

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

**Халания Роман Андреевич**

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

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории направленного неорганического синтеза на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – **Шевельков Андрей Владимирович**  
доктор химических наук, доцент,  
химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», заведующий кафедрой неорганической химии
- Официальные оппоненты** – **Лазорьяк Богдан Иосипович**  
доктор химических наук, профессор,  
химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов
- **Грибанов Александр Викторович**  
кандидат химических наук, доцент,  
химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры общей химии
- **Ховайло Владимир Васильевич**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов

Защита диссертации состоится «27» мая 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, аудитория 337.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09); khalaniya@inorg.chem.msu.ru (Халания Р.А., соискатель);

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/449241476/>

Автореферат разослан «25» апреля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.02.09,  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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], в то время как фазы, содержащие частично или полностью изолированные низкоразмерные фрагменты из атомов железа, могут проявлять полупроводниковые свойства [2], а также демонстрировать сложное магнитное поведение с образованием множественных модулированных и неколлинеарных магнитных структур в упорядоченном состоянии [3,4].

Тройные фазы в системах Fe-Ge-Х, где Х – металл или металлоид, демонстрируют еще большее многообразие подструктур атомов железа различной размерности. Данные фазы также могут проявлять сложные виды магнитного упорядочения [5,6], а некоторые из них являются сверхпроводниками [7]. 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, а также материалов для магнитной записи 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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , 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 = Si, P, 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-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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , 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 = Si, P, 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 = 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  $^{57}\text{Fe}$ ,

- спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{31}\text{P}$ ,
- 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 = 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 = Si, P, Ga, As), а также известных фаз  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ . 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  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ ,  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$  и  $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$  также исследованы магнетокалорические свойства. С помощью методов дифракции нейтронов и  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровской спектроскопии определена протяженная и локальная магнитная структура новых фаз в системах Fe-Ge-E (E = P, As), а также локальная магнитная структура  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ .

На основе вышеперечисленных данных установлена взаимосвязь кристаллического строения с магнитными и транспортными свойствами  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  и новых фаз в системах Fe-Ge-E (E = Si, P, Ga, 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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ , 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  $\text{Fe}_6(\text{Ge,Ga})_5$  и  $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge,Ga})_{5+y}$ .

3. Синтез, кристаллическое строение и области гомогенности соединений нового семейства производных гексагональной модификации FeGe в системах Fe-Ge-E (E = Si, P, 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 = Si, P, Ga, 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 –  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ , 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  $^{57}\text{Fe}$  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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ ) 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  $^{31}\text{P}$  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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены использованные методы исследования, показаны научная

новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

В **первой главе (обзор литературы)** приводятся основные сведения о интерметаллидах, образованных переходными металлами и элементами главных подгрупп, обсуждены особенности их строения и физических свойств. Для бинарных германидов железа подробно описаны детали кристаллического строения, показано сходство структурных мотивов и координационного окружения атомов германия. Помимо этого, для соединений системы Fe-Ge обсуждена взаимосвязь строения с магнитными и транспортными свойствами, в частности показана зависимость магнитного упорядочения от вида подструктуры железа. Также в обзоре литературы по аналогичной схеме рассмотрены производные тройные германиды железа, родственные двойным германидам железа. В завершении обзора литературы сформулирована постановка задачи, в которой подробно описаны критерии выбора объектов исследования в соответствии с заявленной целью работы, определены задачи для ее реализации.

Во **второй главе (экспериментальная часть)** приведен перечень использованных в работе реактивов и оборудования, подробно описаны методики синтеза соединений и методы исследования полученных образцов.

Синтез соединений и твердых растворов проводили из простых веществ: 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%).

Все синтезы в данной работе (синтез поликристаллических образцов, синтезы с использованием металлических флюсов и химических транспортных реакций) выполняли в рамках стандартной ампульной методики, которая включала в себя взвешивание необходимых количеств реагентов на аналитических весах (погрешность взвешивания – 0.0001 г) в кварцевую ампулу, вакуумирование до остаточного давления  $10^{-3}$  мм. рт. ст., запаивание и отжиг в выбранном температурном режиме в программируемой электропечи.

Для диагностики полученных образцов использовали комплекс инструментальных методов исследования. Первичную характеристику образцов проводили методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометров Huber G670 (Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) и STOE STADI-P (Cu  $K\alpha_1$ ). Установление элементного состава монокристаллов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6490-LV, оснащённого системой для проведения локального рентгеноспектрального анализа INCA x-Sight. Исследование кристаллического строения проводили как с помощью монокристаллических дифракционных экспериментов на дифрактометрах Bruker D8 VENTURE (Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) и Enraf Nonius CAD-4 (Ag  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.56083 \text{ \AA}$ ), так и с помощью дифракции

синхротронного (линия ID22, ESRF, Франция) и нейтронного (дифрактометр SPODI, FRM II, Германия) излучения на порошке. Решение структуры осуществляли в программах SIR2002 и Superflip, а уточнение в программах Jana2000 и Jana2006. Определение и уточнение магнитных структур соединений также проводили с помощью программы Jana2006 по данным, полученным дифракцией нейтронов на дифрактометре G4.1 (LLB, CEA Saclay, Франция).

Определение температуры разложения  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 HC Luxx. Намагниченность образцов измеряли с помощью вибрационного магнетометра (PPMS, Quantum Design), а также с помощью сквид-магнетометра (MPMS 3, Quantum Design). Измерения теплоемкости образцов производили с помощью калориметра релаксационного типа (PPMS, Quantum Design). Для измерения термоэлектрических и транспортных свойств использовали четырехконтатный метод приставки «ТТО» (PPMS, Quantum Design).

Квантово-химические расчеты электронной структуры соединений провели в приближении сильно связанных электронов с помощью программы TB-LMTO-ASA. Определение критических точек в распределении электронной плотности и функции локализации валентных электронов (ELF), определение границ бассейнов и интегрирование электронной плотности внутри них провели в соответствии с квантовой теорией атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) с помощью программы Critic2.

**Третья глава (обсуждение результатов)** посвящена представлению и обсуждению полученных результатов.

### $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ .

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  показал, что соединение кристаллизуется в собственном структурном типе и содержит 9 кристаллографически независимых позиций: 4 – для атомов германия и 5 – для атомов железа. Определенная в настоящей работе кристаллическая структура (рисунок 1) согласуется с моделью, представленной в работе [8], при этом различие в определенных нами параметрах атомного смещения для отдельных позиций гораздо менее выражено. Исследование кристаллической структуры  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  с помощью

