

На правах рукописи



Верченко Валерий Юрьевич

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

(Специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук  
профессор Шевельков А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
профессор Добровольский Ю.А.  
(ИПХФ РАН, г. Черноголовка)

доктор химических наук  
в.н.с. Козюхин С.А.  
(ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова,  
г. Москва)

Ведущая организация: Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится 07 октября 2016 г. в 15 час. 00 мин. на заседании  
Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском  
государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991,  
Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2016 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета  
кандидат химических наук



Хасанова Н.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Особенный интерес для исследования представляют полярные интерметаллиды структурного типа  $\text{FeGa}_3$ , которые обладают полупроводниковым типом проводимости, в случае если на формульную единицу соединения приходится 17 валентных электронов. Так, полярные интерметаллиды  $\text{FeGa}_3$ ,  $\text{RuGa}_3$  и  $\text{RuIn}_3$ , а также  $\text{OsGa}_3$  являются узкозонными полупроводниками, благодаря чему рассматриваемые соединения и твёрдые растворы на их основе обладают перспективными термоэлектрическими свойствами. С другой стороны, благодаря особенностям электронной структуры, интерметаллиды структурного типа  $\text{FeGa}_3$  могут обладать необычным сочетанием транспортных и магнитных свойств, реализуя переход с изменением типа проводимости полупроводник-металл или переходя в ферромагнитно упорядоченное состояние при низких температурах при изменении внешнего параметра системы, такого как давление или состав. Необычными транспортными и магнитными свойствами могут обладать и

родственные соединения – слоистые теллуриды, кристаллическая структура которых содержит интерметаллидные блоки, ограниченные атомами теллура в отдельные слои. Известный представитель слоистых теллуридов  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ , кристаллическая структура которого содержит интерметаллидные блоки  $[\text{Fe}_3\text{Ge}]$ , является металлическим проводником и ферромагнетиком, обладающим относительно высокой температурой Кюри и выраженной анизотропией магнитных свойств вследствие слоистого характера кристаллической структуры.

Изучение фундаментальных взаимосвязей кристаллической структуры полярных интерметаллидов, их электронной структуры и особенностей химической связи и проявляемых физических свойств является важной задачей в современной химии интерметаллических соединений. Для решения этой задачи в настоящей работе мы применили два подхода. Первый подход основан на комплексном исследовании твёрдого раствора между изоструктурными интерметаллидами, которые проявляют разные физические свойства. Такой приём позволяет наиболее подробно изучить взаимосвязи в эволюции электронной структуры и физических свойств при постепенном изменении состава твёрдого раствора. Вторым подходом основан на исследовании полярных интерметаллидов, для которых относительный вклад  $d-d$  взаимодействий в электронной структуре значительно превышает вклад  $d-p$  взаимодействий, что позволяет выделить и изучить влияние  $d-d$  взаимодействий на электронную структуру и проявляемые физические свойства.

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

Для синтеза поликристаллических образцов, а также для выделения кристаллов целевых соединений в работе использовали различные методы неорганического синтеза. Синтезы стехиометрических образцов с помощью

твердофазного метода, синтеза в высокотемпературном расплаве, а также синтеза с использованием химических транспортных реакций выполняли в рамках стандартной ампульной методики. В качестве методов исследования рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия; квантово-химические расчёты электронной и магнитной структуры; спектроскопия ЯКР и Мёссбауэровская спектроскопия; порошковая нейтронография; измерения термодинамических и транспортных свойств.

**Научная новизна работы.** В работе охарактеризован твёрдый раствор  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ , который не был исследован ранее, и получены два новых соединения,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  и  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ . Установлены закономерности изменения кристаллической, электронной и магнитной структуры твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  при изменении состава. Исследовано основное состояние твёрдого раствора для всех  $x$ , и его термоэлектрические свойства. Также для соединения  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$  установлено его основное состояние и исследована магнитная структура. На примере  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$  проанализированы особенности  $d$ - $p$  и  $d$ - $d$  взаимодействий, соответственно, и их влияние на электронную структуру и физические свойства соединений.

**Практическая значимость работы.** Предложенный в настоящей работе подход, который заключается в исследовании эволюции электронной структуры и основного состояния твёрдого раствора при изменении его состава, может быть использован для выявления фундаментальных взаимосвязей состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств различных полярных интерметаллидов. Полученные в настоящей работе результаты используются при чтении учебных курсов, так как существенно расширяют представления о химической связи и особенностях  $d$ - $p$  и  $d$ - $d$  взаимодействий валентных орбиталей в электронной структуре полярных интерметаллидов. Результаты структурных исследований и данные порошковой

рентгеновской дифракции для новых соединений вошли в международные базы данных и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

**На защиту выносятся:**

результаты исследования фундаментальных взаимосвязей состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств полярных интерметаллидов на основе железа, включающие:

- синтез твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  в виде кристаллов с использованием высокотемпературного расплава галлия; исследование взаимосвязей кристаллической структуры твёрдого раствора и его состава;
- исследование эволюции электронной и магнитной структуры твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ , а также его основного состояния и термоэлектрических свойств при изменении состава;
- синтез и исследование слоистого теллурида  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ ; изучение влияния *d-d* взаимодействий валентных орбиталей на электронную и магнитную структуру соединения и проявляемые им физические свойства;
- синтез слоистых теллуридов  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  и  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$  и исследование их кристаллической структуры и физических свойств.

