

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

---

*На правах рукописи*



**Строганова Екатерина Андреевна**

**Интерметаллические соединения и их производные  
на основе гетерометаллических фрагментов  
со связями *d*- или *f*-металлов с *p*-металлами**

Специальность 1.4.1 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: **Кузнецов Алексей Николаевич**  
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,  
ведущий научный сотрудник кафедры  
неорганической химии химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Асланов Леонид Александрович**,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры общей химии химического  
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Бритвин Сергей Николаевич**  
доктор геолого-минералогических наук, профессор  
кафедры кристаллографии Института наук о Земле  
СПбГУ

**Шаповалов Сергей Сергеевич**  
кандидат химических наук, заведующий  
лабораторией химии обменных кластеров ИОНХ  
имени Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «18» ноября 2022 года в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, аудитория 446.

E-mail: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Н.Р. Хасанова, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), [stroganova@inorg.chem.msu.ru](mailto:stroganova@inorg.chem.msu.ru) (Е.А. Строганова, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА» <https://istina.msu.ru/dissertations/495818461/>

Автореферат разослан «17» октября 2022 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета МГУ.014.8,  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** На сегодняшний день одним из самых обширных и неизученных классов неорганических соединений является класс интерметаллических соединений (или интерметаллидов). Всего восемьдесят химических элементов – металлов способны образовать около трех тысяч двойных и восемьдесят тысяч тройных интерметаллических систем. Очевидно, что на данный момент изучена ничтожная часть от всех потенциально возможно существующих соединений, поэтому химия интерметаллических соединений и их производных – соединений с гетерометаллическими связями – является одной из наиболее бурно развивающихся и перспективных областей неорганической химии и химии твердого тела.

Одной из отличительных черт интерметаллических соединений является наличие нетривиальных химических связей, локальных или протяженных систем, которые охватывают весь диапазон возможных типов: от металлических до ковалентных и ионных, причем зачастую все они могут присутствовать в одном соединении одновременно. Такое разнообразие связей в интерметаллических соединениях является первопричиной проявления интересных физических свойств и, как следствие, применения этих интерметаллидов в важных технологических приложениях: от магнетизма до сверхпроводимости.

Необычная химическая связь и электронное строение, которые зачастую не удается описать в рамках классических теоретических подходов или свести к стандартным моделям, делают данные соединения интересными с фундаментальной точки зрения. До сих пор не всегда удается разработать общие принципы строения соединений даже внутри одного класса интерметаллидов, а также выявить четкую взаимосвязь между их кристаллическим и электронным строением и проявляемыми свойствами. Еще более нетривиальной становится ситуация при внедрении в трехмерную металлическую систему атомов неметалла, например, халькогена, понижающих ее размерность.

В рамках решения этой проблемы для нас наибольший интерес представляют низкоразмерные соединения, содержащие бесконечные системы связей *d*-металл-*p*-металл, *d*-металл-*f*-металл и *p*-металл-*f*-металл в виде

квазидвумерных (слои, блоки) фрагментов, основанных на структурах известных интерметаллидов.

Таким образом, **целью данной работы** является выявление закономерностей образования и изменения кристаллического и электронного строения избранных классов неорганических соединений с гетерометаллическими фрагментами со связями *d*- или *f*-металлов с *p*-металлами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Направленный синтез халькогенидов с блочной и слоистой структурой в системах  $Ni_{7-x}MCh_2$  и  $Ni_{10-x}M_2Ch_2$  ( $M = Al, Ga, In, Ch = S, Se, Te$ ) и  $Ni_{3-x}SbTe_2$ , новых четверных слоистых фаз с частичным замещением никеля на *d*- и *p*-металлы в системах  $Ni_{3-x}GaTe_2$  и  $Ni_{3-x}SnTe_2$ , направленный поиск новых бинарных интерметаллидов со структурой  $AuCu_3$  и  $La_{16}Al_{13}$  в системах RE-M ( $RE = La, Ce, Sm, Gd, Dy, M = Al, Ga, In, Sb$ ) и тройных интерметаллидов со структурой  $La_{16}Al_{13}$  в системах  $RE_{16}Al_{13-x}M_x$  ( $RE = La, Ce, M = Cu, Ag$ ).
2. Определение кристаллического и электронного строения, а также анализ особенностей химической связи новых фаз.
3. Установление транспортных и магнитных свойств новых фаз, относящихся к разным типам.
4. Выявление корреляции между геометрическими характеристиками гетерометаллических фрагментов и возможностью образования данных фаз.

**Научная новизна работы.** В данной работе были синтезированы и исследованы блочные халькогениды никеля-*p*-металлов 13 группы:  $Ni_{6.07}AlS_2$ ,  $Ni_{5.61}AlSe_2$ ,  $Ni_{5.70}AlTe_2$ ,  $Ni_{6.11}GaS_2$ ,  $Ni_{5.63}GaSe_2$ ,  $Ni_{8.54}Ga_2Se_2$ ,  $Ni_{5.80}GaTe_2$ ,  $Ni_{9.39}Ga_2S_2$  и  $Ni_{5.78}InTe_2$ , при этом для трех последних соединений ранее даже не была предположена возможность существования. Впервые было детально охарактеризовано кристаллическое строение данных фаз, в том числе для теллуросодержащих фаз впервые было выявлено наличие ромбического искажения тетрагональной структуры. Для всех соединений были впервые установлены электронное строение и особенности химических связей. Для  $Ni_{6.07}AlS_2$ ,  $Ni_{5.80}GaTe_2$ ,  $Ni_{5.78}InTe_2$  и  $Ni_{9.39}Ga_2S_2$  были изучены магнитные свойства.

Впервые был осуществлён направленный поиск и синтез новых слоистых соединений  $Ni_{3-x}TM_xMTe_2$  ( $TM = Fe, Cu, Zn, M = Ga, Sn$ ),  $Ni_3Ga_xSn_{1-x}Te_2$  и  $Ni_3-$

$x\text{SbTe}_2$ . С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  была изучена локальная структура фаз в системе Ni-Fe-M-Te ( $M = \text{Ga}, \text{Sn}$ ) и  $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ . С помощью квантовохимических расчетов было охарактеризовано электронное строение фаз в системах Ni-TM-Ga-Te ( $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Cu}$ ). Для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{MTe}_2$  ( $M = \text{Ga}, \text{Sn}$ ) были изучены магнитные свойства.

В системах RE-M ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Sb}$ ) была усовершенствована синтетическая методика, впервые описано и уточнено электронное строение и описание химических связей бинарных интерметаллидов со структурой  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ . Впервые был осуществлен поиск и синтез тройных фаз  $\text{RE}_{16}\text{M}_{13-x}\text{TM}_x$  со структурой  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  в системах RE-M-TM ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ,  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{TM} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), охарактеризовано их кристаллическое и электронное строение, а также магнитные свойства.

Для блочных фаз на основе литературных и собственных данных впервые была проанализирована корреляция между геометрическими характеристиками квазидвумерных фрагментов, возможностью образования и типом структур  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$  и  $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$ .

**Практическая и теоретическая значимость работы.** Полученные в работе результаты расширяют представления о химии интерметаллических соединений со связями *d*-металл-*p*-металл, *d*-металл-*f*-металл и *p*-металл-*f*-металл с квазидвумерными фрагментами, основанными на структурах бинарных интерметаллидов таких, как  $\text{Ni}_2\text{In}/\text{NiAs}$ ,  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ . Данные о кристаллическом и электронном строении описанных в работе интерметаллических соединений могут быть использованы для разработки основ предсказания существования, дизайна и направленного синтеза других фаз с квазидвумерными фрагментами, в том числе, с анизотропными физическими свойствами: электропроводящими и магнитными. Кроме этого, данные о кристаллическом строении новых интерметаллических соединений включены в международные базы данных PDF (ICDD) и ICSD (Gmelin Institute, Karlsruhe) и вместе с данными о электронном строении могут быть использованы в качестве справочных материалов. Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (РФФИ №20-33-90209 и РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО\_a).

**Положения, выносимые на защиту:** 1. Синтез, кристаллическое, электронное строение, магнитные свойства  $Ni_{7-x}MCh_2$  и  $Ni_{10-x}M_2Ch_2$  ( $M = Al, Ga, In, Ch = S, Se, Te$ ).

2. Выявленная взаимосвязь между геометрическими характеристиками квазидвумерных фрагментов, возможностью образования и типом структур  $Ni_{7-x}MCh_2$  и  $Ni_{10-x}M_2Ch_2$ .

3. Синтез, кристаллическое, локальное и электронное строение, магнитные свойства  $Ni_{3-x}TM_xMTe_2$  ( $TM = Fe, Cu, Zn, M = Ga, Sn$ ),  $Ni_3Ga_xSn_{1-x}Te_2$  и  $Ni_{3-x}SbTe_2$ .

4. Выявленная взаимосвязь между содержанием Fe и типом магнитного упорядочения в  $Ni_{3-x}Fe_xMTe_2$  ( $M = Ga, Sn$ ).

5. Результаты поиска бинарных интерметаллидов со структурой  $AuCu_3$  и  $La_{16}Al_{13}$  на основе РЗЭ. Синтез, кристаллическое, электронное строение, магнитные свойства фаз со структурой  $La_{16}Al_{13}$  в системах RE-M-TM ( $RE = La, Ce, M = Al, Ga; TM = Cu, Ag$ ).

6. Выявленная взаимосвязь между кристаллическим и электронным строением и возможностью существования фаз в системах RE-M-TM ( $RE = La, Ce, M = Al, Ga; TM = Cu, Ag$ ).

**Достоверность результатов работы** обеспечена большим комплексом современных надежных физико-химических методов анализа таких, как рентгеновская дифракция, в том числе, с использованием синхротронного излучения, порошковая *in situ* рентгеновская дифракция при разной температуре и под давлением газа, мессбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}Fe$ ,  $^{119}Sn$ ,  $^{121}Sb$ , квантовохимические расчеты и измерение магнитных свойств.