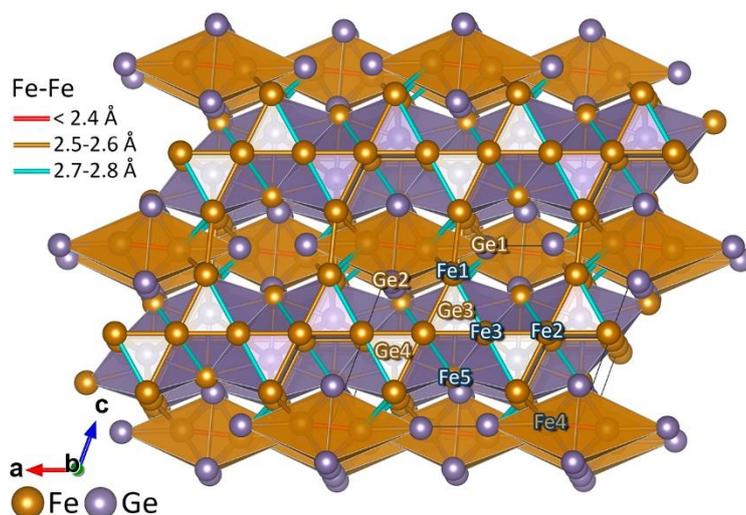
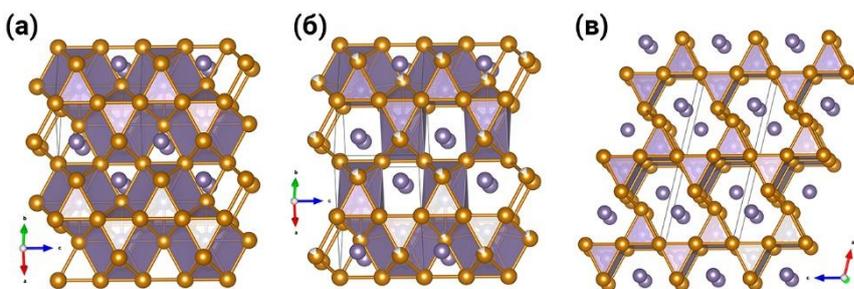


Рисунок 1. Кристаллическая структура  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ . Черными линиями показаны границы элементарной ячейки.

синхротронного излучения в диапазоне 10–373 К не показало в этом интервале температур наличия структурных переходов.



Кристаллическую структуру  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  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  $\text{Fe}_2@Ge_6$ . Кристаллическая структура  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  тесно связана с кристаллической структурой других фаз в системе Fe-Ge, в особенности  $\beta\text{-Fe}_{2-8}\text{Ge}$ ,  $\eta\text{-Fe}_{7-8}\text{Ge}_4$  и моноклинной модификации FeGe [1,4]. Как видно из рисунка 2, в данных фазах также можно выделить слои, построенные из сочлененных тригональных призм.

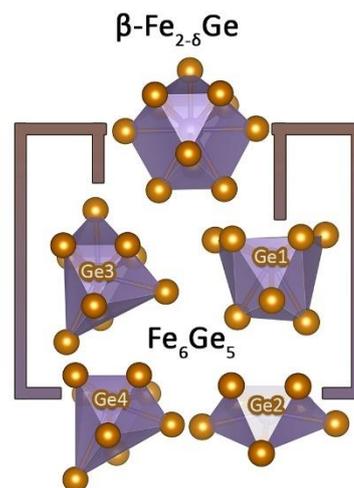


Рисунок 3. Связь между координационным окружением Ge в  $\beta\text{-Fe}_{2-8}\text{Ge}$  и  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ .

Координационное окружение германия, как в слоях, богатых железом, так и в слоях, богатых германием, можно представить как производное от ромбододекаэдра  $\text{GeFe}_{14}$  или от пятишапочной тригональной призмы  $\text{GeFe}_{11}$ , присутствующих в фазах, более богатых железом. Окружение атомов германия в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  можно получить из последней удалением 2–4 вершин и незначительным искажением некоторых полиэдров, как показано на рисунке 3.

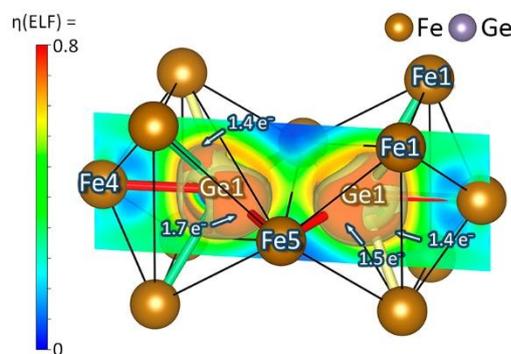


Рисунок 4. Исоповерхности и сечения ELF вблизи атомов Ge1 в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , стрелками указано расположение аттракторов ELF, примыкающих к этим атомам, а также обозначена заселенность их бассейнов. Исоповерхности  $\eta = 0.7$  выделены красным цветом, а изоповерхности  $\eta = 0.65$  – желтым.

Анализ распределения рассчитанной функции электронной локализации (ELF) также показывает выраженные ковалентные взаимодействия между атомами Fe и Ge, при этом, вследствие большого числа коротких связей Fe-Fe, только отдельные связи Fe-Ge можно рассматривать как двухцентровые (рисунок 4). Также проведенные расчеты показывают

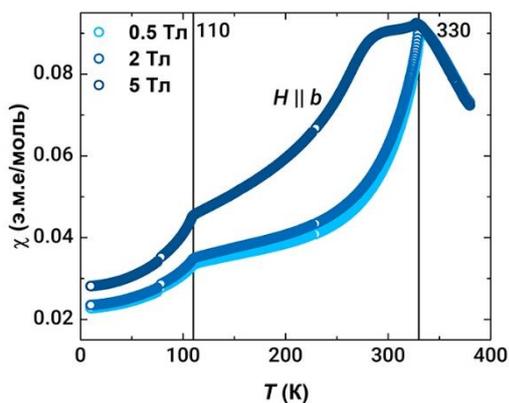


Рисунок 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $Fe_6Ge_5$  в различных внешних магнитных полях вдоль оси  $b$  (б).

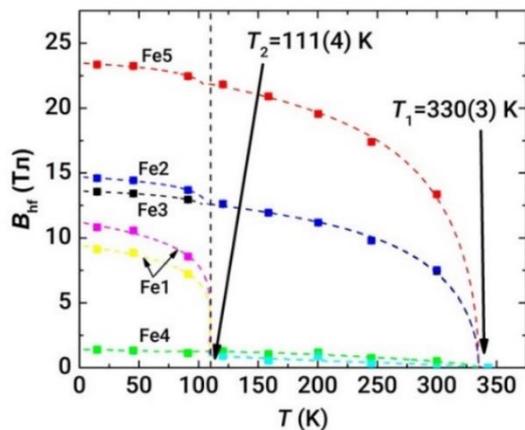


Рисунок 6. Температурные зависимости сверхтонких полей атомов  $Fe$  в  $Fe_6Ge_5$ .

Результаты  $^{57}Fe$  мессбауэровской спектроскопии  $Fe_6Ge_5$  показывают, что наличие двух фазовых переходов связано с двухступенчатым механизмом магнитного упорядочения. Как можно видеть на рисунке 6, высокотемпературный магнитный переход преимущественно затрагивает позиции Fe1, Fe2 и Fe5. Низкотемпературный переход вызывает упорядочение магнитных моментов атомов Fe1, но при этом слабо влияет на другие атомы железа. Распределение сверхтонких полей на атомах Fe1 также может свидетельствовать об образовании неколлинеарной или модулированной магнитной структуры. Стабильно низкие значения сверхтонкого поля на атомах Fe4 при этом указывают на отсутствие значительного упорядоченного момента на них, что может быть вызвано либо низким собственным магнитным моментом из-за необычно короткого расстояния Fe4-Fe4 ( $\sim 2.4 \text{ \AA}$ ), либо сильным антиферромагнитным связыванием димеров Fe4-

сильные взаимодействия между атомами Fe, в то время как взаимодействия между атомами Ge слабы, вследствие высокой степени оптимизации соседних взаимодействий Ge-Fe.

