру β -фазы можно представить как тригонально искаженную сверхструктуру на основе ОЦК структуры α -Fe [53]. β -фаза является нестехиометрической, стехиометрическим составом фазы является состав Fe_2Ge , тогда как ее область гомогенности находится в интервале от 35 до 42 ат. % Ge. Результаты дифракционных экспериментов [103] указывают на то, что отклонение от стехиометрии реализуется за счет появления вакансий в позиции железа в графитоподобном слое. Координационные полиэдры атомов Ge и Fe несколько искажены относительно исходного ромбододекаэдра. В случае железа ближайшее окружение так же содержит до 14 атомов, тогда как в случае германия ближайшее окружение в идеализированном варианте структуры представляет собой пятишапочную тригональную призму, содержащую только атомы Fe, а кристаллическую структуру фазы можно представить как плотную упаковку данных полиэдров, как показано на рисунках 7б и 7в.

При увеличении содержания германия в системе до 43 ат. % вакансии Fe упорядочиваются, в результате чего образуется сверхструктурная η -фаза [103]. Кристаллическая структура η -фазы представлена на рисунке 7г. Максимальные координационные числа в данной фазе для разных позиций Ge уменьшаются до 9 и 10 (без учета вакансий в подструктуре Fe), а их координационными полиэдрами становятся трех- и четырехшапочные тригональные призмы. Вакансии железа в кристаллической структуре оказывают значительное влияние на магнитное поведение β - и η -фаз. Так, с уменьшением содержания железа происходит значительное понижение температуры упорядочения, что можно видеть в таблице 2. При этом стоит отметить, что обе фазы являются ферромагнетиками, а тип упорядочения сохраняется во всем интервале составов, что, вероятно, связано с тем, что содержание германия относительно невелико, вакансии железа являются неупорядоченными, а сам каркас атомов железа не содержит значительных разрывов.

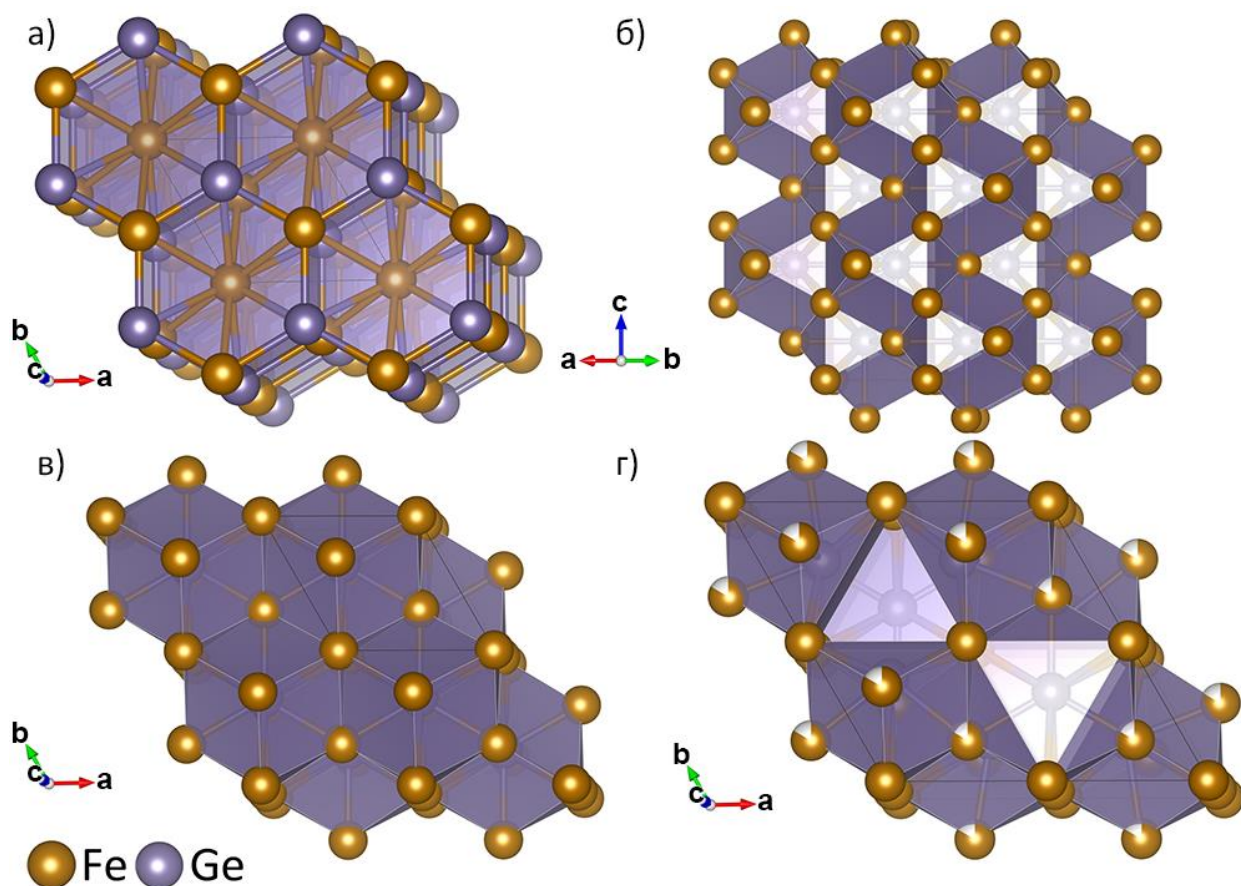


Рисунок 7. Идеализированная кристаллическая структура β -фазы, представленная в виде производной от структуры AlB_2 (а) и как плотная упаковка пятишапочных тригональных призм в проекциях вдоль осей (110) (б) и (001) (в); кристаллическая структура η -фазы (г).

Дальнейшее увеличение содержания германия приводит к появлению еще большего числа вакансий железа в координационном полиэдре Ge и перестройке кристаллической структуры, что можно наблюдать в соединении Fe_6Ge_5 (рисунок 8) [104]. Его кристаллическая структура так же является производной от ОЦК, и ее можно представить как чередование слоев, богатых железом, и слоев, богатых германием. Первые представляют собой ленты из связанных между собой тригональных призм, центрированных атомами германия. Относительно направления b атомы одного типа в соседних лентах расположены примерно на одном уровне, а сами ленты соединены через мостики Fe-Fe ($\sim 2.6 \text{ \AA}$) из краевых атомов железа. Слои, богатые германием, состоят из изолированных друг от друга тетрагональных бипирамид из атомов германия, внутри которых находятся гантели Fe-Fe (рисунок 8б). При этом координационные полиэдры атомов германия в этих слоях, как и в слоях, богатых железом, являются производными от пятишапочной тригональной призмы, что можно

видеть на рисунках 8в и 8г. Каркас атомов железа в Fe_6Ge_5 все еще можно формально рассматривать как трехмерный, однако большое количество вакансий приводит к тому, что количество атомов германия становится сопоставимым с количеством коротких контактов Fe-Fe между фрагментами меньшей размерности (рисунки 8д и 8е). Результаты магнитных измерений, представленные в литературе, не позволяют однозначно установить тип магнитного упорядочения. Результаты работы [1] указывают на ферромагнитное упорядочение, тогда как результаты более поздней работы [108] указывают на двухступенчатое антиферромагнитное упорядочение, аналогичное моноклинной модификации FeGe.

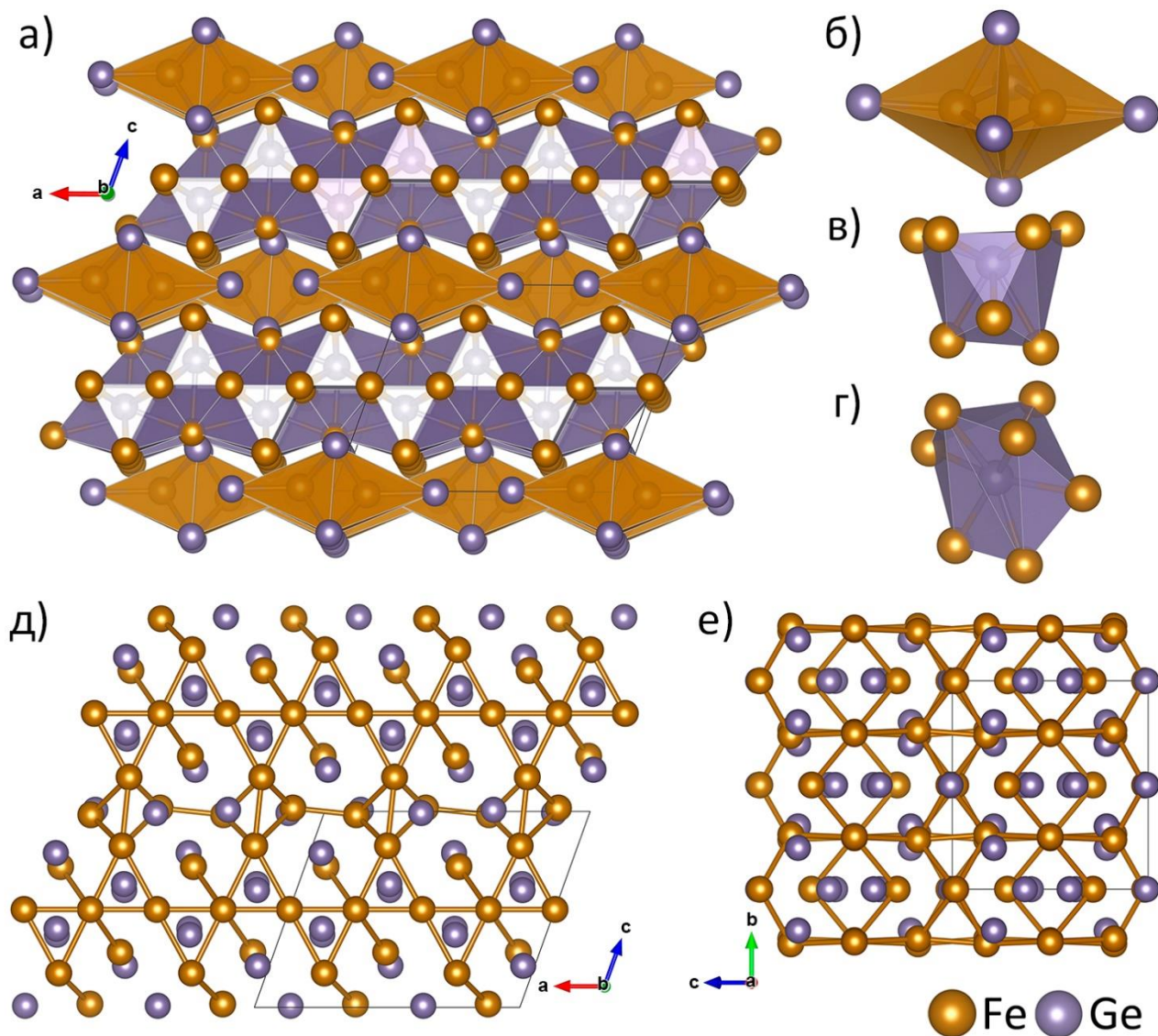


Рисунок 8. Кристаллическая структура Fe_6Ge_5 (а), полиэдр Fe_2Ge_6 , находящийся в слое богатым германием (б), координационные полиэдры атомов Ge, находящихся в слоях, богатых германием (в и г). Каркас контактов Fe-Fe короче $2.8 \text{ \AA}$ в кристаллической структуре Fe_6Ge_5 вдоль плоскостей ac (д) и bc (е).

При 50 ат. % германия в системе образуется моногерманид железа FeGe. Данное соединение имеет три различные структурные модификации. Устойчивая при комнатной температуре модификация, кубический FeGe [5–7,100], принадлежит к структурному типу FeSi. В ее кристаллической структуре атомы германия и атомы железа окружены сходными искаженными одношапочными тригональными призмами из атомов другого элемента (рисунки 9а и 9б). Сходный координационный полиэдр, имеющий на одну вершину меньше, можно встретить в FeAs, в котором атом As окружен близкой по геометрии искаженной тригональной призмой из атомов Fe [74] (рисунок 9в). Структура кубической модификации FeGe также является производной от ОЦК структуры, в частности от структуры CsCl, при этом полный координационный полиэдр германия также можно вывести из ромбододекаэдра GeFe_{14} удалением одной вершины и заменой 6 атомов железа на атомы германия (рисунок 9г), а ближайшее окружение атома германия (рисунок 9в) также можно рассматривать как производное от пятишапочной тригональной призмы GeFe_{11} , образованное за счет удаления четырех вершин

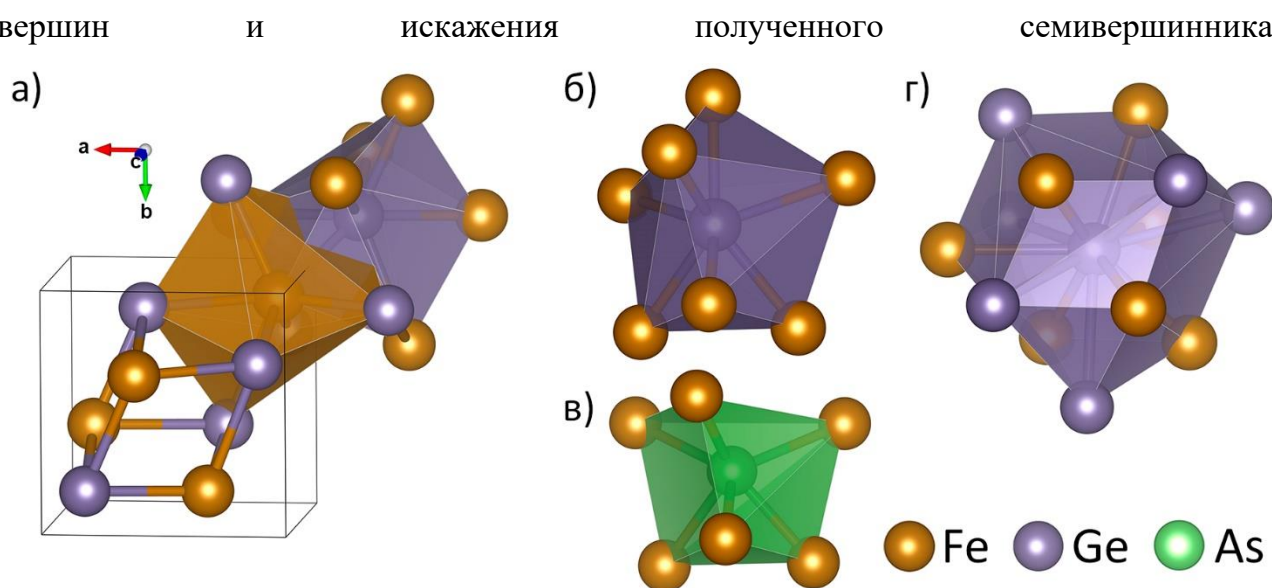


Рисунок 9. Кристаллическая структура кубической модификации FeGe (а) и координационный полиэдр атома Ge в ней (б) в сравнении с координационным полиэдром атома As в FeAs (в), окружение атома Ge в кубической модификации FeGe, включая ближайшие атомы германия (г).

В ближайшее окружение атомов железа в $\text{FeGe}_{(\text{куб.})}$ входят только атомы германия, атомы железа удалены друг от друга на значительное расстояние в 2.87 Å [6], тогда как в α -модификации железа оно составляет всего 2.482 Å [101], поэтому формально данную подструктуру атомов железа можно рассматривать как 0-мерную.

Несмотря на такое значительное расстояние между ближайшими атомами железа, кубический FeGe обладает металлическим типом проводимости. При температуре 280 К соединение претерпевает магнитное упорядочение [5–7]. Ниже этой температуры FeGe_(куб.) демонстрирует различные виды сложного магнитного порядка и, в зависимости от внешнего магнитного поля и температуры, может проявлять геликоидальную, коническую или скирмионную магнитную структуру [5–7]. Такое магнитное поведение может быть связано как с конкурирующими обменными взаимодействиями, вследствие наличия фрустрированных тригональных фрагментов из атомов Fe, связанных через атомы Ge [116], так и с взаимодействием Дзялошинского-Мория, обусловленным спин-орбитальным взаимодействием и отсутствием центра инверсии в кристаллической структуре фазы [117]. Квантово-химические расчеты немагнитной электронной структуры показывают, что при нулевом магнитном моменте на атомах железа соединение должно быть изолятором с узкой запрещенной (~ 0.05 eV) зоной [118,119], как и изоструктурное соединение FeSi [120,121]. Между FeGe и FeSi существует непрерывный ряд твердых растворов, и переход между металлической и полупроводниковой фазами находится при соотношении кремния и германия 3:1 [122]. Квантовохимические расчеты для этого ряда твердых растворов показывают, что энергия состояний с ненулевым значением магнитного момента на атомах железа [118,119] увеличивается относительно немагнитной структуры с уменьшением объема элементарной ячейки, которое увеличивает перекрывание и взаимодействие орбиталей атомов Fe и *p*-элемента.

При температуре выше 630°C кубическая модификация превращается в гексагональную структурного типа CoSn [100,123]. Этот структурный тип в отличие от FeSi является достаточно редким среди интерметаллидов состава T₁E₁. В литературе известно лишь несколько других примеров соединений с данным структурным типом: Fe_{1-x}Co_xSn ($x = 0-1$) [124,125], FeSn_{1-x}Sb_x ($x = 0-0.1$) [126], NiIn_{1-x}Sn_x ($x = 0-0.5$) [127,128], RhPb [129], PtTl [130]. Кристаллическую структуру гексагональной модификации FeGe (рисунок 10а) можно представить как производную от структуры Fe₆Ge₅, в которой КЧ Ge уменьшено до 6 (рисунки 10в и 10г), ленты из тригональных призм соединены между собой в общий каркас, а слои, богатые германием, сжаты до отдельных атомов германия, окруженных планарным гексагоном из атомов железа. В результате такой перестройки структуры атомы железа теперь находятся в отдельных

слоях в виде сеток кагомэ, лежащих строго одна над другой. Такое расположение атомов далеко от плотного заполнения объема и оставляет незаполненными большие 18-вершинные пустоты в гексагональных тоннелях.

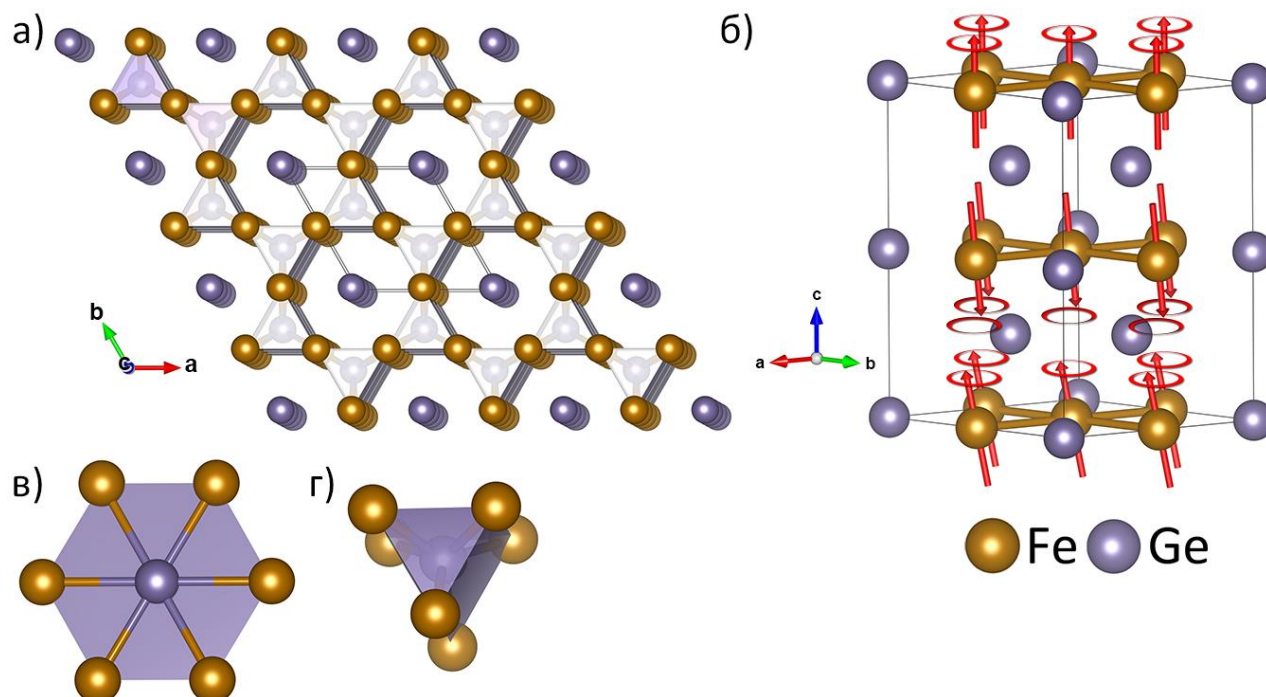


Рисунок 10. Кристаллические структуры гексагональной модификаций FeGe (а), двухконусная магнитная структура гексагональной модификации FeGe, существующая при температуре ниже 55 К (б), координационные полиэдры атомов Ge, находящихся в слоях кагомэ (в) и между ними (г).

Сетки кагомэ в гексагональном FeGe построены из коротких контактов Fe-Fe длиной примерно 2.5 Å и разделены между собой значительным расстоянием порядка 4 Å, поэтому подструктуру железа можно рассматривать как двумерную. Эта особенность кристаллической структуры приводит к тому, что в пределах слоя атомы железа упорядочиваются ферромагнитно, однако из-за большого расстояния между слоями прямое взаимодействие Fe-Fe между ними слабое и сами слои упорядочиваются антиферромагнитно за счет сверхобмена Fe-Ge-Fe при температуре 411 К [109,110]. При высоких температурах магнитные моменты атомов Fe направлены коллинеарно оси *c*, но при температуре 55 К магнитные моменты начинают отклоняться от нее, и образуется двухконусная магнитная структура (рисунок 10б) [10].

При дальнейшем увеличении температуры FeGe претерпевает еще одно полиморфное превращение. Выше 740°C устойчива моноклинная модификация FeGe

[100,13], кристаллизующаяся в структурном типе CoGe. Этот структурный тип является еще более редким, чем CoSn. Помимо FeGe и CoGe в литературе известны только два соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CoGe: $\text{NiGa}_{0.125}\text{Ge}_{0.875}$ [131] и Ni_{1-x}Sn ($x = 0.4\text{--}0.92$) [132]. Кристаллическая структура моноклинной модификации (рисунок 11а) также сходна со структурой Fe_6Ge_5 . В отличие от структуры гексагонального FeGe, в моноклинном – ленты из тригональных призм соединены не по ребрам призм, а через мостики Fe-Fe, как и в Fe_6Ge_5 , причем атомы в соседних лентах сдвинуты друг относительно друга на половину вектора трансляции b . Атомы, находящиеся между лент, имеют КЧ = 6 так же, как в гексагональной модификации, однако сам координационный полиэдр искажен и теперь является производным от пятишапочной тригональной призмы (рисунок 11б).

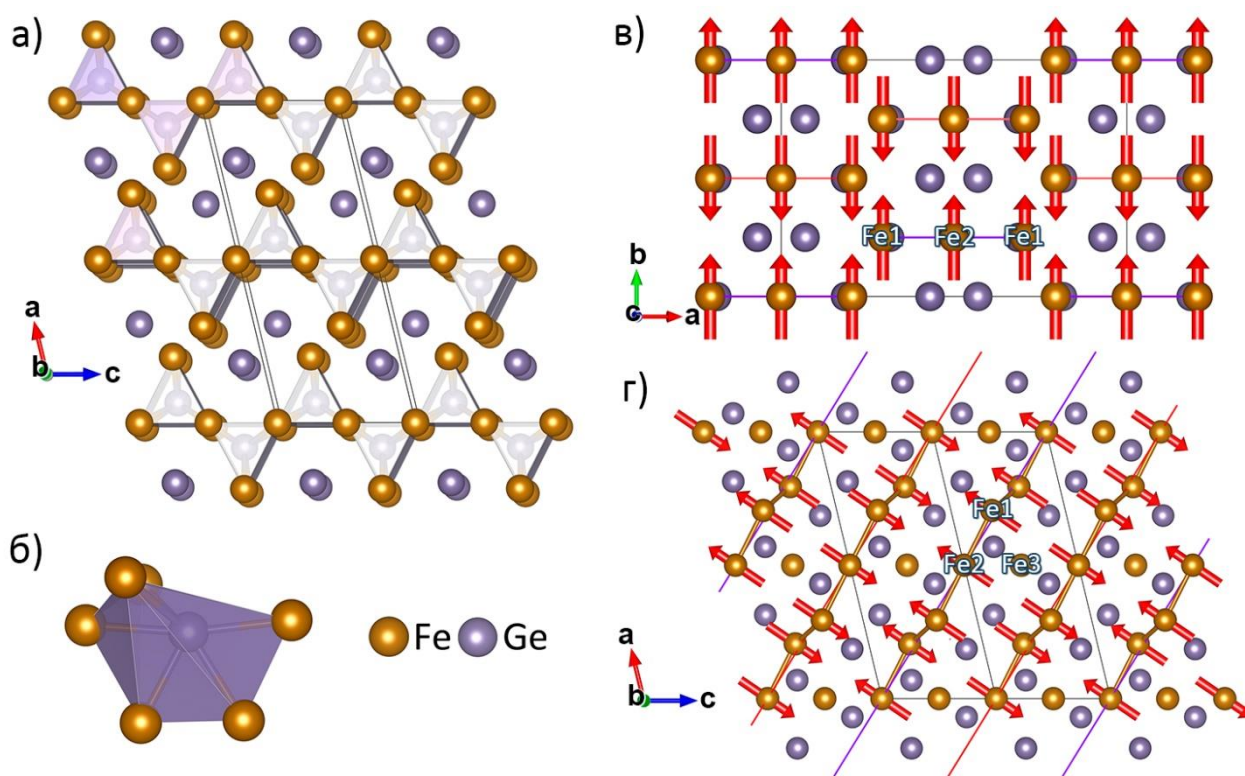


Рисунок 11. Кристаллическая структура моноклинной модификаций FeGe (а) координационный полиэдр атомов Ge, находящихся в слоях, богатых германием (б). Возможные варианты магнитного упорядочения в моноклинной модификации FeGe, соответствующие разбиению структуры относительно плоскостей $(0\ 1\ 0)$ (в) и $(1\ 0\ 1/2)$ (г).

Подструктуру атомов Fe в моноклинном FeGe можно рассматривать как промежуточную между трехмерной и двумерной. Пространственный каркас атомов Fe в кристаллической структуре данной фазы можно представить как сочленение фрагментов меньшей размерности. Разбиение кристаллической структуры на

подобные фрагменты можно осуществить двумя различными способами, выделяя слои, параллельные плоскостям $(0\ 1\ 0)$ или $(1\ 0\ 1/2)$. При разбиении относительно плоскости $(0\ 1\ 0)$ можно выделить ленты из сочлененных через вершины треугольников, которые связаны в общий зигзагообразный каркас связями Fe-Fe, причем ленты, лежащие друг над другом в направлении b , связаны также через атомы германия между ними. Относительно же плоскости $(1\ 0\ 1/2)$ можно выделить гофрированные слои, связанные через атомы германия и мостиковые атомы Fe. Каждому разбиению, предполагая антиферромагнитное связывание отдельных фрагментов через атомы германия, можно поставить в соответствие варианты магнитного упорядочения, которые представлены на рисунках 11в и 11г. Результаты нейтронографических и мессбауэровских исследований показывают, что в области температур 120-340 К реализуется вариант, представленный на рисунке 11г [12–15]. Магнитное упорядочение для атома железа, обозначенного как Fe3, отсутствует, а магнитные моменты на атомах Fe1 и Fe2 направлены перпендикулярно оси b . При температуре 120 К на атомах Fe2 и Fe3 возникает дополнительный магнитный момент, и ниже 120 К магнитная структура является несоразмерной с антиферромагнитным упорядочением также вдоль оси b атомов Fe2 и Fe3 и в упрощенном виде представляет собой комбинацию двух упомянутых выше вариантов магнитных структур [13–14].

В области с содержанием германия выше 50 ат. % существуют два родственных промежуточных соединения Fe_2Ge_3 и FeGe_2 . Первая фаза принадлежит широко распространенному среди Т-Е интерметаллидов классу фаз Новотного, или “Nowotny chimney ladder phases” [3,4,133]. Кристаллическую структуру данного класса соединений можно описать как сочетание двух спиралей: спирали типа $\alpha\text{-Sn}$ из атомов переходного элемента и спирали атомов p -элемента, находящейся внутри первой (рисунок 12а). По данным литературы фазу стехиометрии Fe_2Ge_3 , кристаллизующуюся в структурном типе Ru_2Sn_3 [4], удалось получить только с помощью химического транспорта с одновременным использованием СО и I_2 в качестве транспортных агентов [4]. Различные модификации ампульной методики приводят к получению фазы Новотного с отклонением от стехиометрии, сопровождающимся избытком германия в структуре. Кристаллическая структура такой фазы не может быть полностью описана в рамках соразмерной фазы Новотного, и для ее описания предложены различные модели, учитывающие несоразмерные модуляции [3,4,133]. Отклонения от

стехиометрии обусловлены исключительно подструктурой p -элемента, поэтому вне зависимости от состава атомы железа в кристаллической структуре Fe_2Ge_3 изолированы друг от друга значительным расстоянием порядка $3 \text{ \AA}$, что делает подструктуру d -металла в данном соединении 0-мерной. Координационное окружение Ge в Fe_2Ge_3 (рисунки 12б и 12в) содержит от 4 до 5 соседних атомов Fe и схоже с координацией Ge в кубической и моноклинной модификациях FeGe.

Fe_2Ge_3 является единственным известным полупроводником среди бинарных германидов железа [3,4]. Полупроводниковый тип проводимости в Fe_2Ge_3 имеет зонную природу. Образование запрещенной зоны обусловлено отсутствием коротких контактов Fe-Fe, а также сильным взаимодействием между атомами Ge и Fe, о чем свидетельствует наличие большого количества коротких расстояний Fe-Ge порядка $2.3\text{--}2.4 \text{ \AA}$. Это приводит к тому, что взаимодействие Fe-Fe осуществляется посредством пятицентровых взаимодействий $\text{Fe}-(3\times\text{Ge})\text{-Fe}$ (рисунок 12г) [134], при этом количество валентных электронов в Fe_2Ge_3 соответствует полному насыщению электронами этих связей и полному заселению валентной зоны [32,134].

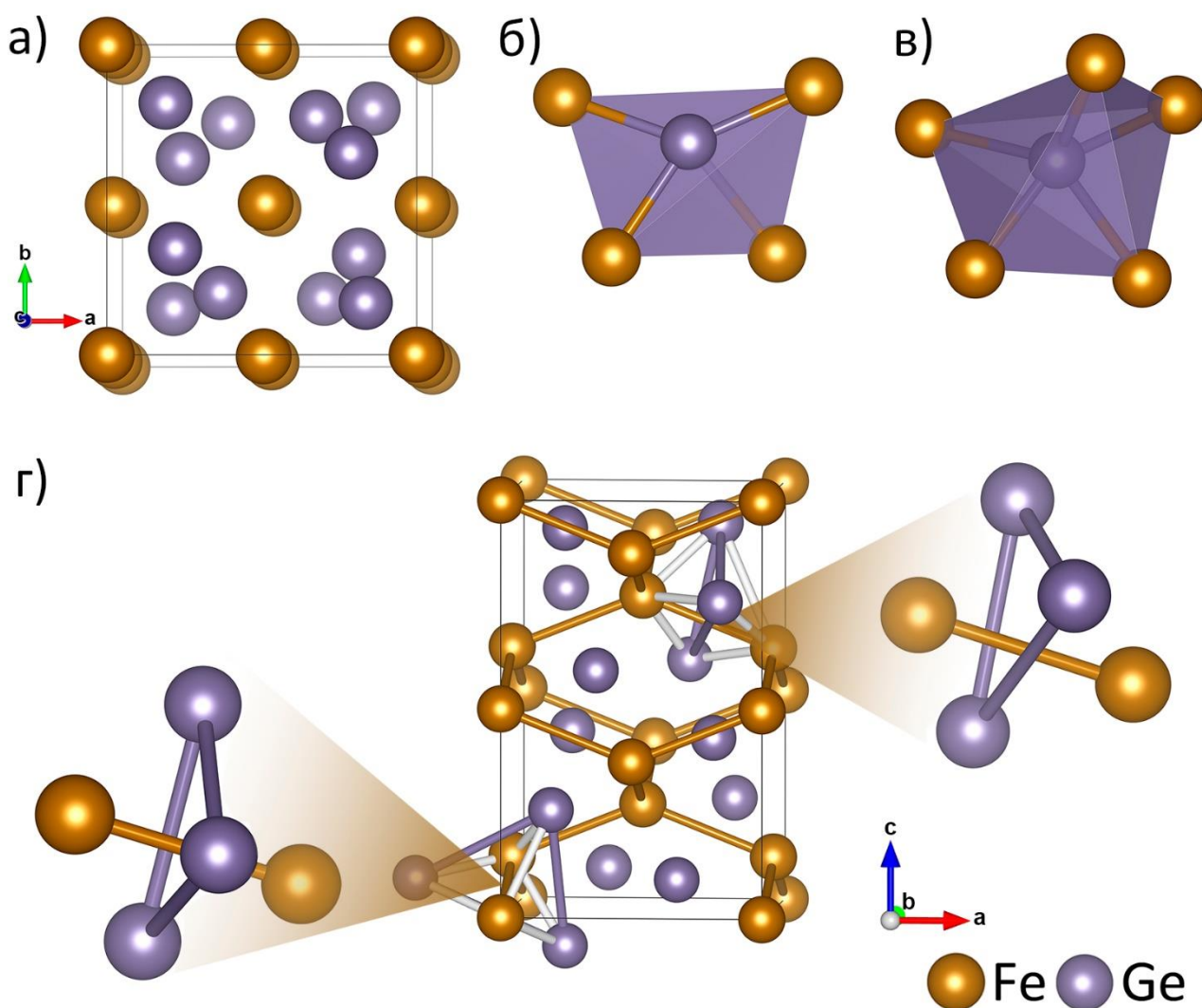


Рисунок 12. ab -вид кристаллической структуры Fe_2Ge_3 (а), координационное окружение атомов Ge в Fe_2Ge_3 (б,в) и образование локализованных состояний в пятицентровых связях в Fe_2Ge_3 (г), атомы Fe и Ge соединены для того, чтобы показать их относительное расположение.

FeGe_2 (рисунок 13а) кристаллизуется в структурном типе CuAl_2 [73]. В кристаллической структуре фазы атомы германия окружены прямоугольником из четырех атомов железа (рисунок 13б), причем атом германия не находится в плоскости прямоугольника. Данный полиэдр можно также представить как производное от тригональной призмы, присутствующей в гексагональном FeGe , с двумя вакансиями Fe. Насыщение координации атома германия происходит за счет образования дополнительной связи Ge-Ge длиной 2.585 Å. Хотя длина этой связи несколько больше длины однократной связи Ge-Ge в простом веществе (2.45 Å) [105], теоретические расчеты для изоструктурных станнидов [85] указывают на то, что связь Ge-Ge в FeGe_2 может быть близка к двухцентровой двухэлектронной. Атомы железа в FeGe_2

соединены друг с другом в параллельные колонки (расстояние Fe-Fe – 2.479 Å) и окружены квадратной антипризмой из атомов германия. Таким образом, подструктура железа в данном соединении является одномерной.

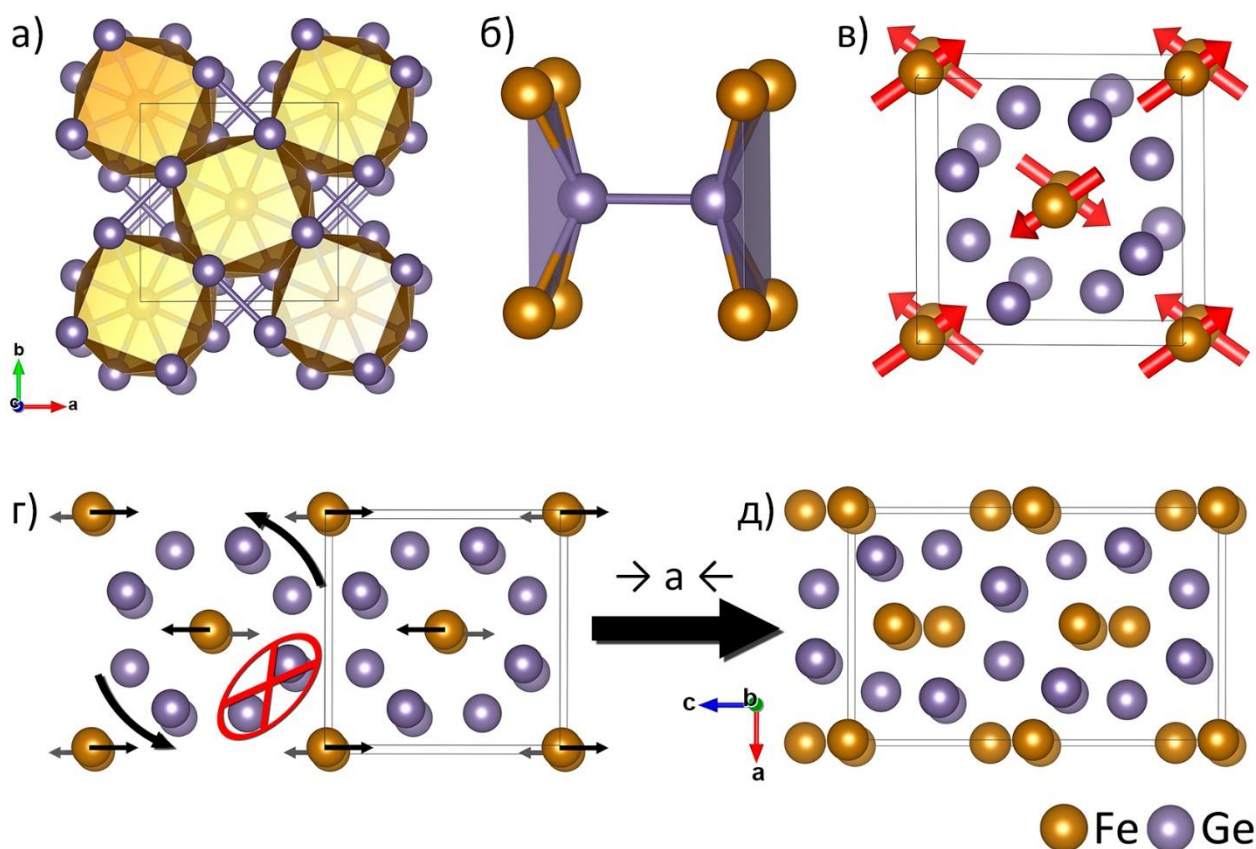


Рисунок 13. Кристаллическая структура FeGe_2 (а), координационное окружение двух соседних атомов Ge в FeGe_2 (б), магнитная структура FeGe_2 при температуре $T < T_{\text{SDW}}$ (в), схема преобразования структуры FeGe_2 (г) в структуру Fe_2Ge_3 (д).

FeGe_2 является антиферромагнетиком и упорядочивается при температуре 287 K [8,16,17]. Ниже данной температуры существует несоизмерная SDW-фаза (spin-density waves – волны спиновой плотности), которая переходит в соизмерную магнитную структуру (рисунок 13в) при дальнейшем охлаждении ниже 265 K [16]. В низкотемпературной магнитной фазе атомы железа в колонках упорядочены ферромагнитно за счет прямого обмена Fe-Fe, тогда как сами колонки упорядочены антиферромагнитно из-за сверхобмена Fe-Ge-Fe. При этом магнитные моменты соседних атомов железа в колонке развернуты относительно друг друга на 71° [16]. Отсутствие значительного ферромагнитного взаимодействия между колонками подтверждается исследованиями неупругого рассеяния нейтронов [17,135]. В данных работах показано, что рассеяние высокоэнергетических нейтронов (> 40 мэВ) соответствует модели одномерного ферромагнетика с выделенным направлением с.

Fe_2Ge_3 и FeGe_2 имеют родственные кристаллические структуры. Схема преобразования структуры FeGe_2 в структуру Fe_2Ge_3 представлена на рисунках 13г и 13д. В Fe_2Ge_3 соседние атомы железа в колонках выдвинуты в противоположных направлениях, параллельных бывшей оси $a(b)$ (ось c в Fe_2Ge_3), а противолежащие атомы в соседних колонках сдвинуты также антисимметрично. Кроме того, сами колонки сближены относительно этого же направления, в результате чего расстояние между соседними атомами железа в одной колонке совпадает с расстоянием между соседними атомами из разных колонок ($\sim 3 \text{ \AA}$), что в свою очередь приводит к геликоидальной подструктуре железа в направлении главной оси c . Такое сжатие структуры относительно оси c также приводит к вакансиям в исходной подструктуре Ge и ее соответствующей перестройке. Вследствие этого в Fe_2Ge_3 кубические антипризмы из атомов Ge вокруг атомов Fe искажены, часть из них содержит вакансии Ge, а атомы железа практически изолированы друг от друга расстоянием в $3 \text{ \AA}$.

2.4. Тройные соединения в системах Fe-Ge-X с низкоразмерными подструктурами железа, родственные соединениям системы Fe-Ge

Благодаря жесткости геометрии координационного окружения атома германия, многие тройные германиды железа содержат сходные структурные элементы или являются производными от фаз системы Fe-Ge. Рассмотренные выше зависимости физических свойств от кристаллической структуры для фаз системы Fe-Ge также во многом справедливы и в случае таких тройных соединений. Исследованные фазы, содержащие низкоразмерные подструктуры железа, так же проявляют различные виды антиферромагнетизма или слабого ферримагнетизма, связанного, как правило, с неколлинеарностью магнитных моментов. В кристаллической структуре этих фаз можно выделить несколько основных типов подструктур железа:

- 1) одиночные или сдвоенные сетки кагомэ;
- 2) линейные одноатомные цепочки;
- 3) зигзагообразные цепочки;
- 4) линейные цепочки из сочлененных тетраэдров;
- 5) изолированные двух- или трехатомные фрагменты из атомов железа.

Одиночные или сдвоенные сетки кагомэ реализуются в фазах, производных от гексагональной модификации FeGe [21–27, 136–157]. Линейные цепочки железа

встречаются в фазах состава $R_4Fe_4Ge_7$ ($R = Sc, Ti, Zr, Hf$) [158–160] и $FeGeGa$ [161], производных от структуры $FeGe_2$. Зигзагообразные цепочки известны для соединения $CuFe_2Ge_2$ [162], колонки из сочлененных тетраэдров присутствуют в фазах RFe_4Ge_2 ($R = Y, Dy–Yb$) [163–166], а изолированные фрагменты из атомов железа – в фазах $RFeGe$, $RFeGe_2$ ($R = Sc, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta$) [142,158,159,167–171] и $R_3Fe_4Ge_4$ ($R = Ho–Tm$) [165,172].

Многие тройные системы при этом остаются малоизученными, а физические свойства большого числа известных соединений не исследованы. Наиболее подробно исследовано семейство соединений RFe_6Ge_6 , производных от гексагонального $FeGe$. В таблице 3 представлены известные тройные германиды железа, родственные бинарным, а также тип их магнитного упорядочения с указанием размерности подструктуры атомов Fe.

Таблица 3. Размерность подструктур железа и тип магнитного упорядочения для соединений Fe-Ge-X, родственных соединениям в системе Fe-Ge.

Фаза/семейство фаз	Размерность подструктуры Fe	Тип магнитного упорядочения подструктуры Fe и соответствующие температуры фазовых переходов.
$\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$	2–3*	ферромагнитное для $x \geq -1.5$ при $T_C = 150\text{--}255\text{ K}$, антиферромагнитное для $x \leq -0.5$ при $T_N = 85\text{--}143\text{ K}$ [173]
RFe_6Ge_6 R = Li, Mg, Sc, Ti, Mn, Y–Nb, Ce–Nd, Sm, Gd–Ta, U	2	антиферромагнитное, $T_N = 322\text{--}561\text{ K}$ [21–27,140–143,146–151]
$\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Sb}$	2	не исследовано
RFe_6Ge_5 R = Li, Sc	2	не исследовано
RFe_6Ge_4 R = Li, Sc, Zr	2	ферромагнитное (?), $T_C = 491\text{ K}$ [154]
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$	2	ферромагнитное, $T_C = 150\text{--}230\text{ K}$ [30,174,175]
$\text{Fe}_{5-\delta}\text{GeTe}_2$	2	ферромагнитное, $T_C = 270\text{--}310\text{ K}$ [176–178]
$\text{Fe}_{5-\delta}\text{Ge}_2\text{Te}_2$	2	ферромагнитное, $T_C = 250\text{ K}$ [179]
RFe_4Ge_2 R = Y, Dy–Lu	1(3)**	антиферромагнитное, $T_N = 32\text{--}55\text{ K}$ (R = Y, Dy–Tm, Lu) [164,180–184]
CuFe_2Ge_2	1	антиферромагнитное, $T_N = 175\text{ K}$ [19,20]
FeGaGe	1	антиферромагнитное, $T_N = 125\text{ K}$ [162]
$\text{R}_4\text{Fe}_4\text{Ge}_7$ R = Sc, Ti, Zr, Hf	1	не исследовано
$\text{R}_8\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{10}$ R = Er–Yb	1	не исследовано
$\text{Fe}_9\text{Ge}_{5+x}\text{Al}_{7-x}$	1	не исследовано
RFeGe R = Zr, Ta	0(1)**	отсутствует при $T = 300\text{ K}$ [185]

RFeGe ₂ R = Sc, Ti, Zr, Hf	0	отсутствует при $T \geq 87$ K (R = Sc) [170]
R ₃ Fe ₄ Ge ₄ R = Ho–Tm	0	не исследовано
RFeGe R = Sc, Hf	0	гелимагнитное, $T_C = 37$ K (R = Sc) [18] парамагнетик Паули (R = Hf) [185]
RFeGe R = Ti, Nb	0	отсутствует при $T = 300$ K (R = Nb) [185]

** подструктура Fe содержит слабосвязанные между собой фрагменты более низкой размерности (см. раздел 2.4.2).*

*** в зависимости от выбранной границы расстояний для коротких контактов Fe-Fe размерность подструктуры железа может быть определена по-разному (см. раздел 2.4.8).*

2.4.1. Фазы, производные от гексагональной модификации FeGe

Несмотря на относительно малую стабильность гексагональной модификации FeGe, выражающуюся в ее узкой температурной области существования ($\Delta T = 110$ K), данная фаза является родоначальником большого ряда тройных соединений в системах Fe-Ge-X. Подавляющее большинство производных гексагонального FeGe принадлежит к так называемому классу заполненных производных структурного типа CoSn и имеет общий состав RFe₆Ge₆, где R – элемент, имеющий больший атомный радиус, чем железо. Размер R может варьироваться в достаточно широком диапазоне: от незначительно превышающего железо марганца до крупных лантанидов. Так, подобные соединения известны для R = Li, Mg, Sc, Ti, Mn, Y–Nb, Ce–Nd, Sm, Gd–Ta, U [21–27,140–152]. Стоит отметить, что соединение с марганцем из-за близости атомных радиусов железа и марганца имеет значительную область гомогенности, и его описывается формулой Mn_{1+x}Fe_{6-x}Ge₆ ($x = 0-3$) [148,149].

В кристаллической структуре RFe₆Ge₆ половина 18-вершинных пустот заполнена атомами R, а атомы германия, находившиеся в гексагональном окружении, сдвинуты из плоскости и образуют гантели Ge₂, для предотвращения слишком коротких расстояний R-Ge (~ 2 Å). Расстояние Ge-Ge в гантелях близко к длине одинарной связи Ge-Ge в элементном Ge (2.45 Å [106]) и варьируется в диапазоне от 2.4 Å до 2.5 Å. Атомы R и гантели Ge₂ в пределах одного гексагонального канала

чередуются строго один через один, однако вдоль плоскости, перпендикулярной исходному направлению c , атомы R и гантели могут располагаться по-разному в различных фазах. В наиболее распространенном варианте, в структурном типе MgFe_6Ge_6 (рисунок 14а), который в литературе также может обозначаться как HfFe_6Ge_6 [24,137,138,186,187], все атомы R находятся в одной плоскости. В LiFe_6Ge_6 , $2/3$ атомов Li расположены в одной плоскости и образуют гексагональную сетку вокруг $1/3$ атомов лития, которые сдвинуты на $1/2 c$ (рисунок 14б) [137,138]. Упорядочение колонок -R-Ge₂- также может быть частичным, как в ErFe_6Ge_6 и YFe_6Ge_6 [140], или отсутствовать полностью (рисунок 14в) [145,188]. Различное упорядочение колонок -R-Ge₂- в литературе связывают с конкуренцией двух факторов: электростатического, заключающегося в том, что каждый атом R поляризует окружение, способствуя встраиванию другого атома R в соседнюю полость, и стерического, заключающегося в возникновении напряжений в структуре при внедрении атома R и стремлению отдалить крупные атомы R друг от друга [144,152]. Так как каркас из тригональных призм остается практически неизменным при различных видах упорядочений, энергетические различия между ними могут быть малы. Это приводит к тому, что в некоторых случаях одно и то же соединение может проявлять различные виды упорядочения в зависимости от условий его получения, как, например, в случае HoFe_6Ge_6 [140,145,146].

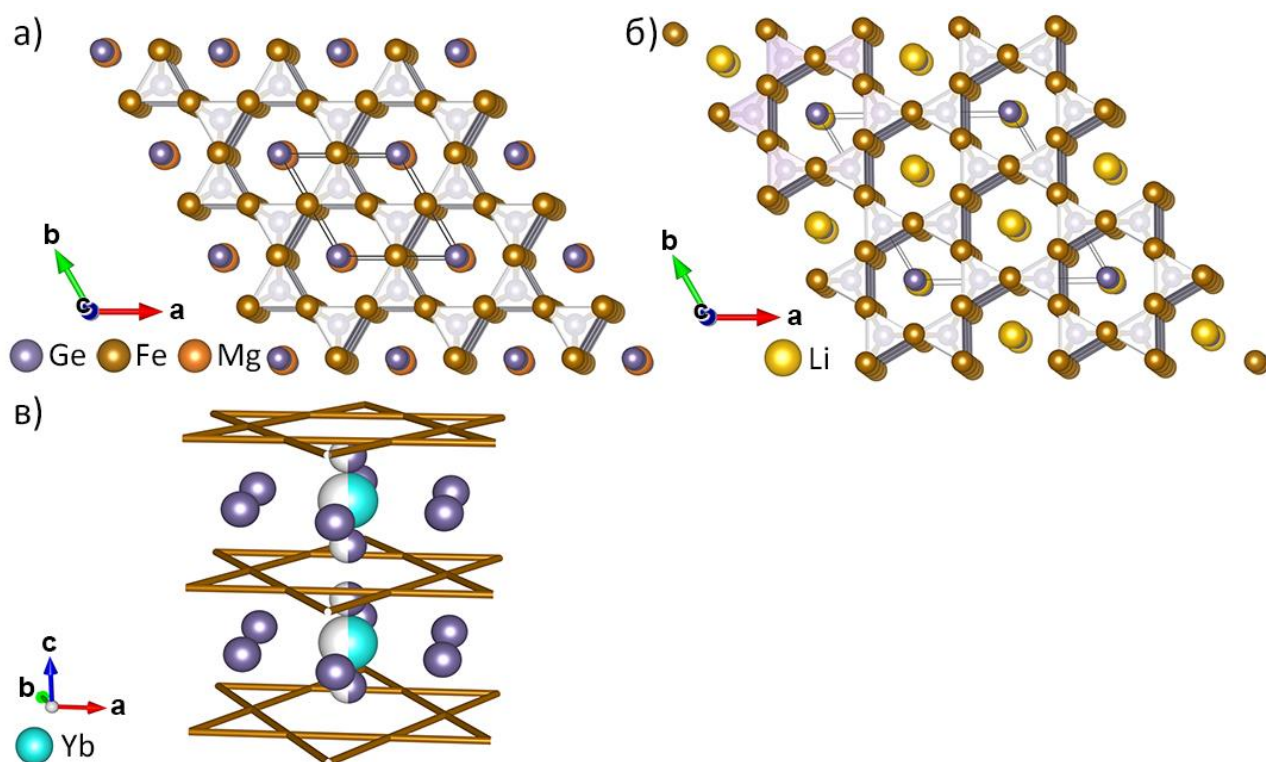


Рисунок 14. Кристаллические структуры MgFe_6Ge_6 (а) [186], LiFe_6Ge_6 (б) [137] и фрагмент структуры неупорядоченной модификации YbFe_6Ge_6 (в) [188].

Соединения RFe_6Ge_6 сохраняют двумерную подструктуру атомов железа из структуры гексагонального FeGe , что приводит к сходному магнитному поведению. Во всех исследованных соединениях подструктура Fe упорядочивается антиферромагнитно по тому же мотиву, что и в гексагональном FeGe , при температурах, близких к температуре Нееля последнего [21–27, 140–143, 146–151]. Также при низких температурах во многих соединениях наблюдаются отклонения векторов магнитных моментов от оси c [22–24, 27, 28], достигающие в случае YbFe_6Ge_6 до практически полного разворота части моментов вдоль плоскости ab [25, 26]. При этом магнитный момент на атомах Fe в RFe_6Ge_6 в среднем выше, чем в гексагональном FeGe , причем с увеличением валентности R магнитный момент возрастает. В литературе это связывают со взаимодействием d -орбиталей Fe и валентных орбиталей R , которое приводит к увеличению разницы в энергии состояний с направлением спина α и состояний с направлением спина β [50]. Это взаимодействие усиливается с уменьшением энергии валентных орбиталей R , которое происходит вместе с увеличением валентности R [50]. За счет компенсации магнитных моментов атомов железа в высокосимметричной слоистой антиферромагнитной структуре, в соединениях с магнитным R ($\text{P3}\bar{1}$, U) магнитная подрешетка из атомов R ведет себя

независимо от магнитной подрешетки атомов Fe и либо упорядочивается при низких температурах ферромагнитно, либо остается неупорядоченной вплоть до 0 К [26,141,144,150,151].

Структурный тип MgFe_6Ge_6 , в свою очередь, является родоначальником других производных соединений стехиометрии RFe_6Ge_4 ($\text{R} = \text{Li}, \text{Sc}, \text{Zr}$) [153–155] и RFe_6Ge_5 ($\text{R} = \text{Li}, \text{Sc}$) [153,156]. Их кристаллические структуры можно представить как линейные структуры срастания, в которых происходит чередование слоев RFe_6Ge_6 структурного типа MgFe_6Ge_6 и слоев $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{Ge}$ структурного типа Mg_3Cd (рисунки 15а и 15б). В RFe_6Ge_4 слои RFe_6Ge_6 и $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{Ge}$ чередуются один через один, а в RFe_6Ge_5 чередуются два слоя RFe_6Ge_6 и один слой $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{Ge}$. Среди данных соединений физические свойства изучены только для ScFe_6Ge_4 , которое, как утверждают авторы работы [154], является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 491$ К, несмотря на схожую с FeGe и RFe_6Ge_6 слоистую решетку из атомов Fe. Тем не менее, так как магнитный момент насыщения при низких температурах не превышает 0.2 μ_B на атом железа, что не характерно для ферромагнитных железосодержащих интерметаллидов, данное поведение может быть следствием реализации в соединении антиферромагнитной структуры с небольшим некомпенсированным моментом на атомах железа, а также наличием в образце примеси ферромагнитной β -фазы системы Fe-Ge, имеющей в зависимости от состава температуру Кюри в диапазоне от 450 до 525 К [1].

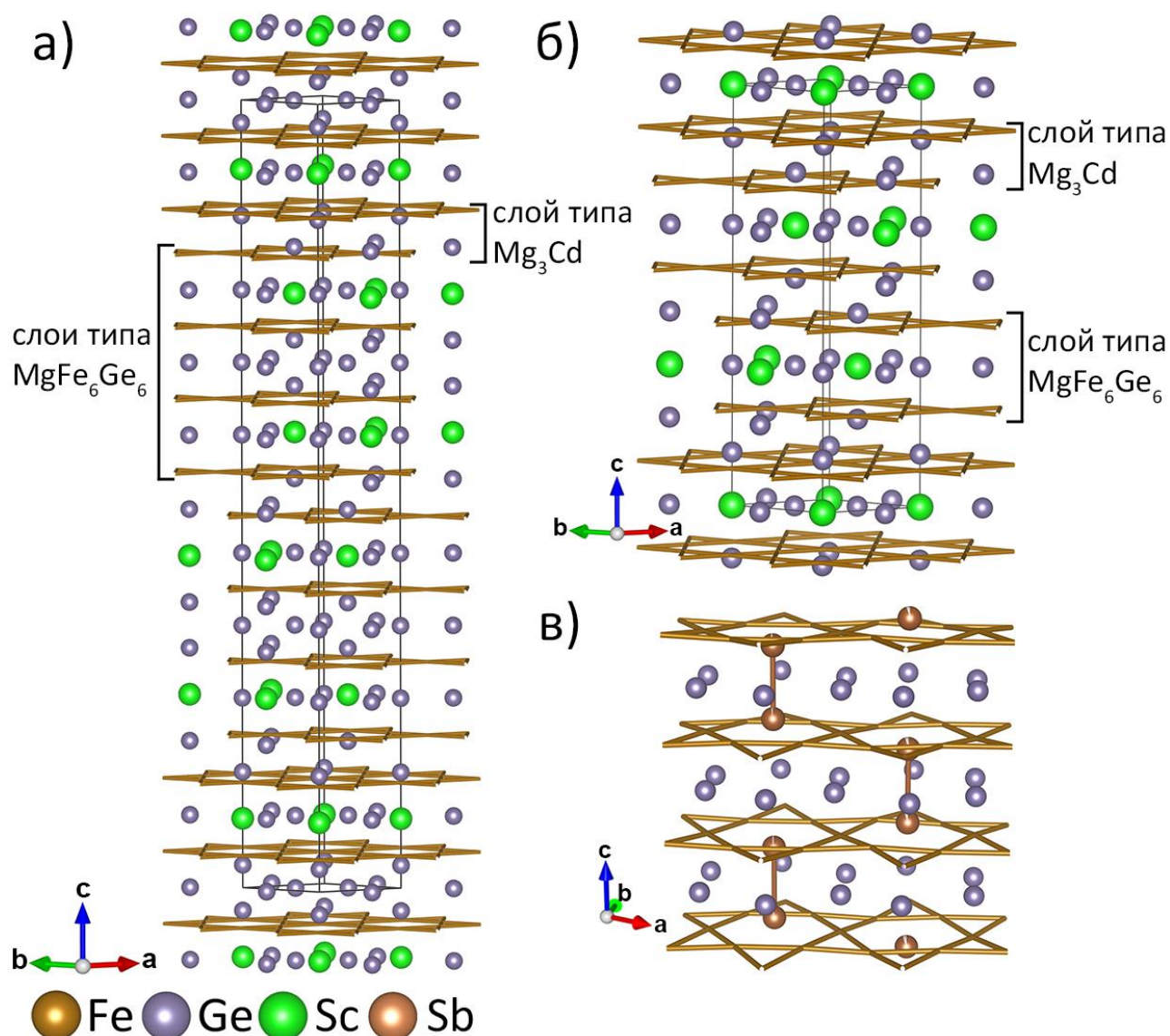


Рисунок 15. Кристаллические структуры $ScFe_6Ge_5$ (а) и $ScFe_6Ge_4$ (б), фрагмент кристаллической структуры Fe_3Ge_2Sb (в).

Другим вариантом структур, производных от гексагонального $FeGe$, является соединение Fe_3Ge_2Sb [157]. В его кристаллической структуре атомы Ge в слоях кагоме отсутствуют, а 18-вершинные пустоты в гексагональных каналах заполнены через одну гантелями Sb_2 , как показано на рисунке 15в. Эту структуру можно рассматривать также как Sb -замещенное производное $LiFe_6Ge_6$ без атомов лития в полостях. Важной особенностью этого соединения является то, что гантели Sb_2 , в отличие от гантелей Ge_2 , формируются без присутствия каких-либо соседних атомов R сверху и снизу от гантели, а расстояние $Sb-Sb$ соответствует однократной связи, как и в случае гантелей $Ge-Ge$ в RFe_6Ge_6 [189]. Между Fe_3Ge_2Sb и гексагональным $FeGe$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, при этом кристаллические структуры промежуточных составов представляют собой усреднение структур Fe_3Ge_2Sb и $FeGe$,

при котором вместо части пар атомов германия в гексагональных каналах находятся гантели Sb_2 [157].

$\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Sb}$ также имеет свои “заполненные” производные, $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{4.6}\text{Ge}_{4.9}\text{Sb}_{1.1}$ и $\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_6\text{Ge}_5\text{Sb}$ [190], которые кристаллизуются уже в структурном типе LiFe_6Ge_6 , при этом в гантелях находятся как атомы Sb , так и атомы Ge , а заселенность полости между гантелями сильно коррелирует со средним соотношением $\text{Ge}:\text{Sb}$ в этой позиции и возрастает по мере увеличения этого отношения. Между кристаллической структурой двух последних соединений и структурой гексагонального FeGe также существует промежуточное звено в виде структуры $\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{5.3}\text{Ge}_{5.2}\text{Sb}_{0.8}$ [190]. В последнем соединении только небольшая часть атомов Ge в гексагональных каналах, пропорциональная заселенности позиции Cr , образует гантель Ge_2 , тогда как остальные атомы Ge остаются в том же положении, что и в кристаллической структуре FeGe . Несмотря на существование методик получения однофазных образцов данных соединений, исследование физических свойств $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Sb}$ и его производных в литературе не представлено.

В работе [157] также упомянуто о возможном существовании новых производных гексагонального FeGe с общей стехиометрией $\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29+x}\text{E}_{6-x}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}$). При этом их характеристика не представлена в литературе, а также неизвестны их кристаллические структуры и физические свойства. Их состав не соответствует перечисленным выше семействам производных соединений, что указывает на то, что $\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29+x}\text{E}_{6-x}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}$) представляют собой новое отдельное семейство. Кроме того, в той же работе [157] также исследовали разрез $\text{FeGe}-\text{FeAs}$ и определили, что он не является квазибинарным, и образцы составов от FeGe до $\text{FeGe}_{0.7}\text{As}_{0.3}$ не являются смесью FeGe и $\text{FeAs}_{1-x}\text{Ge}_x$, что может быть следствием существования нового тройного соединения в системе $\text{Fe}-\text{Ge}-\text{As}$, аналогичного $\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29+x}\text{E}_{6-x}$.

2.4.2. $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ и $\text{Fe}_9\text{Ge}_{5+x}\text{Al}_{7-x}$

В системе $\text{Fe}-\text{Ge}-\text{Al}$ обнаружены две тройные фазы переменного состава $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ ($x = -1.5 \leq x \leq 1.8$) и $\text{Fe}_9\text{Ge}_{5-x}\text{Al}_{7+x}$ ($x = -0.7 \leq x \leq 3.5$), родственные Fe_6Ge_5 [173,191]. Первая фаза $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ кристаллизуется в собственном структурном типе, производном от структур $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ [192] и Fe_6Ge_5 . В данной структуре (рисунок 16а), как и в Fe_6Ge_5 , также присутствуют слои из сочлененных одношапочных и двухшапочных призм, однако между ними расположены не

упорядоченные пары атомов Fe и *p*-элемента, а частично упорядоченные линейные цепочки из атомов Fe, Ge и Al. В представленном в работе [191] уточнении кристаллической структуры часть атомов железа и германия расположена на нехарактерных для них позициях, что может быть связано с некорректным определением типа атомов вследствие того, что усредненная рассеивающая способность атомов в смешанно-заселенных позициях *p*-элементов может быть очень близка к таковой для атомов железа. $\text{Fe}_9\text{Ge}_{5-x}\text{Al}_{7+x}$ кристаллизуется в структурном типе Cr_3Ga_4 . Подструктура железа в нем состоит из семиатомных фрагментов в виде восьмерки, связанных отдельными атомы железа вдоль оси *b* (рисунок 16б). Исследование магнитных свойств данных фаз в литературе представлено только для $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$. В работе [173] определили, что соединение упорядочивается ферромагнитно во всем интервале составов при $T_C = 150\text{--}255\text{ K}$, однако при более низкой температуре $T_N = 85\text{--}143\text{ K}$ для $x \geq 0$ упорядочение изменяется на антиферромагнитное. При увеличении содержания германия происходит монотонное уменьшение температуры Кюри, тогда как температура Нееля, наоборот возрастает.

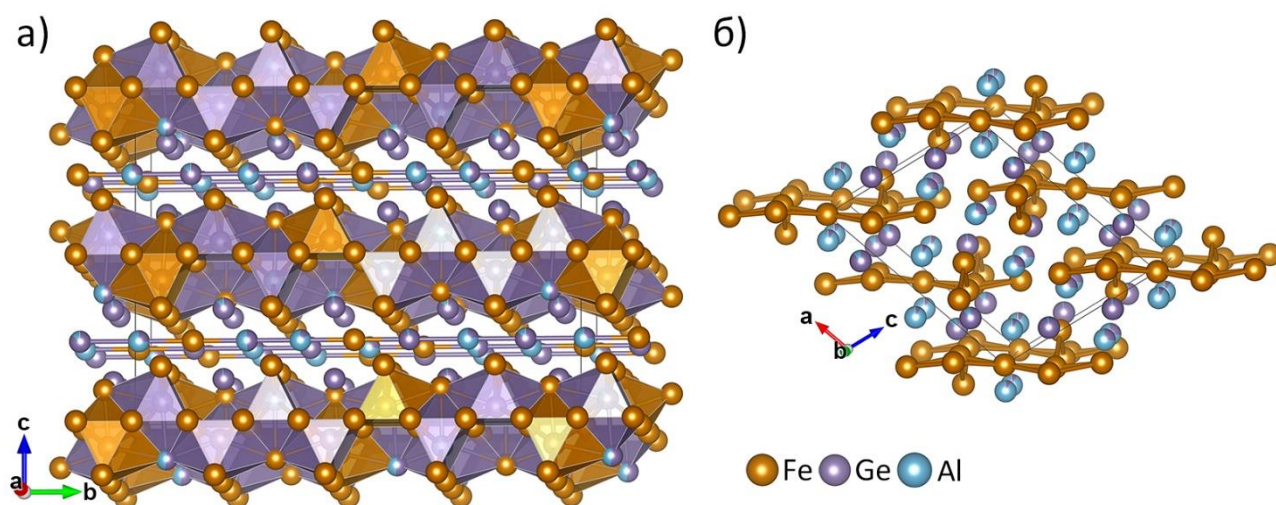


Рисунок 16. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ (а, $x = -1$), $\text{Fe}_9\text{Ge}_{5-x}\text{Al}_{7+x}$ (б, $x = 0$).

2.4.3. Слоистые фазы в системе Fe-Ge-Te

В системе Fe-Ge-Te существует ряд родственных соединений $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ ($\delta = 0\text{--}0.3$) [30,174,175], $\text{Fe}_{5-\delta}\text{GeTe}_2$ ($\delta = 0.1\text{--}1$) [176–178] и $\text{Fe}_{5-\delta}\text{Ge}_2\text{Te}_2$ ($\delta \approx 0.2$) [179], производных от структуры $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$. Соединения имеют слоистую структуру, которая представляет собой структуру срастания на основе двух структурных типов: $\text{Co}_{1.75}\text{Ge}$ и CdI_2 (или NiAs в случае $\text{Fe}_{5-\delta}\text{Ge}_2\text{Te}_2$) (рисунок 17). Структурный тип $\text{Co}_{1.75}\text{Ge}$

представлен в виде фрагмента структуры β -Fe_{2- δ} Ge, состоящего из трех-, четырех- или пятиатомных слоев в случае Fe_{3- δ} GeTe₂, Fe_{5- δ} GeTe₂ и Fe_{5- δ} Ge₂Te₂ соответственно. В кристаллической структуре Fe_{3- δ} GeTe₂ и Fe_{5- δ} GeTe₂ блоки β -Fe_{2- δ} Ge разделены двумя слоями из атомов теллура, так что образуется Ван-дер-Ваальсова щель. В Fe_{5- δ} Ge₂Te₂ внутри данной щели находится дополнительная позиция железа, заполненная на 16%.

Такая слоистая структура приводит к двумерной подструктуре из атомов железа. Несмотря на это, соединения упорядочиваются ферромагнитно при T_C в диапазоне 150–310 К [30,174–179]. Стоит отметить, что температура упорядочения в отдельных соединениях может в значительной степени зависеть от способа получения и содержания железа (δ). Ферромагнитное упорядочение данных фаз обусловлено тем, что блоки Fe_{2- δ} Ge связаны преимущественно Ван-дер-Ваальсовыми связями, которые не обеспечивают значительного обменного взаимодействия, тогда как внутри самих блоков преобладает ферромагнитный обмен за счет большого количества коротких контактов Fe-Fe, аналогично родственному β -Fe_{2- δ} Ge.

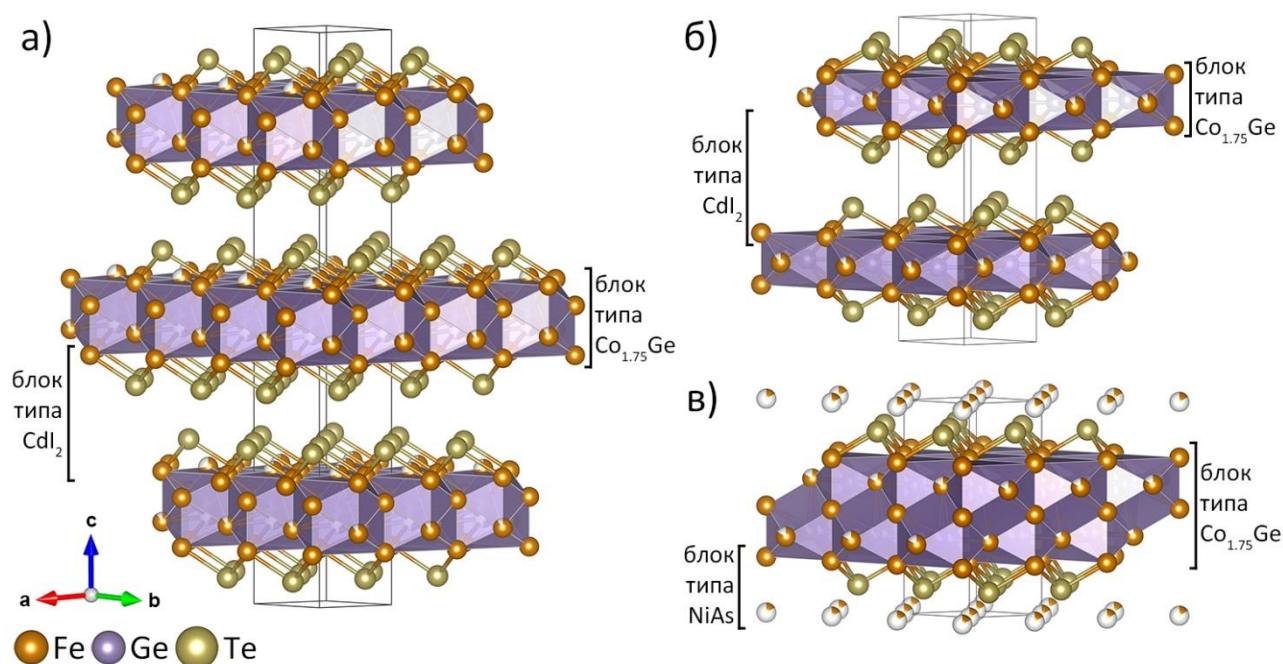


Рисунок 17. Кристаллическая структура $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ (а, $\delta = 0.1$), $Fe_{5-\delta}GeTe_2$ (б, $\delta = 0.2$), $Fe_{5-\delta}Ge_2Te_2$ (в, $\delta = 0.2$) [30,174–179].

2.4.4. RFe₄Ge₂ (R = Y, Dy–Lu)

В системах R-Fe-Ge (R = Y, Dy–Lu) известны соединения состава RFe₄Ge₂, кристаллизующиеся в структурном типе ZrFe₄Si₂ [163–166]. Кристаллическая структура HoFe₄Ge₂ представлена на рисунке 18а. Атомы Fe в данных соединениях

образуют линейные колонки из сочлененных по ребрам тетраэдров, которые разделены достаточно большим расстоянием порядка $2.7 \text{ \AA}$ [163–166,180–184]. Атомы Ge координированы шестью атомами Fe, так что полученный полиэдр является производным от пятишапочной тригональной призмы и схож с координационным полиэдром одной из позиций Ge в Fe_6Ge_5 (рисунок 186). Магнитные свойства исследованы для всех фаз RFe_4Ge_2 , кроме YbFe_4Ge_2 [164,180–184]. При температуре $T_N = 32\text{--}55 \text{ K}$ фазы с $R = \text{Y, Dy--Tm}$ претерпевают магнитно-структурный фазовый переход с понижением симметрии кристаллической структуры, при этом в зависимости от элемента R этот переход может быть как переходом первого рода, так и переходом второго рода [164,180–184]. Также стоит отметить, что уменьшение радиуса в ряду Dy--Lu приводит к монотонному понижению температуры Нееля. Ниже температуры Нееля магнитные моменты атомов Fe и R ($R = \text{Dy--Tm}$) образуют сложные антиферромагнитные структуры различной симметрии, при этом магнитные моменты соседних атомов железа часто неколлинеарны друг другу как между отдельными колонками, так и внутри них. Вид магнитной структуры в большой степени зависит от атома R, что, учитывая выраженную зависимость температуры упорядочения от радиуса, вероятно означает, что обменные взаимодействия в данных соединениях в большой степени зависят от величины межатомных расстояний. Для $R = \text{Dy}$, Но также наблюдаются дополнительные магнето-структурные переходы ниже T_N , тогда как для Er и Tm наблюдается сосуществование нескольких магнитных структур [164,180–184].

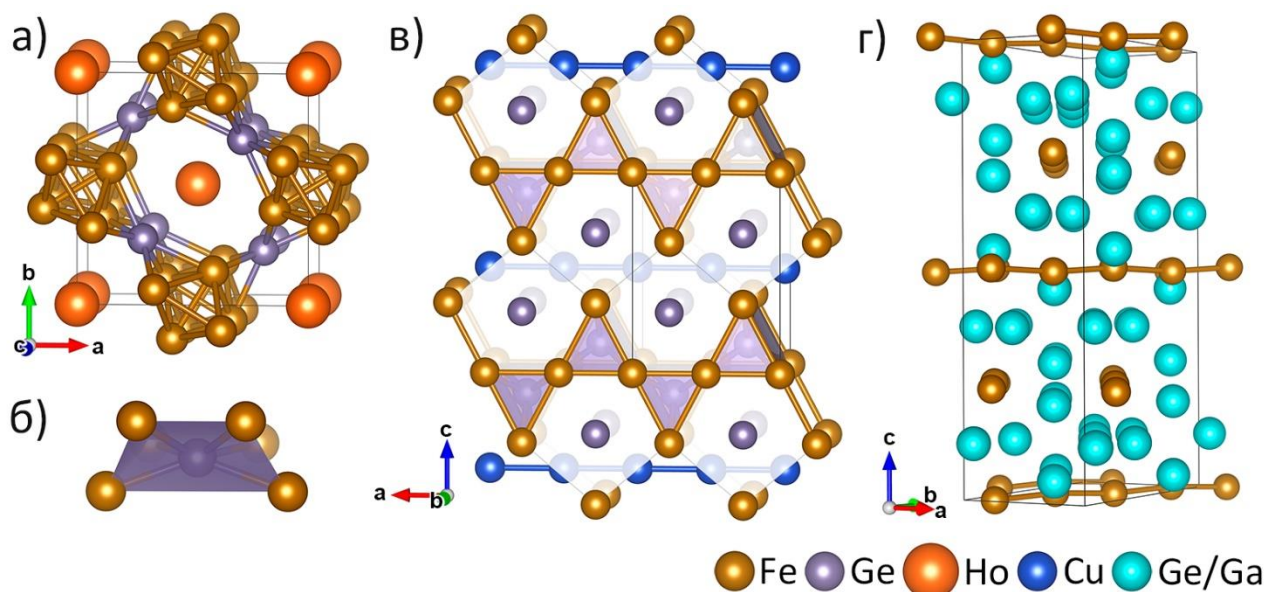


Рисунок 18. Кристаллическая структура HoFe_4Ge_2 (а), ближайшее окружение атомов Ge в данном соединении, кристаллические структуры CuFe_2Ge_2 (б), FeGeGa (г).