**Публикация и апробация работы.** По теме диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Результаты работы были представлены на 8 всероссийских и 14 международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2019-2022 гг.), конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2014-2020 гг.), X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021 г.), V

конференция по неорганической химии Европейского химического общества (Москва, 2019 г.).

**Личный вклад автора.** В качестве основы диссертационной работы были использованы результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии во время обучения на кафедре неорганической химии в период 2012 – 2022 гг. Личный вклад Строгановой Е.А. заключается в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных, синтезе объектов исследования, планировании 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 д.х.н. Кузнецовым А.Н. (проведение квантовохимических расчетов и уточнение структур), к.х.н. Казаковым С.М. (проведение серии порошковых дифракционных экспериментов и уточнение структур), д.х.н. Лысенко К.А. (проведение монокристалльных дифракционных экспериментов и уточнение структур), д.х.н. Хрустальевым В.Н. (проведение дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения), к.х.н. Соболевым А.В. и д.ф.-м.н. Пресняковым И.А. (проведение экспериментов по  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  мессбауэровской спектроскопии), д.х.н. Фабричным П.Б. (проведение экспериментов по  $^{121}\text{Sb}$  мессбауэровской спектроскопии), к.х.н. Ефимовым Н.Н. (измерение магнитных свойств). Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации всех полученных данных. Эксперименты по ДСК и *in situ* рентгеновской дифракции проводились автором в рамках командировки в ун-т Лейпцига (Германия) для выполнения совместных исследований.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 179 страницах, содержит 87 рисунков, 73 таблицы и 103 ссылки на литературные источники.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Во введении обсуждается актуальность темы диссертационной работы, ее цели, а также научная новизна и практическая значимость.

**Обзор литературы.** Обзор литературы разделён на семь основных разделов. Первый раздел посвящен бинарным интерметаллидам никеля-*p*-металлов 13-15 групп, второй – смешанным халькогенидам никеля-*p*-металлов 13-15 групп с блочной структурой, третий – смешанным теллуридам никеля-*p*-металлов 13-15 групп со слоистой структурой, четвертый – смешанным халькогенидам со структурой паркерита, шандита и ульманита, пятый – бинарным интерметаллидам редкоземельных металлов-*p*-металлов со структурой AuCu<sub>3</sub>, шестой – интерметаллидам со структурой La<sub>16</sub>Al<sub>13</sub>, в седьмом разделе указываются выводы, которые можно сделать на основе анализа обзора литературы, и ставятся задачи. В 1-6 разделах обзора литературы указываются известные на данный момент представители перечисленных ранее классов соединений, рассматриваются особенности их кристаллического и электронного строения, а также физические свойства.

**Экспериментальная часть.** В экспериментальной части описаны методы синтеза исследуемых соединений и их методы анализа. Кристаллическая структура соединений была изучена по данным порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции, полученным с использованием дифрактометров: Bruker Smart Apex II (монокристаллический,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), PANalytical Aeris и Bruker D8 Advance (порошковые, CuK <sub>$\alpha$ 1,2</sub>,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), а также источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» на канале «Белок» ( $\lambda = 0.80246 \text{ \AA}$ ). In situ дифрактограммы были получены с использованием Rigaku SmartLab (порошковый, CuK <sub>$\alpha$</sub> ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), in situ дифференциальную сканирующую калориметрию проводили под давлением водорода на приборе Q1000 (TA Instruments), оборудованном газовой барокамерой. Локальная структура соединения была изучена с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах <sup>57</sup>Fe, <sup>119</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb. Регистрацию мессбауэровских спектров проводили при помощи спектрометра Ms-1104Em. Химический анализ монокристаллов был подтвержден с помощью локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490 LV. Магнитные измерения на объемных

образцах проводились при помощи комплекса для измерений физических свойств Quantum Design PPMS-9. Электронная структура соединений была рассчитана в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) и зонной модели преимущественно с использованием программы VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

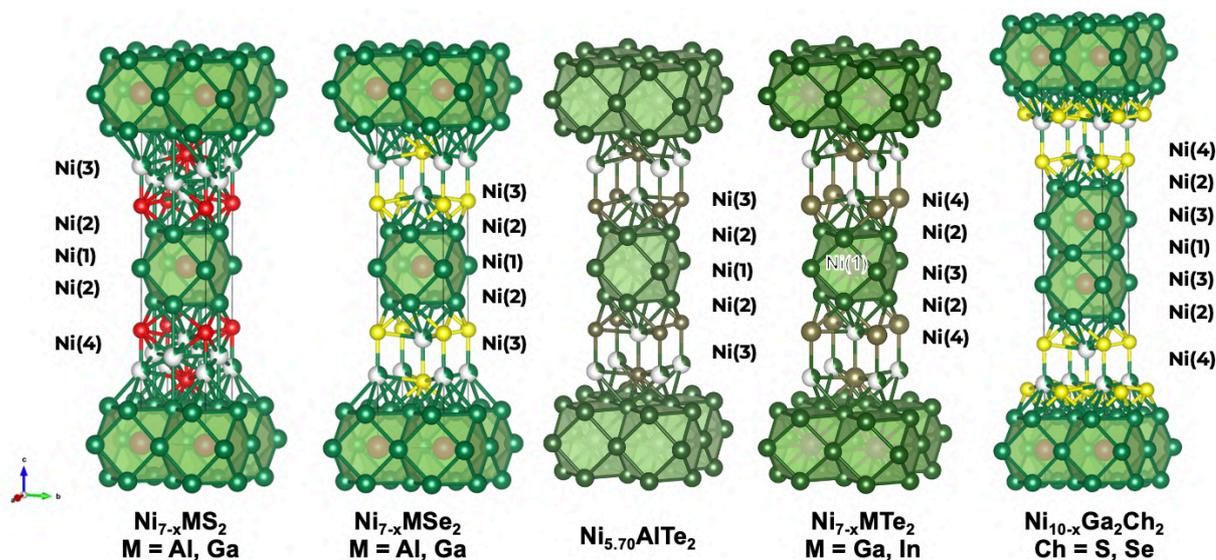
**Обсуждение результатов. Раздел 4.1. Блочные фазы в системах Ni-M-Ch (M = Al, Ga, In, Ch = S, Se, Te).** В данных системах с помощью стандартного высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ получены  $\text{Ni}_{6.10}\text{GaS}_2$ ,  $\text{Ni}_{5.63}\text{GaSe}_2$ ,  $\text{Ni}_{8.54}\text{Ga}_2\text{Se}_2$ , однако данный метод синтеза не приводил к получению однофазных образцов других соединений данного семейства. Только с помощью нетривиального метода твердофазного синтеза, с использованием малых количеств иода в качестве «минерализирующего» агента, впервые удалось получить однофазные образцы соединений состава  $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{9.39}\text{Ga}_2\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$ . При этом два последних соединения не могут быть получены при помощи стандартного твердофазного синтеза даже в следовых количествах. Кроме этого, с помощью синтеза из простых веществ в расплаве флюса  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  впервые удалось получить однофазный образец  $\text{Ni}_{6.01}\text{AlS}_2$ , а также значительно улучшить фазовый состав  $\text{Ni}_{5.61}\text{AlSe}_2$  и  $\text{Ni}_{5.70}\text{AlTe}_2$ .

По данным рентгеноструктурного анализа все соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пр. гр.  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$  (Таблицы 1 и 2). Структуры  $\text{Ni}_{6.07}\text{AlS}_2$  и  $\text{Ni}_{6.10}\text{GaS}_2$  построены на основе бесконечных фрагментов  $[\text{Ni}_{12}\text{M}]$ , имеющих структуру  $\text{AuCu}_3$ . Фрагмент  $[\text{Ni}_{12}\text{M}]$  чередуется вдоль оси  $c$  с двумя типами никель-сульфидных блоков  $[\text{Ni}_{4-x}\text{S}_2]$ , один из которых имеет структуру  $\text{Li}_2\text{O}$ , а другой — структуру дефектного  $\text{Cu}_2\text{Sb}/\text{NaCl}$ . Структуры  $\text{Ni}_{5.61}\text{AlSe}_2$ ,  $\text{Ni}_{5.70}\text{AlTe}_2$  и  $\text{Ni}_{5.63}\text{GaSe}_2$  имеют схожий мотив с единственным отличием, заключающемся в том, что фрагменты  $[\text{Ni}_{12}\text{M}]$  чередуются только с одним типом никель-халькогенидного блока – с  $\text{Cu}_2\text{Sb}/\text{NaCl}$ .

Структуры  $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$  и  $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$ , в отличие от структур других представителей данного семейства, претерпевают небольшое ромбическое искажение (пр. гр.  $Pnmm$ ), которое по данным *in situ* порошковой рентгеновской дифракции не исчезает как при нагревании, так и под давлением водорода. Структуры  $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$  и  $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$  в целом схожи со структурами других

соединений типа  $Ni_{7-x}MCh_2$ , в которых наблюдается чередование только одного типа никель-теллуридного блока.

Структуры двухслойных халькогенидов  $Ni_{8.54}Ga_2Se_2$  и  $Ni_{9.39}Ga_2S_2$  имеют удвоенный по высоте кубооктаэдрический фрагмент  $2 \cdot [Ni_{12}Ga]$ , чередующийся вдоль оси  $c$  с никель-халькогенидным блоком  $[Ni_{4-x}Ch_2]$  со структурой  $Cu_2Sb/NaCl$ . Таким образом все охарактеризованные соединения кристаллизуются в трех из четырех возможных типов блочных структур (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Кристаллические структуры тройных халькогенидов никеля- $p$ -металлов, установленные по данным монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции.