Измерения температурных зависимостей намагниченности и теплоемкости  $Fe_6Ge_5$  показали, что данное соединение демонстрирует необычное магнитное поведение, которое включает два антиферромагнитных фазовых перехода при 330 К и 110 К (рисунок 5). Выше 330 К  $Fe_6Ge_5$  является парамагнетиком, и его магнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейсса с  $\mu_{\text{эф}} = 3 \text{ мВ/Fe}$  и положительной температурой Вейсса  $\theta_w = 220 \text{ К}$ . Последнее предполагает сильные ферромагнитные взаимодействия между атомами железа. Антиферромагнитное упорядочение в данном случае может быть объяснено тем, что сила ферромагнитных взаимодействий неодинакова для различных направлений в кристаллической структуре, и вдоль хотя бы одного направления доминируют уже антиферромагнитные взаимодействия Fe-Ge-Fe.

Fe4, которые при этом не демонстрируют дальнего магнитного порядка, так как магнитная восприимчивость  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  при низких температурах заметно не увеличивается.

Такое упорядочение может быть следствием кристаллической структуры, которая содержит слои, богатые железом, и слои, богатые германием. Атомы Fe1 и Fe4 находятся в слоях богатых германием и связывают слои из атомов Fe1, Fe2 и Fe5 друг с другом (рисунок 7). За счет антиферромагнитного сверхобменного

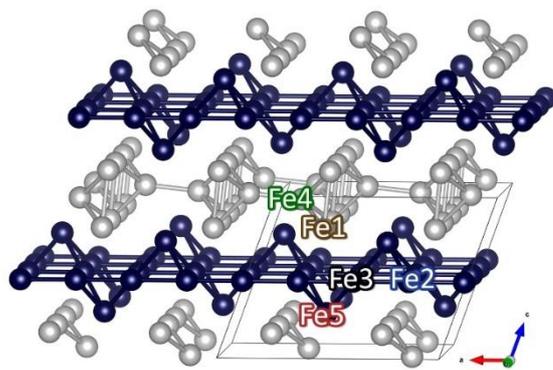


Рисунок 7. Две группы атомов Fe в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ . Синим цветом показаны атомы с высокими значениями сверхтонких полей ( $> 8$  Тл) в области  $110 \text{ K} < T < 330 \text{ K}$ , белым цветом – с низкими значениями полей ( $< 2$  Тл) в этой же области.

взаимодействия Fe-Ge-Fe соседние слои из атомов Fe1, Fe2 и Fe5 могут упорядочиваются антиферромагнитно относительно друг друга, что вызовет магнитную фрустрацию в позициях Fe1 и Fe4 между слоями. Подобное поведение, например, демонстрирует вышеупомянутая родственная фаза – моноклинная модификация FeGe [4].

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

Рентгеноструктурный анализ порошка  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  с помощью синхротронного излучения при комнатной температуре показал, что соединение также кристаллизуется в структурном типе  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , при этом атомы Ga занимают позиции германия, что согласуется с моделью, представленной в работе [8]. В то время как атомы германия в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  разделены расстояниями, превышающими  $2.7 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  содержит несколько коротких контактов Ga-Ga длиной  $2.56 \text{ \AA}$ .

Квантовохимические расчеты, в частности расчеты функции электронной локализации, также показывают более слабые взаимодействия между атомами Fe и Ga. При этом в случае коротких связей Ga-Ga также наблюдаются ковалентное взаимодействие, выражающееся в высоких значениях ELF между атомами (рисунок 8) Интегрирование электронной плотности, соответствующей таким связям, дает значения заряда порядка  $0.8\text{--}1.2 e^-$ .

Несмотря на то, что  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$

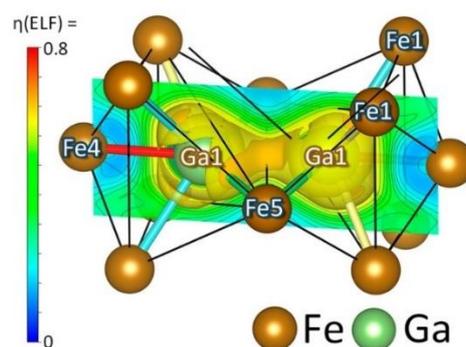


Рисунок 8. Изоповерхности и сечения ELF вблизи атомов Ga1 в  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ . Изоповерхности  $\eta = 0.67$  выделены оранжевым цветом, изоповерхности  $\eta = 0.6$  – желтым.

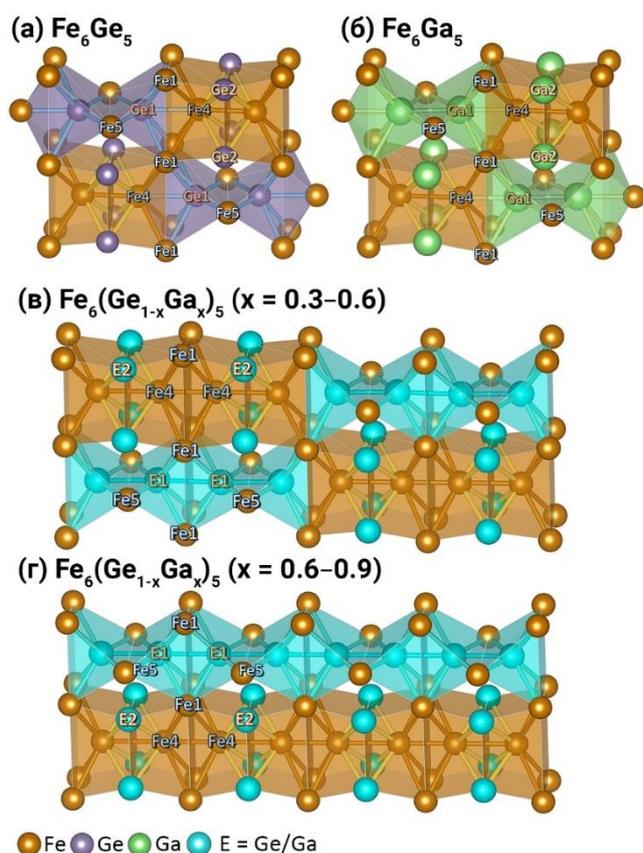


Рисунок 9. Сравнение упорядочения атомов в слоях, богатых *p*-элементом, в  $Fe_6Ge_5$  (а),  $Fe_6Ga_5$  (б),  $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$  (в),  $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$  ( $0.6 < x < 0.9$ ) (г).

Кристаллическая структура полученных тройных фаз родственна двойным фазам  $Fe_6Ge_5$  и  $Fe_6Ga_5$ . Богатые железом слои из сочлененных тригональных призм в тройных фазах сохраняются, однако расположение атомов между данными слоями отличается от структур бинарных фаз. Вместо чередующихся в шахматном порядке пар атомов Fe-Fe и E-E (рисунок 9а-б), присутствующих в бинарных фазах, в структуре  $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$  ( $x = 0.3-0.6$ ,  $y = 0-0.2$ ) атомы железа и атомы *p*-элементов преимущественно образуют чередующиеся четырехатомные фрагменты (рисунок 9в), тогда как в  $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$  ( $x = 0.6-0.9$ ) они образуют чередующиеся бесконечные линейные цепочки  $E_\infty$  и  $Fe_\infty$  (рисунок 9г).