2.4.5. CuFe_2Ge_2

CuFe_2Ge_2 является единственным известным тройным соединением в системе Cu-Fe-Ge [162]. Оно кристаллизуется в собственном структурном типе, а его кристаллическую структуру (рисунок 18в) можно представить как производную от структуры β -фазы системы Fe-Ge. Часть атомов железа в данной структуре упорядочено заменена на атомы меди так, что последние образуют бесконечные колонки, при этом вакансии атомов железа также упорядочены и расположены вокруг атомов меди [162]. В результате этого кристаллическая структура содержит изолированные ленты из сочлененных тригональных призм GeFe_6 , расположенных в одной плоскости, а подструктура атомов железа состоит из зигзагообразных цепочек, отделенных расстоянием $3.20 \text{ \AA}$, что делает подструктуру железа формально одномерной.

Соединение антиферромагнитно упорядочивается при $T_N = 175 \text{ K}$ [20,21]. Данные магнитной восприимчивости, представленные в литературе, показывают наличие второго магнитного перехода ферромагнитного типа при 230 K [20,21], однако он наблюдается только в слабых магнитных полях порядка 0.1 Тл и ниже, и, вероятно, вызван примесью, что также подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии [21]. Согласно результатам нейтронографических экспериментов [20], ниже температуры упорядочения соединение имеет слоистую антиферромагнитную структуру, в которой магнитные моменты атомов железа из соседних цепочек в лентах имеют антипараллельную ориентацию, при этом магнитные моменты атомов железа, находящихся в разных кристаллографических позициях внутри самих цепочек, направлены также антипараллельно. При низкой температуре магнитная структура становится модулированной вдоль направления c . Данные мессбауэровской спектроскопии, представленные в другой работе [21], показывают, что ниже температуры Нееля около половины атомов железа в соединении остаются в парамагнитном состоянии как минимум до температуры 5 K . Изомерные сдвиги двух позиций железа в соединении CuFe_2Ge_2 практически неразличимы, поэтому соотнести парамагнитные атомы железа с отдельной кристаллографической позицией не представляется возможным.

2.4.6. FeGaGe

FeGaGe кристаллизуется в структурном типе Mg_2Cu [161], родственном структурному типу $CuAl_2$, в котором кристаллизуется $FeGe_2$. В кристаллической структуре FeGaGe (рисунок 18г) присутствуют цепочки из атомов железа, подобные тем, что присутствуют в кристаллической структуре $FeGe_2$. В FeGaGe атомы железа в таких цепочках не находятся на одной линии, а половина этих цепочек развернута на угол 60° , причем параллельные цепочки образуют монослои. Кристаллическую структуру данного соединения исследовали только с помощью методов рентгеновской дифракции, поэтому распределение атомов Ge и Ga в кристаллографических позициях уточнено не было [161] из-за близости их рассеивающих способностей. FeGaGe, как и $FeGe_2$, является антиферромагнетиком, однако с гораздо более низкой температурой Нееля около 125 K [161].

2.4.7. $R_4Fe_4Ge_7$ (R = Sc, Ti, Zr, Hf) и $R_9Fe_{10}Ge_{10}$ (R = Er–Yb)

В системах R-Fe-Ge (R = Sc, Ti, Zr, Hf) известны соединения общей формулы $R_4Fe_4Ge_7$, принадлежащие к структурному типу $Zr_4Co_4Ge_7$ [158–160]. Кристаллическая структура (рисунок 19а) данных фаз представляет собой структуру двумерного срастания [193], в которой чередуются в одной плоскости колонки двух структурных типов: $CuAl_2$ и анти- $CuAl_2$. Структурный тип $CuAl_2$ представлен фрагментами структуры $FeGe_2$. В кристаллической структуре $R_4Fe_4Ge_7$ содержатся параллельные линейные цепочки из атомов железа, подобные тем, что присутствуют в $FeGe_2$. Эти цепочки связаны в общий каркас атомами германия, в пустотах которого расположены колонки из сочлененных квадратных антипризм R_8Ge , наследованных от структурного типа анти- $CuAl_2$. В системах с R = Er–Yb обнаружены родственные соединения общего состава $R_9Fe_{10}Ge_{10}$ [165,194,195]. Их кристаллическая структура (рисунок 19б) очень близка к структуре $R_4Fe_4Ge_7$, однако одна половина гантелей Ge-Ge в структуре $R_9Fe_{10}Ge_{10}$ упорядоченно замещена на атомы R, тогда как в другой половине гантелей Ge-Ge атомы Ge заменены на атомы железа. Изучение физических свойств упомянутых соединений в литературе не представлено.

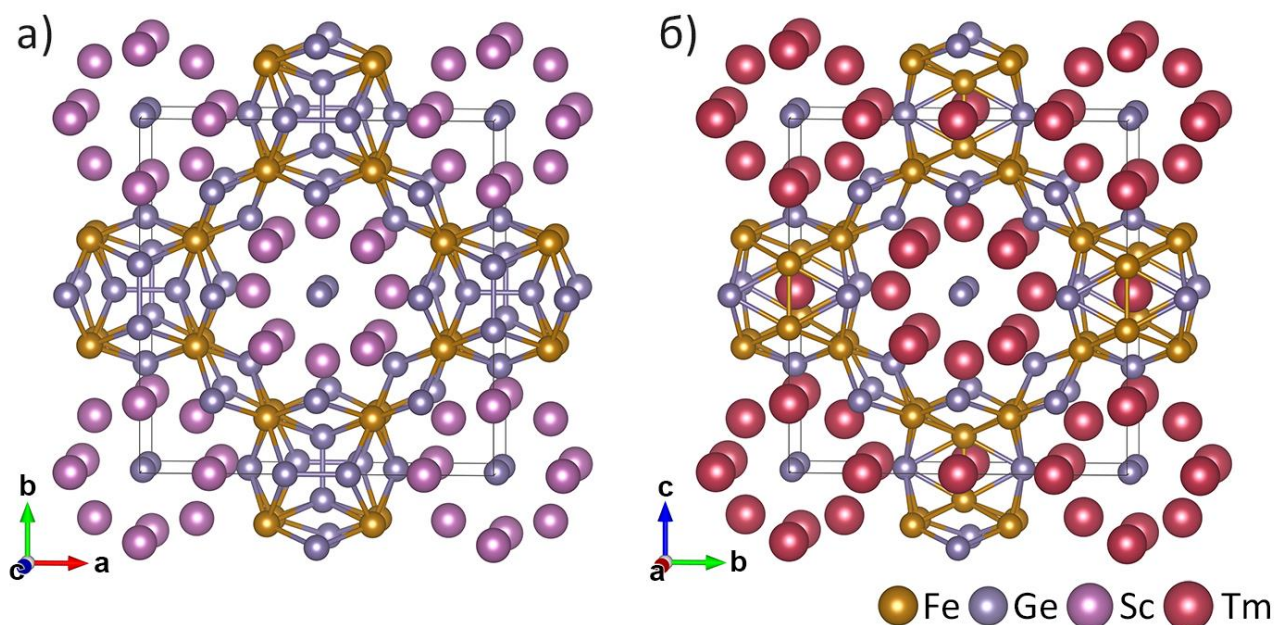


Рисунок 19. Кристаллические структуры $Sc_4Fe_4Ge_7$ (а), $Tm_9Fe_{10}Ge_{10}$ (б).

2.4.8. RFeGe (R = Sc, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta)

В системах R-Fe-Ge (R = Sc, Hf) известны соединения RFeGe [18,158,168,170], кристаллизующиеся в структурном типе $ZrNiAl$. Атомы железа в их кристаллической структуре объединены в отдельные равносторонние треугольники, связанные атомами германия в слоистую тригональную сетку (рисунок 20а). Сетки разделены значительным расстоянием порядка $4 \text{ \AA}$, при этом расстояние Fe-Fe в самих треугольниках достаточно велико и составляет порядка $2.8 \text{ \AA}$. Треугольники Fe_3 располагаются строго один над другим, образуя тригональные призму Fe_6 , в центре которой располагается атом германия, аналогично атомам германия в тригональных призмах $GeFe_6$ в гексагональном и моноклинном FeGe. В пустотах этого каркаса, состоящего из атомов Fe и Ge, расположены атомы R. В результате такого взаимного расположения атомов элементов тригональные фрагменты Fe_3 изолированы друг от друга, что приводит к 0-мерной размерности подструктуры железа. Вследствие доминирующих сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe ScFeGe является антиферромагнетиком с температурой Нееля, равной 37 K [18]. Ниже этой температуры соединение имеет гелимагнитный порядок, что связано с отсутствием центра инверсии в данной структуре, подобно кубическому FeGe [18]. HfFeGe ниже комнатной температуры демонстрирует низкую магнитную восприимчивость, слабо зависящую от температуры, характерную для парамагнетика Паули [186]. Отсутствие

магнитного упорядочения также подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии [186].

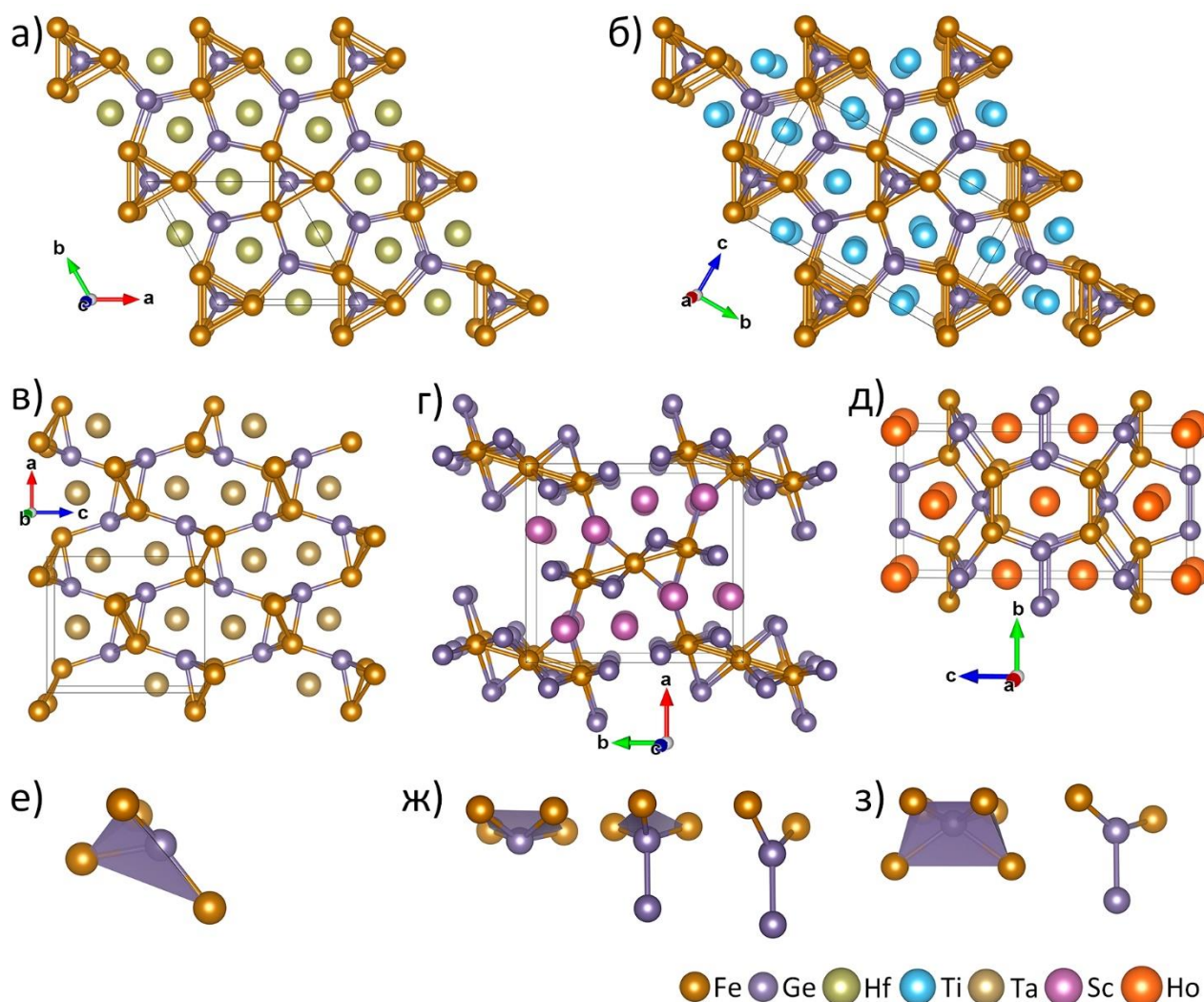


Рисунок 20. Кристаллическая структура HfFeGe (а), TiFeGe (б), TaFeGe (в), ScFeGe_2 (г), $\text{Ho}_3\text{Fe}_4\text{Ge}_4$ (д), а также ближайшее окружение атомов Ge в TaFeGe (е), ScFeGe_2 (ж), $\text{Ho}_3\text{Fe}_4\text{Ge}_4$ (з).

В системах Ti-Fe-Ge и Nb-Fe-Ge известны родственные соединения той же стехиометрии, кристаллизующиеся в структурном типе TiFeSi [158,168], который представляет собой орторомбическое искажение структурного типа ZrNiAl . Расположение атомов в данных структурных типах близко, и изолированные тригональные фрагменты сохраняются (рисунок 20б). Искажение структуры связано с меньшим размером атомов Nb и Ti , что вызывает сжатие ячейки, в результате чего слои, содержащие железо, становятся гофрированными, а координационные полиэдры атомов искажаются, что приводит к разным расстояниям Fe-Fe между слоями, от 3 до 4 Å. Физические свойства NbFeGe и TiFeGe в литературе не исследованы, однако для

NbFeGe результаты мессбауэровской спектроскопии указывают на отсутствие магнитного упорядочения, по крайней мере, при комнатной температуре [186].

В системах Zr-Fe-Ge и Ta-Fe-Ge также известно еще два родственных соединения ZrFeGe и TaFeGe, кристаллизующиеся в структурном типе TiNiSi [142,159,169]. Кристаллическую структуру фаз (рисунок 20в) можно получить перестановкой местами трети атомов R и Fe в структуре фаз RFeGe с $R = \text{Sc, Hf}$ и перемещением трети атомов Ge на расстояние $c/2$ с последующим искажением полученной структуры. Такое структурное преобразование приводит к тому, что позиции Ge становятся эквивалентными. Окружение Ge (рисунок 20е) в ZrFeGe и TaFeGe сходно с координационным полиэдром Ge в моноклинной модификации FeGe, находящегося в слоях богатых германием, и его можно получить из последнего за счет удаления двух атомов железа в его вершинах. Атомы Fe образуют зигзагообразные цепочки, при этом расстояние между соседними атомами в этих цепочках так же, как и в треугольниках Fe₃ в фазах с $R = \text{Sc, Hf}$, и составляет порядка 2.8 Å. Исследование физических свойств данных соединения не представлено в литературе, однако данные мессбауэровской спектроскопии также указывают на отсутствие магнитного упорядочения при комнатной температуре [186].

2.4.9. Фазы RFeGe₂ (R = Sc, Ti, Zr, Hf)

В системах R-Fe-Ge ($R = \text{Sc, Ti, Zr, Hf}$) также известны соединения RFeGe₂, которые кристаллизуются в структурном типе ZrCrSi₂ [158,170,171]. В кристаллической структуре данных фаз (рисунок 20г) координация атомов германия атомами железа сходна с таковой в FeGe₂ (рисунок 20ж), при этом атомы железа образуют трехатомные линейные фрагменты. Эти фрагменты разделены значительными расстояниями от 4 Å и связаны через атомы германия, что дает нулевую размерность подструктуры из атомов железа. Магнитные свойства исследованы только для ScFeGe₂ в температурном интервале 78–360 К [170], в котором это соединение проявляет парамагнитные свойства.

2.4.10. Фазы R₃Fe₄Ge₄ (R = Ho–Tm)

Соединения R₃Fe₄Ge₄ известны для $R = \text{Ho–Tm}$ и кристаллизуются в структурном типе Gd₃Cu₄Ge₄ [165,172]. Кристаллическая структура фаз представлена на рисунке 20д на примере фазы с $R = \text{Ho}$. Координация атомов Ge (рисунок 20з) в этих

фазах сходна с координацией данных атомов в Fe_6Ge_5 и FeGe_2 . Атомы железа образуют гантели Fe_2 , которые связаны через атомы германия в общий каркас, в пустотах которого располагаются атомы R. Такое расположение атомов приводит к 0-мерной подструктуре атомов железа. Исследования физических свойств $\text{R}_3\text{Fe}_4\text{Ge}_4$ в литературе не представлены.

2.5. Постановка задачи

В обзоре литературы подробно рассмотрены двойные германиды железа, а также производные от них тройные интерметаллиды, содержащие Fe и Ge. Бинарные германиды демонстрируют большое разнообразие кристаллических структур, а также физических свойств. Эти соединения построены из схожих структурных фрагментов, а их магнитные и транспортные свойства зависят от размерности и вида подструктуры железа. Из-за конкуренции прямых обменных взаимодействий Fe-Fe и сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe соединения демонстрируют сложное магнитное поведение с множественными магнитными фазами, а также неколлинеарными и несоразмерными магнитными структурами.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию соединений в системе Fe-Ge, соединение Fe_6Ge_5 является малоизученным. В литературе представлено определение его кристаллической структуры, выполненное с низкой точностью [104], а результаты исследований его магнитных свойств, представленные в литературе [1,108], не согласуются друг с другом. Fe_6Ge_5 занимает промежуточное положение между ферромагнитными и антиферромагнитными фазами в системе как по своему составу, так и по кристаллической структуре, которая в равной степени подобна моноклинной модификации FeGe и некоторым фазам с большим содержанием железа, таким как $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$ и $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$. Детальное изучение данного соединения может помочь лучше понять особенности обменных взаимодействий в системе и поэтому представляет большой интерес. В настоящей работе ставится задача исследования кристаллической структуры и магнитных свойств Fe_6Ge_5 . В системе Fe-Ga известно изоструктурное соединение Fe_6Ga_5 , для которого также известна только кристаллическая структура [104]. В работе [103] также отмечается, что между данными фазами возможно образование твердого раствора, однако его характеристика в работе не представлена. Исходя из этого, в настоящей работе также ставится задача изучения

возможности образования между Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 твердого раствора и исследования зависимости магнитных свойств от его состава.

Благодаря жесткости координационного окружения Ge, многие тройные германиды, содержащие железо, содержат структурные фрагменты, идентичные или сходные тем, что присутствуют в бинарных германидах железа. Наличие атомов третьего элемента приводит к еще большему разнообразию различных подструктур железа различной размерности. Хотя для большого числа подобных тройных фаз исследование магнитных свойств в литературе не представлено, магнитное поведение уже исследованных фаз в большинстве случаев подчиняется закономерностям, которые наблюдаются для бинарных фаз. Подробное изучение фазовых равновесий в тройных системах Fe-Ge-X представлено лишь для малого количества данных систем, что дает возможность обнаружения новых тройных соединений с низкоразмерными подструктурами Fe. В качестве систем для их поиска в настоящей работе выбраны системы Fe-Ge-E, где E = Si, P, As.

Как было отмечено выше, в работе [157] упомянуто о возможном существовании новых производных от гексагонального FeGe в системах Fe-Ge-E (E = Si, P). Предположительный состав $\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29+x}\text{E}_{6-x}$ не соответствует перечисленным выше классам производных соединений и, вероятно, представляют собой новое семейство фаз. Результаты исследования фазовых равновесий в системе Fe-Ge-As в этой же работе [157] также указывают на то, что в этой системе возможно существование тройного соединения, аналогичного $\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29+x}\text{E}_{6-x}$. Исходя из этого, в настоящей работе ставится задача поиска новых соединений данной стехиометрии в системах Fe-Ge-E (E = Si, P, As), и исследовании их магнитных свойств.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез поликристаллических образцов и их характеристика

Поликристаллические образцы получали по стандартной ампульной методике. В качестве исходных веществ использовали порошки Fe (ОСЧ 13-2, 99.999%), Si (5N, 99.999%), P (ОСЧ 9-2, 99.99%), Ge (5N, 99.999%), As (ОСЧ 9-2, 99.99%) и металлический Ga (6N, 99.9999%). Всего синтезировали два ряда образцов общих составов $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{5+y}$ ($x = 0-1$, $-0.25 \leq y \leq 0.5$) и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$, $x = 0-6$, $\delta = 0-1$).

Исходные вещества взвешивали на аналитических весах (погрешность взвешивания – 0.0001 г) и перемещали в кварцевые ампулы. Образцы, не содержащие кремний, получали из простых веществ двухстадийным синтезом. Ампулы с исходными реагентами вакуумировали до остаточного давления в 10^{-3} мм. рт. ст., затем запаивали и отжигали при температуре 900–1000°C в течение 2-х дней. После первого отжига образцы перетирали и прессовали в таблетку, после чего повторно отжигали в вакуумированных ампулах при 650°C в течение недели, за исключением одной серии образцов составов $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, которую отжигали при 700°C, и нескольких серий образцов составов $\text{Fe}_6(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_5$, которые отжигали при 600°C, 700°C или 750°C. Для образцов $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{5+y}$ также проводили третий отжиг при 650°C с последующим закаливанием для подтверждения того, что фазовый состав образцов соответствует равновесному.

Попытки получить фазу, содержащую кремний, с помощью данной методики не привели к получению целевой фазы, поэтому методику синтеза несколько модифицировали. В последующих синтезах исходный образец представлял собой спрессованную таблетку, которая состояла из смеси простых веществ, смеси кремния, $\text{FeGe}_{(\text{гекс})}$ и $\text{FeGe}_2/\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ или смеси Fe_5Si_3 , $\text{FeGe}_{(\text{гекс})}$ и FeGe_2 в стехиометрических соотношениях. Температуры первого и второго отжига совпадали и составляли 650°C, 700°C или 800°C. Стехиометрическую смесь $\text{FeGe}_{(\text{гекс})}$ и FeGe_2 получали по той же методике, что и другие целевые фазы. Fe_5Si_3 получали одностадийным отжигом при 900°C из спрессованной таблетки, содержавшей стехиометрическую смесь Fe и Si.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометров Huber G670 ($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) и STOE STADI-P ($\text{Cu K}\alpha_1$). Образцы состава Fe_6Ge_5 и $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ также изучали с помощью

дифракции синхротронного излучения на линии ID22 ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Франция) в температурных интервалах 10–300 К и 10–373 К соответственно, а образцы состава $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{30}\text{P}_5$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$, $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{32}\text{As}_2\text{P}_1$, $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{31}\text{As}_2\text{P}_2$, $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{30}\text{As}_2\text{P}_3$, $\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{29}\text{Si}_6$, $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.2-1$) – на линии ID22 при комнатной температуре. Полученные рентгенограммы также использовали для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда с помощью программы Jana2006 [196]. Рентгенограммы образцов состава Fe_6Ge_5 , $\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}$, $\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}$, Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$, $\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$, полученные дифракцией синхротронного излучения даны в приложениях 1–7.

Образцы составов $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ исследовали методом дифракции нейтронов на дифрактометре высокого разрешения SPODI (FRM II, Германия) при температурах 4, 150 и 300 К и дифрактометре G4.1 (LLB, CEA Saclay, Франция), предназначенном для изучения магнитных структур, в температурном диапазоне 1.5–180 К. Полученные нейтронограммы использовали для определения атомной и магнитной структуры с помощью программы Jana2006 [196].

Исходный элементный и конечный фазовый состав всех полученных образцов, а также отличия в условиях синтеза и методах исследования отдельных образцов приведены в приложении 8. Исходя из результатов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа данных образцов, определили области гомогенности фаз.

3.2. Получение кристаллов

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных после первого отжига при высокой температуре, не показывает значительного присутствия в них целевых соединений, что указывает на вероятный перитектоидный механизм разложения соединений, поэтому выращивание кристаллов из собственного расплава не представляется возможным. Метод self-flux также не может быть применен, так как соседствующие фазы имеют высокую температуру плавления и схожую устойчивость к растворению в кислотах. При этом известны методики получения бинарных германидов и галлидов железа из газовой фазы методом химического транспорта [100,104,197–199] с использованием галогенов в качестве транспортных агентов, а также соединений RFe_6Ge_6 и RMn_6Ge_6 из расплава с использованием металлических

флюсов Sn и In соответственно [24,25], поэтому для получения монокристаллов использовали схожие методики, основанные на методах выращивания кристаллов из газовой фазы и из раствора в расплаве.

Для выращивания кристаллов соединений из расплава использовали легкоплавкие металлические флюсы In, Sn, Pb и Bi. Флюсы добавляли к порошкам $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ или к смеси $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ и FeGe_2 в мольном соотношении 1:660-990, что соответствовало следующим составам:

1. $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2\text{Sn}_{660}$
2. $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2\text{Pb}_{660}$
3. $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2\text{Bi}_{660}$
4. $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3\text{Sn}_{660}$
5. $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5\text{In}_{660}$
6. $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5\text{In}_{990}$

После этого образцы отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле в следующем температурном режиме: нагрев до 1000°C в течение 8 часов, выдерживание при 1000°C в течение 48 часов, охлаждение до температуры 300°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{час}$ и далее в выключенной печи до комнатной температуры. После отжига образцы нагревали до 300°C , флюс удаляли центрифугированием. Образцы очищали от остатков флюса в 5% растворе соляной кислоты в течение 3-х дней.

При выращивании кристаллов из газовой фазы к простым веществам или поликристаллическим образцам фаз добавляли небольшое количество I_2 (5 мг), Hg_2Cl_2 (10 мг) или HgBr_2 (10 мг). После этого образцы отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле. Отжиг проводили как в изотермическом режиме, так и в различных вариантах температурного градиента. Условия синтеза и состав исходных образцов представлены в приложении 9.

Полученные кристаллы исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490LV, оснащённом приставкой INCA x-Sight для проведения локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Микрофотографии некоторых полученных кристаллов и результаты ЛРСА даны в приложениях 10-11. Монокристаллы Fe_6Ge_5 , $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$, полученные изотермической перекристаллизацией с I_2 , использовали для определения кристаллической структуры соединений. Монокристаллы Fe_6Ge_5 , $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и

$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, полученные в градиенте 675-650°C, также использовали для исследования магнитных свойств.

3.3. Определение кристаллической структуры полученных соединений

Рентгеноструктурный анализ монокристалла Fe_6Ge_5 провели с помощью дифрактометра Bruker D8 VENTURE (излучение Mo K α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Решение кристаллической структуры проводили с помощью программы Superflip, включенного в пакет программ Jana2006, методом изменения знака заряда (charge flipping) [196]. Координаты позиций атомов германия и железа в полученной модели кристаллической структуры были практически идентичны опубликованным в работе [104]. Дальнейшее уточнение структуры, осуществленное также в программе Jana2006, не показало или заметного отклонения заселенности позиций от 100% или наличия дополнительных позиций, а параметры атомного смещения отдельных атомов отличались не более, чем в два раза. Анализ кристаллического строения Fe_6Ge_5 с помощью дифракции синхротронного излучения на поликристаллическом образце также не показал наличия дополнительных структурных особенностей.

Синтезы, описанные в предыдущем разделе, не привели к получению крупных монокристаллов целевых фаз, содержащих Ga, поэтому определение кристаллической структуры фаз в образцах состава $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.4-1$) проводили только с помощью дифракции синхротронного излучения на поликристаллических образцах. Решение кристаллических структур также проводили методом изменения знака заряда с помощью программы Superflip, а уточнение – методом Ритвельда в программе Jana2006 [196]. В случае более богатых галлием фаз $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.6-0.9$) и Fe_6Ga_5 рентгеноструктурный анализ показал, что их кристаллическую структуру можно полностью описать в рамках структурных типов $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ и Fe_6Ge_5 соответственно.

Кристаллографическая информация и параметры уточнения кристаллических структур Fe_6Ge_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и Fe_6Ga_5 приведены в таблице 4. Атомные параметры и важнейшие межатомные расстояния в Fe_6Ge_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и Fe_6Ga_5 представлены в таблицах 5–7 и 8 соответственно. В качестве параметров элементарной ячейки Fe_6Ge_5 использовали параметры, полученные в синхротронных экспериментах при той же температуре (100 K).

Хотя атомы Ge и Ga имеют сходную рассеивающую способность, задание позиций *p*-элементов (E) атомами Ga в случае $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ приводит к небольшим

отрицательным значениям параметров атомного смещения для позиций E1 и E4. Уточнение заселенности позиций E1-E4, заданных атомами Ga, при $x = 0.8-0.9$ приводит к уменьшению заселенности позиций E2 и E3 примерно на 2%, тогда как заселенность позиций E1-E2 не изменяется или, наоборот, возрастает на 2%. При $x = 0.7$ наблюдается схожее изменение заселенностей, за исключением отсутствия изменения заселенности позиции E2. Исходя из этого, при уточнении кристаллической структуры данной фазы позицию E3 задали как атом Ga, позиции E1 и E4 – как смешанно заселенные атомами Ge и Ga, а позицию E2 задали как атом Ga для $x = 0.8-0.9$ и как смешанно заселенную при $x = 0.7$. Заселенности позиций при этом не уточняли и задали в соответствии с заложенным составом образцов.

В образцах с $x = 0.3-0.6$ обнаружили фазу $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0-0.2$), кристаллизующуюся в собственном структурном типе, производном от Fe_6Ge_5 . Состав данной фазы не соответствует стехиометрическому, однофазные образцы данной фазы удается получить только при использовании избытка *p*-элемента. Уточнение ее кристаллической структуры показало наличие в ней выраженного разупорядочения, которое можно описать как сдвиг 5-15% атомов из отдельных позиций на вектор $(a/2, 0, 0)$ или $(0, b/2, 0)$. Хотя такой сдвиг атомов приводит к наличию частично заселенных позиций, независимое уточнение их заселенности показало, что суммарная заселенность позиций, отстоящих на $a/2$ ($b/2$), практически равна единице, из чего заключили, что отклонение от стехиометрии в данной фазе связано с замещением части атомов железа на атомы *p*-элемента (E) в одной из позиций Fe. Степень разупорядочения коррелирует с отклонением фазы от стехиометрического состава, поэтому соотношение Fe/E в этой позиции связали с заселенностью соседних частично заселенных позиций. Для лучшего соответствия составу фазы, содержание атомов *p*-элемента выразили как сумму заселенностей двух соседних независимых позиций Fe. Кристаллографическая информация и параметры уточнения кристаллической структуры $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ также даны в таблице 4. Атомные параметры $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ даны в приложении 10.

Таблица 4. Кристаллографические данные и параметры уточнения для фаз Fe_6Ge_5 , $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$, $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ и Fe_6Ga_5

заложенный состав образца	Fe_6Ge_5	$Fe_6Ge_{2.5}Ga_{2.5}$	$Fe_6Ge_{1.5}Ga_{3.5}$	Fe_6Ga_5
уточненный состав	Fe_6Ge_5	$Fe_{5.88}Ge_{2.56}Ga_{2.56}$	$Fe_6Ge_{1.5}Ga_{3.5}$	Fe_6Ga_5
молярный вес	698.2	694.7	688	683.7
структурный тип	Fe_6Ge_5	$Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$	$\alpha-Ti_6Sn_5$	Fe_6Ge_5
сингония	моноклинная		орторомб.	моноклинная
пространственная группа	$C2/m$ (12)		$Immm$ (71)	$C2/m$ (12)
a , Å	9.96973(4)	19.9542(2)	4.9938(2)	10.08387(5)
b , Å	7.82316(3)	7.9516(1)	8.0012(4)	7.97080(5)
c , Å	7.81275(3)	10.5138(1)	14.604(7)	7.70494(4)
β , °	109.797(1)	135.690(1)	90	108.306(1)
V , Å ³	573.341(4)	1165.30(3)	583.5(3)	587.954(6)
Z	4			
$\rho_{расч}$, г/см ³	8.0867	7.917	7.829	7.724
вид образца	монокристалл	порошок		
излучение	Mo K α	синхротронное излучение		
длина волны, Å	0.71069	0.35422		0.35451
температура, К	100	300		
коррекция поглощения	Psi-scan	-	-	-
диапазон θ , °	3.39–43.12	0.5–14.99	0.5–18.6	0.5–18.96
диапазон h, k, l	$-19 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-14 \leq l \leq 15$	$-29 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 15$	$0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 25$	$-14 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 10$
R_{int}	0.056	-	-	-
число параметров	61	115	71	88
число рефлексов	4190	2036	1027	1768

GoF	1.92	1.71	1.40	2.34
$\Delta\rho_{\max}, \text{e}/\text{\AA}^3$	4.10/–5.57	2.96/–2.98	2.01/–3.14	2.09/–4.08
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^a/R_w(F^2)^b, \%$	4.54/4.66	4.08/3.79	1.65/1.99	4.63/4.77

^a $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $R_w(F_o^2) = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum wF_o^4]^{1/2}$.

Таблица 5. Атомные параметры для Fe_6Ge_5 при $T = 100 \text{ K}$.

Атом	Поз.	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Fe1	$8j$	0.28302(6)	0.26223(8)	0.17530(10)	0.00350(17)	1
Fe2	$4f$	1/4	1/4	1/2	0.0024(2)	1
Fe3	$4h$	0	0.25359(10)	1/2	0.0019(2)	1
Fe4	$4i$	0.12399(8)	0	0.01738(13)	0.0031(2)	1
Fe5	$4i$	0.58011(9)	0	0.28154(13)	0.0038(2)	1
Ge1	$4i$	0.36594(6)	0	0.00837(9)	0.00289(18)	1
Ge2	$8j$	0.04360(4)	0.1989(7)	0.21233(6)	0.00272(13)	1
Ge3	$4i$	0.34217(6)	0	0.37084(10)	0.00260(18)	1
Ge4	$4i$	0.14856(6)	0	0.59876(10)	0.00288(18)	1

Таблица 6. Атомные параметры для $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ при $T = 300 \text{ K}$, $x = 0.7$.

Атом	Поз.	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Fe1	$8l$	0	0.2677(9)	0.4131(4)	0.006(3)	1
Fe2-3	$8k$	1/4	1/4	1/4	0.0024(2)	1
Fe4	$4f$	0.2588(19)	1/2	0	0.005(4)	1
Fe5	$4i$	0	0	0.1561(7)	0.007(4)	1
E1	$4e$	0.2464(14)	0	0	0.004(3)	1/2 Ga + 1/2 Ge
E2	$8l$	0	0.3053(6)	0.1023(4)	0.0067(19)	3/4 Ga + 1/4 Ge
E3	$4i$	0	0	0.3308(5)	0.008(3)	1 Ga + 0 Ge
E4	$4j$	1/2	0	0.2058(5)	0.004(3)	1/2 Ga + 1/2 Ge

Таблица 7. Атомные параметры для Fe_6Ga_5 при $T = 300 \text{ K}$.

Атом	Поз.	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Fe1	$8j$	0.27769(17)	0.2687(2)	0.1719(2)	0.0075(7)	1
Fe2	$4f$	1/4	1/4	1/2	0.0094(10)	1

Fe3	4h	0	0.2785(4)	1/2	0.0072(7)	1
Fe4	4i	0.1326(2)	0	0.0133(4)	0.0050(9)	1
Fe5	4i	0.6042(2)	0	0.3089(4)	0.0103(10)	1
Ga1	4i	0.3790(2)	0	0.0213(4)	0.0072(7)	1
Ga2	8j	0.03881(14)	0.19472(16)	0.20446(17)	0.0085(5)	1
Ga3	4i	0.3231(2)	0	0.3459(2)	0.0089(7)	1
Ga4	4i	0.1292(2)	0	0.5965(2)	0.0099(7)	1

Таблица 8. Важнейшие межатомные расстояния в Fe_6Ge_5 , $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$, Fe_6Ga_5 . Для $T = 100$ K представлены данные, полученные на монокристалле, для $T = 300$ K – на порошке.

		Расстояние, Å			
Атом	Атом	Fe_6Ge_5	Fe_6Ge_5	$Fe_6Ge_{3.5}Ga_{1.5}$	Fe_6Ga_5
		($T = 100$ K)	($T = 300$ K)	($T = 300$ K)	($T = 300$ K)
Ge1/E1/Ga1	Ge1/E1/Ga1	2.7210(12)	2.718(4)	2.461(14)	2.562(5)
	Ge3/E4/Ga3	2.9204(11)	2.957(3)	3.261(8)	2.731(4)
	Ge4/E4/Ga4	3.1999(9)	3.188(2)	3.261(8)	3.447(3)
	Fe1 (×2)	2.5060(7)	2.5373(17)	2.582(7)	2.576(2)
	Fe1 (×2)	2.7060(9)	2.698(3)	2.582(7)	2.779(3)
	Fe4/E1	2.4369(10)	2.439(3)	2.533(14)	2.466(4)
	Fe5	2.4555(9)	2.467(3)	2.591(10)	2.602(4)
	Fe5	2.4998(12)	2.499(4)	2.591(10)	2.628(3)
Ge2/E2/Ga2	Ge2/E2/Ga2	3.1322(10)	3.116(3)	2.988(12)	2.998(3)
	Ge2/E2/Ga2	3.1025(10)	3.0998(19)	3.116(10)	3.104(3)
	Fe1	2.5336(8)	2.541(2)	2.574(3)	2.568(3)
	Fe1	2.5494(9)	2.550(3)	2.574(3)	2.582(3)
	Fe2/Fe2-3	2.5132(4)	2.5232(10)	2.531(6)	2.6207(12)
	Fe3/Fe2-3	2.4676(6)	2.4936(13)	2.531(6)	2.5188(16)
	Fe4	2.4887(10)	2.494(3)	2.516(7)	2.519(3)
	Fe4	2.5275(7)	2.5193(17)	2.516(7)	2.5278(19)
	Fe5	2.4214(5)	2.4329(11)	2.566(6)	2.5827(14)
Ge3/E3/Ga3	Ge3/E4/Ga3	3.1099(11)	3.112(4)	3.093(7)	3.612(4)

	Ge4/E4/Ga4	3.0367(11)	3.046(3)	3.093(7)	3.160(5)
	Fe1 (×2)	2.5061(8)	2.4988(17)	2.456(8)	2.4918(17)
	Fe2/Fe2-3 (×2)	2.5133(5)	2.5106(13)	2.637(4)	2.5444(13)
	Fe3/Fe2-3 (×2)	2.4763(7)	2.483(3)	2.637(4)	2.526(3)
	Fe4	2.8791(10)	2.923(3)	2.749(8)	2.677(3)
	Fe4	-	-	2.749(8)	-
	Fe5	2.5589(11)	2.551(3)	-	2.527(3)
	Fe5	2.6893(12)	2.692(4)	2.551(13)	2.937(4)
Ge4/E4/Ga4	Ge4/E3/Ga4	2.8401(9)	2.854(4)	3.093(7)	2.562(4)
	Fe1 (×2)	2.4952(8)	2.5010(18)	2.544(9)	2.5322(18)
	Fe2 (×2)	2.4433(5)	2.4585(12)	2.445(2)	2.5646(13)
	Fe3 (×2)	2.4401(7)	2.445(3)	2.445(2)	2.563(3)
	Fe4	3.3624(13)	3.323(4)	-	3.201(3)
	Fe5	2.5446(9)	2.566(3)	2.600(4)	2.555(3)
	Fe5	-	-	2.600(4)	-
Fe1	Fe1	2.5984(16)	2.617(3)	2.538(12)	2.547(4)
	Fe2/Fe2-3	2.6681(9)	2.6757(15)	2.693(6)	2.6333(17)
	Fe3/Fe2-3	2.7227(6)	2.7151(12)	2.693(6)	2.8280(14)
	Fe4	2.6306(7)	2.6435(19)	2.766(8)	2.658(3)
	Fe4	2.7446(11)	2.741(3)	2.766(8)	2.6643(19)
	Fe5	3.0627(11)	3.105(3)	3.273(6)	2.955(3)
	Fe5	3.4649(9)	3.435(3)	3.273(6)	3.789(3)
Fe2/Fe2-3	Fe1 (×2)	2.6681(9)	2.6757(15)	2.693(6)	2.6333(17)
	Fe3/Fe2-3 (×2)	2.49260(3)	2.49880(3)	2.49690(11)	2.5312(3)
	Fe5 (×2)	2.7654(5)	2.7789(13)	2.728(6)	2.6345(12)
Fe3/Fe2-3	Fe1 (×2)	2.7227(6)	2.7151(12)	2.693(6)	2.8280(14)
	Fe5 (×2)	2.8612(9)	2.864(3)	2.728(6)	2.713(3)
Fe4	Fe4	2.3932(15)	2.411(5)	2.585(19)	2.617(5)
	Fe4	-	-	2.409(19)	-

Рентгеноструктурный анализ монокристалла $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ провели с помощью дифрактометра Enraf Nonius CAD-4 (излучение Ag K α , $\lambda = 0.56083 \text{ \AA}$). Для решения

кристаллической структуры использовали программу SIR2002 [200], для уточнения – программу Jana2000 [201]. Сначала за счет значимого различия в рассеивающей способности разделили позиции Fe и Ge/As, причем последние были изначально заданы как Ge. Позиция (1/2, 1/2, 0) показала чрезвычайно высокие параметры атомного смещения (ADP) в плоскости, а именно $U_{11} = 0.477(22)$ и $U_{22} = 0.127(5)$. Распределение электронной плотности (рисунок 22а), полученное методом максимальной энтропии (программа Dysnomia [202]), показала расщепление на два симметрично связанных положения (отмечены на рисунке как Ge5), разделенные расстоянием около 1 Å, с заселенностью 1/2. Решение кристаллической структуры с помощью метода изменения заряда также показывает наличие высокой электронной плотности в позиции (~ 0.47 , 0.53, 0), соответствующей этим положениям атомов Ge.

Разностный Фурье-синтез показал небольшой положительный пик при (0, 0, 0.5) на расстоянии около 2.53–2.59 Å от атомов Ge. Его интерпретировали как частично заселенную позицию Fe. Хотя в рентгеновском эксперименте невозможно отличить As и Ge, тем не менее для различных позиций Ge уточнили заселенности. Все из них, кроме одной, показали изменение заселенности в пределах 1% при стабильных ADP. Только для позиции (0, 0, ~ 0.17) изменение заселенности позиции составило более 2% при больших изменениях ADP. При полной заселенности этой позиции мышьяком состав кристалла соответствует $\text{Fe}_{32.136(12)}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, что совпадает с результатами ЛРСА ($\text{Fe}_{32.0(7)}\text{Ge}_{32.6(7)}\text{As}_{2.4(4)}$) в пределах стандартных отклонений. Кроме того, уточнение с другим расположением двух атомов мышьяка в структуре приводит к небольшому увеличению значения R-фактора на 1% от самого значения. Таким образом, в окончательном уточнении этот атом рассматривался как атом As. Данные о монокристалле $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и параметры уточнения кристаллической структуры приведены в таблице 9. Атомные параметры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ даны в таблице 10. В качестве параметров элементарной ячейки $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ использовали параметры, полученные при комнатной температуре на синхротронном излучении на порошке состава $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$.

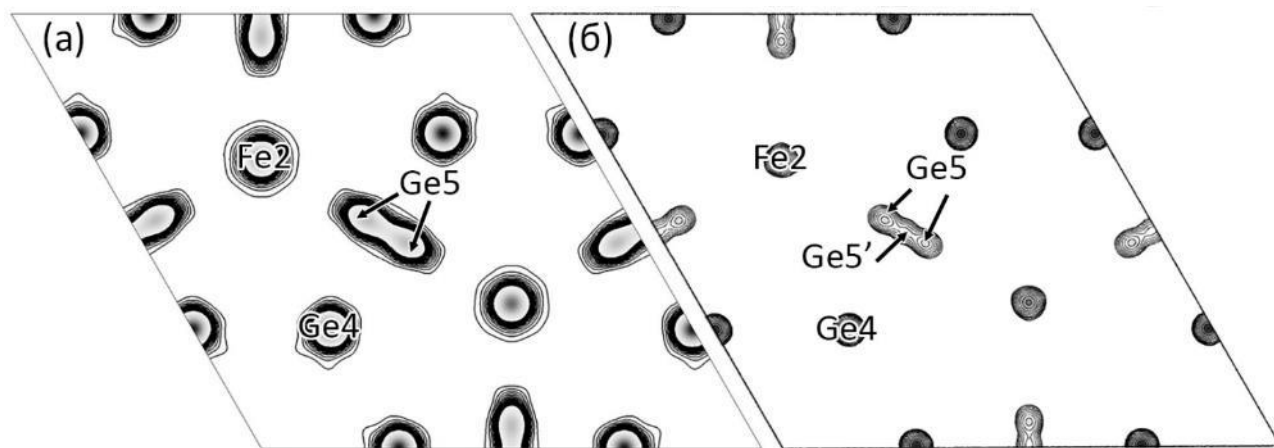


Рисунок 21. Сечения электронной плотности в плоскости $z = 0$ в монокристаллах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (а) и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ (б), полученные методом максимальной энтропии в программе *Dysnotia* [202] и с помощью преобразования Фурье в программе *Jana2006* [196] соответственно.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ провели с помощью дифрактометра Bruker D8 VENTURE (излучение Mo K α , $\lambda = 0.71069$ Å). В качестве исходной модели кристаллических структур соединений использовали кристаллическую структуру $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, заменив атомы мышьяка на атомы германия. Для уточнения кристаллических структур использовали программу Jana2006 [196]. Для определения позиций атомов P и Si уточнили заселенности различных позиций Ge. Заселенность одной из позиций ($\sim 0.23, 0, 1/2$), отмеченной как Ge1 (табл. 6) в структуре $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, изменилась на четверть, тогда как заселенность остальных изменилась в пределах 1%. На основании этого данную позицию определили как смешанно заселенную Ge и P/Si. Для того, чтобы убедиться, что координаты атомов Ge1 и P/Si в соответствующих соединениях совпадают, положения атомов Ge1 и P/Si и их параметры атомного смещения уточнили независимо. В результате этого значение R-фактора не изменилось, а атомы имели одинаковые координаты с точностью до ошибки. Для поиска возможных дополнительных неучтенных позиций, отсутствующих в кристаллической структуре $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, провели Фурье-синтез. В случае $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ он обнаружил дополнительную позицию Ge5' ($1/2, 1/2, 0$) (рисунок 22б) между двумя положениями атомов Ge5. Новую позицию интерпретировали как частично заселенную позицию Ge, а заселенность связали с заселенностью позиции Ge5 так, чтобы суммарный вклад от этих позиций составлял 3 атома на формульную единицу.

Данные о монокристаллах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ и параметры уточнения кристаллических структур также даны в таблице 9, а атомные параметры представлены в таблицах 11 и 12 соответственно. Сравнение важнейших межатомных расстояний в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) представлены в таблице 13.

Результаты экспериментов с использованием синхротронного и нейтронного излучения на поликристаллических образцах данных соединений согласуются с результатами экспериментов на монокристаллах, однако в случае $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ наличие дополнительной позиции $\text{Ge}5'$ обнаружено не было, что может быть связано с меньшим разрешением проведенных порошковых экспериментов, вследствие более ограниченного диапазона съемки по $1/d_{hkl}$ и высокой степени перекрывания дифракционных рефлексов на больших углах. Проведенные нейтронографические исследования $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ также подтверждают присутствие атомов мышьяка в позиции $(0, 0, \sim 0.17)$. Уточнение заселенности позиций p -элемента при задании их атомами германия показывает значительное уменьшение заселенности (около 10%) позиции $(0, 0, \sim 0.17)$, тогда как заселенность остальных позиций практически не изменяется. Уменьшение заселенности обусловлено меньшим средним сечением рассеяния нейтронов в случае ядер As по сравнению с ядрами Ge (5.44 барн против 8.42 барн) [203]. Задание позиции $(0, 0, \sim 0.17)$ как смешанно заселенной приводит к 50–60% заселенности данной позиции атомами мышьяка, что соответствует 1–1.2 атомам на формульную единицу. Стоит отметить, что соотношение As/Ge заметно коррелирует с параметрами атомного смещения, и при задании фиксированных невысоких положительных значений для последних рассчитанное содержание мышьяка в данной позиции возрастает до примерно 85%.

Таблица 9. Кристаллографические данные и параметры уточнения для монокристаллов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$.

уточненный состав	$\text{Fe}_{32.136(12)}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	$\text{Fe}_{32.622(6)}\text{Ge}_{32.840(18)}$ $\text{P}_{2.160(18)}$	$\text{Fe}_{32.598(6)}\text{Ge}_{32.94(2)}$ $\text{Si}_{2.06(2)}$
состав по ЛРСА	$\text{Fe}_{32.0(7)}\text{Ge}_{32.6(7)}\text{As}_{2.4(4)}$	-	-
молярный вес	4340	4272.6	4269.4
сингония	гексагональная		
пространственная группа	$P6/mmm$ (191)		

$a, \text{\AA}$	11.9476(1)	11.8924(5)	11.8953(13)
$c, \text{\AA}$	7.5746(1)	7.5028(3)	7.5446(8)
$V, \text{\AA}^3$	936.37(1)	918.95(7)	924.52(17)
Z	1		
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	7.770	7.7206	7.6683
излучение/длина волны	Ag $K\alpha/0.56083 \text{\AA}$	Mo $K\alpha/0.71069 \text{\AA}$	Mo $K\alpha/0.71069 \text{\AA}$
температура, К	293	100	100
форма кристалла	игла	прямоугольная призма	прямоугольная призма
размер кристалла, мм^3	$0.3 \times 0.07 \times 0.07$	$0.198 \times 0.114 \times 0.08$	$0.123 \times 0.065 \times 0.49$
коррекция поглощения	Gaussian (форма кристалла)	Numerical	Psi-scan
цвет	темно серый		
диапазон $\theta, ^\circ$	2.13-21.93	3.36-49.27	3.35-32.04
диапазон h, k, l	$0 \leq h \leq 15,$ $-15 \leq k \leq 13,$ $-1 \leq l \leq 10$	$-25 \leq h \leq 25,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-16 \leq l \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-11 \leq l \leq 11$
R_{int}	0.055	0.048	0.058
число параметров	48	52	49
число рефлексов	2935	47553	23449
GoF	1.08	1.71	1.40
$\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e/\AA}^3$	1.06/-0.64	3.70/-2.08	1.98/-1.94
$R[F^2 >$ $2\sigma(F^2)]^a/R_w(F^2)^b, \%$	1.68/1.94	2.23/2.71	1.65/1.99

^a $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $R_w(F_o^2) = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum wF_o^4]^{1/2}$.

Таблица 10. Атомные параметры для монокристалла $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $T = 300 \text{ K}$.

Атом	Поз.	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Fe1	6m	0.21227(5)	$2x$	$1/2$	0.0072(3)	1
Fe2	2c	$1/3$	$2/3$	0	0.0114(5)	1
Fe3	12n	0.38559(6)	0	0.27833(11)	0.0102(3)	1

Fe4	12o	0.12318(4)	2x	0.23375(10)	0.0084(2)	1
Fe5	1b	0	0	1/2	0.010(6)	0.136(12)
As1	2e	0	0	0.16573(18)	0.0108(3)	1
Ge1	6k	0.22901(7)	0	1/2	0.0080(2)	1
Ge2	6m	0.43188(4)	1-x	1/2	0.0095(2)	1
Ge3	12o	0.24445(3)	2x	0.19685(8)	0.0161(2)	1
Ge4	6j	0.27503(7)	0	0	0.0100(2)	1
Ge5	6l	0.47506(11)	1-x	0	0.0270(8)	1/2

Таблица 11. Атомные параметры для монокристалла $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ при $T = 100$ K.

Атом	Поз.	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Fe1	6m	0.21119(2)	2x	1/2	0.00243(9)	1
Fe2	2c	1/3	2/3	0	0.00608(14)	1
Fe3	12n	0.38482(3)	0	0.27969(4)	0.00423(7)	1
Fe4	12o	0.122967(14)	2x	0.24043(4)	0.00429(7)	1
Fe5	1b	0	0	0.5	0.0220(7)	0.622(6)
Ge0	2e	0	0	0.16436(8)	0.00458(10)	1
Ge1	6k	0.23135(3)	0	1/2	0.00308(10)	0.640(3)
P1	6k	0.23135(3)	0	1/2	0.00308(10)	0.360(3)
Ge2	6m	0.431269(16)	1-x	1/2	0.00353(7)	1
Ge3	12o	0.244292(12)	2x	0.19626(3)	0.00939(6)	1
Ge4	6j	0.27129(3)	0	0	0.00464(8)	1
Ge5	6l	0.47279(6)	1-x	0	0.0102(3)	0.4140(15)
Ge5'	3f	1/2	1/2	0	0.0027(4)	0.172(3)

Таблица 12. Атомные параметры для монокристалла $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ при $T = 100$ K.

Атом	Поз.	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Fe1	6m	0.21109(3)	2x	1/2	0.0020(2)	1
Fe2	2c	1/3	2/3	0	0.0059(3)	1
Fe3	12n	0.38552(4)	0	0.28057(7)	0.00389(16)	1
Fe4	12o	0.12337(2)	2x	0.23590(6)	0.00216(16)	1
Fe5	1b	0	0	1/2	0.0051(8)	0.598(6)
Ge0	2e	0	0	0.16405(12)	0.0033(2)	1
Ge1	6k	0.22798(6)	0	1/2	0.0018(2)	0.656(4)

Si1	6k	0.22798(6)	0	1/2	0.0018(2)	0.344(4)
Ge2	6m	0.43107(3)	$41-x$	1/2	0.00310(16)	1
Ge3	12o	0.244422(19)	2x	0.19671(5)	0.00895(13)	1
Ge4	6j	0.27393(5)	0	0	0.00294(16)	1
Ge5	6l	0.47425(7)	$1-x$	0	0.0154(4)	0.5

Таблица 13. Важнейшие межатомные расстояния в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$, $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ и $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$. Для $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ и $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ представлены данные, полученные на монокристаллах, в случае $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ $T = 300$ K соответствуют монокристалльные данные, а $T = 100$ K – порошковые.

Атом	Атом	Расстояние, Å			
		$Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$ ($T = 300$ K)	$Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$ ($T = 100$ K)	$Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$ ($T = 100$ K)	$Fe_{32.6}Ge_{33}Si_2$ ($T = 100$ K)
As1/Ge0	As1/Ge0	2.5107(19)	2.503(2)	2.4658(9)	2.4754(19)
	Fe4 ($\times 6$)	2.6005(8)	2.5959(8)	2.5966(4)	2.5990(7)
	Fe5	2.5320(14)	2.5178(14)	2.5185(6)	2.5346(10)
Ge1	Ge1 ($\times 2$)	2.7361(8)	2.7205(8)	2.7514(5)	2.7119(8)
	Fe1 ($\times 2$)	2.4424(14)	2.4406(7)	2.4008(6)	2.4167(10)
	Fe3 ($\times 2$)	2.5138(10)	2.5074(9)	2.4622(4)	2.5005(8)
	Fe4 ($\times 4$)	2.4436(7)	2.4426(7)	2.3891(3)	2.4179(5)
	Fe5	2.7361(8)	2.7205(8)	2.7514(5)	2.7119(8)
Ge2	Ge2	2.8193(8)	2.8243(8)	2.8315(3)	2.8404(10)
	Fe1 ($\times 2$)	2.3078(6)	2.3026(6)	2.3073(5)	2.3080(5)
	Fe3 ($\times 4$)	2.5836(9)	2.5681(8)	2.5716(4)	2.5714(6)
Ge3	Ge5	2.969(3)	2.9519(18)	2.9181(13)	2.9443(8)
	Fe1	2.3908(7)	2.3808(6)	2.3787(3)	2.3891(5)
	Fe2	2.3679(6)	2.3636(5)	2.3519(3)	2.3576(5)
	Fe3 ($\times 2$)	2.6133(4)	2.6095(4)	2.6019(3)	2.6059(6)
	Fe4 ($\times 1$)	2.5251(10)	2.5101(9)	2.5210(5)	2.5115(8)
Ge4	Ge5	2.7369(18)	2.721(3)	2.7771(17)	2.7410(16)
	Ge5'	-*	-*	2.7198(4)	-*
	Fe3 ($\times 2$)	2.4879(9)	2.4840(8)	2.4952(4)	2.4986(7)

	Fe4 (×4)	2.4336(8)	2.4216(7)	2.4340(4)	2.4291(6)
Ge5	Fe2				2.9033(15)
	Fe3 (×4)	2.5651(15)	2.5669(9)	2.5680(5)	2.5723(11)
Ge5'	Fe3 (×4)	-*	-*	2.5060(3)	-*
Fe1	Fe3 (×4)	2.8788(8)	2.8637(7)	2.8492(4)	2.8533(6)
	Fe4 (×1)	2.726(2)	2.7287(10)	2.6637(4)	2.6900(8)
Fe3	Fe3	2.7338(6)	2.7216(10)	2.7397(5)	2.7235(10)
	Fe4 (×2)	2.7378(8)	2.7367(7)	2.7144(4)	2.7231(8)
Fe4	Fe4 (×2)	2.5490(9)	2.543(2)	2.5330(5)	2.5418(6)

* Позиция Ge5' имеет нулевую заселенность в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ и $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$.

3.4. Теоретические расчеты и анализ электронной структуры соединений

Расчеты электронной структуры соединений, включая расчеты зонной структуры, плотности состояний, орбитальной заселенности Гамильтониана в кристалле (CONP) [204] и функции локализации валентных электронов (ELF) [205,206], провели в приближении сильно связанных электронов с помощью программы TB-LMTO-ASA [207]. Для расчета обменно-корреляционной энергии использовали гибридный LDA-GGA функционал «Perdew-Wang 92» [208]. Интегрирование по обратному пространству проводили с использованием метода тетраэдров на сетке из не менее $16 \times 16 \times 16$ k-точек [209]. Определение критических точек в распределении электронной плотности и функции локализации валентных электронов, а также определение границ бассейнов и интегрирование электронной плотности внутри них провели в соответствии с квантовой теорией атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) [210] с помощью программы Critic2 [211,212]. Для визуализации полученных данных использовали программу VESTA [213].

В качестве исходных структурных данных для расчетов использовали экспериментально полученные кристаллографические данные. Для фаз с наличием разупорядочения в кристаллической структуре исследовали различные упорядоченные варианты, а также возможные сверхструктуры или структуры с более низкой симметрией.

Для того чтобы убедиться в корректности полученных результатов, для Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 провели аналогичные расчеты электронной структуры в рамках

полнопотенциального метода в программе FPLO (версия 14.00-47) [214] и с использованием псевдопотенциалов в программе Quantum Espresso [215] соответственно. Во всех случаях получили практически идентичный вид плотности состояний. На основе результатов расчетов в программе Quantum Espresso также провели расчеты СОНР с помощью программы Lobster [216]. Полученные таким образом диаграммы СОНР также были идентичны диаграммам СОНР, полученным с помощью TB-LMTO-ASA.

3.5. Исследование термодинамических, транспортных и магнитных свойств

Определение температуры разложения $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 HC Luxx. Измерения проводили в токе аргона (30 мл/мин) в интервале температур 40-1000°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

Намагниченность порошков состава Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_6$, и монокристалла Fe_6Ge_5 измеряли с помощью вибрационного магнетометра (PPMS, Quantum Design) во внешних магнитных полях 0.1–14 Тл в температурном интервале от 2 до 380 К. Намагниченность порошков Fe_6Ga_5 и монокристаллов Fe_6Ge_5 также измеряли и в температурном интервале 300–900 К в высоком вакууме (10^{-5} Торр). Измерения намагниченности порошков $\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}$, $\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}$ проводили аналогично, но в более узком диапазоне 300–800 К. Намагниченность кристаллов $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$ регистрировали с помощью сквид-магнетометра (MPMS 3, Quantum Design) во внешних магнитных полях 1–7 Тл в температурном интервале от 2 до 180 К.

Измерения теплоемкости порошков $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$ произвели с помощью калориметра релаксационного типа (PPMS, Quantum Design) в нулевом магнитном поле между 2 и 150 К и в поле 5 Тл от 100 до 150 К. Теплоемкость монокристаллов Fe_6Ge_5 измеряли аналогично в нулевом магнитном поле в диапазонах 2–125 К и 300–340 К в поле 5 Тл в диапазоне 100–125 К. Для измерения термоэлектрических и транспортных свойств $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ использовали четырехконтактный метод приставки «ТТО (Thermal Transport Option)» (PPMS, Quantum Design) в температурном интервале 4–400 К в нулевом магнитном поле. Термические и электрические контакты (позолоченные полоски Pb) фиксировали на таблетке

прямоугольной формы размером $8 \times 3 \times 1$ мм³ с использованием содержащей серебро эпоксидной смолы (Epotek H20E), отвержденной при 100°C. Таблетку получили холодным прессованием из порошка. Плотность полученной таблетки была определена по ее линейным размерам и массе и составила 74% от теоретического значения.

3.6. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ³¹P

Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ³¹P регистрировали при комнатной температуре на порошке состава Fe_{32.6}Ge₃₂P₃ с помощью спектрометра Bruker AVANCE II 200. Образец был помещен во внешнее магнитное поле $\mu_0 H = 4.7$ Тл. Спектры регистрировали на резонансной частоте 80.99 МГц. Регистрировали как спектры неподвижного образца, так и при вращении под магическим углом 54°44' [217]. Химические сдвиги рассчитывали относительно 85 % раствора H₃PO₄.

3.7. Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ⁵⁷Fe

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe регистрировали на порошках составов Fe₃₂Ge₃₃As₂, Fe_{32.5}Ge₃₂P₃ в диапазоне температур 14–300 К и на порошке Fe₆Ge₅ в диапазоне 14–343 К на стандартном мессбауэровском спектрометре с постоянным ускорением MS-1104Em в геометрии на пропускание. Источник излучения ⁵⁷Co(Rh) поддерживали при комнатной температуре. Все изомерные сдвиги рассчитывали относительно α -Fe при 300 К. Полученные спектры обработали и проанализировали с помощью методов симуляции спектров, встроенных в программу SpectrRelax [218].

4. Обсуждение результатов

4.1. Синтез соединений и область гомогенности

Фазы, не содержащие кремний, получали из простых веществ двухстадийным синтезом в вакуумированных ампулах: отжиг при 900–1000°C, перетирание и прессование в таблетки, затем отжиг при 650–700°C. На первой стадии происходит частичное или полное плавление исходной смеси, а при остывании образуется металлический слиток, который содержит в зависимости от исходного состава смесь различных близких по составу бинарных тугоплавких фаз и твердых растворов на их основе, при этом целевые фазы или содержатся в небольшом количестве, или отсутствуют, что указывает на то, что получаемые фазы разлагаются перитектоидно до непосредственного плавления смеси. Последующий отжиг при более низкой температуре приводит к образованию целевых соединений (приложение 8), что также подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии. Так, соединение $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ разлагается при температуре 822°C до полного плавления образца.

Использование этой же методики не позволяет получить фазу $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$, так как из исходного расплава кремний кристаллизуется преимущественно в виде простого вещества и твердого раствора $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, которые при повторном отжиге практически не взаимодействуют с другими фазами, содержащимися в образце. Синтез из спрессованных в таблетку элементов с промежуточным перетиранием при температурах 650°C, 700°C и 800°C приводит к образованию бинарных германидов железа, кремния и твердого раствора $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$. Успешный синтез соединения удалось осуществить только, используя в качестве исходных реагентов Fe_5Si_3 и смесь FeGe и FeGe_2 . Данные фазы и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ имеют сходные структурные фрагменты, в частности, в Fe_5Si_3 кремний схожую координацию (см. раздел 4.12), что может снижать кинетический барьер реакции образования $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$, а также осложнять образование твердого раствора $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, так как для формирования последнего требуется значительное изменение координации атомов кремния. Тем не менее, определенные кинетические затруднения наблюдаются и при таком способе синтеза, и однофазные образцы данной фазы удается получить только при температуре порядка 750–800°C. Использование такой многостадийной методики, по всей видимости, также

приводит к отклонению конечного состава от заложенного, поэтому для синтеза однофазных образцов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ необходимо брать Fe в недостатке.

Fe_6Ge_5 имеет узкую область гомогенности, даже небольшое отклонение (менее 0.25 ат. %) от стехиометрического состава приводит к появлению примеси $\eta\text{-Fe}_{7-8}\text{Ge}_4$ или FeGe в зависимости от состава. Исследование разреза $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ показало, что он не является квазибинарным и имеет достаточно сложный вид при 650°C. Фазовые равновесия на данном разрезе схематично представлены на рисунке 22. Значительной взаимной растворимости Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 , о которой сообщалось в работе [103], в настоящей работе обнаружено не было, однако обнаружена небольшая область твердого раствора примыкающая к Fe_6Ge_5 . Образцы исходного состава $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.05\text{--}0.25$) содержат помимо данного твердого раствора заметное количество примеси $\eta\text{-Fe}_{7-8}(\text{Ge,Ga})_4$, при этом параметры ячейки фазы (рисунок 23) в полученных образцах заметно отличаются в зависимости от исходного содержания галлия. Это может указывать на то, что состав данной фазы может отличаться от T_6E_5 (Т – переходный металл, E – p-элемент) в сторону большего содержания p-элемента. Аналогичное отклонение от стехиометрии также наблюдается в родственных тройных германидах железа в системе Fe-Ge-Al для $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ и $\text{Fe}_{1-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Al}_x)_{1+y}$, которые являются производными от Fe_6Ge_5 и кубической модификации FeGe соответственно.

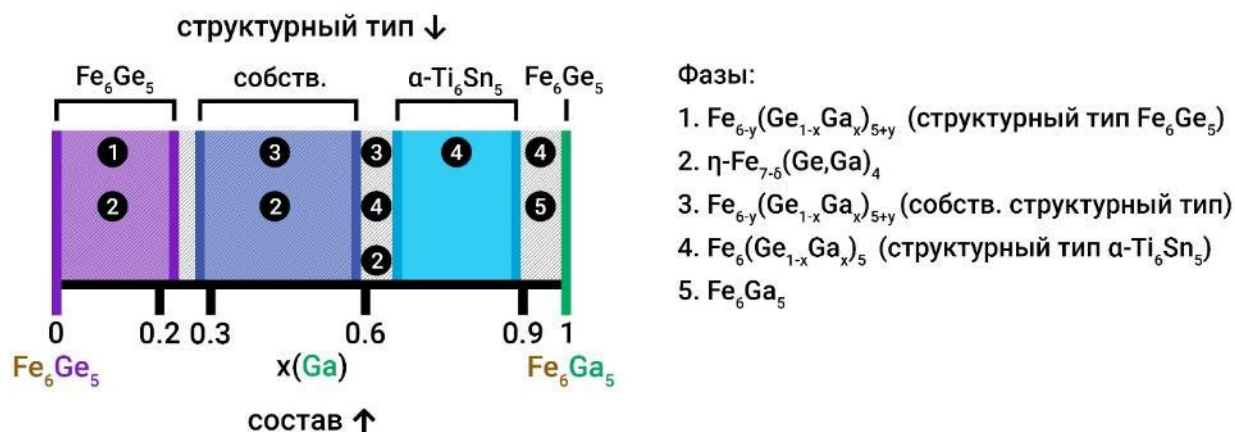


Рисунок 22. Схематичный вид фазовых равновесий на разрезе $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ при 650°C. Неоднородные области выделены параллельными штрихами, области гомогенности фаз стехиометрии T_6E_5 выделены цветом, также цветом выделены области с высоким содержанием фаз $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$. Для перечисленных фаз также указан структурный тип.

Также на разрезе обнаружили две новые фазы. Первая фаза принадлежит данному разрезу и имеет область гомогенности $0.6 < x < 0.9$. Данная фаза

кристаллизуется в структурном типе $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ [192], родственном Fe_6Ge_5 . Вторая фаза кристаллизуется в собственном структурном типе, также родственном Fe_6Ge_5 , и образуется в области $0.3 < x < 0.6$, однако полученные образцы стехиометрического состава содержат заметное количество примеси $\eta\text{-Fe}_{7-8}(\text{Ge,Ga})_4$, а однофазные образцы удастся получить только с использованием избытка p -элемента. Это означает, что стехиометрия данной фазы отличается от T_6E_5 в сторону большего содержания p -элемента. Рентгеноструктурный анализ (см. Раздел 3.3) при этом напрямую не обнаруживает дефицита железа или избытка p -элемента, что указывает на то, что отклонение от стехиометрии обусловлено частичным замещением Fe на p -элемент. Таким образом, состав фазы можно выразить формулой $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ ($y = 0\text{--}0.2$), при этом с увеличением x происходит уменьшение y , так как содержание примеси $\eta\text{-Fe}_{7-8}(\text{Ge,Ga})_4$ в образцах также уменьшается. Зависимость параметров элементарной ячейки полученных фаз от содержания галлия на разрезе $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ представлена на рисунке 23.

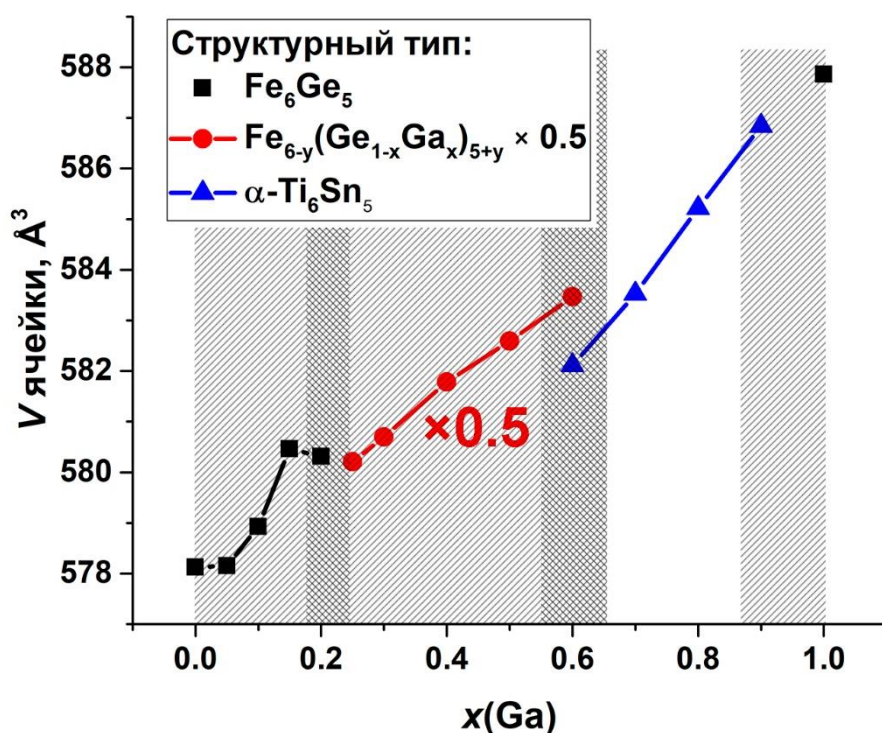


Рисунок 23. Зависимость параметров ячейки фаз стехиометрии T_6E_5 и $\text{T}_{6-y}\text{E}_{5+y}$ на разрезе $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ от содержания галлия (x). Двухфазные области выделены параллельными штрихами, трехфазные – перекрестными штрихами.

Температурные области существования фаз $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0-0.2$) и $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.6-0.9$) несколько различаются. Проведенные синтезы образцов состава $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.4-0.7$) при 600°C и 700°C не показали значительного отличия фазовых равновесий в этой области от таковых при 650°C . При этом образцы $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.3-0.7$), полученные при 750°C , уже не содержали фазы $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0-0.2$), в то время как фаза с большим содержанием галлия $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.6-0.9$) присутствовала в образце с $x = 0.7$ и при этой температуре.

В тройных системах Fe-Ge-E (Si, P, As) нами было обнаружено семейство соединений общей формулы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$. $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ имеет область гомогенности по фосфору $x = 2-4.5$ при 650°C и $x = 1-4$ при 700°C и по железу $\delta = 0.5-0.75$. Изменение объема элементарной ячейки $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ в зависимости от содержания фосфора в образцах представлено на рисунке 24а.

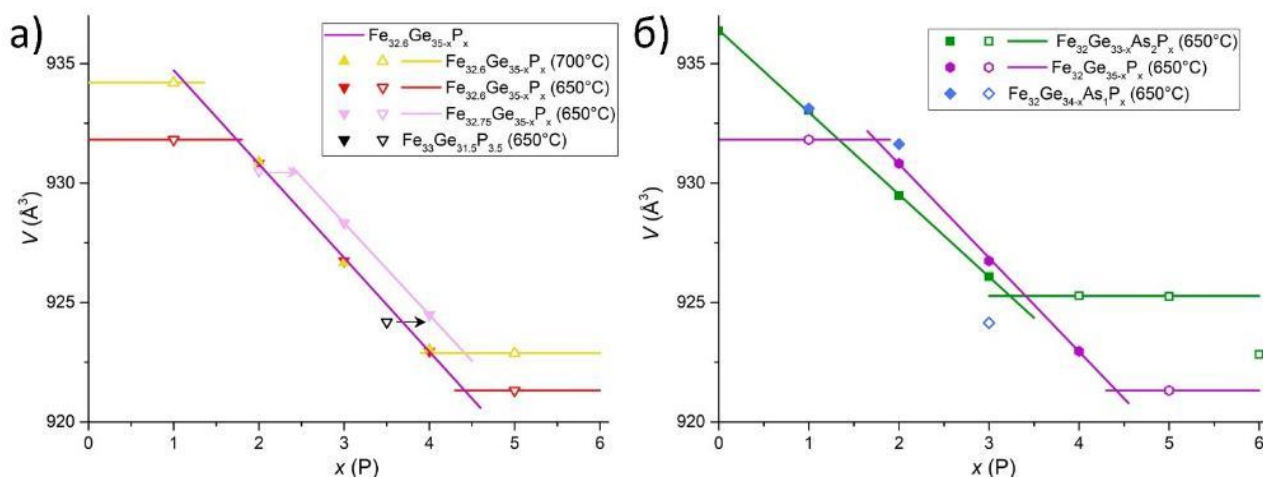


Рисунок 24. Объем элементарной ячейки $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ (а), $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x-y}\text{As}_y\text{P}_x$ (б) в зависимости от содержания фосфора в образце. Неоднофазные образцы отмечены пустыми символами. Стрелками указаны примерные составы фазы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ в некоторых неоднофазных образцах.

Низкая скорость реакции не позволяет точно определить область гомогенности $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ при 650°C . Наибольшее содержание данной фазы наблюдается в образцах с $x = 4-5$, при этом состав монокристалла, полученного при этой температуре с помощью транспортной реакции, соответствовал $x = 2$ и $\delta = 0.6$. При высокой температуре однофазные образцы образуются при $x = 3-5$. При этом максимальное содержание кремния и железа по результатам уточнения кристаллической структуры составляет $x = 5$ и $\delta = 1$, что близко к теоретическому пределу $x = 6$, $\delta = 1$ (см раздел

4.12). Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ от заложенного состава представлена на рисунке 25. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов состава $\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ данной фазы дает значения x заметно меньше заложенных, тогда как значения δ наоборот их превышают, что связано с отклонением конечного состава от заложенного вследствие сложной методики синтеза данной фазы.