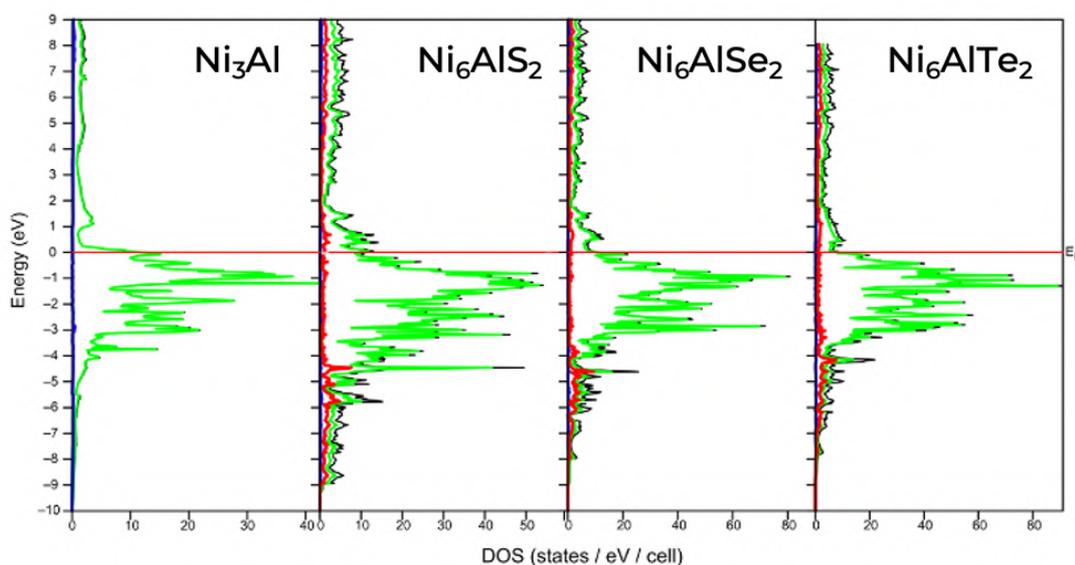
**Таблица 1.** Основные параметры порошкового рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур методом Ритвельда  $Ni_{6.07}AlS_2$ ,  $Ni_{5.61}AlSe_2$ ,  $Ni_{5.70}AlTe_2$ ,  $Ni_{5.80}GaTe_2$ ,  $Ni_{9.39}Ga_2S_2$  и  $Ni_{5.78}InTe_2$ .

Формула	$Ni_{5.612(2)}AlSe_2$	$Ni_{5.702(3)}AlTe_2$	$Ni_{5.80(1)}GaTe_2$	$Ni_{9.39(1)}Ga_2S_2$	$Ni_{5.78(1)}InTe_2$
Наличие примесей	6.56% $Ni_3Se_2$	7.23% $Ni_3Al$ , 23.81% $Ni_3Te_2$	однофазные		
Вид излучения	$CuK_{\lambda} (\lambda = 1.54178 \text{ \AA})$				
Пр. гр.	$I4/mmm$ (№ 139)		$Pnmm$ (№ 58)	$I4/mmm$ (№ 139)	$Pnmm$ (№ 58)
$Z$	2				
$a, \text{ \AA}$	3.5886(5)	3.6804(1)	3.70884(4)	3.5685(5)	3.77147(6)
$b, \text{ \AA}$	—		3.69960(4)	—	3.76317(7)
$c, \text{ \AA}^3$	18.555(3)	19.2114(6)	19.11544(15)	25.1838(4)	19.5150(3)
$V, \text{ \AA}^3$	238.96(8)	260.22(2)	262.288(4)	320.702(1)	276.970(8)
$R_p / R_{wp}$	0.053 / 0.069	0.038 / 0.051	0.030 / 0.038	0.030 / 0.041	0.033/0.046
$R_{Bragg}$	0.014	0.064	0.010	0.015	0.0073
GoF	1.64	1.54	1.16	1.44	2.44

**Таблица 2.** Основные параметры монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур  $\text{Ni}_{6.10}\text{GaS}_2$ ,  $\text{Ni}_{5.63}\text{GaSe}_2$ ,  $\text{Ni}_{8.54}\text{Ga}_2\text{Se}_2$ .

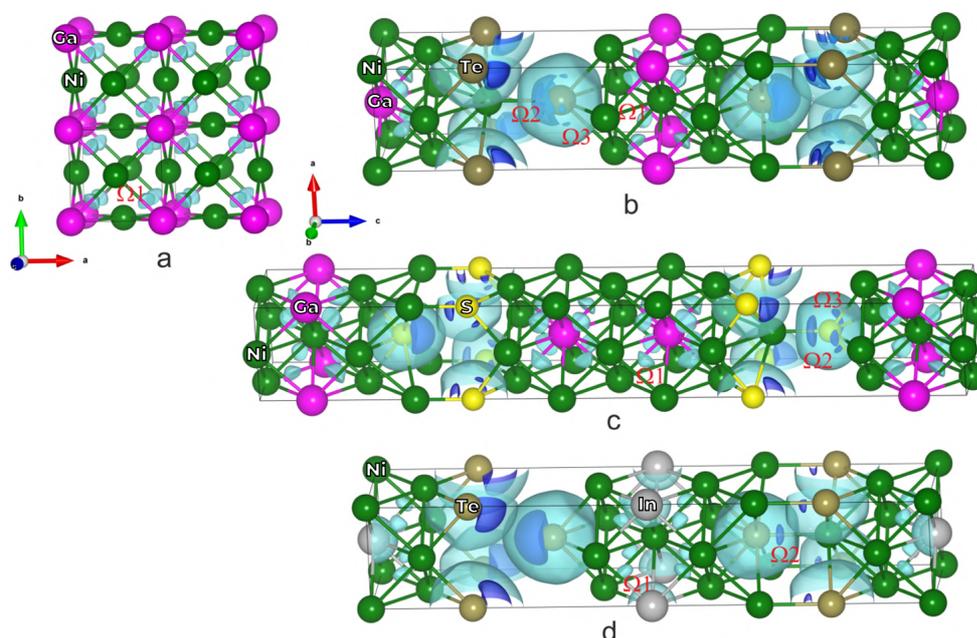
Формула	$\text{Ni}_{6.07(1)}\text{AlS}_2$	$\text{Ni}_{6.111(6)}\text{GaS}_2$	$\text{Ni}_{5.634(4)}\text{GaSe}_2$	$\text{Ni}_{8.542(4)}\text{Ga}_2\text{Se}_2$
Вид излучения	Синхротронное излучение, $\lambda = 0.80246 \text{ \AA}$	$\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$		
Пр. гр.	$I4/mmm$ (№ 139)			
$Z$	2			
$a$ , $\text{A}$	3.5350(5)	3.5420(5)	3.5995(3)	3.5810(5)
$c$ , $\text{A}$	18.006(4)	18.026(4)	18.517(3)	25.506(5)
$V$ , $\text{A}^3$	225.01(8)	226.15(8)	239.91(5)	327.08(11)
Всего рефл. / незав. рефл.	667 / 103	1581 / 126	1032 / 149	1894 / 184
Рефлексы $I > 2\sigma(I)$	103	125	138	178
Число уточняемых параметров	20	20	17	22
$R_1(I > 2\sigma(I)) / R_{\text{all}}$	0.047 / 0.047	0.039 / 0.039	0.018 / 0.019	0.022 / 0.023
$wR_1^2(I > 2\sigma(I)) / wR_{\text{all}}^2$	0.105 / 0.105	0.069 / 0.069	0.041 / 0.042	0.042 / 0.042

По данным квантовохимических расчетов картины общей плотности состояний очень близки для всех соединений, при этом основной вклад в плотность состояний обусловлен почти заполненными  $3d$ -состояниями никеля, при этом картины DOS для всех соединений показывают ненулевую плотность состояний на уровне Ферми и указывают на металлический тип проводимости (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Общая плотность состояний и вклады атомных орбиталей вблизи уровня Ферми на примере  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}_6\text{AlCh}_2$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Черная линия – TDOS, зеленая – Ni PDOS, синяя – Al PDOS, оранжевая – Ch (S, Se, Te) PDOS.

Рассчитанные бейдеровские заряды на атомах для всех соединений демонстрируют то, что степень перераспределения электронов между *p*-металлом и никелем в позиции Ni(2) в тройных фазах схожа с соответствующими интерметаллидами, в то время как халькоген, заряженный отрицательно, в большей степени оттягивает на себя электронную плотность из позиции Ni(3)/Ni(4), значительно меньше влияет на заряд атома в позиции Ni(1) и практически не влияет на атом в позиции Ni(2). Анализ электронного строения соединений данного типа показывает, что, несмотря на формальное название «халькогениды», исходя из распределения зарядовой плотности и картины химических связей соединения данного типа являются по природе скорее интерметаллическими, особенно для Ch=Se, Te. Анализ топологии ELI-D и ELF во всех случаях показал наличие четырехцентровых связей  $3Ni+M$ . Расчеты термодинамической устойчивости образования двухслойных фаз на основе однослойных дают результаты, хорошо коррелирующие с результатами эксперимента. В частности, они показывают низкую вероятность существования двухслойных теллуридов, что подтверждается экспериментально (Рисунок 4).