**Апробация работы.** По результатам настоящей работы представлены доклады на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2011" и "Ломоносов-2013" (Москва, 2011 и 2013 гг.), VII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2013 г.), XV Европейской конференции по химии твёрдого тела (Вена, 2015 г.).

**Публикации.** Содержание работы представлено в 4 научных статьях в реферируемых зарубежных журналах, а также в тезисах 4 докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 52 рисунка, 23 таблицы и 62 ссылки на литературные источники.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, обозначены основные подходы и методы исследования, показана научная новизна и значимость работы.

**Обзор литературы** (второй раздел) посвящён полярным интерметаллидам, образованным атомами  $d$  и  $p$  металлов. Рассмотрены вопросы устойчивости различных классов полярных интерметаллидов в зависимости от электронного фактора – количества валентных электронов, приходящихся на один атом переходного металла. Отмечено, что устойчивость полярных интерметаллидов во многом обусловлена особенностями химической связи и электронного строения. Подробно рассмотрены полярные интерметаллиды  $TE_3$ , кристаллизующиеся в структурном типе  $FeGa_3$ , а также родственные соединения – слоистые теллуриды  $T_{3-\delta}E_2$ , кристаллическая структура которых содержит интерметаллидные блоки на основе атомов  $d$  и  $p$  металлов. Для данных классов соединений подчёркнуты особенности электронной структуры и проявляемых физических свойств. В завершение обзора литературы сформулирована **постановка задачи**, в которой подробно описаны принцип выбора объектов исследования, основные направления работы и подходы, применяемые для достижения целей, поставленных в работе.

### **Экспериментальная часть** (третий раздел)

В качестве **исходных реагентов** были использованы металлическое железо (порошок, о.с.ч.), металлический кобальт (порошок, о.с.ч.),

металлический галлий (куски, о.с.ч.), германий (пластинки, о.с.ч.), мышьяк (порошок, о.с.ч.) и теллур (порошок, о.с.ч.). Чистоту исходных реагентов проверяли с помощью стандартного рентгенофазового анализа.

Все синтезы выполняли в рамках стандартной ампульной методики. Для этого исходные реагенты взвешивали на аналитических весах (погрешность взвешивания  $d = 0.1$  мг) и помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  торр, запаивали и отжигали в выбранном температурном режиме в программируемых электропечах. Для синтеза целевых соединений использовали различные подходы: метод синтеза с использованием высокотемпературного расплава, твердофазный метод, а также синтез с помощью химических транспортных реакций.

Для проведения рентгенофазового анализа регистрировали порошкограммы образцов с помощью дифрактометров STOE STADI-IP и Bruker D8 Advance (в каждом случае излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ , Ge монохроматор,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Обработку данных проводили в стандартном пакете программ STOE Win XPOW, версия 1.06, а также в программе JANA2006.

Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6490-LV, оснащённого системой для проведения локального рентгеноспектрального анализа INCA x-Sight.

Исследования кристаллической структуры проводили как с помощью уточнения структуры методом Ритвельда по порошковым данным, так и с помощью рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльных данных. Съёмку монокристаллов проводили с помощью дифрактометра STOE STADIVARI (излучение  $\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Для коррекции поглощения использовали метод эквивалентов в комбинации с учётом размеров монокристалла, кристаллическую структуру решали прямыми методами и уточняли с помощью пакета программ SHELX-97.

Исследования магнитной структуры проводили с помощью метода порошковой нейтронографии. Для решения и уточнения магнитной структуры регистрировали нейтронограммы образцов с помощью порошкового

дифрактометра DMC (SINQ, институт Пауля Шеррера, Филлиген, Швейцария). Измерения проводили с использованием постоянной длины волны  $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$  в диапазоне температур 1.5-300 К. Данные обрабатывали в программе JANA2006.

Квантово-химические расчёты проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программы FPLO, версия 9.05-39, в приближении локальной плотности. В случае твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ , использовали приближение усреднённого потенциала, а также метод сверхъядер. Для вычисления энергии магнитокристаллической анизотропии выполняли расчёты с учётом спин-орбитального взаимодействия, а также с применением коррекции поляризации  $3d$  орбиталей атомов железа.

Измерения физических свойств проводили с помощью стандартной системы Physical Property Measurement System (PPMS), производитель Quantum Design. Намагниченность образцов измеряли в диапазоне температур 2-380 К в магнитных полях 0-14 Тл с помощью вибрационного магнетометра. Измерения теплоёмкости образцов проводили в нулевом магнитном поле с помощью калориметра релаксационного типа. Сопротивление образцов, а также их термоэлектрические свойства измеряли с помощью стандартного четырёхконтактного метода.

Также в работе использовали спектроскопические методы, такие как спектроскопия ЯКР на ядрах  $^{69,71}\text{Ga}$  и мёссбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

### **Результаты и их обсуждение** (четвёртый раздел)

Благодаря особенностям химической связи и электронной структуры, полярные интерметаллиды, образованные атомами  $d$  и  $p$  металлов, могут обладать необычными транспортными и магнитными свойствами. Исследование химической связи, а также фундаментальных взаимосвязей состава, электронной и кристаллической структуры и физических свойств для данных соединений является актуальной задачей. Для решения этой задачи в работе использован подход, который основан на исследовании твёрдого

раствора между изоструктурными интерметаллидами  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{CoGa}_3$ , обладающими разными физическими свойствами. Так,  $\text{FeGa}_3$  является диамагнитным узкозонным полупроводником, в то время как  $\text{CoGa}_3$  обладает металлическим типом проводимости и представляет собой парамагнетик Паули. Следует отметить, что физические свойства рассматриваемых интерметаллидов можно объяснить на основании данных об их электронной структуре, которая образуется в результате взаимодействия валентных орбиталей атомов. Поэтому исследование эволюции электронной структуры и физических свойств твёрдого раствора при изменении состава позволяет получить информацию о химической связи, которая в случае интерметаллидов  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{CoGa}_3$  обусловлена взаимодействием  $3d$  орбиталей атомов переходного металла и  $4s$  и  $4p$  орбиталей атомов галлия. Рассмотрим основные результаты исследования твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ .

#### *Твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ (подраздел 4.1)*

В работе исследованы взаимосвязи состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ . Для выделения кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  использовали метод синтеза в высокотемпературном расплаве галлия. Процесс выделения кристаллов включает следующие основные стадии: первичное нагревание исходных реагентов для получения расплава, выдерживание расплава при постоянной температуре для его гомогенизации и медленное охлаждение расплава, которое инициирует и развивает кристаллизацию. Следует отметить, что на степень кристалличности, размеры и габитус кристаллов наибольшее влияние оказывают такие параметры, как температура гомогенизации расплава и скорость его охлаждения. В результате оптимизации данных параметров были получены хорошо сформированные кристаллы с линейными размерами до 8-10 мм, пригодные для определения их состава и кристаллической структуры, а также для измерения физических свойств.

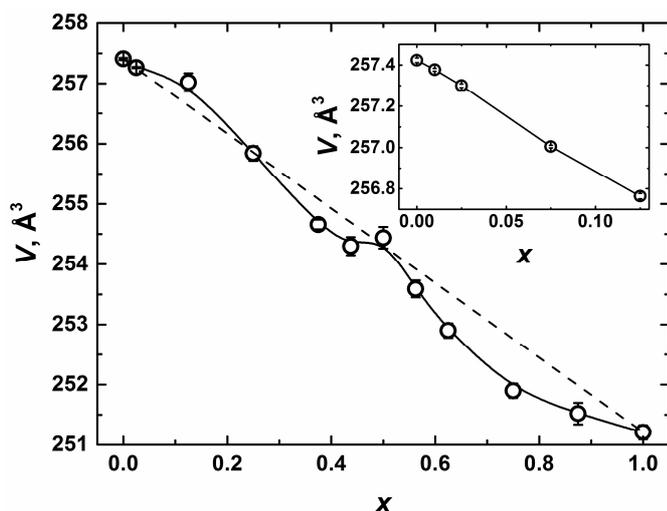


Рис. 1. Зависимость объёма элементарной ячейки от состава твёрдого раствора.

раствор кристаллизуется без изменения структурного типа (Таблица 1). Однако зависимость объёма элементарной ячейки от состава явно отклоняется от правила Вегарда (рис. 1). Причины, по которым параметры элементарной ячейки изменяются нелинейно, могут быть связаны с особенностями локального окружения атомов, которые были исследованы в настоящей работе методом спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса на ядрах  $^{69,71}\text{Ga}$ .

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры твёрдого раствора для  $x = 0.25$  и  $0.5$ .

Состав, $x$	Пр. группа	$Z$	Параметры эл. ячейки, Å	$R_1 [I > 3\sigma(I)]$	GOF
0.25	$P4_2/mnm$	4	$a = 6.2607(2), c = 6.5189(2)$	0.023	1.1
0.5	$P4_2/mnm$	4	$a = 6.2436(9), c = 6.465(1)$	0.047	1.2

Локальную структуру твёрдого раствора исследовали методом спектроскопии ЯКР. На полученных спектрах для позиции Ga1 (рис. 2) наблюдается образование отдельного пика, резонансная частота которого сильно отличается от частот сигналов в спектрах исходных интерметаллидов, что свидетельствует о том, что локальная структура твёрдого раствора характеризуется нестатистическим распределением атомов железа и кобальта. При этом анализ координационного окружения атомов галлия в кристаллической структуре позволяет предположить наиболее вероятную конфигурацию атомов железа и кобальта, согласно которой в структуре

Результаты исследования фазового и элементного состава, а также кристаллической структуры полученных образцов позволили сделать вывод, что между интерметаллидами  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{CoGa}_3$  образуется непрерывный твёрдый раствор.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают, что твёрдый

образуются гомогантели Fe-Fe и Co-Co. Следует отметить, что полученные результаты говорят лишь о преимущественном образовании гомогантелей в локальной структуре. Только часть гантелей T-T являются гомогантелями Fe-Fe и Co-Co, тогда как остальные гантели содержат статистически разупорядоченные атомы железа и кобальта, что соответствует наличию широкого симметричного гало в спектре ЯКР для образца  $x = 0.5$  (рис. 2). Тем не менее, преимущественное образование гомогантелей при увеличении содержания кобальта может служить причиной нелинейного изменения параметров элементарной ячейки твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ .