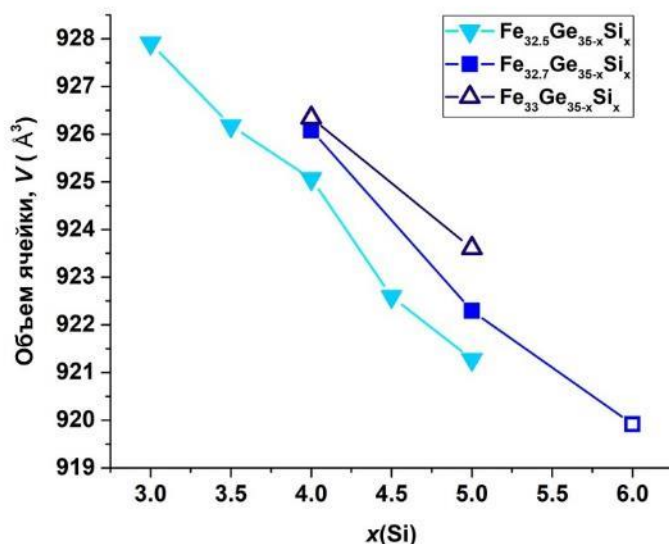


Рисунок 25. Объем элементарной ячейки $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ в зависимости от содержания кремния (x) в образце. Неоднофазные образцы отмечены пустыми символами.

В отличие от фаз с кремнием и фосфором, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ имеет достаточно узкую область гомогенности. Значение δ по результатам рентгеноструктурного анализа различных образцов находится в диапазоне 0.07–0.14. Содержание мышьяка также не отклоняется значительно от 2 атомов на формульную единицу. Однофазные образцы удается получить именно при таком содержании мышьяка, близкий состав также дает локальный рентгеноспектральный анализ кристаллов. Уточнение атомной структуры по данным дифракции нейтронов приводит к несколько меньшему содержанию мышьяка, однако соотношение As/Ge в позиции As1 (таблица 10) заметно коррелирует с параметрами уточнения, в частности с параметрами атомного смещения.

Между $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ существует область твердого раствора. Содержание мышьяка в данном случае может изменяться в диапазоне 0–2. В рядах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{34-x}\text{As}_1\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$ максимальная степень замещения на фосфор меньше, чем в чистой фосфорной фазе, и достигает $x \approx 2$ и $x = 3.3$ соответственно. Изменение объема элементарной ячейки в зависимости от x представлено на рисунке 24б. Исходя из полученных данных, можно предположить примерный вид

непрерывной области твердых растворов между фазами $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, которая представлена на рисунке 26.

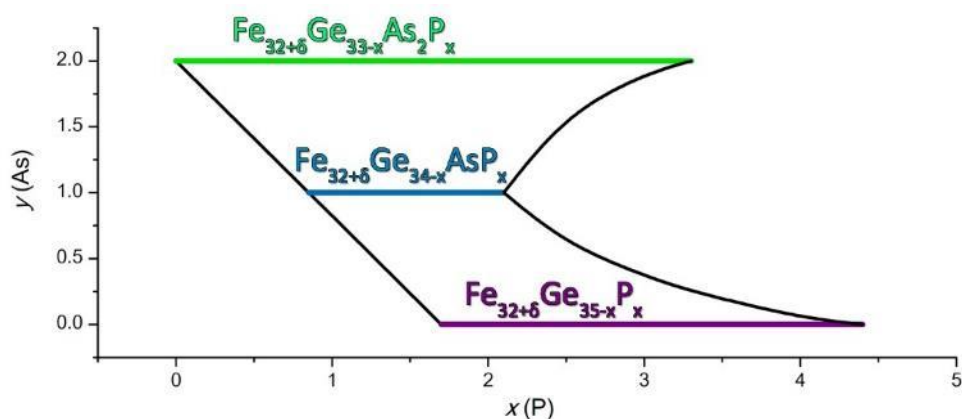


Рисунок 26. Предполагаемый вид области твердого раствора между фазами $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ при 650°C .

4.2. Получение кристаллов

Кристаллы Fe_6Ge_5 можно получить из газовой фазы с помощью добавления к порошку Fe_6Ge_5 кристаллов иода (5–10 мг) в качестве транспортного агента как в изотермическом режиме, так и в условии наличия градиента температур. В последнем случае возможно получение крупных кристаллов длиной несколько миллиметров после 1 месяца отжига. Аналогичные синтезы с использованием поликристаллических образцов Fe_6Ga_5 и тройных фаз $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$, $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ не привели к получению монокристаллов. В случае Fe_6Ga_5 с использованием иода в качестве транспортного агента происходит рост кристаллов фазы Fe_3Ga_4 . Синтез из простых веществ с избытком железа по методике, описанной в работе [197] также не приводит к получению кристаллов целевых фаз. Вместо них образуются кристаллы фаз с большим содержанием железа. Также были проведены попытки синтеза кристаллов из стехиометрических смесей простых веществ, которые позволили получить монокристаллы целевых фаз, однако размер полученных кристаллов был недостаточен для проведения рентгеноструктурного анализа. Образованию целевых фаз из газовой фазы может препятствовать большое различие в летучести образующихся галогенидов. Так, в зоне кристаллизации зачастую формировались большие капли металлического галлия.

Для выращивания кристаллов фаз $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ из газовой фазы к порошкам $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ или $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ добавляли небольшое количество I_2 (5–

10 мг) Hg_2Cl_2 (10-20 мг), или HgBr_2 (10-20 мг). После этого образец отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле. Отжиг проводили как в изотермическом режиме, так и различных вариантах температурного градиента.

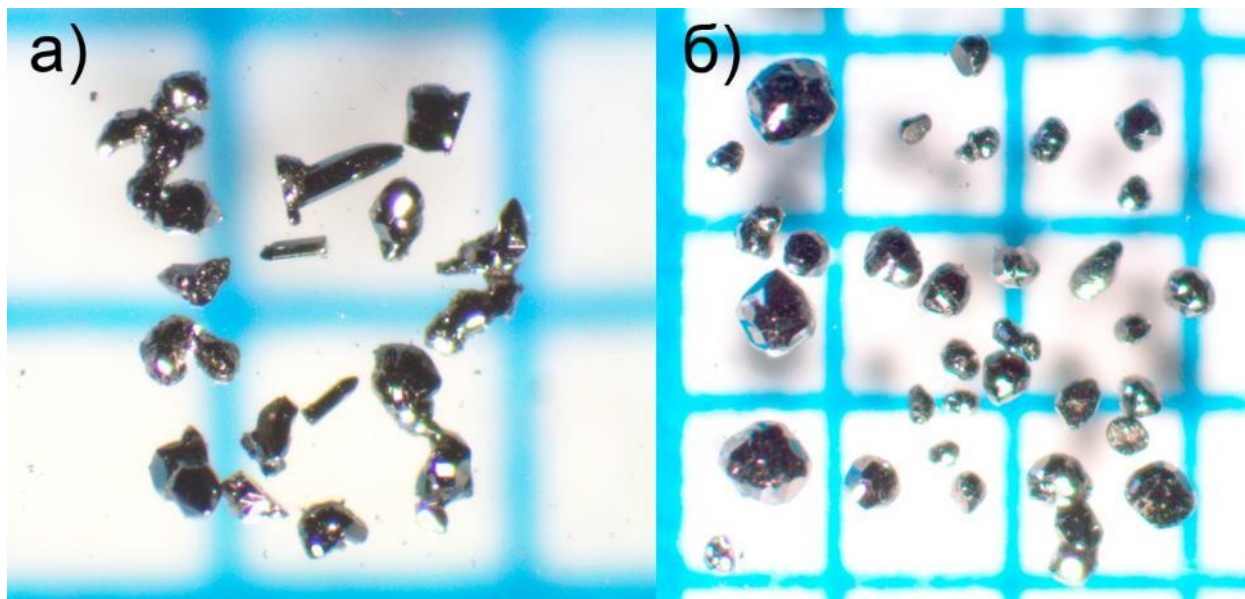


Рисунок 27. Кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, полученные изотермической перекристаллизацией в присутствии I_2 при 650°C (а) и транспортной реакцией с Hg_2Cl_2 в прямом градиенте $700\text{-}650^\circ\text{C}$ (б).

Для отжига в изотермическом режиме в качестве транспортной добавки использовали только I_2 . При этом образовывались достаточно небольшие кристаллы игольчатой формы (около 0.5 мм в длину) и сростки кристаллов неправильной формы (рисунок 27а). Тем не менее, данная методика позволяет получить кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ размера, достаточного для определения и уточнения их кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа.

Использование I_2 при выращивании кристаллов в температурном градиенте не позволяет получить монокристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$. Вместо целевых соединений происходит кристаллизация $\text{FeAs}_{1-x}\text{Ge}_x$ и $\text{FeGe}_{(\text{гекс})}$ в случае образцов, содержащих мышьяк, и η -фазы, Fe_6Ge_5 , $\text{FeGe}_{(\text{гекс.})}$ в случае образцов, содержащих фосфор. Замена транспортного агента на хлор в форме Hg_2Cl_2 в случае $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ приводит к получению кристаллов данной фазы. При этом образуются более крупные, чем при изотермических условиях, отдельные кристаллы (рисунок 27б). Температуру зоны испарения можно варьировать в широком диапазоне температур, как минимум от 675°C до 750°C , однако это не оказывает большого влияния на размер кристаллов. В случае $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ использование других транспортных добавок таких, как Hg_2Cl_2 и

HgBr₂, в условиях температурного градиента также не позволяет получить кристаллы данной фазы. Для получения кристаллов Fe_{32+δ}Ge_{35-x}Si_x не требуется замена I₂ на другой транспортный агент, однако в ходе синтеза на кристаллах Fe_{32+δ}Ge_{35-x}Si_x также происходит рост кристаллов ферромагнитной η-фазы, что не позволяет исследовать отдельно магнитные свойства кристаллов кремниевой фазы.

Попытки синтеза кристаллов Fe_{32+δ}Ge₃₃As₂, Fe_{32+δ}Ge_{35-x}P_x и Fe_{32+δ}Ge_{35-x}Si_x с использованием металлических флюсов In, Sn, Pb и Bi не привели к получению монокристаллов целевых фаз. В случае In, Pb, Bi этому препятствует низкая растворимость железа в расплаве данных элементов [219–221]. Из-за этого только небольшая часть железа переходит в расплав, в результате чего в полученных кристаллах обнаруживается только германий. Растворимость железа в расплаве олова выше, чем в предыдущих случаях, однако из-за близости кристаллических структур в системах Fe-Ge и Fe-Sn [222], происходит кристаллизация твердых растворов на основе фаз системы Fe-Ge. Элементный анализ полученных таким образом кристаллов показал, что они представляют собой преимущественно твердый раствор FeGe_{1-x}Sn_x на основе FeGe.

4.3. Кристаллическая структура Fe₆Ge₅

Рентгеноструктурный анализ монокристалла Fe₆Ge₅ при температуре 100 К показал, что соединение кристаллизуется в собственном структурном типе (*C2/m*, *a* = 9.96973(4) Å, *b* = 7.82316(3) Å, *c* = 7.81275(3) Å, β = 109.797(1)°, *Z* = 4) и содержит 9 кристаллографически независимых позиций: 4 – для атомов германия, и 5 для атомов железа, что согласуется с моделью, представленной в работе [104]. Полученные нами координаты атомов (таблица 5) также в большой степени близки к приведенным в литературе [104], при этом различие в определенных нами параметрах атомного смещения для отдельных позиций (таблица 5) гораздо менее выражено, что ожидаемо, учитывая достаточно плотную упаковку атомов в Fe₆Ge₅ с большими координационными числами для всех атомов (таблица 8).

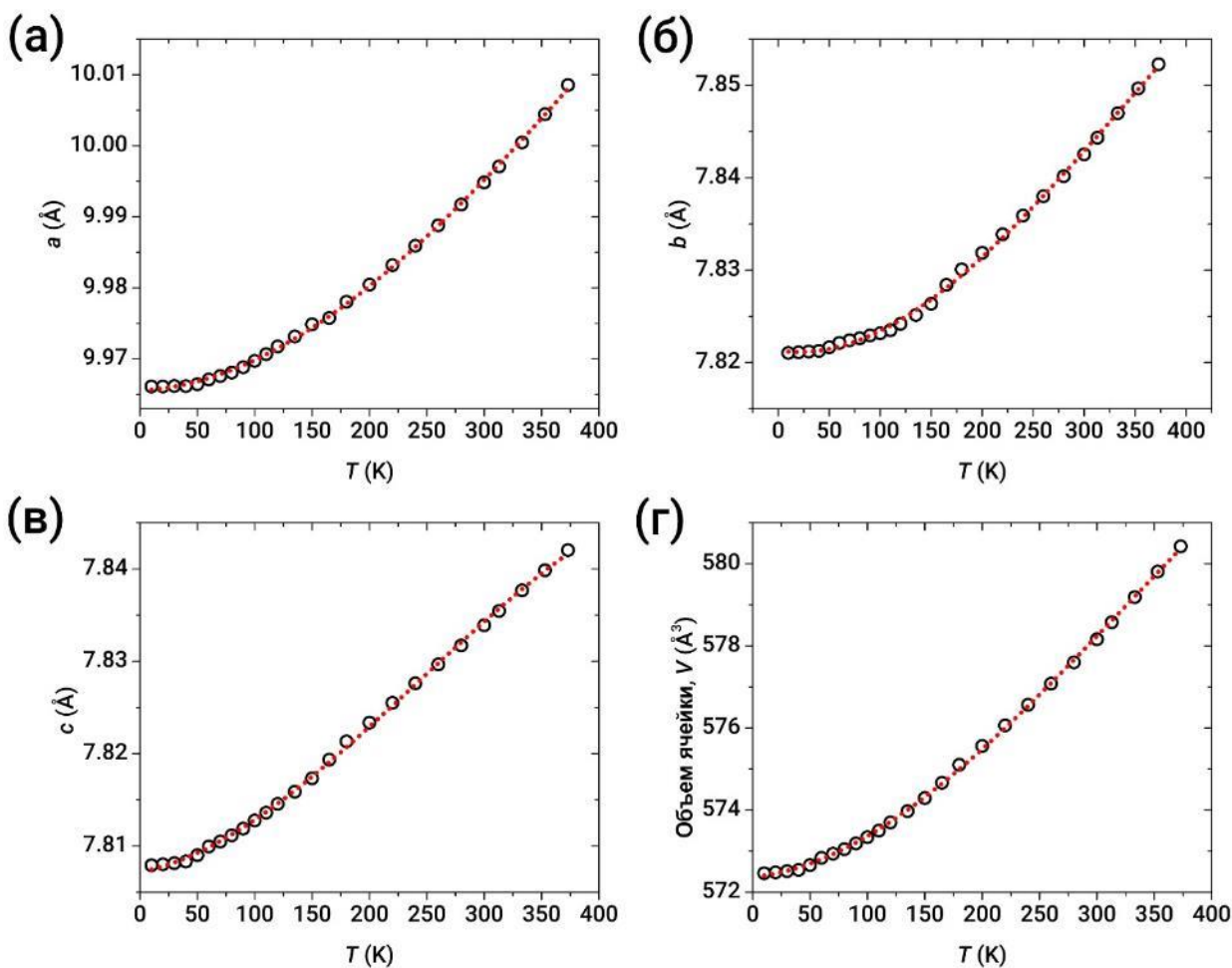


Рисунок 28. Температурная зависимость параметров (а–б) и объема (в) элементарной ячейки Fe_6Ge_5 . Красные точки – ориентиры для глаз.

Исследование кристаллической структуры Fe_6Ge_5 с помощью синхротронного излучения в диапазоне 10–373 К привело к практически идентичной модели кристаллической структуры, при этом не показало в этом интервале температур наличие структурных переходов. Параметры ячейки (рисунок 28) монотонно уменьшаются при понижении температуры, то же происходит и с параметрами атомного смещения, заметных отличий в расположении атомов в соединении при изменении температуры также замечено не было.

Все ближайшие межатомные расстояния (таблица 8) находятся в типичном диапазоне для контактов Fe-Fe (> 2.5 Å) и Fe-Ge (2.4–2.6 Å) для германидов железа (таблица 16), за исключением расстояния Fe4-Fe4, составляющего примерно 2.4 Å. Для сравнения кратчайшее расстояние Fe-Fe в простом веществе составляет 2.48 Å [101], а рассчитанное расстояние для однократной связи Fe-Fe составляет 2.32 Å [223]. В то время как расстояния Fe-Ge и Fe-Fe близки, соседние атомы германия располагаются на значительно большем удалении друг от друга (2.7–3.2 Å), что типично для

германидов переходных металлов, в частности для соединений системы Fe-Ge (таблица 14). Так, в германидах железа короткая ковалентная связь (короче 2.6 Å) между атомами германия наблюдается только в соединении FeGe₂, богатом германием [73], тогда как в остальных соединениях атомы германия расположены в отдельных полиэдрах и разделены расстоянием не менее 2.7 Å [13].

Таблица 14. Сравнение средних и кратчайших расстояния между соседними атомами Ge и Fe в Fe₆Ge₅ с другими соединениями системы Fe-Ge.

Фаза	среднее расстояние, Å			минимальное расстояние, Å		
	Ge-Fe	Fe-Fe	Ge-Ge	Ge-Fe	Fe-Fe	Ge-Ge
ε'-Fe ₃ Ge [1]	2.595	2.595	3.670	2.595	2.595	3.670
η-Fe _{7-δ} Ge ₄ * (δ = 0.5) [103]	2.537	2.656	3.237	2.374	2.497	3.167
FeGe _(куб.) [6]	2.517	2.874	2.905	2.380	2.874	2.905
FeGe _(гекс.) [100]	2.494	2.502	3.401	2.491	2.502	2.888
FeGe _(мон.) [13]	2.532	2.578	3.219	2.435	2.468	2.728
Fe ₂ Ge ₃ [4]	2.518	3.008	3.156	2.317	3.008	2.824
FeGe ₂ [73]	2.556	2.479	3.040	2.556	2.479	2.585
Fe ₆ Ge ₅ (T = 300 K)	2.548	2.807	3.132	2.422	2.411	2.718

* содержит частично заселенную позицию Fe

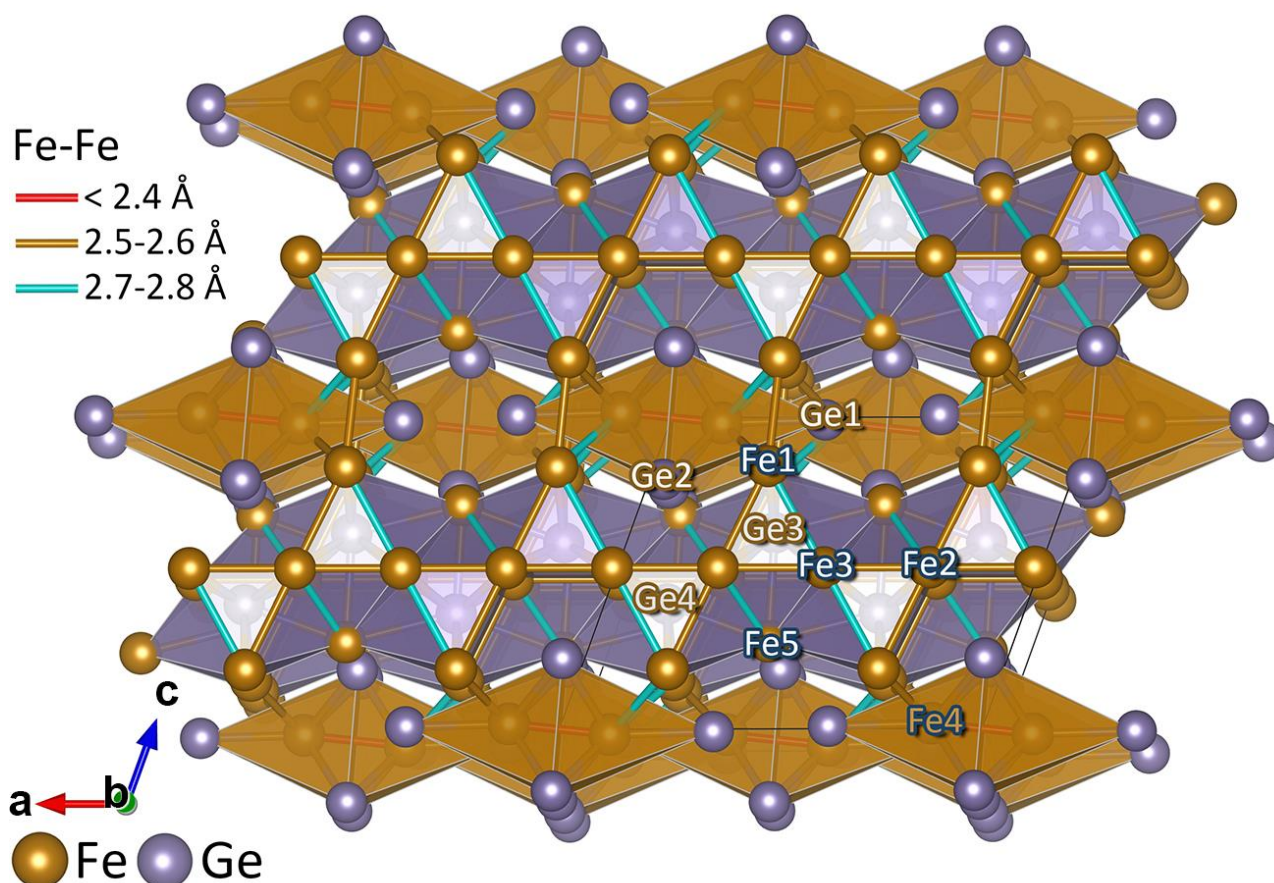


Рисунок 29. Кристаллическая структура Fe_6Ge_5 . Черными линиями показаны границы элементарной ячейки.

Кристаллическую структуру Fe_6Ge_5 можно представить в виде чередования слоев, богатых железом, и слоев, богатых германием. Первые слои представляют собой зигзагообразные ленты из одно- и двухшапочных тригональных призм $\text{Ge}@Fe_{7/8}$, а вторые – состоят из изолированных искаженных октаэдров $\text{Fe}_2@\text{Ge}_6$ (рисунок 29). Как уже было отмечено в обзоре литературы, кристаллическая структура Fe_6Ge_5 тесно связана с кристаллической структурой других фаз в системе Fe-Ge, в особенности, $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$ и моноклинной модификации FeGe. Как можно видеть на рисунке 30, данные соединения также содержат схожие зигзагообразные фрагменты из тригональных призм, центрированных атомами германия.

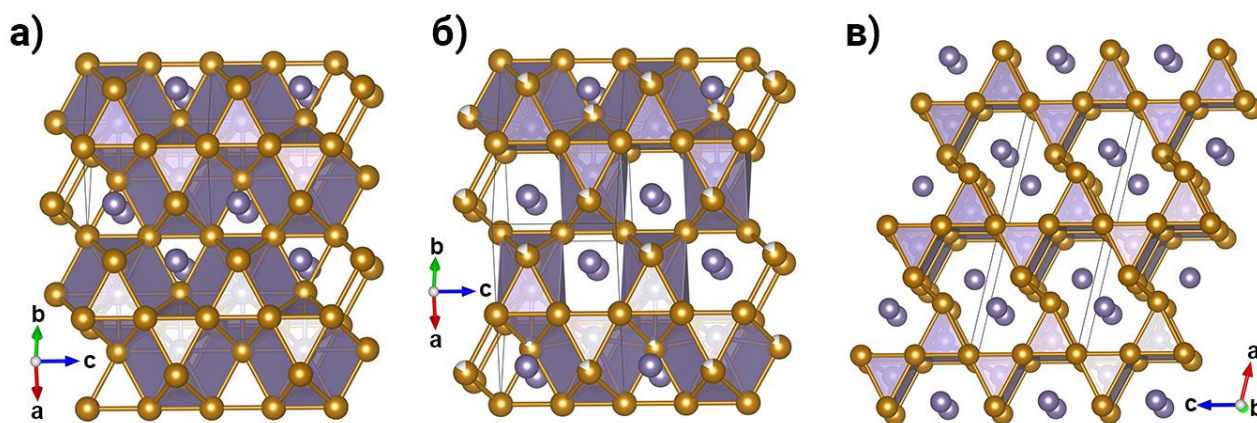


Рисунок 30. Кристаллические структуры $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$ (а), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$ (б) и моноклинной модификации FeGe (в).

Координационное окружение германия, как в слоях, богатых железом, так и в слоях, богатых германием, можно представить как производное от ромбододекаэдра GeFe_{14} или от пятишапочной тригональной призмы GeFe_{11} , присутствующих в фазах, более богатых железом. Окружение атомов германия в Fe_6Ge_5 можно получить из последней удалением 2–4 вершин и незначительным искажением некоторых полиэдров, как показано на рисунке 31.

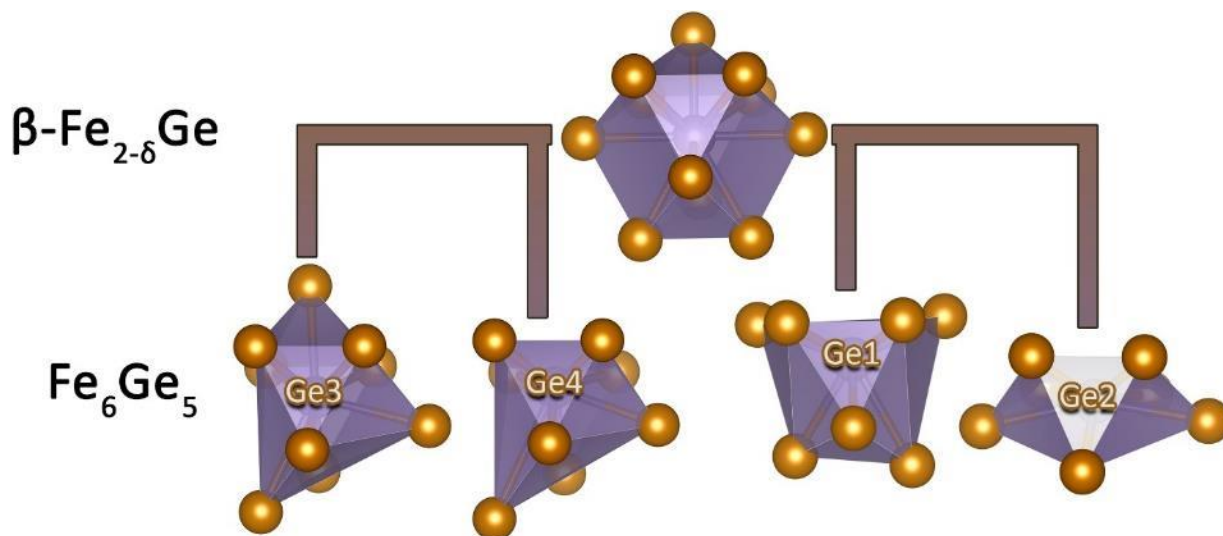


Рисунок 31. Связь между координационным окружением Ge в $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$ и Fe_6Ge_5 .

Тогда как атомы железа в исходных полиэдрах GeFe_{14} и GeFe_{11} образуют плотный каркас из коротких (2.5–2.6 Å) контактов вокруг атомов германия, наличие вакансий железа в Fe_6Ge_5 приводит к тому, что грани полиэдров германия содержат как короткие (2.5–2.8 Å), так и длинные (~ 4 Å) расстояния Fe-Fe. Это, в свою очередь, делает каркас атомов Fe менее связанным по сравнению с ферромагнитными фазами в системе Fe-Ge, такими как $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$ и $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$ (рисунки 32а и 32б). В результате

этого каркас из атомов железа в Fe_6Ge_5 может быть разделен на фрагменты меньшей размерности, которые сочленены небольшим числом коротких контактов Fe-Fe. Например, вдоль плоскости ab или плоскости $(2\ 0\ 1)$ можно выделить отдельные слои атомов Fe, которые соединены сопоставимым количеством атомов Fe и Ge (рисунки 32в и 32г).

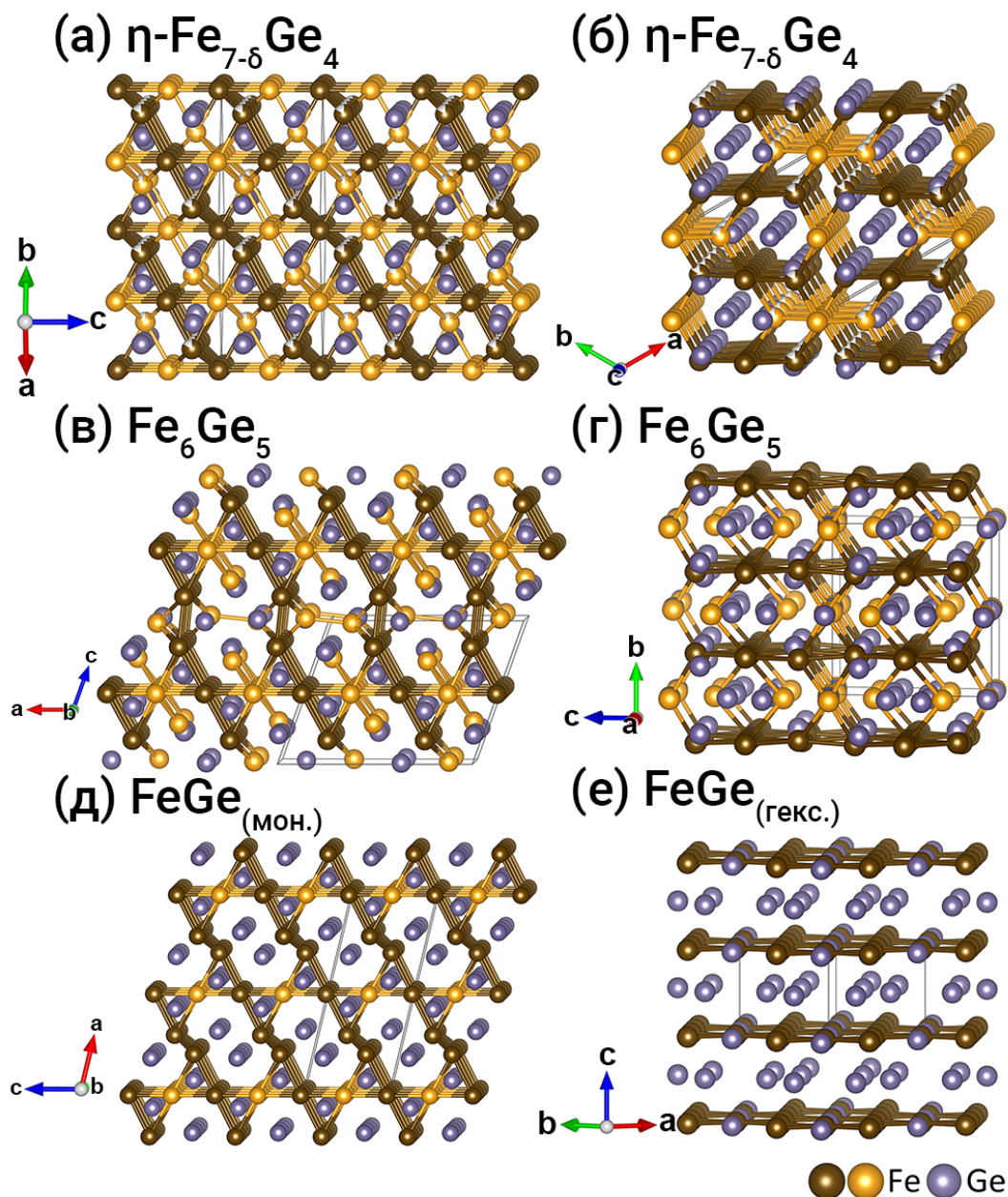


Рисунок 32. Сравнение подструктур железа в $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$ (а,б), Fe_6Ge_5 (в,г), $\text{FeGe}_{(\text{мон.})}$ (д) и $\text{FeGe}_{(\text{гекс.})}$ (е). Показаны только связи между атомами Fe короче $2.8\text{ \AA}$. Атомы Fe показаны в различном цвете, чтобы подчеркнуть разделение подструктур железа в отдельные слои.

Таким образом, подструктура Fe в Fe_6Ge_5 может быть рассмотрена как промежуточная между полностью трехмерными каркасами из коротких контактов Fe-

Fe и двумерными подструктурами железа. Моноклинная модификация FeGe имеет схожую, но несколько менее связанную подструктуру из атомов железа, которую также можно представить в виде двумерных слоев, соединенных отдельными атомами железа (рисунок 32д). Это ведет к антиферромагнитному упорядочению в моноклинном FeGe, а также магнитной фрустрации в одной из позиций железа [12–15]. Наличие большего числа позиций железа в Fe₆Ge₅, а также большее число коротких контактов Fe-Fe по сравнению с FeGe_{мон.} может привести к более выраженной конкуренции между антиферромагнитными и ферромагнитными структурами и более сложному магнитному поведению.

4.4. Особенности химической связи в Fe₆Ge₅

Спин-неполяризованные расчеты электронной структуры Fe₆Ge₅ методами теории функционала плотности показывают высокую плотность состояний на уровне Ферми (рисунок 33), что указывает на металлический тип проводимости в парамагнитном состоянии и неустойчивость немагнитной электронной структуры согласно теории Стонера [114]. Fe₆Ge₅ содержит большое число кристаллографически независимых позиций железа, поэтому для проведения корректных спин-поляризованных расчетов необходимы данные нейтронографических экспериментов, которые в настоящей работе не проводили. Результаты немагнитных расчетов и расчетов некоторых простых ферромагнитных и антиферромагнитных моделей дают качественно схожую картину химической связи в данном соединении, и главные выводы о химическом связывании, полученные из немагнитных моделей справедливы и для магнитоупорядоченной структуры. Для упрощения анализа химической связи Fe₆Ge₅ в этом разделе будут представлены только данные, полученные из спин-неполяризованных расчетов, а результаты спин-поляризованных расчетов будут обсуждены в разделах, посвященных результатам магнитных исследований.

Для более детального исследования особенностей химической связи в прямом пространстве провели расчет функции локализации электронов $\eta(r)$ (electron localization function, ELF [205,206]):

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + (\chi(r))^2}. \quad (1)$$

$\chi(r)$ определяется выражением

$$\chi(r) = \frac{\tau(r) - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho(r))^2}{\rho(r)}}{\frac{3}{5} (6\pi)^{2/3} \rho(r)^{5/3}} \quad (2),$$

где $\tau(r)$ – плотность кинетической энергии, а $\rho(r)$ – электронная плотность.

ELF является безразмерной величиной и может принимать значения $0 \leq \eta \leq 1$. Высокие значения η характеризуют области с высокой степенью локализации электронов, тогда как значения η близкие к 0.5 согласно определению ELF соответствуют областям невзаимодействующего электронного газа [205,206]. В случае спин-неполяризованных расчетов высокие значения η также соответствуют высокой вероятности обнаружить электронную пару.

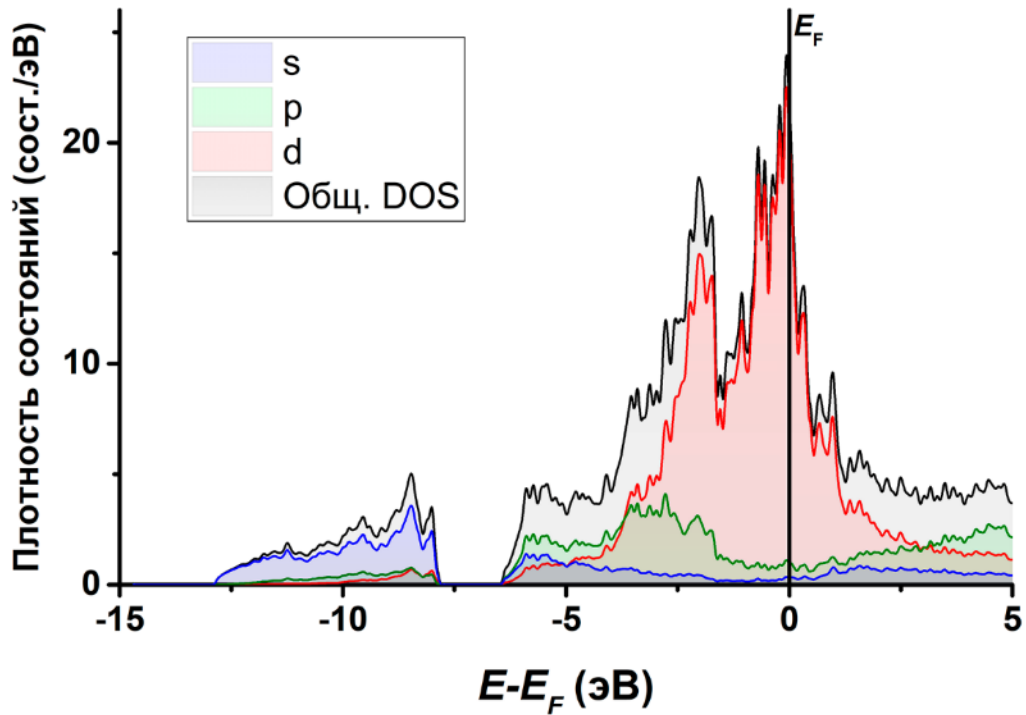


Рисунок 33. Рассчитанная электронная плотность состояний для немагнитного состояния Fe_6Ge_5 в зависимости от $E - E_F$.

Исследование топологии данной функции показывает наличие локальных максимумов (аттракторов) ELF, соответствующих связям Fe-Ge. На рисунке 34 показаны изоповерхности и сечения ELF вблизи атомов германия в Fe_6Ge_5 . На данном рисунке можно видеть локализационные домены при $\eta > 0.65$, которые соответствуют связям Fe-Ge, что говорит о наличии сильных ковалентных взаимодействий между атомами железа и германия.

Лишь часть аттракторов можно при этом соотнести с двуцентровыми взаимодействиями Fe-Ge, и большая часть аттракторов не находится на линиях, соединяющих пары атомов Fe и Ge. На рисунке 34 можно наблюдать трехцентровые взаимодействия Ge1-Fe1-Fe1, Ge2-Fe4-Fe4 и Ge2-Fe3-Fe2, четырехцентровые взаимодействия Ge4-Fe1-Fe2-Fe3 и пятицентровые взаимодействия Ge3-Fe1-Fe2-Fe3-Fe4. Такое большое количество многоцентровых взаимодействий связано с большим числом коротких (менее 2.7 Å) контактов Fe-Fe, что обуславливает участие нескольких соседних атомов железа в образовании связей с атомами германия.

Интегрирование валентной электронной плотности по схеме Бейдера [210,212] внутри бассейнов аттракторов, показывает, что большая часть валентных электронов содержится именно в полисинаптических бассейнах, соответствующим многоцентровым взаимодействиям Fe-Ge. Заселенность бассейнов таких аттракторов может достигать 3.5 e⁻ (бассейны V(Ge2,Fe4,Fe4)). Заселенность дисинаптических бассейнов V(Ge,Fe) относительно невелика и варьируется от 0.2 до 1 e⁻, за исключением бассейнов V(Ge1,Fe5), соответствующих связям Ge1-Fe5 и содержащих 1.5 e⁻ или 1.7 e⁻.

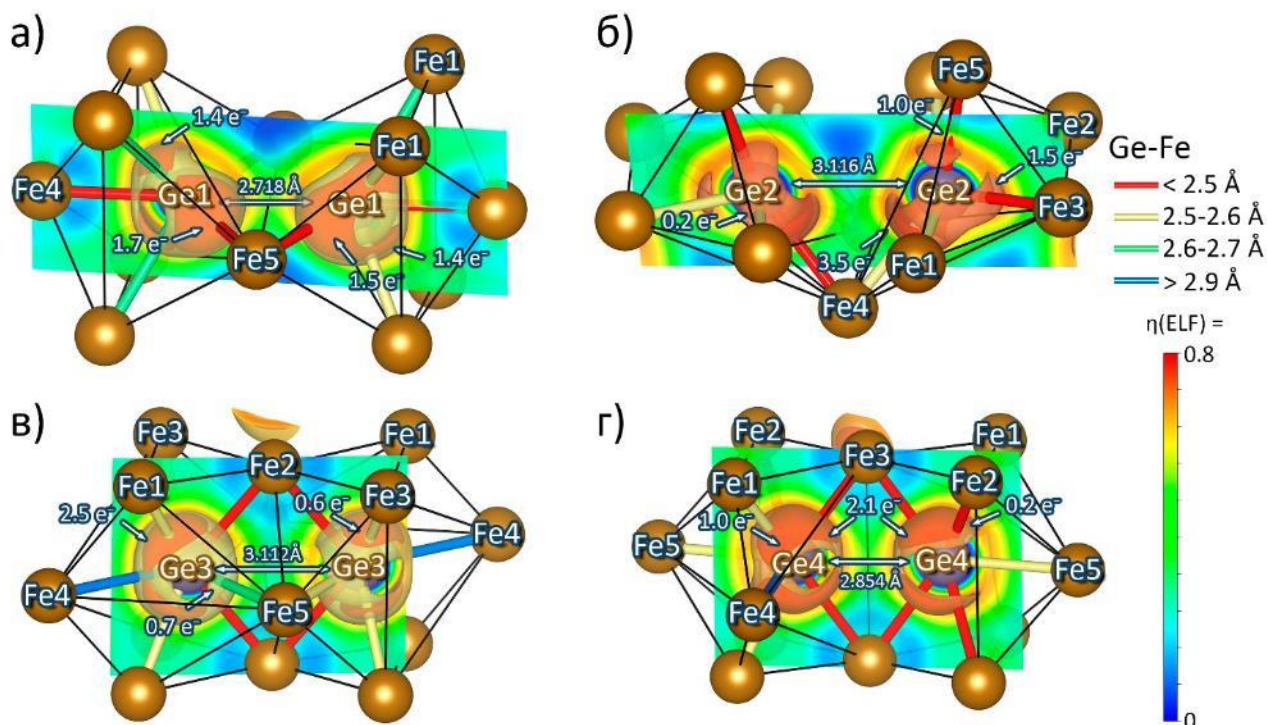


Рисунок 34. Изоповерхности и сечения ELF вблизи атомов Ge1 (а), Ge2 (б), Ge3 (в) и Ge4 (г) в Fe₆Ge₅, стрелками указано расположение аттракторов ELF, примыкающих к этим атомам, а также обозначена заселенность их бассейнов. Изоповерхности $\eta = 0.7$ выделены

красным цветом, изоповерхности $\eta = 0.68$ выделены оранжевым цветом, а изоповерхности $\eta = 0.65$ – желтым.

Наличие сильного взаимодействия между атомами железа и германия также подтверждается расчетами орбитальной заселенности Гамильтониана в кристалле (crystal orbital Hamilton population, COHP [204]), которая показывает распределение по энергии и относительную прочность связывающих и разрыхляющих взаимодействий в твердом теле. Положение уровня Ферми в Fe_6Ga_5 практически совпадает с границей между связывающими (отрицательные значения COHP) и разрыхляющими (положительные значения COHP) взаимодействиями Fe-Ge (рисунок 35а). Интегрирование COHP по заселенным состояниям, образованными валентными орбиталями, показывает уменьшение энергии системы за счет одного взаимодействия между соседними атомами Fe и Ge в среднем на 1.6 эВ.

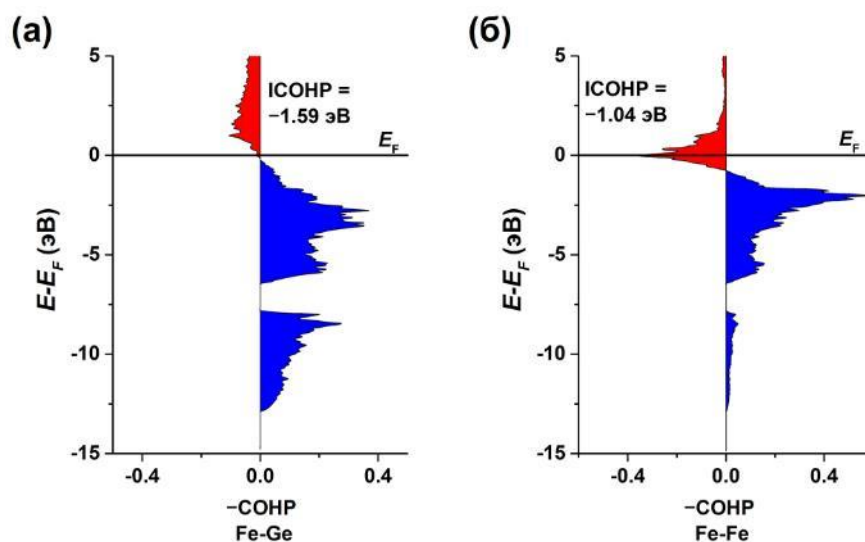


Рисунок 35. Усредненные диаграммы COHP для взаимодействий Fe-Ge (а), Fe-Fe (б) в Fe_6Ge_5 между атомами, разделенными расстоянием не более $3.65 \text{ \AA}$.

Связям между атомами железа также соответствуют аттракторы, однако они проявляются только при относительно низких значениях $\eta \approx 0.35\text{--}0.45$, а их бассейны $V(\text{Fe},\text{Fe})$ содержат от 0.2 до 0.6 e^- . Подобные аттракторы с низкими значениями ELF часто встречаются в соединениях переходных металлов и интерпретируются в литературе как слабые ковалентные связи между атомами переходных металлов [224,225]. Несмотря на относительно небольшое число электронов внутри бассейнов $V(\text{Fe},\text{Fe})$, взаимодействия Fe-Fe не являются слабыми. Расчет COHP для соседних атомов железа показывает наличие выраженно связывающих состояний ниже уровня Ферми в области $E - E_F < -1 \text{ эВ}$ (рисунок 35б). Вблизи уровня Ферми при этом

наблюдается уже максимум разрыхляющих состояний. Данная особенность является характерной для железа и многих его интерметаллических соединений и также свидетельствует о неустойчивости немагнитного состояния и стремлении системы к снятию вырождения, что приводит, как правило, к ферромагнитному упорядочению [95]. Стоит отметить, что вид СОНР для ранее упомянутой короткой связи Fe4-Fe4 схож с остальными взаимодействиями Fe-Fe. Более короткое расстояние при этом приводит не только к более выраженным разрыхляющим взаимодействиям, но и к большему числу связывающих взаимодействий, в результате чего связи Fe4-Fe4 соответствует наибольшее значение $ICOHP = -2.25$ эВ для пар атомов в Fe_6Ge_5 .

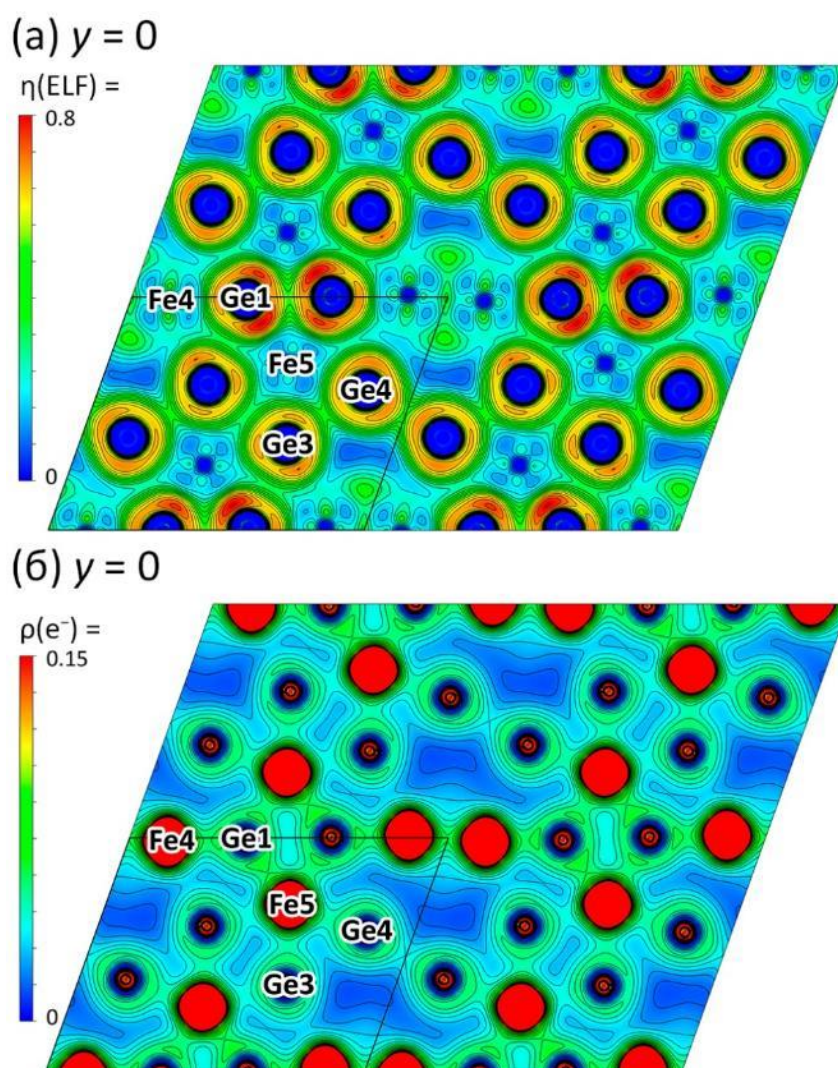


Рисунок 36. ас-сечения функции электронной локализации в плоскости $y = 0$ (а); ас-сечения рассчитанной электронной плотности в плоскости $y = 0$ (б).

В отличие от связей Fe-Fe, взаимодействиям Ge-Ge не соответствуют отдельные аттракторы ELF. Вместо этого на линиях, соединяющих соседние атомы германия, расположены седловые точки, при этом значения ELF в этих точках

невелики, но сравнимы с максимальными значениями ELF между соседними атомами железа (рисунок 36а). Седловые точки также проявляются в распределении электронной плотности между атомами Ge, однако ее значения в них достаточно невелики (рисунок 36б). Такое слабое взаимодействие проявляется не только для атомов Ge, разделенных значительным расстоянием порядка 3 Å, но также и для соседних атомов Ge1 и Ge4, расстояние между которыми составляет 2.721 Å и 2.854 Å (при $T = 300$ K) соответственно.

Причину слабой связи, а также отсутствия коротких связей между атомами германия позволяют раскрыть диаграммы СОНР. Усредненный вид СОНР для взаимодействий между соседними атомами Ge представлен на рисунке 37а, схожий вид имеют и диаграммы СОНР для наиболее коротких связей Ge1-Ge1 и Ge4-Ge4 (рисунки 37б и 37в). Как можно видеть из данных диаграмм, взаимодействия Ge-Ge характеризуются наличием чередующихся по энергии областей связывающих и разрыхляющих взаимодействий. Заселенности этих областей сопоставимы, а положение уровня Ферми соответствует полному или практически полному заполнению двух областей связывающих и двух областей разрыхляющих состояний, что приводит к общему слабому связыванию. Кроме того, ниже уровня Ферми располагаются именно разрыхляющие состояния, что говорит о слабой оптимизации системы взаимодействий Ge-Ge.

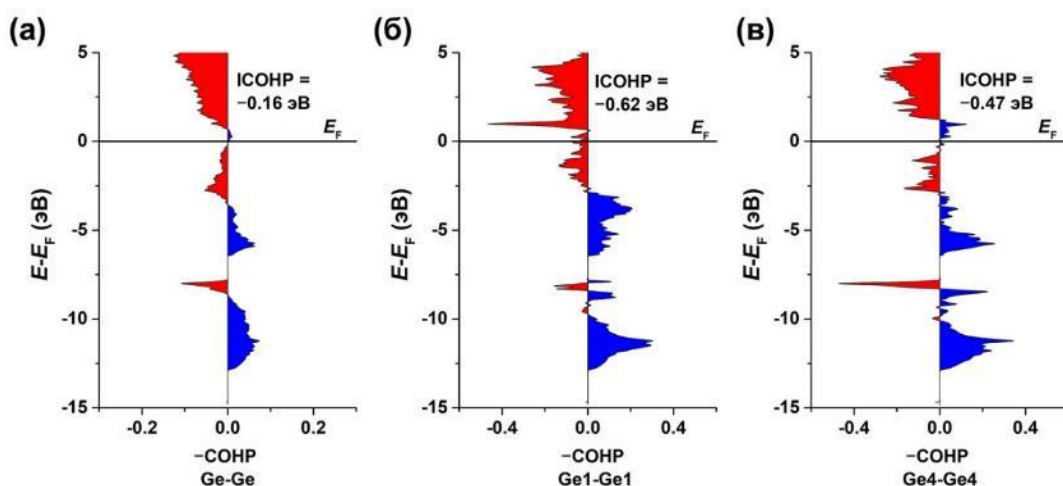


Рисунок 37. Усредненная диаграмма СОНР для взаимодействий между атомами Ge, разделенными расстоянием не более 3.65 Å (а), диаграммы СОНР для взаимодействий между соседними атомами Ge1 (б) и Ge4 (в).

Наличие большого количества разрыхляющих взаимодействий между атомами германия вблизи уровня Ферми обусловлено взаимодействием с атомами железа.

Вокруг каждой связи Ge-Ge в Fe_6Ge_5 располагаются как минимум два атома Fe. За исключением связей Ge2-Ge2 и Ge2-Ge4 атомы железа расположены так, что образуются ромбические фрагменты Ge_2Fe_2 , в которых атомы германия разделены расстоянием от 2.7 до 3.2 Å. На рисунке 34, например, можно видеть, такие фрагменты для пар атомов Ge1, Ge3 и Ge4. В случае атомов Ge3 можно выделить даже два таких пересекающихся фрагмента – $(\text{Ge}_3)_2(\text{Fe}_2)_2$ и $(\text{Ge}_3)_2(\text{Fe}_5)_2$. На рисунке 38 приведены некоторые молекулярные орбитали в изолированном фрагменте Ge_2Fe_2 . Как можно видеть на данном рисунке, некоторые связывающие взаимодействия Ge-Fe являются одновременно и разрыхляющими взаимодействиями Ge-Ge. В случае Fe_6Ge_5 происходит полное заполнение связывающих состояний Ge-Fe (рисунок 35а), что в свою очередь означает заполнение части разрыхляющих состояний Ge-Ge.

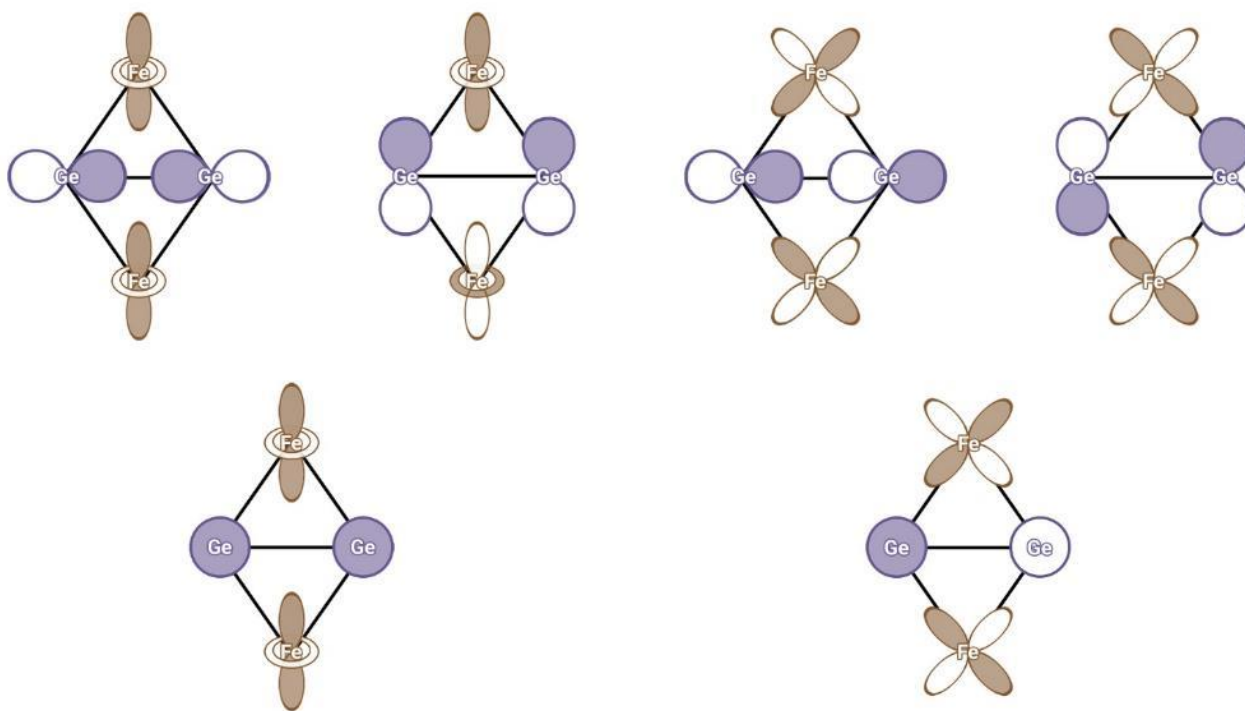


Рисунок 38. Образование некоторых молекулярных орбиталей в ромбических фрагментах Ge_2Fe_2 . Орбитали атомов Ge выделены синим цветом, орбитали Fe – коричневым. Области положительных значений волновой функции отмечены закрашенными участками, области отрицательных значений не закрашены.

Стоит отметить, что сходные ромбические фрагменты E_2T_2 встречаются в большом количестве тетрелидов переходных металлов [51,70–73,85] и являются одними из основных структурных блоков в соединениях системы Fe-Ge. Так, сочленение тригональных призм через ребра приводит к образованию именно таких

фрагментов в высокотемпературных модификациях FeGe (см. Раздел 2.3), а также в производных тройных фазах RFe_6Ge_6 , RFe_6Ge_5 и RFe_6Ge_4 (см. Раздел 2.4.1). Сходным образом связаны полиэдры германия и в других соединениях, что можно видеть на рисунке 39. Исходя из этого можно предположить, что большие расстояния между атомами Ge в других германидах железа, могут быть обусловлены теми же причинами, что и в Fe_6Ge_5 . Единственная короткая связь (менее 2.6 Å) между атомами Ge в бинарных германидах железа наблюдается в $FeGe_2$ и не окружена атомами железа.

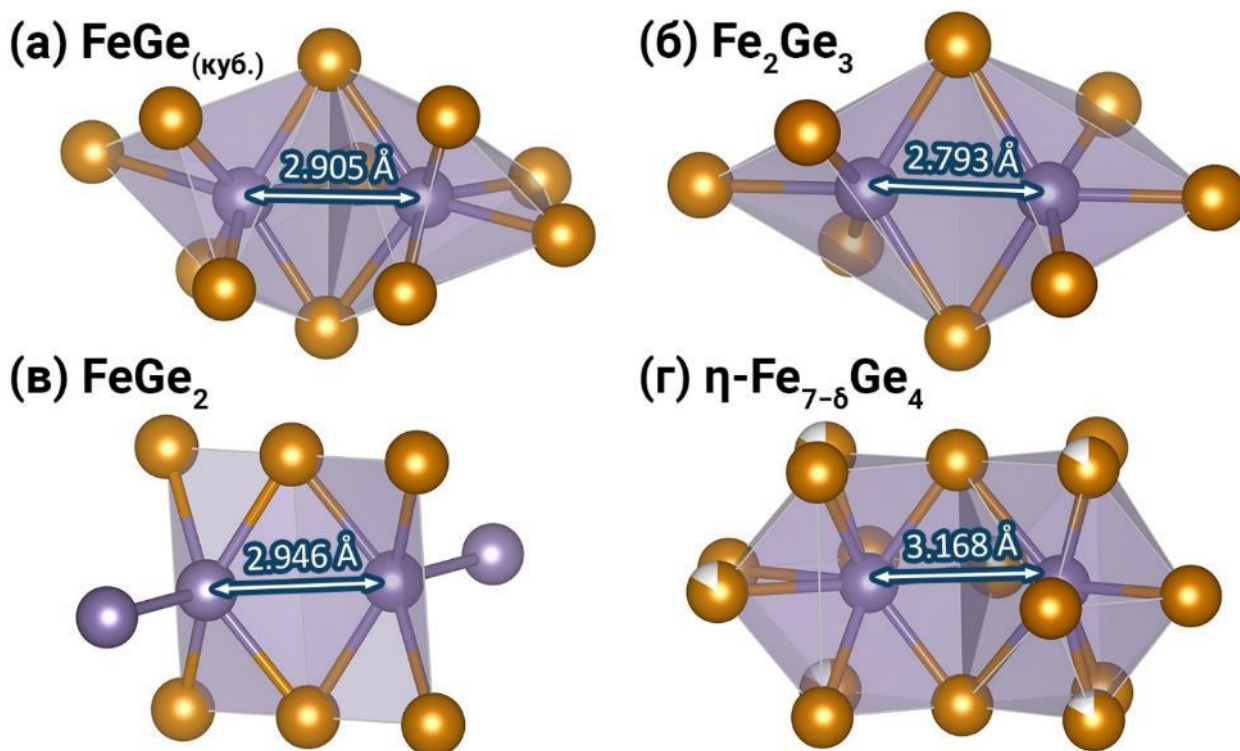


Рисунок 39. Связь полиэдров соседних атомов железа в кубической модификации $FeGe$ (а) [6], в Fe_2Ge_3 (б) [4], в $FeGe_2$ (в) [73], $\eta\text{-}Fe_{7-\delta}Ge_4$ (г) [103].

Так как бассейны $V(Ge1, Fe5)$ являются дисинаптическими, можно оценить общее число валентных электронов, приходящихся на фрагмент $Ge1\text{-}Fe5\text{-}Ge1\text{-}Fe5$. Сумма их заселенностей составляет $6.3 e^-$, что значительно превышает $4 e^-$ в сходных ромбических фрагментах в боранах и антимонидах цинка [226,227], однако в них значительно меньше доступных для заполнения орбиталей мостиковых атомов.

Большие координационные числа атомов и выраженный делокализованный характер химической связи с большим числом многоцентровых взаимодействий делает сложным применение привычных правил подсчета электронов, таких как правило октета. Так, подсчет суммарной заселенностей бассейнов, непосредственно связанных с отдельными атомами Ge, приводит к несколько меньшему числу электронов (таблица

15). Учет близкорасположенных бассейнов $V(\text{Fe}, \text{Fe})$ приводит, наоборот, к избыточному количеству электронов (9–11 e^-). Суммарная заселенность бассейнов, связанных с отдельными атомами Fe, при этом составляет от 14 до 21 e^- .

Интересно при этом отметить, что, по крайней мере, для атомов Ge1, Ge3 и Ge4 расположенных в одном слое $y = 0$ (или $y = 0.5$) с уменьшением числа соседних атомов железа и, соответственно, с уменьшением заселенности бассейнов наблюдается уменьшение расстояния до ближайшего атома германия (таблица 15), а также средних расстояний до соседних атомов германия в слое. Расположенные вне данных слоев атомы Ge2 несколько выбиваются из этой зависимости. Примыкающие бассейны имеют малую общую заселенность, тогда как расстояния до соседних атомов Ge превышают таковые для остальных позиций (таблица 15). Большие расстояния Ge2-Ge1 могут быть связаны с высокой заселенностью бассейнов $V(\text{Ge2}, \text{Fe4}, \text{Fe4})$ соседних атомов Ge2. Вблизи каждого атома Ge2 находятся два таких бассейна, а их заселенность наибольшая среди всех бассейнов аттракторов в Fe_6Ge_5 и составляет $3.5e^-$.

Таблица 15. Суммарная заселенность бассейнов, примыкающих к атомам Ge в различных кристаллографических позициях.

Позиция	Ge1	Ge2	Ge3	Ge4
Заселенность бассейнов $V(\text{Ge}, \text{Fe}), e^-$	6.4	6.5	7.0	6.8
Заселенность соседних бассейнов $V(\text{Fe}, \text{Fe}), e^-$	2.9	2.4	3.9	3.0
Число соседних атомов Fe	7	7	9	8
Число соседних атомов Ge	7	7	5	7
Расстояние до ближайшего атома Ge	2.72 Å	3.05 Å	2.92 Å	2.84 Å
Среднее расстояние до соседних атомов Ge в слое $y = 0$	2.95 Å	-	3.04 Å	3.04 Å
Среднее расстояние до соседних атомов Ge	3.06 Å	3.16 Å	3.09 Å	3.13 Å

Интегрирование валентной электронной плотности внутри остовных бассейнов дает около $5 e^-$ для атомов Fe и примерно $0.15 e^-$ для атомов Ge, исходя из чего можно заключить, что железо предоставляет три валентных электрона на образование химической связи в Fe_6Ge_5 . При этом стоит отметить, что заряды на самих атомах относительно невелики. Рассчитанные по схеме Бейдера [210,212] средние заряды составляют -0.07 для атомов Fe и $+0.08$ для атомов Ge, что дополнительно подтверждает ковалентный и слабополярный характер химической связи в данном соединении.

4.5. Кристаллическое и электронное строение Fe_6Ga_5

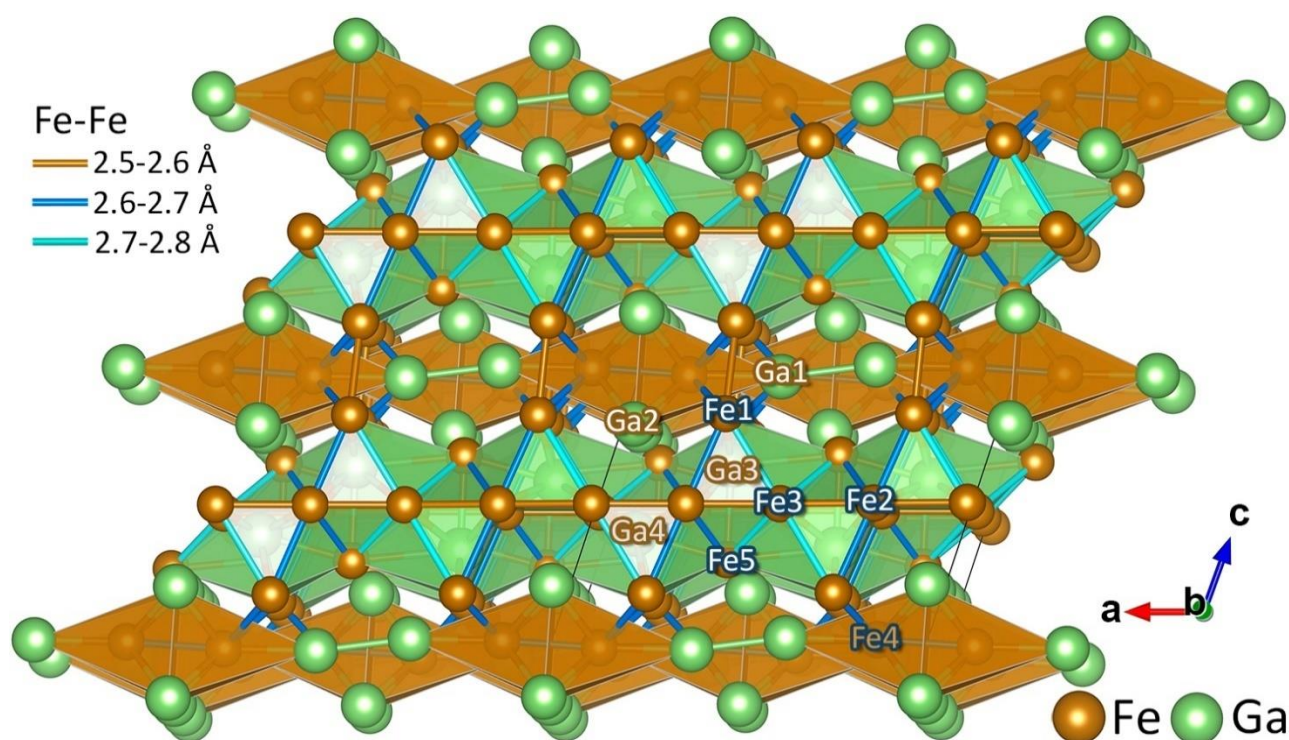


Рисунок 40. Кристаллическая структура Fe_6Ga_5 . Черными линиями показаны границы элементарной ячейки.

Рентгеноструктурный анализ порошка Fe_6Ga_5 с помощью рентгеновской дифракции на синхротронном излучении при комнатной температуре показал, что соединение кристаллизуется в структурном типе Fe_6Ge_5 ($C2/m$, $a = 10.08387(5) \text{ \AA}$, $b = 7.97080(5) \text{ \AA}$, $c = 7.70494(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.306(1)^\circ$, $Z = 4$) и содержит 9 кристаллографически независимых позиций: 4 – для атомов галлия, и 5 – для атомов железа (рисунок 40), что согласуется с моделью, представленной в работе [104]. Вместе с тем определенные нами параметры элементарной ячейки несколько отличаются от

известных из литературы. В то время как значения параметров a , b , c отличаются незначительно, полученная нами величина моноклинного угла β различается на 1° .

Использование величины угла β , опубликованной в работе [104], не позволяет описать дифракционные картины полученных образцов Fe_6Ga_5 . Данное несоответствие может быть вызвано опечаткой в литературных данных, так как в той же работе близкое значение угла было дано и для Fe_6Ge_5 , а произведения параметров a , b , c , опубликованных в работе [104] и определенных в настоящей работе, практически идентичны ($619.1 \text{ \AA}^3$ против $619.3 \text{ \AA}^3$ соответственно). Кроме того, уточненные координаты атомных позиций отличаются от литературных данных не более чем на 0.001, что сопоставимо с величиной ошибки ($\sim 0.0002\text{--}0.0005$).

Таблица 16. Сравнение объема ячеек и средних межатомных расстояний в Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 при температуре 300 K.

	V ячейки	Среднее расстояние между соседними атомами:		
		E-Fe	E-E	Fe-Fe
Fe_6Ge_5	$578.3 \text{ \AA}^3$	$2.548 \text{ \AA}$	$3.132 \text{ \AA}$	$2.807 \text{ \AA}$
Fe_6Ga_5	$588.0 \text{ \AA}^3$	$2.594 \text{ \AA}$	$3.103 \text{ \AA}$	$2.803 \text{ \AA}$

Большой размер атома галлия по сравнению с германием приводит к некоторому увеличению средних расстояний E-Fe (E – p -элемент) и объема ячейки Fe_6Ga_5 по сравнению с Fe_6Ge_5 (таблица 16). Длина связей Fe-Fe при этом практически не изменяется, тогда как средние расстояния между атомами Ga, наоборот, несколько меньше, чем аналогичные расстояния между атомами Ge в Fe_6Ge_5 . Связи Fe-Ga направлены в большей степени параллельно оси b , а связи Fe-Fe и Ga-Ga параллельны плоскости ac , что приводит к заметному увеличению параметра b , тогда как площадь сечения ac изменяется мало.

Таблица 17. Сравнение расстояний между атомами p -элемента в Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 при температуре 300 K.

	Ближайшее расстояние между атомами, $\text{\AA}$					
	E1-E1	E1-E3	E1-E4	E3-E3	E3-E4	E4-E4
Fe_6Ge_5 (E = Ge)	2.718	2.957	3.188	3.112	3.046	2.854
Fe_6Ga_5 (E = Ga)	2.562	2.731	3.447	3.612	3.150	2.563

В то время как отличия в средних межатомных расстояниях между Fe_6Ga_5 и Fe_6Ge_5 все же относительно невелики, некоторые отдельные расстояния различаются

значительно, в частности расстояния между атомами p -элемента в слое $y = 0$ (таблица 17): связь Ga1-Ga1 значительно короче аналогичной связи Ge1-Ge1 (2.562 Å против 2.718 Å соответственно). Для сравнения: длина кратчайшей ковалентной связи Ga-Ga в металлическом Ga составляет 2.48 Å [228]. Проведенные квантово-химические расчеты немагнитной электронной структуры Fe_6Ga_5 и ее анализ с помощью функции электронной локализации показывают наличие ковалентной связи между атомами Ga1. На рисунке 41а можно видеть наличие между ними локализационного домена, ограниченного изоповерхностью $\eta = 0.67$. Внутри домена расположен один аттрактор ELF. Интегрирование электронной плотности дает заселенность его бассейна $1.2 e^-$. Стоит также отметить, что данный бассейн не является дисинаптическим и соприкасается не только с основными бассейнами атомов Ga1, но также и с основными бассейнами соседних атомов Fe5 (рисунок 34б), что указывает на то, что последние также участвуют в образовании данной связи.

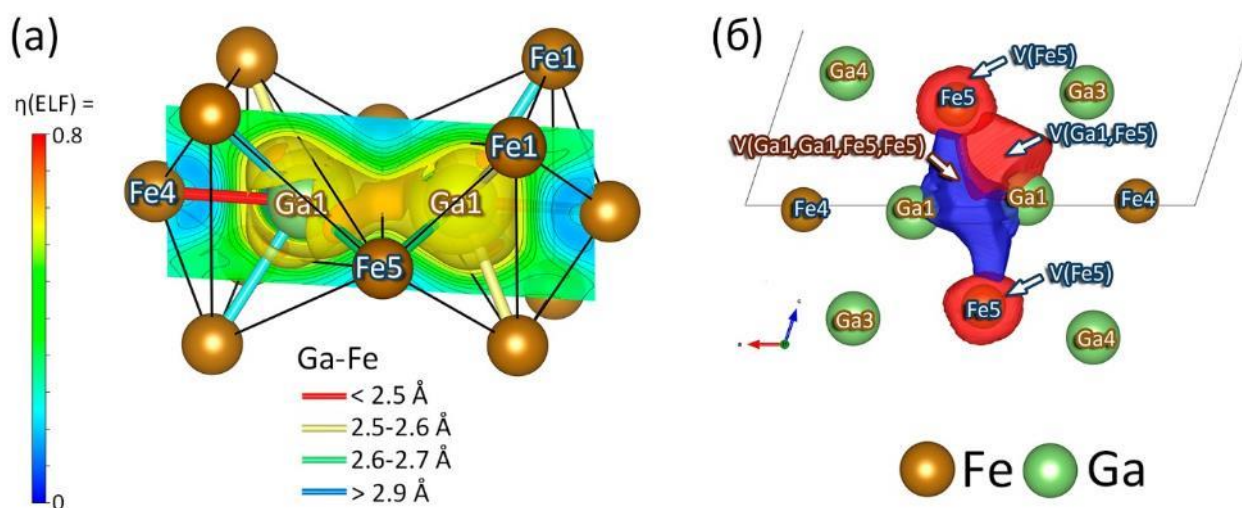


Рисунок 41. Изоповерхности и сечения ELF вблизи атомов Ga1 (а), бассейны некоторых аттракторов вблизи атомов Ga1 (б) в Fe_6Ga_5 . Изоповерхности $\eta = 0.67$ выделены оранжевым цветом, изоповерхности $\eta = 0.6$ – желтым. Моно- и дисинаптические бассейны выделены красным, полисинаптический бассейн $V(\text{Ga1, Ga1, Fe5, Fe5})$ выделен синим цветом.

Расчет орбитальной заселенности Гамильтониана, показал, что граница между связывающими состояниями для пары соседних атомов Ga1 практически совпадает с положением уровня Ферми (рисунок 42), при этом разрыхляющие взаимодействия ниже уровня Ферми менее выражены по сравнению с аналогичной парой атомов Ge1-Ge1 в Fe_6Ge_5 . Также интересно отметить, что в более низкой по энергии области $E - E_F < -5 \text{ эВ}$ отсутствуют области доминирующих разрыхляющих взаимодействий

Ga1-Ga1. В Fe_6Ge_5 эти состояния соответствуют потолку зоны, образованной преимущественно s -орбиталями. Связывающие состояния в этой области в Fe_6Ga_5 связаны с менее выраженным s -характером этих состояний из-за меньшей разницы в энергии s - и p -орбиталей, по сравнению с атомом Ge вследствие меньшего заряда ядра атома Ga [229], что также отражается в меньшем на $0.2 e^-$ заполнении состояний, образованных s -орбиталями p -элемента в Fe_6Ga_5 , по сравнению с Fe_6Ge_5 .