Кристаллическая структура  $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$  также демонстрирует высокую степень разупорядочения, что выражается в сдвиге 10-20% атомов из идеальных позиций на половину вектора трансляции *a*. Такое разупорядочение также отражается в особом виде дифракционной картины. Дифракционные рефлексы серии  $h0l$  имеют ассиметричную форму и значительно уширены по сравнению с остальными. Положение рефлексов  $h0l$  в

изоструктурны, при  $650^\circ C$  существует лишь узкая область твердого раствора на основе данных фаз. Замещение в  $Fe_6Ge_5$  германия на галлий не превышает 1 атома на формульную единицу.

Вместо протяженной области твердого раствора, в настоящей работе при изучении разреза  $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$  обнаружили две новые тройные фазы. Первая фаза  $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$  ( $0.6 < x < 0.9$ ) соответствует стехиометрии  $Fe_6E_5$  ( $E = Ge, Ga$ ) и кристаллизуется в структурном типе  $\alpha-Ti_6Sn_5$ , при этом атомы железа занимают позиции титана, тогда как атомы Ge и Ga занимают позиции олова. Вторая обнаруженная фаза  $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$  образуется в области ( $x = 0.3-0.6$ ,  $y = 0-0.2$ ) и кристаллизуется в собственном структурном типе. Отклонение от стехиометрии  $Fe_6E_5$  в

большой степени зависит от угла  $\beta$ , и их указывает на наличие в образце доменов, заметно отличающихся по величине данного угла.

Рассмотренные выше отличия в строении фаз  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ ,  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ ,  $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  могут быть объяснены различием в оптимизации отдельных взаимодействий между атомами  $p$ -элемента и атомами  $d$ -металла для атомов Ga и Ge.

Проведенные расчеты орбитальной заселенности гамильтониана (COHP) показывают, что в случае связей Ga1-Fe4 наблюдается неполное заполнение связывающих состояний (рисунок 10а), что приводит к значительному ослаблению данной связи по сравнению со связью Ge1-Fe4, для которой связывающие состояния заполнены полностью (рисунок 10б). Данные связи E1-Fe4 формируются между чередующимися фрагментами в слоях, богатых  $p$ -элементом. Число таких связей наибольшее в бинарных фазах. В  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$  ( $0.6 < x < 0.9$ ) с большим содержанием галлия подобные связи отсутствуют, и вместо них формируются дополнительные связи E1-E1 и Fe4-Fe4. В случае  $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ , содержащего примерно равное количество германия и галлия, число контактов E1-Fe4 меньше, чем в бинарных фазах, но больше, чем в фазе  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$  ( $0.6 < x < 0.9$ ).

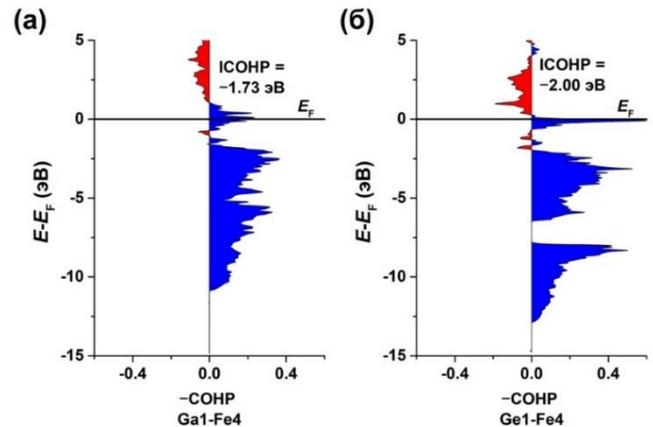


Рисунок 10. Диаграммы COHP, для взаимодействий Ge1-Fe4 в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  (а) и Ga1-Fe4 в  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  (б). Представленные данные получены расчетами немагнитных моделей. Синим цветом показаны связывающие взаимодействия, красным – разрыхляющие.

Более слабые взаимодействия Ga-Fe в случае  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  компенсируются образованием коротких связей Ga-Ga. В случае тройной фазы  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)$  ( $0.6 < x < 0.9$ ) присутствие атомов Ge 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  $E_\infty$ . Наличие небольшой области твердого раствора между  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  может быть связано с тем, что его образование не затрагивает позицию Ge1, так как замещение германия на галлий невелико и не превышает 1 атом на формульную единицу.

Измерения намагниченности образцов состава  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$  ( $x = 0.5, 0.7, 1$ ) показали, что содержащиеся в них фазы  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ ,  $\text{Fe}_6(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_5$  ( $x = 0.6-0.9$ ) 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, при этом с увеличением содержания Ga наблюдается монотонный рост

температуры упорядочения с 470 К до 760 К. На рисунке 11а представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости данных образцов, измеренные в интервале 300–900 К во внешнем магнитном поле  $\mu_0 H = 2$  Тл.

На рисунке 11б представлены температурные зависимости изменения магнитной энтропии для образцов состава  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}$ . Максимальное изменение магнитной энтропии наблюдается вблизи температур Кюри соответствующих фаз и находится в диапазоне 1.5-2.5 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Оценка величины относительной охлаждающей способности  $RCP = -\Delta S_M \times \delta T$ , где  $\delta T$  – ширина на полувысоте, дает высокие значения в диапазоне 180-250 Дж/кг.

Хотя  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и производные фазы, содержащие Ga фазы имеют заметные структурные различия, монотонное возрастание температур упорядочения при увеличении содержания галлия указывает на то, что различие в магнитном поведении данных фаз, обусловлено в главной 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 родственных фазах  $\text{Fe}_{23}\text{Ge}_{14-x}\text{Al}_{7+x}$  [9]. Это также указывает на то, что изменение силы сверхобменных взаимодействий Fe-Ge-Fe и Fe-Ga-Fe может быть обусловлено разной валентностью Ga и Ge.

С этим согласуются и результаты проведенных квантовохимических расчетов, которые показывают, что в случае ферромагнитного упорядочения в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  будет происходить заселение разрыхляющих состояний, и обеднение связывающих, тогда как для  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  это выражено слабее вследствие неполного заполнения связывающих состояний в случае отдельных связей, в частности рассмотренной выше связи Ga1-Fe4.