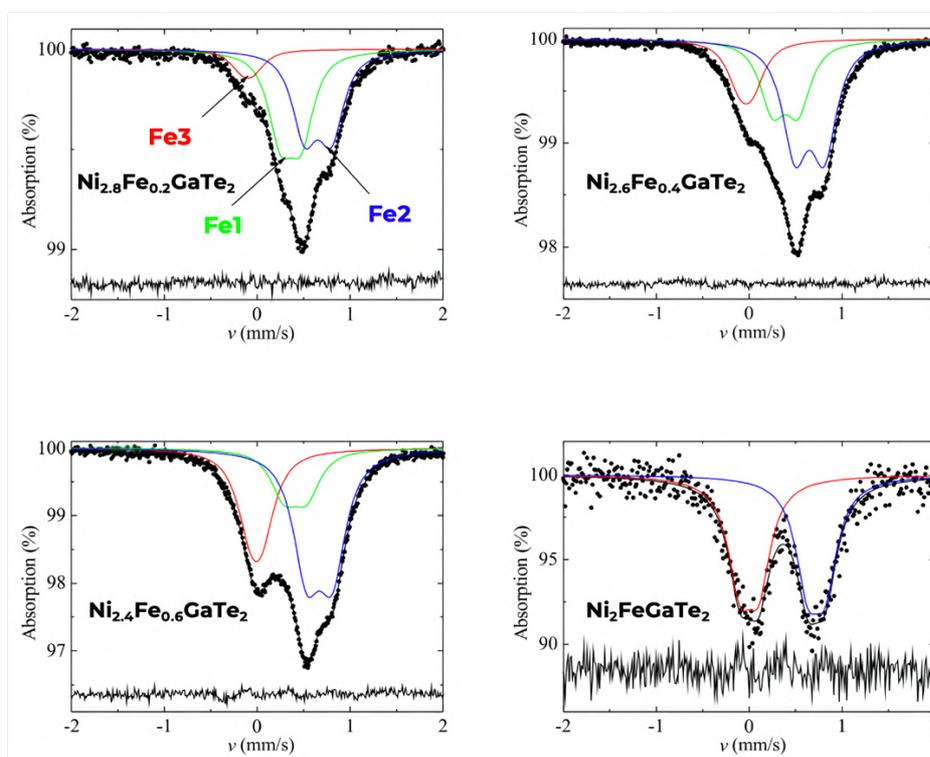
**Рисунок 4.** Исоповерхности функции электронной локализации (ELF) на примере  $Ni_3Ga$  (a),  $Ni_6GaTe_2$  (b),  $Ni_9Ga_2S_2$  (c) и  $Ni_6InTe_2$  (d). Светло-голубой –  $\eta=0.36$ , синий –  $\eta=0.83$  (только на рисунке b), темно синий –  $\eta=0.85$ .

Магнитные измерения  $Ni_{6.01}AlS_2$ ,  $Ni_{5.80}GaTe_2$ ,  $Ni_{9.39}Ga_2S_2$  и  $Ni_{5.78}InTe_2$  в целом показывают температурно-независимый парамагнетизм в диапазоне 50-300 К, а  $Ni_{5.63}GaSe_2$  – антиферромагнетизм ниже 11 К и парамагнетизм, подчиняющийся

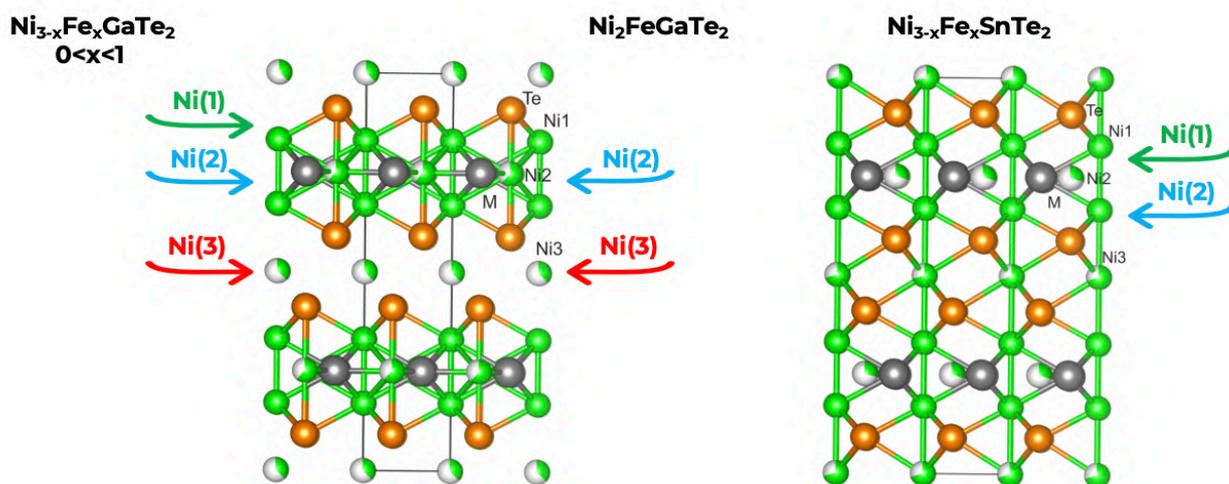
закону Кюри-Вейса в интервале температур 160–300 К. Для  $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{9.39}\text{Ga}_2\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$  удалось выявить закономерности в магнитном поведении от степени искажения блоков.

**Раздел 4.2. Слоистые фазы с частичным замещением  $d$ - и  $p$ -металлов и  $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ .** Данная глава посвящена изучению влияния других  $3d$ - и непереходных металлов на тип структуры и мотив упорядочения, а также на магнитные свойства слоистых фаз типа  $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$  ( $M = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Sb}$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). В системах  $\text{Ni-Fe-M-Te}$  ( $M = \text{Ga}, \text{Sn}$ ) получены однофазные порошкообразные образцы состава  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ , шаг 0.2) и  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ , шаг 0.2).

По данным мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  установлено, что в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  при низких концентрациях железа распределяется по позициям статистически, но по мере увеличения содержания железа в позициях Ni(2) и особенно в Ni(3) возрастают, тогда как относительная заселенность железом позиции Ni(1) падает, что также хорошо согласуется с результатами уточнения по данным порошковой дифракции для  $\text{Ni}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}\text{GaTe}_2$ . При максимальном количестве железа в структуре ( $x = 1.0$ ) железо преимущественно заселяет две из трех возможных позиций никеля (Рисунок 5, 6).

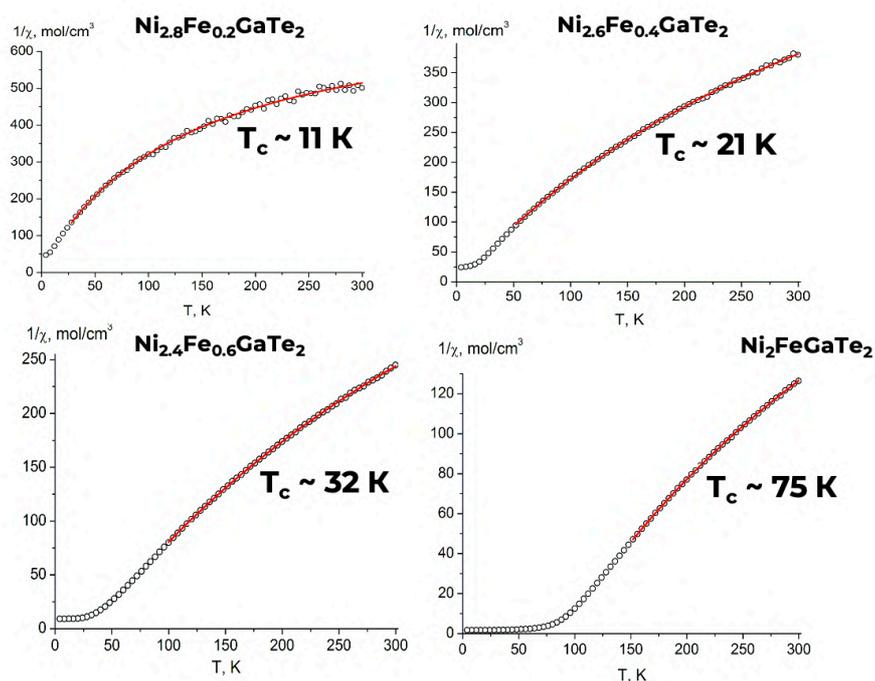


**Рисунок 5.** Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 1$ ), измеренные при  $T = 295\text{K}$ .



**Рисунок 6.** Заселение позиций никеля атомами железа в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{MTe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Sn}$ ).

Данные магнитных измерений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  показывают переход от парамагнетизма Паули к парамагнетизму Кюри-Вейса, а при дальнейшем увеличении концентрации железа ( $x > 0.2$ ) — к ферромагнитному упорядочению (Рисунок 7).

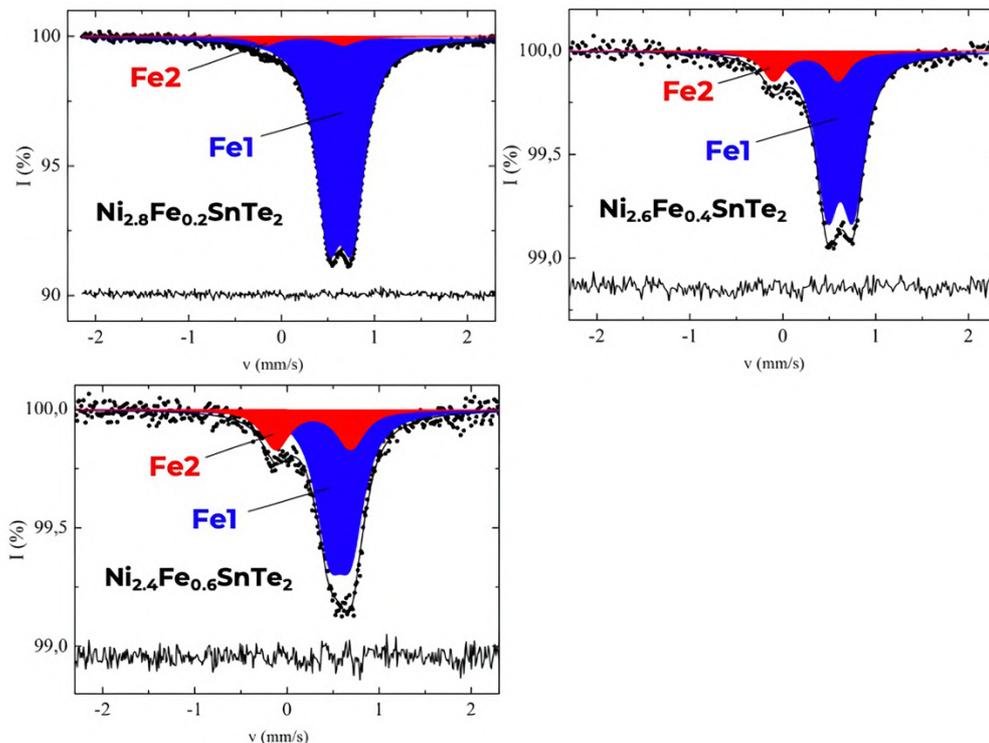


**Рисунок 7.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 1$ ).

Квантовохимические расчеты для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  показали, что вклад в общую плотность состояний на уровне Ферми преимущественно вносят  $3d$ -состояния никеля. Картины плотности состояний для всех соединений показывают отличную