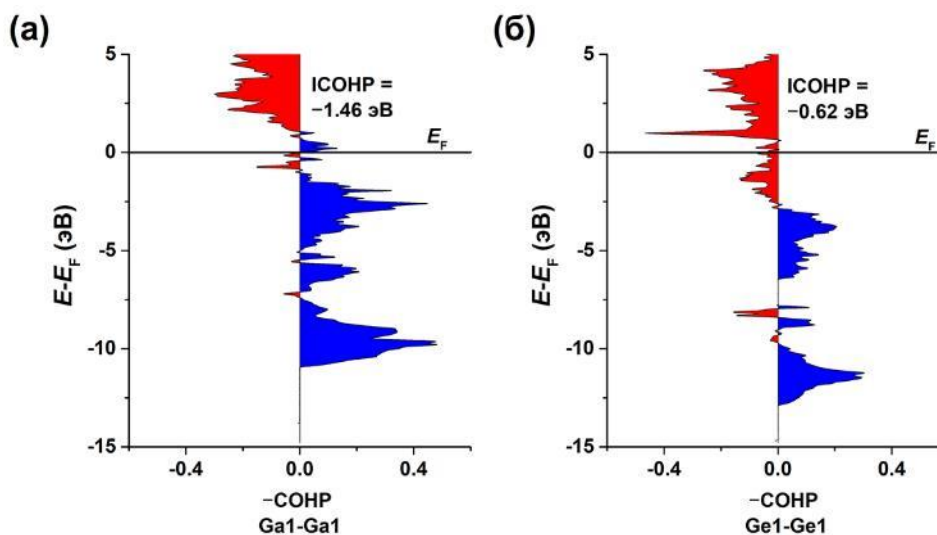


Рисунок 42. Диаграммы COHP, полученные в спин-неполяризованных расчетах, для взаимодействий между двумя соседними атомами Ga1 в Fe_6Ga_5 (а) и между двумя соседними атомами Ge1 в Fe_6Ge_5 (б).

Второе короткое расстояние –Ga4-Ga4 (2.563 Å) – также заметно короче аналогичного расстояния Ge4-Ge4 (2.854 Å) в Fe_6Ge_5 , и ему также соответствуют максимум функции электронной локализации (рисунок 43), однако несколько менее выраженный. Заселенность бассейна аттрактора также несколько меньше и составляет $0.8 e^-$. Более слабое связывание может быть связано с более близким расположением соседних атомов Fe3, которые окружают связь Ga4-Ga4. Так расстояние Ga4-Fe3 составляет 2.563 Å, а расстояния Ga1-Fe превышают 2.6 Å.

Диаграмма COHP для пары атомов Ga4 показывает, что большое количество связывающих состояний остается незаполненным (рисунок 44а). Высокое расположение по энергии этих состояний может быть связано с тем, что они также являются разрыхляющими по отношению к взаимодействиям атомов Ga4 с атомами Fe3, которые окружают связь Ga4-Ga4 (рисунок 44б).

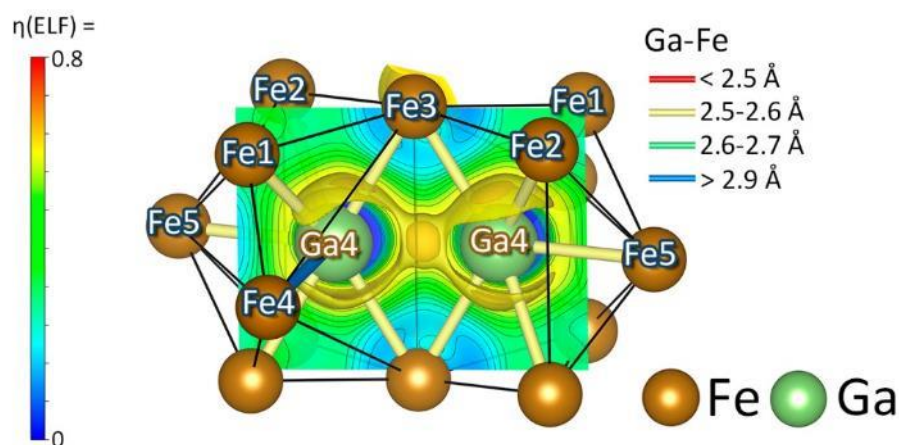


Рисунок 43. Изоповерхности и сечения ELF вблизи атомов Ga1 в Fe_6Ga_5 . Изоповерхности $\eta = 0.67$ выделены оранжевым цветом, изоповерхности $\eta = 0.6$ – желтым.

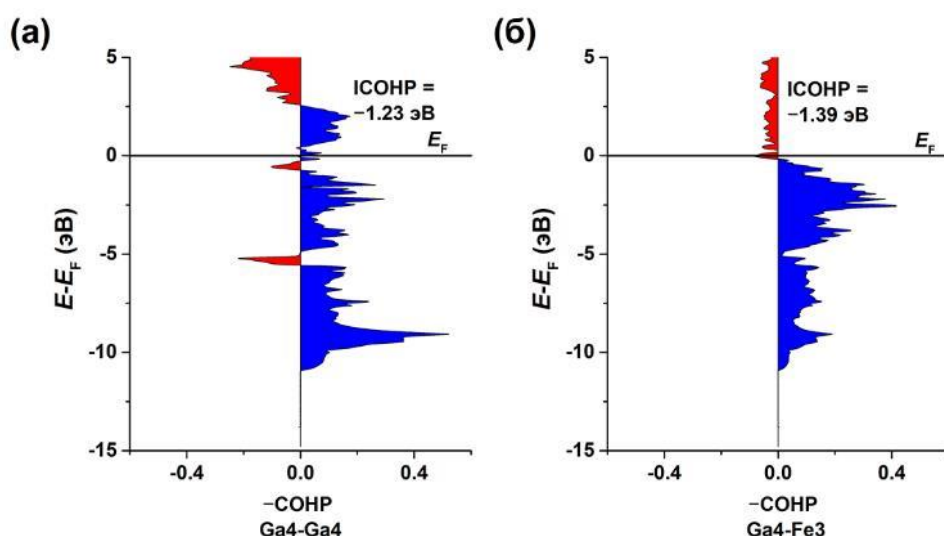


Рисунок 44. Диаграммы COHP, полученные в спин-неполяризованных расчетах, для взаимодействий между двумя соседними атомами Ga4 в Fe_6Ga_5 (а) и между двумя соседними атомами Ga4 и Fe3 в Fe_6Ga_5 (б).

Сходные фрагменты, содержащие короткие связи Ga-Ga (< 2.6 Å), окруженные мостиковыми атомами железа наблюдаются и в других соединениях системы Fe-Ga, в частности Fe_3Ga_4 и $FeGa$ [62,230]. Как было отмечено в предыдущих разделах, в германидах железа такие короткие контакты Ge-Ge присутствуют в $FeGe_2$ и фазах RFe_6Ge_6 и $RFeGe_2$ (см разделы 2.4.1 и 2.4.9), однако они образуются только при отсутствии соседних атомов, окружающих такую связь.

Связь Ga1-Ga3 длиной 2.748 Å не формирует отдельного аттрактора, однако значения ELF между этими атомами достаточно высоки ($\eta \approx 0.47$ в седловой точке). Другие расстояния Ga-Ga в слое $y = 0$ наоборот заметно увеличиваются (таблица 19). Наиболее значительное отличие наблюдается для расстояния Ga3-Ga3, которое более

чем на $0.5 \text{ \AA}$ длиннее аналогичного расстояния Ge3-Ge3 . В таком изменении расстояний между атомами p -элемента (E) в слое $y = 0$ при переходе от Ge к Ga можно выделить определенную закономерность: расстояния E-E меньше $3 \text{ \AA}$ становятся еще короче, тогда как расстояния E-E больше $3 \text{ \AA}$, наоборот, удлиняются. Увеличение разницы между короткими и длинными связями E-E, говорит о том, что связь между атомами p -элемента в слое $y = 0$ становится более направленной в Fe_6Ga_5 .

Усредненный СОНР для ближайших связей Ga-Ga имеет схожий вид с СОНР для пары Ga1-Ga1 и Ga4-Ga4 и также показывает преобладание связывающих взаимодействий ниже уровня Ферми, тогда как выше него располагаются преимущественно разрыхляющие состояния (рисунок 45а). За счет этого среднее значение ИСОНР для взаимодействий между атомами p -элемента в Fe_6Ga_5 почти вдвое выше такового для Fe_6Ge_5 . Такая оптимизация взаимодействий между атомами Ga может быть обусловлена меньшим числом валентных электронов, по сравнению с атомами Ge, что приводит к меньшему заполнению разрыхляющих состояний. Последнее в свою очередь также позволяет усилить связывание за счет уменьшения расстояний в некоторых парах атомов Ga.

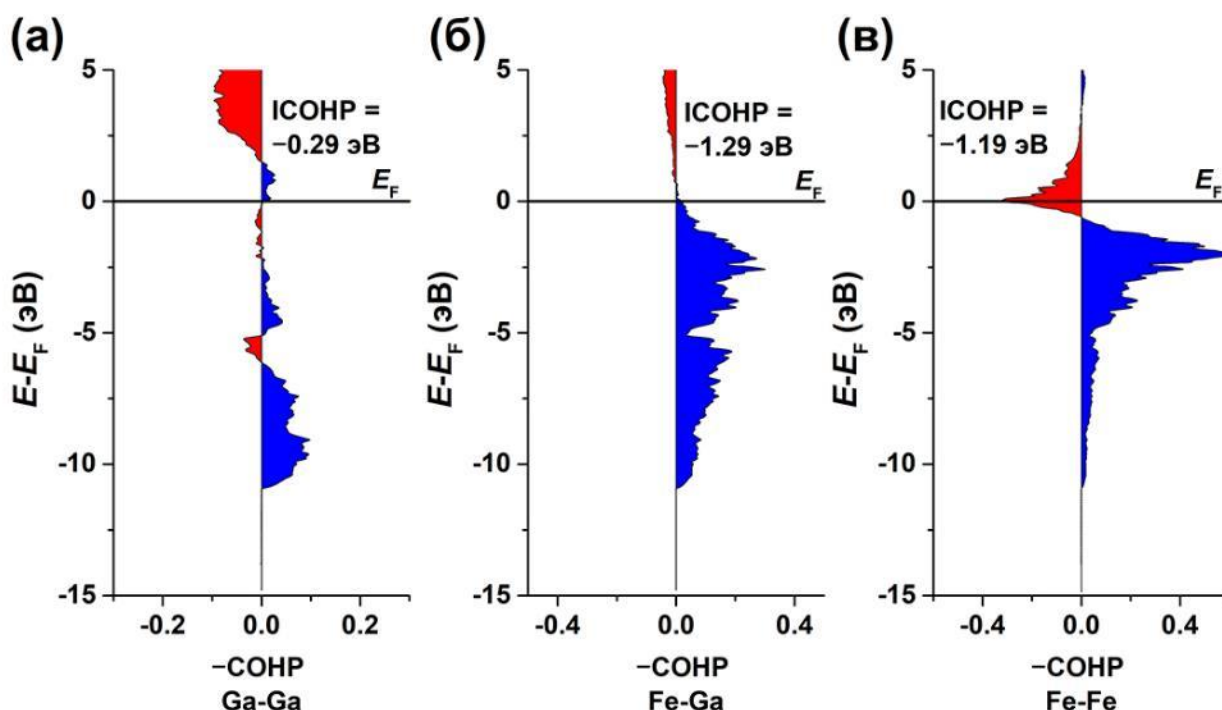


Рисунок 45. Усредненные диаграммы СОНР, полученные в спин-неполяризованных расчетах, для взаимодействий между соседними атомами в Fe_6Ga_5 . (а) – взаимодействия Ga-Ga, (б) – взаимодействия Fe-Ga, (в) – взаимодействия Fe-Fe.

Помимо изменения расстояний между атомами p -элемента в слое $y = 0$, некоторые расстояния между соседними атомами Fe также заметно отличаются от таковых в Fe_6Ge_5 (таблица 18). Так, связь Fe4-Fe4 удлинится с 2.411 Å до 2.617 Å при переходе от Fe_6Ge_5 к Fe_6Ga_5 . Кроме того, в результате изменения положения атомов p -элемента также происходит сдвиг атома Fe5 из центра своего полиэдра, что приводит к изменениям расстояний до атомов Fe1–Fe3 от 0.1 до 0.3 Å. Несмотря на отличия в отдельных расстояниях, как было упомянуто выше, средние расстояния Fe-Fe в Fe_6Ga_5 и Fe_6Ge_5 практически идентичны (таблица 18), что обуславливает схожий вид усредненной диаграммы СОНР для данных взаимодействий (рисунок 45в), а также очень близкое значение $\text{ICOHP} = -1.19$ эВ.

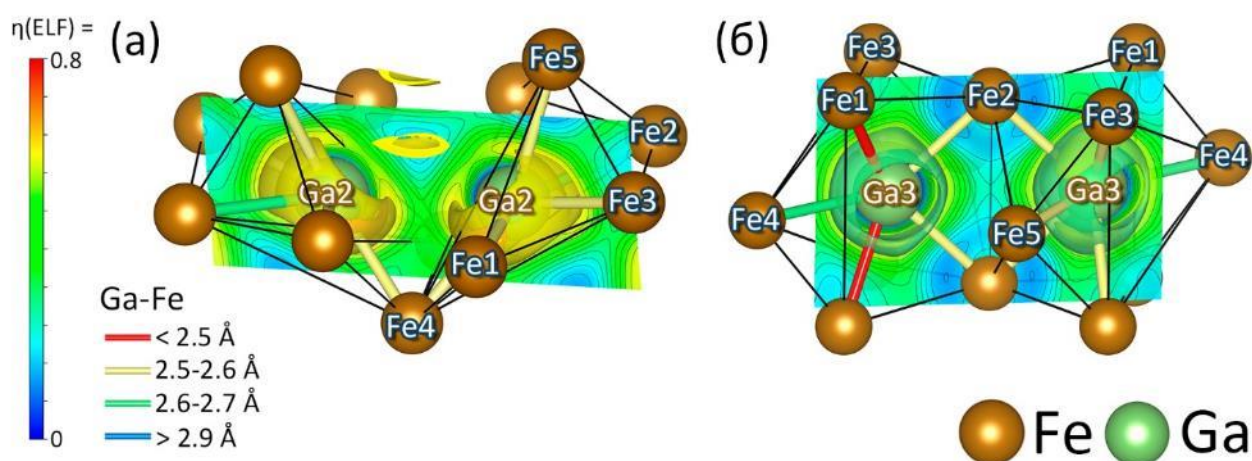


Рисунок 46. Изоповерхности и сечения ELF вблизи атомов Ga2 (а) и Ga3 (а) в Fe_6Ga_5 . Изоповерхности $\eta = 0.67$ выделены оранжевым цветом, изоповерхности $\eta = 0.6$ – желтым, а изоповерхности $\eta = 0.55$ – зеленым.

За исключением аттракторов, соответствующих связям Ga1-Ga1 и Ga4-Ga4, Fe_6Ga_5 демонстрирует сходную топологию ELF (рисунки 41, 43 и 46). Значения функции локализации электронов между атомами Ga и Fe при этом несколько ниже, чем между атомами Ge и Fe в Fe_6Ge_5 , что ожидаемо, учитывая меньшее число валентных электронов и меньший заряд ядра атома Ga, и свидетельствует о более металлическом характере связи между атомами Ga и Fe. Диаграмма СОНР для связей Ga-Fe показывает (рисунок 45б), что граница между разрыхляющими и связывающими взаимодействиями слабо определена. Интегрирование СОНР для связей Ga-Fe короче 3.6 Å также дает большее значение -1.33 эВ в пересчете на одну такую связь Ga-Fe против -1.59 эВ для связей Ge-Fe в Fe_6Ge_5 , что указывает на более слабые взаимодействия Ga-Fe в Fe_6Ga_5 по сравнению с взаимодействиями Ge-Fe в Fe_6Ge_5 .

Отсутствие четкой границы между связывающими и разрыхляющими состояниями вызвано тем, что последние в случае отдельных связей Ga-Fe заселены не полностью, что можно видеть на сравнении диаграмм СОНР для взаимодействий Ge1-Fe4 (рисунок 47а) Ga1-Fe4 (рисунок 47б).

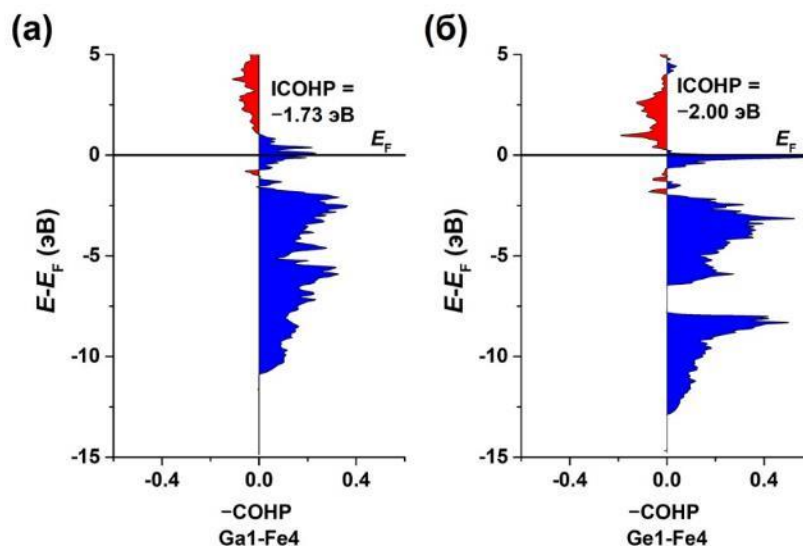


Рисунок 47. Диаграммы СОНР для взаимодействий между соседними атомами Ge1 и Fe4 в Fe_6Ge_5 (а) и Ga1 и Fe4 в Fe_6Ga_5 (б). Представленные данные получены расчетами немагнитных моделей.

4.6. Кристаллическое и электронное строение $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$)

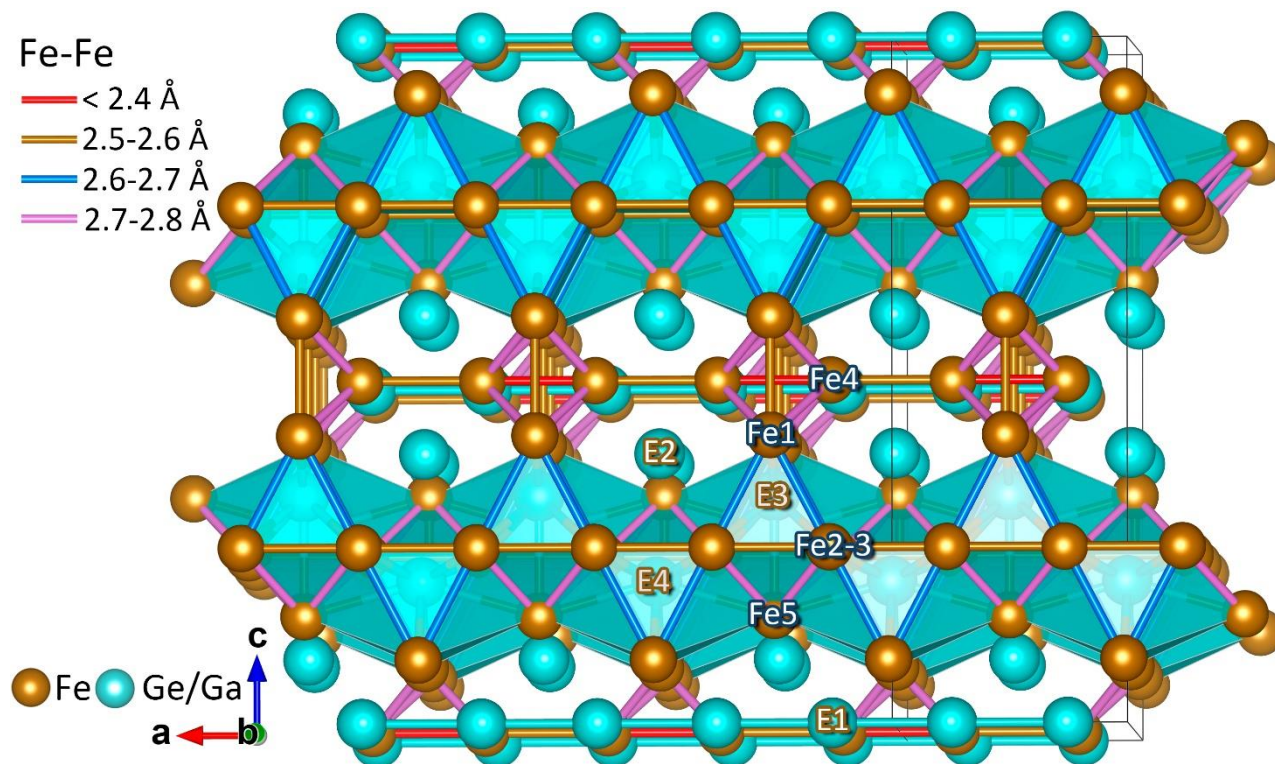
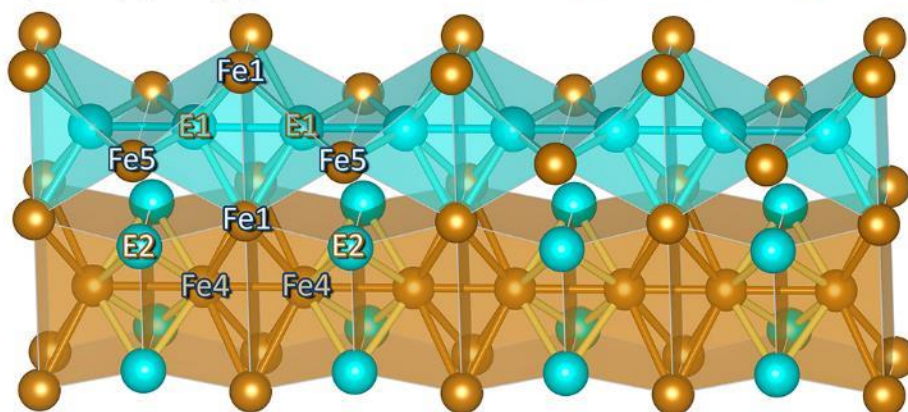


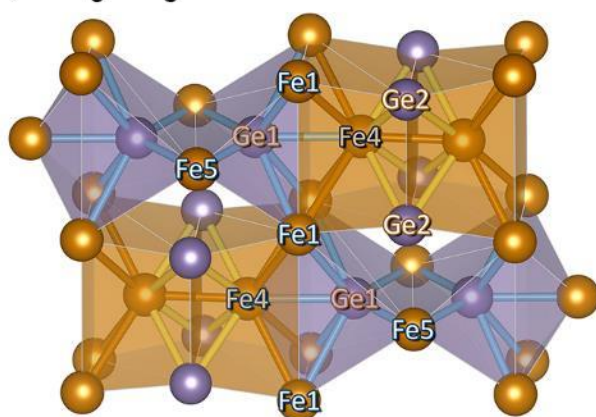
Рисунок 48. Кристаллическая структура $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$). Черными линиями показаны границы элементарной ячейки.

Несмотря на то, что Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 изоструктурны, при 650°C существует лишь узкая область твердого раствора на основе данных фаз. Вместо протяженной области твердого раствора на основе Fe_6Ga_5 , которая упоминалась в работе [103], в настоящей работе на разрезе $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ обнаружили две новые тройные фазы, одна из которых имеет ту же стехиометрию T_6E_5 ($\text{T} = \text{Fe}$, $\text{E} = \text{Ge}$, Ga) и образуется в области $0.6 < x < 0.9$. $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) кристаллизуется в структурном типе $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ ($Im\bar{m}m$, $Z = 4$, $a = 4.9938(2) \text{ \AA}$, $b = 8.0012(4) \text{ \AA}$, $c = 14.604(7) \text{ \AA}$ для $x = 0.7$), при этом атомы железа занимают позиции титана, тогда как атомы Ge и Ga занимают позиции олова (таблица 6). В то время как соединения элементов 13 группы со структурным типом $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ в литературе не описаны, для тетрелидов известны несколько таких фаз с d -металлами 4-6 групп [192,231–233], в частности известны два германида $\text{Ti}_{6-x}\text{V}_x\text{Ge}_5$ и $\text{Ti}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_5$ [231].

(a) $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.6-0.9$) ● Fe ● Ge ● Ga ● E = Ge/Ga



(б) Fe_6Ge_5



(в) Fe_6Ga_5

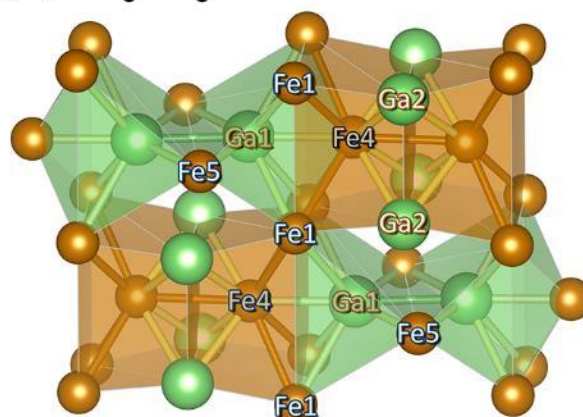


Рисунок 49. Сравнение упорядочения атомов в слоях, богатых p -элементом, в $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) (а), Fe_6Ge_5 (б) и Fe_6Ga_5 (в).

Кристаллическая структура $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) родственна бинарным фазам Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 . Аналогично им, $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ содержит богатые железом слои из сочлененных тригональных призм, центрированных атомами p -элемента (рисунок 48), однако расположение атомов между данными слоями отличается от структур бинарных фаз. Вместо чередующихся в шахматном порядке пар атомов Fe-Fe и E-E, в структуре $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ атомы Fe и p -элемента образуют чередующиеся бесконечные линейные цепочки E_∞ и Fe_∞ (рисунок 49). Это в свою очередь приводит к некоторому изменению расположения атомов, которые окружают данные цепочки, и к тому, что слои из тригональных призм располагаются строго напротив друг друга. В результате этого между слоями возникает плоскость зеркального отражения, а сингония изменяется с моноклинной на орторомбическую. Параметры a и c ячейки при этом также значительно меняются. Параметр a уменьшается в два раза, а параметр c примерно во столько же раз увеличивается, из-за чего объем ячейки остается близок к

бинарным фазам. С увеличением содержания Ga происходит ожидаемый монотонный рост объема элементарной ячейки $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$, при этом параметры a и b увеличиваются, в то время как параметр c уменьшается (рисунок 50). Хотя отдельные параметры ячейки фаз Fe_6E_5 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Ga}$) не образуют единую монотонную зависимость от соотношения Ge/Ga , в пределах одного структурного типа наблюдается схожие изменения параметров ячейки при изменении соотношения p -элементов.

Повышение симметрии структуры приводит к уменьшению числа кристаллографически независимых позиций железа до четырех, однако число независимых позиций p -элемента не изменяется. Так как атомы Fe внутри слоев из тригональных призм связаны в $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ плоскостью зеркального отражения, ранее независимые атомы железа Fe2 и Fe3 объединяются в одну позицию железа, которая обозначена для удобства как Fe2-3.

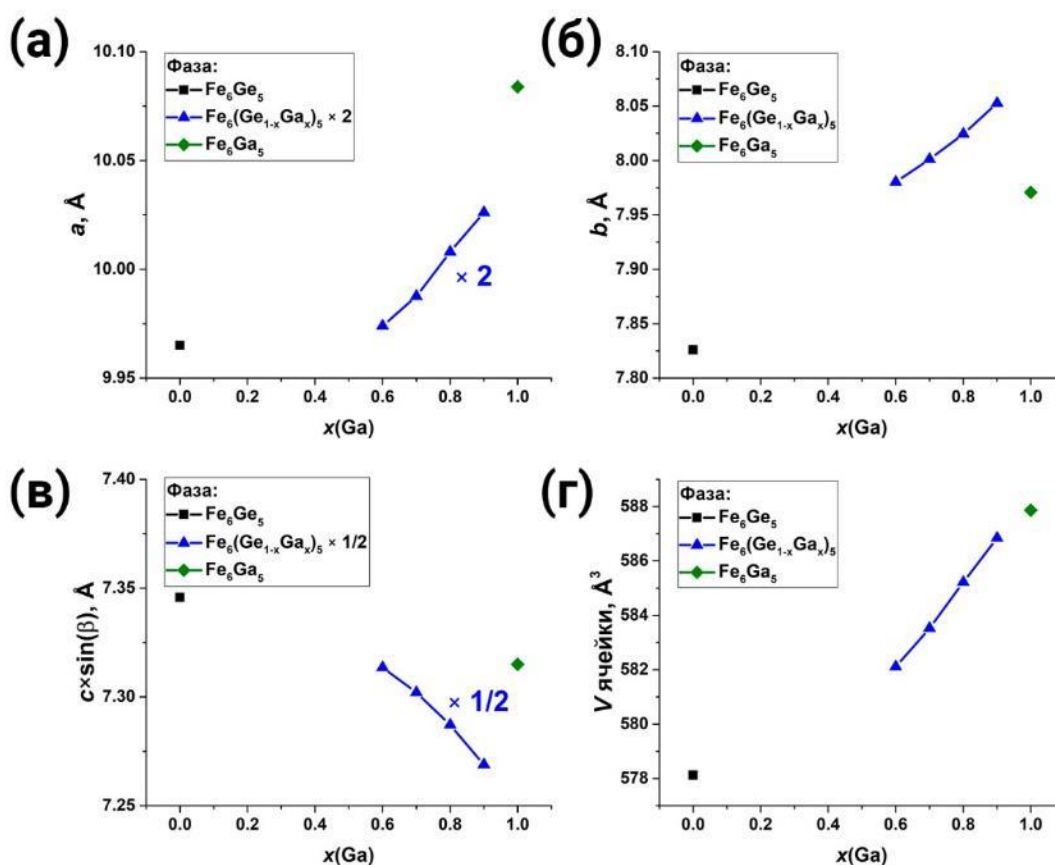


Рисунок 50. Параметры (а-в) и объем элементарной ячейки (г) $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) в зависимости от состава в сравнении с бинарными фазами Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 .

Остальные кристаллографические позиции также обозначены согласно наиболее близким по координационному окружению позициям в кристаллических структурах бинарных фаз. Отдельно можно выделить позиции Fe5 и E2, окружающие цепочки E_{∞} и Fe_{∞} , геометрия координационных полиэдров которых практически идентична координационным полиэдрам атомов Fe5 и Ge2/Ga2 в бинарных фазах (рисунок 51).

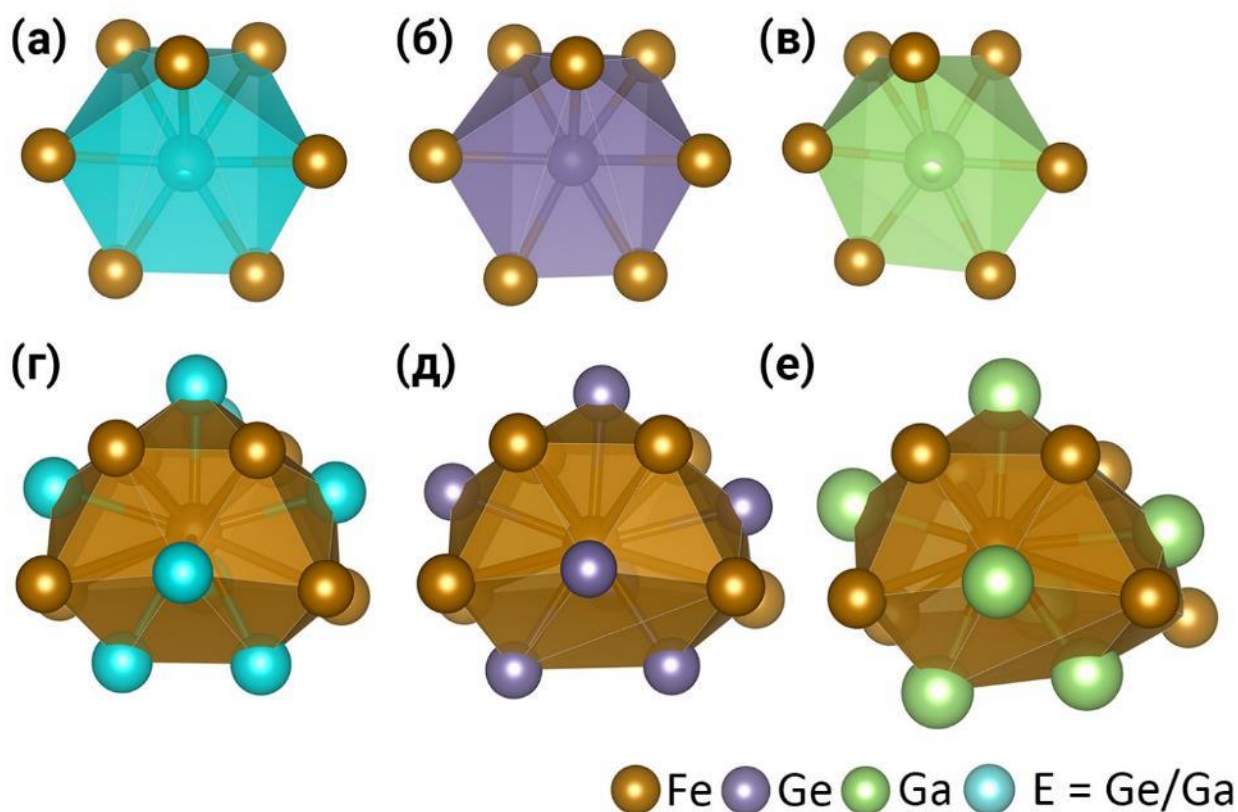


Рисунок 51. Сравнение координационного полиэдра атома E2 в $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) (а) с координационными полиэдрами атома Ge2 в Fe_6Ge_5 (б) и Ga2 в Fe_6Ga_5 (в); сравнение координационных полиэдров атомов Fe5 в $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) (г), Fe_6Ge_5 (д) и Fe_6Ga_5 (е).

Хотя атомы Ge и Ga имеют сходную рассеивающую способность, результаты дифракционных экспериментов (см. раздел 3.3) с использованием синхротронного излучения указывают на то, что атомы германия предпочтительно замещают атомы галлия в позициях E1 и E2, а при увеличении содержания германия – также и в позиции E4. Анализ средних расстояний E-Ga в координационных полиэдрах отдельных позиций p -элемента и их изменения с увеличением содержания Ge согласуется с таким распределением Ge/Ga. При увеличении содержания германия наблюдается постепенное уменьшение средних расстояний E-Fe в координационных полиэдрах

атомов E1, E2 и E4, тогда как среднее расстояние E3-Fe практически не изменяется (таблица 18).

Таблица 18. Сравнение объема ячеек и средних межатомных расстояний в Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 при температуре 300 K.

x	Среднее расстояние между соседними атомами, Å			
	E1-Fe	E2-Fe	E3-Fe	E4-Fe
0.7	2.585	2.544	2.612	2.508
0.8	2.590	2.549	2.611	2.512
0.9	2.598	2.552	2.611	2.519

Координационное окружение атомов E2, как было упомянуто выше, практически идентично окружению атомов Ge2 и Ga2, при этом расстояния E2-Fe очень близки к расстояниям Ga2-Fe. При $x = 0.9$ среднее расстояние E2-Fe составляет 2.552 Å, тогда как средние расстояния Ga2-Fe и Ge2-Fe равны соответственно 2.559 Å и 2.500 Å. Это говорит о том, что позиция E2 при малом содержании германия заселена практически полностью атомами Ga2. Для остальных позиций E1, E3 и E4 произвести такое же прямое сравнение не представляется возможным, так как координационное окружение атомов E1, E3 и E4 отличается по количеству соседних атомов железа и *p*-элемента от аналогичных позиций в бинарных фазах. Тем не менее, среди них можно выделить позицию E4, демонстрирующую наименьшее среднее расстояние до ближайших атомов железа среди всех позиций E1–E4. В то время как средние ближайшие расстояния E1-Fe и E3-Fe составляют порядка 2.6 Å, средние расстояния E4-Fe составляют 2.51–2.52 Å. Данное расстояние заметно меньше, чем средние расстояния Ga-Fe в Fe_6Ga_5 , и больше соответствует средним расстояниям Ge-Fe (таблицы 14 и 16).

На основании этого можно предположить следующую схему замещения атомов Ga на атомы Ge в кристаллографических позициях E1–E4. При малом содержании германия ($x = 0.9$) атомы Ge располагаются преимущественно в позициях E1 и E4, тогда как в позициях E2 и E3 они практически отсутствуют. Затем при увеличении содержания германия число атомов Ge в позициях E1 и E4 увеличивается и атомы Ge начинают постепенно заселять и позицию E2. При этом в позиции E3 атомы Ge вероятно практически отсутствуют во всем интервале составов данной фазы.

Как было упомянуто выше, вместо чередующихся пар атомов p -элемента и железа, в $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ данные атомы объединяются в линейные цепочки E_∞ и Fe_∞ , однако связи между атомами E1 и Fe4 в данных цепочках неэквивалентны, и цепочки заметно димеризованы. Различие в длинах связей для цепочек E_∞ составляет примерно 0.1 Å, тогда как для цепочек Fe_∞ оно может достигать 0.2 Å. Димеризация цепочек обусловлена тем, что связи между атомами проходят через различные структурные фрагменты. В цепочках E_∞ атом E1 с одной стороны связан с соседним атомом E1 через пару атомов Fe5, а с другой стороны – через прямоугольник из четырех атомов Fe1 (рисунок 52), при этом первая связь (d_1) более короткая, чем вторая (d_2).

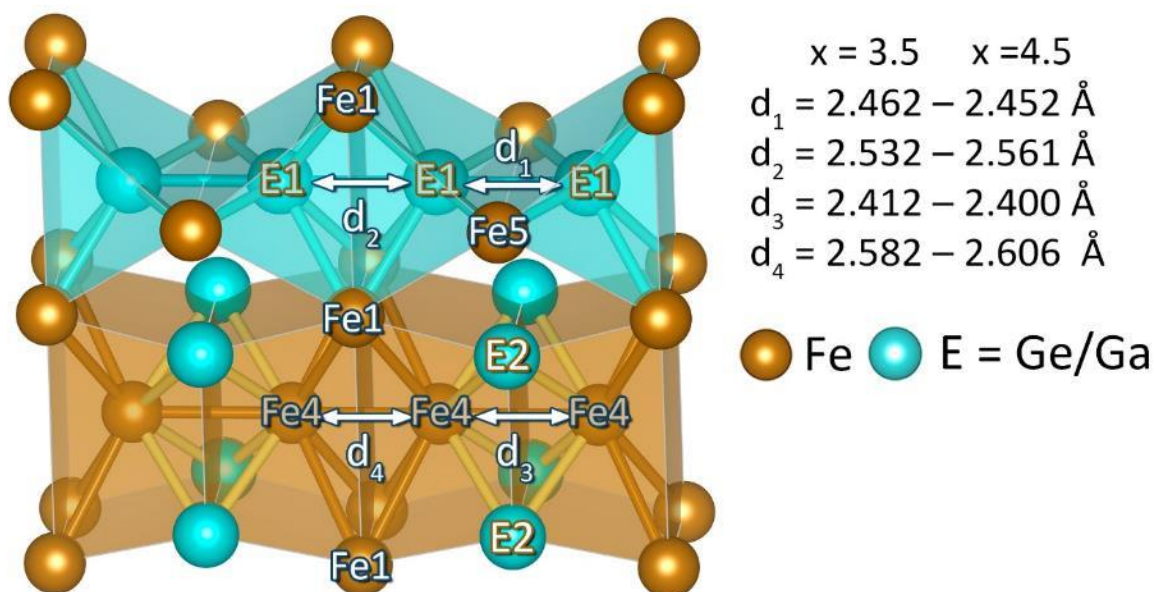


Рисунок 52. Связывание атомов Ge1 и Fe4 в цепочках E_∞ и Fe_∞ .

В случае цепочек Fe_∞ атомы Fe4 связаны через прямоугольники из атомов Fe1 и через прямоугольники из атомов E2 (рисунок 52). Длина первой связи (d_3) близка к длине связи Fe4-Fe4 в Fe_6Ge_5 (2.400–2.412 Å против 2.411 Å соответственно), тогда как длина второй (d_4) – к длине связи Fe4-Fe4 в Fe_6Ga_5 (2.582–2.606 против 2.617 Å соответственно). Последнее также косвенно подтверждает, что при большом содержании Ga позиция E2 заселена практически полностью атомами Ga.

Длины связей E1-E1 в цепочках E_∞ составляют 2.462–2.452 Å и 2.532–2.561 Å (от большего содержания Ge к меньшему), что сравнимо с длинами ковалентных связей Ge-Ge и Ga-Ga в простых веществах (2.450 Å и 2.484 Å соответственно) [105,228]. Подобные линейные цепочки из атомов Ge также встречаются в фазах Hf_2Ge [73], T_5Ge_3 (T = V, Nb, Ta, Cr, Mo) [234–238], T_{11}Ge_8 (T = V, Cr, Mn) [97,239] и T_6Ge_5 (T = Ti, V, Cr) [231], при этом стоит отметить, что перечисленные фазы образуются с d -

металлами, имеющими меньшее число валентных электронов. Для галлия образование подобных цепочек менее характерно. Тем не менее, известны фазы Zr_2Ga [73], Hf_2Ga [73], T_5Ga_3 ($T = Ti, Nb, Ta$) [50,240,241], содержащие такие фрагменты Ga_∞ .

Несмотря на короткие расстояния между атомами E1, расчет функции локализации электронов для различных вариантов расположения атомов Ga и Ge в позиции E1 показывает, что степень локализации электронов между данными атомами относительно невелика (рисунок 53). Максимальное значение ELF для более короткой связи d_1 составляет примерно 0.7 и близко к таковому между атомами Ga1 в Fe_6Ga_5 , тогда как для более длинной связи d_2 оно составляет 0.5–0.6 в зависимости от модели. Бассейны аттракторов, соответствующих данным связям, также имеют низкую заселенность. Заселенность бассейнов, соответствующих связи d_1 , составляет $0.4 e^-$, тогда как в случае связи d_2 аттракторы отсутствуют или их заселенность меньше $0.01 e^-$. Более слабое связывание в последнем случае можно объяснить большим числом атомов железа, окружающих данную связь.

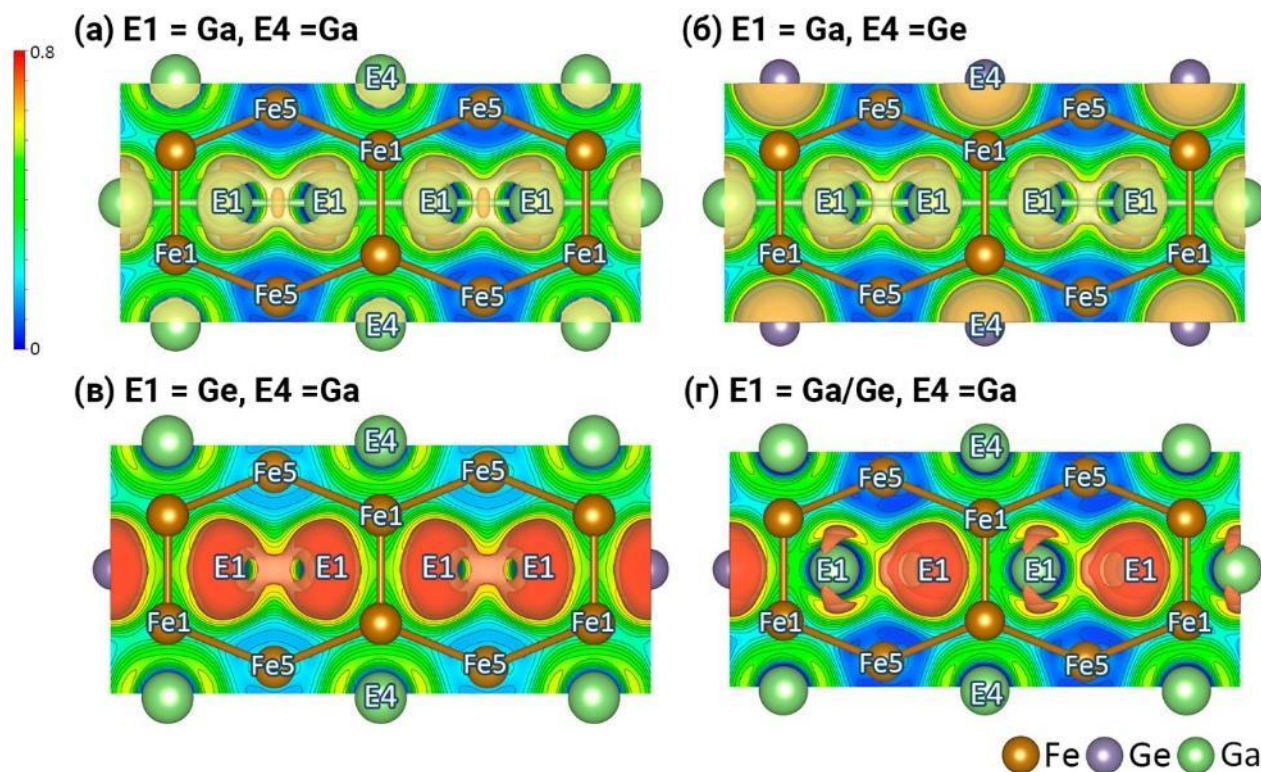


Рисунок 53. Сечение и изоповерхности функции локализации электронов вблизи атомов E1 в $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ для различных вариантов расположения атомов Ge и Ga в позициях E1 и E4. Представленные данные получены расчетами немагнитных моделей, позиции E2 и E3 были заданы атомами Ga.

Отсутствие выраженного локализационного домена между атомами E1 может быть следствием недостаточной большой степени димеризации в данных цепочках, так как расстояния d_1 и d_2 близки. Так диаграммы COHP для связей d_1 и d_2 имеют схожий вид, а интегрирование по заселенным состояниям дает близкие значения ICOHP (рисунок 54).

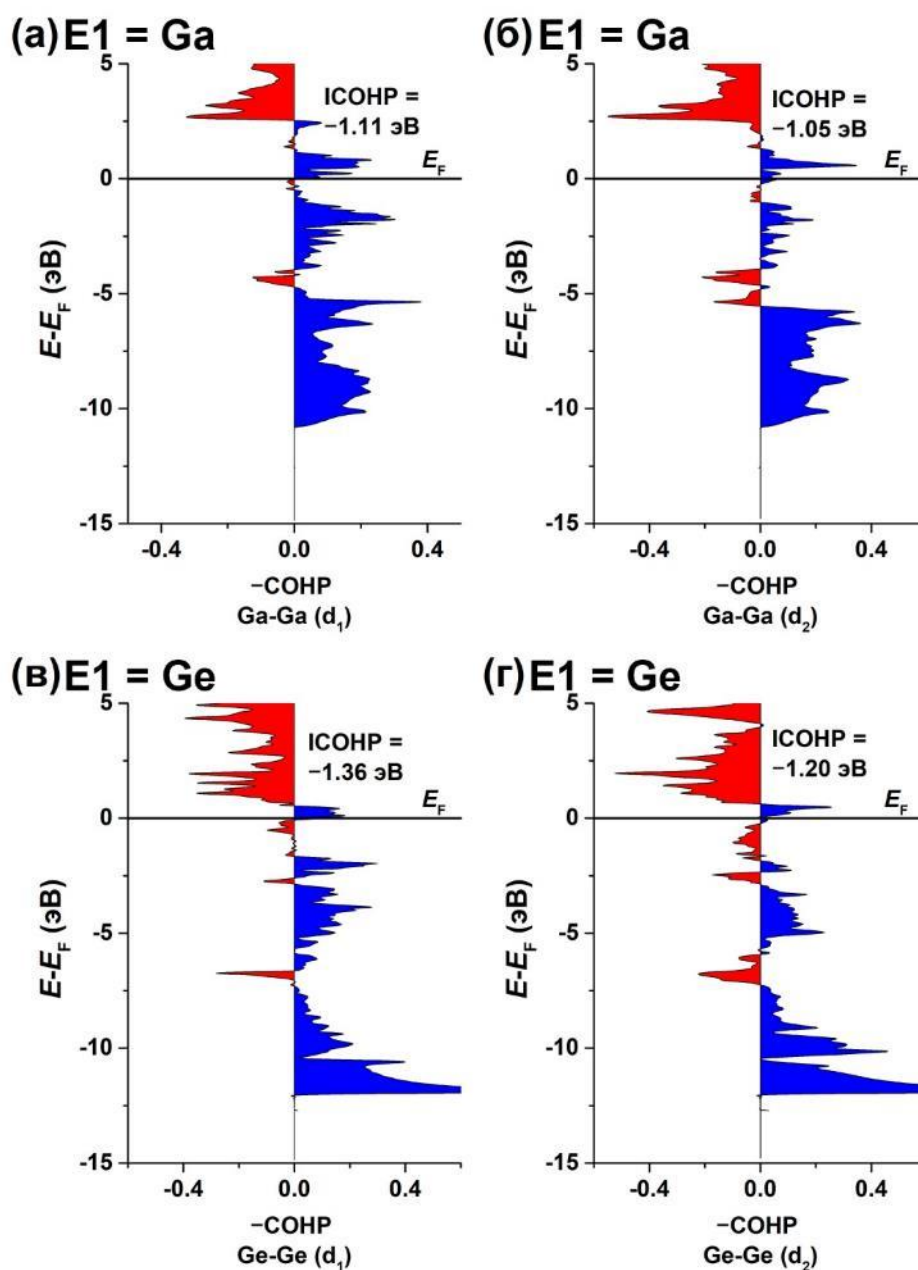


Рисунок 54. Диаграммы COHP, для взаимодействий между соседними атомами E1 в $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$): (а), (в) – взаимодействия E1-E1, соответствующие связям d_1 ; (б), (г) – взаимодействия E1-E1, соответствующие связям d_2 . Для (а) и (б) – позиция E1 задана атомами Ga; для (в) и (г) – позиция E1 задана атомами Ge. Представленные данные получены расчетами немагнитных моделей, позиции E2, E3 и E4 были заданы атомами Ga.

Помимо коротких связей E1-E1 другие короткие расстояния между атомами *p*-элемента отсутствуют. Так, цепочки E_{∞} отделены от остальных атомов *p*-элемента значительными расстояниями порядка 3 Å, а из-за более высокой симметрии, по сравнению с бинарными фазами, расстояния между атомами E3 и E4 в слоях из тригональных призм эквивалентны и превышают 3 Å.

Рассмотренные выше отличия в строении фаз Fe_6Ge_5 , $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ и Fe_6Ga_5 могут быть объяснены различием в силе между взаимодействиями Ge-Fe и Ga-Fe, а также между взаимодействиями Ge-Ge и Ga-Ga. Кристаллическая структура Fe_6Ge_5 характеризуется оптимизированными взаимодействиями Fe-Ge, в то время как взаимодействия Ge-Ge слабы из-за высокой степени оптимизации связей Fe-Ge. В связи с меньшим зарядом ядра и меньшим числом электронов атома Ga взаимодействия Ga-Fe в Fe_6Ga_5 в среднем слабее, чем взаимодействия Ge-Fe в Fe_6Ge_5 . В случае отдельных связей различие может быть выражено еще сильнее, как например в случае связей Ge1-Fe4 и Ga1-Fe4 (рисунок 47). В последнем случае меньшее число валентных электронов атомов галлия приводит к неполному заполнению связывающих состояний. Стоит отметить, что именно данные связи отсутствуют в $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$, и вместо них формируются дополнительные связи E1-E1 и Fe4-Fe4.

Более слабые взаимодействия Ga-Fe в случае Fe_6Ga_5 компенсируются образованием коротких выражено ковалентных связей Ga-Ga в слое $y = 0$. В случае тройной фазы $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) присутствие атомов Ge в данных слоях может дестабилизировать систему коротких связей Ga-Ga, в результате чего стабилизируется структура с большим числом связей Fe-Fe, тогда как короткие связи E-E концентрируются в цепочках E_{∞} . Наличие небольшой области твердого раствора между Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 может быть связано с тем, что его образование при малом содержании галлия не затрагивает позицию Ge1, так как замещение германия на галлий невелико и не превышает 1 атом на формульную единицу.

4.7. Кристаллическая структура $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0-0.2$)

При исследовании разреза Fe_6Ge_5 - Fe_6Ga_5 обнаружили еще одну тройную фазу $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0-0.2$), родственную Fe_6Ge_5 , однако ее состав отличается от стехиометрии T_6E_5 в сторону большего содержания *p*-элемента. Степень замещения железа на атомы *p*-элемента (*y*) при этом зависит от соотношения Ge/Ga и

уменьшается с увеличением последнего. Сходное отклонение от состава Fe_6E_5 наблюдается также в родственном соединении $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$, которое образуется при близкой степени замещения германия на элемент тринадцатой группы [191].

$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ кристаллизуется в собственном структурном типе ($C2/m$, $Z = 4$, $a = 19.9542(2) \text{ \AA}$, $b = 7.9516(1) \text{ \AA}$, $c = 10.5138(1) \text{ \AA}$, $\beta = 135.690(1)^\circ$ при $x = 0.5$). Аналогично бинарным фазам Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, однако параметр a относительно них увеличен в два раза, что приводит к удвоению объема ячейки. Угол β также значительно увеличивается (примерно на 20°), однако это компенсируется соразмерным увеличением параметра c , за счет чего сохраняется межплоскостное расстояние d_{001} , от которого зависит объем ячейки.

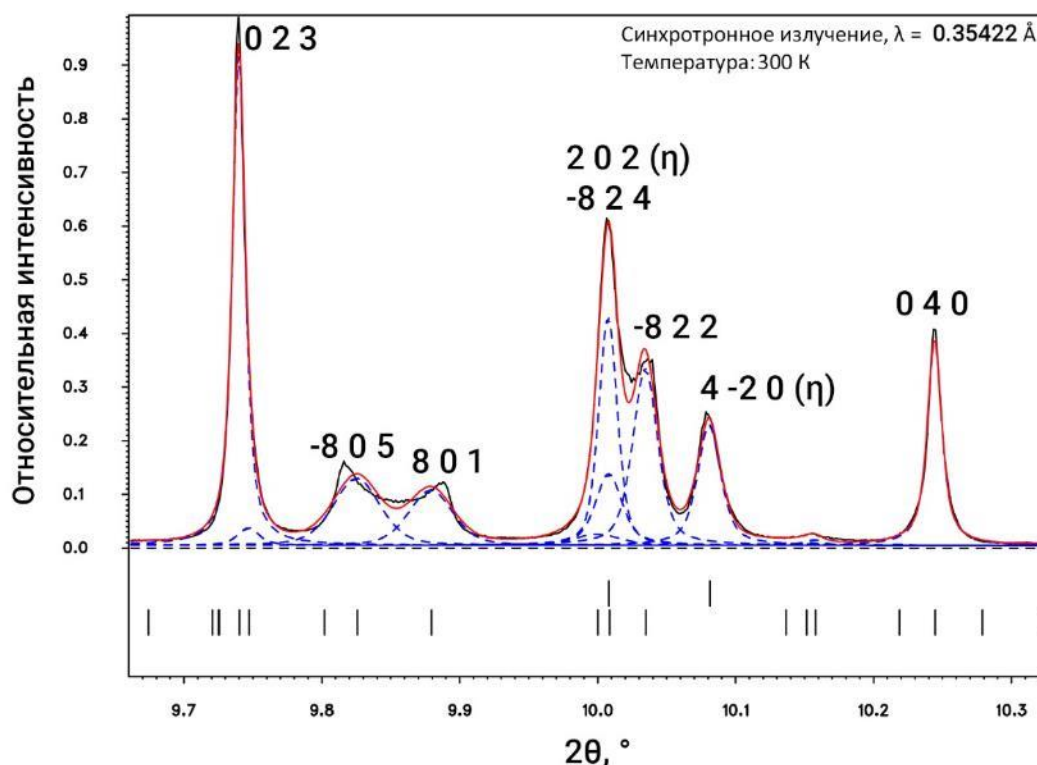


Рисунок 55. Фрагмент рентгенограммы образца состава $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_5$, полученной на синхротронном излучении. Верхняя черная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, красная линия – расчетную, синие пунктирные линии соответствуют расчетной интенсивности отдельных рефлексов и фона. Верхние черные засечки обозначают рефлексы $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$, нижние черные засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$. Дифракционные рефлексы примесной фазы $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$ обозначены символом η .

Рентгенограммы, полученные с помощью синхротронного излучения, свидетельствуют о значительных напряжениях в кристаллической структуре. На рисунке 55 можно видеть, что рефлексы серии $h\ 0\ l$ имеют ассиметричную форму и значительно уширены по сравнению с остальными. Положение рефлексов $h\ 0\ l$ в большой степени зависит от угла β , и их указывает на наличие в образце доменов, заметно отличающихся по величине данного угла. При этом стоит отметить, что рефлексов, указывающих на понижение симметрии или образование сверхструктуры, обнаружено не было.

Стоит отметить, что неоднородность по величине угла β не вызвана фазовым расслоением. Уширение рефлексов $h\ 0\ l$ наблюдается во всей области гомогенности $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, при этом величина угла β изменяется внутри нее незначительно (менее 0.2°). Отсутствие уширения рефлексов серии $0\ k\ 0$ также говорит о том, что соотношения Ge/Ga в доменах отличается мало, так параметр b в исследованных фазах в системе Fe-Ge-Ga, производных от Fe_6Ge_5 , включая $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, заметно изменяется при изменении данного соотношения. Состав исследованных с помощью синхротронного излучения образцов $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ находился вне области гомогенности по y , что исключает случай с фазовым расслоением по величине y . Из этого можно заключить, что неоднородность по величине угла β является особенностью кристаллической структуры и не связана с образованием нескольких фаз близких по составу.

Уточнение кристаллической структуры по данным дифракции синхротронного излучения также показывает, что образование доменов с различной величиной угла β может быть обусловлено большой степенью разупорядочения в кристаллической структуре. Усредненную кристаллическую структуру можно описать как наложение двух атомных решеток, сдвинутых на половину вектора трансляции a . В зависимости от состава на вторую подрешетку приходится от 10 до 20% атомов, при этом степень разупорядочения уменьшается с увеличением содержания галлия.

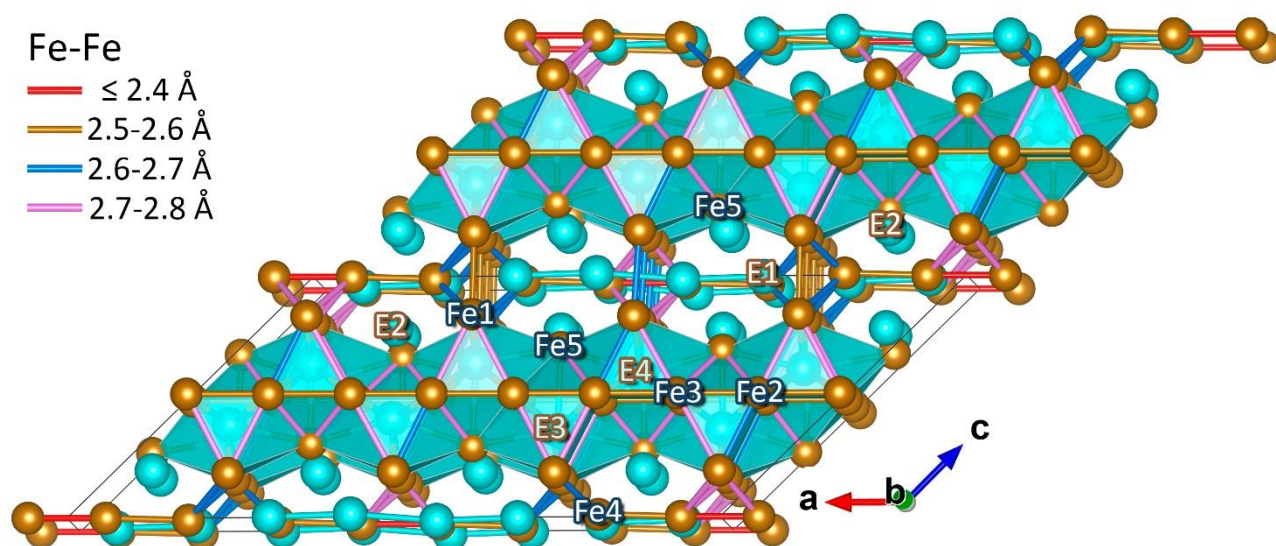


Рисунок 56. Идеализированное представление кристаллической структуры $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$. Черными линиями показаны границы элементарной ячейки.

Идеализированный бездефектный вариант кристаллической структуры $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ представлен на рисунке 56. Можно видеть, что кристаллическая структура $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ сходна как с бинарными фазами Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 , так и с тройной фазой $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и также содержит слои из тригональных призм, центрированных атомами p -элемента. Разупорядочение в меньшей степени затрагивает данные слои, так как позициям с координатами (x, y, z) соответствуют сходные позиции с координатой $(x+0.5, y, z)$. Между слоями из тригональных призм преимущественно располагаются чередующиеся четырехатомные фрагменты из атомов железа и атомов p -элементов (рисунок 57). Образование этих фрагментов и обуславливает двукратное увеличение параметра a по сравнению с бинарными фазами, в которых происходит чередование двухатомных фрагментов.

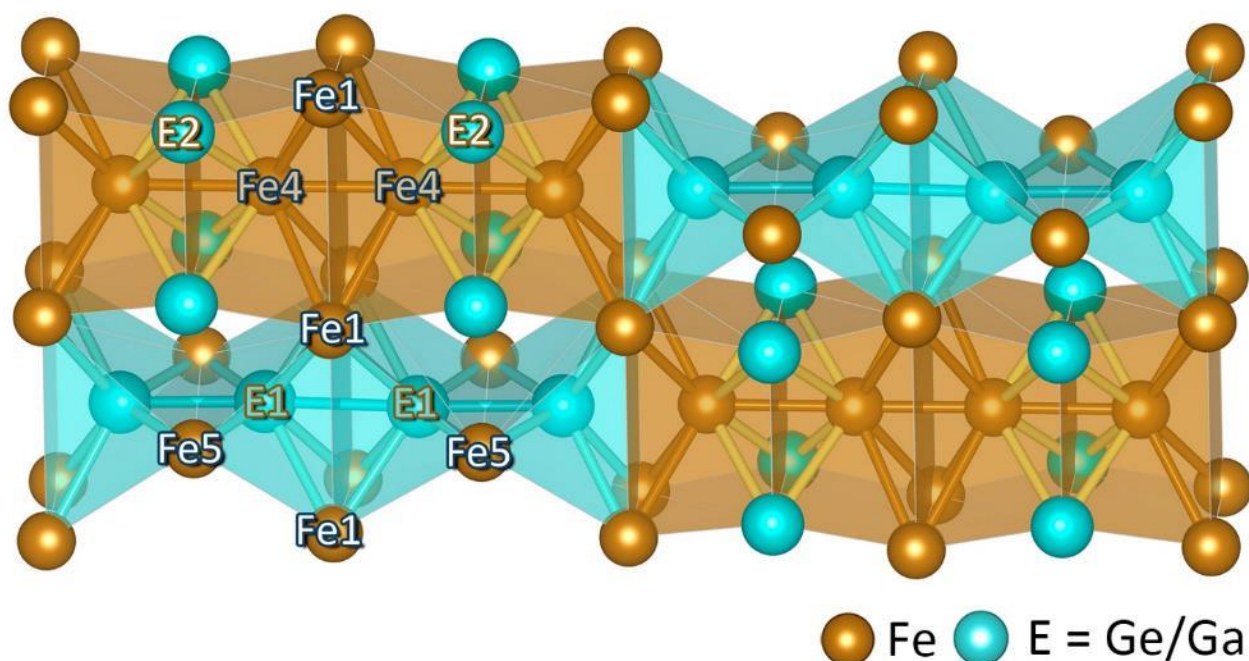


Рисунок 57. Чередующиеся четырехатомные фрагменты Fe_4 и E_4 в кристаллической структуре $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$ и их ближайшее окружение.

Кристаллическую структуру $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$ можно рассматривать как промежуточную ступень между структурой фаз Fe_6Ge_5 и $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$). По сравнению с первой происходит увеличение длины чередующихся фрагментов, а по сравнению со второй – ее уменьшение. Данные структурные различия можно объяснить различием в соотношении Ge/Ga в фазах. Как было отмечено в предыдущем разделе взаимодействие между атомами Fe_4 и Ge_1 сильнее, чем взаимодействие Fe_4-Ga_1 , поэтому большее содержание Ge может приводить к большему числу связей Fe_4-E и меньшей длине чередующихся фрагментов, по сравнению с $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$. Это же справедливо и для сравнения с Fe_6Ge_5 , однако большее содержание Ga приводит, наоборот, к уменьшению числа связей Fe_4-E и увеличению длины фрагментов.

Помимо четырехатомных фрагментов в кристаллической структуре $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$, по всей видимости, присутствуют и фрагменты, содержащие другое число атомов, на что указывает расщепление соседних позиций типа Fe_5 и E_2 . В кристаллической структуре Fe_6Ge_5 , Fe_6Ga_5 и $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$ атомы Fe_5 всегда связаны с двумя соседними атомами p -элементов в позициях Ge_1 , Ga_1 и E_1 соответственно, тогда как атомы $Ge_2/Ga_2/E_2$ всегда образуют квадрат вокруг связи Fe_4-Fe_4 .

Учитывая то, что степень разупорядочения коррелирует со степенью замещения железа на p -элемент, можно предположить, что частичное замещение атомов Fe в позициях типа Fe_4 на атомы p -элемента и вызывает расщепление позиций

Fe5 и E2. Такое замещение при этом означает, что атом *p*-элемента, находящийся в позиции Fe4, будет связан с четырьмя атомами E2 короткими связями (около 2.5 Å). При увеличении содержания галлия отклонение состава от стехиометрического уменьшается, что может означать, что для стабилизации таких фрагментов требуется присутствие в них атомов германия. Схожее замещение железа на *p*-элемент между слоями из тригональных призм наблюдается и в $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ [191], также отклонение от стехиометрии в сторону большего содержания *p*-элемента обнаружено в твердом растворе $\text{Fe}_{1-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Al}_x)_{1+y}$ на основе кубического FeGe [191]. При этом интересно отметить, что анализ топологии ELF в фазах Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 показал, что железо предоставляет три валентных электрона на образование связей. Такую же валентность проявляют алюминий и галлий. Отсюда можно предположить, что данные атомы могут выполнять роль железа в таких соединениях, и отклонение от стехиометрии в $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ и $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$ вызвано замещением железа только на атомы галлия и алюминия соответственно.

4.8. Магнитные и термодинамические свойства Fe_6Ge_5

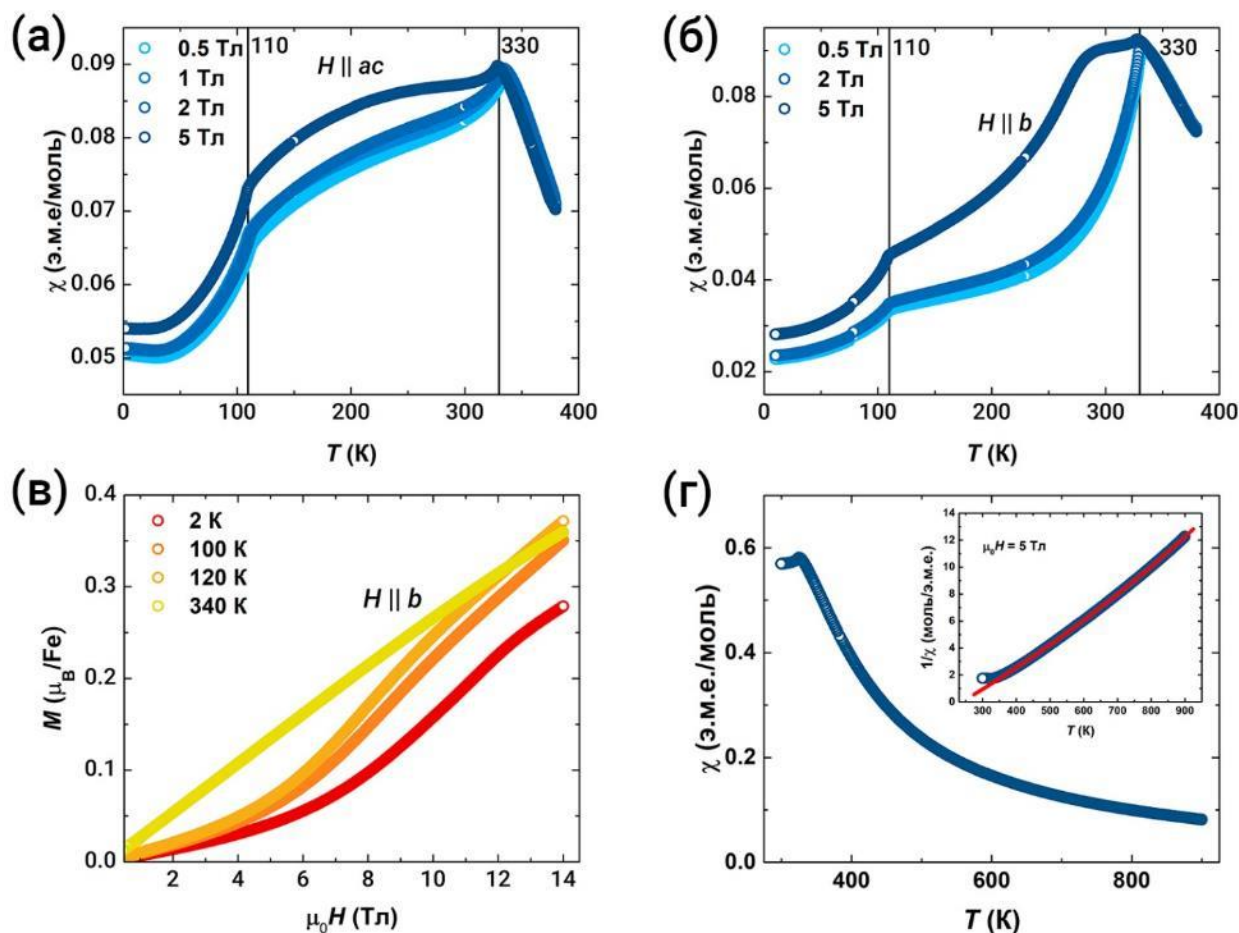


Рисунок 58 Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла Fe_6Ge_5 во внешних магнитных полях различной напряженности вдоль плоскости ac (а) и оси b (б); кривые намагниченности Fe_6Ge_5 вдоль оси b при различных температурах (в); магнитная восприимчивость и обратная магнитная восприимчивость (вставка) неориентированных кристаллов Fe_6Ge_5 во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 5$ Тл (г). Аппроксимация по закону Кюри-Вейсса дана на вставке (г) красной линией.

Fe_6Ge_5 демонстрирует необычное магнитное поведение, которое включает два антиферромагнитных фазовых перехода при 330 К (T_{N1}) и 110 К (T_{N2}). Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ монокристалла Fe_6Ge_5 в различных приложенных полях, $\mu_0 H = 1\text{--}5$ Тл, представлена на рисунках 58а и 58б. Выше 330 К Fe_6Ge_5 является парамагнетиком, и его магнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейсса с $\mu_{\text{эф}} = 3 \mu_B/\text{Fe}$ и положительной температурой Вейсса $\theta_W = 220$ К (рисунок 58г). Последнее предполагает сильные ферромагнитные взаимодействия между атомами железа. Так как соединение является антиферромагнетиком, можно предположить, что сила ферромагнитных неодинакова для различных направлений в кристаллической структуре, и вдоль хотя бы одного направления доминируют уже

антиферромагнитные взаимодействия, что согласуется с проведенным анализом кристаллической структуры Fe_6Ge_5 (Раздел 4.3), который показывает наличие в ней большого количества слабо связанных друг с другом низкоразмерных фрагментов из атомов Fe.

Первый переход при 330 К в значительной степени влияет на магнитную восприимчивость вдоль оси b , в то время как уменьшение восприимчивости в плоскости ac выражено намного слабее. Более того, ниже этого перехода магнитная восприимчивость вдоль оси b сильно зависит от поля, что проявляется в виде S-образных кривых намагничивания при 300 К (рисунок 58в). Это свидетельствует о том, что ниже 330 К значительная часть магнитных моментов выстраивается параллельно оси b . В отличие от первого перехода, второй при 110 К мало влияет на восприимчивость вдоль оси b и не изменяет форму кривых намагничивания вдоль этой оси, тогда как восприимчивость вдоль плоскости ac существенно снижается, что говорит об антиферромагнитном упорядочении преимущественно в плоскости ac . Данные порошковой дифракции высокого разрешения не указывают на наличие структурных переходов в диапазоне 10–373 К, из чего следует, что наблюдаемые фазовые переходы имеют чисто магнитное происхождение.

Измерения температурной зависимости теплоемкости также показывают наличие двух фазовых переходов второго рода при практически идентичных температурах, что также указывает на отсутствие значительных структурных изменений в Fe_6Ge_5 . Температурная зависимость теплоемкости, нормированной на температуру, в интервале 100–125 К представлена на рисунке 59. На данной зависимости можно видеть излом при 110 К как в нулевом магнитном поле, так и в поле 5 Тл. Измерения теплоемкости монокристалла Fe_6Ge_5 в температурном интервале 300–340 К в нулевом магнитном поле (вставка на рисунке 59) показывают наличие фазового перехода второго рода около 325 К.

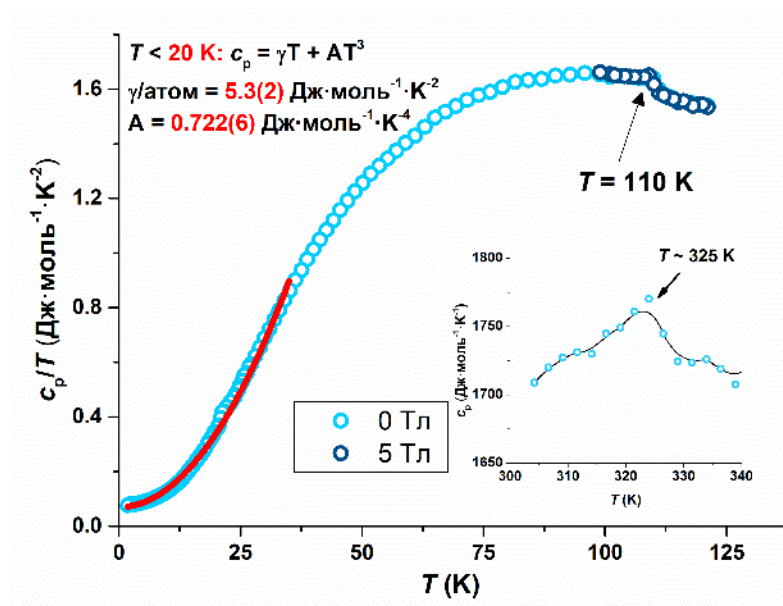


Рисунок 59. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла Fe_6Ge_5 , нормированной на температуру, и теплоемкости монокристалла Fe_6Ge_5 выше 300 K (вставка). Красная линия - аппроксимация низкотемпературной теплоемкости по уравнению, данному на рисунке.

Ниже 20 K теплоемкость может быть описана уравнением $c_p = \gamma T + AT^3$, где γT соответствует электронному вкладу в теплоемкость, а AT^3 – сумме фононного и антиферромагнитного вкладов, так как они оба пропорциональны T^3 [242,243]. Полученное значение коэффициента Зоммерфельда, приведенного на один атом, $\gamma/\text{ат.} = 5.3(2) \text{ мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ близко к значению для $\alpha\text{-Fe}$ ($4.98 \text{ мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ [243]) и для других родственных железосодержащих интерметаллидов с металлической проводимостью (например, $\gamma/\text{ат.} = 4.42(1) \text{ мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ в $\text{Fe}_{2.7}\text{As}_{0.96}\text{Te}_2$ [30]).

Описанное выше магнитное поведение Fe_6Ge_5 очень близко к магнитному поведению родственной фазы – моноклинной модификации FeGe , магнитное упорядочение в которой также происходит двухступенчато с практически идентичными температурами фазовых переходов (120 K и 340 K) [12–15]. Высокотемпературный переход затрагивает две из трех позиций железа и приводит к упорядочению их магнитных моментов вдоль плоскости ac , тогда как низкотемпературный переход упорядочивает магнитные моменты атомов железа в третьей позиции, а также b -компоненты магнитных моментов остальных атомов железа, так что образуется модулированная магнитная структура [12–15]. Для того, чтобы понять причины такого сходного магнитного поведения этих соединений, Fe_6Ge_5 исследовали методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии.