**$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$  (E = Si, P, As).** При исследовании тройных систем Fe-Ge-E (E = Si, P, As) обнаружили новое семейство соединений с общей формулой  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ . Рентгеноструктурный анализ полученных соединений показал, что они изоструктурны, а их

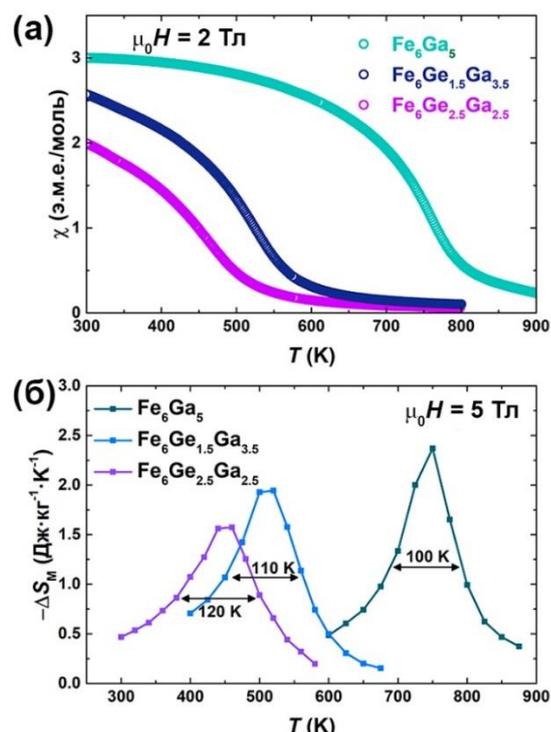


Рисунок 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и изменения магнитной энтропии образцов состава  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}$ .

элементарная ячейка содержит одну формульную единицу и 11 симметрически неэквивалентных позиций (5 – для атомов Fe, 6 – для атомов Ge и E).

Кристаллическая структура данных фаз представляет собой структуру двумерного срастания, в которой происходит чередование бесконечных колонок двух структурных типов:  $MgFe_6Ge_6$  и  $Co_2Al_5$  (рисунок 12). Блоки типа  $MgFe_6Ge_6$  представляют собой фрагменты в виде гексаграмм (рисунок 13а), расположенные по мотиву тригональной сетки. Между блоками  $MgFe_6Ge_6$  расположены тригональные блоки структурного типа  $Co_2Al_5$  (рисунок 13б).

Фаза, содержащая мышьяк, имеет достаточно узкую область гомогенности, максимальное значение  $\delta$  достигает 0.14, а

содержание мышьяка составляет примерно 2 атома на формульную единицу, поэтому далее она будет упоминаться как  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ . В отличие от нее, в фазах с фосфором и кремнием содержание  $p$ -элемента варьируется в заметных пределах, а минимальное значение  $\delta$  превышает 0.5.  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$  имеет область гомогенности по фосфору  $x = 2-4.5$  при  $650^\circ C$  и  $x = 1-4$  при  $700^\circ C$  и по железу  $\delta = 0.6-0.75$ . Область гомогенности фазы  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$  при  $800^\circ C$  сдвинута в сторону больших значений  $x = 3-5$ , при этом содержание дополнительного железа также сдвинуто в сторону больших  $\delta$  и примерно равно 1. Между фосфорной и мышьяковой фазами существуют области твердых растворов. Содержание мышьяка в данном случае может изменяться в диапазоне 0–2, при этом в рядах  $Fe_{32+\delta}Ge_{34-x}As_1P_x$  и  $Fe_{32+\delta}Ge_{33-x}As_2P_x$  максимальная степень замещения на фосфор меньше, чем в чистой фосфорной фазе, и достигает  $x \approx 2$  и  $x = 3.3$  соответственно.

Различия в областях гомогенности фаз обусловлены тем, что атомы второго  $p$ -элемента могут замещать германий различными способами. В  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$  данное замещение происходит в гантелях  $E_2$  в центре блока типа  $MgFe_6Ge_6$ , на что указывают результаты нейтронографических исследований. Кратность данной позиции равна двум, что

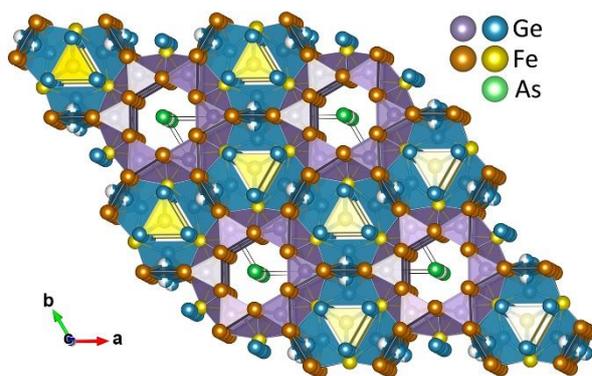


Рисунок 12. Кристаллическая структура  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ . Атомы из различных блоков и их координационные полиэдры окрашены в разные цвета.

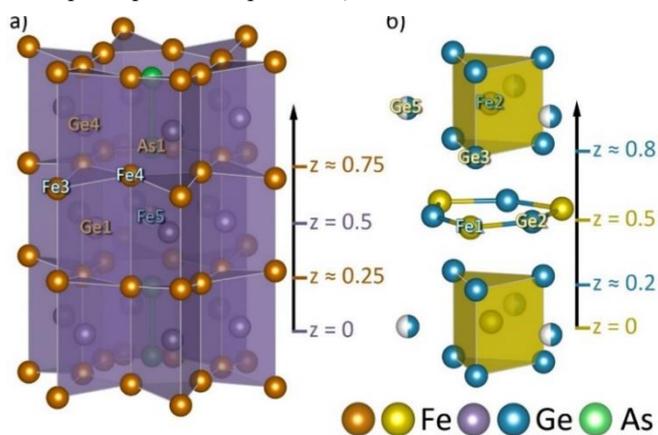


Рисунок 13. Фрагменты колонки типа  $MgFe_6Ge_6$  (а) и колонки типа  $Co_2Al_5$  (б) в кристаллической структуре  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ .

совпадает с определенным составом, из чего следует, что гантели должны быть практически полностью заселены атомами мышьяка. Между данными гантелями расположена позиция Fe5 (0, 0, 1/2), которая в  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$  заселена атомами железа лишь частично, что определяет общую нестехиометрию фазы по Fe ( $\delta$ ). Замещение на фосфор и кремний происходит также в блоке  $MgFe_6Ge_6$ , но в 6-тикратной позиции Ge1 (0, ~0.23, 0.5), что объясняет более широкую область гомогенности данных фаз.

Меньшая заселенность позиции Fe5 в случае  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$  связана с большей валентностью атомов мышьяка, по сравнению с атомами германия, что препятствует встраиванию соседнего атома железа в данную позицию. Результаты теоретических расчетов показывают, что присутствие атомов Fe в данной позиции приводит к дестабилизации связи между атомами As (рисунок 14а-б), тогда как для гантели из атомов Ge, наоборот, наблюдается некоторое усиление связывания (рисунок 14в-г).

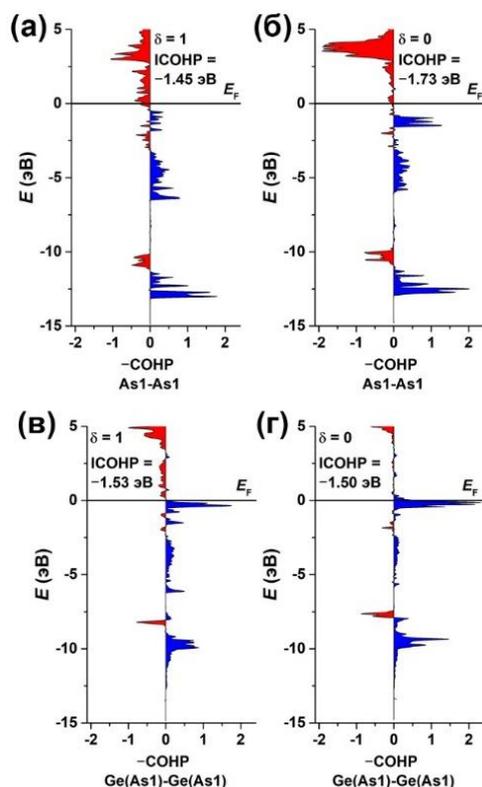


Рисунок 14. Диаграммы COHP для взаимодействий между атомами в гантелях  $E_2$  в различных моделях структуры  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ . (а) –  $E_2 = As_2$ ,  $\delta = 1$ ; (б) –  $E_2 = As_2$ ,  $\delta = 0$ ; (в) –  $E_2 = Ge_2$ ,  $\delta = 1$ ; (г) –  $E_2 = Ge_2$ ,  $\delta = 0$ .