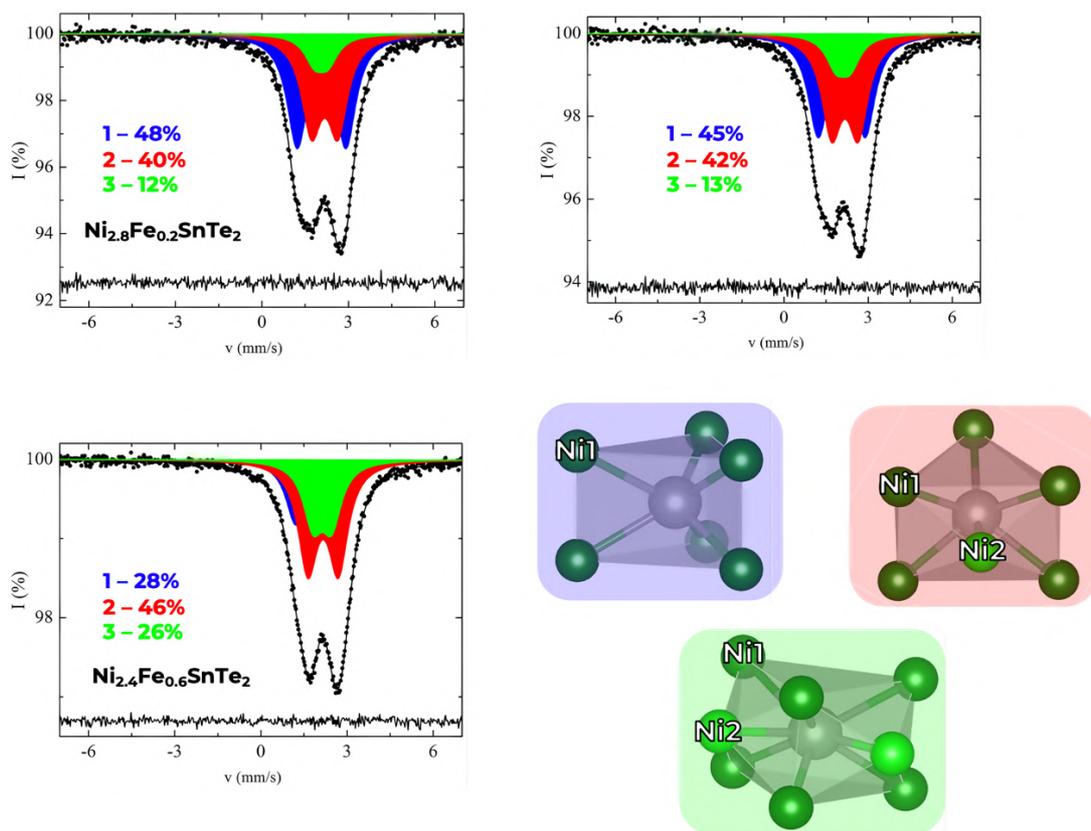
от нуля плотность состояний на уровне Ферми, следовательно, соединения должны проявлять металлический тип проводимости.

Данные мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  показывают, что в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) заселение железом происходит преимущественно в двух из трех возможных позиций никеля, в отличие от  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  ( $0.2 \leq x < 1$ ) (Рисунок 6, 8).



**Рисунок 8.** Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ), измеренные при  $T = 300$  К.

Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) описываются тремя дублетами, что отвечает трем возможным вариантам окружения олова в гетерометаллическом слое: без дополнительной позиции никеля (тригональная призма только из атомов только в позиции Ni(1)) и с дополнительными позициями (одно- и двухшапочная тригональная призма из атомов в позициях Ni(1) и Ni(2)) (Рисунок 9).



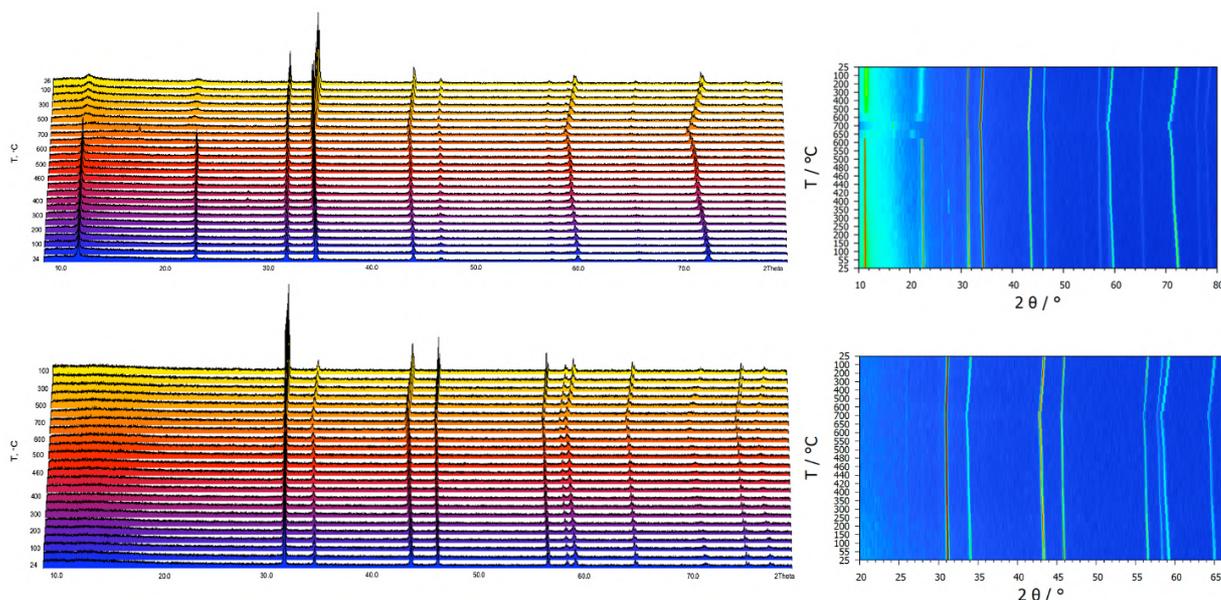
**Рисунок 9.** Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  образцов  $\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SnTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{SnTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnTe}_2$ , измеренные при  $T = 300\text{ K}$  (слева); возможные варианты окружения олова в структуре (справа).

Данные магнитных измерений для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$  указывают на антиферромагнитный переход при  $\sim 120\text{ K}$ , что отражает отличный от галлийсодержащих фаз характер упорядочения заполняемых вакансий в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$ . Таким образом, варьируя вид исходной матрицы ( $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$  или  $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ ), можно влиять на степень заселения железом вакансий никеля, на предпочтительный тип заселения и, как следствие, на магнитные свойства.

В системах Ni-TM-M-Te (TM = Cu, Zn, M = Ga, Sn) удалось получить только соединения замещения состава  $\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{SnTe}_2$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$ ), содержащие незначительное количество примеси. Для  $\text{Ni}_{3-x}\text{TM}_x\text{MTe}_2$  (при TM = Zn, M = Ga, Sn; при TM = Cu, M = Ga) показано отсутствие какого-либо замещения никеля на *d*-металл.

В системе Ni-Sb-Te получены однофазные образцы состава  $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1.0$ ). Данные рентгеновской дифракции показали, что наблюдение сверхструктурных рефлексов на малых углах, обуславливающих утроение ячейки по *c* относительно простого типа NiAs, наблюдается только при содержании никеля в диапазоне  $0.9 < x \leq 1.0$ . Данные *in situ* рентгеновской

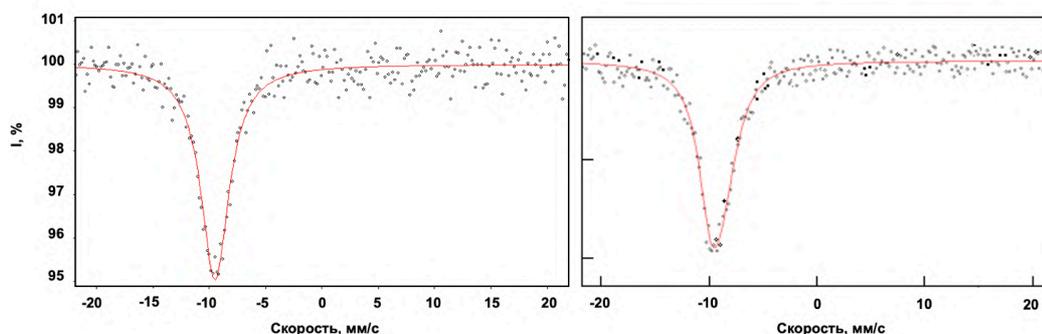
дифракции показали, что на упорядочение также влияет температура, но только в случае  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$ . Сверхструктура в  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  исчезает при  $T \sim 600^\circ\text{C}$  (Рисунок 10).



**Рисунок 10.** 3D и 2D дифрактограммы in situ эксперимента  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  (сверху) и  $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$  (снизу).