4.9. ^{57}Fe мессбауэровская спектроскопия Fe_6Ge_5

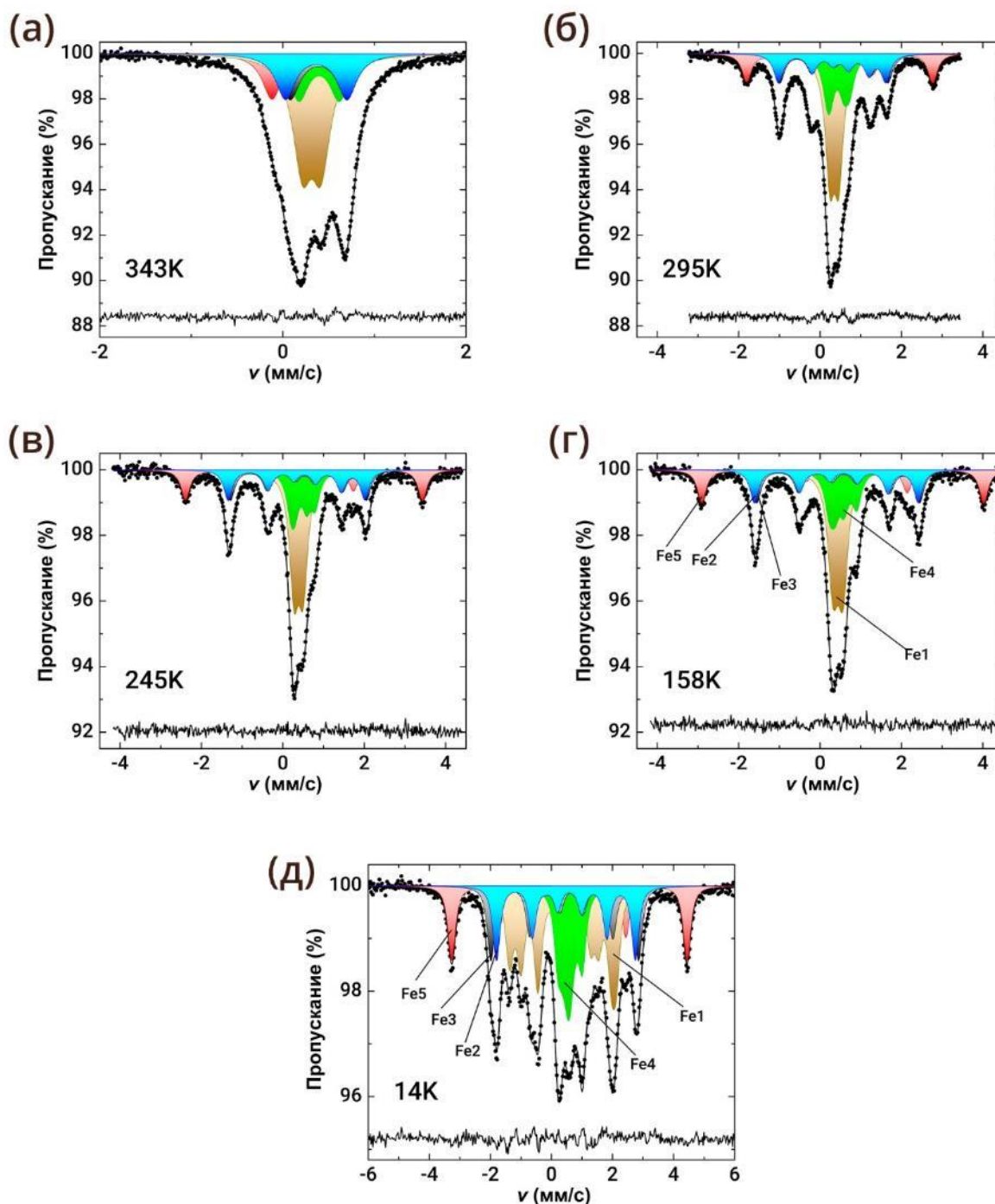


Рисунок 60. ^{57}Fe Мессбауэровские спектры Fe_6Ge_5 в парамагнитной области выше T_{N1} (а) в высокотемпературной магнитной фазе при $T_{N2} < T < T_{N1}$ (б-г) и в низкотемпературной магнитной фазе при $T < T_{N2}$ (д).

^{57}Fe мессбауэровские спектры Fe_6Ge_5 регистрировали в области температур 14–343 К. Полученные спектры представлены на рисунке 60. ^{57}Fe мессбауэровский спектр при 343 К имеет асимметричную и уширенную форму и может быть описан суперпозицией 5 дублетов с соотношением интегральных интенсивностей 2:1:1:1:1

(рисунок 60а), соответствующим количеству и кратности независимых позиций железа. Ниже 330 К (T_{N1}) мессбауэровские спектры (рисунок 60б-д) демонстрируют зеемановское расщепление, характерное для магнитоупорядоченных состояний, при этом между 110 К (T_{N2}) и 330 К (T_{N1}) величина данного расщепления для некоторых атомов железа достаточно мала и вид центральной части спектра напоминает квадрупольный дублет. Также стоит отметить, что вид спектров в области ниже 110 К заметно отличается от области 110–330 К. Такой вид мессбауэровских спектров хорошо согласуется с измерениями магнитной восприимчивости, которые указывают на парамагнитное поведение выше 330 К, а также на существование низкотемпературной и высокотемпературной магнитных фаз, существующих при $T < 110$ К и $T = 110$ –330 К соответственно.

Все парциальные спектры FeI характеризуются высокими значениями констант квадрупольного взаимодействия (таблица 19). Поэтому все спектры, измеренные ниже точки магнитного упорядочения, были аппроксимированы в рамках полного гамильтониана комбинированных сверхтонких взаимодействий [244]:

$$\hat{H}_{\mu Q} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] - g\mu_N H_{hf} \left[(\hat{I}_x \cos \varphi + \hat{I}_y \sin \varphi) \sin \theta + \hat{I}_z \cos \theta \right],$$

где $\hat{I}$ и $\hat{I}_{x,y,z}$ – операторы ядерного спина и его проекций на главные оси; θ, φ – полярные углы сверхтонкого магнитного поля H_{hf} в координатах ГЭП; $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$ – параметр асимметрии ГЭП ($|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$) g – ядерный g -фактор; μ_N – ядерный магнетон Бора. В результате аппроксимации спектров получили значения полярных углов ($\theta_{FeI}, \varphi_{FeI}$), которые представлены на рисунках 61а и 61б. Отсутствие в диапазоне температур 110 К $< T < 300$ К существенных изменений на зависимостях углов $\theta_{FeI}(T)$ и $\varphi_{FeI}(T)$ (показана зависимость только φ_{FeI}), а также монотонное изменение среднего значения изомерного сдвига $\langle \delta \rangle$ и сверхтонких магнитных полей $B_{hf, FeI}$ (рисунки 61в и 61г) свидетельствуют об устойчивости и самосогласованности выбранной модели описания спектров.

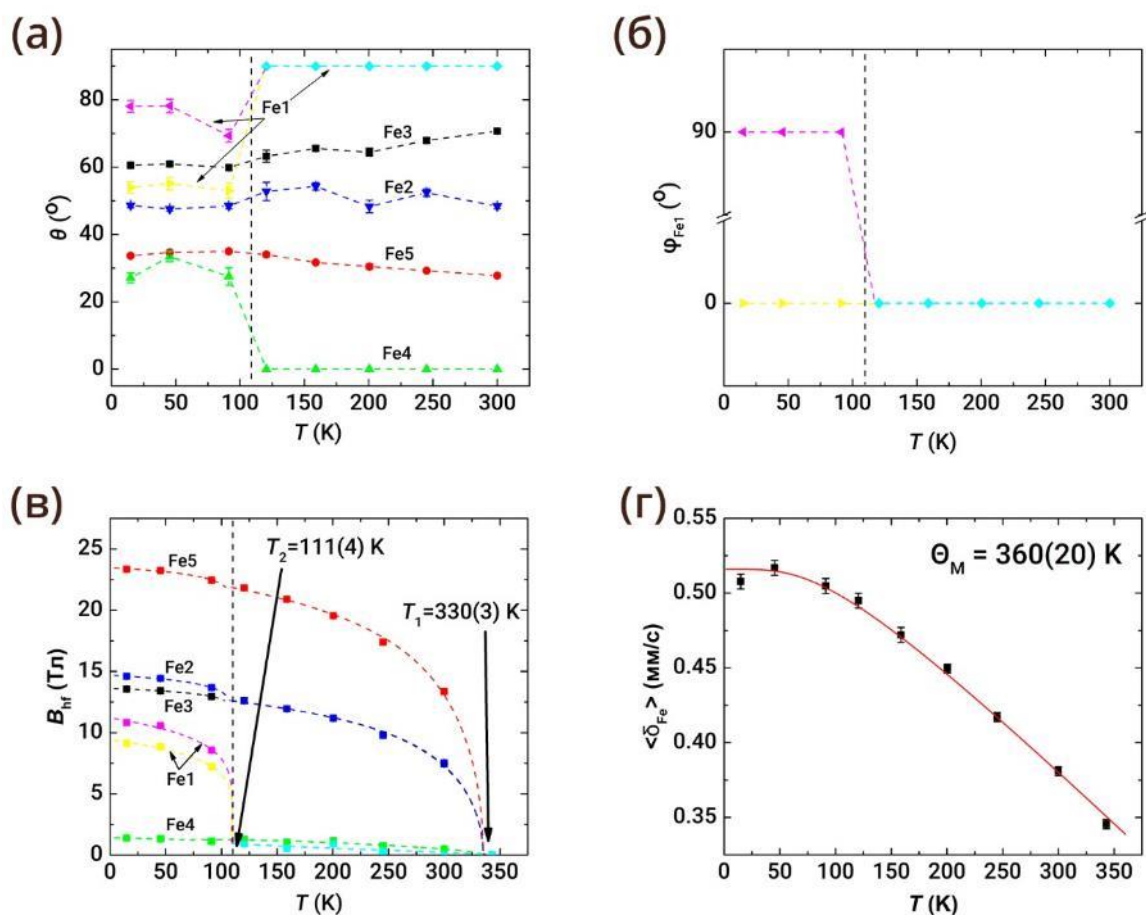


Рисунок 61. Температурные зависимости полярного угла θ сверхтонкого поля атомов Fe (а), полярного угла φ атомов Fe1 (б), сверхтонких полей атомов Fe (в) и среднего изомерного сдвига (б) в Fe_6Ge_5 .

Таблица 19. Параметры сверхтонких взаимодействий для атомов Fe в Fe_6Ge_5 .

Температура (K)	Позиция	δ (мм/с)	eQV_{zz} (мм/с)	B_{hf} (T)	Γ (мм/с)	A (%)
14	Fe1 α	0.46(1)*	0.386*	10.82(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe1 β	0.46(1)*	0.386*	9.12(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe2	0.54(1)	-1.181*	14.60(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe3	0.54(1)	1.306*	13.56(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe4	0.59(1)	0.764*	1.39(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe5	0.47(1)	1.418*	23.36(2)	0.28(1)*	16.67**
120	Fe1	0.46(1)	0.386*	0.92(4)	0.28(1)*	33.33**
	Fe2	0.54(1)	-1.181*	12.6(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe3	0.51(1)	1.306*	12.6(2)	0.28(1)*	16.67**
	Fe4	0.55(1)	0.764*	1.28(7)	0.28(1)*	16.67**

	Fe5	0.44(1)	1.418*	21.83(4)	0.28(1)*	16.67**
	Fe1	0.315(2)	0.386(7)	-	0.256(3)*	33.33**
	Fe2	0.391(5)	-1.181(4)	-	0.256(3)*	16.67**
343	Fe3	0.365(4)	1.306(3)	-	0.256(3)*	16.67**
	Fe4	0.397(5)	0.764(15)	-	0.256(3)*	16.67**
	Fe5	0.291(2)	1.418(4)	-	0.256(3)*	16.67**

* ширина спектральных линий Γ была задана одинаковой для всех атомов железа.

** данные значения были зафиксированы в соответствии с заселенностью отдельных позиций атомов железа.

В то время как атомы Fe1 можно однозначно соотнести с парциальным спектром с наибольшей интенсивностью из-за вдвое большей по сравнению с остальными атомами Fe кратности позиции Fe1, отнесение атомов Fe2–Fe5, имеющих одинаковую кратность, требует учета значений сверхтонких параметров (δ , B_{hf} , eQV_{zz} , θ , ϕ). В работах [12–15], посвященных исследованиям моноклинного FeGe с помощью ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии и дифракции нейтронов, было показано, что изомерный сдвиг атомов железа возрастает линейно с увеличением среднего расстояния до соседних атомов железа в высокотемпературных модификациях FeGe (гексагональной и моноклинной). Другие родственные германиды железа показывают различные виды зависимостей между изомерным сдвигом и средними расстояниями Fe-Ge, что можно видеть на рисунке 62. Изомерный сдвиг атомов железа в FeGe₂ [8] находится на той же линии, что и для гексагонального и моноклинного FeGe, в то время как атомы железа в кубическом FeGe [5] имеют значительно более высокое значение изомерного сдвига, чем предполагаемое линейной зависимостью.

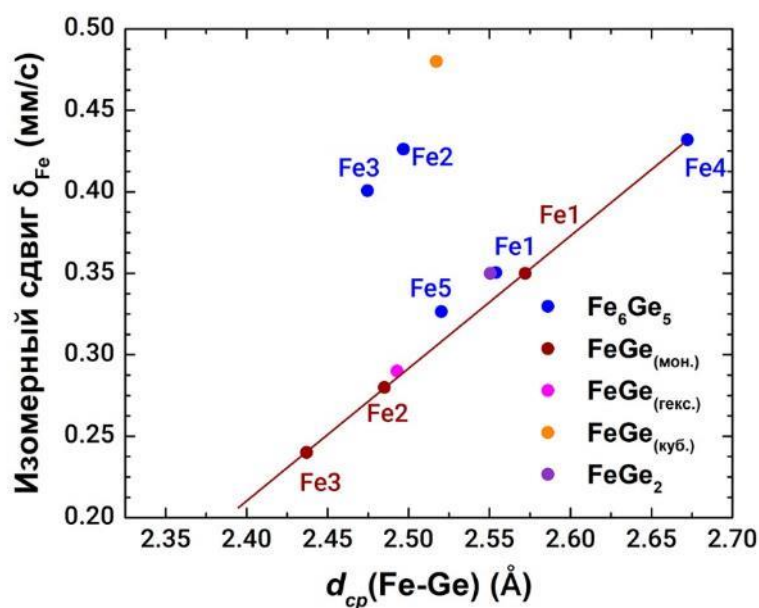


Рисунок 62. Изомерный сдвиг отдельных позиций железа в Fe_6Ge_5 и родственных бинарных германидах железа в зависимости от среднего расстояния этих атомов до соседних атомов Ge. Изомерные сдвиги приведены для комнатной температуры. Данные для других германидов железа взяты из работ [5,8,12–15].

Несмотря на структурное сходство с моноклинным FeGe , корреляция между изомерным сдвигом и межатомными расстояниями в Fe_6Ge_5 не следует той же монотонной зависимости. Аппроксимация данных в предположении линейной зависимости не позволяет корректно описать наблюдаемые спектры. Тем не менее, атомы железа можно разделить на две группы с разными монотонными зависимостями: атомы Fe, которые подчиняются линейной зависимости для моноклинного FeGe , и атомы Fe, которые отклоняются от нее. Первая группа состоит из атомов Fe1, Fe4 и Fe5, а вторая – из атомов Fe2 и Fe3 (рисунок 62). Атомы Fe2 и Fe3 поместили в отдельную группу, так как эти атомы имеют схожее окружение, которое отличается только тем, что позиции одного атома Fe и одного атома Ge меняются местами (рисунок 63), и, следовательно, должны иметь близкие значения изомерного сдвига. Атомы Fe4 также проявляют близкое значение изомерного сдвига при комнатной температуре, однако атомы Fe2–Fe4 можно различить по значениям сверхтонкого поля, которое также должно быть близким для атомов Fe2 и Fe3.

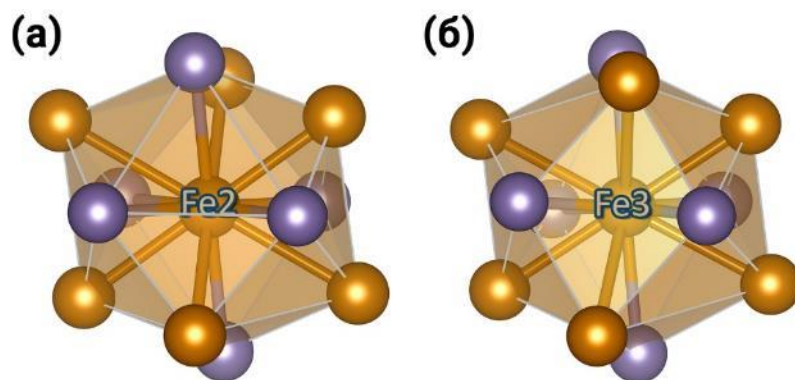


Рисунок 63. Координационные полиэдры для атомов Fe2 (а) и Fe3 (б) в Fe_6Ge_5 .

В диэлектриках с выраженным ионным характером химической связи изменение изомерного сдвига δ_{Fe} в пределах определенной степени окисления в основном происходит из-за частичного переноса заряда с аниона X на вакантные 4s-орбитали Fe или частично заполненные 3d-орбитали. Перенос заряда увеличивается с уменьшением расстояния Fe-X, что, в целом, приводит к уменьшению δ_{Fe} [245], поскольку количество электронов на 4s-орбиталях напрямую влияет на контактную плотность. Аналогичный механизм был предложен для интерметаллидов [13–15], и в случае некоторых соединений Fe-Ge такой подход дает корректно описывает наблюдаемые изомерные сдвиги, что можно увидеть на рисунке 62. Вместе с тем, для интерметаллидов, таких как Fe_6Ge_5 с выражено делокализованным характером химической связи и пониженной локальной симметрией окружения атомов следует ожидать более сложной, возможно, немонотонной зависимости изомерного сдвига от геометрии локального окружения атомов железа. Из-за большего содержания железа в Fe_6Ge_5 по сравнению с другими бинарными германидами, приведенными на рисунке 62, координационное окружение отдельных позиций железа содержит большее число атомов железа, что также может осложнять зависимость между изомерным сдвигом и расстоянием до соседних атомов германия.

Как было упомянуто, между 110 K ($T_{\text{N}2}$) и 330 K ($T_{\text{N}1}$), мессбауэровские спектры (рисунок 60б-г) демонстрируют зеемановское расщепление, при этом значения магнитного сверхтонкого поля значительно отличаются для различных позиций (таблица 19, рисунок 61в). На основании значений H_{hf} атомы железа можно разделить на 3 разные группы: I - атомы Fe, которые обладают наивысшими сверхтонкими полями около 22 Тл, II - атомы Fe с промежуточными сверхтонкими полями ~ 12 Тл, и III - атомы Fe с низкими сверхтонкими полями ~ 1 Тл. Первая группа соответствует

атомам Fe5, вторая состоит из атомов Fe2 и Fe3, а третья – из атомов Fe1 и Fe4. Малые значения сверхтонкого поля последней группы могут быть связаны не с контактным взаимодействием Ферми, исходящим от локальных $3d$ -орбиталей [246,247] и обусловленным наличием ненулевого магнитного момента, а с перераспределением спиновой плотности за счет сверхобмена Fe-Ge-Fe или магнитных дипольных взаимодействий с соседними атомами железа [248].

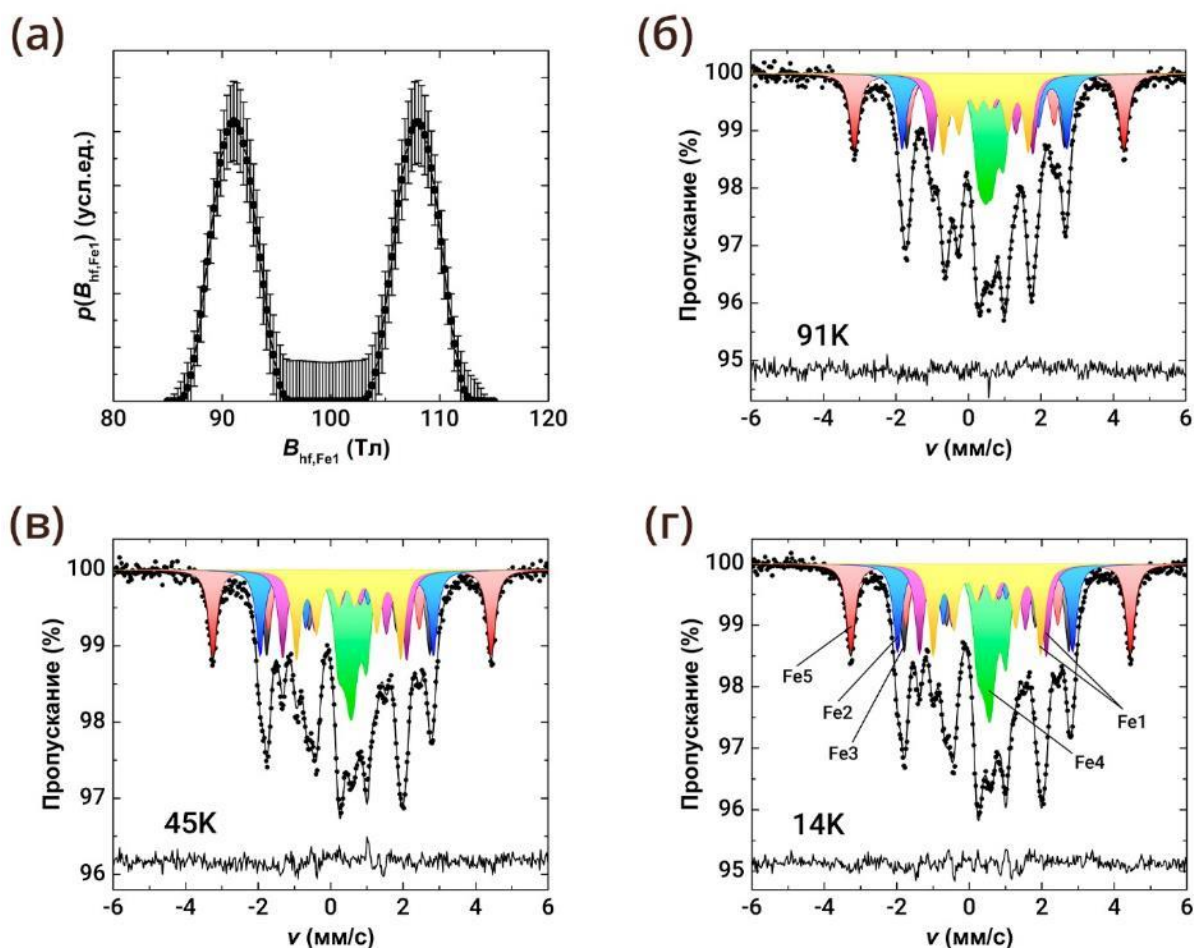


Рисунок 64. Распределение сверхтонких полей на атомах Fe1 в Fe_6Ge_5 при 14 K; ^{57}Fe мессбауэровские спектры Fe_6Ge_5 в низкотемпературной магнитной фазе при $T < T_{N2}$ (б-г), описанные в рамках модели с двумя парциальными спектрами для позиции Fe1 (см. текст).

Ниже 110 K форма мессбауэровских спектров претерпевает значительные изменения и не может быть описана как суперпозиция пяти независимых компонент, что вызвано изменением вида парциального спектра атомов Fe1 (рисунок 60д). Ниже T_{N2} спектр атомов Fe1 не может быть представлен единой компонентой. Анализ парциального спектра Fe1 в рамках распределения сверхтонких магнитных полей при линейной корреляции величины сверхтонкого поля B_{hf} и полярных углов θ_{Fe1} и ϕ_{Fe1} , показал бимодальный профиль (рисунок 64а), что свидетельствует о сильной

магнитной неоднородности атомов Fe1. Появление в спектрах атомов, которые относятся к одной кристаллографической позиции, нескольких неэквивалентных магнитных состояний может указывать на сильную анизотропию сверхтонких полей и может свидетельствовать о неколлинеарной и модулированной магнитной структуре [248]. Косвенным подтверждением появления пространственно-модулированной магнитной структуры атомов Fe1 является найденное значение угла $\sim 84^\circ$ между направлениями сверхтонких магнитных полей $B_{\text{hf}}(\text{Fe1}_\alpha)$ и $B_{\text{hf}}(\text{Fe1}_\beta)$, которое очень близко к значению 90° для модулированных магнитных структур [248].

Основываясь на представленных выше данных, парциальный спектр Fe1 при всех температурах ниже 110 K был описан в виде суперпозиции двух неуширенных зеемановских секстетов Fe1 α и Fe1 β с равными относительными интенсивностями. Обработанные в рамках такой модели спектры представлены на рисунках 64б-г. Полученные в результате такого анализа параметры спектров для всего магнитного диапазона температур представлены на рисунке 61. Из визуального анализа полученных зависимостей параметров B_{hf} , θ и ϕ хорошо заметны существенные аномалии. Так, на зависимостях величин сверхтонких полей $B_{\text{hf,Fei}}(T)$ наиболее заметны изломы для позиций Fe1 и Fe2, а на температурной зависимости полярных углов θ_{Fei} и ϕ_{Fei} аномалии уже заметны для атомов Fe1 и Fe4. Такой результат свидетельствует о том, что резкое изменение магнитного поведения атомов Fe1 отражается и на остальных атомах в различной степени, однако, направления магнитных моментов атомов Fe2, Fe3 и Fe5 малочувствительны к состоянию атомов железа в позициях Fe1.

На основании представленных результатов ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии и температурной зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости Fe_6Ge_5 можно предположить следующую схему магнитного упорядочения в данном соединении. Высокотемпературный магнитный переход преимущественно затрагивает позиции Fe1, Fe2 и Fe5, при этом магнитные моменты на данных атомах упорядочиваются антиферромагнитно вдоль оси b . Низкотемпературный переход вызывает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов Fe1 вдоль плоскости ac , в то время как другие атомы железа в основном сохраняют величину и ориентацию своих магнитных моментов. Магнитная восприимчивость Fe_6Ge_5 при низких температурах заметно не увеличивается, что указывает на отсутствие неупорядоченных магнитных моментов.

Стабильно низкие значения сверхтонкого поля на атомах Fe4 при этом указывают на отсутствие значительного упорядоченного момента на них. Такое несоответствие может быть вызвано либо низким собственным магнитным моментом из-за необычно короткого расстояния Fe4-Fe4 или сильным антиферромагнитным связыванием в димерах Fe4-Fe4, которые при этом не испытывают дальнего магнитного упорядочения. Последнее явление часто встречается в комплексах и оксидах переходных металлов [249,250], а также было предложено для схожего димера Fe-Fe в интерметаллиде FeGa₃ [251].

Описанная выше температурная зависимость сверхтонких полей Fe₆Ge₅ сходна с таковой для моноклинного FeGe, где каждый переход сильно влияет только на часть позиций железа, оставляя другие практически незатронутыми. Причина двухступенчатого упорядочения в моноклинном FeGe лежит в скрытой геометрической фрустрации в кристаллической структуре, которая проявляется при первом антиферромагнитном переходе, который создает слоистую (+ -) антиферромагнитную структуру [12–15] (рисунок 65). Ближайшие соседние атомы Fe1 и Fe2 упорядочивают ферромагнитно, создавая слои, параллельные плоскости (1 0 1/2), причем сами слои связываются антиферромагнитно. Это упорядочение вызывает фрустрацию магнитного момента на атоме Fe3, поскольку для этого момента нет предпочтительной ориентации. Магнитный момент на данном атоме упорядочивается только при 120 К, создавая сложное модулированное упорядочение [13–15].

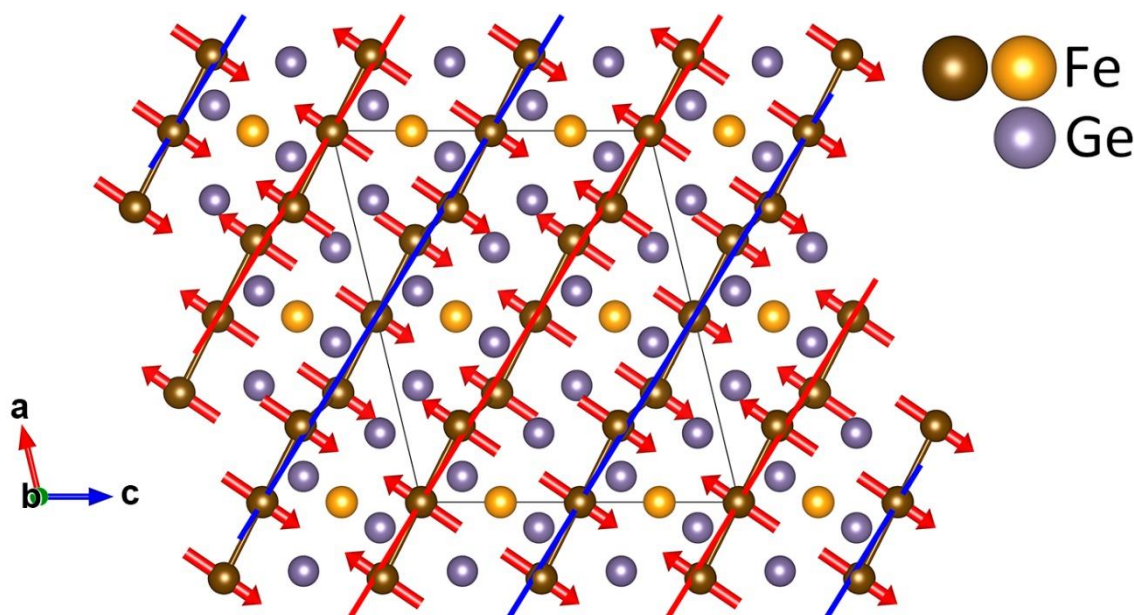


Рисунок 65. Слоистая (+ -) антиферромагнитная структура в моноклинном FeGe, реализующаяся между 120 К и 340 К.

Схожая схема упорядочения может быть предложена в случае Fe_6Ge_5 . В этой схеме Fe2, Fe3 и Fe5 формируют ферромагнитно связанные слои (рисунок 66), которые антиферромагнитно упорядочиваются слоистым (+ –) образом по отношению друг к другу при T_{N1} . Это создает магнитную фрустрацию на атомах Fe1 и Fe4 между слоями, которые связаны центром инверсии и почти зеркально отражают друг друга. Эта фрустрация разрешается только при низких температурах, создавая возможную модулированную структуру из-за магнитного упорядочения атомов Fe1.

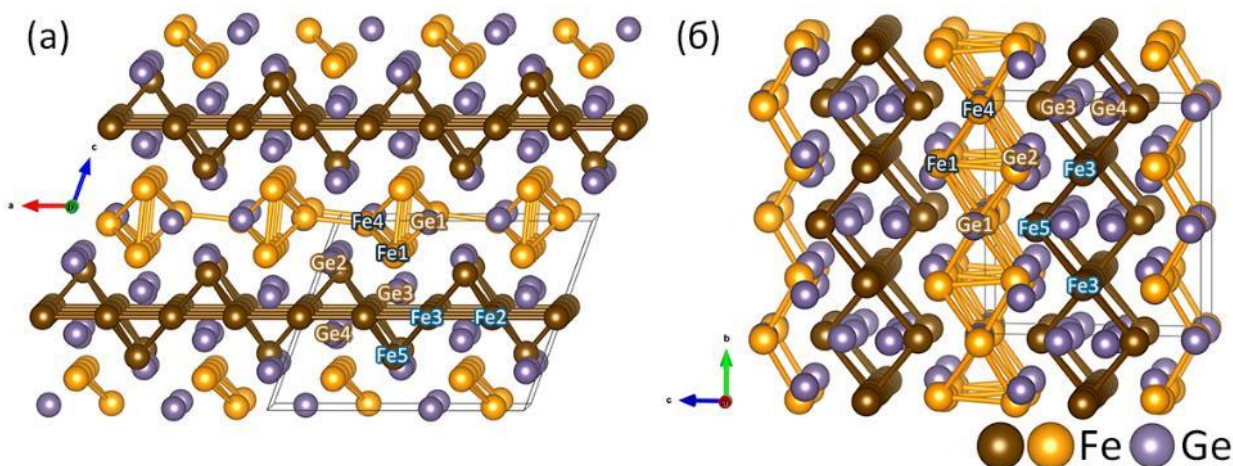


Рисунок 66. Возможный вариант разделения атомов в две различные группы (выделены разным цветом), при котором антиферромагнитное упорядочение вызовет магнитную фрустрацию атомов Fe1.

4.10. Магнитные свойства Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{5+y}$

Измерения намагниченности образцов $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($x = 0.5, 0.7, 1$) показали, что содержащиеся в них фазы Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_5$ ($x = 0.6–0.9$) и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{5+y}$ ($x = 0.3–0.6, y = 0–0.2$) упорядочиваются ферромагнитно выше комнатной температуры, и при увеличении содержания Ga наблюдается монотонный рост температуры упорядочения с 470 К до 760 К. На рисунке 67 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости данных образцов, измеренные в интервале 300–900 К во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 2$ Тл. Хотя образец состава $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_5$ не является однофазным, содержание примесной фазы относительно невелико (~12%), и высокое значение магнитного момента в пересчете на атом железа (~1.25 μ_B при 300 К) говорит о том, что основная фаза $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{5+y}$ упорядочивается ферромагнитно.

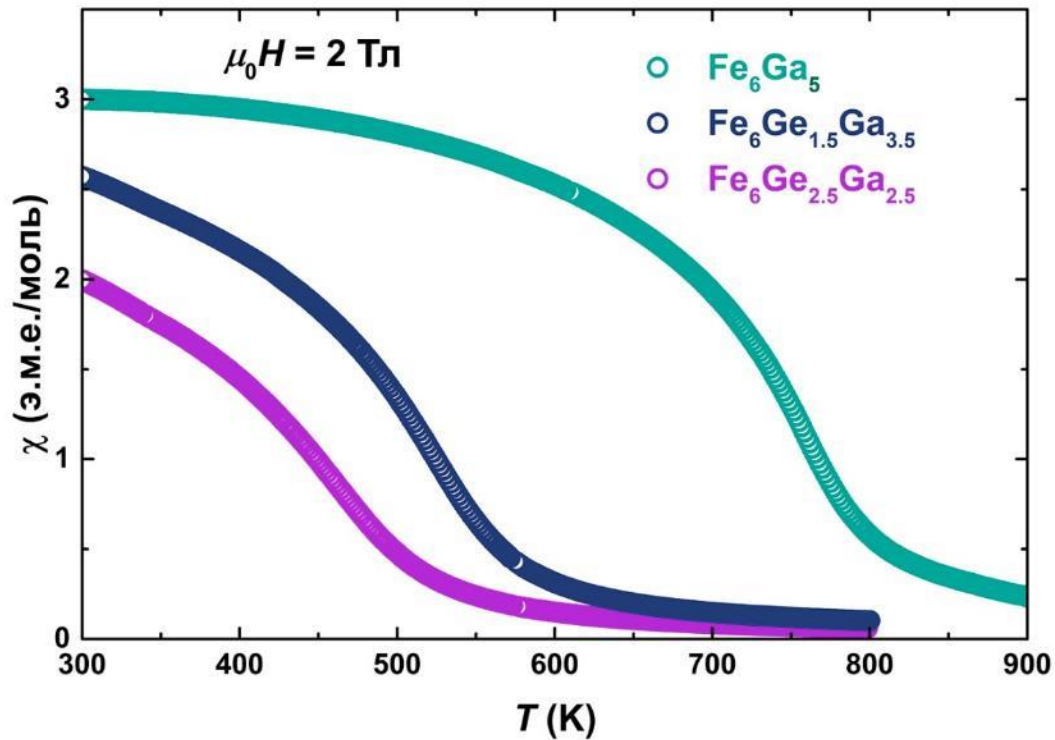


Рисунок 67. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов состава Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ и $\text{Fe}_6\text{Ga}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}$.

Для данных образцов вблизи их температур упорядочения также измерили полевою зависимость намагниченности M в полях до $\mu_0 H = 5$ Тл, из чего рассчитали температурную зависимость изменения магнитной энтропии:

$$\Delta S_M = \int_0^{B_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \approx \frac{\Delta M}{\Delta T} \mu_0 \Delta H$$

На рисунке 68 представлены зависимости изменения магнитной энтропии для образцов состава Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ и $\text{Fe}_6\text{Ga}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}$. Максимальное изменение магнитной энтропии наблюдается вблизи температур Кюри соответствующих фаз, находится в диапазоне $1.5\text{--}2.5 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и монотонно растет с увеличением содержания галлия (рисунок 68) из-за большего общего магнитного момента. Вместе с тем ширина максимумов δT наоборот несколько уменьшается, вследствие чего отличие относительной охлаждающей способности $RCP = -\Delta S_M \times \delta T$, характеризующей энергию, отведенную от системы в одном цикле охлаждения, менее выражено. Стоит отметить, что полученные значения охлаждающей способности ($180\text{--}250 \text{ Дж/кг}$) хотя и не являются рекордными, сопоставимы с высокоэффективными магнетокалорическими материалами, демонстрирующими значения RCP порядка 500 Дж/кг [29].

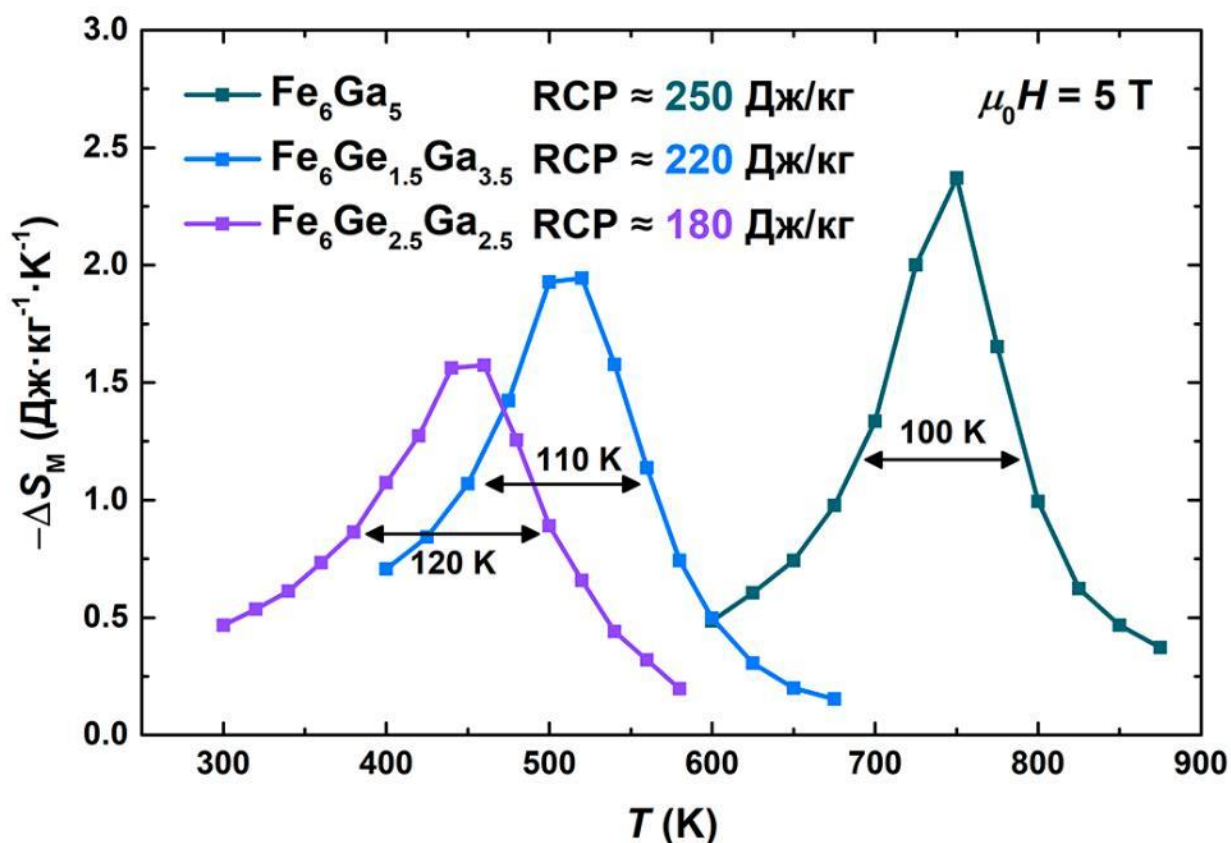


Рисунок 68. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии образцов состава Fe_6Ga_5 , $Fe_6Ga_{3.5}Ge_{1.5}$ и $Fe_6Ga_{2.5}Ge_{2.5}$.

Хотя Fe_6Ge_5 и полученные производные фазы, содержащие Ga, имеют заметные структурные различия, монотонное возрастание температур упорядочения при увеличении содержания галлия указывает на то, что различие в магнитном поведении данных фаз обусловлено в большей степени различием в характере сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe и Fe-Ga-Fe. В литературе также есть примеры сходного изменения типа магнитного упорядочения с антиферромагнитного на ферромагнитное при замещении Ge на трехвалентный p -элемент, что наблюдается, например, в фазах $Fe_{23}Ge_{14-x}Al_{7+x}$ [173] и $RMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ ($R = Sc, Y, Lu$) [252,253]. Это указывает на то, что изменение силы сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe и Fe-Ga-Fe может быть обусловлено разной валентностью Ga и Ge.

В работах [95,254] ферромагнитные обменные взаимодействия между соседними атомами железа объясняли нестабильностью немагнитной структуры вследствие большого числа разрыхляющих состояний на уровне Ферми. Снятие вырождения для состояний с разным направлением спина приводит к оптимизации

разрыхляющих и связывающих взаимодействий вследствие разного размера и энергии спин-орбиталей [95,254].

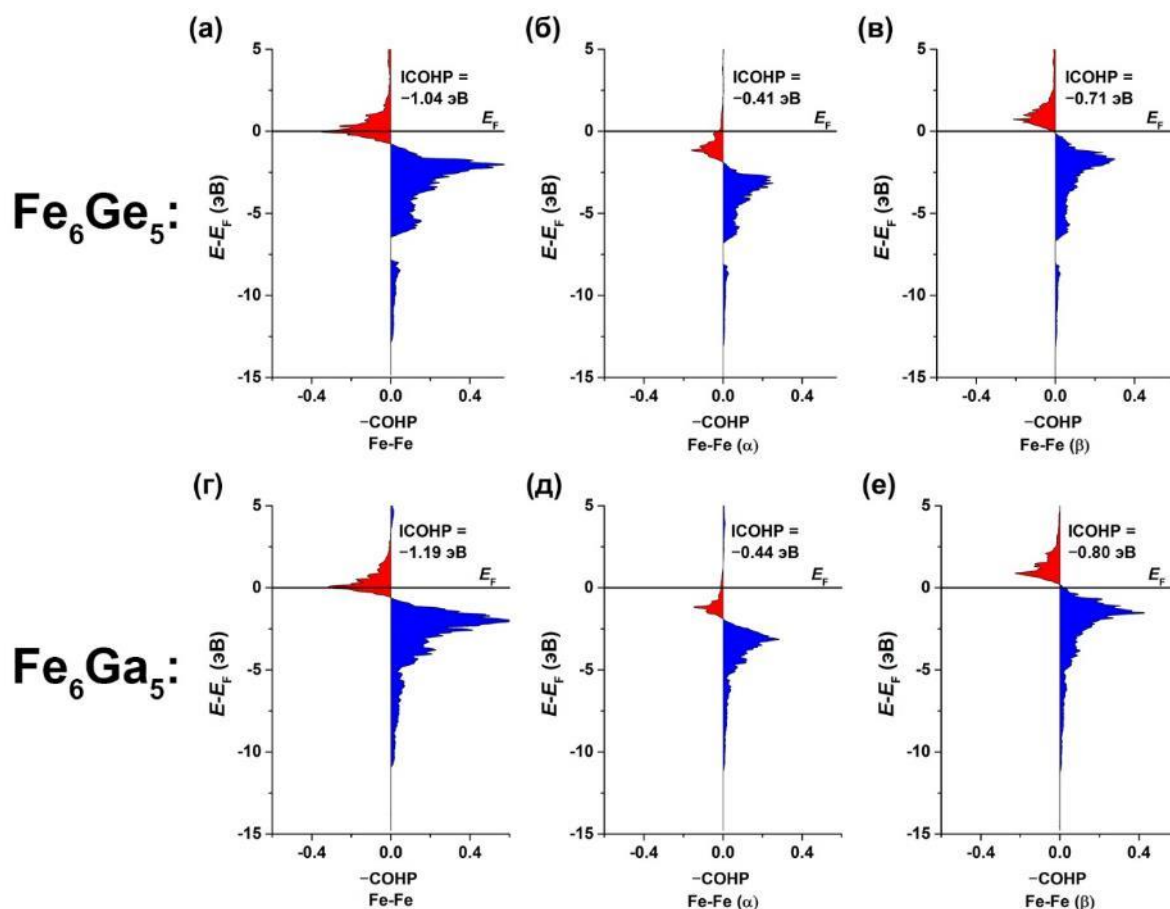


Рисунок 69. Усредненные диаграммы *COHP* для взаимодействий *Fe-Fe* в Fe_6Ge_5 (а-в) и Fe_6Ga_5 (г-е) для немагнитных состояний (а,г) и для ферромагнитных структур (б,в,д,е): (б,д) – направление спина α , (в,е) – направление спина β .

В случае Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 диаграммы *COHP* для спин-неполяризованного расчета также демонстрируют максимум разрыхляющих взаимодействий на уровне Ферми (рисунки 69а и 69б). Спин-поляризованные расчеты показывают, что ферромагнитное упорядочение в данных соединениях также приводит к оптимизации взаимодействий между атомами железа (рисунки 69в-е). Состояния, соответствующие направлению спина α , имеют меньшую энергию, за счет чего происходит полное заполнение разрыхляющих состояний, однако из-за меньшего размера орбиталей соответствующих этому направлению спинов [95,254] их перекрывание мало и разрыхление также выражено несколько слабее. Состояния, соответствующие направлению спина β , наоборот имеют большую энергию, в результате чего заполняются только связывающие состояния.

Такой сдвиг состояний по энергии также сказывается и на взаимодействиях с атомами p -элемента. Наиболее заметно это проявляется в случае связей Ge1-Fe4 и Ga1-Fe4 (рисунок 70). Для спин-неполяризованного случая в паре Ge1-Fe4 происходит практически полное заполнение связывающих состояний (рисунок 69а), тогда как для пары Ga1-Fe4 большое число связывающих состояний остается незаполненным (рисунок 70г). Ферромагнитное упорядочение вызывает в первом случае заполнение разрыхляющих состояний для спина α и разрыхляющих состояний для спина β (рисунки 70б-в). В случае Ga1-Fe4 такое упорядочение уже не вызывает заполнение вышележащих разрыхляющих состояний (рисунки 70д-е).

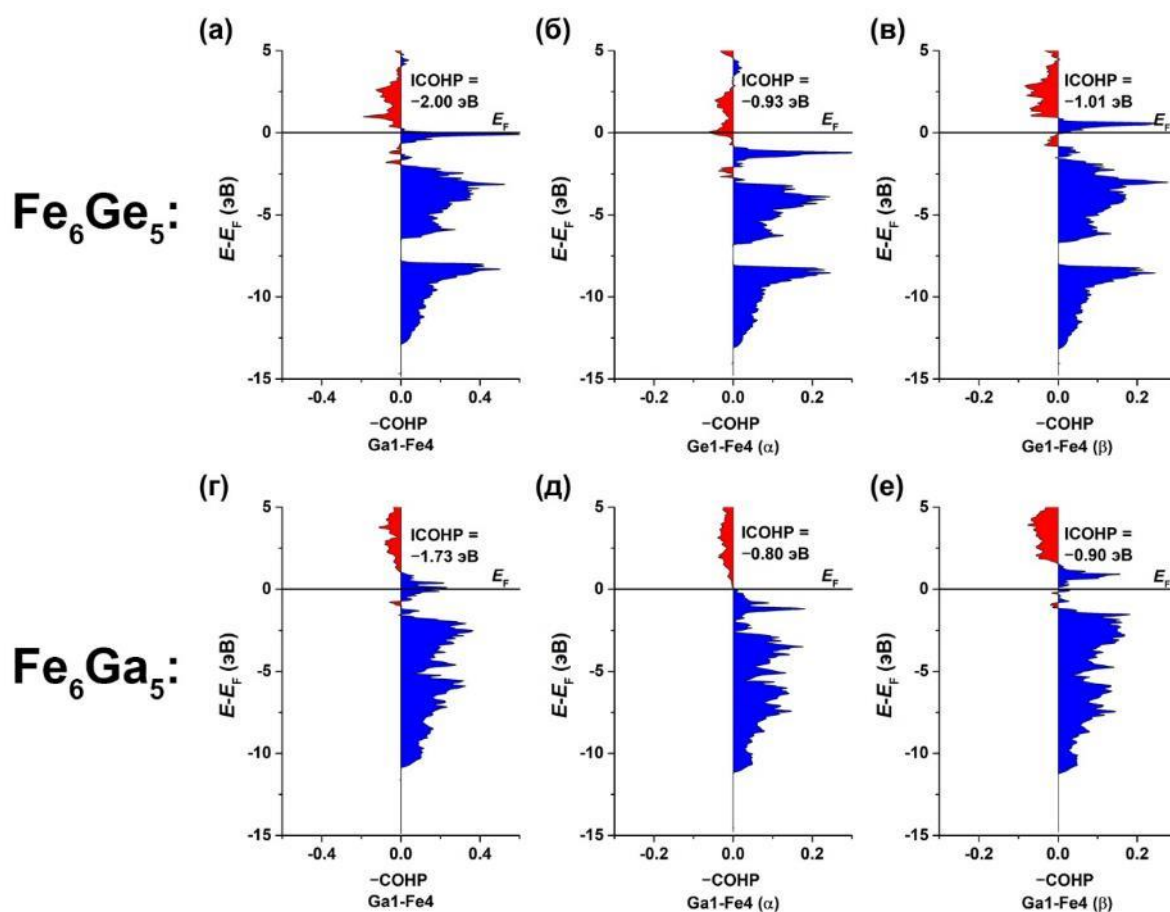


Рисунок 70. Усредненные диаграммы COHP для взаимодействий Ge1-Fe4 в Fe_6Ge_5 (а-в) и Ga1-Fe4 в Fe_6Ga_5 (г-е) для немагнитных состояний (а,г) и для ферромагнитных структур (б,в,д,е): (б,д) – направление спина α , (в,е) – направление спина β .

Исходя из этого, можно предположить, что выраженные антиферромагнитные взаимодействия Fe-Ge-Fe в Fe_6Ge_5 обусловлены дестабилизацией взаимодействий Ge-Fe при ферромагнитном упорядочении, тогда как такое упорядочение в Fe_6Ga_5 влияет на взаимодействия Ga-Fe в меньшей степени из-за меньшего числа валентных электронов атомов Ga. Антиферромагнитные взаимодействия в других германидах

железо могут быть вызваны схожими причинами. Так, диаграмма СОНР взаимодействий Ge-Fe между слоями кагомэ в гексагональной модификации имеет схожий вид с практически полностью заполненными связывающими состояниями и наличием выраженных разрыхляющих состояний выше уровня Ферми (рисунок 71).

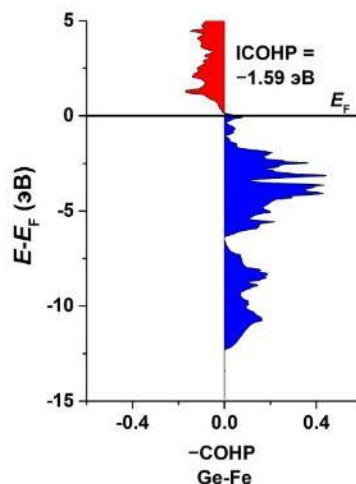


Рисунок 71. Усредненная диаграмма СОНР для взаимодействий между атомами Fe в сетках кагомэ и атомами Ge между ними в гексагональной модификации FeGe.

4.11. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$

$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (рисунок 72) кристаллизуется в пространственной группе $P6/mmm$ в собственном структурном типе ($Z = 1$, $a = 11.948 \text{ \AA}$, $c = 7.575 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ K}$). Его элементарная ячейка содержит одну формульную единицу и 11 симметрически неэквивалентных позиций (5 для атомов Fe, 5 для атомов Ge и 1 для атомов As). $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ принадлежит к редкому классу структур двумерного срастания [193]. В его кристаллической структуре происходит чередование в плоскости ab бесконечных колонок двух структурных типов: MgFe_6Ge_6 [186] (рисунок 73а) и Co_2Al_5 [64] (рисунок 73б).

Структурный тип MgFe_6Ge_6 представлен в кристаллической структуре в виде отдельных колонок из сочлененных тригональных призм в форме гексаграмм (рисунок 74а). Между колонками типа MgFe_6Ge_6 в тригональных пустотах расположены колонки типа Co_2Al_5 , которые содержат примерно половину элементарной ячейки гипотетического соединения Fe_2Ge_5 (рисунок 74б).

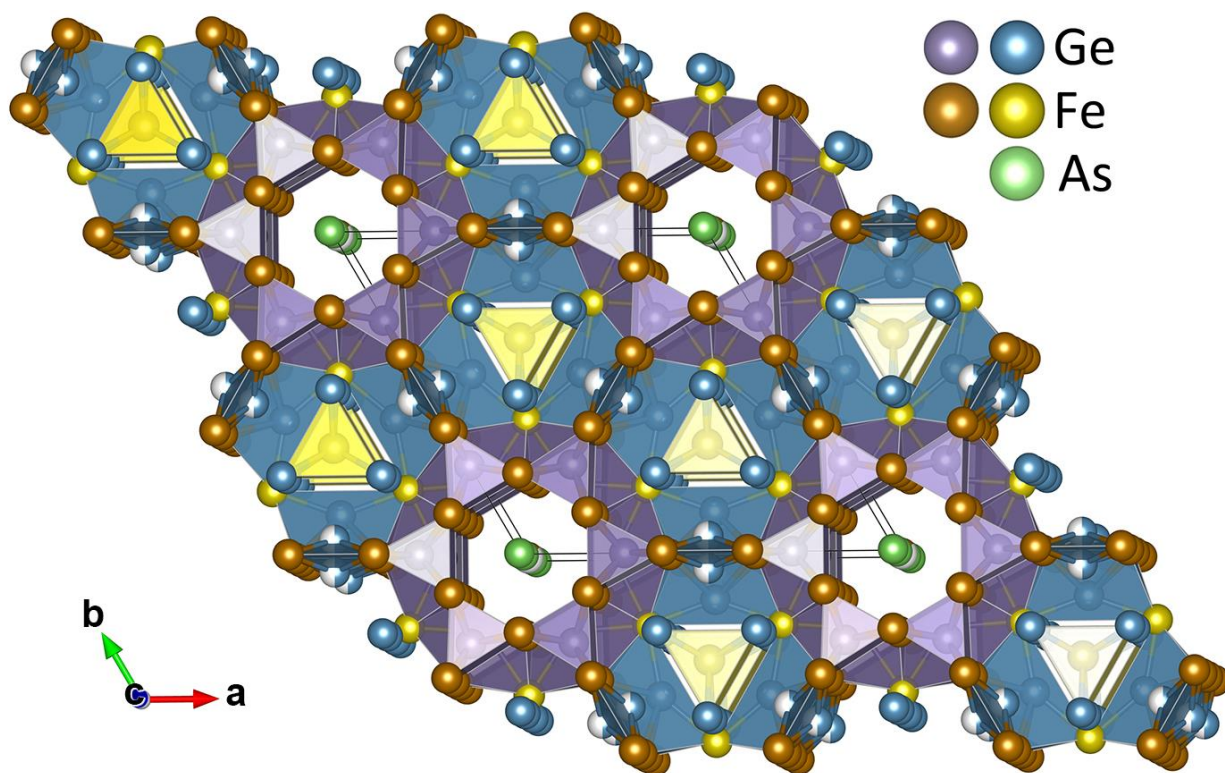


Рисунок 72. Полиэдрическое представление кристаллической структуры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$. Атомы из различных блоков и их координационные полиэдры окрашены в разные цвета, чтобы подчеркнуть структуру срастания.

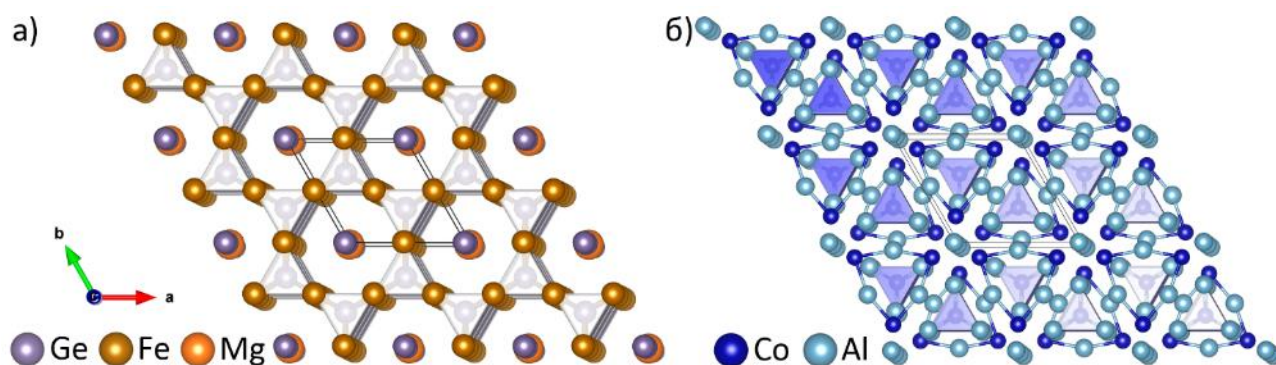


Рисунок 73. Кристаллические структуры MgFe_6Ge_6 (а) и Co_2Al_5 (б).

Размеры исходных структурных блоков заметно различаются. Так, периоды повторяемости относительно направления c в соединениях MgFe_6Ge_6 и Co_2Al_5 отличаются на $0.4 \text{ \AA}$ ($8.045 \text{ \AA}$ и $7.605 \text{ \AA}$ соответственно). Для того, чтобы обеспечить соразмерность конечной структуры, блоки типа MgFe_6Ge_6 в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ значительно искажены по сравнению с присутствующими в MgFe_6Ge_6 (рисунок 75). Колонки не только сжаты вдоль направления c на $0.48 \text{ \AA}$, но также и уширены в плоскости ab . Их диаметр увеличен почти на $0.45 \text{ \AA}$. Кроме того, слои из атомов Fe в блоке MgFe_6Ge_6 значительно искривлены по сравнению с плоскими сетками кагомэ в исходном соединении, что приводит к четырем различным расстояниям Fe-Fe между слоями

(рисунок 75). Слои из атомов Ge также значительно отличаются друг от друга. Расстояния между атомами Ge4 в слое $z = 0$ в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ заметно больше аналогичных расстояний в MgFe_6Ge_6 (3.286 Å против 2.925 Å соответственно), тогда как расстояния Ge1-Ge1 в слое $z = 0.5$ наоборот меньше (2.736 Å против 2.925 Å). Такое изменение расстояний вызвано тем, что размер блока Co_2Al_5 заметно отличается для $z = 0$ и $z = 0.5$, что можно видеть на рисунке 74.

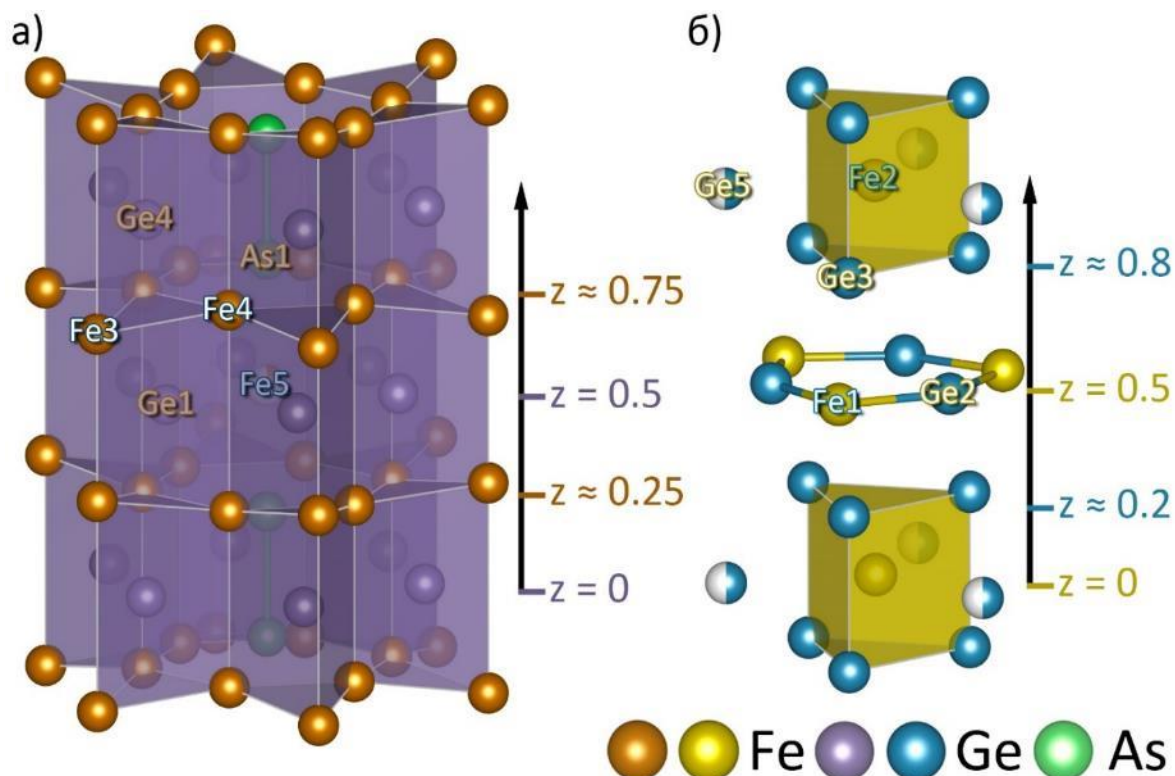


Рисунок 74. Фрагменты колонки типа MgFe_6Ge_6 (а) и колонки типа Co_2Al_5 (б) в кристаллической структуре $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$.

Несмотря на значительное искажение блока типа MgFe_6Ge_6 , расстояния от атомов Ge1 и Ge4 до соседних атомов Fe не выходят за пределы типичных расстояний Fe-Ge, при этом средние расстояния несколько меньше, чем характерные для их координационного окружения, что можно видеть в таблице 20.

В гексагональных тоннелях в блоке типа MgFe_6Ge_6 в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ находятся гантели из атомов p -элемента, чередующиеся с позицией Fe5, заселенность которой мала (≤ 0.136) и соответствует индексу δ в формуле соединения. Результаты дифракционных экспериментов на порошке и монокристалле с использованием рентгеновского и нейтронного излучения указывают на то, что атомы мышьяка должны замещать атомы германия именно в данных гантелях, однако близкая рассеивающая способность атомов этих элементов даже в случае нейтронного

излучения [203] и малый вклад этой позиции в интенсивность дифракционных рефлексов не позволяет однозначно определить соотношение элементов в данной позиции.

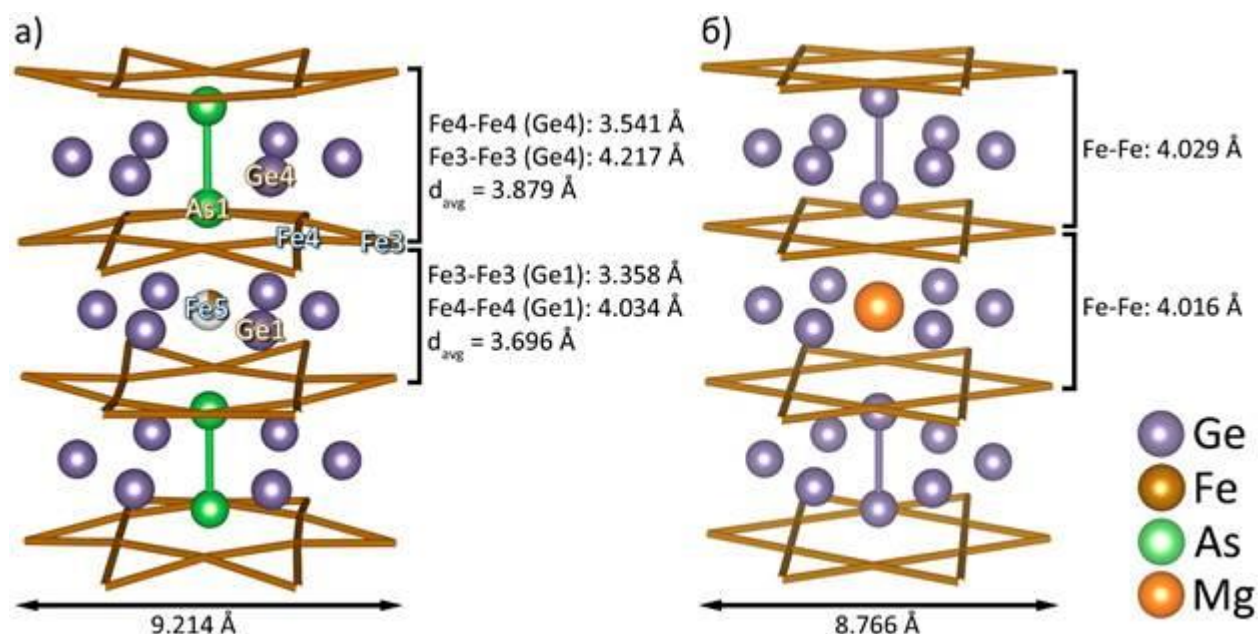


Рисунок 75. Сравнение блока типа $MgFe_6Ge_6$ в кристаллической структуре $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ (a) и аналогичного фрагмента в кристаллической структуре самого $MgFe_6Ge_6$ (б).

Таблица 20. Сравнение средних расстояний Ge(As)-Fe в координационных полиэдрах атомов Ge и As в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ с характерными средними расстояниями Ge-Fe для данного координационного числа.

Атом	КЧ	Среднее расстояние Ge(As)-Fe, Å	Характерные средние расстояния Ge-Fe для данного КЧ, Å
As1	7+ δ	2.601	2.629 ($MgFe_6Ge_6$) [186]
Ge1	8+ δ	2.461	2.493 (η - $Fe_{7-\delta}Ge_4$) [103]
Ge2	6	2.492	2.477 ($FeGe_{(мон.)}$), 2.491 ($FeGe_{(гекс.)}$), 2.496 ($MgFe_6Ge_6$) [13,100,186]
Ge3	5	2.502	2.500 (Fe_2Ge_3) [4]
Ge4	6	2.452	2.477 ($FeGe_{(мон.)}$), 2.491 ($FeGe_{(гекс.)}$), 2.496 ($MgFe_6Ge_6$) [13,100,186]
Ge5	4	2.565	2.556 ($FeGe_2$), 2.412 (Fe_2Ge_3) [4,73]

Данные фазового анализа и локального микроанализа образцов $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ указывают на то, что на одну формульную единицу приходится примерно два атома

мышьяка. Это говорит о том, что гантели E_2 должны состоять практически полностью из атомов As при отсутствии других позиций, в которых происходит замещение. В пользу этого также говорит то, что гантели Ge_2 в соединениях, производных от $FeGe$, не образуются без значительной заселенности позиции типа $Fe5$, что наблюдается в самом $FeGe_{(гекс.)}$ [100] и в $Cr_{0.8}Fe_{5.3}Ge_{5.2}Sb_{0.8}$ [192]. При этом обратная ситуация наблюдается в случае гантелей Sb_2 , изоэлектронных As_2 , которые представлены в Fe_3Ge_2Sb [190] и Co_3Ge_2Sb [255]. Как было отмечено в обзоре литературы, в данных соединениях образование гантелей Sb_2 происходит в отсутствии атома между ними. Кроме того, расстояние E-E ($2.511 \text{ \AA}$) в гантели E_2 практически идентично расстоянию, соответствующему одинарной ковалентной связи As-As ($2.517 \text{ \AA}$) [256]. На основании совокупности данных мы можем заключить, что гантели E_2 практически полностью состоят из атомов мышьяка.

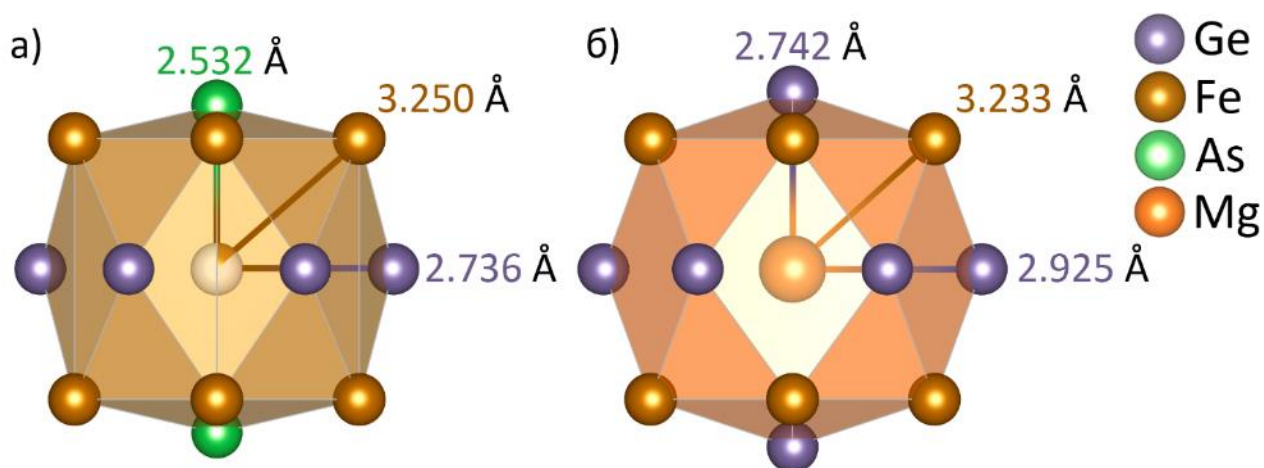


Рисунок 76 Сравнение координационного полиэдра $Fe5$ в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ (а) и координационном полиэдре Mg в $MgFe_6Ge_6$ (б).

Присутствие атома железа в 20-тивершинной полости не было обнаружено ранее ни в одном наполненном производном гексагонального $FeGe$. Результаты нейтронографических и мессбауэровских исследований этих соединений также подтверждают отсутствие атомов железа в данной позиции [22-27,148]. Типичные расстояния Fe-Ge в первой координационной сфере варьируются в диапазоне примерно $2.4-2.55 \text{ \AA}$ ($2.380 \text{ \AA}$ в кубическом $FeGe$ [6], $2.408 \text{ \AA}$ в $NdFe_2Ge_2$ [257], $2.556 \text{ \AA}$ в $FeGe_2$ [73]), тогда как самое короткое расстояние от центра полости до атома германия в соединениях структурного типа $MgFe_6Ge_6$ составляет $2.742 \text{ \AA}$ (расстояние Mg-Ge в $MgFe_6Ge_6$ [186]). Исходя из этого можно предположить, что размер данной полости слишком велик для атома Fe. Тем не менее, хотя размер полости в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$

значительно меньше (рисунок 76), заселенность позиции Fe5 достаточно мала и не превышает 0.14.

Такая малая заселенность связана с замещением в соседних гантелях E_2 атомов германия на атомы мышьяка, которые имеют большее число валентных электронов. Топологический анализ функции локализации электронов для модели с $\delta = 0$ показывает наличие выраженной ковалентной связи между атомами мышьяка (рисунок 77). Интегрирование бассейнов аттракторов, соответствующих данной связи, дает заселенность $2.1 e^-$, что согласуется с длиной связи, указывающей на однократную связь между атомами мышьяка в данном соединении.

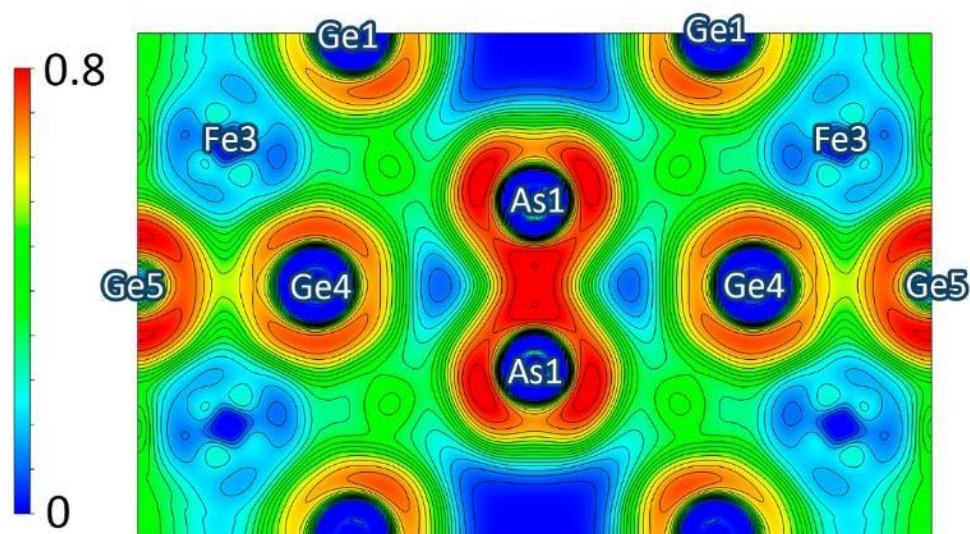


Рисунок 77. Фрагмент сечения $(1 -1 0)$ ELF вблизи атомов As1 в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ для модели с $\delta = 0$ и упорядоченным расположением атомов Ge5 в пространственной группе $P-6m2$.

Присутствие атомов железа в позиции Fe5 приводит к дестабилизации гантели As_2 из-за заселения разрыхляющих по отношению к связи As-As состояний. Расчет СОНР для полностью заселенной позиции Fe5 ($\delta = 1$) показывает, что связывание в гантели значительно менее выражено по сравнению с моделью для $\delta = 0$. Проведенные для сравнения аналогичный расчет с гантелью E_2 , полностью заселенной атомами Ge, показал, что наличие атомов железа в позиции Fe5 приводит, наоборот, к некоторому усилению связи между атомами германия из-за понижения энергии состояний, соответствующих связывающим взаимодействиям Ge-Ge.

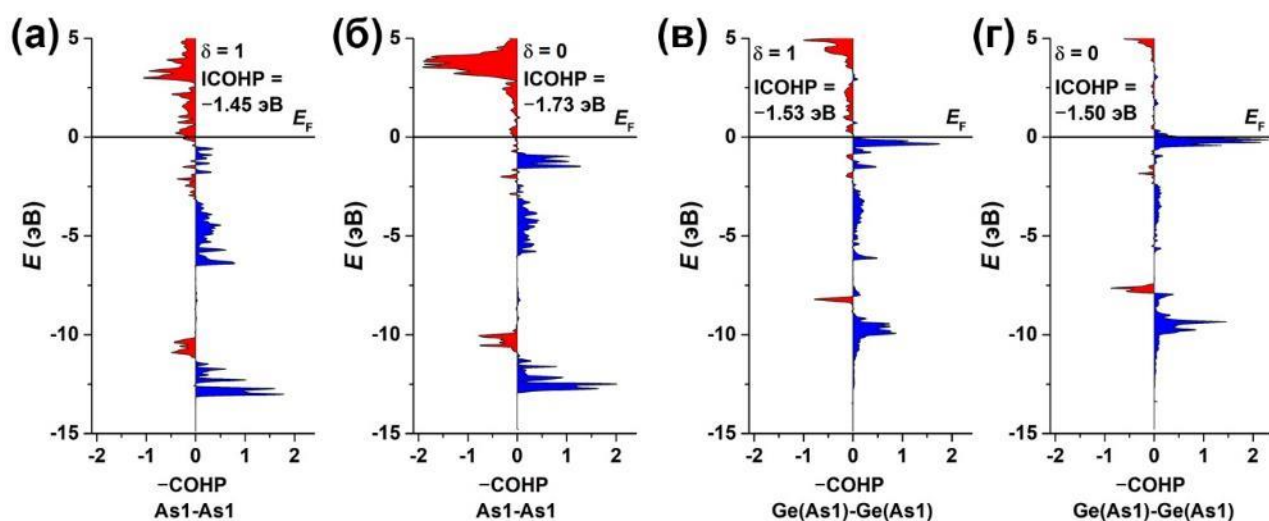


Рисунок 78. Диаграммы COHP для взаимодействий между атомами в ганталях E_2 в различных моделях структуры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$. (а) – гантели E_2 состоят из атомов мышьяка, позиция Fe5 заселена полностью ($\delta = 1$); (б) – гантели состоят из атомов мышьяка, атомы Fe в позиции Fe5 отсутствуют ($\delta = 0$); (в) – гантели состоят из атомов германия, позиция Fe5 заселена полностью ($\delta = 1$); (г) – гантели состоят из атомов германия, атомы Fe в позиции Fe5 отсутствуют ($\delta = 0$).