В кристаллической структуре твердого раствора  $Fe_{32+\delta}Ge_{33-x-y}As_yP_x$  атомы мышьяка и фосфора занимают те же позиции, что и в исходных тройных фазах. Из-за наличия мышьяка в гантелях  $E_2$  заселенность позиции Fe5 в нем меньше, чем в  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ . Так в рядах  $Fe_{32+\delta}Ge_{34-x}As_1P_x$  и  $Fe_{32+\delta}Ge_{33-x}As_2P_x$  она не превышает 0.3.

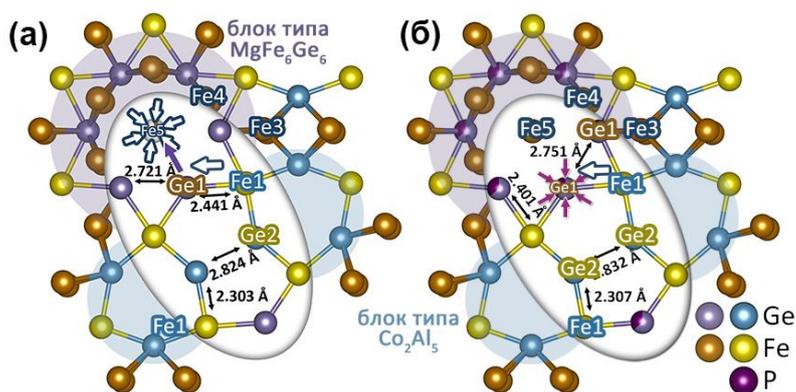


Рисунок 15. Фрагменты кристаллических структур  $Fe_{32.1}Ge_{33}As_2$  (а) и  $Fe_{32.6}Ge_{33}P_2$  (б) вблизи  $z = 0.5$ . Сдвиг атомов показан стрелками. Белые стрелки обозначают сдвиги в подструктуре Fe, а цветные стрелки - сдвиги в подструктуре Ge.

Роль второго  $p$ -элемента E в стабилизации фазы заключается в изменении положения или эффективного размера атомов Ge1 в блоке типа  $MgFe_6Ge_6$ . Данная позиция связана с кольцом из чрезвычайно коротких связей Ge2-Fe1

(рисунок 15) длиной  $2.3 \text{ \AA}$ , которое при этом занимает достаточно большую площадь в слое  $z = 0$ . Уменьшение эффективного размера или сдвиг атома Ge1 может позволить сблизиться атомам в других слоях. В случае  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  замещение германия на мышьяк приводит к уменьшению заселенности позиции Fe5 вследствие большей валентности атома мышьяка, что позволяет атомам Ge1 сдвинуться к центру блока типа  $\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$  (рисунок 15а). 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 15б).

На стыке двух блоков типа  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  расположена позиция Ge5, заселенная ровно наполовину. Такая заселенность связана с высокой симметрией остальной кристаллической структуры, что делает два соседних положения атома Ge5 эквивалентными, однако близкое расстояние (около  $1 \text{ \AA}$ ) между ними не позволяет находиться в них двум атомам Ge одновременно.

$\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  и  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$  проявляют сходное магнитное поведение. Примерно при  $125 \text{ K}$  происходит антиферромагнитный фазовый переход (рисунок 16), а при более низкой температуре (ниже  $60 \text{ K}$ ) происходит рост магнитной восприимчивости с уменьшением температуры. В парамагнитной области аппроксимация по закону Кюри-Вейса в обоих случаях дает отрицательную температуру Вейса  $\theta_w$  меньше  $-400 \text{ K}$  при эффективном магнитном моменте порядка  $3 \mu_B/\text{Fe}$ . Такое различие в силе антиферромагнитных взаимодействий и наблюдаемой температуры упорядочения ( $|\theta_w|/T_N > 3$ ) говорит о конкурентном характере магнитных взаимодействий и может быть обусловлено магнитной фрустрацией вследствие наличия большого количества тригональных фрагментов из атомов железа, связанных атомами германия.

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

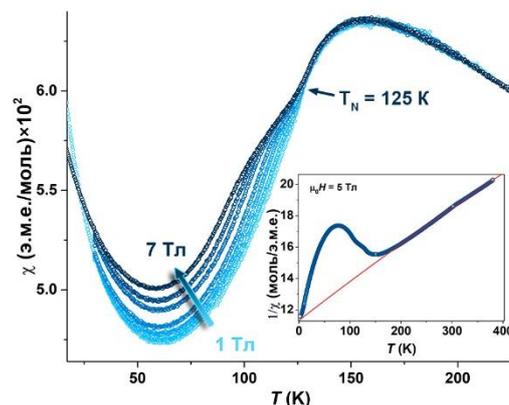


Рисунок 16. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  и обратной магнитной восприимчивости порошка  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  (вставка) в поле  $5 \text{ Tl}$  (синие точки) и экстраполированная аппроксимация по Кюри-Вейсу для парамагнитной области (красная линия).

$^{57}\text{Fe}$  мессбауэровская спектроскопия образца  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  показывает, что магнитное упорядочение затрагивает все полностью заселенные позиции Fe. Величины сверхтонкого

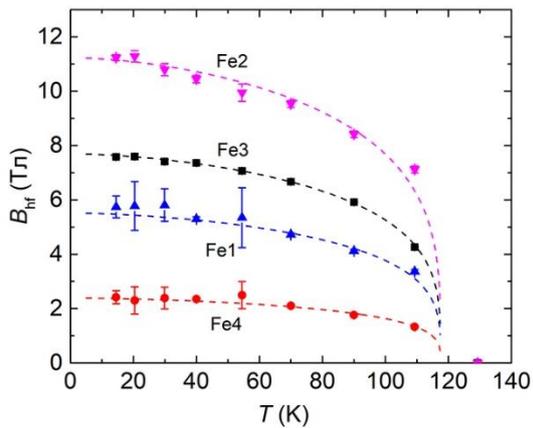


Рисунок 17. Температурные зависимости сверхтонких полей атомов Fe в  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ .

поля  $H_{\text{hf}}$  значительно различаются для разных позиций железа, при 14 К они лежат в диапазоне от 2.5 до 11 Тл (рисунок 17). Такое различие в значениях сверхтонкого поля вызвано тем, что локальное окружение различных позиций железа значительно отличается. При понижении температуры также наблюдается постепенное уширение резонансных линий, что может свидетельствовать об образовании неколлинеарной магнитной структуры.