Кристаллические структуры  $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 1.0, 0.5, 0.25$ ) были уточнены полнопрофильным методом Ритвельда (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). В случае  $\text{Ni}_{2.44}\text{SbTe}_2$  и  $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$  наименьших значений R-факторов удалось достичь при двухфазном уточнении, где одна фаза имеет структуру  $\text{Ni}_2\text{Sb}$ , а другая –  $\text{NiAs}$ .

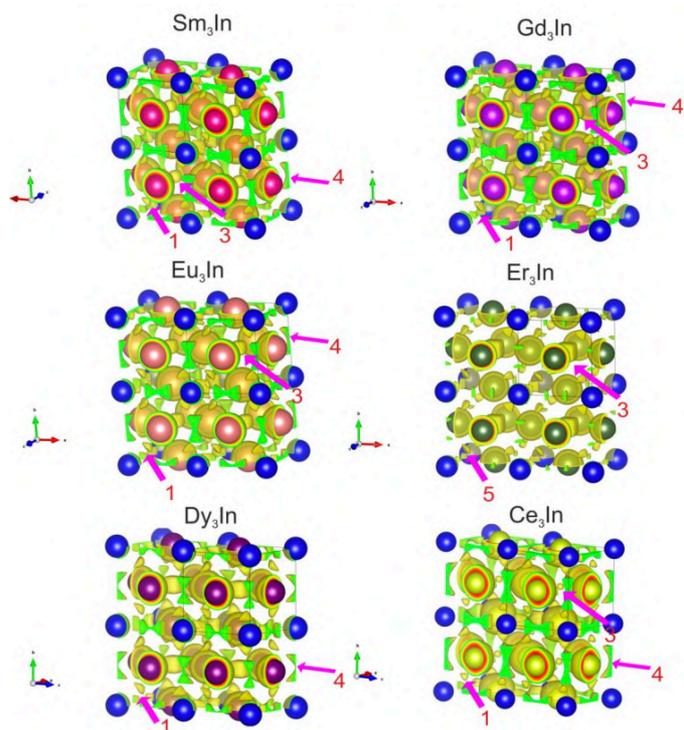
На мессбауэровских спектрах на ядрах  $^{121}\text{Sb}$  для всех образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$ ) наблюдается один синглет (Рисунок 11). Для  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  это означает наличие только одной позиции никеля –  $\text{Ni}(1)$ , при этом позиции  $\text{Ni}(2)$  и  $\text{Ni}(3)$  остаются незаполненными, для остальных фаз это означает, что позиции  $\text{Ni}(1)$  и  $\text{Ni}(2)$  становятся одной, и ее заселенность в целом не меняет координацию сурьмы, что также согласуется с рентгеноструктурным анализом.



**Рисунок 11.** Мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  образцов  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  (справа) и  $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$  (слева), измеренные при  $T = 100\text{ K}$ .

**Раздел 4.3. Бинарные интерметаллиды  $RE_3M$  ( $RE = Dy, Gd, Sm; M = In, Ga$ ).** В системах  $RE-M$  ( $Dy, Gd$ ) показано отсутствие образования фаз со структурой  $AuCu_3$  в условиях синтеза и преимущественное образование фаз со структурой антиперовскита. Единственной синтезированной фазой типа  $AuCu_3$  являлся  $Sm_3In$ .

По данным квантовохимических расчетов существующих и гипотетических  $RE_3M$  типа  $AuCu_3$  показано, что картины плотности состояния вблизи уровня Ферми для всех интерметаллидов схожи. Наибольший вклад в плотность состояний



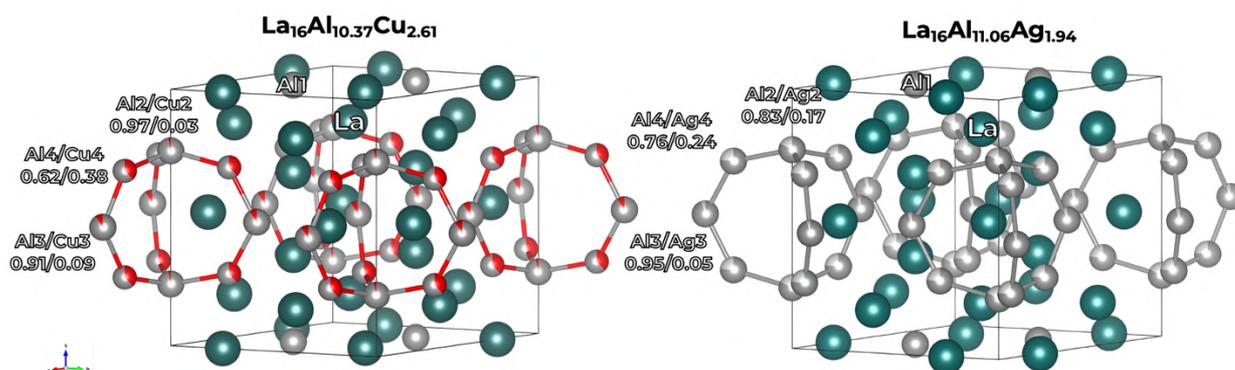
**Рисунок 12.** Топология ELF для интерметаллидов  $RE_3In$  ( $\eta = 0.38 - 0.46$ ).

вносят  $f$ -электроны РЗЭ, все соединения имеют металлическую проводимость. Расчет бейдеровских зарядов на атомах показывает, что во всех случаях наблюдается перенос заряда с атома РЗЭ на атом индия, при этом заряд РЗЭ сильно отличается от двух- или трехзарядных ионов, что не позволяет рассматривать эти интерметаллиды как ионные и указывает на высокую вероятность наличия ковалентной составляющей в связях. Анализ топологии ELF для  $RE_3M$  (Рисунок 12) показал наличие многоцентровых частично локализованных взаимодействий  $RE-In$  (1-3), дополненных парными связями  $RE-RE$  (4) и  $In-In$  (5), последние 2 типа взаимодействий нехарактерны для интерметаллидов типа  $Ni_3M$ .

**Раздел 4.4. Интерметаллиды со структурой  $La_{16}Al_{13}$ .** В системах  $RE-Al-TM$  ( $RE = La, Ce, TM = Cu, Ag$ ) были получены монокристаллы фаз со структурой  $La_{16}Al_{13}$ , при этом в системах  $RE-M$  ( $RE = La, Ce, M = Ga, Si, Sb$ ) и  $La-Ga-Cu$  фазы с данным структурным типом в условиях синтеза не образуются.

Кристаллические структуры  $RE_{16}Al_{13-x}M_x$  ( $RE = La, Ce, M = Cu, Ag$ ) были установлены по данным монокристаллической рентгеновской дифракции, и одной из их особенностей является то, что все позиции лантана или церия занятые

исключительно редкоземельным металлом (Таблица 3). В случае лантансодержащих фаз три из четырех позиций алюминия частично заселены переходным металлом и образуют 11-атомный аналог [3.3.3]-барреляна, в то время как четвертая позиция алюминия, находящаяся в гетерометаллическом слое, заселена только алюминием. В случае  $\text{Ce}_{16}\text{Al}_{8.64}\text{Cu}_{4.36}$  две из четырех позиций (Al(3) и Al(4)) в слое барреляна заселены медью (Рисунок 13).

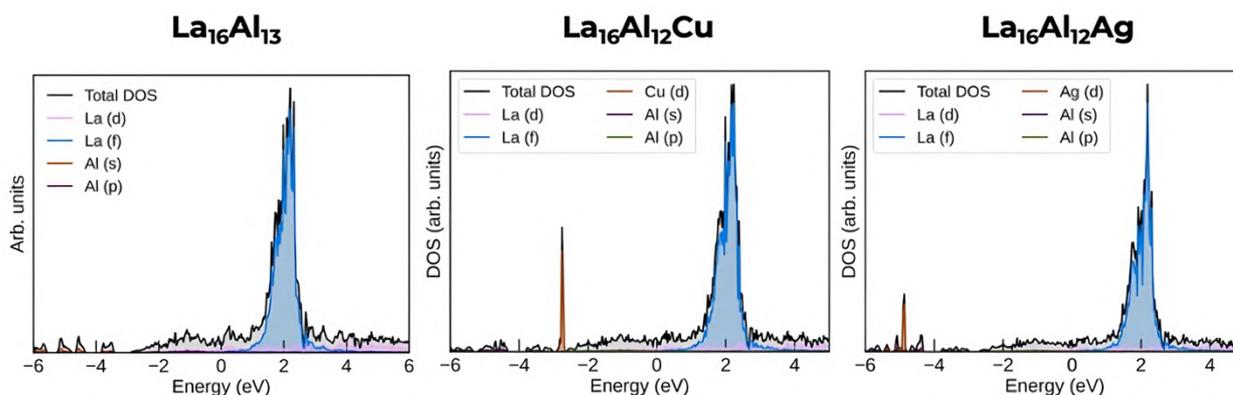


**Рисунок 13.** Кристаллические структуры  $\text{La}_{16}\text{Al}_{10.37}\text{Cu}_{2.61}$  и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{11.06}\text{Ag}_{1.94}$  соединений со структурой  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ .

**Таблица 3.** Параметры рентгеноструктурного эксперимента и анализа для  $\text{RE}_{16}\text{Al}_{13-x}\text{M}_x$  (RE = La, Ce, M = Cu, Ag).