Хотя соединения со структурным типом Co_2Al_5 не известны среди германидов переходных металлов, ближайшее окружение атомов Fe и Ge, расположенных в блоке Co_2Al_5 , не является для них нетипичным и схоже с их окружением в бинарных германидах железа. Координационные полиэдры атомов Fe1, Ge2 и Ge3 можно вывести из координационных полиэдров атомов в Fe_6Ge_5 , а полиэдры Fe2 и Ge5 – из полиэдров атомов в FeGe_2 за счет удаления части вершин, что можно видеть на рисунке 79. При этом, за исключением атома Ge5, удаление вершин оставляет центральный атом координационно насыщенным. Отсутствие ковалентно связанного атома Ge в случае Ge5 частично компенсируется взаимодействием с полиэдром Fe@Ge_6 , состоящим из атомов Fe2 и Ge3. Тем не менее, данное взаимодействие достаточно слабое, так как расстояния Ge5-Fe2 и Ge5-Fe3 составляют порядка 3 Å. Это позволяет атому Ge5 перемещаться свободно по нормали к плоскости из атомов Fe3, что отражается в сильно вытянутом эллипсоиде тепловых колебаний и в самом большом усредненном параметре теплового смещения среди всех атомов в структуре.

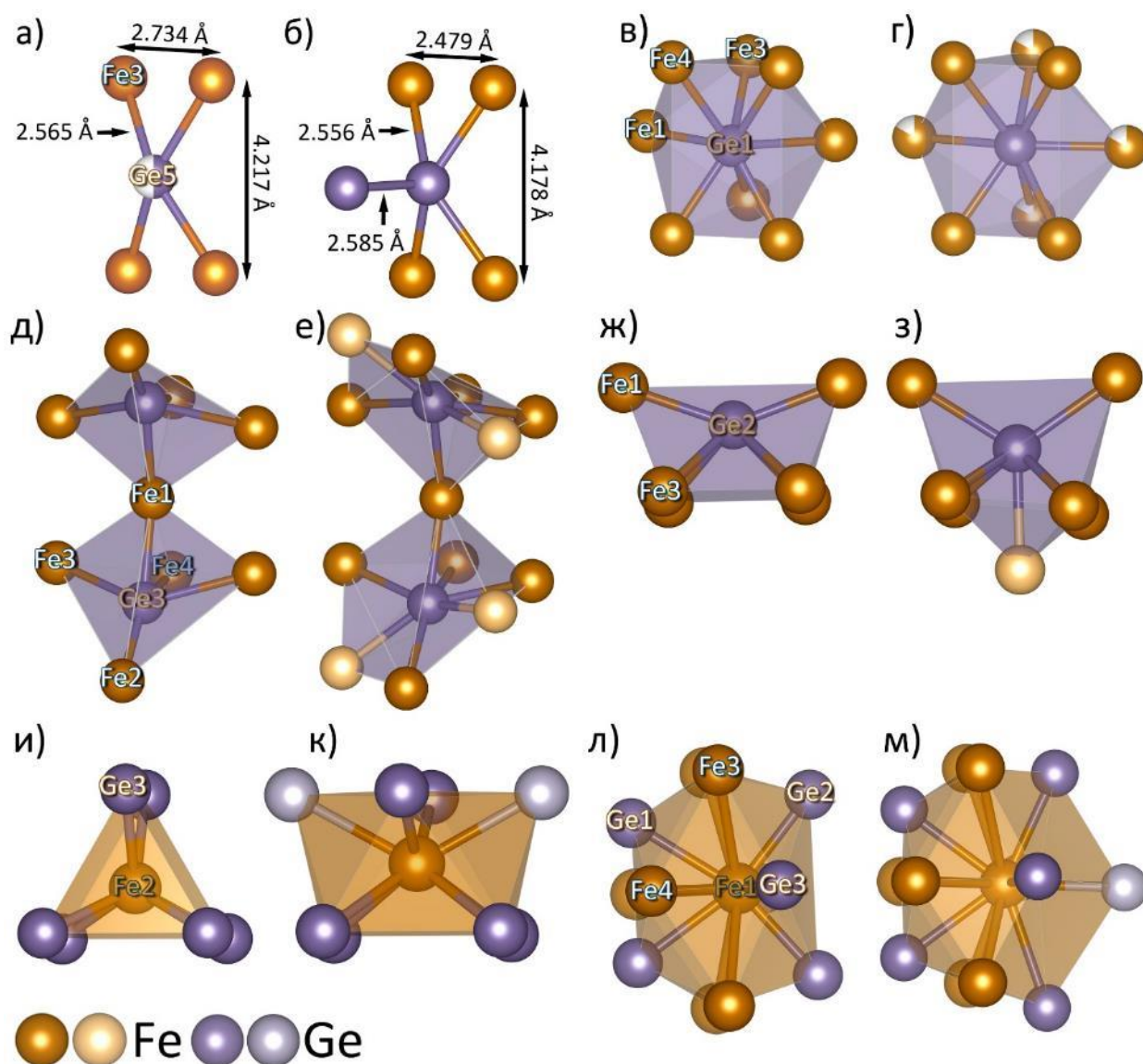


Рисунок 79. Окружение атома Ge5 в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ (а) и атомов Ge в $FeGe_2$ (б). Координационные полиэдры атомов Ge1 (в), Ge2 (ж), Fe2 (и) и Fe1 (л) в кристаллической структуре $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ и соответствующие им фрагменты из кристаллических структур η -фазы (з), $FeGe_2$ (к) и Fe_6Ge_5 (з, м). Два смежных координационных полиэдра Ge3 в кристаллической структуре $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ (д) и соответствующий фрагмент кристаллической структуры Fe_6Ge_5 (е). Атомы, отсутствующие в аналогичных полиэдрах из кристаллической структуры $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$, показаны в бледном цвете.

Уменьшение координационных чисел атомов относительно родственных соединений приводит к коротким расстояниям внутри блока типа Co_2Al_5 . Межатомные расстояния Ge3-Fe1 и Ge3-Fe2 составляют 2.391 Å и 2.368 Å соответственно, что короче характерных расстояний Fe-Ge в диапазоне 2.40-2.55 Å и сравнимо с самым коротким расстоянием Fe-Ge в бинарных германидах, которое составляет 2.317 Å (Fe_2Ge_3) [4]. Атомы Ge2 и Fe1 разделены еще меньшим расстоянием в 2.308 Å, которое

является одним из самых коротких известных расстояний Fe-Ge. Такие расстояния Fe-Ge крайне редки и в основном наблюдаются вместе с частично заселенными позициями Fe. Помимо Fe_2Ge_3 , в литературе известны еще только два примера подобных расстояний с полностью заселенными позициями Fe: LaFeGe_3 [258] и CeFeGe_3 [259] с расстояниями Fe-Ge 2.299 Å и 2.307 Å соответственно. Подобные короткие расстояния между атомами переходного металла и *p*-элемента также наблюдаются и в самом Co_2Al_5 . Расстояния Co-Al в тригональной призме $\text{Co}@\text{Al}_6$ составляют 2.336 Å, а расстояния Co-Al в шестичленном кольце 2.399 Å [64].

Анализ распределения ELF показывает наличие локализационных доменов с высокими значениями $\eta > 0.7$ для взаимодействий Ge2-Fe1 (рисунок 80а), а также для взаимодействий Ge3-Fe2 (рисунок 80б), что указывает на большую степень ковалентности данных связей, причем интегрирование электронной плотности по бассейнам аттракторов, соответствующим данным связям дает значения порядка 2–2.5 е[−]. Интересно также отметить, что локализационные домены для связей Ge2-Fe1 направлены не в сторону атомов Fe1, а в сторону противоположных атомов Ge2, что может быть связано с большим углом Fe1-Ge2-Fe1, составляющим 140°. Исследование электронного строения Co_2Al_5 , приведенные в литературе, также дают схожую топологию ELF с наличием высокой степени локализации электронов в аналогичных структурных фрагментах [260].

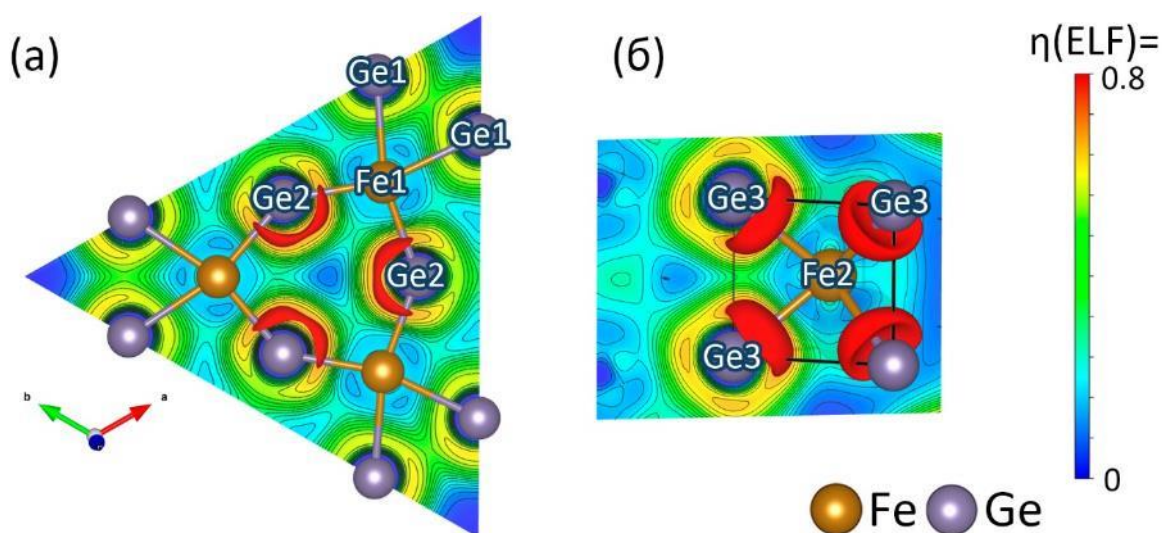


Рисунок 80. Сечения и изоповерхности ELF вблизи связей Ge2-Fe1 (а) и Ge3-Fe2 (б) в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ для модели с $\delta = 0$ и упорядоченным расположением атомов Ge5 в пространственной группе $R\bar{6}m2$. Приведенные фрагменты находятся в половине ячейки, не содержащей атомы Ge5. Изоповерхности $\eta = 0.75$ выделены красным цветом.

Короткие расстояния внутри блока для атомов Ge компенсируются за счет отдаления этих атомов от соседних атомов Fe из блока типа MgFe_6Ge_6 . В результате этого средние расстояния Fe-Ge в первой координационной сфере для атомов Ge2 и Ge3 находятся в нормальном диапазоне расстояний и составляют примерно 2.5 Å (таблица 20). Большая длина связи Ge3-Fe3 (2.613 Å) в сочетании с отсутствием других атомов, препятствующих движению атома Ge3 вдоль этой связи, отражается на виде его теплового эллипсоида таким же образом, как и случае Ge5, хотя и несколько менее выражено. Для атомов Fe1 и Fe2 в блоке Co_2Al_5 такого перераспределения длин связей не происходит, в результате чего средние расстояния в Fe1-Ge и Fe2-Ge в их координационных полиэдрах остаются короткими и составляют соответственно 2.380 Å и 2.368 Å. Для сравнения наименьшее среднее расстояние Fe-Ge для КЧ 6 в бинарных германидах железа составляет 2.395 Å (Fe_2Ge_3) [4].

Различие между двумя исходными структурными типами заключено не только в несоответствии их размеров. Их пространственные группы $P6/mmm$ (MgFe_6Ge_6) и $P6_3/mmc$ (Co_2Al_5) не являются подгруппами для друг друга. Однако, так как блоки представляют собой колонки, данное несоответствие затрагивает только позицию Ge5, которая расположена на стыке двух блоков типа Co_2Al_5 . Данные колонки совершенно идентичны, поэтому данный атом может находиться в любой из них, но не в обеих одновременно, так как это приведет к слишком коротким расстояниям Ge-Ge порядка 1 Å. В результате этого позиция Ge5 становится заселенной точно наполовину, и, как следствие, кристаллическая структура не понижает свою симметрию и наследует пространственную группу $P6/mmm$ от структурного типа MgFe_6Ge_6 . Низкотемпературные рентгеноструктурные эксперименты не показали каких-либо признаков упорядочения атома Ge5 вплоть до 10 К, других видов понижения симметрии также не было обнаружено. Кроме того, от 100 до 300 К температурная зависимость параметров элементарной ячейки гладкая и ожидаемо линейная, как показано на рисунке 81.

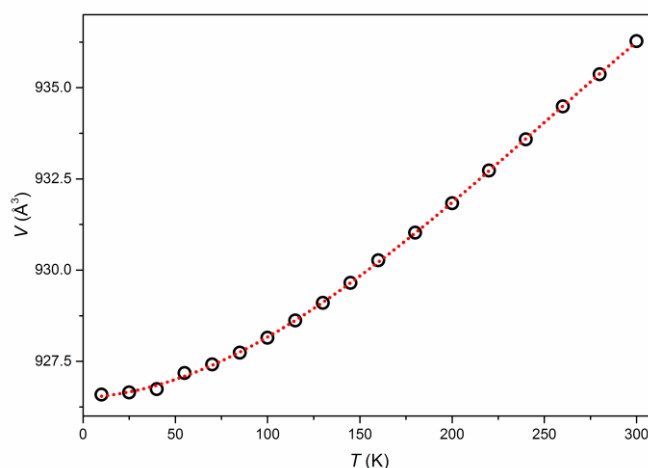


Рисунок 81. Зависимость объема (черные кружки) элементарной ячейки $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ от температуры. Красные точки – ориентир для глаз.

Синтезы, проведенные в настоящей работе, не привели к получению незамещенной фазы $Fe_{32+\delta}Ge_{35}$. Исследования фазовых равновесий в системе Fe-Ge, представленные в литературе, также не обнаруживают такую фазу. Роль мышьяка в стабилизация структуры $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ может заключаться в предотвращении нахождения атомов Fe в позиции Fe5, что позволяет атомам Ge1 сдвигаться дальше вглубь блока типа $MgFe_6Ge_6$. Атом Ge1 связан с кольцом из коротких связей Ge2-Fe1 (рисунок 82), которое занимает достаточно большую площадь в слое $z = 0$, и сдвиг атома Ge1 может позволить сблизиться атомам в других слоях.

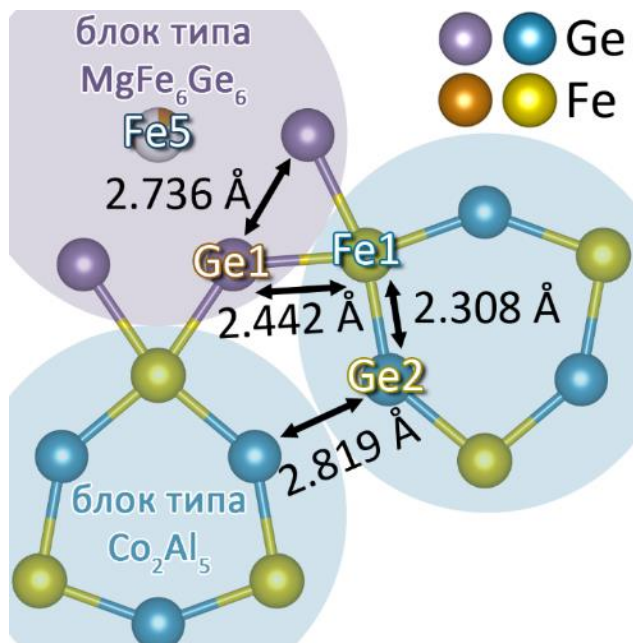


Рисунок 82. Фрагмент кристаллической структуры $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ в плоскости $z = 0.5$ на стыке блоков типа $MgFe_6Ge_6$ и типа Co_2Al_5 .

Меньшее содержание железа в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ по сравнению с родственными бинарными германидами Fe_6Ge_5 и FeGe приводит к менее связанной подструктуре из атомов железа (рисунок 83). Так, в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ связи короче $2.6 \text{ \AA}$ наблюдаются только для пар атомов Fe4. Тем не менее, в кристаллической структуре можно выделить слои из слабо связанных друг с другом атомов Fe3 и Fe4, принадлежащих блоку типа MgFe_6Ge_6 . Вдоль направления c данные слои также связаны в пары атомами Fe1. Атомы Fe2 при этом отделены от остальных атомов железа расстояниями более $4 \text{ \AA}$.

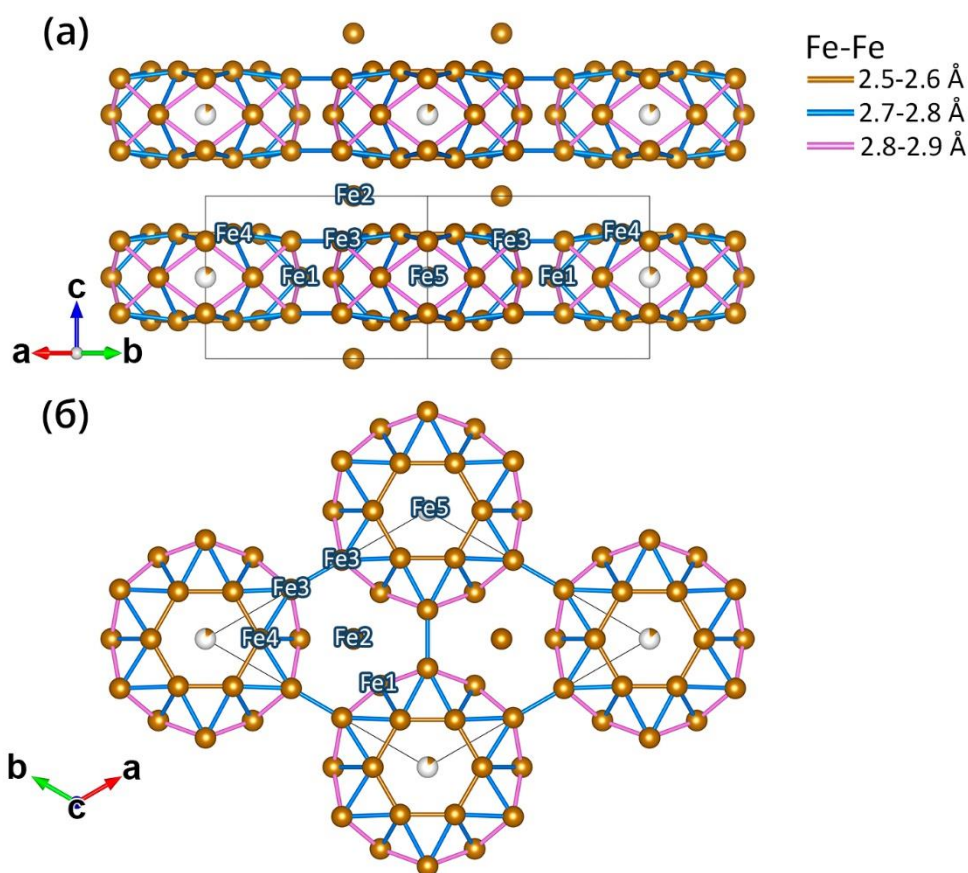


Рисунок 83. Подструктура железа в кристаллической структуре $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$. (а) – проекция на плоскость $(1\ 1\ 0)$, (б) – проекция на плоскость $(0\ 0\ 1)$.

4.12. Особенности кристаллической структуры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{P}, \text{Si}$)

Кристаллическое строение фаз $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ очень близко к $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$. Рентгеноструктурный анализ различных поликристаллических образцов данных фаз не обнаруживает никаких отличий от структурного типа $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, однако исследование монокристалла состава $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$ при температуре 100 K показало наличие дополнительного расщепления позиции Ge5 с появлением частично

заселенной позиции $\text{Ge5}'$ ($1/2, 1/2, 0$), находящейся на плоскости m между двумя возможными положениями атома Ge5 . Тем не менее, данное различие достаточно незначительно, так как суммарное количество атомов в позиции $\text{Ge5}'$ составляет всего 0.5 атомов на формульную единицу.

Более важное отличие $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{P}$ и Si) от $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ состоит в том, что замещение на атомы Si и P происходит не в гантелях E_2 . Атомы Si и P частично замещают германий в шестикратной позиции Ge1 , причем степень замещения соответствует стехиометрическому коэффициенту x в формулах соединений. Присутствие в гантелях только атомов германия приводит к значительному увеличению заселенности позиции Fe5 . В исследованных образцах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ заселенность данной позиции находится в диапазоне 0.5-0.6, тогда как в случае фазы с кремнием данная позиция может быть заселена практически полностью. Расстояние Ge-Ge в гантелях варьируется в интервале от 2.445 ($\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29}\text{Si}_6$) до 2.485 Å ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$) и до 2.471 Å ($\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$), что близко к однократной ковалентной связи Ge-Ge в простом веществе (2.45 Å) [105].

Результаты исследования образца $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ спектроскопией ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P указывают на то, что замещение Ge на другой p -элемент происходит статистически. Так, при 295 К наблюдаются два широких пика при 1400 и 3600 м.д., как для статического образца, так и при вращении с частотой 35 кГц под «магическим» углом [217] (рисунок 84). Это означает, что распределение значений сверхтонких полей значительно превышает скорость вращения, соответствующую химическому сдвигу в 432 м.д. Наличие двух пиков может быть связано с наличием частично заселенной позиции Fe5 , что создает две группы атомов P . Первая группа атомов соседствует с атомом Fe в позиции Fe5 , тогда как для второй соседний атом Fe в позиции Fe5 отсутствует.

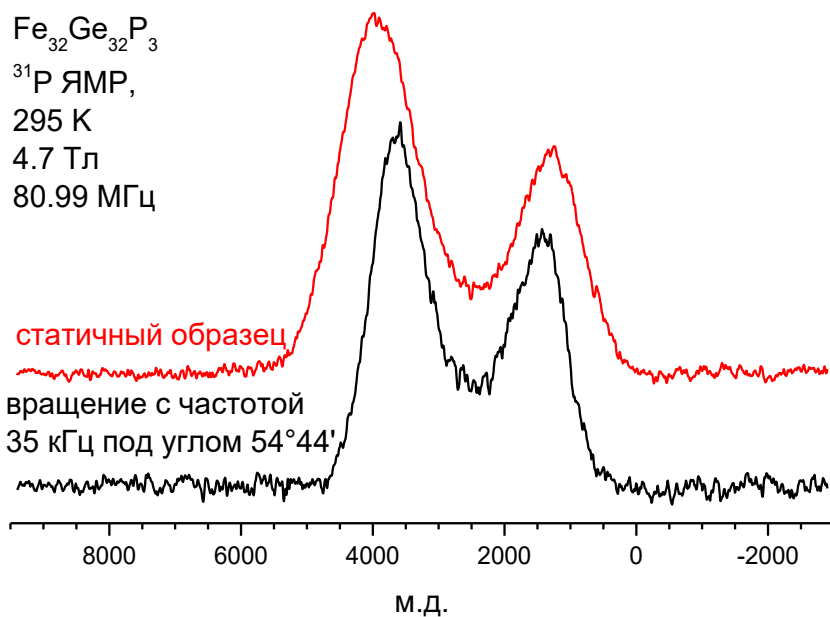


Рисунок 84. ^{31}P ЯМР спектры образца $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ при 295 К во внешнем поле 4.7 Тл. Нижняя черная кривая: вращение с частотой 35 кГц под углом $54^\circ 44'$. Верхняя красная кривая – статичный образец. Химический сдвиг указан по отношению к 85 % раствору H_3PO_4 .

Отсутствие атомов Si и P в гантелях E_2 связано с тем, что атомы Si и P значительно уступают по размеру атомам As и Ge. Так как гантель E_2 расположена вдоль направления c , присутствие гантелей Si_2 и P_2 в гексагональных тоннелях потребовало бы значительного сжатия вдоль этого направления, сравнимого с разницей атомных радиусов ($\sim 0.2\text{--}0.3$ Å), и сильной деформацией структуры в результате этого.

Таблица 21. Расстояния Fe-Ge в первой координационной сфере атома Ge1 в кристаллических структурах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ и $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и параметры их элементарных ячеек при температуре 100 К.

Расстояние	$\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$
$4\times\text{Ge1-Fe4}$, Å	2.4426(7)	2.4181(7)	2.3891(3)
$2\times\text{Ge1-Fe3}$, Å	2.5074(7)	2.5005(8)	2.4623(5)
$2\times\text{Ge1-Fe1}$, Å	2.4407(8)	2.4179(6)	2.4007(4)
$1\times\text{Ge1-Fe5}$, Å	2.7205(5)	2.7119(10)	2.7513(4)
Ge1-Fe _{ср.} (без Fe5), Å	2.4583	2.4384	2.4103
Ge1-Fe _{ср.} (с Fe5), Å	2.4908	2.4688	2.4482
a , Å	11.9476(1)	11.8953(13)	11.8924(5)
c , Å	7.5746(1)	7.5446(8)	7.5028(3)

$V, \text{\AA}^3$	928.34(1)	924.52(17)	918.95(7)
-------------------	-----------	------------	-----------

Окружение атомов Si и P, расположенных в позиции Ge1, близко к их окружению в известных бинарных соединениях с железом. Так, координационный полиэдр атома Ge1 схож с координационными полиэдрами фосфора в фазах Fe_3P [261] и Fe_2P [262] и кремния в фазе Fe_5Si_3 [263], что можно видеть на рисунке. 85. Из-за меньшего размера Si и P по сравнению Ge, замещение последнего в позиции Ge1 вызывает значительное уменьшение расстояний Ge1-Fe1, Ge1-Fe3 и Ge1-Fe4 по сравнению с $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$. При этом из-за меньшего размера атома P сжатие полиэдра атома Ge1 при одинаковой степени замещения в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ выражено сильнее (таблица 21, рисунок 85).

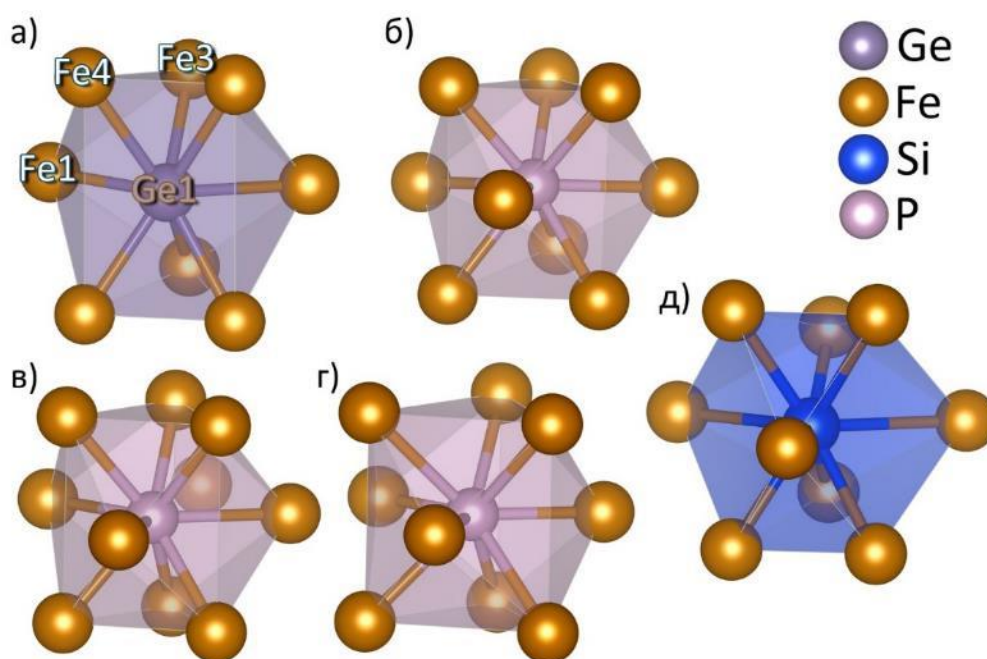


Рисунок 85. Координационные полиэдры атома Ge1 (а) в кристаллической структуре $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, атомов P в Fe_3P (б) и Fe_2P (в,г) и атома Si в Fe_5Si_3 .

Объем элементарной ячейки и параметр a также уменьшаются в ряду As-Si-P, при этом параметр c изменяется немонотонно и является наибольшим в случае кремниевого соединения (таблица 21, рисунок 86). Последнее вызвано значительным увеличением заселенности позиции Fe5 в совокупности с большим сдвигом атома Ge1/Si1 вглубь блока типа MgFe_6Ge_6 относительно как мышьяковой, так и фосфорной фаз. Сжатие полиэдра Ge1 в результате замещения на Si и P происходит неизотропно и наибольшее для грани из четырех атомов Fe4. Так, расстояние между атомами Fe4 в разных слоях уменьшается на $0.14 \text{\AA}$ в случае $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, что составляет примерно 3.5% от исходного расстояния.

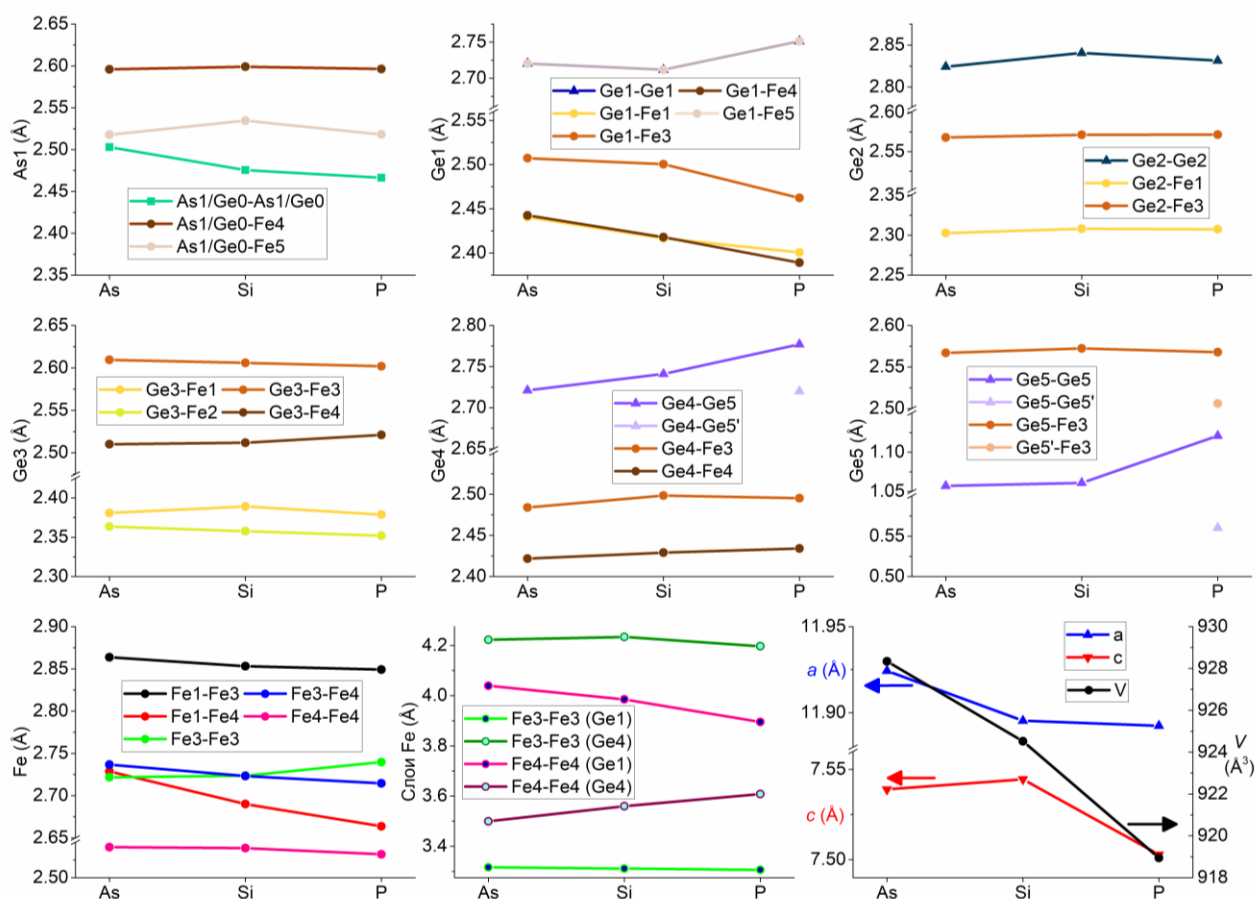


Рисунок 86. Сравнение расстояний в кристаллических структурах $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$, $Fe_{32.6}Ge_{33}Si_2$ и $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$ при температуре 100 К.

Упомянутая выше частично заселенная позиция $Ge5'$ ($1/2, 1/2, 0$) может быть проинтерпретирована как промежуточное положение атома $Ge5$ между двумя его главными положениями. При температуре 100 К перемещение атомов $Ge5$ через плоскость из атомов $Fe3$ может быть затруднено и происходить через промежуточную позицию $Ge5'$ (рисунок 87).

Обнаружение дополнительной частично заселенной позиции $Ge5'$ ($1/2, 1/2, 0$) только в монокристалле $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$ может быть связано как с большим разрешением, достигнутом в эксперименте на данном монокристалле, ввиду значительно большего числа зарегистрированных рефлексов, так и со структурными особенностями $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$. Так, сжатие полиэдра атома $Ge1$ приводит к сдвигу атомов $Ge4$ вглубь блока $MgFe_6Ge_6$ и увеличению расстояния от атома $Ge4$ до атома $Ge5$ и позиции ($1/2, 1/2, 0$). В случае $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$ последнее составляет 2.720 Å, что лишь незначительно уступает расстоянию $Ge4-Ge5$ в $Fe_{32.14}Ge_{33}As_2$ (2.721 Å).

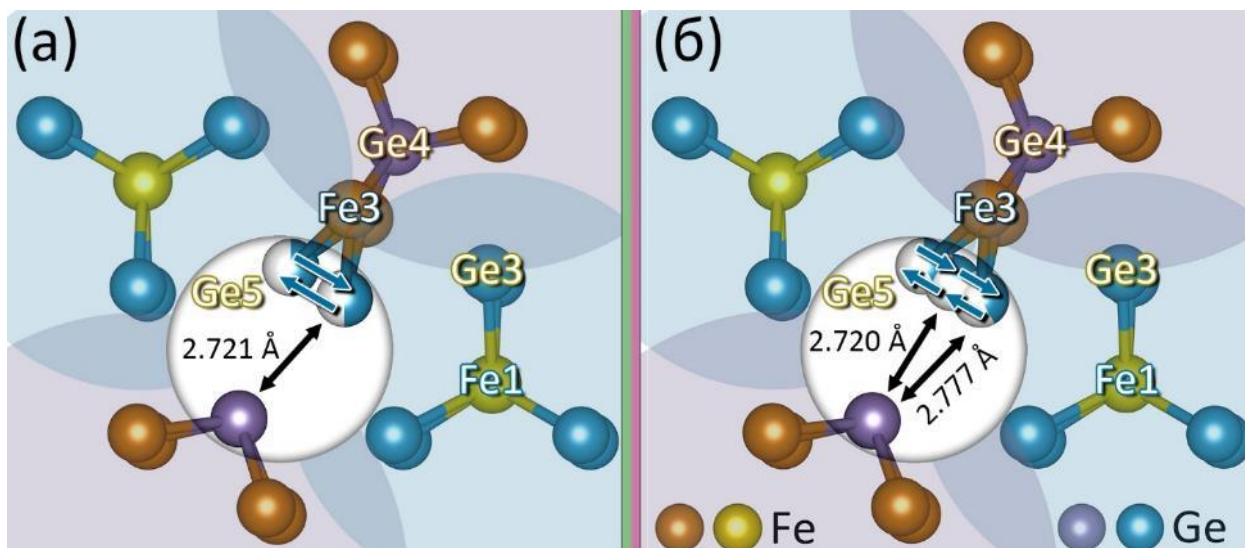


Рисунок 87. Фрагменты кристаллических структур $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$ (а) и $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$ (б) вблизи позиции Ge5. Синие стрелки показывают возможные пути миграции атома Ge5.

Несмотря на значительные структурные изменения в блоке типа $MgFe_6Ge_6$, блоки типа Co_2Al_5 в $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$, $Fe_{32.6}Ge_{33}Si_2$ и $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$ практически неотличимы друг от друга. Разница в расстояниях Fe-Ge в последнем между данными структурами находится в пределах $0.01 \text{ \AA}$ (рисунок 86), а средние расстояния Ge-Fe в первой координационной сфере атомов Ge2, Ge3, Ge5 изменяются не более, чем на $0.005 \text{ \AA}$. При этом в ряду As-Si-P происходит незначительное увеличение среднего расстояния Ge2-Fe с $2.480 \text{ \AA}$ до $2.484 \text{ \AA}$ и такое же уменьшение среднего расстояния Ge3-Fe с 2.495 до $2.491 \text{ \AA}$.

Вышеперечисленные структурные особенности демонстрируют то, что оптимальная геометрия блока типа Co_2Al_5 имеет определяющее значение для образования фаз $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$, $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ и $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$. В данных фазах она реализуется за счет искажения блока типа $MgFe_6Ge_6$, причем во всех фазах ключевую роль в этом играет позиция Ge1, которая связана с кольцом Fe1-Ge2 через атом Fe1 (рисунок 88). Как было отмечено в предыдущем разделе, в случае $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ для того, чтобы обеспечить достаточно пространства кольцу из атомов Fe1 и Ge2, атом Ge1 сдвигается вглубь блока типа $MgFe_6Ge_6$. Данный сдвиг в $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$, по всей видимости, облегчен практически полным отсутствием атомов Fe в позиции Fe5. В фазах с кремнием и фосфором сохранение расстояний в кольце Fe1-Ge2 осуществляется за счет замещения атомов германия в позиции Ge1 на значительно меньшие по размеру атомы кремния и фосфора соответственно, что позволяет уменьшить расстояние Ge1-Fe1.

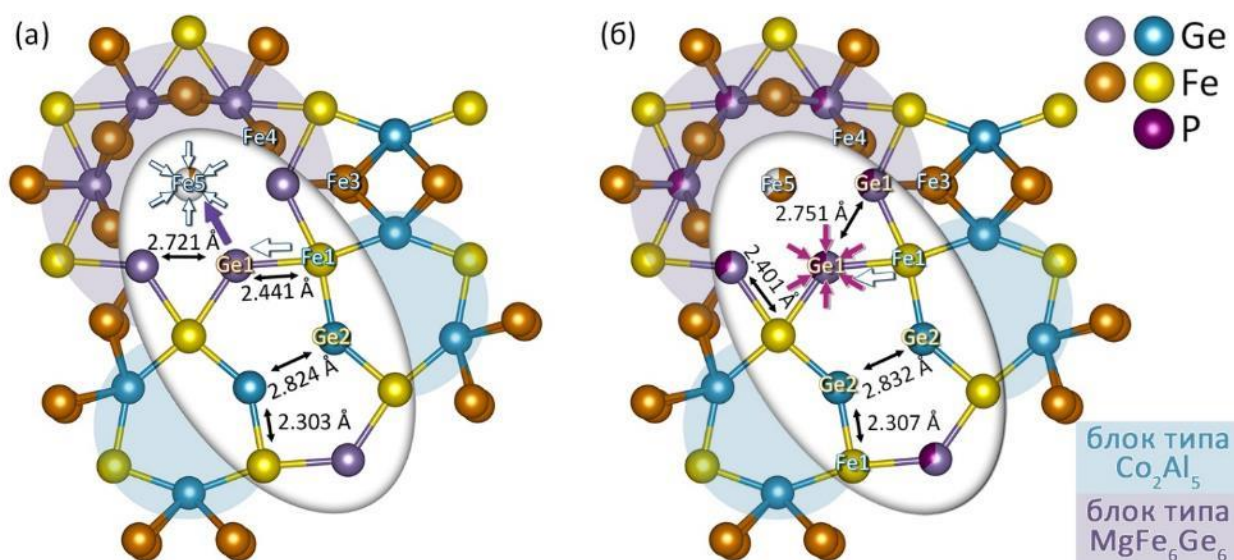


Рисунок 88. Фрагменты кристаллических структур $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (а) и $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$ (б) вблизи $z = 0.5$ на стыке блоков типа MgFe_6Ge_6 и Co_2Al_5 . Сдвиг атомов показан стрелками. Белые стрелки обозначают сдвиги в подструктуре Fe, а цветные стрелки - сдвиги в подструктуре Ge.

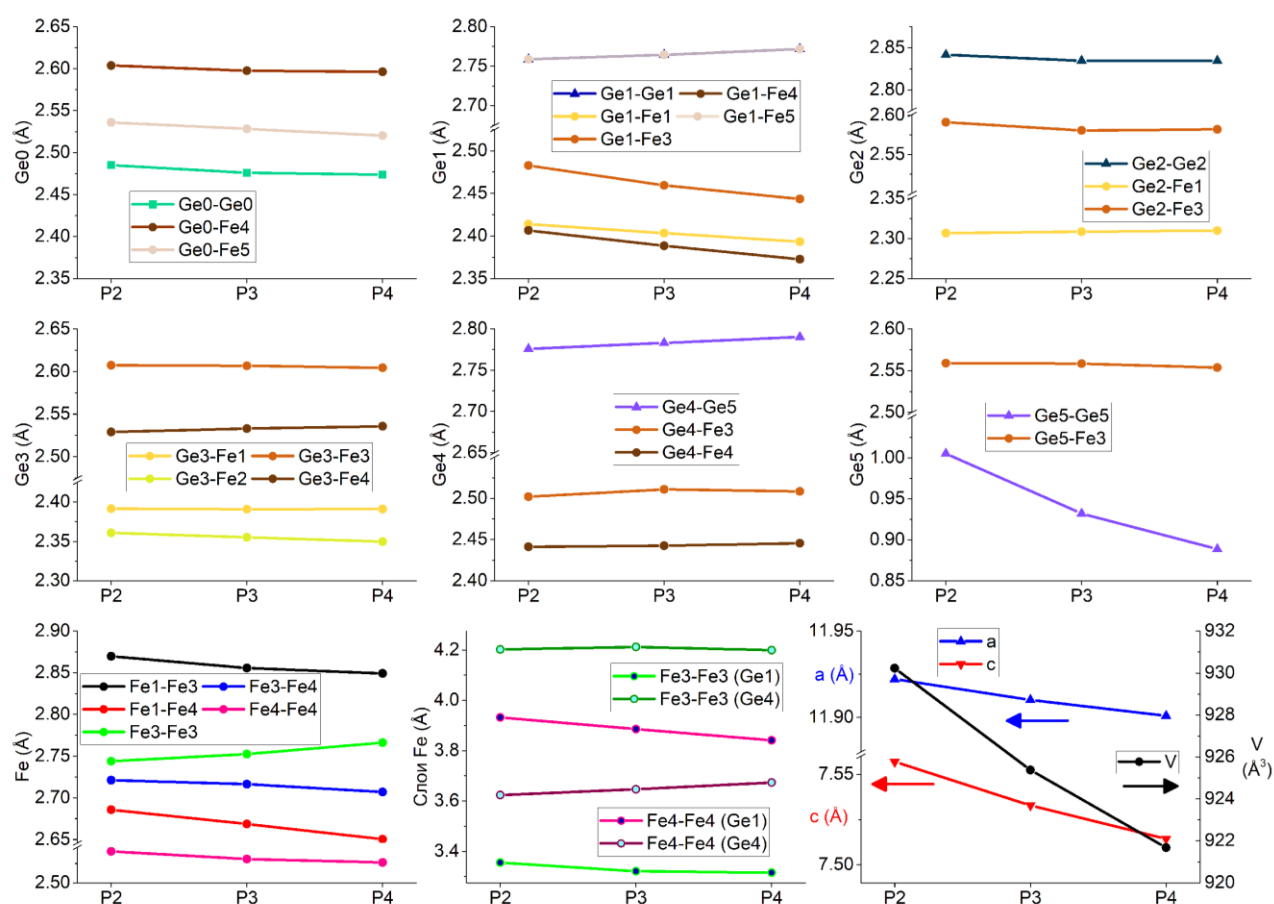


Рисунок 89. Сравнение межатомных расстояний в кристаллических структурах $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ и $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$ и параметров их элементарных ячеек при комнатной температуре.

При увеличении замещения Ge на P в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ структурные изменения (рисунок 89) являются продолжением зависимостей, представленных на рисунке 86. Это показывает то, что при замещении Ge в позиции Ge1 на Si и P именно само сжатие полиэдра Ge1, а не тип замещающего атома определяет основные изменения в кристаллической структуре данного класса соединений.

Тем не менее, у замещения на кремний и фосфор есть свои характерные особенности, которые проявляются более заметно при увеличении x . Так, в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ с увеличением содержания фосфора происходит монотонное увеличение расстояния Ge1-Fe5 или равного ему расстояния Ge1-Ge1, и несколько менее выраженное уменьшение расстояния Ge0-Fe5. При этом сплюснутый вид теплового эллипсоида атома Fe5 сохраняется, а общий параметр атомного смещения увеличивается. В $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ с увеличением x расстояние Ge1-Ge1/Fe5 наоборот уменьшается. При $x = 5$ расстояние Ge1-Fe5 составляет 2.69 Å против 2.77 Å в $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$, однако в отличие от фазы с Si полная заселенность позиции Fe5 в случае $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ не достигается.

Области гомогенности фаз $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ по x не достигают теоретического предела $x = 6$. Данную особенность нельзя объяснить возрастающими напряжениями в позиции Ge1 при увеличении x вследствие большого сокращения размера координационного полиэдра этой позиции относительно атома Ge, так как при $x = 6$ данная позиция будет полностью заселена другим p -элементом. Вероятная причина неполного замещения германия может заключаться в сильном изменении ближайших расстояний Fe-Fe (рисунки 86 и 89) при увеличении содержания фосфора и кремния. Так, можно выделить особое поведение связи Fe3-Fe3, длина которой возрастает с увеличением x , тогда как остальные связи Fe-Fe укорачиваются. Атомы Fe3 находятся на границе блоков типа MgFe_6Ge_6 , и длина связи Fe3-Fe3 соответствует расстоянию между этими блоками. Максимальное наблюдаемое расстояние Fe3-Fe3 в обеих фазах также близко и составляет 2.76–2.77 Å.

4.13. Особенности кристаллической структуры $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x-y}\text{As}_y\text{P}_x$

Как было отмечено ранее, между фазами $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ существуют области твердых растворов. В кристаллической структуре такой смешанной фазы атомы мышьяка и фосфора занимают те же позиции, что и в исходных чистых фазах. Из-за наличия мышьяка в гантелях E_2 заселенность позиции Fe5 в них

меньше, чем в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$. Так, в рядах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{34-x}\text{As}_1\text{P}_x$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$ она не превышает 0.3.

Структурные особенности смешанной мышьяково-фосфорной фазы можно продемонстрировать на примере состава $\text{Fe}_{32.2}\text{Ge}_{31}\text{As}_2\text{P}_2$. Его кристаллическую структуру можно рассматривать как результат замещения двух атомов германия в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ на атомы фосфора, так и как результат замены гантели Ge_2 в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$ на гантель As_2 . На рисунке 90 представлено изменение межатомных расстояний и параметров элементарной ячейки в ряду $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ - $\text{Fe}_{32.2}\text{Ge}_{31}\text{As}_2\text{P}_2$ - $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$.

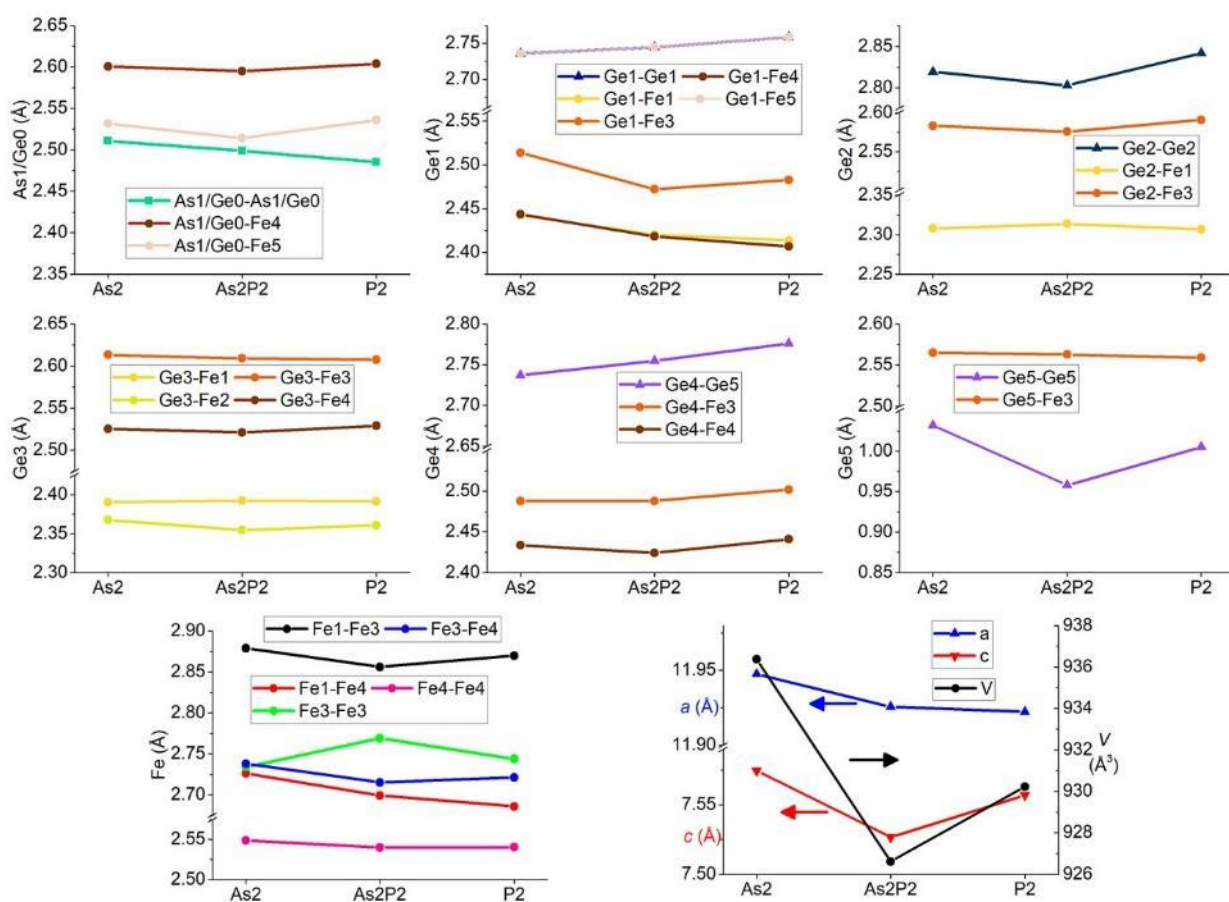


Рисунок 90. Сравнение межатомных расстояний в кристаллических структурах $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, $\text{Fe}_{32.2}\text{Ge}_{31}\text{As}_2\text{P}_2$ и $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$, и параметров их элементарных ячеек при комнатной температуре.

Замещение двух атомов германия в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ в позиции Ge1 на атомы P приводит к ожидаемому значительному сжатию полиэдра атома Ge1 и таким же изменениям остальной части кристаллической структуры, как и при увеличении содержания фосфора в чистой фосфорной фазе. Двукратное замещение Ge на P в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ вызывает большее уменьшение объема элементарной ячейки, чем при замене гантели Ge_2 в $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$ на гантель As_2 . Хотя в последнем случае происходит

практически полное удаление атома Fe5 из своей позиции, освободившееся пространство остается практически пустым, чего не происходит при замещении в позиции Ge1.

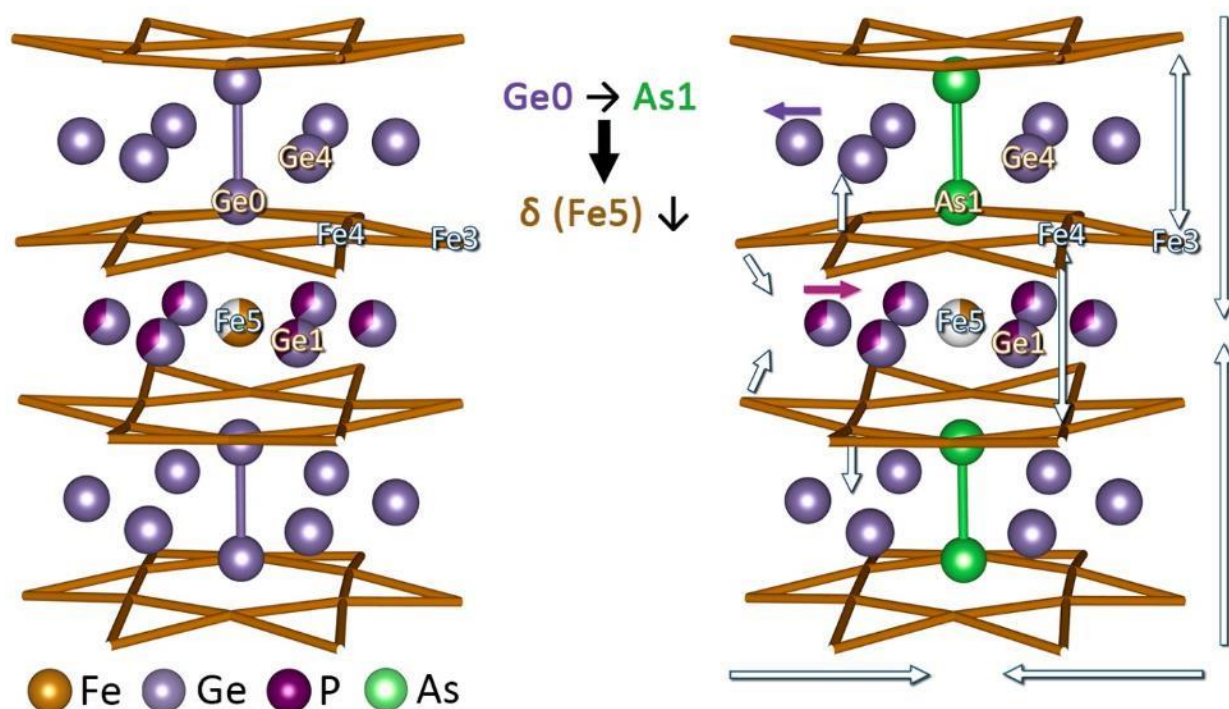


Рисунок 91. Сравнение колонок типа MgFe_6Ge_6 в кристаллических структурах $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ (слева) и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$ (справа). Белыми стрелками показаны смещения атомов в подструктуре Fe, а цветными стрелками - смещения в подструктуре Ge.

Изменения в блоке типа MgFe_6Ge_6 при замещении гантели Ge_2 на гантель As_2 представлено на рисунке 91. Из приведенного на данном рисунке сравнения можно видеть, что меньшая заселенность позиции Fe5 действительно приводит к смещению атомов Ge1 вглубь блока типа MgFe_6Ge_6 , а также к сжатию ячейки по направлению c . Вместе с этим вглубь блока также сдвигаются атомы Fe3, в результате чего расстояние Fe3-Fe3 в твердом растворе превышает таковое в исходных тройных фазах (рисунок 90). Последнее может быть причиной того, что максимальное содержание фосфора в таких твердых растворах несколько меньше, чем чистой фосфорной фазе.

4.14. Магнитные и термодинамические свойства $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ (E = Si, P, As)

Температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ неориентированных кристаллов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ измерили в интервале температур 2-300 К в магнитных полях от 1 до 7 Тл (рисунок 92). Выше 150 К восприимчивость

подчиняется закону Кюри-Вейса. Из-за малого размера монокристаллов еще одно измерение $\chi(T)$ выполнили на более крупном образце порошка (нижняя вставка на рисунке 92). Оба измерения показывают идентичную температурную зависимость в пределах погрешности измерения. Абсолютное значение χ монокристаллов было получено путем масштабирования по данным порошка. Из парамагнитной области определили эффективный магнитного момента $2.9 \mu_B/\text{Fe}$ и температуру Вейса $\theta_W = -414 \text{ K}$. Последнее показывает сильные антиферромагнитные корреляции в системе, которые являются результатом преобладающих антиферромагнитных сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe, что может являться следствием слабосвязанной подструктуры из атомов железа, а также большого содержания германия.

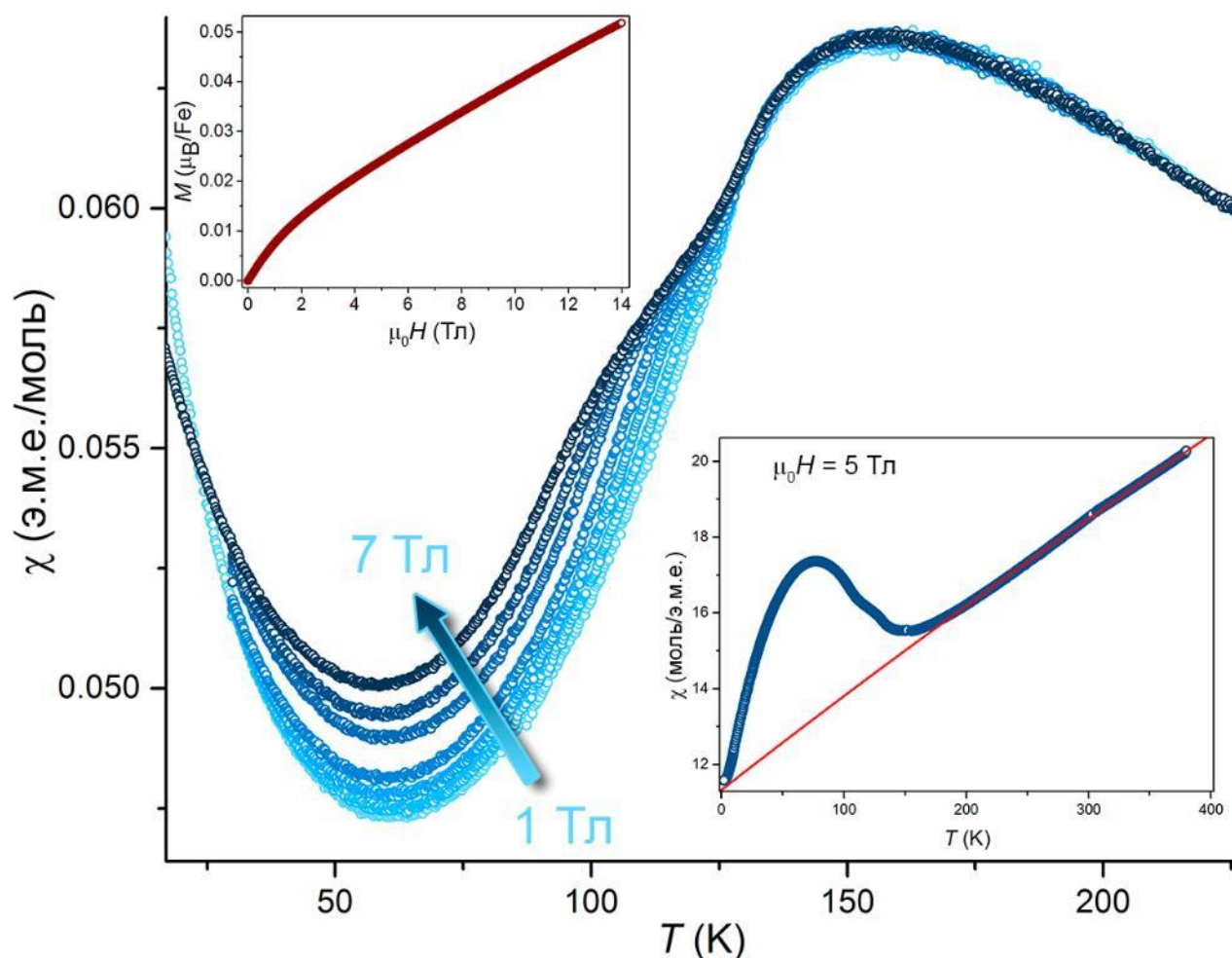


Рисунок 92. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ в различных приложенных полях $\mu_0 H = 1-7 \text{ Тл}$. Верхняя вставка: кривая намагничивания порошка $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ при 2 К. Нижняя вставка: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости порошка $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ в поле 5 Тл (синие точки) и экстраполированная аппроксимация по Кюри-Вейсу для парамагнитной области (красная линия).

Ниже 150 К магнитная восприимчивость уменьшается, и фазовый переход наблюдается при ~ 125 К от расхождения кривых, измеренных в разных магнитных полях. Температура магнитного перехода значительно ниже, чем абсолютная величина постоянной Вейса, полученная в парамагнитной области, что указывает на конкурирующий характер магнитных взаимодействий и может быть обусловлено магнитной фрустрацией, вследствие наличия большого количества тригональных фрагментов из атомов железа, связанных атомами германия.

Ниже 125 К наблюдается заметное увеличение магнитной восприимчивости при увеличении поля, а ниже 60 К магнитная восприимчивость снова возрастает. При низких температурах происходит изменение полевой зависимости магнитной восприимчивости, и ниже 25 К она уже уменьшается при увеличении поля. Низкотемпературный рост магнитной восприимчивости проявляется одинаково как в монокристаллах, так и в порошках, и, следовательно, является присущим соединению свойством. Кривая намагничивания порошка $\text{Fe}_{32+8}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ при 2 К (верхняя вставка на рисунке 92) имеет слабый изгиб около 2 Тл, характерный для насыщения парамагнитных примесей. Абсолютная величина низкотемпературной намагниченности $0.05 \text{ } \mu\text{B}/\text{Fe}$ при 14 Тл очень мала и подтверждает антиферромагнитную природу соединения.

Антиферромагнитное упорядочение также проявляется на зависимостях теплоемкости от температуры как в нулевом магнитном поле, так и в поле 5 Тл в виде излома, расположенного при 125 К, что, помимо температурной зависимости параметров элементарной ячейки (рисунок 93), подтверждает то, что фазовый переход является переходом второго рода. В отличие от магнитной восприимчивости, теплоемкость не зависит от магнитного поля ни выше температуры перехода, ни ниже нее.

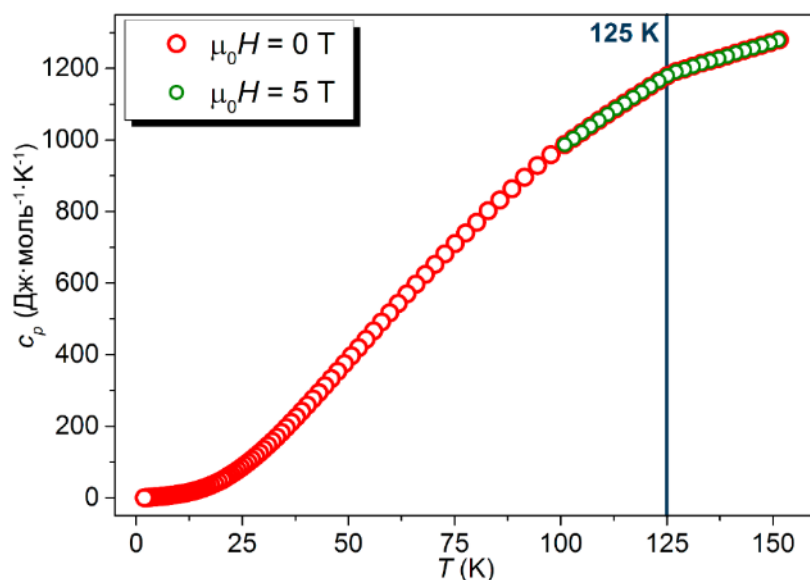


Рисунок 93. Температурная зависимость теплоемкости порошка $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ в нулевом поле (красные точки) и в приложенном поле $\mu_0 H = 5$ Тл (зеленые точки). Температура фазового перехода отмечена синей вертикальной линией.

$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ демонстрирует сходное с $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ магнитное поведение. На рисунке 94 представлены температурная зависимость магнитной восприимчивости порошка $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ в приложенном поле $\mu_0 H = 4.7$ Тл и неориентированных монокристаллов $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$. Из-за присутствия в образцах ферромагнитных примесей изменение магнитной восприимчивости, обусловленное магнитным поведением основной фазы, проявляется не так отчетливо, как в случае образцов мышьяковой фазы. Тем не менее характерные особенности магнитного поведения $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ присутствуют и на данной зависимости χ для $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$. Примерно при 125 К четко виден фазовый переход, а при более низкой температуре происходит немонотонный рост магнитной восприимчивости с уменьшением температуры. Кроме того, аппроксимация по закону Кюри-Вейса в парамагнитной области приводит к отрицательной температуре Вейса θ_W меньше -400 К при эффективном магнитном моменте порядка $3 \mu_B/\text{Fe}$.

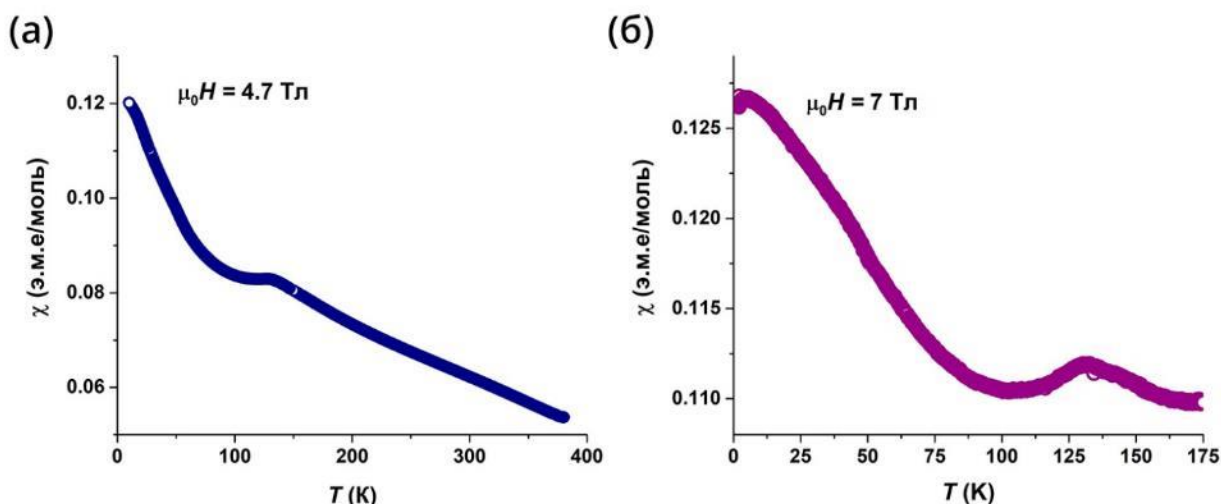


Рисунок 94. Температурная зависимость магнитной восприимчивости порошка $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ в поле $\mu_0 H = 4.7$ Тл (а) и неориентированных монокристаллов $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$ в поле $\mu_0 H = 7$ Тл (б).

Сходное поведение также демонстрирует $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$, однако температура его магнитного упорядочения несколько выше и составляет около 160 К (рисунок 95). При температуре около 90 К на зависимости магнитной восприимчивости наблюдается аномалия в виде максимума. Данная аномалия не имеет связанного с ней изменения теплоемкости, в отличие от перехода при 160 К (рисунок 95а).

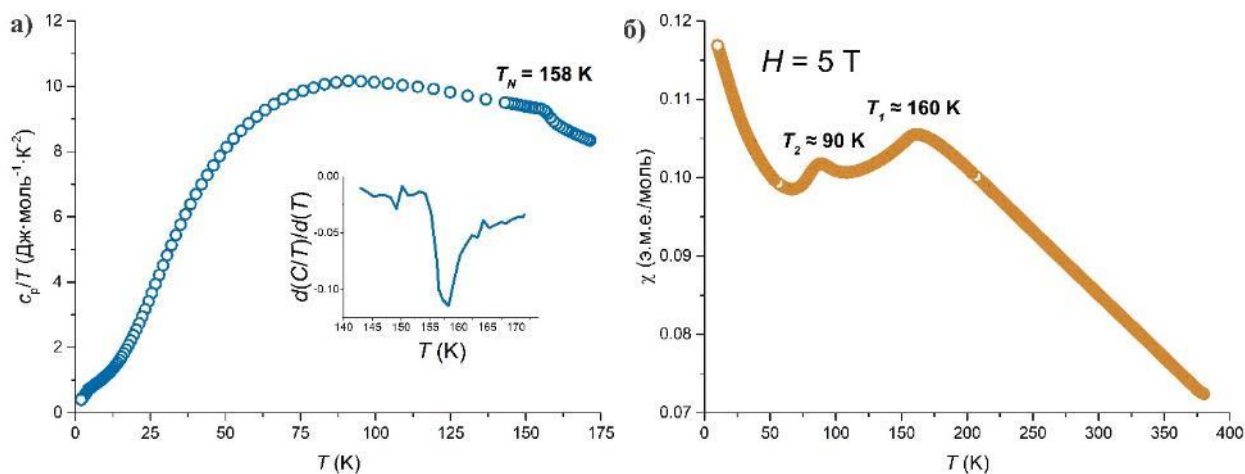


Рисунок 95. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$, нормированной на температуру, и ее производной – на врезке (а), зависимость его магнитной восприимчивости от температуры (б).

В то время как Co_2Al_5 является парамагнетиком Паули и не проявляет какого-либо магнитного упорядочения [264], родственные тройные германиды железа RFe_6Ge_6 , в том числе и MgFe_6Ge_6 , а также гексагональная модификация FeGe , как было отмечено в обзоре литературы, также демонстрируют антиферромагнитное

упорядочение. Однако, в отличие от $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, эти соединения упорядочиваются антиферромагнитно при высоких температурах, превышающих 400 К, за исключением UFe_6Ge_6 [9–12,21–27,140–143,146–151]. Они также характеризуются положительной постоянной Вейса в результате сильного вклада от ферромагнитных взаимодействий Fe-Fe.

4.15. Транспортные свойства $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$

Температурные зависимости электрического сопротивления и коэффициента Зеебека представлены на рисунке 96. В диапазоне температур от 150 К до 400 К соединение проявляет металлический тип проводимости, так как удельное сопротивление почти линейно уменьшается с температурой при охлаждении. Коэффициент Зеебека положителен, что указывает на то, что дырки являются основными носителями заряда. Примерно при 140 К удельное сопротивление начинает увеличиваться при охлаждении. При этом рост сопротивления не соответствует простой активационной зависимости и происходит немонотонно. Близость изменения наклона зависимости удельного сопротивления к температуре магнитного перехода может свидетельствовать о том, что эти явления связаны друг с другом.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека также изменяет свой наклон вблизи температуры фазового перехода. Коэффициент Зеебека достигает максимума в 12.5 мкВ/К при 57 К и быстро уменьшается до 3 мкВ/К при 6.6 К при дальнейшем охлаждении. Такое низкотемпературное поведение может быть вызвано фононным захватом, который часто возникает в этом диапазоне температур [265]. Однако, поскольку возрастание коэффициента Зеебека также близко по температуре к фазовому переходу, оно может быть результатом несколько более сложных взаимодействий. Несмотря на эти особенности в температурной зависимости коэффициента Зеебека, его значения все еще типичны для металлов [266].

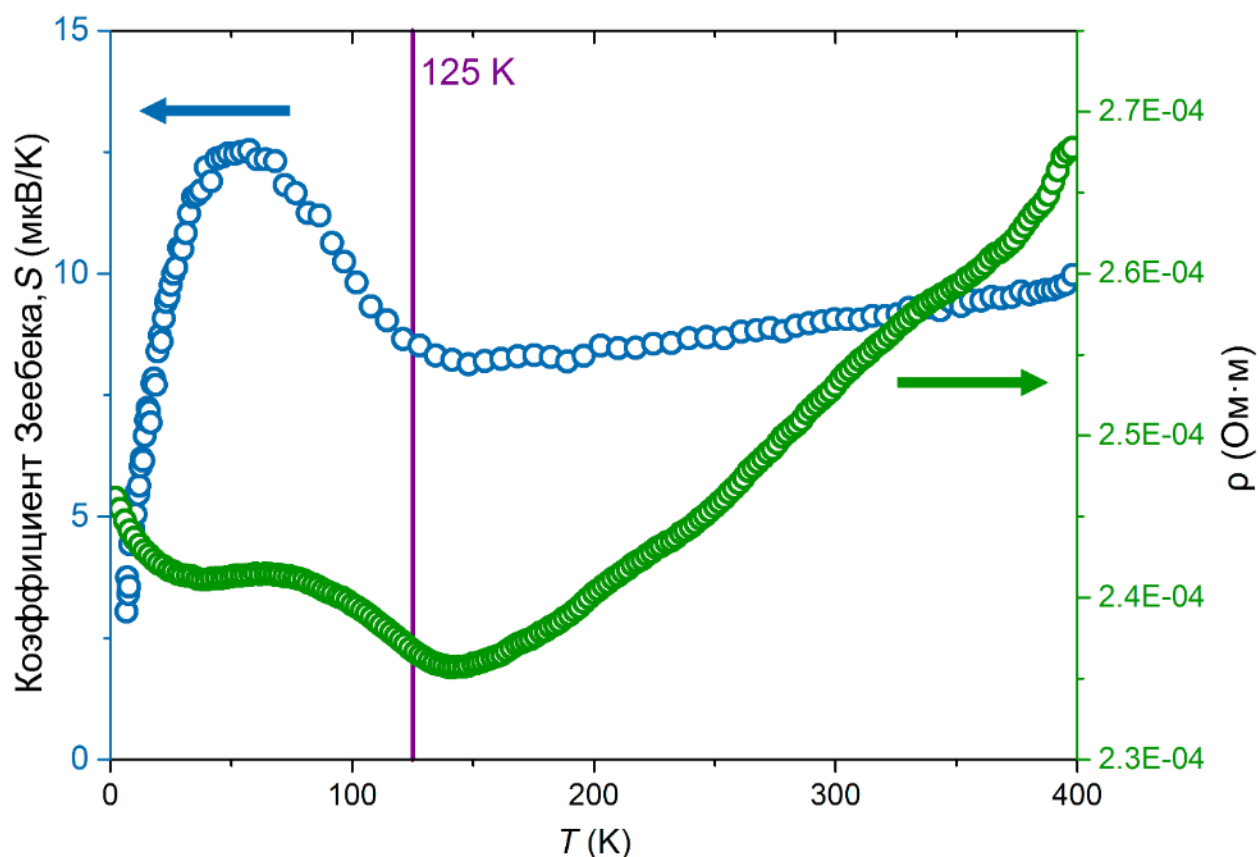


Рисунок 96. Температурные зависимости электрического сопротивления (зеленые точки) и коэффициента Зеебека (синие точки) таблетки состава $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$.

4.16. ^{57}Fe мессбауэровская спектроскопия $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe регистрировали на образцах состава $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ в интервале температур 14–300 К. Выше 125 К их спектры имеют узкую ассиметричную форму (рисунок 97), которую можно описать с помощью нескольких квадрупольных дублетов с близкими значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления (таблица 22). Из-за сложности спектра соотношение интенсивностей дублетов зафиксировали в соответствии с кратностью позиций железа, а атомов железа в частично заселенной позиции Fe5 не учитывали, так как их число мало по сравнению с остальными атомами железа. Отсутствие зеемановского расщепления выше 125 К указывает на отсутствие магнитного упорядочения в этой области температур, что согласуется с их температурами Нееля (около 125 К), определенными из данных магнитных и термодинамических измерений.