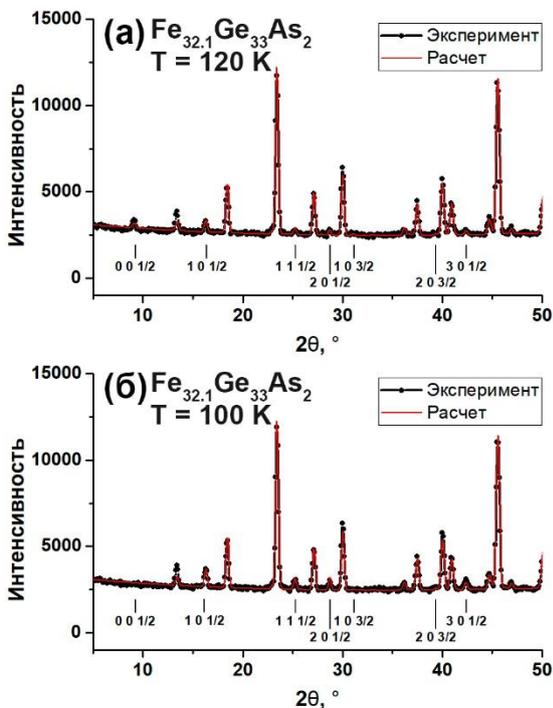


Рисунок 18. Нейтронограммы образца  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  при 120 К (а) и 100 К (б). Засечками отмечены рефлексы магнитной структуры.

исследовали методом дифракции нейтронов в температурном диапазоне 1.5–180 К. Ниже температуры 125 К как в случае с  $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ , 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 указывает на их магнитное происхождение (рисунок 18). Данные пики соответствуют сверхструктурным рефлексам серии  $hkl/2$ , что означает, что магнитная структура является соразмерной, однако происходит удвоение ячейки вдоль оси  $c$  относительно кристаллической структуры. С уменьшением температуры интенсивность сверхструктурных рефлексов ожидаемо возрастает кроме серии  $00l/2$ . Данные рефлексы

С помощью  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровской спектроскопии также исследовали и образец фосфорного соединения, однако очень гладкие магнитные сверхтонкие структуры ядерных уровней  $^{57}\text{Fe}$  проявляются при всех температурах ниже 125 К и могут быть удовлетворительно аппроксимированы только в виде распределения сверхтонкого магнитного поля, что связано с высокой степенью беспорядка в подструктуре Ge и P в данном соединении.

Для определения магнитной структуры образцы составов  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  и  $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$

полностью исчезают при температурах 100 К и 20 К для  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  (рисунок 18) 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).

Вследствие большого числа симметрически неэквивалентных позиций, определенные магнитные структуры имеют низкую симметрию. Магнитная структура в высокотемпературной области может быть описана в магнитной пространственной группе  $P_b2_1/m$ , тогда как для описания низкотемпературной структуры необходимо понижение симметрии до группы  $P1$ . Уточнение магнитной структуры показало, что различие магнитных структур заключается в разной ориентации магнитного момента на одном из атомов железа.

Полученные магнитные структуры  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  представлены на рисунке 19. Структуры являются антиферромагнитными, магнитный момент одной элементарной ячейки компенсирует момент другой

вдоль оси  $c$ . Магнитные моменты на атомах Fe1, Fe3 и Fe4 коллинеарны оси  $c$ . В области 120–125 К магнитный момент на атоме Fe2 лежит в плоскости  $ab$  и параллелен направлению  $(1 -1 0)$ , а ниже 100 К момент атома Fe2 уже параллелен оси  $c$ . Полученные магнитные структуры  $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$  идентичны таковым для  $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ , за исключением незначительного изменения конфигурации магнитных моментов некоторых атомов Fe.

Слоистая магнитная структура связана с псевдо-слоистой кристаллической структурой, которая, подобно  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , содержит слои, богатые железом, и слои, богатые германием. На рисунке 19 можно видеть, что атомы Fe1, Fe3 и Fe4 связаны в блоки расстояниями менее 2.9 Å (рисунок 19). Внутри таких блоков часть атомов упорядочивается ферромагнитно, тогда как сами блоки упорядочиваются антиферромагнитно относительно друг друга.

**Заключение.** Проведенные исследования известного двойного германида железа  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  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.

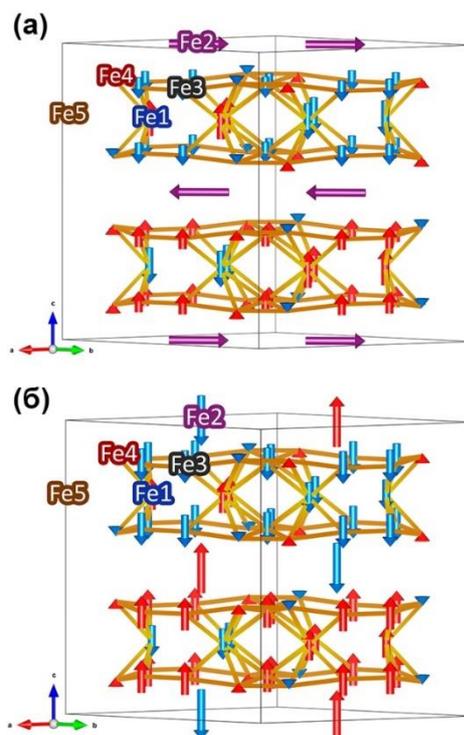


Рисунок 19. Модели магнитной структуры  $\text{Fe}_{32}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  при 120 К (а) и 1.5 К (б). Атомы германия и мышьяка не показаны. Связи между атомами железа, короче 2.9 Å показаны коричневыми линиями.

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 двуцентровым 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  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ , 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  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$  (E = Si, P, As) представляют собой структуры срастания, для образования которых важно точное соответствие размеров блоков друг другу. Для фаз  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$  (E = Si, P, 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 E = 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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  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  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$  (E = Si, P, As) содержит достаточно малое число коротких связей в сравнении с  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ , 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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$  (E = P, As) с большим числом независимых позиций железа, имеющих различное окружение, демонстрируют большое различие в величинах магнитных моментов для отдельных позиций Fe.

#### Список цитируемой литературы:

1. 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.
2. 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  $\text{Fe}_2\text{Ge}_3$ : exploring new Fe-based narrow-gap semiconductor with promising thermoelectric performance. // Chem. Mater. **2017**. V. 29. №23. PP. 9954–9963.
3. 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.