Формула	$\text{La}_{16}\text{Al}_{10.37(12)}\text{Cu}_{2.61(12)}$	$\text{La}_{16}\text{Al}_{11.06(8)}\text{Ag}_{1.94(8)}$	$\text{Ce}_{16}\text{Al}_{8.64(12)}\text{Cu}_{4.36(12)}$	$\text{La}_{16}\text{Al}_{8.38(4)}\text{Cu}_{0.97(4)}\text{Ag}_{1.66(4)}$
Вид излучения	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )			
Пр. гр.	P-62m (№ 189)			
Z	1			
a, $\text{Å}$	9.0737(4)	9.1046(4)	8.8932(3)	9.1036(14)
c, $\text{Å}$	10.9864(10)	11.1123(5)	10.6854(5)	11.130(2)
V, $\text{Å}^3$	783.35(10)	797.73(8)	731.88(6)	798.8(3)
Всего рефл. / незав. рефл.	7694 / 811	6196 / 827	7285 / 755	4420 / 824
Рефлексы $I > 2\sigma(I)$	791	775	753	809
Число уточняемых параметров	39	38	36	38
$R_1(I > 2\sigma(I))$ / $R_{\text{all}}$	0.0149 / 0.0156	0.0219 / 0.0247	0.0159 / 0.0159	0.0236 / 0.0245
$wR_1^2(I > 2\sigma(I))$ / $wR_{\text{all}}^2$	0.0314 / 0.0316	0.0447 / 0.0455	0.0343 / 0.0343	0.0455 / 0.0459
GoF	1.072	0.993	1.169	1.165

По данным квантовохимических расчетов  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{12}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) имеют металлический тип проводимости, основной вклад в общую плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят  $d$ -состояния атомов лантана, при этом для тройных соединений наблюдается сильно локализованные состояния  $d$ -металлов, которые слабо перекрываются с состояниями алюминия (Рисунок 14).

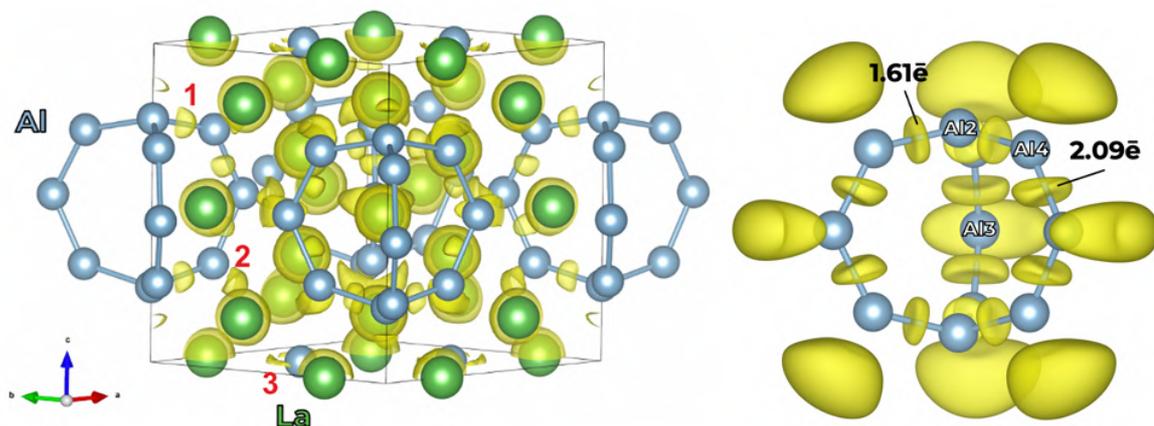


**Рисунок 14.** Общая плотность состояний, вклады атомных орбиталей вблизи уровня Ферми для  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{12}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ). Уровень Ферми находится в точке  $E = 0$ .

Расчет бейдеровских зарядов на атомах как для трехмерных ячеек  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{12}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), так и для ионных кластеров  $\text{Al}_{11}^{11-}$  и  $\text{Al}_{11-x}\text{TM}_x^{11-}$  ( $\text{TM} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) показал, что происходит перенос электронов с атомов лантана на алюминий. При этом атомы алюминия вне слоя барреляна имеют более отрицательный заряд, чем атом алюминия в барреляне, поскольку окружены большим количеством атомов лантана. В тройных фазах атомы меди и серебра, замещающие Al в слое барреляна, несут значительный отрицательный заряд.

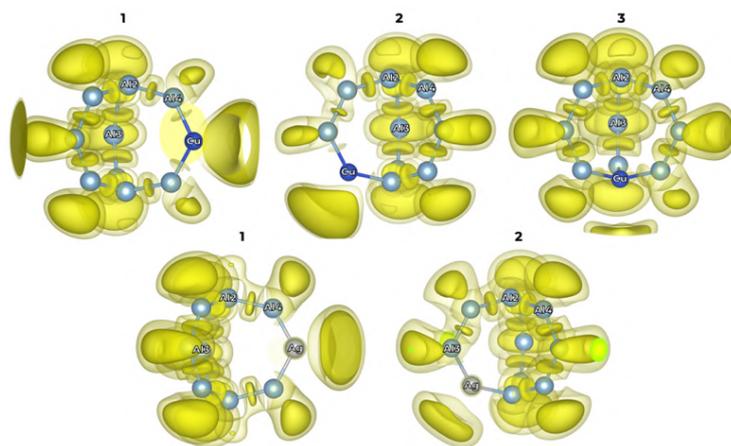
Анализ топологии ELF, рассчитанный как для трехмерной структуры  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ , так и для ионного кластера  $\text{Al}_{11}^{11-}$ , показал, в  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  присутствуют три типа не ядерно-центрированных аттракторов: связи Al-Al (Рисунок 15, 1), неподеленные электронные пары на атомах алюминия в баррелянах (Рисунок 15, 2), неподеленные пары на атомах алюминия, находящихся в гетерометаллическом слое вне слоя баррелянов (Рисунок 15, 3).

Заселенность дисинаптического бассейна в  $\text{Al}_{11}^{11-}$  между атомами Al(3) и Al(4), составляет 2.09 e, что является практически  $2s, 2e$ -ковалентной связью. Заселенность дисинаптических бассейнов между атомами Al(2) и соседними атомами Al(4) равна 1.61 e, что также очень близко к  $2s, 2e$ -связи.



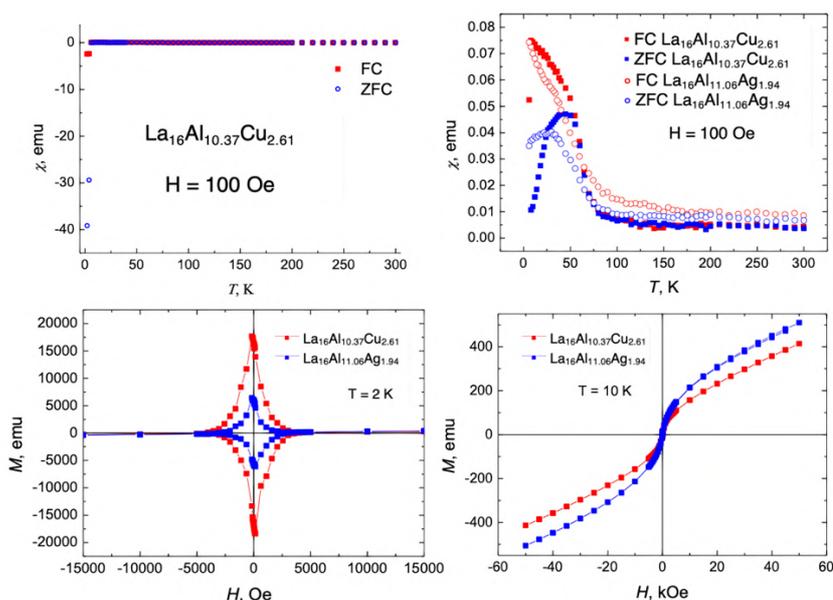
**Рисунок 15.** Изоповерхности функции электронной локализации (ELF) для  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  ( $\eta=0.73$ ) и ионного кластера  $\text{Al}_{11}^{11-}$  в  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  ( $\eta=0.83$ ).

Анализ топологии функции электронной локализации как для трехмерных структур, так и для изолированных ионных кластеров тройных фаз показал, что при замещении одного атома алюминия на медь или серебро в слое барреляна происходит ослабление парных взаимодействия Al-*d*-металл, что хорошо коррелирует с зонной структурой данных фаз (Рисунок 16). Анализ топологии функции электронной локализации во всех случаях замещения алюминия медью в  $\text{Al}_{11-x}\text{Cu}_x^{11-}$  показал, что при сохранении парных связей Al-Al происходит образование связей Al-Cu со значительно меньшей степенью локализации. Во всех случаях замещения алюминия серебром в  $\text{Al}_{11-x}\text{Ag}_x^{11-}$  образование дисинаптических бассейнов, заселенность которых близка к  $2e$ , отвечающих парным связям, наблюдается только между атомами Al, при этом между атомами серебра и соседними атомами локализованных взаимодействий не наблюдается. Такую картину можно связать с уменьшением степени перекрытия *d-p*-орбиталей и увеличением диффузности *d*-орбиталей, что в свою очередь связано с увеличением главного квантового числа.



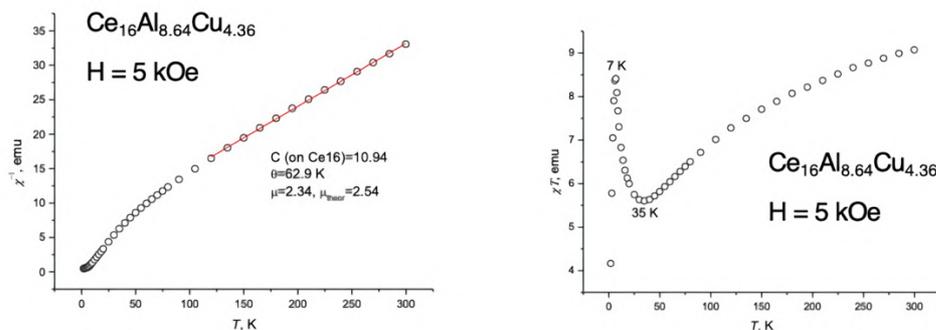
**Рисунок 16.** Исоповерхности функции электронной локализации (ELF) для  $Al_{10}TM^{11-}$  в  $La_{16}Al_{12}TM$  ( $TM = Cu, Ag$ ) с разными вариантами заселения  $d$ -металла позиций алюминия ( $\eta=0.82-0.83$  (темно-желтый),  $\eta=0.64-0.73$  (светло-желтый)).