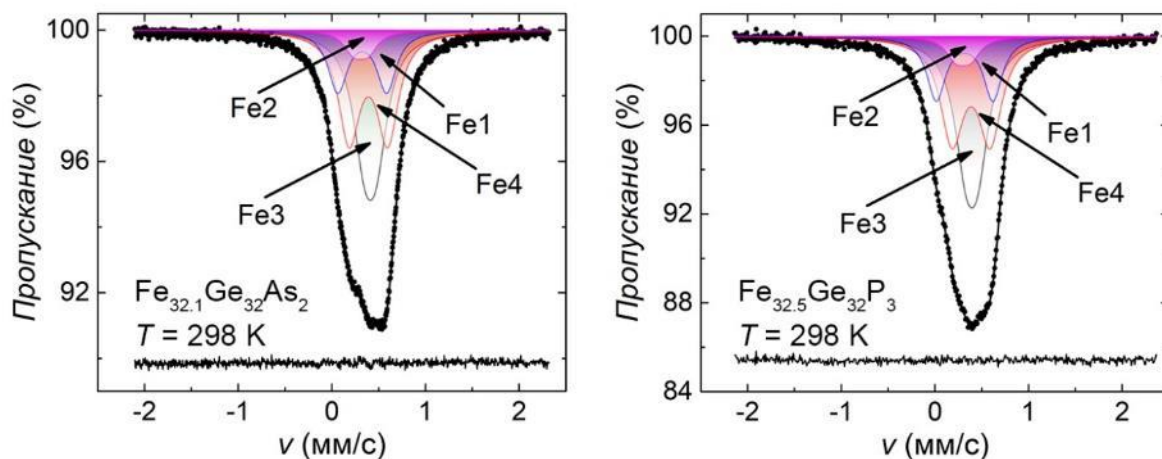


Рисунок 97. ^{57}Fe Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (слева) и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ (справа) при комнатной температуре. Экспериментальные данные показаны черными точками, а расчетный спектр - черной линией. Парциальные вклады Fe1, Fe2, Fe3 и Fe4 представлены синим, фиолетовым, зеленым и красным цветами соответственно.

Таблица 22. Параметры аппроксимации ^{57}Fe мессбауэровских спектров $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ при комнатной температуре.

Образец	Позиция	δ (мм/с)	Δ (мм/с)	Γ (мм/с)	A (%)
$\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	Fe1	0.33(1)	0.52(2)	0.25(1)	18.75(2)
	Fe2	0.31(1)	0.15(3)	0.25*	6.25(1)
	Fe3	0.41(1)	0.13(2)	0.25*	37.50(4)
	Fe4	0.39(1)	0.41(1)	0.25*	37.50(4)
$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	Fe1	0.32(1)	0.61(1)	0.30(2)	18.75(2)
	Fe2	0.30(1)	0.15(4)	0.30*	6.25(1)
	Fe3	0.40(1)	0.13(2)	0.30*	37.50(4)
	Fe4	0.39(1)	0.40(2)	0.30*	37.50(4)

*ширина спектральных линий Γ была задана одинаковой для всех атомов железа.

Позиции Fe3 и Fe4 имеют одинаковую кратность, поэтому их парциальные спектры нельзя отличить только на основании их интенсивности, в отличие от спектров остальных позиций. Для того, чтобы соотнести спектры с атомами Fe3 и Fe4, рассчитали главные компоненты $\{V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}\}_i$ градиента электрического поля (ГЭП) для различных позиций железа. Расчет ГЭП произвели в приближении точечных зарядов на основании кристаллографических данных и рассчитанных методом DFT

зарядов атомов. Основные компоненты $\{V_{ii}\}_{i=X,Y,Z}$ тензора ГЭП использовали для теоретической оценки квадрупольного расщепления:

$$\Delta^{\text{теор}} = eQV_{ZZ} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{\frac{1}{2}},$$

где $eQ = 0.15$ барн [244] – ядерный квадрупольный момент ^{57}Fe в возбужденном состоянии, а $\eta \equiv (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$ – параметр асимметрии. Полученное в результате расчета соотношение $|V_{ZZ(\text{Fe4})}:V_{ZZ(\text{Fe3})}| \approx 2$ близко к экспериментальному соотношению значений квадрупольного расщепления.

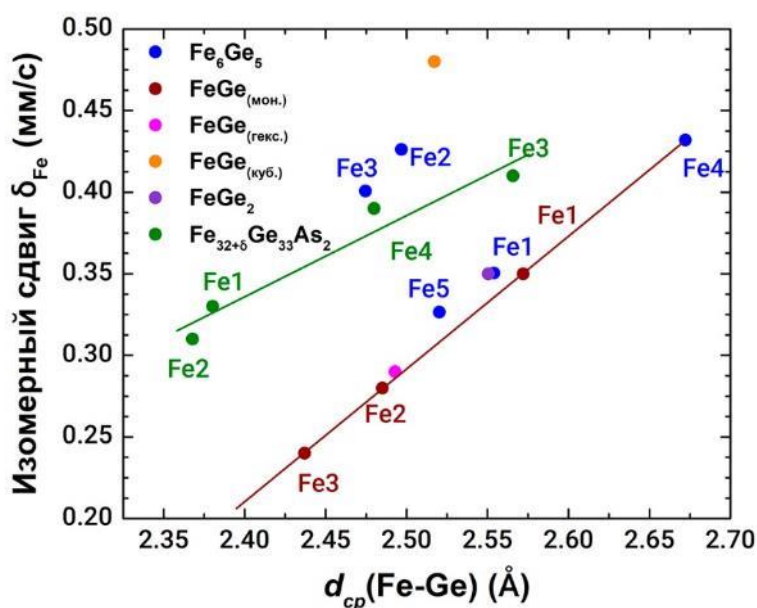


Рисунок 98. Изомерный сдвиг отдельных позиций железа в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, Fe_6Ge_5 и родственных соединениях в зависимости от среднего расстояния этих атомов до соседних атомов Ge. Изомерные сдвиги приведены для комнатной температуры. Данные для FeGe и FeGe_2 взяты из работ [5,8,12–15].

В полученных ^{57}Fe мессбауэровских спектрах $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ атомы железа демонстрируют значения изомерного сдвига в диапазоне $\delta_{\text{Fe}} = 0.30\text{--}0.41$ мм/с (таблица 22), при этом значения δ_{Fei} для отдельных позиций между фазами отличаются менее, чем на 0.01 мм/с. Эти значения хорошо согласуются со значениями для бинарных германидов, а также арсенидов и фосфидов железа FeGe [5,8,12–15,267–269]. Если дополнить приведенный в Разделе 4.9 график зависимости величины изомерного сдвига от среднего расстояния Fe-Ge данными для $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, то можно видеть (рисунок 98), что в случае последнего также наблюдается монотонная зависимость

близкая к линейной, однако она располагается выше зависимости для моноклинного FeGe.

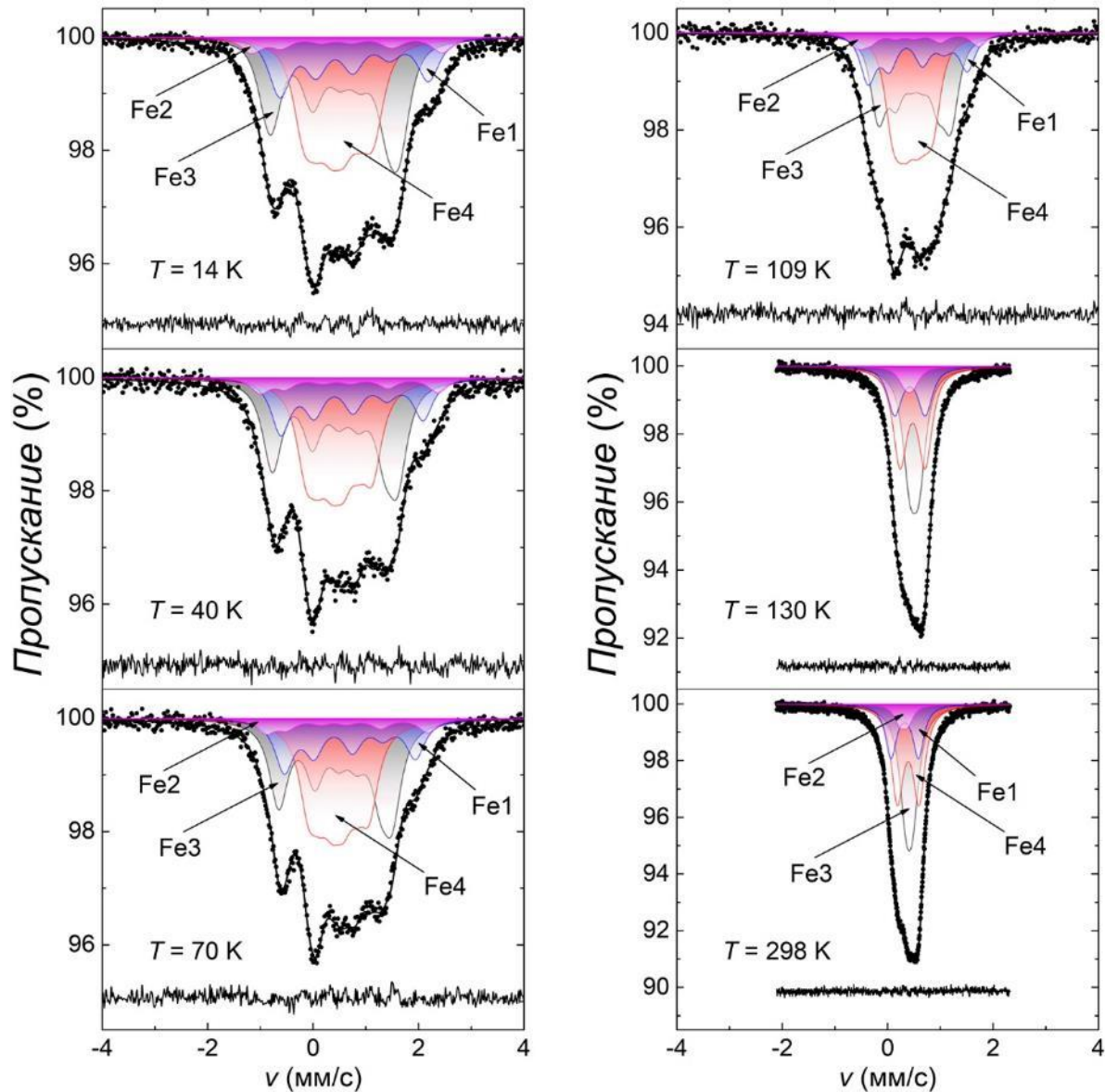


Рисунок 99. ^{57}Fe Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ при нескольких температурах, включая низкотемпературную область ($T < T_N$).

Ниже температуры Нееля ^{57}Fe мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (рисунок 99) значительно уширены за счет выраженного зеемановского расщепления. Спектры в этой области были описаны как суперпозиция четырех зеемановских секстетов в рамках полного Гамильтониана сверхтонких взаимодействий [244]:

$$\hat{H}_{\mu Q} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] - g\mu_N B_{\text{hf}} [(\hat{I}_x \cos \varphi + \hat{I}_y \sin \varphi) \sin \theta + \hat{I}_z \cos \theta],$$

где $\hat{I}$ и $\hat{I}_{X,Y,Z}$ – это операторы ядерного спина и его проекции на главные оси, θ , φ – полярные координаты сверхтонкого поля B_{hf} в системе координат градиента электрического поля.

Мессбауэровские спектры $Fe_{32.5}Ge_{32}P_3$ в низкой области температур ($T \ll T_N$) не могут быть описаны аналогично $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$. Очень гладкие магнитные сверхтонкие структуры ядерных уровней ^{57}Fe проявляются при всех температурах ниже 125 К и могут быть удовлетворительно аппроксимированы только в виде распределения сверхтонких магнитных полей (Рисунок 100), что связано с неупорядоченным расположением атомов Ge и P в смешанно заселенной позиции Ge1 в $Fe_{32.5}Ge_{32}P_3$.

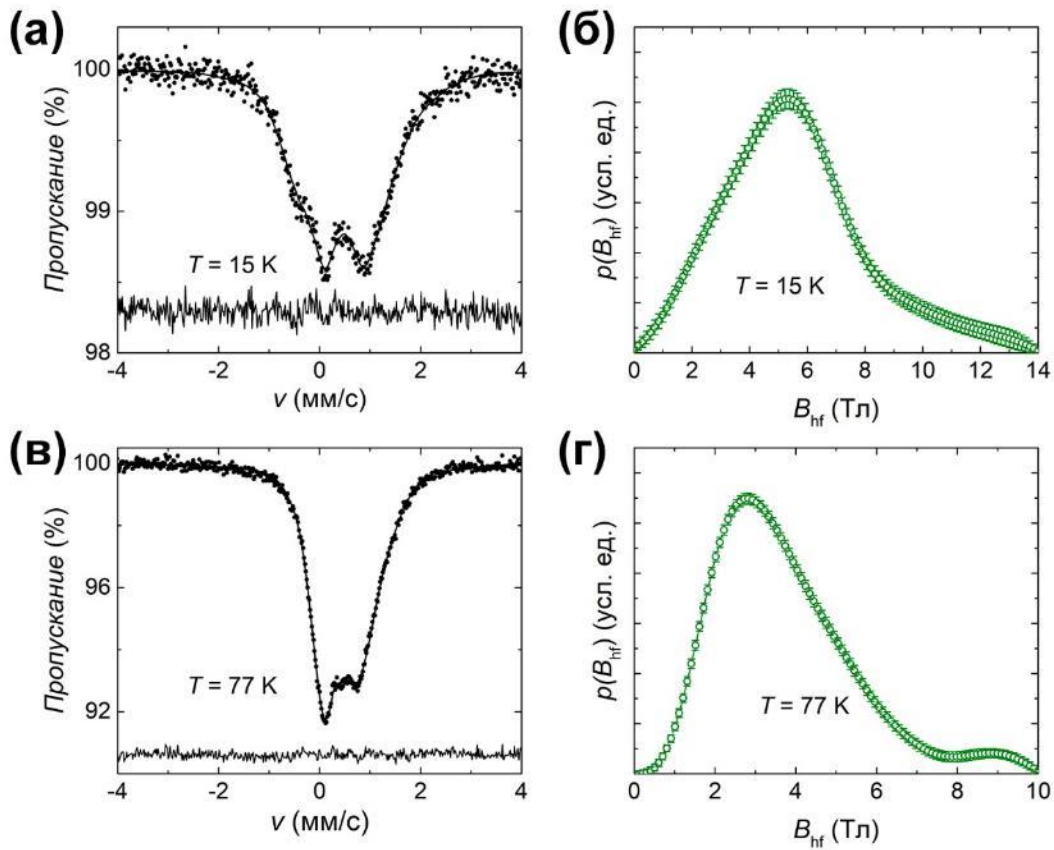


Рисунок 100. Мессбауэровские спектры $Fe_{32.5}Ge_{32}P_3$ при в низкотемпературной области ($T < T_N$) (а,в) и соответствующие им распределения сверхтонких полей (б,г).

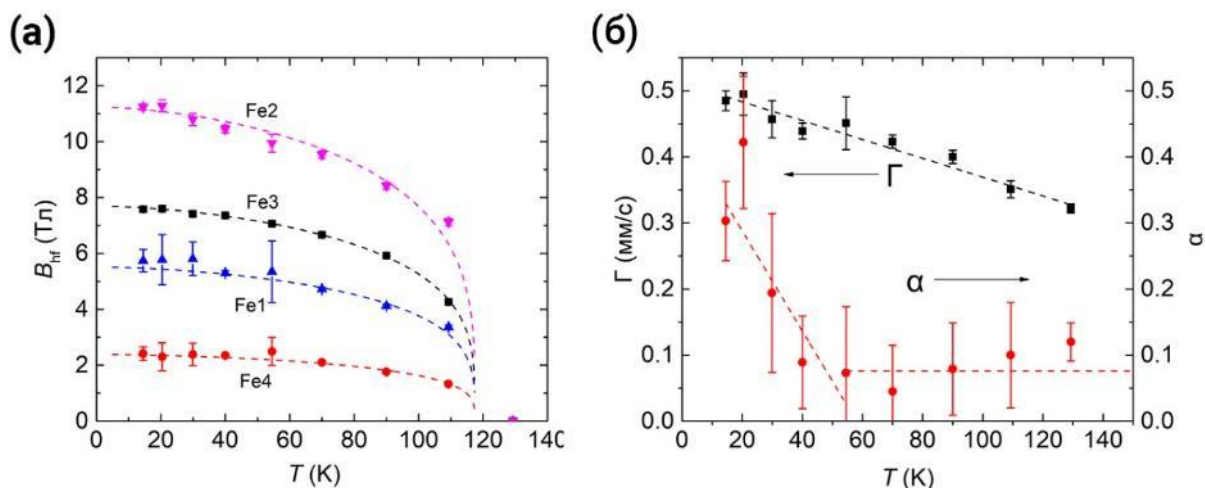


Рисунок 101. Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (а); ширины резонансных линий Γ (черные квадраты) и гауссового вклада α (красные кружки) для $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (б). Пунктирные линии на (а) и (б) – ориентиры для глаз.

Средние величины сверхтонких полей для $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ близки и составляют 5.5(2) Тл и 5.6(1) Тл соответственно при температуре 15 К. В $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ величины сверхтонкого поля H_{hf} значительно различаются для разных позиций железа, при 15 К они лежат в диапазоне от 2.5 до 11 Тл (рисунок 101а), что связано с большим различием в атомном окружении для разных позиций железа. Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ также демонстрируют уширение ширины резонансных линий Γ при понижении температуры (рисунок 101б), что может быть связано с распределением сверхтонкого поля H_{hf} вследствие формирования неколлинеарной магнитной структуры [269–273]. Сходная неоднородность сверхтонкого поля, вызванная отклонением магнитных моментов от коллинеарности, при низкой температуре также наблюдается и в родственных соединениях структурного типа MgFe_6Ge_6 [22–27]. Интересно также отметить, что примерно при 60 К также происходит изменение формы линий. Выше данной температуры форма линий близка к функции Лоренца, тогда как данной температуры происходит значительное увеличение вклада гауссовой составляющей α (рисунок 101б).

4.17. Магнитная структура $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$

Для определения магнитной структуры образцы составов $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ исследовали методом дифракции нейтронов на дифрактометре высокого разрешения SPODI (FRM II, Германия) при температурах 4, 150 и 300 К и на

дифрактометре G4.1 (LLB, CEA Saclay, Франция), предназначенном для уточнения магнитных структур, в температурном диапазоне 1.5-80 К с шагом 10 К и в диапазоне 80-180 К с шагом 20 К.

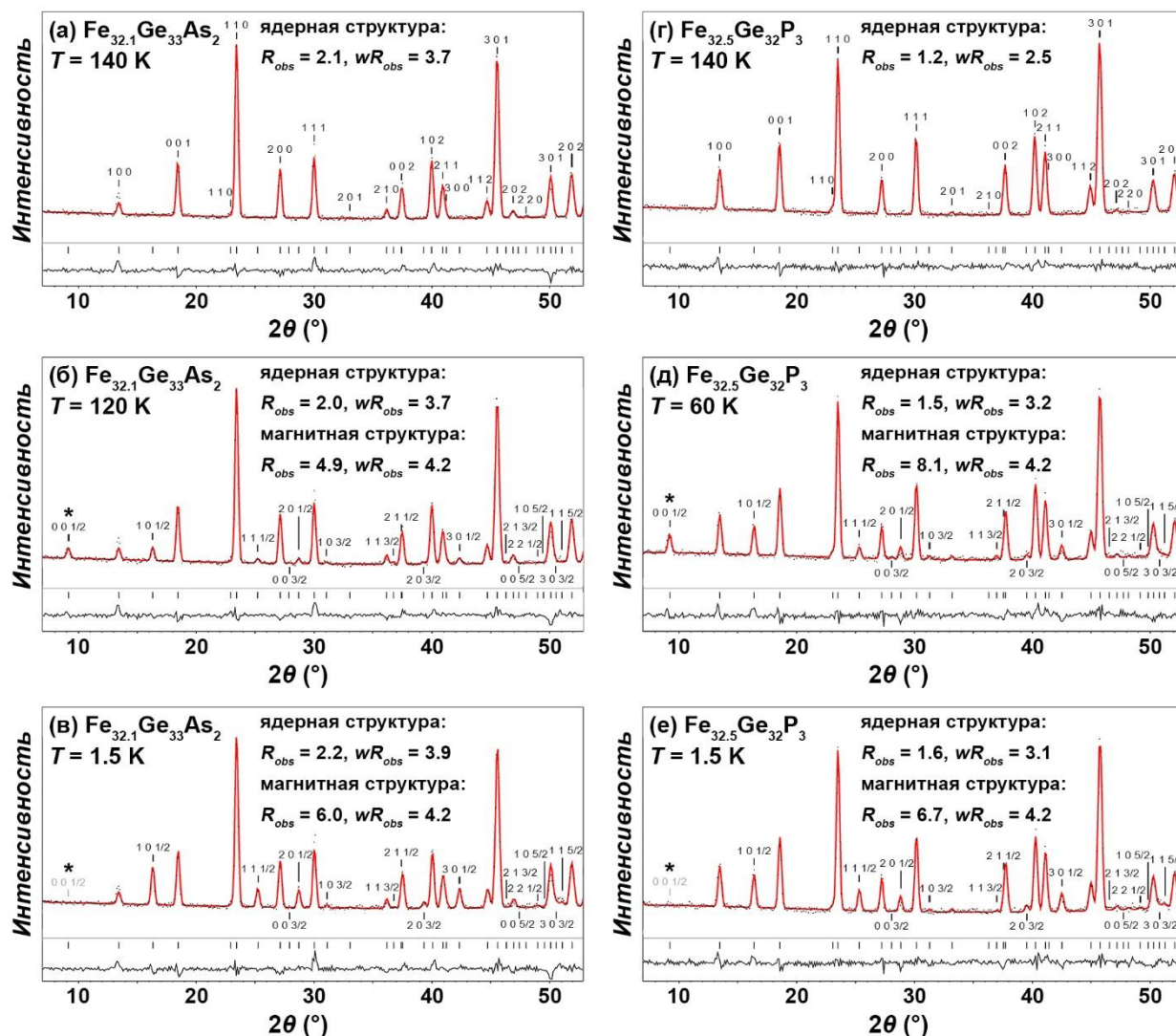


Рисунок 102. Типичные нейтронограммы $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (а-в) и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ (в-е). Черные точки представляют экспериментальную дифракционную картину, красная линия представляет вычисленную дифракционную картину для уточнения в магнитной пространственной группе $R\bar{b}2_1/m$, а черные галочки показывают рефлексы от кристаллической или магнитной структуры.

Типичные нейтронограммы образцов $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$, полученные на дифрактометре G4.1, показаны на рисунке 102. Выше T_N фаз данные дифрактограммы не содержат дополнительных рефлексов относительно дифрактограмм, полученных на рентгеновском излучении, при этом уточнение кристаллической структуры согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Ниже температуры 125 К как в случае с $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, так и в случае с $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ на нейтронограммах присутствуют дополнительные пики, которые отсутствуют на соответствующих рентгенограммах, что говорит о том, что они имеют только магнитное происхождение. Данные пики соответствуют сверхструктурным рефлексам серии $hkl/2$, что означает, что магнитная структура является соразмерной, однако происходит удвоение ячейки относительно оси c в магнитной структуре. С уменьшением температуры интенсивность сверхструктурных рефлексов ожидается возрастает для всех рефлексов, кроме серии $00l/2$. Данные рефлекссы полностью исчезают при температурах 100 К и 20 К для $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ соответственно, что указывает на реализацию двух магнитных структур в данных соединениях – низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ). Дополнительных пиков, относящихся к большей сверхячейке или несоразмерной структуре, обнаружено не было.

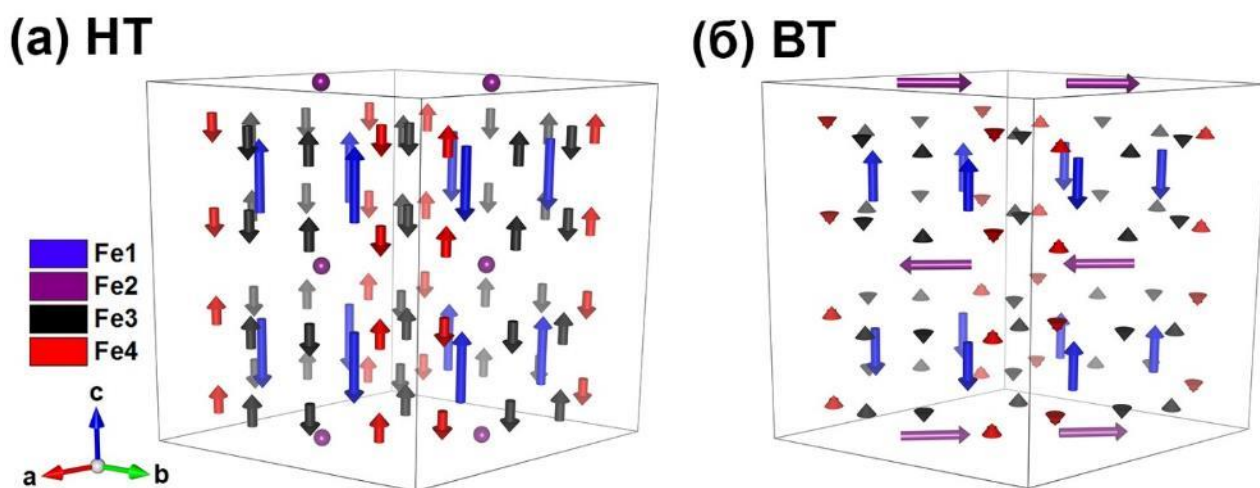


Рисунок 103. Магнитные моменты атомов Fe в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (а) и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ (б), полученные из уточнения магнитных структур в магнитной пространственной группе P_{b21}/m . Области низкотемпературных и высокотемпературных магнитных структур отмечены символами НТ и ВТ соответственно.

Анализ неприводимых представлений показал, что группа Шубникова P_{b21}/m (№ 11.56, тип IV, установка: $(a, 2c, b)$) является высшей пространственной группой, возможной для магнитной структуры в высокотемпературной области, вследствие ненулевой интенсивности рефлекса $(0; 0; \frac{1}{2})$. В данной группе все позиции железа могут иметь ненулевой магнитный момент, кроме частично заселенной позиции Fe5, однако данная позиция соответствует не более 0.5 атомам Fe в пересчете на формульную единицу, поэтому ее вкладом можно пренебречь. В магнитной

пространственной группе $P_{b21/m}$ магнитные моменты атомов Fe1 ($0; 0; M_z$) направлены вдоль оси c , спины атомов Fe2 ($M_x; M_y; 0$) расположены в плоскости ab , тогда как магнитные моменты атомов Fe3 и Fe4 могут иметь произвольное направление ($M_x; M_y; M_z$). Уточнение компонент M_x и M_y для атомов Fe3 и Fe4 не позволяет получить стабильное решение, поэтому для них была уточнена только проекция на ось c .

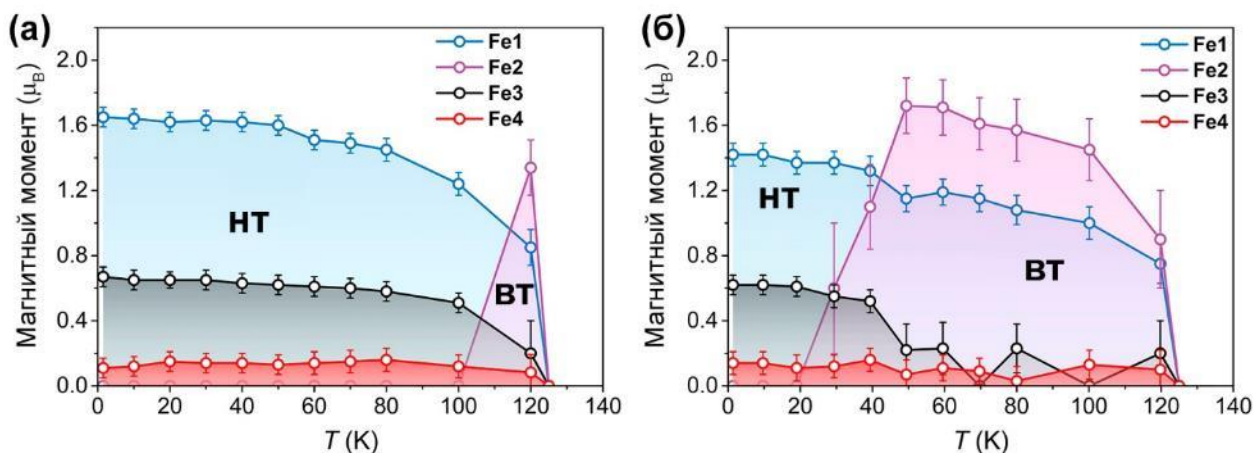


Рисунок 104. Магнитные моменты атомов Fe в $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$ (а) и $Fe_{32.5}Ge_{32}P_3$ (б), полученные из уточнения магнитных структур в магнитной пространственной группе $P_{b21/m}$. Области низкотемпературных и высокотемпературных магнитных структур отмечены символами НТ и ВТ соответственно.

Уточнение магнитной структуры в группе $P_{b21/m}$ позволяет получить близкие к монотонным зависимости магнитных моментов для атомов Fe1, Fe3 и Fe4, однако при переходе в область низких температур магнитные моменты на позиции Fe2 становятся равным нулю из-за нулевой интенсивности пиков серии $00l/2$ (рисунок 104). Данные мессбауэровской спектроскопии $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$ при этом указывают на высокое значение магнитного момента атомов Fe2 в низкотемпературной области. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ также не показывает признаков магнитного разупорядочения в области 100 К. Для уточнения магнитного момента атомов Fe2 симметрию магнитной подрешетки понизили до пространственной группы $P1$.

Для получения стабильных решений в пространственной группе $P1$ на магнитные моменты атомов Fe наложили ряд ограничений. Компоненты M_x и M_y всех позиций Fe, кроме Fe2, задали равными нулю, тогда как компоненты M_z отдельных атомов связали уравнениями так, чтобы конфигурации магнитных моментов отдельных позиций имели наиболее высокую возможную симметрию, при этом

значения магнитного момента не принимали нулевых значений. Температурные зависимости абсолютных значений магнитных моментов, полученные в результате такого уточнения, представлены на рисунке 105. Вследствие большого числа параметров и наличия корреляции между магнитными моментами отдельных позиций, в значениях магнитных моментов наблюдается высокая степень неопределенности. Тем не менее, полученные зависимости показывают, что магнитный момент на атомах Fe2 может сохраняться в низкотемпературной области, причем температурные зависимости магнитных моментов атомов Fe в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ сходны с температурными зависимостями их сверхтонких магнитных полей B_{hf} , определенными из мессбауэровских спектров данного образца. Из сравнения этих кривых можно определить линейный коэффициент $A = B_{\text{hf}}/\mu_{\text{Fe}}$, связывающий величину сверхтонкого магнитного поля B_{hf} и магнитного момента. Полученные таким образом значения коэффициента A находятся в диапазоне 6–11 Тл/ μ_B , что согласуется с литературными данными по другим бинарным и тройным германидам железа [5,8–16,23,24,26,27,30].

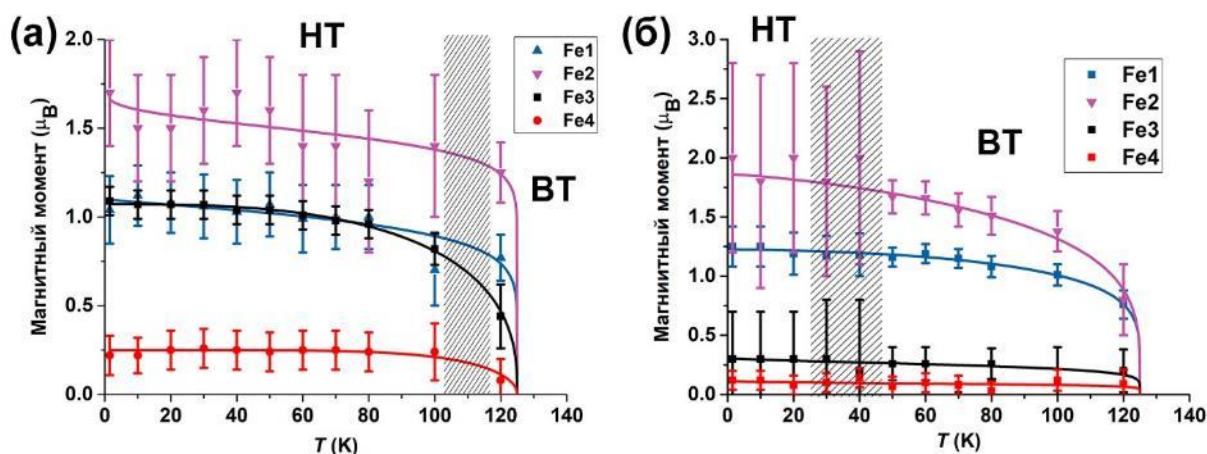


Рисунок 105. Магнитные моменты атомов Fe в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ (а) и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ (б), полученные из уточнения магнитных структур в пространственной группе $P1$. Сплошные линии – ориентиры для глаз. Области низкотемпературных и высокотемпературных магнитных структур отмечены символами HT и BT соответственно, область в которой происходит изменение направления спина атома Fe2 выделена штриховыми линиями.

Полученные в результате уточнения в пространственной группе $P1$ модели магнитных структур практически идентичны магнитным структурам, полученным при уточнении в магнитной пространственной группе $Pb2_1/m$. Главное различие между ними заключается в ненулевом магнитном моменте M_z на атомах Fe2 в области низких

температур, а также в несколько отличной конфигурации магнитных моментов Fe3 в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, так как другие конфигурации приводили к нулевому моменту атомов Fe2 в низкотемпературной магнитной структуре.

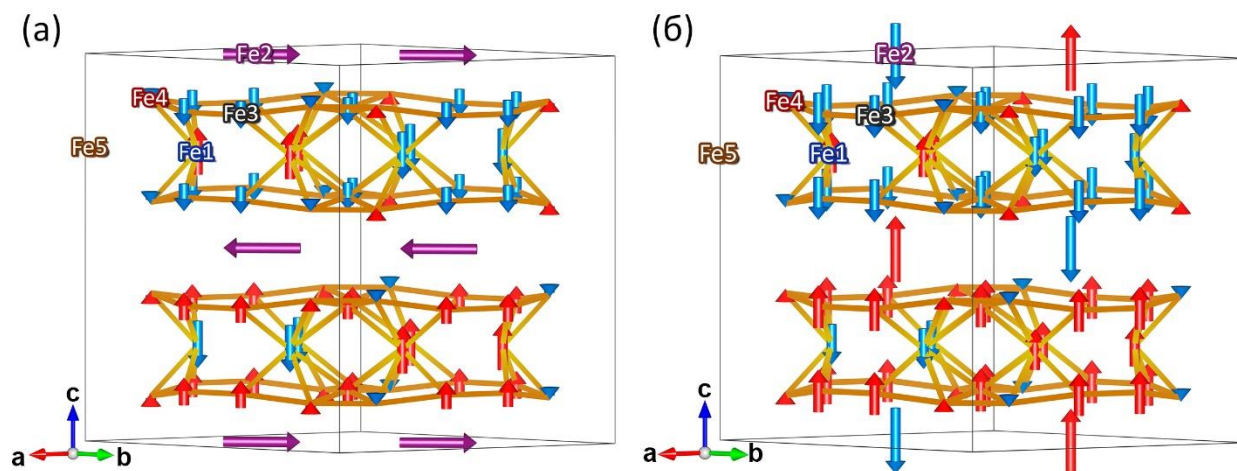


Рисунок 106. Модели магнитной структуры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ при 120 K (а) и 1.5 K (б), полученные из уточнения магнитных структур в пространственной группе $P1$. Атомы германия и мышьяка не показаны. Связи между атомами железа, короче 2.9 Å показаны коричневыми линиями.

Предполагаемая высокотемпературная (между 100 и 125 K) магнитная структура $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ представлена на рисунке 106а. Структура является антиферромагнитной, магнитный момент одной элементарной ячейки компенсирует другой вдоль оси c . Магнитные моменты на атомах Fe1, Fe3 и Fe4 коллинеарны оси c , а момент на атоме Fe2 лежит в плоскости ab и параллелен направлению $(1 - 1 0)$. Позиции Fe3 и Fe4 образуют слоистую антиферромагнитную $(+ + - -)$ подрешетку, вдоль оси c , тогда как Fe2 образует слоистую подрешетку типа $(+ -)$. Атомы Fe1 ферромагнитно упорядочены в треугольниках внутри блока типа Co_2Al_5 , однако сами треугольники антиферромагнитно упорядочены в шахматном порядке.

При охлаждении до 100 K происходит изменение ориентации магнитного момента на атоме Fe2 с перпендикулярного оси c (при высокой температуре) к параллельному оси c (при низкой температуре). Таким образом, при низких температурах все моменты направлены вдоль оси c , а предполагаемая магнитная структура $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ при 1.5 K представлена на рисунке 106б.

Для $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ мы получили аналогичные модели магнитных структур (рисунок 107), однако магнитные моменты на атомах Fe3 меньше и соседние атомы одного типа в одном слое упорядочены антиферромагнитно, а не ферромагнитно, как

в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$. Моменты на Fe1 и Fe2 ведут себя аналогично соответствующим им атомам в $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, однако реориентация спина Fe2 происходит постепенно, при более низких температурах в диапазоне от 40 К до 20 К и приводит к несколько другому расположению спинов атомов Fe2.

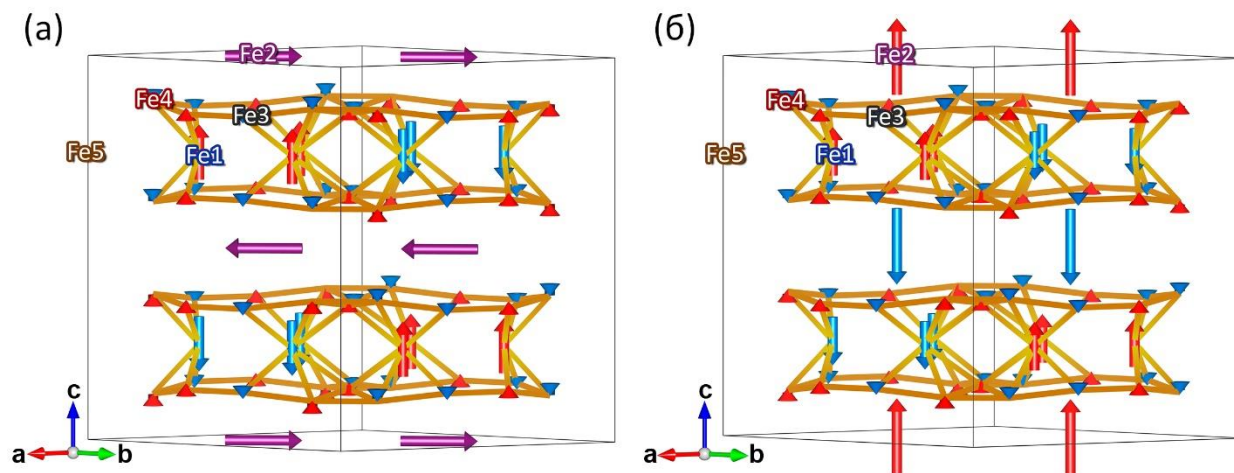


Рисунок 107. Модели магнитной структуры $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ при 80 К (а) и 1.5 К (б), полученные из уточнения магнитных структур в пространственной группе $P1$. Атомы германия и фосфора не показаны. Связи между атомами железа, короче 2.9 Å показаны коричневыми линиями.

Изменение магнитной структуры, вызванное изменением ориентации магнитных моментов, указывает на конкуренцию магнитных взаимодействий и также проявляется в родственной гексагональной модификации FeGe и в фазах RFe_6Ge_6 [9,22–27], однако, за исключением соединения YbFe_6Ge_6 , такие изменения проявляются как относительно небольшое отклонение магнитных моментов от главной оси.

Изменение ориентации магнитного момента атома Fe2 не было обнаружено при исследовании данных образцов методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии. В случае $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ все измерения проводили в области существования низкотемпературной магнитной структуры, тогда как в случае $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ большая степень неоднородности сверхтонких полей не позволяет провести детальный анализ сверхтонких взаимодействий.

Как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области магнитные структуры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$ представляют собой сложные слоистые антиферромагнитные структуры, причем их симметрия гораздо ниже симметрии ядерных структур соединений, которые соответствуют пространственной группе

P6/mmm. Понижение симметрии магнитных структур связано с большим числом кристаллографически независимых позиций железа, которые образуют различающиеся по симметрии антиферромагнитные подрешетки. Различное координационное окружение для отдельных позиций железа также приводит к значительному различию в величинах магнитных моментов, которые находятся в интервале 0.1–2 μ_B .

Удвоение элементарной ячейки магнитной структуры вдоль оси *c* относительно ядерной обусловлено как антиферромагнитным упорядочением атомов Fe2 вдоль этой оси, которое вследствие симметрии данной позиции не может осуществляться в пределах одного периода кристаллической ячейки, так и образованием слоев из атомов Fe1, Fe3 и Fe4 (рисунки 106 и 107), которые упорядочены антиферромагнитно по отношению друг к другу, тогда как внутри данных слоев часть атомов упорядочена ферромагнитно вдоль этого направления. Последнее, вероятно, связано с наличием связей Fe-Fe, короче 2.9 Å, внутри таких слоев, тогда как расстояния Fe-Fe между ними превышают 3.5 Å. Вместе с тем, так как атомы Fe1, Fe3 и Fe4 также связаны с большим числом атомов Ge, а число коротких контактов между этими атомами Fe невелико, внутри самого слоя также наблюдается полное или частичное антиферромагнитное упорядочение.

Ближние магнитные структуры $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$ и $Fe_{32.5}Ge_{32}P_3$, а также сходное магнитное поведение фаз $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$ ($E = Si, P, As$) в целом может быть обусловлено расположением атомов третьего *p*-элемента в структуре данных соединений. Как было отмечено выше, замещение германия на кремний и фосфор в фазах $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$ ($E = Si, P, As$) происходит именно в слоях из атомов Fe1, Fe3 и Fe4, где так же расположена частично заселенная позиция Fe5. Замещение Ge на As при этом происходит в слоях между ними, которые богаты германием, однако данные атомы непосредственно не связывают атомы железа из одних слоев с другим.

4.18. Заключение

Проведенные исследования известного бинарного германида железа Fe_6Ge_5 и новых тройных германидов железа, а также анализ литературы показали, что в строении и физических свойствах германидов железа существует ряд общих закономерностей, справедливых также и для соединений, значительно отличающихся между собой по составу.

Вне зависимости от координационного числа атома германия, соседние атомы железа располагаются, как правило, в строго определенных положениях в вершинах ромбододекаэдра или производной от него пятишапочной тригональной призмы, при этом вершины, не заполненные атомами железа, либо остаются пустыми, либо заселяются третьим электроположительным элементом R. Другие атомы германия также могут заполнять вершины полиэдра, однако они располагаются на расстоянии, как правило, превышающем 2.7 Å. Заполнение вершин данных полиэдров атомами железа может происходить большим количеством различных способов, что приводит к разнообразию различных подструктур железа, от 3-мерных каркасов до изолированных атомов железа.

Результаты проведенных квантовохимических расчетов показывают, что такая жесткость координации может являться следствием выраженной ковалентной и направленной связи Ge-Fe. При этом лишь отдельные короткие связи Ge-Fe можно отнести к двухцентровым связям, и во взаимодействия Ge-Fe могут быть вовлечены несколько соседних атомов железа, что делает сложным разработку универсальных правил подсчета электронов для такого типа соединений.

Подобная координация также возможна для атомов галлия, при этом, как было показано для Fe_6Ga_5 , она может сопровождаться образованием коротких связей между атомами галлия в соседних полиэдрах, чего не наблюдается для германидов железа вследствие большей валентности германия и высокой степени оптимизации связей Ge-Fe.

На строение германидов железа большое влияние оказывают локальные факторы, причем как размерные, так и электронные. Различное строение отдельных фаз общего состава $\text{Fe}_6(\text{Ge},\text{Ga})_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge},\text{Ga})_{5+y}$ можно объяснить различием в оптимизации отдельных взаимодействий между атомами *p*-элемента и атомами *d*-металла для атомов Ge и Ga. Фазы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) представляют собой структуры срастания, для образования которых важно точное соответствие размеров блоков друг другу. Для фаз $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) было показано, что замещение Ge на другой *p*-элемент происходит только в определенных позициях в структуре. Вместе с тем электронные факторы и в данном случае могут играть большую роль, как в случае $\text{E} = \text{As}$, где за счет большей валентности мышьяка высвобождается большая полость, что позволяет снять напряжения в структуре.

Тип подструктуры железа играет определяющую роль в магнитном поведении германидов железа. Плотные трехмерные каркасы демонстрируют преимущественно ферромагнитное упорядочение, тогда как подструктуры, содержащие изолированные низкоразмерные фрагменты, склонны упорядочиваться антиферромагнитно за счет преобладания антиферромагнитных взаимодействий Fe-Ge-Fe. Результаты исследования магнитного упорядочения в Fe_6Ge_5 показывают, что в промежуточных случаях, где формально трехмерная подструктура железа состоит из слабосвязанных низкоразмерных фрагментов, также может наблюдаться антиферромагнитное упорядочение при наличии слоев, богатых атомами железа, и слоев, богатых атомами германия. Конкуренция магнитных взаимодействий при таком упорядочении приводит к магнитной фрустрации атомов Fe, связывающих низкоразмерные фрагменты, что выражается в более низкой температуре магнитного упорядочения по сравнению с остальными атомами Fe. Аналогичное поведение также демонстрирует и моноклинная модификация FeGe со схожим слабо связанным каркасом из атомов железа. Антиферромагнитное упорядочение в соединениях со слабо связанной подструктурой железа достаточно легко дестабилизировать. При замещении части германия на атом 13-й группы (Al, Ga) антиферромагнитные взаимодействия ослабевают, и такое соединение может проявлять ферромагнитное упорядочение, что наблюдается для $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge,Ga})_{5+y}$, $\text{Fe}_6(\text{Ge,Ga})_5$ и $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Ga}_{7+x}$.

Подструктура Fe в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si, P, As}$) содержит достаточно малое число коротких связей в сравнении с Fe_6Ge_5 , однако подобно последнему они также демонстрируют слоистые структуры с чередованием слоев, богатых железом, и слоев, богатых германием, что приводит к антиферромагнитному упорядочению в данных соединениях с образованием также слоистой магнитной структуры за счет доминирования сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe между слоями. Замещение части атомов германия на атомы другого *p*-элемента в $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$, происходит внутри блоков, богатых железом, поэтому не влияет значительно на магнитное поведение данных фаз.

Вследствие малой полярности химической связи, магнитные моменты на атомах железа могут сильно зависеть от координационного окружения и значительно отличаться для различных кристаллографических позиций, поэтому сложные кристаллические структуры Fe_6Ge_5 и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{P, As}$) с большим числом

независимых позиций железа, имеющих различное окружение, демонстрируют большое различие в величинах магнитных моментов для отдельных позиций Fe.

5. Выводы

1. Синтезированы и охарактеризованы новое семейство тройных германидов железа $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$), а также известные, но малоизученные бинарные соединения Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 и их новые производные $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$.
2. Показано, что кристаллическая структура синтезированных фаз построена сочетанием различных координационных полиэдров германия, которые сходны или идентичны тем, что встречаются в двойных германидах железа, и могут быть представлены как производные от ромбододекаэдра $\text{Ge}@\text{Fe}_{14}$, присутствующего в бинарных фазах системы Fe-Ge, богатых железом.
3. Определено, что при 650°C существование твердого раствора между изоструктурными фазами Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 ограничено узкой областью (менее 1 атома на формульную единицу), примыкающей к Fe_6Ge_5 . Установлено, что вместо протяженного твердого раствора структурного типа Fe_6Ge_5 происходит образование близких по строению фаз $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, кристаллизующихся в других (но родственных) структурных типах. Проведенные теоретические расчеты показывают, что образование данных фаз связано с различной оптимизацией отдельных взаимодействий между атомами p -элемента и атомами Fe для Ge и Ga вследствие различной валентности последних.
4. Показано, что кристаллическая структура фаз $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) отлична от других полученных ранее производных гексагонального FeGe и представляют собой структуру двумерного срастания, содержащую чередующиеся колонки двух структурных типов: MgFe_6Ge_6 и Co_2Al_5 . Выявлено, что образование фаз $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ происходит в результате подстройки блока типа MgFe_6Ge_6 под блок типа Co_2Al_5 путем полного или частичного замещения Ge в определенных позициях на Si, P или As. При этом, ввиду различия в атомных радиусах и строении валентной оболочки, атомы 3 и 4 периода замещают атомы германия неодинаковым способом, что обуславливает различные области гомогенности фаз, а также наличие между $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, области упорядоченных твердых растворов, внутри которой атомы мышьяка и фосфора сохраняют свои исходные позиции.

5. Установлено экспериментально, что Fe_6Ge_5 и $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) демонстрируют сложное магнитное поведение с наличием различных антиферромагнитных структур в зависимости от температуры. Показано, что антиферромагнитное упорядочение в данных соединениях вызвано слоистой кристаллической структурой с чередованием слоев, богатых железом, и слоев, богатых германием, которые обеспечивают сверхобменные взаимодействия Fe-Ge-Fe. Большое число кристаллографически независимых позиций Fe с различным координационным окружением также приводит в данных соединениях к большому различию в величине магнитных моментов и к понижению симметрии магнитной структуры.
6. Определено, что замещение Ge на Ga в производных от Fe_6Ge_5 фазах Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ($0.6 < x < 0.9$) и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ ($0.3 < x < 0.6$) ведет к ослаблению антиферромагнитных обменных взаимодействий между низкоразмерными фрагментами, что приводит к тому, что данные фазы демонстрируют ферромагнитное упорядочение при высоких температурах, а температура Кюри увеличивается с ростом содержания Ga.

6. Список литературы

1. Kanematsu K. Magnetic and X-Ray studies of iron-germanium system I partial diagram of phase with B82 and its variant type of structure. // J. Phys. Soc. Jpn. **1965**. V. 20. №1. PP. 36–43.
2. Kanematsu K., Ohoyama T. Magnetic and X-ray studies of iron-germanium system II. Phase diagram and magnetism of each phase. // J. Phys. Soc. Jpn. **1965**. V. 20. №2. PP. 236–242.
3. Sato N., Ouchi H., Takagiwa Y., Kimura K. Glass-like lattice thermal conductivity and thermoelectric properties of incommensurate chimney-ladder compound FeGe_γ . // Chem. Mater. **2016**. V. 28. №2. PP. 529–533.
4. Verchenko V.Y., Wei Z., Tsirlin A.A., Callaert C., Jesche A., Hadermann J., Dikarev E.V., Shevelkov A.V., Crystal growth of the Nowotny chimney ladder phase Fe_2Ge_3 : exploring new Fe-based narrow-gap semiconductor with promising thermoelectric performance. // Chem. Mater. **2017**. V. 29. №23. PP. 9954–9963.
5. Ericsson T. Karner, W., Häggström, L., Chandra, K. Magnetic structure of cubic FeGe . // Phys. Scr. 1981. V. 23. №6. PP. 1118–1121.
6. Lebech B., Bernhard J., Freltoft T. Magnetic structures of cubic FeGe studied by small-angle neutron scattering. // J. Phys.: Condens. Matter. **1989**. V. 1. №35. PP. 6105–6122.
7. Wilhelm H., Baenitz M., Schmidt M., Rößler U. K., Leonov A.A., Bogdanov A.N. Precursor phenomena at the magnetic ordering of the cubic helimagnet FeGe . // Phys. Rev. Lett. **2011**. V. 107. №12. P. 127203.
8. Forsyth J.B., Johnson C.E., Brown P.J. The magnetic structure and hyperfine field of FeGe_2 . // Philos. Mag. **1964**. V. 10. №106. PP. 713–721.
9. Forsyth J.B., Wilkinson C., Gardner P. The low-temperature magnetic structure of hexagonal FeGe . // J. Phys. F: Met. Phys. **1978**. V. 8. №10. PP. 2195–2202.
10. Bernhard J., Lebech B., Beckman O. Neutron diffraction studies of the low-temperature magnetic structure of hexagonal FeGe . // J. Phys. F: Met. Phys. **1984**. V. 14. №10. PP. 2379–2394.
11. Häggström L., Ericsson T., Wäppling R., Karlsson E. Mössbauer Study of Hexagonal FeGe . // Phys. Scr. **1975**. V. 11. №1. PP. 55–59.

12. Wäppling R., Häggström L., Karlsson E. Magnetic properties of FeGe studied by mössbauer effect. // Phys. Scr. **1970**. V. 2. №4–5. PP. 233–236.
13. Felcher G.P., Jorgensen J.D. Magnetic structures of monoclinic FeGe. // J. Phys. C: Solid State Phys. **1983**. V. 16. №32. PP. 6281–6290.
14. Fruchart D., Malaman B., Le Caer G., Roques B. Structures magnétiques de FeGe monoclinique // Phys. Status Solidi A. **1983**. V. 78. №2. PP. 555–569.
15. Max C., Le Caer G., Roques B. Etude des propriétés magnétiques de la variété monoclinique du monogermaniure de fer. // J. Solid State Chem. **1975**. V. 14. №2. PP. 172–180.
16. Adams C.P., Mason T.E., Mentink S.A.M., Fawcett E. The magnetic phase diagram and transport properties of FeGe₂. // J. Phys.: Condens. Matter. **1997**. V. 9. №6. PP. 1347–1355.
17. Mason T.E., Adams C.P., Mentink S.A.M., Fawcett E., Menshikov A.Z., Frost C.D., Holden T.M. Itinerant antiferromagnetism in FeGe₂. // Phys. B (Amsterdam, Neth.). **1997**. V. 237–238. PP. 449–452.
18. Karna S.K., Tristant D., Hebert J.K., Cao G., Chapai R., Phelan W.A., Zhang Q., WuY., Dhital C., Li Y., Cao H.B., Tian W., Dela Cruz C.R., Aczel A.A., Zaharko O., Khasanov A., McGuire M.A., Roy A., Xie W., Browne D.A., Vekhter I., Meunier V., Shelton W.A., Adams P.W., Sprunger P.T., Young D.P., Jin R., DiTusa J. F. Helical magnetic order and Fermi surface nesting in noncentrosymmetric ScFeGe // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. №1. PP. 014443.
19. May A.F., Calder S., Parker D.S., Sales B.C., McGuire M.A. Competing magnetic ground states and their coupling to the crystal lattice in CuFe₂Ge₂. // Sci. Rep. **2016**. V. 6. PP. 35325.
20. Bud'ko S.L., Jo N.H., Downing S.S., Canfield P.C. On magnetic structure of CuFe₂Ge₂: Constrains from the ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. // J. Magn. Magn. Mater. **2018**. V. 446. 260–263.
21. Zaharko O. Schobinger-Papamantellos P., Ritter C., Rodriguez-Carvajal J., Buschow K.H.J. Influence of thermal history on crystal structure, microstructure and magnetic properties of TbFe₆Ge₆ (II). // J. Magn. Magn. Mater. **1998**. V. 187. №3. PP. 293–308.

22. Nishihara R., Akimitsu M., Hori T., Niida H., Ohoyama K., Ohashi M., Yamuguchi Y., Nakawaga Y. Magnetic properties of hp13 type TiFe_6Ge_6 alloy. // J. Magn. Magn. Mater. **1999**. V. 196/197. PP. 665–666.
23. Mazet T., Isnard O., Malaman B. Neutron diffraction and ^{57}Fe Mössbauer study of the HfFe_6Ge_6 -type RFe_6Ge_6 compounds ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$). // Solid State Commun. **2000**. V. 114. PP. 91–96.
24. Mazet T., Malaman B. Evidence of spin reorientation in YbFe_6Ge_6 from neutron diffraction and ^{57}Fe Mössbauer experiments. // J. Phys.: Condens. Matter. **2000**. V. 12. №6. PP. 1085–1095.
25. Avila M.A., Takabatake T., Takahashi Y., Bud'ko S.L., Canfield P.C. Direct observation of Fe spin reorientation in single-crystalline YbFe_6Ge_6 . // J. Phys.: Condens. Matter. **2005**. V. 17. №43. PP. 6969–6979.
26. Mazet T., Ban V., Sibille R., Capelli S., Malaman B. Magnetic properties of MgFe_6Ge_6 . // Solid State Commun. **2013**. V. 159. PP. 79–83.
27. Plugaru N., Piquer C., Grandjean F., Rubín J., Bartolomé J. A magnetic and ^{57}Fe Mössbauer spectral study of the $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_6\text{Ge}_6$ ($\text{R} = \text{Gd}$ and Dy) compounds. // AIP Conf. Proc. **2005**. V. 765. №1. PP. 239–244.
28. Chen J., Gamza M.B., Banda J., Murphy K., Tarrant J., Brando M., Grosche F.M. Unconventional bulk superconductivity in YFe_2Ge_2 single crystals. // Phys. Rev. Lett. **2020**. V. 125. №23. P. 237002.
29. Chaudhary V., Chen X., Ramanujan R. V. Iron and manganese based magnetocaloric materials for near room temperature thermal management. // Prog. Mater. Sci. **2019**. V. 100. PP. 64–98.
30. Verchenko V.Y., Tsirlin, A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Shevelkov A.V. Ferromagnetic order, strong magnetocrystalline anisotropy, and magnetocaloric effect in the layered telluride $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$. // Inorg. Chem. **2015**. V. 54. №17. PP. 8598–8607.
31. Fert A., Cros V., Sampaio J. Skyrmions on the track. // Nat. Nanotechnol. **2013**. V. 8. №3. PP. 152–156.
32. 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. №23. PP. 11385–11398.

33. Yannello V.J., Lu E., Fredrickson D.C. At the limits of isolobal bonding: π -based covalent magnetism in Mn_2Hg_5 . // *Inorg. Chem.* **2020**. V. 59. №17. PP. 12304–12313.
34. Connelly N.G., Damhus T., Hartshorn R.M., Hutton A.T. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. // RSC Publishing: Cambridge. **2005**. P. 51.
35. Pearson W.B. A handbook of lattice spacings and structure of metals and alloys. // Pergamon: New York **1964**. 1050 P.
36. Steurer W., Dshemuchadse J. Intermetallics: structures, properties, and statistics. // Oxford University Press: Oxford. **2016**. 570 P.
37. Rajasekharan T., Schubert K. Kristallstruktur von $\text{Cu}_3\text{Cd}_{10}$. // *Z. Metallkd.* **1982**. V. 73. №4. 262–264.
38. Brandon J.K. Pearson W.B., Riley P.W., Chieh C., Stokhuyzen R. γ -Brasses with R cells. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**. V. 33. №4. PP. 1088–1095.
39. Häussermann U., Viklund P., Boström M., Norrestam R., Simak S.I. Bonding and physical properties of Hume-Rothery compounds with the PtHg_4 structure. // *Phys. Rev. B.* **2001**. V. 63. №12. PP. 125118.
40. Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F. Intermetallische Phasen mit β -Wolfram-Struktur (V_3Pb , Nb_3Pb und V_3Cd). // *Monatsh. Chem.* **1963**. V. 94. №2. PP. 473–476.
41. Kitchingman W.J., Norman P.L. X-ray diffraction studies of the ternary alloys (V , Mn) $_2\text{Ga}_5$. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**. V. 28. №4. PP. 1311–1312.
42. Sarah N., Rajasekharan T.P., Schubert K. Über die Mischung NiZn_xGe_x . // *Z. Metallkd.* **1981**. V. 72. №10. 652–656.
43. El-Boragy M., Schubert K. Kristallstrukturen einiger ternärer Phasen in T-B-B'-Systemen. // *Z. Metallkd.* **1971**. №9. V. 62, 667–675.
44. Viklund P., Lidin S., Berastegui P., Häussermann U. Variations of the FeGa_3 structure type in the systems $\text{CoIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ and $\text{CoGa}_{3-x}\text{Zn}_x$. // *J. Solid State Chem.* **2002**. V. 165. №1. PP. 100–110.
45. Viklund P., Svensson C., Hull S., Simak S.I., Berastegui P., Häussermann U. From $\text{V}_8\text{Ga}_{36.9}\text{Zn}_{4.1}$ and $\text{Cr}_8\text{Ga}_{29.8}\text{Zn}_{11.2}$ to $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$: A remarkable onset of Zn-cluster

- formation in an intermetallic framework. // Chem. – Eur. J. **2001**. V. 7. №23. PP. 5143–5152.
46. Verchenko V.Y., Mironov A.V., Wei Z., Tsirlin A.A., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Crystal growth of intermetallics from the joint flux: exploratory synthesis through the control of valence electron count. // Inorg. Chem. **2019**. V. 58. №2. PP. 1561–1570.
47. Fredrickson D.C., Lee S., Hoffmann R. The Nowotny chimney ladder phases: Whence the 14 electron rule? // Inorg Chem. **2004**. V. 43. №20. PP. 6159–6167.
48. Häussermann U., Boström M., Viklund P., Rapp Ö., Björnängen T. FeGa₃ and RuGa₃: semiconducting intermetallic compounds. // J. Solid State Chem. **2002**. V. 165. №1. PP. 94–99.
49. А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. М.: Изд-во «Мир». **1988**. т. 3. 563 с.
50. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. М.: Изд-во «Металлургия». **1987**. 306 с.
51. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия. **1971**. 296 с.
52. Buschow K.H.J., Van Engen P.G., Jongebreur R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 38. №1. PP. 1–22.
53. Lidin S. Superstructure ordering of intermetallics: B8 structures in the pseudo-cubic regime // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **1998**. V. 54. №2. PP. 97–108.
54. Pettifor D.G. The structures of binary compounds. I. Phenomenological structure maps // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. №3. PP. 285–313.
55. Sanati M., Albers R.C., Pinski F.J. ω -phase formation in NiAl and Ni₂Al alloys // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. №22. PP. 5387–5398.
56. Huang Z. W. Ordered ω phases in a 4Zr–4Nb-containing TiAl-based alloy // Acta Mater. **2008**. V. 56. №8. PP. 1689–1700.
57. Jamieson J.C. Crystal structures of titanium, zirconium, and hafnium at high pressures. // Science. **1963**. V. 140. №3562. PP. 72–73.
58. Poettgen R. Coloring, distortions, and puckering in selected intermetallic structures from the perspective of group-subgroup relations. // Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**. V. 640. №5. PP. 869–891.

59. Sluiter M.H.F. Some observed bcc, fcc, and hcp superstructures. // *Phase Transitions*. **2007**. V. 80. №4–5. PP. 299–309.
60. Degtyareva V.F., Afonikova N.S. Simple metal binary phases based on the body centered cubic structure: Electronic origin of distortions and superlattices. // *J. Phys. Chem. Solids*. **2013**. V. 74. №1. PP. 18–24.
61. Xie W., Luo H., Phelan B.F., Klimczuk T., Cevallos F.A., Cava R.J. Endohedral gallide cluster superconductors and superconductivity in ReGa_5 . // *PNAS*. 2015. V. 112. №51. PP. E7048-E7054.
62. Philippe M.J., Malaman B., Roques B., Courtois A., Protas J. Structures cristallines des phases Fe_3Ga_4 et Cr_3Ga_4 . // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**. V. 31. №2. PP. 477–482.
63. Girgis K., Petter W., Pupp G. The crystal structure of V_8Ga_{41} . // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**. V. 31. №1. PP. 113–116.
64. Burkhardt U., Ellner, M., Grin Y., Baumgartner B. Powder diffraction refinement of the Co_2Al_5 structure. // *Powder Diffr.* **1998**. V. 13. №3. PP. 159–162.
65. Hlukhyy V., Pöttgen R. Preparation and structure refinements of Pd_2Mg_5 and $\text{Ir}_{2.096}\text{Mg}_{1.980}\text{In}_{2.924}$ with hexagonal Co_2Al_5 type structure. // *Intermetallics*. **2004**. V. 12. №5. PP. 533–537.
66. Turbil J.P., Michel A. Crystallographic and magnetic study of $\alpha\text{-Fe-(Ge+Si)}$ solid solution. // *Ann. Chim. (Paris, Fr.)*. **1973**. V. 8. №6. PP. 377–380.
67. Sobczak R. Magnetische Messungen in den Mischphasen $(\text{T}_1, \text{T}_2)_3\{\text{Si, Ge}\}$; ($\text{T}_1, \text{T}_2 = \text{Fe, Co, Ni}$). // *Monatsh. Chem.* **1975**. V. 106. №6. PP. 1389–1395.
68. Бабанова Е.Н., Сидоренко Ф.А., Гельд П.В., Басов Н.И. Упорядочение твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}$. // *ФММ*. **1974**. Т. 38. №3. С. 586–590.
69. Forsyth J.B., Brown P. J. The spatial distribution of magnetisation density in Mn_5Ge_3 . // *J. Phys.: Condens. Matter*. **1990**. V. 2. №. 11. PP. 2713–2720.
70. Dusausoy Y., Protas J., Wandji R., Roques B. Structure cristalline du disiliciure de fer, $\text{FeSi}_2\text{-}\beta$. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**. V. 27. №6. PP. 1209–1218.
71. 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. №.1–2. PP. 132–144.

72. Schubert K., Frank K., Gohle R., Maldonado A., Meissner H.G., Raman A., Rossteutscher W. Einige Strukturdaten metallischer Phasen (8) // *Naturwissenschaften*. **1963**. V. 50. №2. PP. 41.
73. Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P. Compounds and pseudo-binary alloys with the $\text{CuAl}_2(\text{C16})$ -type structure I. Preparation and X-ray results. // *J. Less-Common Met.* **1972**. V. 27. №2. PP. 169–186.
74. Lyman P.S., Prewitt C.T. Room- and high-pressure crystal chemistry of CoAs and FeAs . // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1984**. V. 40. №1. PP. 14–20.
75. Brand P., Briest J. Das quasi-binäre System $\text{NiAs-Ni}_{1.5}\text{Sn}$. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**. V. 337. №3–4. PP. 209–213.
76. Holseth H., Kjekshus A. Compounds with the marcasite type crystal structure. I. Compositions of the binary pnictides. // *Acta Chem. Scand.* **1968**. V. 22. №10. PP. 3273–3283.
77. Kjekshus A., Peterzens P.G., Rakke T., Andresen A.F. Compounds with the marcasite type crystal structure. XIII. Structural and magnetic properties of $\text{Cr}_t\text{Fe}_{1-t}\text{As}_2$, $\text{Cr}_t\text{Fe}_{1-t}\text{Sb}_2$, $\text{Fe}_{1-t}\text{Ni}_t\text{Sb}_2$. // *Acta Chem. Scand. A.* **1979**. V.33. №6. PP. 469–480.
78. Tossell J.A., Vaughan D.J., Burdett J.K. Pyrite, marcasite, and arsenopyrite type minerals: Crystal chemical and structural principles. // *Phys. Chem. Miner.* **1981**. V. 7. №4. PP. 177–184.
79. Weitz G., Born L., Hellner E. Zur Struktur des OsGe_2 . // *Z. Metallkd.* **1960**. V. 51. №4. PP. 238–243.
80. Jeitschko W. Donohue P.C. High-pressure CrP_2 and CrAs_2 with OsGe_2 -type Structure and crystal chemistry of transition-metal dipnictides. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**. V29. №6. PP. 783–789.
81. Fredrickson D.C., Lee S., Hoffmann R., Lin J. The Nowotny chimney ladder phases: Following the c pseudo clue toward an explanation of the 14 electron rule. // *Inorg. Chem.* **2004**. V. 43. №20. PP. 6151–6158.
82. Fredrickson D.C. Parallels in structural chemistry between the molecular and metallic realms revealed by complex intermetallic phases. // *Acc. Chem. Res.* **2018**. V. 51. №2. PP. 248–257.

83. Lu E., Fredrickson D.C. Templating structural progressions in intermetallics: how chemical pressure directs helix formation in the nowotny chimney ladders. // *Inorg. Chem.* **2019**. V. 58. №7. PP. 4063–4066.
84. Armbrüster M., Schnelle W., Schwarz U., Grin Y. Chemical bonding in TiSb_2 and VSb_2 : A quantum chemical and experimental study. // *Inorg. Chem.* **2007**. V. 46. №16. PP. 6319–6328.
85. Armbrüster M., Schnelle W., Cardoso-Gil R., Grin Y. Chemical bonding in compounds of the CuAl_2 family: MnSn_2 , FeSn_2 and CoSn_2 . // *Chem. – Eur. J.* **2010**. V. 16. №34. PP. 10357–10365.
86. Tolman C.A. The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. // *Chem. Soc. Rev.* **1972**. V. 1. №3. PP. 337–353.
87. Likhanov M.S. Verchenko V.Y., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Tkachev A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Kuznetsov A.N., Shevelkov A.V. Electron-Precise Semiconducting ReGa_2Ge : Extending the IrIn_3 Structure Type to Group 7 of the Periodic Table. // *Inorg. Chem.* **2020**. V. 59. №17. PP. 12748–12757.
88. Dronskowski R. Computational chemistry of solid state materials. // Wiley-VCH: Weinheim. **2005**. 294 PP.
89. Tobola J. Pierre, J., Kaprzyk S., Skolozdra R.V., Kouacou M.A. Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration. // *J. Phys.: Condens. Matter.* **1998**. V. 10. №5. PP. 1013–1032.
90. Toboła J., Pierre. J. Electronic phase diagram of the XTZ ($X = \text{Fe, Co, Ni}$; $T = \text{Ti, V, Zr, Nb, Mn}$; $Z = \text{Sn, Sb}$) semi-Heusler compounds. // *J. Alloys Compd.* **2000**. V. 296. №1–2. PP. 243–252.
91. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. // *Prog. Solid State Chem.* **2011**. V. 39. №1. 1–50.
92. Mott N.F., Jones H. Theory of the Properties of Metals and Alloys. // Clarendon Press: Oxford, U.K. **1936**. 342 PP.
93. Berger R.F. Walters P.L., Lee S., Hoffmann R. Connecting the chemical and physical viewpoints of what determines structure: From 1-d chains to γ -brasses. // *Chem. Rev.* **2011**. V. 111. №8. PP. 4522–4545.
94. Verchenko V.Y. Zubtsovskii A.O., Wei Z., Tsirlin A.A., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. From endohedral cluster superconductors to approximant phases: synthesis,

- crystal and electronic structure, and physical properties of $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41-x}\text{Zn}_x$ and $\text{Mo}_7\text{Ga}_{52-x}\text{Zn}_x$. // *Dalton Trans.* **2019**. V. 48. №22. PP. 7853–7861.
95. Landrum G.A., Dronskowski R. The orbital origins of magnetism: from atoms to molecules to ferromagnetic alloys. // *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**. V. 39. №9. PP. 1560–1585.
 96. Dronskowski R. Computational chemistry of solid state materials. // Wiley-VCH: Weinheim. **2005**. 300 PP.
 97. Yamada N., Maeda K., Usami Y., Ohoyama T. Magnetic properties of intermetallic compound $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. // *J. Phys. Soc. Jpn.* **1986**. V. 55. №11. PP. 3721–3724.
 98. Mendez J.H., Ekuma C.E., Wu Y., Fulfer B.W., Prestigiacomo J.C., Shelton W.A., Jarrell M., Moreno J., Young D.P., Adams P.W., Karki A., Jin R., Chan J.Y., DiTusa J.F. Competing magnetic states, disorder, and the magnetic character of Fe_3Ga_4 . // *Phys. Rev. B.* **2015**. V. 91. №14. PP. 144409.
 99. Okamoto H. Fe-Ge (iron-germanium). // *J. Phase Equil. Diff.* **2008**. V. 29. №3. PP. 292–292.
 100. Richardson M. The partial equilibrium diagram of the Fe-Ge system in the range 40–72 at. % Ge, and the crystallisation of some iron germanides by chemical transport reactions. // *Acta Chem. Scand.* **1967**. V. 21. №9. PP. 2305–2317.
 101. Zwell L., Speich G.R., Leslie W.C. Effects of Co, Cr, Ir, Pt, Re, Rh, and Ru on the lattice parameter and density of alpha iron. // *Metall Trans.* **1973**. V. 4. №8. PP. 1990–1992.
 102. Schlosser W.F. Calculation of the atomic volumes of Fe-Ni and Fe-Co alloys. // *Phys. Status Solidi A.* **1973**. V. 17. №1. PP. 199–205.
 103. Malaman B., Steinmetz J., Roques B. Étude structurale des germaniures $\text{Fe}(\text{Co})_{2-x}\text{Ge}$ de type β et η , et de leurs alliages avec le gallium $\text{Fe}(\text{Co})_{2-x}\text{Ge}_{1-y}\text{Ga}_y$. // *J. Less-Common Met.* **1980**. V. 75. №2. PP. 155–176.
 104. Malaman B., Philippe M.J., Roques B., Courtois A., Protas J. Structures cristallines des phases Fe_6Ge_5 et Fe_6Ga_5 . // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**. V. 30. №9. PP. 2081–2087.
 105. Baker J.F.C., Hart M. An absolute measurement of the lattice parameter of germanium using multiple-beam X-ray diffractometry. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1975**. V. 31. №3. PP. 364–367.

106. Enoki H., Ishida K., Nishizawa T. Miscibility gap due to ordering in the BCC Fe-Ge system. // Metall. Trans. A. **1991**. V. 18. №6. PP. 949–955.
107. Gonser U., Meechan C.J., Muir A.H., Wiedersich H. Determination of Néel temperatures in fcc iron. // J. Appl. Phys. **1963**. V. 34. №8. PP. 2373–2378.
108. Malaman B., Courtois A., Protas J., Roques B. Propriétés magnétiques des germaniures Fe₆Ge₅- χ et FeGe monoclinique // C.R. Seances Acad. Sci., Ser. B 1973 V. 276. PP 323–326.
109. Watanabe H., Kunitomi N. On the neutron diffraction study of FeGe. // J. Phys. Soc. Jpn. **1966**. V. 21. №10. PP. 1932–1935.
110. Beckman O. Carrander K., Lundgren L., Richardson M. Susceptibility measurements and magnetic ordering of hexagonal FeGe //Phys. Scr. **1972**. V. 6. №2–3. PP. 151–157.
111. Shanavas K.V., McGuire M.A., Parker D.S. Electronic and magnetic properties of Si substituted Fe₃Ge. // J. Appl. Phys. **2015** V. 118. №12. P. 123902.
112. Mazet T., Tobola J., Malaman B. Covalent magnetism in the RFe₆Ge₆ series. // Eur. Phys. J. B. **2003**. V. 33. №2. PP. 183–191.
113. Jeong T. Electronic structure and magnetism of FeGe₂. // Solid State Comm. **2007**. V. 141. №6. PP. 329–331.
114. Stoner E.C. Collective electron ferromagnetism. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. **1938**. V. 165. PP. 372–414.
115. Tsunoda Y. Spin-density wave in cubic γ -Fe and γ -Fe_{100-x}Co_x precipitates in Cu. // J. Phys.: Condens. Matter. **1989**. V. 1. №51. PP. 10427–10438.
116. Udvardi L., Khmelevskiy S., Szunyogh L., Mohn P., Weinberger P. Helimagnetism and competition of exchange interactions in bulk giant magnetoresistance alloys based on MnAu₂ // Phys. Rev. B. **2006**. V. 73. №10. PP. 104446.
117. Bak P., Jensen M. H. Theory of helical magnetic structures and phase transitions in MnSi and FeGe // J. Phys. C: Solid State Phys. **1980**. V. 13. №31. PP. L881–L885.
118. Pulikkotil J.J., Auluck S., Rout P.K., Budhani R.C. Effect of pressure on itinerant magnetism and spin disorder in cubic FeGe. // J. Phys.: Condens. Matter. **2012**. V. 24. №9. PP. 096003.
119. Yamada H., Terao K., Ohta H., Kulatov E. Electronic structure and magnetism of FeGe with B20-type structure. // Phys. B (Amsterdam, Neth.). **2003**. V. 329. PP. 1131–1133.