4. Felcher G.P., Jorgensen J.D. Magnetic structures of monoclinic FeGe. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**. V. 16. №32. PP. 6281–6290.
5. 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 CuFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. // *Sci. Rep.* **2016**. V. 6. PP. 35325.
6. Bud'ko S.L., Jo N.H., Downing S.S., Canfield P.C. On magnetic structure of CuFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>: Constrains from the <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy. // *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**. V. 446. 260–263.
7. Chen J., Gamza M.B., Banda J., Murphy K., Tarrant J., Brando M., Grosche F.M. Unconventional bulk superconductivity in YFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> single crystals. // *Phys. Rev. Lett.* **2020**. V. 125. №23. P. 237002.
8. Malaman B., Philippe M.J., Roques B., Courtois A., Protas J. Structures cristallines des phases Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> et Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub>. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**. V. 30. №9. PP. 2081–2087.
9. Kitagawa J., Yakabe G., Nakayama A., Nishizaki T., Tsubota M. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic states in Al<sub>8.5-x</sub>Fe<sub>23</sub>Ge<sub>12.5+x</sub> (0 ≤ x ≤ 3) // *J. Solid State Chem.* **2020**. V. 284. PP. 121188.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы новое семейство тройных германидов железа Fe<sub>32+δ</sub>Ge<sub>35-x</sub>E<sub>x</sub> (E = Si, P, As), а также известные, но малоизученные бинарные соединения Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> и Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> и их новые производные Fe<sub>6</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>5</sub> и Fe<sub>6-y</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>5+y</sub>.
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 Ge@Fe<sub>14</sub>, присутствующего в бинарных фазах системы Fe-Ge, богатых железом.
3. Определено, что при 650°C существование твердого раствора между изоструктурными фазами Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> и Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> ограничено узкой областью (менее 1 атома на формульную единицу), примыкающей к Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>. Установлено, что вместо протяженного твердого раствора структурного типа Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> происходит образование близких по строению фаз Fe<sub>6</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>5</sub> и Fe<sub>6-y</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>5+y</sub>, 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 Fe<sub>32+δ</sub>Ge<sub>35-x</sub>E<sub>x</sub> (E = Si, P, 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  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$  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  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$  и  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ , области упорядоченных твердых растворов, внутри которой атомы мышьяка и фосфора сохраняют свои исходные позиции.

5. Установлено экспериментально, что  $Fe_6Ge_5$  и  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$  ( $E = Si, P, As$ ) 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  $Fe_6Ga_5$ ,  $Fe_6(Ge_{1-x}Ga_x)_5$  ( $0.6 < x < 0.9$ ) и  $Fe_{6-y}(Ge_{1-x}Ga_x)_{5+y}$  ( $0.3 < x < 0.6$ ) 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.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science:

1. Khalaniya R.A., Mironov A.V., Verchenko V.Y., Jesche A., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. Nontrivial recurrent intergrowth structure and unusual magnetic behavior of intermetallic compound  $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ . // Inorg. Chem. 2016. V. 55. №24. PP. 12953–12961. *IF* – 4.857.
2. Khalaniya R.A., Verchenko V.Y., Wei Z., Dikarev E.V. Heinmaa I., Stern R., Jesche A., Tsirlin A.A., Shevelkov, A.V. From  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$  to  $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x-y}P_xAs_y$ : Fine geometry optimization in new intergrowth structures. // J. Alloys Compd. 2019. V. 779. PP. 229–236. *IF* – 4.650.

3. Khalaniya R.A., Shevelkov A.V. When two is enough: On the origin of diverse crystal structures and physical properties in the Fe-Ge system. // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. PP. 118–128. **IF – 3.498.**
4. Khalaniya R.A., Sobolev. A.V., Verchenko V.Y., Tsirlin A.A., Senyshyn A., Damay F., Presniakov I.A., Shevelkov A.V. Magnetic structures of  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  and  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$  intermetallic compounds: a neutron diffraction and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy study // Dalton Trans. 2021. V. 50. №6. PP. 2210–2220. **IF – 4.390.**
5. Khalaniya R.A., Verchenko V.Y., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Intricate magnetic behavior of  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  and its origin within a complex iron framework: the magnetic and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study // J. Alloys Compd. 2022. V. 902. Art. 163759. **IF – 5.316.**

#### **Тезисы докладов на конференциях:**

1. Khalaniya R.A., Verchenko V.Yu., Shevelkov A.V., Magnetocaloric properties of  $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-x}\text{Ga}_x$ . The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE-2021, Wroclaw (online), 2021.
2. Халания Р.А., Верченко В.Ю., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В. Исследование магнитного упорядочения в  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  методом  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровской спектроскопии. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2021», Москва, 2021.
3. Халания Р.А., Верченко В.Ю., Шевельков А.В. Магнетокалорические свойства фаз  $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-x}\text{Ga}_x$  Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, 2021.
4. Халания Р.А., Верченко В.Ю., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В. Магнитная структура  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  и  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ . XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева", Звенигород, 2019.
5. Khalaniya R.A., Verchenko V.Yu., Sobolev. A.V., Senyshyn A., Tsirlin A.A., Damay F., Presniakov I.A. Shevelkov A.V. Magnetic structure of  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$  and  $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{P}_x$ . 17th European Conference on Solid State Chemistry, Lille, 2019.
6. Khalaniya R.A., Zonov E.M., Verchenko V.Yu., Dikarev E.V., Tsirlin A.A., Wei Z., Shevelkov A.V. Local approaches to stabilize complex intermetallic structures. 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5), Moscow, 2019.
7. Халания Р.А. Особенности структурных превращений соединений  $\text{T}_6\text{E}_5$  на примере  $\text{Fe}_{6-x}\text{Cr}_x\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_6\text{Ge}_{5-y}\text{Ga}_y$ . Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», Москва, 2019.

8. Халания Р.А., Зонов Е.М., Верченко В.Ю., Шевельков А.В. Закономерности образования соединений  $T_6E_5$  на примере  $Fe_{6-x}Cr_xGe_5$  и  $Fe_6Ge_{5-y}Ga_y$ . XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы", Звенигород, 2018.
9. Халания Р.А., Зонов Е.М., Верченко В.Ю., Шевельков А.В. Особенности замещения *d*- и *p*-элемента в интерметаллидах на примере  $Fe_{6-x}Cr_xGe_5$  и  $Fe_6Ge_{5-y}Ga_y$ . IX Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 2018.
10. Халания Р.А.  $Fe_6Ge_5$ : от кристаллической структуры к физическим свойствам XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2018" Секция "Инновации в химии: достижения и перспективы", Москва, 2018.
11. Khalaniya R.A., Verchenko V.Yu., Dikarev E.V., Wei Z., Shevelkov A.V. Revisiting  $Fe_6Ge_5$ : Overlooked Bridge between Two Sides of the Fe-Ge System, Vienna, 2018.
12. Халания Р.А., Верченко В.Ю. Синтез, структура и свойства  $Fe_6Ge_5$ . XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Звенигород, 2017.
13. Халания Р.А. Новые структуры двумерного срастания в системах Fe-Ge-E (E = Si, P, As). XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017", Москва, 2017.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность к.х.н. Соболеву А.В., к.х.н. Миронову А.В., Wei Z. Heinmaa I., Stern R., Senyshyn A., Jesche A. за проведенные инструментальные эксперименты и помощь в интерпретации полученных данных, а также д.ф.-м.н. Преснякову И.А., Цирлину А.А., Дикареву Е.В., Damaу F. за участие в обсуждении полученных результатов. Автор крайне признателен коллегам – сотрудникам кафедры неорганической химии МГУ имени М.В. Ломоносова, и в особенности сотрудникам лаборатории направленного неорганического синтеза, за поддержку и ценные советы. Автор глубоко благодарен к.х.н. Верченко В.Ю. за проведение многих инструментальных исследований и наставничество на ранних этапах работы. Особую благодарность автор выражает научному руководителю профессору Шевелькову А.В. за помощь в работе, ценные советы и поддержку на всех этапах исследования.