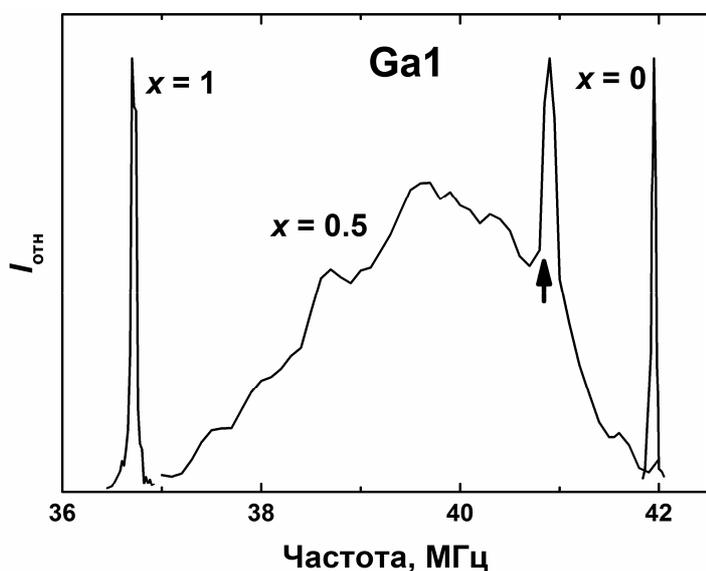


Рис. 2. Спектры ЯКР твёрдого раствора для позиции Ga1.

открытию узкой запрещённой зоны (рис. 3а). При  $x > 0$  осуществляется переход от полупроводникового поведения к металлическому, и при дальнейшем увеличении  $x$  наблюдается очень быстрый рост плотности состояний на уровне Ферми.

Быстрый рост плотности состояний на уровне Ферми может влиять как на транспортные, так и на магнитные свойства твёрдого раствора. Как известно, коэффициент Зеебека прямо пропорционален первой производной плотности состояний по энергии,  $S \propto 1/N \frac{\partial N}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$ , поэтому образование острых пиков плотности состояний и открытие запрещённой зоны в электронной структуре

Квантово-химические расчёты показывают, что электронная структура твёрдого раствора характеризуется рядом особенностей. Сильное  $d-p$  взаимодействие валентных орбиталей атомов переходного металла и галлия приводит к появлению высокодисперсных пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми, а также к

часто приводят к реализации высоких значений коэффициента Зеебека. С другой стороны, в результате быстрого роста плотности состояний на уровне Ферми могут быть созданы условия, в которых выполняется критерий Стонера, при этом немагнитное состояние системы оказывается энергетически не выгодным. Поэтому появление острых пиков плотности состояний в электронной структуре может быть причиной реализации зонного магнетизма. Как показывают квантово-химические расчёты, для твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  могут наблюдаться как высокие значения коэффициента Зеебека, так и зонный ферромагнетизм при  $0.04 < x < 0.75$ , однако преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в локальной структуре твёрдого раствора может приводить к уменьшению величины плотности состояний на уровне Ферми (рис. 3б), подавлению ферромагнетизма и реализации немагнитного основного состояния системы.

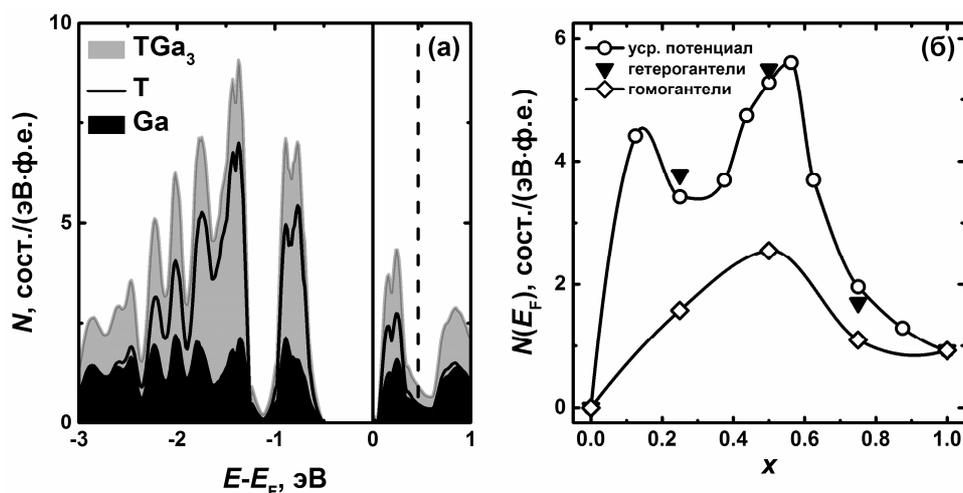


Рис. 3. (а) Общий вид плотности состояний для твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ . Для  $x = 0$  положение уровня Ферми показано вертикальной сплошной линией, для  $x = 1$  – вертикальной пунктирной линией. (б) Зависимость плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  от состава твёрдого раствора  $x$ .

Для того чтобы определить тип проводимости твёрдого раствора, в работе были выполнены измерения сопротивления образцов. Результаты измерений показывают, что при увеличении содержания кобальта в твёрдом растворе наблюдается переход от немагнитного типа проводимости для образцов  $x = 0.01$  и  $0.025$  к нормальному металлическому для образцов  $x =$

0.075; 0.125 и 0.5. Образцы  $x = 0.01$  и  $0.025$  характеризуются сложным ходом зависимости  $R(T)$ , который соответствует случаю сильно допированного полупроводника. Таким образом, результаты измерений показывают, что при увеличении  $x$  для  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  наблюдается переход полупроводник – металл, который сопровождается изменением типа проводимости в области составов  $0.025 < x < 0.075$ .