120. Jarlborg T. Electronic structure and properties of pure and doped ϵ -FeSi from ab initio local-density theory. // *Phys. Rev. B*. **1999**. V. 59. №23. PP. 15002–15012.
121. Wartchow R., Gerighausen S., Binnewies M. Redetermination of the crystal structure of iron silicide, FeSi. // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **1997**. V. 212. №1. PP. 320–320.
122. Yeo S., Nakatsuji S., Bianchi A.D., Schlottmann P., Fisk Z., Balicas L., Stampe P.A., Kennedy R.J. First-order transition from a Kondo insulator to a ferromagnetic metal in single crystalline $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$. // *Phys. Rev. Lett.* **2003**. V. 91. №4. PP. 046401.
123. Ohoyama T., Kanematsu K. A new intermetallic compound FeGe. // *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**. V. 18. №4. PP. 589–589.
124. Lecocq P., Michel A. Etude magnetique et structurale de phases MSn ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) et des solutions solides $(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})\text{Sn}$, $(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})\text{Sn}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). // *Ann. Chim. (Paris, Fr.)*. **1969**. V. 4. PP. 175–182.
125. Larsson A.K., Haeberlein M., Lidin S., Schwarz U. Single crystal structure refinement and high-pressure properties of CoSn. // *J. Alloys Compd.* **1996**. V. 240. №1–2. PP. 79–84.
126. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Slowinska A., Kevorkov D.G., Dmytriv G.S. Interaction of the components in the Fe-Sn-Sb system. // *Pol. J. Chem.* **1997**. V. 71. №1. PP. 11–15.
127. Hellner E. Das System Nickel-Indium. // *Z. Metallkd.* **1950**. V. 41. №11. PP. 401–406.
128. Bhargava M.K., Schubert K. Über die Mischung Nickel-Indium-Zinn. // *Z. Metallkd.* **1976**. V. 67. №5. PP. 318–322.
129. El-Boragy M., Jain K.C., Mayer H.W., Schubert K., Zur Konstitution der Mischung Rhodium-Blei. // *Z. Metallkd.* **1972**. V. 63. №11. PP. 751–753.
130. Zintl E., Harder A. Struktur der Platin-Thallium-Legierungen. (16. Mitteilung über Metalle und Legierungen). // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1935**. V. 41. №11. PP. 767–771.
131. Panday P.K., Schubert K. Strukturuntersuchungen in einigen Mischungen $\text{T-B}^3\text{-B}^4$ ($\text{T} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{B}^3 = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Tl}$; $\text{B}^4 = \text{Si}, \text{Ge}$). // *J. Less-Common Met.* **1969**. V. 18. №3. PP. 175–202.
132. Furuseth S., Fjellvag H. Structural properties of $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. // *Acta Chem. Scand. A*. **1986**. V. 40. PP. 695.

133. Gerasimov K.B., Pavlov S.V. New equilibrium phase in the Fe–Ge system obtained by mechanical alloying. // *Intermetallics*. **2000**. V. 8. №4. PP. 451–452.
134. 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. №19. PP. 10627–10631.
135. Adams C.P., Mason T.E., Mentink S.A.M., Fawcett E., Menshikov A.Z., Frost C.D., Holden T.M. High-energy magnetic excitations and anomalous spin-wave damping in FeGe₂. // *J. Phys.: Condens. Matter*. **2000**. V. 12. №39. PP. 8487–8493.
136. Welk E., Schuster H.U. Zur Kenntnis der Phase LiFe₆Ge₆. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**. V. 424. №3. PP. 193–197.
137. Schuster H.U. Intermetallische Phasen mit B35-Überstruktur und Verwandtschaftsbeziehung zu LiFe₆Ge₆. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**. V. 482. №11. PP. 40–48.
138. Оленич Р.Р., Аксельруд Л.Г., Ярмолюк Я.П. Кристаллическая структура тернарных германидов RFe₆Ge₆ (R = Sc, Ti, Zr, Hf, Nb) и RCo₆Ge₆ (R = Ti, Zr, Hf). // *Докл. АН УССР. Сер. А*. **1981**. №2. С. 87–91.
139. Malaman B., Roques B., Courtois A., Protas J. Structures cristallines de deux nouveaux germaniures ternaires: (Fe,Mn)₇Ge₆ et (Co,Mn)₇Ge₆. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**. V. 32. №5. PP. 1352–1355.
140. Venturini G., Welter R., Malaman B. Crystallographic data and magnetic properties of RT₆Ge₆ compounds (R = Sc, Y, Nd, Sm, Gd-Lu; T = Mn, Fe). // *J. Alloys Compd.* **1992**. V. 185. №1. PP. 99–107.
141. Berthebaud D., Synthèse, structure cristalline et propriétés électroniques des composés intermétalliques dans les systèmes ternaires (U, Ce)-Fe-(Ge, Si), PhD Thesis. Université de Rennes 1. **2007**.
142. Оленич Р.Р., Знак З.О. Рентгенографічне дослідження системи Ta-Fe-Ge. // *Вісник ДУ «Львівська політехніка»*. **2000**. № 395. С. 11–14.
143. Gonçalves A.P., Waerenborgh J.C., Bonfait G., Amaro A., Godinho M.M., Almeida M., Spirlet J.C. UFe₆Ge₆: a new ternary magnetic compound. // *J. Alloys Compd.* **1994**. V. 204. №1–2. PP. 59–64.

144. Fredrickson D.C., Lidin S., Venturini G., Malaman B., Christensen J. Origins of superstructure ordering and incommensurability in stuffed CoSn-Type phases. // J. Am. Chem. Soc. **2008**. V. 130. №26. PP. 8195–8214.
145. Zeng L., Franzen H.F., Liang J., Nie Y. Refinement of the crystal structure of $\text{Fe}_6\text{Ge}_6\text{Ho}$. // J. Alloys Compd. **2002**. V. 337. №1. PP. 186–188.
146. Zaharko O., Schobinger-Papamantellos P., Rodríguez-Carvajal J., Buschow K.H.J. Magnetic ordering in HoFe_6Ge_6 studied by neutron diffraction. // J. Alloys Compd. **1999**. V. 288. №1. PP. 50–56.
147. Hori T., Shiraishi, H., Kato, H., Kido, G., Nakagawa, Y. Magnetic properties of $\text{M}_{7-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_6$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$). // J. Magn. Magn. Mater. **1992**. V. 104. PP. 2043–2044.
148. Hori T., Tuchiya Y., Funahashi S., Akimitsu M., Shimojo Y., Shiraishi H., Nakagawa Y. Neutron diffraction study on hp13 type $\text{M}_{7-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_6$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$). // J. Magn. Magn. Mater. **1998**. V. 177. PP. 1425–1426.
149. Cadogan J.M., Ryan D.H. Independent magnetic ordering of the rare-earth (R) and Fe sublattices in the RFe_6Ge_6 and RFe_6Sn_6 series. // J. Alloys Compd. **2001**. V. 326. №1. PP. 166–173.
150. Cadogan J.M., Ryan D.H., Cashion J.D. ^{155}Gd Mössbauer study of GdFe_6Ge_6 . // J. Phys.: Condens. Matter. **2007**. V. 19. №21. PP. 216204.
151. Mazet T., Malaman B. Macroscopic magnetic properties of the HfFe_6Ge_6 -type RFe_6X_6 ($\text{X} = \text{Ge}$ or Sn) compounds involving a non-magnetic R metal // J. Alloys Compd. **2001**. V. 325. №1–2. PP. 67–72.
152. Venturini G. Filling the CoSn host-cell: the HfFe_6Ge_6 -type and the related structures // Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. **2006**. V. 221. №5–7. PP. 511–520.
153. Cenxual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. Overlooked trigonal symmetry in structures reported with monoclinic centred Bravais lattices; trigonal description of Li_3Pb_3 , PtTe , Pt_3Te_4 , Pt_2Te_3 , LiFe_6Ge_4 , LiFe_6Ge_5 , $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$ and $\text{La}_{3.266}\text{Mn}_{1.1}\text{S}_6$. // Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. **1990**. V. 193. №1–4. PP. 217–242.
154. Matar S.F., Fickenscher T., Gerke B., Niehaus O., Rodewald U.C., Al Alam A.F., Ouaini N., Pöttgen R. Chemical bonding in RFe_6Ge_4 ($\text{R} = \text{Li}, \text{Sc}, \text{Zr}$) and LuTi_6Sn_4 with rhombohedral LiFe_6Ge_4 type structure. // Solid State Sci. **2015**. V. 39. PP. 82–91.

155. Оленыч Р.Р., Бодак О.И. Кристаллическая структура соединения $ZrFe_6Ge_4$. // VI Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений: тез. докл. Львов. **1992**. С. 204.
156. Kotur B.Y. Scandium binary and ternary alloy systems and intermetallic compounds. // Croat. Chem. Acta. **1998**. V. 71. №3. PP. 635–658.
157. Mills A.M., Mar, A. Structures of the ternary iron germanium pnictides $FeGe_{1-x}Pn_x$ ($Pn = P, As, Sb$). // J. Alloys Compd. 2000. V. 298. №1. PP. 82–92.
158. Зюбрик О.И., Оленыч Р.Р., Мизак И.А Ярмолюк Я.П. Системы (Hf,Tm)-Fe-Ge // Докл. АН УССР. Сер А. **1982**. №5. С. 78-81.
159. Jeitschko W., Jordan A.G., Beck P.A. V and E phase in ternary systems with transition metals and silicon or germanium // Trans. Met. Soc. AIME. **1969**. V. 245. №2. PP. 335–339.
160. Андрусак Р.И. Котур Б.Я. Кристаллическая структура $Sc_4M_4Ge_{7-x}$ ($M=Fe, Co, Ni$). // Кристаллография. **1989**. Т. 34. №3. С. 740-741.
161. Malaman B., Le Caër G., Philippe M.J., Roques B. Etude structurale et magnetique de la phase ternaire FeGaGe. // Mater. Res. Bull. **1976**. V. 11. №7. PP. 787-792.
162. Завалий И.Ю. Печарский В.К. Бодак О.И. Кристаллическая структура соединений $CuFe_2Ge_2$ и $Cu_{1\pm x}Co_{2\mp x}Ge_2$. // Кристаллография. **1987**. Т. 32. №1. С. 66–69.
163. Schobinger-Papamantellos P., Rodríguez-Carvajal J., André G., Duong N.P., Buschow K.H.J., Tolédano P. Simultaneous structural and magnetic transitions in YFe_4Ge_2 studied by neutron diffraction and magnetic measurements. // J. Magn. Magn. Mater. **2001**. V. 236. №1–2. 14–27.
164. Dzyanyi R.B., Bodak O.I., Aksel'rud L.G. Crystal structure of $YbFe_4Ge_2$. // Inorg. Mater. **1995**. V. 31. №7. PP. 911–912.
165. Бодак О.И., Олексин О.Я., Печарский В.К. Системы Er(Tm)-Fe-Ge. // Неорган. материалы. **1992**. Т. 28. №3. С. 493–497.
166. Бодак О.И., Федина М.Ф., Білоніжко Н.С. Кристалічна структура сполук RM_4Ge_2 (R – метал ітрієвої підгрупи, M – Fe, Co) // Вісн. Львів. Ун-ту. Сер. хім. **1999**. Вип. 38. С. 8–9.
167. Jeitschko W. The crystal structure of $TiFeSi$ and related compounds // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **1970**. V. 26. №6. PP. 815–822.

168. Jeitschko W. Ternary phases with TiFeSi and ordered Fe₂P type structures // Metallurgical Transactions. **1970**. V. 1. №10. PP. 2963–2965.
169. Johnson V., Jeitschko W. Ternary equiatomic transition metal silicides and germanides // J. Solid State Chem. **1972**. V. 4. №1. PP. 123–130.
170. Сколоздра Р.В., Котур В.Я., Андрусак Р.И., Гореленко Ю.К. Магнитные и электрические свойства тройных германидов скандия и 3d-переходных металлов. // Неорган. материалы. **1991**. Т. 27. №8. С. 1632–1636.
171. Ярмолюк, И.П., Сикирица М., Аксельруд Л.Г., Лысенко Л.А., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединения ZrCrSi₂. // Кристаллография. **1982**. Т. 27. №6. С. 1090–1093.
172. Salamakha P., Konyk M., Sologub O., Bodak O. Ce-Fe-Ge, Nd-Fe-Ge and Ho-Fe-Ge phase diagrams: systematics of rare earth-iron-germanium compounds. // J. Alloys Compd. **1996**. V. 234. №1. PP. 151–156.
173. Kitagawa J., Yakabe G., Nakayama A., Nishizaki T., Tsubota M. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic states in Al_{8.5-x}Fe₂₃Ge_{12.5+x} (0 ≤ x ≤ 3) // J. Solid State Chem. **2020**. V. 284. PP. 121188.
174. Deiseroth H.J., Aleksandrov K., Reiner C., Kienle L., Kremer R.K., Fe₃GeTe₂ and Ni₃GeTe₂ – two new layered transition-metal compounds: crystal structures, HRTEM investigations, and magnetic and electrical properties. // Eur. J. Inorg. Chem. **2006**. PP. 1561–1567.
175. May A.F., Calder S., Cantoni C., Cao H., McGuire M.A. Magnetic structure and phase stability of the van der Waals bonded ferromagnet Fe_{3-x}GeTe₂. // Phys. Rev. B. **2016**. V. 93. №1. PP. 014411.
176. Stahl J., Shlaen E., Johrendt D. The van der Waals ferromagnets Fe_{5-δ}GeTe₂ and Fe_{5-δ-x}Ni_xGeTe₂ – crystal structure, stacking faults, and magnetic properties. // Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**. V. 644. №24. PP. 1923–1929.
177. May A., Ovchinnikov F.D., Zheng Q., Hermann R., Calder S., Huang B., Fei Z., Liu Y., Xu X., McGuire M.A. Ferromagnetism near room temperature in the cleavable van der Waals crystal Fe₅GeTe₂. // ACS Nano. **2019**. V. 13. №4. PP. 4436–4442.
178. Seo J., Kim D.Y., An E.S., Kim K., Kim G.-Y., Hwang S.-Y., Kim D.W., Jang B.G., Kim H., Eom G., Seo S.Y., Stania R., Muntwiler M., Lee J., Watanabe K., Taniguchi T., Jo Y.J., Lee J., Min B.I., Jo M.H., Yeom H.W., Choi S.-Y., Shim J.H., Kim J. S.,

- Nearly room temperature ferromagnetism in a magnetic metal-rich van der Waals metal // *Sci. Adv.* **2020**. V. 6. №3. PP. eaay8912.
179. Jothi P.R., Scheifers J.P., Zhang Y., Alghamdi M., Stekovic D., Itkis M.E., Shi J., and Fokwa B.P.T., $\text{Fe}_{5-x}\text{Ge}_2\text{Te}_2$ – a new exfoliable itinerant ferromagnet with high curie temperature and large perpendicular magnetic anisotropy // *Phys. Status Solidi RRL.* **2020**. V. 14. №3. PP. 1900666.
 180. Schobinger-Papamantellos P., Rodríguez-Carvajal J., André G., Ritter C., Buschow K.H.J. Re-entrant magneto-elastic transition in HoFe_4Ge_2 a neutron diffraction study // *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**. V. 280. №1. PP. 119-142.
 181. Schobinger-Papamantellos P., Rodríguez-Carvajal J., André G., Buschow K.H.J. Magnetostructural phase transitions of DyFe_4Ge_2 : Part II. Neutron diffraction // *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**. V. 300. №2. PP. 333–350.
 182. Schobinger-Papamantellos P., Rodríguez-Carvajal J., Buschow K.H.J. Double symmetry breaking and magnetic transitions in ErFe_4Ge_2 // *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**. V. 310. №1. PP. 63–75.
 183. Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Rodríguez-Carvajal J. Magnetoelastic phase transitions in the LuFe_4Ge_2 and YFe_4Si_2 compounds: A neutron diffraction study. // *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**. V. 324. №. 22. PP. 3709–3715.
 184. Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Rodríguez-Carvajal J. Double symmetry breaking in TmFe_4Ge_2 compared to RFe_4Ge_2 (R= Y, Lu, Er, Ho, Dy) magnetic behaviour. // *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**. V. 355. PP. 104–120.
 185. Stein S., Block T., Klenner S., Heletta L., Pöttgen R. Equiatomic iron-based tetrelides TFeSi and TFeGe (T= Zr, Nb, Hf, Ta) – A ^{57}Fe Mössbauer-spectroscopic study. // *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2019**. V. 74. №2. PP. 211–219.
 186. Buchholz W., Schuster H.U. Die Verbindungen MgFe_6Ge_6 and LiCo_6Ge_6 // *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1978**. V. 33. №8. PP. 877-880.
 187. Venturini G. Ihou-Mouko H., Lefevre C., Lidin S., Malaman B., Mazet T., Tobola A., Verniere, A. Structures and crystal chemistry of MT_6X_6 phases, filled derivatives of the CoSn-B35 structure // *Chem. Met. Alloys.* **2008**. V. 1. №1. PP. 24-33.
 188. Дзяный Р.Б., Бодак О.И. Аксельруд Л.Г., Павлюк В.В. О кристаллической структуре соединений состава YbM_6Ge_6 (M – Fe, Co, Mn) // *Неорган. Материалы.* **1995**. Т. 31, №1. С. 987.

189. Barrett C.S., Cucka P., Haefner K. The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298 K. // *Acta Crystallographica*. **1963**. V. 16. №6. PP. 451–453.
190. Mills A.M., Anderson E.J., Mar A. Structures of the quaternary iron germanium antimonides $R_{1-x}(R,Fe)_6Ge_4(Ge,Sb)_2$ ($R = Ti, Cr, Mn$), filled derivatives of $FeGe_{1-x}Sb_x$. // *J. Alloys Compd.* **2001**. V. 322. №1. PP. 103–112.
191. Reisinger G.R., Effenberger H.S., Richter K.W. $Al_{7+x}Fe_{23}Ge_{14-x}$ and $Al_{7+x}Fe_9Ge_{5-x}$: two new ternary compounds related to Fe_6Ge_5 // *J. Alloys Compd.* **2017**. V. 693. PP. 692-699.
192. van Vucht J.H.N., Bruning H.A.C.M., Donkersloot H.C., de Mesquita A.H.G. The system vanadium-gallium. // *Philips Res. Rep.* **1964**. V. 19. 407-421.
193. Grin Yu.N. The intergrowth concept as a useful tool to interpret and understand complicated intermetallic structures. // *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry*. (Ed. by Parthe, E.). Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA. **1992**. PP. 77–96.
194. Печарский В.К., Федина М.Ф., Бодак О.И., Заводник В.Е. Кристаллическая структура нового германида $Tm_9Fe_{10}Ge_{10}$ // Доклад АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. биол. науки. **1987**. №5. С. 43–47.
195. Дзяный Р.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В. Фазовые равновесия в системе Yb-Fe-Ge при 670 К // Доклад АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. биол. науки. **1987**. № 5. С. 173–174.
196. Petriček V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. №5. 345–352.
197. Bosholm O., Oppermann H., Däbritz S. Chemischer Transport intermetallischer Phasen IV: Das System Fe–Ge. // *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**. V. 56. №4–5. PP. 329–336.
198. Philippe M.J., Malaman B., Roques B. Préparation et étude de composés intermétalliques fer-gallium à l'état monocristallin // *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C.* **1974**. V. 278. PP. 1093–1095.
199. Mar A., Lefèvre C., Venturini G. Anisotropic transport properties measured in $HoMn_6Ge_6$ single crystals. // *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**. V. 269. №3. PP. 380–384.
200. Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., Giacovazzo C., Polidori G., Spagna R. SIR2002: the program. // *J. Appl. Crystallogr.* **2003**. V. 36. №4. P. 1103.

201. Petriček V., Dušek M., Palatinus L. Jana2000. Structure determination software programs. Institute of Physics: Praha, Czech Republic. 2000.
202. Momma K., Ikeda T., Belik A.A., Izumi F., Dysnomia, a computer program for maximum-entropy method (MEM) analysis and its performance in the MEM-based pattern fitting. // Powder Diffr. 2013. V. 28. №3. PP. 184–193.
203. Sears V.F. Neutron scattering lengths and cross sections // Neutron news. 1992. V. 3. №3. PP. 26–37.
204. Dronskowski R., Bloechl P.E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations // J. Phys. Chem. A. **1993**. V. 97. №33. PP. 8617–8624.
205. Becke A.D., Edgecombe K.E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems // The Journal of chemical physics. 1990. V. 92. №9. PP. 5397–5403.
206. Savin A. Nesper R., Wengert S., Fässler T.F. ELF: The electron localization function // Angewandte Chemie International Edition in English. **1997**. V. 36. №17. PP. 1808–1832.
207. Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O.K. The Program TB-LMTO-ASA, version 4.7. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. **1999**.
208. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1992. V. 45. №23. P. 13244.
209. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 49. №23. P. 16223.
210. Bader R.F.W. Atoms in Molecules // Acc. Chem. Res. **1985**. V. 18. №1. PP. 9–15.
211. Otero-de-la-Roza A., Johnson E.R., Luaña V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids // Comput. Phys. Commun. **2014**. V. 185. №3. PP. 1007-1018.
212. Yu M., Trinkle D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration // J. Chem. Phys. **2011**. V. 134. №. 6. PP. 064111.

213. Momma K., Izumi F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. // J. Appl. Crystallogr. **2011**. V. 44. №6. PP.1272–1276.
214. Koepernik K., Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **1999**. V. 59. №3. PP. 1743–1757.
215. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials //Journal of physics: Condensed matter. **2009**. V. 21. №39. PP. 395502.
216. Maintz S., Deringer V.L., Tchougreeff A.L., Dronskowski R., LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. // J. Comput. Chem. **2016**, V. 37. 1030–1035.
217. Andrew E.R. Magic angle spinning // Int. Rev. Phys. Chem. **1981**. V. 1. №2. PP. 195–224.
218. Matsnev M.E. Rusakov V.S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting. // AIP Conf. Proc. **2012**. V. 1489. 178–185.
219. Okamoto H. The Fe-In (Iron-Indium) system. // J. Phase Equilib. **1990**. V. 11. №2. PP. 143–146.
220. Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys. // ASM International, Materials Park, OH. **2000**. V. 366. PP. 553.
221. Burton B. The Fe-Pb (Iron-Lead) system. // J. Phase Equilib. **1991**. V. 12. №2. PP. 200–202.
222. Okamoto H. The Fe-Sn (Iron-Tin) system. // Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Vol.2. (Ed. Massalski T.B.). ASM International: Materials Park, Ohio. **1990**. PP. 1774–1777.
223. Pyykkö P., Atsumi M. // Molecular single-bond covalent radii for elements 1–118 // Chem. – Eur. J. 2009. V. 15. №1. PP. 186–197.

224. Kohout M., Wagner F. R., Grin Y. Electron localization function for transition-metal compounds // *Theor. Chem. Acc.* **2002**. V. 108. № 3. PP. 150–156.
225. Berski S, Gutsev G.L., Mochena M.D., Andrés J. Toward understanding the electron density distribution in magnetic clusters: Insight from the ELF and AIM analyses of ground-state Fe₄ // *J. Phys. Chem. A*. **2004**. V. 108. № 28. PP. 6025–6031.
226. Mayer I. Bond orders in three-centre bonds: an analytical investigation into the electronic structure of diborane and the three-centre four-electron bonds of hypervalent sulphur // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 1989. V. 186. PP. 43–52.
227. Mikhaylushkin A. S., Nylén J., Häussermann U. Structure and bonding of Zinc Antimonides: Complex frameworks and narrow band gaps // *Chem. - Eur. J.* **2005**. V. 11. №17. PP. 4912–4920.
228. Sharma B. D., Donohue J. A refinement of the crystal structure of gallium // *Z. Kristallogr.* **1962**. V. 117. №4. PP. 293–300.
229. Mann J.B. Atomic structure calculations. I. Hartree-fock energy results for the elements hydrogen to lawrencium. // Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., **1967**. №LA-3690.
230. Gourdon O., Bud'ko S.L., Williams D., Miller G. Crystallographic, electronic, and magnetic studies of ζ_2 -GaM (M= Cr, Mn or Fe): Trends in Itinerant Magnetism. // *Inorg. Chem.* **2004**. V. 43. №10. PP. 310–321.
231. Hallais J., Spinat P., Fruchart R. Chimie Minérale. Sur un nouveau germaniure de titane de formule Ti₆Ge₅ // *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C*. **1968**. V. 267. PP. 387–390.
232. Ellis T. G., Wilhelm H. A. Phase equilibria and crystallography for the niobium-tin system // *J. Less-Common Met.* **1964**. V. 7. №1. PP. 67–83.
233. Ogren J.R., Ellis T.G., Smith J.F. The structure of Nb₆Sn₅ // *Acta Crystallogr.* **1965**. V. 18. №5. PP. 968–973.
234. Rudometkina M.V., Seropegin Y.D., Schvyryaeva E. E. Investigation of the Zr-V-Ge system alloys // *J. Less-Common Met.* **1988**. V. 138. №2. PP. 263–269.
235. Jagner S., Rasmussen S.E. Refinement of the crystal structure of Nb₅Ge₃ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**. V. 31. №12. PP. 2881–2883.

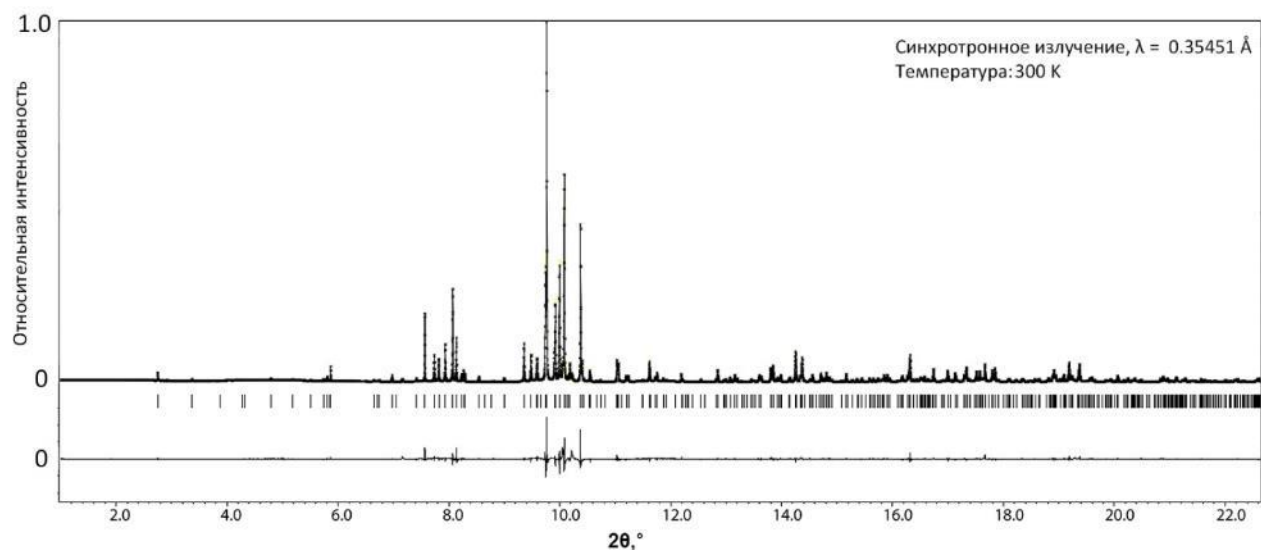
236. Nowotny H., Searcy A.W., Orr J. E. Structures of some germanides of formula M_5Ge_3 // J. Phys. Chem. **1956**. V. 60. №5. PP. 677–678.
237. Parthé E., Norton J. T. Crystal structures of Zr_5Ge_3 , Ta_5Ge_3 and Cr_5Ge_3 // Acta Crystallogr. **1958**. V. 11. №1. PP. 14–17.
238. Dronskowski R., Simon A. Verfeinerung der Kristallstruktur von Mo_5Ge_3 // Z. Kristallogr. **1991**. V. 197. №1–2. PP. 131–135.
239. Israiloff P., Völlenkle H., Wittmann A. Die Kristallstruktur der Verbindungen $V_{11}Ge_8$, $Cr_{11}Ge_8$ und $Mn_{11}Ge_8$ // Monatsh. Chem. **1974**. V. 105. №6. PP. 1387–1404.
240. Antonova N. V., Tretyachenko L. A. Phase diagram of the Ti–Ga system // J. Alloys Compd. **2001**. V. 317. PP. 398–405.
241. Гладышевский Е.И., Телегус В.С., Маркив В.Ю. Кристаллическая структура Ta_5Ga_3 // Кристаллография. **1964**. Т. 8. С. 738–740.
242. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М.: Изд-во «Наука». **1967**. С. 73–79.
243. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во «Наука». **1978**. С. 265–266.
244. Gülich, P.; Bill, E.; Trautwein, A.X. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications, Eds. Springer: Berlin, Heidelberg, **2012**. 569 P.
245. Menil F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer Isomer Shifts in (FeO_n) and (FeF_n) Polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T–X ($\rightarrow Fe$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // J. Phys. Chem. Solids **1985**. V.46. 763–789.
246. Tofield B. C. Covalency effects in magnetic interactions // J. Phys., Colloq. **1976**. V. 37. №C6. PP. C6-539–C6-570.
247. Berastegui P., Eriksson S. G., Hull S. A neutron diffraction study of the temperature dependence of $Ca_2Fe_2O_5$ // Mater. Res. Bull. **1999**. V. 34. №2. PP. 303–314.
248. Sobolev A.V., Presniakov I.A., Gippius A.A., Chernyavskii I.V., Schaedler M., Buettgen N., Ibragimov S.A., Morozov I.V. Shevelkov A.V. // Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and ^{31}P NMR. // J. Alloys Compd., **2016**. V. 675. PP. 277–285.

249. Lebernegg S., Tsirlin A.A., Janson O., Rosner H. Nearly compensated exchange in the dimer compound callaghanite $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // *Phys. Rev. B*. **2014** V.89. №16. 165127.
250. Deisenhofer J., Eremina R.M., Pimenov A., Gavrilova T., Berger H., Johnsson M., Lemmens P., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Lee K.-S., Whangbo, M. H. // Structural and magnetic dimers in the spin-gapped system CuTe_2O_5 . *Phys. Rev. B*. **2006**. V. 74. №17. 174421.
251. Yin Z. P., Pickett W. E. Evidence for a spin singlet state in the intermetallic semiconductor FeGa_3 // *Phys. Rev. B*. **2010**. V. 82. №15. PP. 155202.
252. Venturini G. Magnetic study of the HfFe_6Ge_6 -type solid solutions $\text{ScMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ and $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0.25 \leq x \leq 1.50$) // *J. Alloys Compd.* **2000**. V. 309. №1–2. PP. 20–25.
253. Venturini G. Antiferro-to ferromagnetic transition in HfFe_6Ge_6 -type solid solution $\text{YMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0.25 \leq x \leq 2.00$) // *J. Alloys Compd.* **2000**. V. 311. №2. PP. 101–108.
254. Dronskowski R. Itinerant ferromagnetism and antiferromagnetism from the perspective of chemical bonding // *Int. J. Quantum Chem.* **2004**. V. 96. №2. PP. 89–94.
255. Mills A.M., Lam R., Mar A. Ternary cobalt germanium pnictides $\text{CoGe}_x\text{Pn}_{1-x}$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) and the structure of $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{Sb}$, an intermetallic compound with stuffed Sb_2 pairs. // *Can. J. Chem.* **1998**. V. 76. №11. PP. 1588–1594.
256. Schiferl D., Barrett C.S. The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299 K. // *J. Appl. Crystallogr.* **1969**. V. 2. №1. PP. 30–36.
257. Venturini G., Malaman B. X-ray single crystal refinements on some RT_2Ge_2 compounds ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{U}$; $\text{T} = \text{Mn-Cu}, \text{Ru-Pd}$): evolution of the chemical bonds. // *J. Alloys Compd.* **1996**. V. 235. №2. PP. 201–209.
258. Tkachuk A.V., Mar A. Lanthanum iron trigermanide, LaFeGe_3 . // *Acta Crystallogr. Sect. E: Crystallogr. Comm.* **2005**. V. 61. №1. PP. i1–i2.
259. Yan J., Wu S., Ou X., Zeng L., Hao J. X-ray powder diffraction data and structure refinement of CeFeGe_3 . // *Powder Diffr.* **1998**. V. 13. №4. PP. 241–243.
260. Ormeci A., Grin Y. Chemical Bonding in Al_5Co_2 : The Electron Localizability–Electron Density Approach // *Isr. J. Chem.* 2011. V. 51. №11–12. PP. 1349–1354.

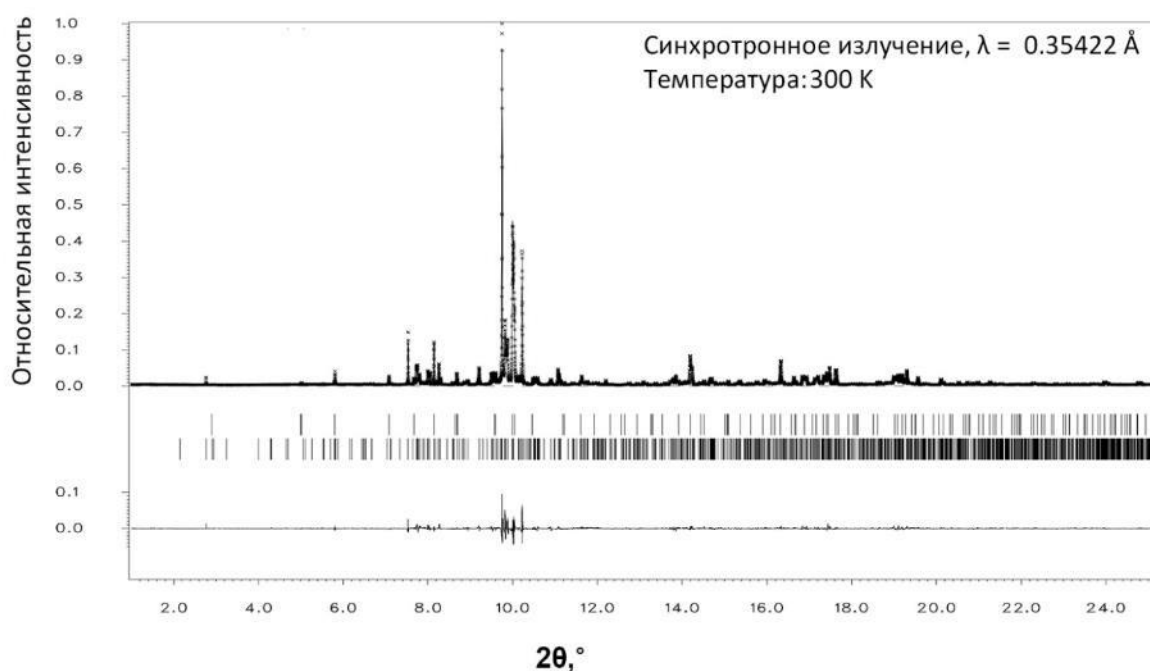
261. Rundqvist S. X-Ray investigations of the ternary system Fe-P-B. Some features of the systems Cr-P-B, Mn-P-B, Co-P-B and Ni-P-B. // *Acta Chem. Scand.* **1962.** V. 16. №1. PP. 1–19.
262. Carlsson B., Gölin M., Rundqvist S. Determination of the homogeneity range and refinement of the crystal structure of Fe₂P. // *J. Solid State Chem.* **1973.** V. 8. №1. PP. 57–67.
263. Lecocq P., Michel A. Etude magnétique et structurale de phases semi-métalliques Les composés ferromagnétiques de structure D8₅, Mn₅Ge₃ et Fe₅Si₃. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965.** №2. PP. 307–310.
264. Foex G., Wucher J. Paramagnétisme et répartition des électrons dans les composés définis CrAl₄, Co₂Al₅ et Co₄Al₁₃. // *J. Phys. Radium.* **1956.** V. 17. №5. PP. 454–455.
265. Gurevich Y.G., Mashkevich O.L. The electron-phonon drag and transport phenomena in semiconductors // *Phys. Rep.* **1989.** V. 181. №6. PP. 327–394.
266. Fiflis P., Kirsch L., Andruczyk D., Curreli D., Ruzic D.N. Seebeck coefficient measurements on Li, Sn, Ta, Mo, and W // *Journal of nuclear materials.* **2013.** V. 438. №1–3. PP. 224–227.
267. Błachowski A., Ruebenbauer K., Żukrowski J., Bukowski Z. Magnetic anisotropy and lattice dynamics in FeAs studied by Mössbauer spectroscopy // *J. Alloys Compd.* **2014.** V. 582. PP. 167–176.
268. Häggström L., Narayanasamy A. Mössbauer study of the magnetic structure of FeP // *J. Magn. Magn. Mater.* **1982** V. 30. №2. PP. 249–256.
269. Sobolev A.V., Presniakov I.A., Gippius A.A., Chernyavskii I.V., Schaedler M., Buettgen N., Ibragimov S.A., Morozov I.V., Shevelkov A.V. // Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and ³¹P NMR. // *J. Alloys Compd.* **2016.** V. 675. PP. 277–285.
270. Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Matsnev M., Gorchakov D., Glazkova I. // Mössbauer investigations of hyperfine interactions features of ⁵⁷Fe nuclei in BiFeO₃ ferrite // *AIP Conf. Proceed.* **2014.** V. 1622 (1) (2014) 104-108.
271. Sobolev A., Rusakov V., Moskvina A., Gapochka A., Belik A., Glazkova I., Akulenko A., Demazeau G., Presniakov I. ⁵⁷Fe Mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic 3R-AgFeO₂ // *J. Phys.: Condens. Matter.* **2017.** V. 29. №27. PP. 275803.

272. Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Pankratov D.A., Presniakov I.A. Modulated magnetic structure of Fe_3PO_7 as seen by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy // Phys. Rev. B. **2018**. V. 97. №10. 104415.
273. Colson D., Forget A., Bonville P. The modulated antiferromagnetic structures in multiferroic FeVO_4 : A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy investigation // J. Magn. Magn. Mater. **2015**. V. 378. PP. 529-534.

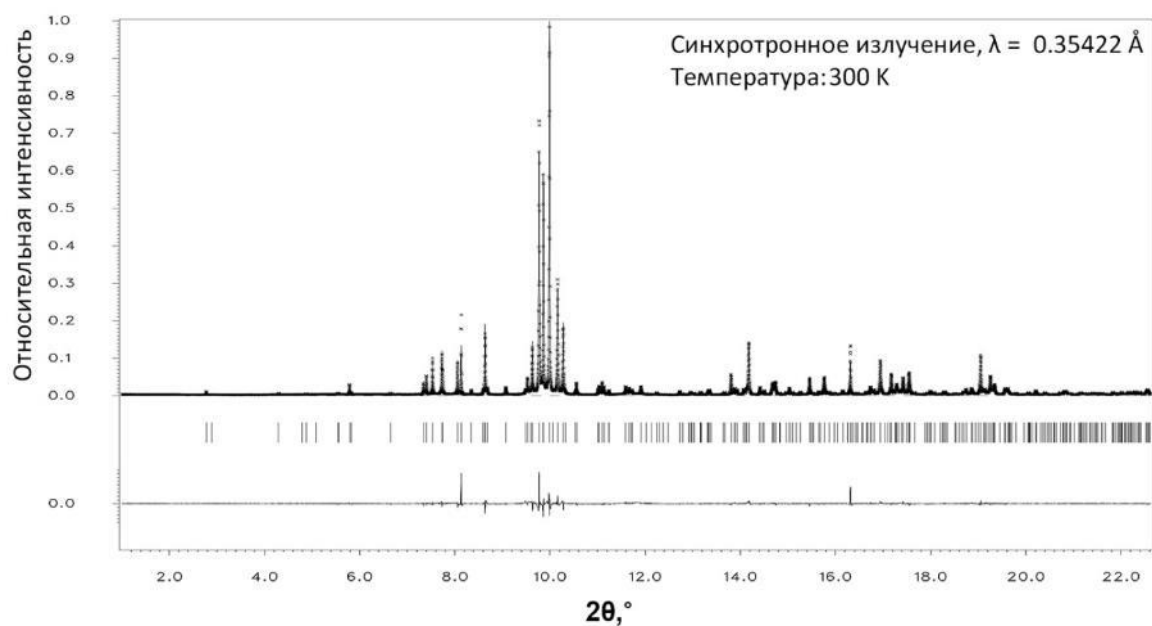
7. Приложения



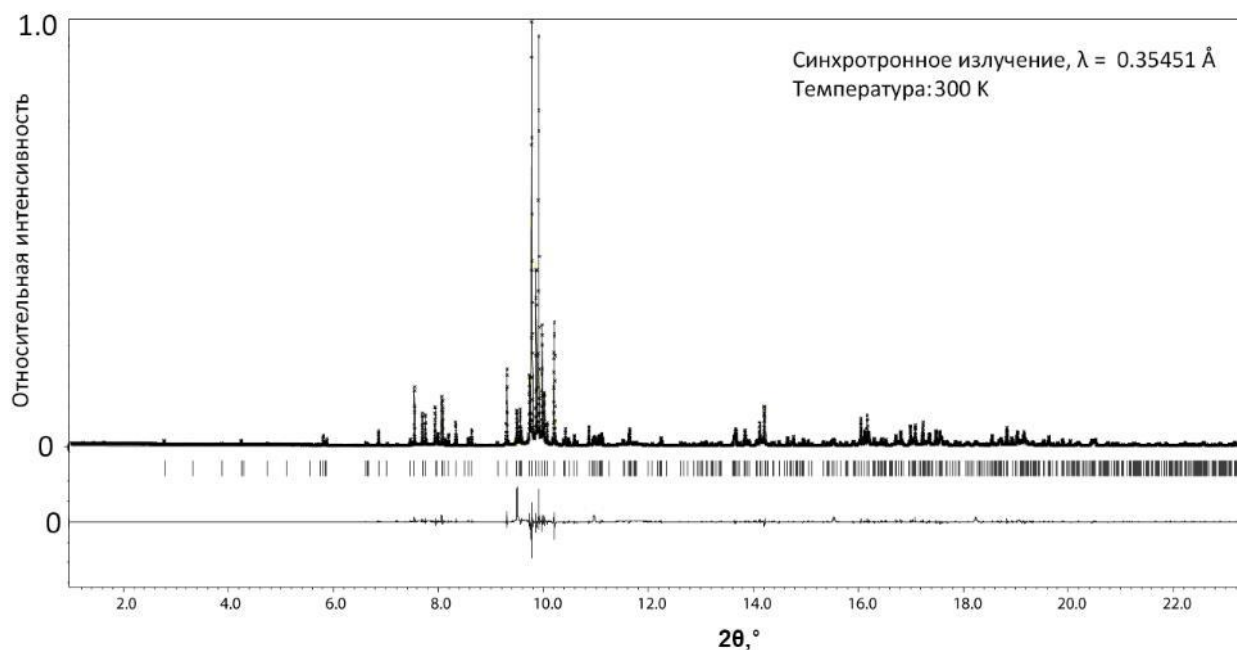
Приложение 1. Рентгенограмма порошка Fe_6Ge_5 , полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, засечки обозначают рефлексы Fe_6Ge_5 , а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.



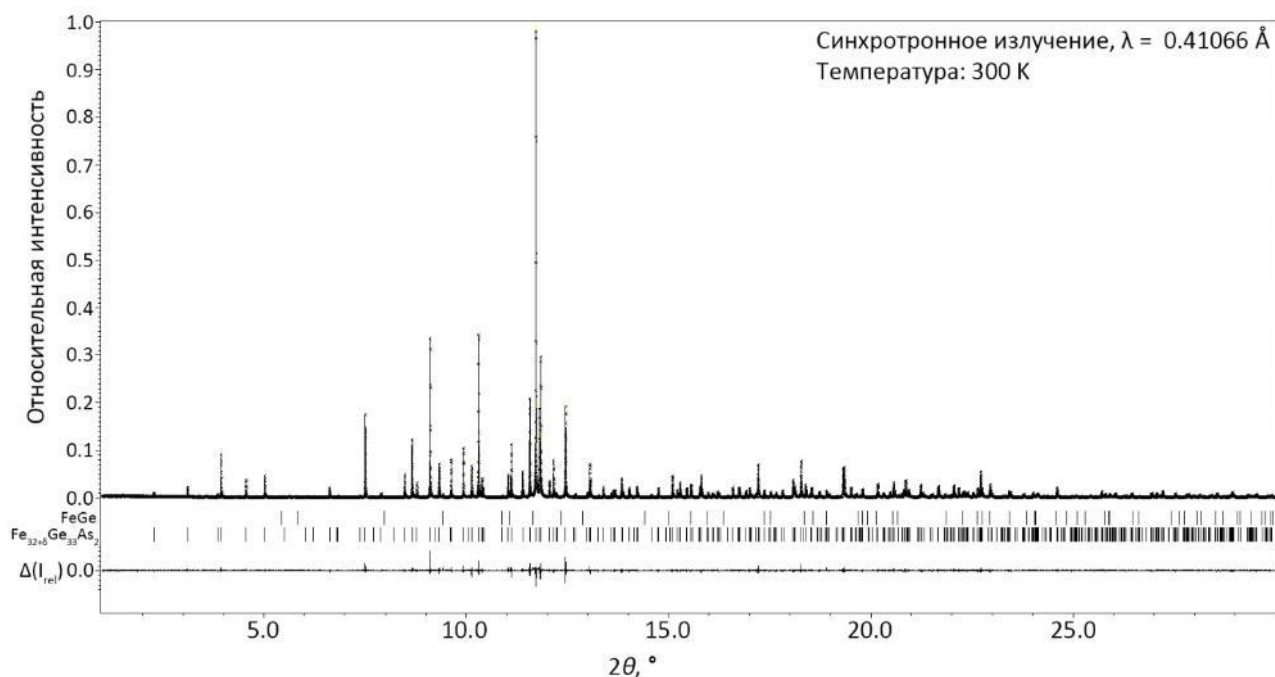
Приложение 2. Рентгенограмма порошка $\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}$, полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, верхние засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, нижние засечки обозначают рефлексы $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$, а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.



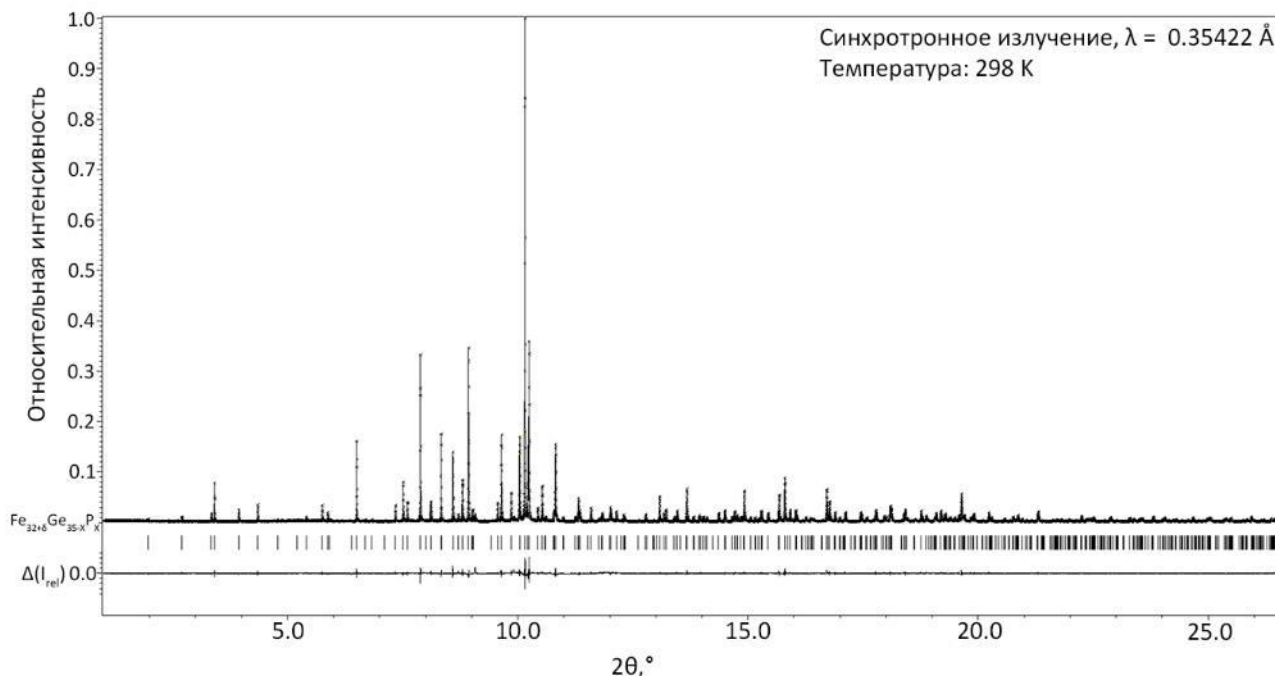
Приложение 3. Рентгенограмма порошка $\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ge}_{3.5}$, полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, верхние засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$, а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.



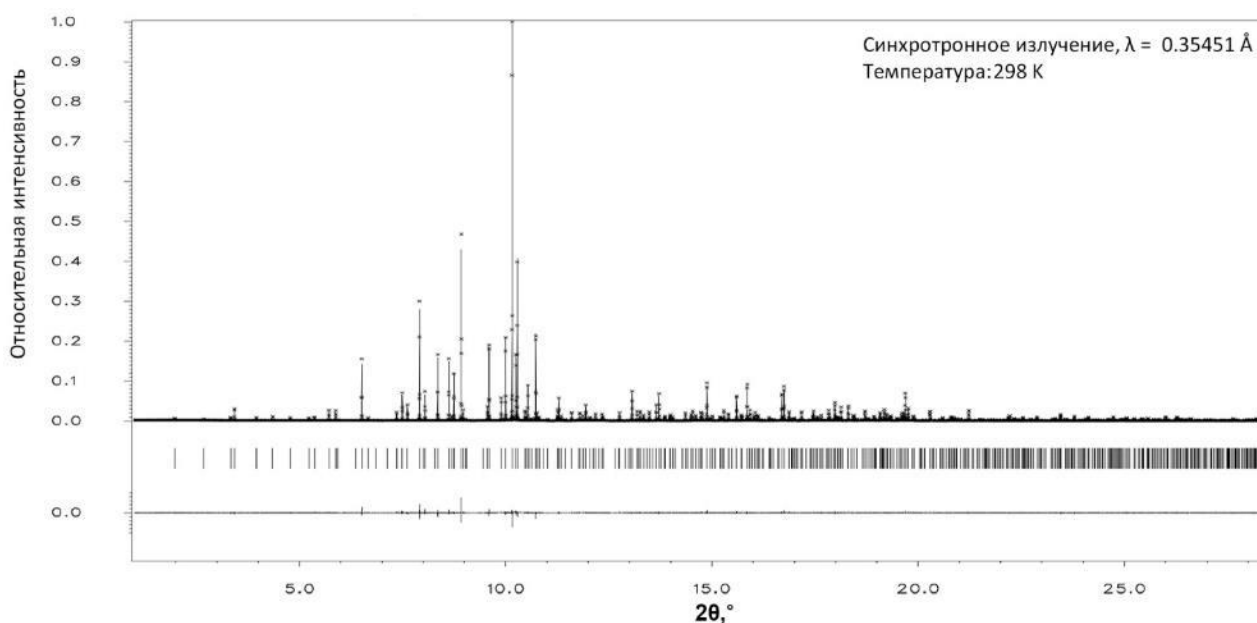
Приложение 4. Рентгенограмма порошка Fe_6Ga_5 , полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, верхние засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$, а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.



Приложение 5. Рентгенограмма порошка $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, верхние засечки обозначают рефлексы гексагонального FeGe , нижние засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$, а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.



Приложение 6. Рентгенограмма порошка $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$, полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.



Приложение 7. Рентгенограмма порошка $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$, полученная на синхротронном излучении. Верхняя пунктирная линия представляет экспериментальную дифракционную картину, засечки обозначают рефлексы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-\chi}\text{Si}_x$, а нижняя линия - разность между экспериментальным и рассчитанным профилями.

Приложение 8. Исходный элементный и конечный фазовый состав полученных образцов. Основные фазы выделены жирным шрифтом, примеси, содержание которых не превышает 5% выделены курсивом.

№ серии	Исходный состав	Конечный фазовый состав по результатам РФА	Примечания
1	Fe_6Ge_5	Fe_6Ge_5	Дополнительный отжиг при 650°C с закаливанием. Образец исследовали на синхротроне ESRF
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{4.75}\text{Ga}_{0.25}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ (стр. тип Fe_6Ge_5), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	Дополнительный отжиг при 650°C с закаливанием не
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ (стр. тип Fe_6Ge_5), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	изменил фазового состава образцов

	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{4.25}\text{Ga}_{0.75}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ (стр. тип Fe_6Ge_5), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_4\text{Ga}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ (стр. тип Fe_6Ge_5), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{3.75}\text{Ga}_{1.25}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_3\text{Ga}_2$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	Дополнительный отжиг при 650°C с закаливанием не изменил фазового состава образцов. Образцы исследовали на синхротроне ESRF
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_2\text{Ga}_3$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge},\text{Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}$	$\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$)	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_1\text{Ga}_4$	$\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип. $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$)	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{4.5}$	$\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип. $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$), Fe_6Ga_5	
	Fe_6Ga_5	Fe_6Ga_5	
2	$\text{Fe}_{5.95}\text{Ge}_5$	Fe_6Ge_5 , $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$	
	$\text{Fe}_{5.975}\text{Ge}_5$	Fe_6Ge_5 , $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}_4$	
	$\text{Fe}_{6.025}\text{Ge}_5$	Fe_6Ge_5 , FeGe	
	$\text{Fe}_{6.05}\text{Ge}_5$	Fe_6Ge_5 , FeGe	
3	$\text{Fe}_{5.8}\text{Ge}_{3.15}\text{Ga}_{2.1}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$	Дополнительный отжиг при 650°C с
	$\text{Fe}_{5.8}\text{Ge}_{2.625}\text{Ga}_{2.625}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$	

	$\text{Fe}_{5.75}\text{Ge}_{4.625}\text{Ga}_{0.625}$	FeGe, $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ (стр. тип Fe_6Ge_5)	закаливанием не изменил фазового состава образцов
	$\text{Fe}_{5.75}\text{Ge}_{4.125}\text{Ga}_{1.125}$	FeGe, $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ (стр. тип Fe_6Ge_5)	
	$\text{Fe}_{5.75}\text{Ge}_{3.15}\text{Ga}_{2.1}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, <i>FeGaGe</i>	
	$\text{Fe}_{5.75}\text{Ge}_{2.625}\text{Ga}_{2.625}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, <i>FeGaGe</i>	
	$\text{Fe}_{5.5}\text{Ge}_{3.3}\text{Ga}_{2.2}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, <i>FeGaGe</i>	
	$\text{Fe}_{5.5}\text{Ge}_{2.75}\text{Ga}_{2.75}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, <i>FeGaGe</i>	
	$\text{Fe}_{6.25}\text{Ge}_{2.85}\text{Ga}_{1.9}$	$\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$, $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$	
	$\text{Fe}_{6.25}\text{Ge}_{2.375}\text{Ga}_{2.375}$	$\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$, $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$	
4	$\text{Fe}_6\text{Ge}_3\text{Ga}_2$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	Второй отжиг проводили при 600°C.
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_2\text{Ga}_3$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}$	$\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$)	
5	$\text{Fe}_6\text{Ge}_3\text{Ga}_2$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	Второй отжиг проводили при 700°C.
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_2\text{Ga}_3$	$\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$), $\eta\text{-Fe}_{7-\delta}(\text{Ge,Ga})_4$	
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}$	$\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$)	
6	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}$	$\beta\text{-Fe}_{2-\delta}(\text{Ge,Ga})$, <i>FeGaGe</i>	

	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}$	$\beta\text{-Fe}_{2-\delta}(\text{Ge,Ga}), \text{Fe}_3\text{Ga}$	Второй отжиг проводили при 750°C.
	$\text{Fe}_6\text{Ge}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}$	$\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ (стр. тип $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$)	
7	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{32.3}\text{As}_{2.7}$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}, \text{FeGe}$	
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{35}$	$\text{FeGe}, \text{FeGe}_2$	
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{34}\text{As}_1$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \text{FeGe}$	
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \text{FeGe} (\sim 0.01\%)$	Синхротрон ESRF
	$\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	Нейтронोगрафия SPODI, G4.1
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{32}\text{As}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \text{FeAs}_{1-x}\text{Ge}_x$	
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{31}\text{As}_4$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \text{FeAs}_{1-x}\text{Ge}_x$	
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{30}\text{As}_5$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \text{FeAs}_{1-x}\text{Ge}_x$	
	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{30}\text{As}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2, \eta\text{-Fe}_{7-\delta}\text{Ge}, \text{FeAs}_{1-x}\text{Ge}_x$	
8	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{30}\text{P}_5$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{FeGe}_2, \text{Fe}_2\text{P}$	Синхротрон ESRF
	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{29}\text{P}_6$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{FeGe}_2, \text{Fe}_2\text{P}$	
	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{31.5}\text{P}_{3.5}$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{FeGe}_2$	
	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{31.5}\text{P}_{3.5}$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{Fe}_6\text{Ge}_5$	
	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	Нейтронोगрафия SPODI, G4.1
9	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
10	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{34}\text{P}_1$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{FeGe}_{(\text{гекс})}$	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{30}\text{P}_5$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{FeGe}_2, \text{Fe}_2\text{P}$	
11	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{34}\text{P}_1$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{Fe}_6\text{Ge}_5, \text{FeGe}_{(\text{гекс})}$	Повторный отжиг: 700°C. $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$, $\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$,
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x, \text{Fe}_2\text{P} (\sim 0.1\%)$	

	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, Fe_2P ($\sim 0.1\%$)	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{P}_4$
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{30}\text{P}_5$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	исследовали на синхротроне ESRF
12	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{32}\text{As}_2\text{P}_1$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_1\text{P}_1$,
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{31}\text{As}_2\text{P}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{31}\text{As}_2\text{P}_2$,
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{30}\text{As}_2\text{P}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{30}\text{As}_2\text{P}_3$
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{29}\text{As}_2\text{P}_4$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	исследовали на синхротроне ESRF
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{28}\text{As}_2\text{P}_5$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{27}\text{As}_2\text{P}_6$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x-y}\text{As}_y\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	
13	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{33}\text{As}_1\text{P}_1$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x-y}\text{As}_y\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{32}\text{As}_1\text{P}_2$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x-y}\text{As}_y\text{P}_x$	
	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{31}\text{As}_1\text{P}_3$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	
	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{30}\text{As}_2\text{P}_4$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	
	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{29}\text{As}_1\text{P}_5$	$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33-x}\text{As}_2\text{P}_x$, FeGe_2 , Fe_2P	
14	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, FeGe_2	Синтез из Fe, Ge и Si. Первый отжиг: 1000°C. Повторный отжиг: 650°C.
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, Fe_6Ge_5	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, Si, Fe_6Ge_5	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, Si, Fe_6Ge_5	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{29}\text{Si}_6$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, Si, Fe_6Ge_5	
15	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, FeGe_2	Синтез из Fe, Ge и Si. Температура отжигов: 650°C.
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, Fe_6Ge_5	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, Si, Fe_6Ge_5	
16	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, FeGe_2	Синтез из Fe, Ge и Si. Температура отжигов: 700°C.
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, Fe_6Ge_5	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, Si, Fe_6Ge_5	
17	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, FeGe_2	Синтез из Fe, Ge и Si. Температура отжигов: 800°C.
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ Si, Fe_6Ge_5	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$, Si, Fe_6Ge_5	
18	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, FeGe_2 , Si	Синтез из Si, $\text{FeGe}_{(\text{рекс.})}$ и FeGe_2 .
	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, Fe_6Ge_5 , Si	
	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	$\text{FeGe}_{(\text{рекс})}$, Fe_6Ge_5 , Si	

			Температура отжига: 650°C.
19	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	FeGe _(гекс) , FeGe ₂ , Si	Синтез из Si, FeGe _(гекс.) и FeGe ₂ . Температура отжига: 700°C.
	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	FeGe _(гекс) , Fe ₆ Ge ₅ , Si	
	$\text{Fe}_{32.75}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	FeGe _(гекс) , Fe ₆ Ge ₅ , Si	
20	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	FeGe _{1-x} Si _x , FeGe ₂ , $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$	Синтез из Fe ₅ Si ₃ , FeGe _(гекс.) и FeGe ₂ . Температура отжига: 650°C.
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	FeGe _{1-x} Si _x , FeGe ₂ , $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , FeGe _{1-x} Si _x , FeGe ₂	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , FeGe _{1-x} Si _x , FeGe ₂	
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{29}\text{Si}_6$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , FeGe _{1-x} Si _x , FeGe ₂	
21	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	Температура отжига: 750°C
	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	
22	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	Температура отжига: 800°C
	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	
23	$\text{Fe}_{32.8}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	η-Fe _{7-δ} Ge ₄ , FeGe _{1-x} Si _x	Температура отжига: 800°C
	$\text{Fe}_{32.8}\text{Ge}_{32}\text{Si}_3$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , η-Fe _{7-δ} Ge ₄	
	$\text{Fe}_{32.8}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , η-Fe _{7-δ} Ge ₄	
	$\text{Fe}_{32.8}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , η-Fe _{7-δ} Ge ₄	
	$\text{Fe}_{32.8}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , η-Fe _{7-δ} Ge ₄	
	$\text{Fe}_{32.8}\text{Ge}_{29}\text{Si}_6$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , FeGe _{1-x} Si _x	
24	$\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	Температура отжига: 800°C. Образцы исследовали на синхротроне ESRF
	$\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	
	$\text{Fe}_{32.7}\text{Ge}_{29}\text{Si}_6$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x , $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$	
25	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{33}\text{Si}_3$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	Температура отжига: 800°C
	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{Si}_{3.5}$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	
	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{31}\text{Si}_4$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	
	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{30.5}\text{Si}_{4.5}$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	
	$\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{30}\text{Si}_5$	Fe _{32+δ} Ge _{35-x} Si _x	

Приложение 9. Атомные параметры для $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$ ($x = 0.5$, $y = 0.12$) при $T = 300$ К. E соответствует атомам Ge и Ga.

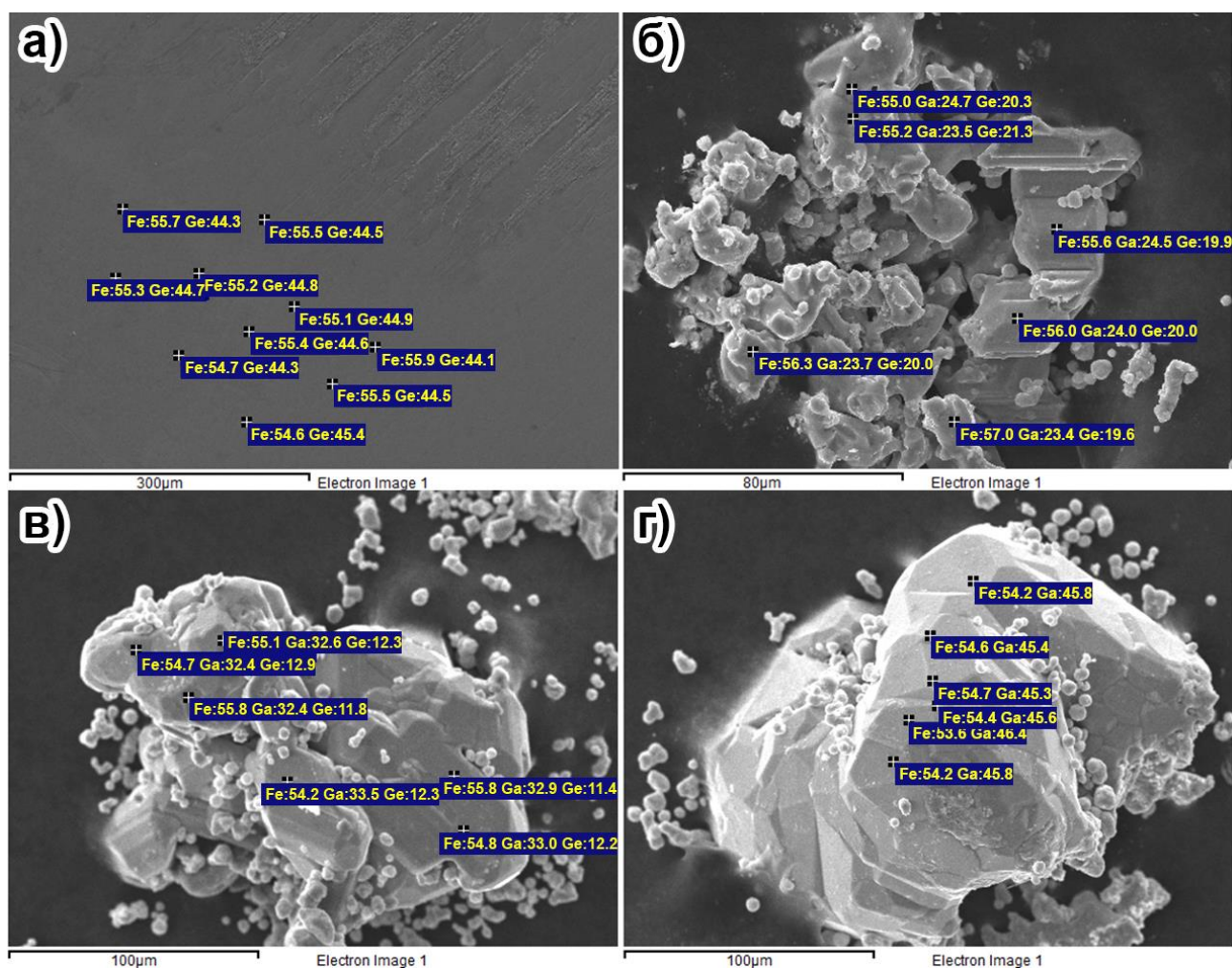
Атом	По	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность
3.						
Fe1(1)	8j	0.0627(3)	0.2332(4)	0.1739(5)	0.0022	1
Fe1(2)	8j	0.3145(3)	0.2601(4)	0.1748(6)	0.0076(9)	1
Fe2	8j	0.1307(3)	0.2500(4)	0.5074(6)	0.0014	1
Fe3(1)	4f	0.25	0.25	0.5	0.0023	1
Fe3(2)	4h	0.5	0.2473(5)	0.5	0.0092	1
Fe/E 4(1)	4i	0.1847(4)	0	0.0012(7)	0.0024	0.761 Fe/ 0.239 E
Fe4(2)	4i	0.4444(4)	0.5	0.0078(7)	0.0003	1
Fe5(1)	4i	0.2432(5)	0.5	0.3102(8)	0.011	0.872(4)
Fe5(1)'	4i	0.2432(5)	0	0.3102(8)	0.011	0.128(4)
Fe5(2)	4i	0.4917(4)	0	0.2911(7)	0.006	0.889(3)
Fe5(2)'	4i	0.4917(4)	0.5	0.2911(7)	0.006	0.111(3)
E1(1)	4i	0.3119(4)	0.5	0.0057(6)	0.0122(11)	1
E1(2)	4i	0.0679(3)	0	0.0059(6)	0.0052(7)	1
E2(1)	8j	0.1974(2)	0.1971(4)	0.2009(4)	0.0092	0.872
E2(1)'	8j	0.2022(17)	0.293(3)	0.204(3)	0.0092	0.128
E2(2)	8j	0.4528(2)	0.3062(4)	0.2128(4)	0.0035	0.889
E2(2)'	8j	0.4556(18)	0.182(3)	0.222(3)	0.0035	0.110
E3(1)	4i	0.1279(3)	0	0.3441(5)	0.0043	1
E4(1)	4i	0.1497(3)	0.5	0.3911(6)	0.020(2)	1
E3(2)	4i	0.1090(3)	0.5	0.6259(6)	0.0127(19)	1
E4(2)	4i	0.0970(3)	0	0.5964(5)	0.0027	1

Приложение 10. Исходный элементный состав образцов и условия синтеза кристаллов из газовой фазы. Все исходные образцы представляли собой предварительно полученные поликристаллические образцы целевых фаз, за исключением серий синтезов, отмеченных отдельно.

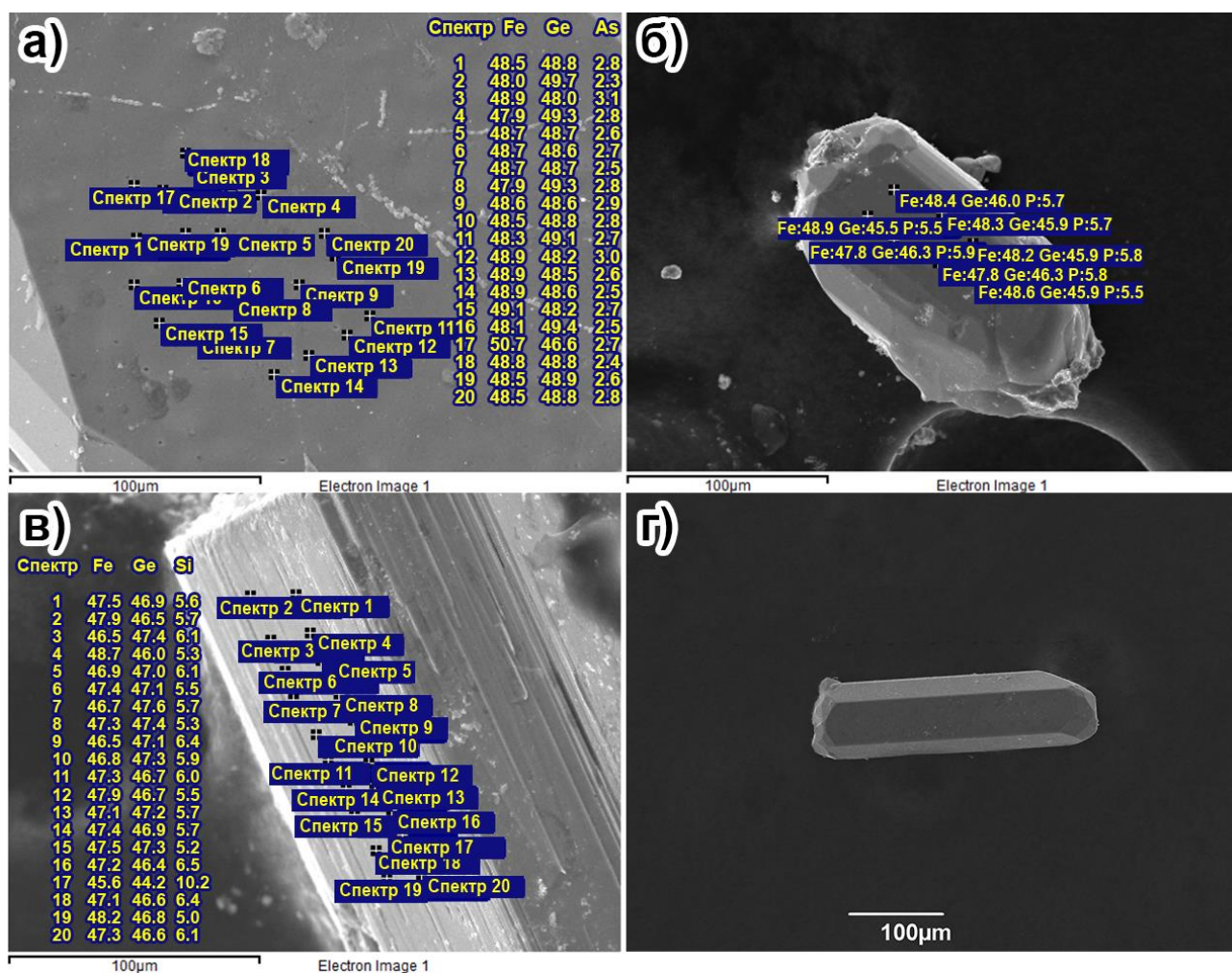
№ серии	Исходный элементный состав	Температурный градиент (зона испарения — зона кристаллизации)	Транспортная добавка	Время синтеза, сутки	Результат
1	Fe ₆ Ge ₅	650-650°C	I ₂	7	Мелкие кристаллы Fe ₆ Ge ₅
	Fe ₆ Ge ₃ Ga ₂				Кристаллов не обнаружено
	Fe ₆ Ge _{2.5} Ga _{2.5}				
2	Fe ₆ Ge ₅	675-650°C	I ₂	28	Крупные кристаллы Fe ₆ Ge ₅
3	Fe ₆ Ge ₃ Ga ₂	675-650°C	I ₂	14	Кристаллов не обнаружено
	Fe ₆ Ge _{2.5} Ga _{2.5}				
	Fe ₆ Ge ₂ Ga ₃				
	Fe ₆ Ge _{1.5} Ga _{3.5}				
	Fe ₆ Ga ₅				Кристаллы Fe ₃ Ga ₄
4	Fe ₆ Ge ₃ Ga (пр. вещества)	675-650°C	I ₂	21	Кристаллы η- Fe ₇₋₈ (Ge,Ga) ₄
	Fe ₆ Ge _{1.5} Ga _{1.8} (пр. вещества)				Кристаллов не обнаружено
	Fe ₇ Ga ₃ (пр. вещества)				Кристаллы α'- Fe _{1-x} Ga _x
5	Fe ₆ Ge _{2.5} Ga _{2.5} (пр. вещества)	675-650°C	I ₂	21	Мелкие кристаллы Fe ₆ Ge _{2.5} Ga _{2.5}
	Fe ₆ Ge _{1.5} Ga _{3.5} (пр. вещества)				Мелкие кристаллы Fe ₆ Ge _{1.5} Ga _{3.5}

	Fe_6Ga_5 (пр. вещества)				Мелкие кристаллы Fe_6Ga_5
6	$\text{Fe}_{32.3}\text{Ge}_{32.3}\text{As}_{2.7}$	650-650°C	I_2	7	Мелкие кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{32}\text{As}_2$
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$				Мелкие кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{32}\text{As}_2$
7	$\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{31.5}\text{P}_{3.5}$	650-650°C	I_2	7	Мелкие кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{33}\text{P}_2$				Мелкие кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ и $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$				Мелкие кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$ и $\beta\text{-Fe}_{2-\delta}\text{Ge}$
8	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	700-650°C	I_2	14	Кристаллов не обнаружено
	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	650-700°C			
9	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	700-650°C	Hg_2Cl_2	14	Крупные кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{32}\text{As}_2$
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$				Кристаллов не обнаружено
10	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	750-650°C	Hg_2Cl_2	14	Кристаллов не обнаружено
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$				

11	$\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$	675-650°C	Hg_2Cl_2	28	Крупные кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{32}\text{As}_2$
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	675-650°C	I_2	28	Крупные кристаллы Fe_6Ge_5
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	650-675°C			Крупные кристаллы Fe_6Ge_5
	$\text{Fe}_{32.83}\text{Ge}_{33}\text{Si}_2$	675-650°C			Мелкие кристаллы $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{Si}_x$
12	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	675-650°C	HgBr_2	14	Кристаллов не обнаружено
	$\text{Fe}_{32.6}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$	650-675°C			Кристаллов не обнаружено



Приложение 11. Электронные микрофотографии кристаллов Fe_6Ge_5 (а), $Fe_{6-y}(Ga_{1-x}Ga_x)_{5+y}$ (б), $Fe_6(Ga_{1-x}Ga_x)_5$ (в) и Fe_6Ga_5 (г), полученных с помощью химического транспорта. Перекрестием отмечены места рентгеноспектрального зондирования, результаты микроанализа даны в ат. %.



Приложение 12. Электронные микрофотографии кристаллов $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ (а), $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ (б), $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ (в), полученных с помощью химического транспорта. Электронная микрофотография кристалла $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ (г), использованного для определения кристаллической структуры соединения. Перекрестием отмечены места рентгеноспектрального зондирования, результаты микроанализа даны в ат. %.