По данным магнитных измерений образцы  $La_{16}Al_{10.37}Cu_{2.61}$  и  $La_{16}Al_{11.06}Ag_{1.94}$  проявляют сверхпроводимость с  $T_c \sim 6$  К, что видно по появлению сильного диамагнитного сигнала на кривых ZFC-FC в магнитном поле 100 Э (Рисунок 17, сверху), а также по характерным для сверхпроводников II рода петлям гистерезиса  $M(H)$  при 2 К (Рисунок 17, снизу). На кривых ZFC-FC для  $La_{16}Al_{10.37}Cu_{2.61}$  и  $La_{16}Al_{11.06}Ag_{1.94}$ , измеренных в магнитном поле 100 Э, наблюдается ферромагнитный сигнал (Рисунок 17, сверху), который ниже 6 К становится существенно меньше по абсолютным значениям диамагнитного вклад обусловленного сверхпроводимостью (Рисунок 17, сверху).



**Рисунок 17.** Кривая ZFC-FC для  $La_{16}Al_{10.37}Cu_{2.61}$  в 100 Э (слева) и увеличенная часть тех же зависимостей с только положительными значениями магнитной восприимчивости (справа). Петли гистерезиса  $M(H)$  образцов  $La_{16}Al_{10.37}Cu_{2.61}$  и  $La_{16}Al_{11.06}Ag_{1.94}$  при 2 К (слева) и 10 К (справа).

Для  $\text{Ce}_{16}\text{Al}_{8.64}\text{Cu}_{4.36}$  зависимость магнитной восприимчивости от температуры в магнитном поле 5000 Э можно описать законом Кюри-Вейса (Рисунок 17) с константой Кюри, близкой по значению к характерным величинам для невзаимодействующих ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и константой Вейса 62.9 К, что указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий в образце.



**Рисунок 18.** Зависимости обратной магнитной восприимчивости (слева) и  $\chi T$  (справа) от температуры образца  $\text{Ce}_{16}\text{Al}_{8.64}\text{Cu}_{4.36}$  в магнитном поле 5000 Э.

Значения  $\chi T$  при понижении температуры до 35 К заметно уменьшаются (Рисунок 18, справа), что указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий в  $\text{Ce}_{16}\text{Al}_{8.64}\text{Cu}_{4.36}$ . При дальнейшем охлаждении до 7 К наблюдается резкое увеличение значений  $\chi T$ , указывающее на присутствие в образце ферромагнитных взаимодействий.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы порошкообразные образцы и монокристаллы девяти блочных тройных фаз  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) и  $\text{Ni}_{10-x}\text{Ga}_2\text{Ch}_2$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$ ), относящихся к структурному типу  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2/\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$ . Впервые установлено ромбическое искажение тетрагональной структуры для  $\text{Ni}_{5.80}\text{GaTe}_2$  и  $\text{Ni}_{5.78}\text{InTe}_2$ . По данным квантовохимических расчетов зонная структура для всех соединений является близкой и имеет значительное сходство с таковой для прототипов их структур, для всех фаз предсказана металлическая проводимость. Анализ химической связи показал наличие четырехцентровых взаимодействий  $3\text{Ni}+\text{M}$  (где  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) как для исходных интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{M}$ , так и для тройных соединений. По данным магнитных измерений установлено, что все соединения, кроме  $\text{Ni}_{5.63}\text{GaSe}_2$ , проявляют температурно-независимый

парамагнетизм, а  $\text{Ni}_{5.63}\text{GaSe}_2$  – антиферромагнетизм ниже 11 К и парамагнетизм, подчиняющийся закону Кюри-Вейса в интервале температур 160–300 К.

2. Анализ всех экспериментальных данных в совокупности с литературными для блочных фаз показывает наличие корреляции между геометрическими характеристиками их фрагментов и возможностью образования, а также пространственным строением тройных соединений, что позволяет сделать заключение, что для устойчивости блочных фаз именно геометрический фактор является определяющим.
3. Синтезированы порошкообразные образцы состава  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$ , где  $0.2 \leq x \leq 1.0$  с шагом 0.2, и  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$ , где  $0.2 \leq x \leq 0.6$  с шагом 0.2. Установлено, что в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  заселение железом происходит преимущественно для двух из трех возможных позиций никеля при максимальном количестве железа в структуре ( $x = 1.0$ ). Данные магнитных измерений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  показывают переход от парамагнетизма Паули к парамагнетизму Кюри-Вейса для малых количеств железа, а при дальнейшем увеличении его концентрации ( $x > 0.2$ ) — к ферромагнитному упорядочению. Показано, что в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnTe}_2$  заселение железом происходит преимущественно для двух из трех возможных позиций никеля, а данные магнитных измерений показывают существенное отличие от поведения галлиевых фаз с аналогичной степенью замещения железа.
4. Синтезированы соединения состава  $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$  ( $x = 0-1.0$ ). По данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{121}\text{Sb}$  показано, что образование сверхструктуры по отношению к  $\text{NiAs}$  происходит только для  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  и только при относительно низких ( $T < 750^\circ\text{C}$ ) температурах синтеза.
5. Получены соединения замещения состава  $\text{Ni}_{3-x}\text{Cu}_x\text{SnTe}_2$ , где  $x = 0.2, 0.4, 0.6$ . Для  $\text{Ni}_{3-x}\text{TM}_x\text{MTe}_2$  (при  $\text{TM} = \text{Zn}, \text{M} = \text{Ga}, \text{Sn}$ ; при  $\text{TM} = \text{Cu}, \text{M} = \text{Ga}$ ) показано отсутствие замещения никеля на  $d$ -металл.
6. Направленный поиск новых бинарных интерметаллидов в системах RE-M со структурой  $\text{AuCu}_3$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) и  $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}; \text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Sb}$ ) показал практическое отсутствие искомых фаз в условиях синтеза, за исключением  $\text{Sm}_3\text{In}$ .

7. Синтезированы и структурно охарактеризованы монокристаллы тройных интерметаллидов  $RE_{16}Al_{13-x}TM_x$  ( $RE = La, Ce, TM = Cu, Ag$ ). Установлено, что все соединения относятся к структурному типу  $La_{16}Al_{13}$ . Квантовохимические расчеты предсказывают для всех соединений металлический тип проводимости. Анализ химической связи показал наличие  $2s, 2p$ -связей Al-Al и отсутствие ковалентности между La и Al, а при замещении алюминия на переходный металл происходит уменьшение или полное исчезновение областей локализации парных взаимодействий, что негативно сказывается на устойчивости тройных фаз.
8. По данным магнитных измерений установлено, что  $La_{16}Al_{10.37}Cu_{2.61}$  и  $La_{16}Al_{11.06}Ag_{1.94}$  являются низкотемпературными сверхпроводниками с  $T_c \sim 6$  К, в отличие от  $Ce_{16}Al_{8.64}Cu_{4.36}$ , для которого сверхпроводящее состояние не наблюдается.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности:

1. **Stroganova E.A.**, Kazakov S.M., Khrustalev V.N., Efimov N.N., Kuznetsov A.N. First examples of nickel–aluminum mixed chalcogenides based on the  $AuCu_3$ -type fragments: Breaking a robust intermetallic bond system in  $Ni_3Al$  // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 306. P. 122815. IF = 3.498 (WoS). Доля участия 60%.
2. **Stroganova E.A.**, Kazakov S.M., Efimov N.N., Khrustalev V.N., Keilholz S., Götze A., Kohlmann H., Kuznetsov A.N. Nickel - *p*-block Metal Mixed Chalcogenides Based on the  $AuCu_3$ -type Fragments: Iodine-assisted Synthesis as a Way of Obtaining New Structures // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 15081-15094. IF = 4.39 (WoS). Доля участия 60%.
3. Kuznetsov A.N., **Stroganova E.A.**, Zakharova E.Yu. Many Faces of a Single Cuboctahedron: Group 10 Metal-rich Ternary Compounds based on the  $AuCu_3$  Structure Type (Review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1625-1640. IF = 1.312 (WoS). Доля участия 33%.

4. Kuznetsov A.N., **Stroganova E.A.**, Serov A.A., Kirdyankin D.I., Novotortsev M.V. New quasi-2D nickel-gallium mixed chalcogenides based on the  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -type extended fragments. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 696. P. 413 – 422. IF = 5.316 (WoS). Доля участия 30 %.

5. Kuznetsov A.N., **Stroganova E.A.**, Zakharova E.Yu, Solopchenko A.V., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Kirdyankin D.I., Novotortsev V.M. Mixed Nickel-Gallium Tellurides  $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$  as a Matrix for Incorporating Magnetic Cations: a  $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$  Series // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 250. P. 90 – 99. IF = 3.498 (WoS). Доля участия 50%.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность к.х.н. Казакову С.М. за проведение порошковых дифракционных экспериментов и уточнение структур, д.х.н. Лысенко К.А. за проведение монокристалльных дифракционных экспериментов и уточнение структур, д.х.н. Хрусталева В.Н. за проведение дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения, к.х.н. Соболева А.В. и д.ф.-м.н. Преснякова И.А. за проведение экспериментов по  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  мессбауэровской спектроскопии, д.х.н. Фабричного П.Б. за проведение экспериментов по  $^{121}\text{Sb}$  мессбауэровской спектроскопии, к.х.н. Ефимова Н.Н. за измерение магнитных свойств и к.х.н. Нестеренко С.Н. за проведение дуговой плавки.

Автор благодарит сотрудников лаборатории направленного неорганического синтеза за ценные советы.

Автор признателен асп. Маханевой Анастасии за проведение локального рентгеноспектрального микроанализа и к.х.н. Захаровой Елене Юрьевне за наставничество на начальных этапах данной исследовательской работы.

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н., член-корр. РАН Кузнецову Алексею Николаевичу за проведение квантовохимических расчетов и всеохватывающую помощь, знания и поддержку на всем долгом пути выполнения данной исследовательской работы.