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показывают, что магнитное поведение твёрдого раствора сильно зависит от  $x$ . Так, образцы, содержащие небольшое количество кобальта  $x \leq 0.025$  и по своим транспортным свойствам соответствующие случаю сильно допированного полупроводника, характеризуются отрицательной не зависящей от температуры магнитной восприимчивостью, и твёрдый раствор при  $0 \leq x \leq 0.025$  является диамагнетиком. При дальнейшем увеличении содержания кобальта для  $0.075 \leq x < 0.75$  температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейса, при этом низкие значения эффективного магнитного момента и отрицательная величина температуры Вейса говорят о том, что твёрдый раствор в данном диапазоне составов является зонным антиферромагнетиком. При  $x \geq 0.75$  температурная зависимость магнитной восприимчивости твёрдого раствора характеризуется положительными не зависящими от температуры значениями, что соответствует случаю Паули парамагнетизма. Таким образом, измерения температурных зависимостей сопротивления и магнитной восприимчивости позволили установить, каким основным состоянием обладает твёрдый раствор для всех значений  $x$ .

В работе исследованы термоэлектрические свойства твёрдого раствора. Температурная зависимость удельной теплопроводности характеризуется наличием максимума при  $T \sim 40$  К, что часто наблюдается для полупроводниковых материалов и является основным следствием реализации процессов переброса. Амплитуда максимума закономерно уменьшается с увеличением содержания кобальта, поскольку при увеличении  $x$  увеличивается роль электронов проводимости в процессах рассеяния фононов, в то время как

наличие максимума теплопроводности при низких температурах связано с фонон-фононными взаимодействиями. Коэффициент Зеебека принимает отрицательные значения в исследованном диапазоне температур, следовательно, электроны являются доминирующими носителями заряда. Наибольшей расчётной величиной  $ZT = S^2T/(\kappa \cdot \rho)$  при максимальной температуре измерения  $T = 400$  К обладает твёрдый раствор при  $x = 0.05$ , представляющий вырожденный случай в соответствии с температурной зависимостью сопротивления, поскольку для данного содержания кобальта реализуется оптимальное сочетание всех параметров, определяющих величину  $ZT$ .

#### Слоистый теллурид $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ (подраздел 4.2)

Для того чтобы изучить особенности  $d-d$  взаимодействий валентных орбиталей и их влияние на электронную структуру полярных интерметаллидов и проявляемые физические свойства, в работе исследовали слоистый теллурид  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ , кристаллическая структура которого содержит интерметаллидные блоки  $[Fe_{3-\delta}Ge]$ , характеризующиеся большим количеством связей Fe-Fe.

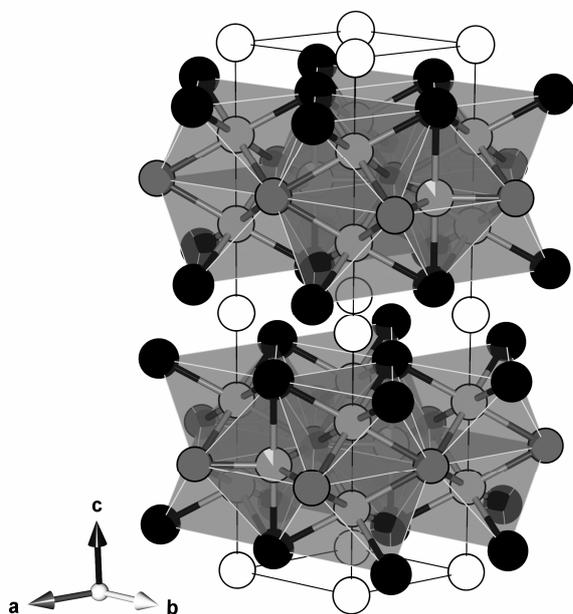


Рис. 4. Общий вид кристаллической структуры  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ .

С помощью твердофазного метода синтеза в рамках стандартной ампульной методики были получены поликристаллические образцы  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$  с различными значениями  $\delta$ . Согласно результатам исследования фазового и элементного состава образцов, соединение  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$  характеризуется заметной областью гомогенности  $0 < \delta < 0.3$ . Уточнение

кристаллической структуры методом Ритвельда, а также результаты исследования методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}Fe$  показывают, что в структуре имеются две кристаллографические позиции для

атомов железа Fe1 и Fe2, причём позиция Fe1 является полностью заселённой, в то время как Fe2 является частично заселённой и содержит  $\sim 0.9$  атомов железа (рис. 4).

Измерения физических свойств показывают (рис. 5), что слоистый теллурид  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$  является металлическим проводником и ферромагнетиком с относительно высокой температурой Кюри  $T_C \approx 225$  К и заметным магнетокалорическим эффектом, который сопровождается изменением магнитной энтропии  $-\Delta S_M = 1.1$  Дж/(кг·К). Невысокое значение  $-\Delta S_M$  может быть связано с тем, что фазовый переход при  $T_C \approx 225$  К не сопровождается структурными изменениями, поэтому в дальнейшей работе  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$  исследовали методом порошковой нейтронографии при различных температурах. Согласно полученным результатам, рассматриваемое соединение является ферромагнетиком, кристаллическая и магнитная структуры которого являются соразмерными. Уточнение магнитной структуры при  $T = 1.5$  К показывает, что для  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$  реализуется ферромагнитная конфигурация, в которой магнитные моменты на атомах Fe1 и Fe2 направлены вдоль оси  $c$  гексагональной элементарной ячейки. При  $T = 1.5$  К величины магнитный моментов составляют  $M(\text{Fe1}) = 1.95(5) \mu_B$  и  $M(\text{Fe2}) = 1.56(4) \mu_B$  в кристаллографических позициях Fe1 и Fe2, соответственно.

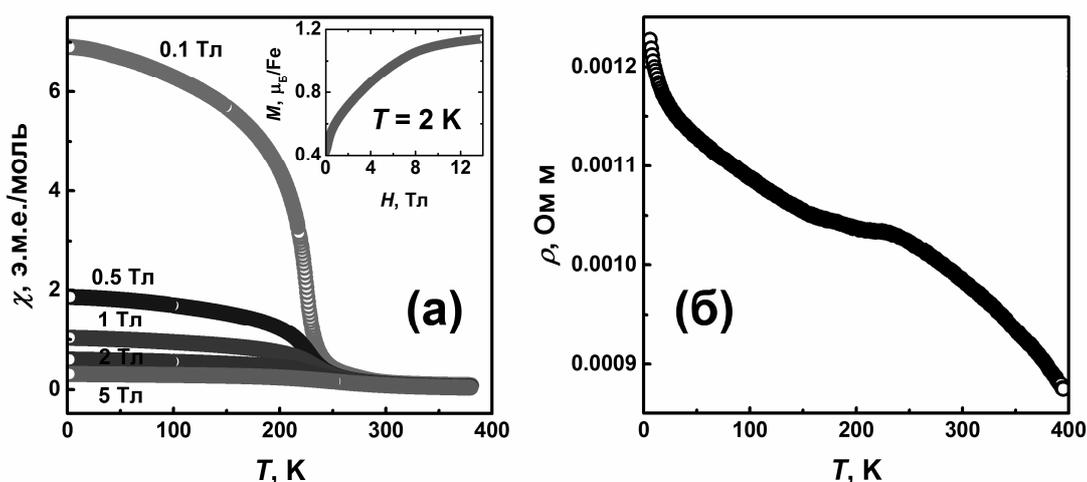


Рис. 5. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости, на вставке представлена намагниченность образца при  $T = 2$  К. (б) Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ .

Согласно результатам расчётов электронной структуры,  $\text{Fe}_{3.8}\text{GeTe}_2$  является металлическим проводником, поскольку уровень Ферми пересекает пик плотности состояний, образованный в результате сильного взаимодействия  $3d$  орбиталей атомов Fe1 и Fe2. Расчётное высокое значение плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F) = 13.6$  сост./(\text{эВ}\cdot\text{моль}) удовлетворяет критерию Стонера, что предполагает реализацию магнитно упорядоченного состояния системы. Действительно, расчёты магнитной структуры  $\text{Fe}_{3.8}\text{GeTe}_2$  обнаруживают ферромагнитное решение, которое характеризуется значительно более низким значением  $N(E_F) = 3.9$  сост./(\text{эВ}\cdot\text{моль}) и локальными магнитными моментами  $M = 2.5 \mu_B$  и  $1.5 \mu_B$  в позициях Fe1 и Fe2, соответственно. Как показывают результаты релятивистских расчётов магнитной структуры, рассматриваемая система характеризуется разными значениями полной энергии, если магнитные моменты на атомах Fe1 и Fe2 направлены параллельно оси  $c$ , либо в плоскости  $ab$  гексагональной ячейки. Используя расчёты с учётом спин-орбитального взаимодействия и поляризации  $3d$  орбиталей, установили, что ферромагнитная конфигурация, в которой спины направлены вдоль оси  $c$ , оказывается на  $4.2$  м\text{эВ}/моль энергетически выгоднее, чем конфигурация со спинами направленными в плоскости  $ab$ . Полученная разница энергий представляет собой энергию магнитокристаллической анизотропии  $\text{Fe}_{3.8}\text{GeTe}_2$ . Следует отметить, что  $\text{Fe}_{3.8}\text{GeTe}_2$  характеризуется очень высоким значением энергии магнитокристаллической анизотропии  $E_{\text{МА}} = 4.2$  м\text{эВ}/моль  $= 6.0 \times 10^6$  Дж/\text{м}^3, сравнимым со значением  $E_{\text{МА}}$  для ферромагнетика  $\text{SmCo}_5$  ( $E_{\text{МА}} = 30 \times 10^6$  Дж/\text{м}^3), который является материалом с наиболее выраженной анизотропией магнитных свойств.

#### *Слоистые теллуриды в системе Fe-As-Te (подраздел 4.3)*

В работе выполнены систематические исследования тройных систем, которые потенциально могут содержать новые соединения, изоструктурные слоистому теллуриду  $\text{Fe}_{3.8}\text{GeTe}_2$ . Среди таких систем рассматривали Fe-Al-Te, Fe-Ga-Te, Fe-In-Te, Fe-Si-Te, Fe-Sn-Te, а также Fe-P-Te, Fe-As-Te, Fe-Sb-Te и Fe-Se-Te, и только в одной из них, а именно в системе Fe-As-Te, были

обнаружены новые соединения, родственные уже известным слоистым теллуридам. С помощью стандартного ампульного метода синтеза были получены поликристаллические образцы нового соединения  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ , изоструктурного  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ . Также с использованием химической транспортной реакции были выделены кристаллы слоистого теллурида  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ , кристаллическая структура которого является производной от структуры  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ , таким образом, что  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$  является первым примером усложнения слоистой структуры теллуридов  $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$ . Рассмотрим полученные результаты более подробно.

Исследования фазового и элементного состава образцов  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  позволили установить область гомогенности нового соединения, которая составляет  $0.25 < \delta < 0.45$  и  $y = 0.04$ . Уточнение структуры методом Ритвельда, а также исследование методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  показывают, что кристаллическая структура  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  содержит три кристаллографические позиции для атомов железа, две из которых являются частично заселёнными. Исследование  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции высокого разрешения показывают, что соединение характеризуется локальной структурой, основная сложность в интерпретации которой заключается в сосуществовании областей, характеризующихся наличием сверхструктурного упорядочения, и областей с разупорядоченными вакансиями в пределах одного кристаллита. Более широкая область гомогенности  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  по сравнению с  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ , по всей видимости, приводит к наличию большего количества вакансий в кристаллической структуре и к большему влиянию вакансий на локальную структуру соединения, что отличает  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  от  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ .

Измерения физических свойств показывают, что как и в случае ближайшего аналога  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ , соединение обладает металлическим типом проводимости, и при низкой температуре основное состояние соединения является магнитно-упорядоченным. Однако в отличие от слоистого теллурида  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ , который является коллинеарным ферромагнетиком,  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ ,

согласно данным порошковой нейтрографии, обладает сложной магнитной структурой антиферромагнитного типа, которая, вероятно, является несоизмеримой с кристаллической структурой соединения и не поддаётся интерпретации с использованием только имеющихся данных.

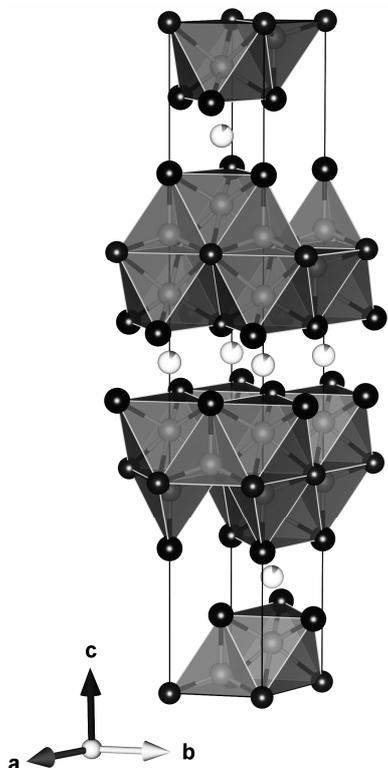


Рис. 6. Общий вид кристаллической структуры  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ .

Общий вид кристаллической структуры слоистого теллурида  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$  представлен на рис. 6, тогда как основные кристаллографические параметры перечислены в Таблице 2. Как и известные теллуриды  $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$ , новое соединение также обладает слоистой кристаллической структурой, в которой структурные слои, ограниченные атомами теллура, чередуются вдоль оси  $c$  тригональной элементарной ячейки. Для дальнейшего рассмотрения строения слоёв, выделим основной строительный блок кристаллической структуры, который представляет собой сочленение

полиэдров двух типов: октаэдров  $\text{FeAs}_3\text{Te}_3$  и тетраэдров  $\text{FeTeAs}_3$ , объединённых общей гранью, содержащей один атом теллура и два атома мышьяка. Такие полиэдры конденсируются общими гранями в структурные слои, при этом грани, содержащие атомы мышьяка, образуют плоскость в центре каждого слоя, и грани, содержащие атомы теллура ограничивают каждый слой с двух сторон. Между слоями, ограниченными атомами теллура, реализуются ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Таким образом, слоистые теллуриды  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$  и  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  обладают родственными кристаллическими структурами, однако  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$  характеризуется более сложным строением слоёв.

Таблица 2. Основные кристаллографические параметры  $Fe_{4+\delta}AsTe_2$ .

Параметр	Значение
состав из структурных данных	$Fe_{4.05(4)}AsTe_2$
пр. группа	$R\bar{3}m$ (№ 166)
$a$ , Å	3.9914(6)
$c$ , Å	28.754(6)
$Z$	3
$R_1 [I > 3\sigma(I)]$	0.084
GOF	1.05

Измерения физических свойств показывают, что  $Fe_{4+\delta}AsTe_2$ , как и  $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ , является металлическим проводником и характеризуется сложным магнитным поведением преимущественно антиферромагнитного типа.

*Особенности d-p и d-d взаимодействий и их влияние на физические свойства  $Fe_{1-x}Co_xGa_3$  и слоистых теллуридов на основе железа (подраздел 4.4)*

Комплексное исследование области существования, кристаллической и локальной структуры как твёрдого раствора  $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ , так и слоистого теллурида  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$  позволило выбрать соответствующие модели для проведения квантово-химических расчётов электронной и магнитной структуры соединений. Анализ результатов квантово-химических расчётов, исследования образцов методами спектроскопии ЯКР и мёссбауэровской спектроскопии, а также измерения физических свойств позволяет выделить особенности, которые характерны как для электронной структуры  $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ , так и для случая  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ . Для твёрдого раствора  $Fe_{1-x}Co_xGa_3$  сильное взаимодействие валентных  $4s$  и  $4p$  орбиталей атомов галлия и  $3d$  орбиталей атомов железа приводит к образованию острых пиков плотности состояний вблизи уровня Ферми, а также к открытию узкой запрещённой зоны, отделяющей валентную зону от зоны проводимости. Благодаря таким особенностям электронной структуры становится очевидным влияние электрон-электронных  $d-p$  взаимодействий на физические свойства  $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ . А именно, в настоящей работе показано, что для твёрдого раствора

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

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

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

## ВЫВОДЫ

1. В работе получен и охарактеризован твёрдый раствор  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ , который не был исследован ранее, разработана методика выращивания кристаллов твёрдого раствора, синтезирован слоистый теллурид  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$  и получены два новых соединения  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$  и  $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ . Для всех соединений исследованы фундаментальные взаимосвязи состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств.

2. Электронная структура твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  рассчитана для всех  $x$ . Показано, что вследствие сильного взаимодействия валентных орбиталей  $d$  и  $p$  характера для твёрдого раствора потенциально может наблюдаться квантовое критическое поведение, сопровождающееся ферромагнитной нестабильностью системы. Также показано, что преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в кристаллической структуре может приводить к отсутствию ферромагнетизма твёрдого раствора, что подтверждено экспериментально.
3. Определено основное состояние твёрдого раствора для всех  $x$ . Показано, что переход полупроводник – металл осуществляется в диапазоне  $0.025 < x < 0.075$ . Показано, что для  $0.075 \leq x < 0.75$  твёрдый раствор является слабым зонным антиферромагнетиком и парамагнетиком Кюри-Вейса. Установлены закономерности в изменении термоэлектрических свойств твёрдого раствора и показано, что твёрдый раствор для  $x = 0.05$  характеризуется наибольшей величиной термоэлектрической добротности  $ZT = 0.14$  при  $T = 620$  К.
4. Установлена область гомогенности слоистого теллурида  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ , которая составляет  $0 < \delta < 0.3$ . Определены основное состояние, функциональные свойства и магнитная структура  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$ . Показано, что соединение является металлическим проводником и коллинеарным ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C \approx 225$  К и магнитными моментами  $1.95(5) \mu_B$  и  $1.56(4) \mu_B$  при  $T = 1.5$  К в позициях Fe1 и Fe2, соответственно. Установлено, что ферромагнитный переход сопровождается изменением магнитной энтропии системы  $-\Delta S_M = 1.1$  Дж/(кг·К) в магнитном поле  $H = 5$  Тл.
5. Выполнены квантово-химические расчёты электронной и магнитной структуры  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ . Показано, что в результате сильного взаимодействия валентных  $3d$  орбиталей атомов железа создаются условия, в которых реализуется зонный ферромагнетизм соединения. С помощью релятивистских расчётов установлено, что ферромагнитное состояние  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  характеризуется значительной магнитокристаллической анизотропией.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Verchenko, V.Yu.; Likhanov, M.S.; Kirsanova, M.A.; Gippius, A.A.; Tkachev, A.V.; Gervits, N.E.; Galeeva, A.V.; Büttgen, N.; Krätschmer, W.; Lue, C.S.; Okhotnikov, K.S.; Shevelkov, A.V. *Intermetallic Solid Solution  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ : Synthesis, Structure, NQR Study and Electronic Band Structure Calculations* // J. Solid State Chem., **2012**, v. 194, p. 361-368.

2. Gippius, A.A.; Verchenko, V.Yu.; Tkachev, A.V.; Gervits, N.E.; Lue, C.S.; Tsirlin, A.A.; Büttgen, N.; Krätschmer, W.; Baenitz, M.; Shatruk, M.; Shevelkov, A.V. *Interplay between Localized and Itinerant Magnetism in Co-Substituted  $\text{FeGa}_3$*  // Phys. Rev. B, **2014**, v. 89, 104426.

3. Ramachandran, B.; Syu, K.Z.; Kuo, Y.K.; Gippius, A.A.; Shevelkov, A.V.; Verchenko, V.Yu.; Lue, C.S. *Thermoelectric Performance of Intermetallic  $\text{FeGa}_3$  with Co Doping* // J. Alloys Compd., **2014**, v. 608, p. 229-234.

4. Verchenko, V.Yu.; Tsirlin, A.A.; Sobolev, A.V.; Presniakov, I.A.; Shevelkov, A.V. *Ferromagnetic Order, Strong Magnetocrystalline Anisotropy, and Magnetocaloric Effect in the Layered Telluride  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$*  // Inorg. Chem., **2015**, v. 54, p. 8598-8607.

5. Верченко В.Ю. *Синтез и исследование твёрдого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$*  // XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2011". 11-15 апреля **2011** года, Москва, Россия.

6. Верченко В.Ю. *Синтез и кристаллическая структура смешанных теллуридов  $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$  и  $Fe_{4+\delta}As_{1-y}Te_2$*  // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2013". 8-13 апреля 2013 года, Москва, Россия.

7. Верченко В.Ю. *Синтез и кристаллическая структура смешанных теллуридов  $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$  и  $Fe_{4+\delta}As_{1-y}Te_2$*  // VII Национальная кристаллохимическая конференция. 17-21 июня 2013 года, Суздаль, Россия.

8. V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, A.V. Shevelkov. *Fe-based layered tellurides  $Fe_{3-\delta}GeTe_2$  and  $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ : synthesis, neutron diffraction study, Mössbauer spectroscopy and band structure calculations* // ECSSC15 – 15th European Conference on Solid State Chemistry. 23-26 August 2015, Vienna, Austria.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю А.В. Шевелькову за постоянную и неоценимую помощь в работе, полезные советы и поддержку на протяжении всех этапов исследования. Автор также искренне признателен А.А. Цирлину за помощь в обучении новым методам исследования, неоценимую поддержку при организации различных экспериментов, в том числе и в Национальном институте химической физики и биофизики в Таллинне, за тщательное и детальное обсуждение всех полученных результатов. Автор выражает искреннюю благодарность Raivo Stern, директору Национального института химической физики и биофизики в Таллинне, за помощь и предоставление возможности выполнять исследования образцов на базе имеющегося в институте оборудования. Автор искренне признателен Matthias Frontziek за помощь в организации и проведении нейтронографических исследований. Автор благодарит С.М. Казакова за помощь в проведении порошковых рентгенодифракционных экспериментов и выражает свою признательность многим коллегам за ценные комментарии и полезные замечания, которые были сформулированы во время обсуждения различных результатов, полученных в ходе выполнения настоящей диссертационной работы.