

Влияние электрон-дефицитного замещения на спиновую динамику в FeGa_3

А. В. Ткачев⁺¹⁾, С. В. Журенко⁺, М. Р. Бикмухаметова*, М. С. Лиханов*, А. В. Шевельков*, А. А. Гишпиус^{+*}

⁺ФИАН им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 сентября 2024 г.

После переработки 25 сентября 2024 г.

Принята к публикации 3 октября 2024 г.

На примере изоэлектронных малоизученных соединений $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ и $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ мы исследовали электрон-дефицитное замещение в перспективном термоэлектрике FeGa_3 методом ядерного квадрупольного резонанса. Легирование соединений данного структурного типа помогает изучать зависимость термоэлектрических характеристик от электронной структуры и в конечном счете позволяет повысить термоэлектрическую эффективность, столь важную для практических применений. В обоих соединениях наблюдаются явные признаки формирования дополнительной акцепторной зоны внутри основной энергетической щели, определяемой замещающими атомами рения и марганца. При этом как спектры ядерного квадрупольного резонанса, так и ядерная спин-решеточная релаксация и ее температурная эволюция существенно различаются для исследуемых соединений. Мы связываем это с разной статистикой распределения замещающих атомов (преимущественное формирование гомогантелей в рений-замещенном соединении и гетерогантелей – в марганец-замещенном), обусловленной их внешними электронными оболочками.

DOI: 10.31857/S0370274X24110163, EDN: DJZBGU

Введение. Интерметаллические соединения структурного типа IrIn_3 , несмотря на свою малочисленность, являются прекрасным примером структурного семейства, представляющего безусловный фундаментальный интерес, а также демонстрирующего потенциально высокие термоэлектрические свойства [1–3]. Кристаллическая структура данного семейства довольно простая (рис. 1). Тетрагональное кристаллическое строение может быть представлено в виде 3D каркаса, образованного атомами p -элемента, которые формируют пустоты. В этих пустотах находятся гантели из переходных металлов. Расстояние металл-металл в таких гантелях довольно короткое, хотя и немного больше длины связи металл-металл в чистых d -металлах. При этом термоэлектрические свойства интерметаллидов типа IrIn_3 обычно связывают с узкими зонами с острыми пиками плотности состояний вблизи уровня Ферми, образованными специфической p - d -гибридизацией [4, 5]. В связи с этим большое значение приобретает описание электронной структуры представителей данного класса соединений и ее зависимость от различных типов замещения.

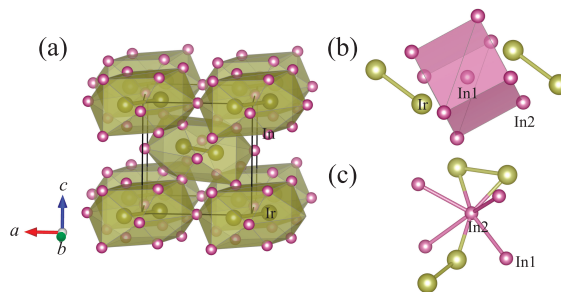


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура IrIn_3 : (a) – полиэдрическое представление; (b) – локальное окружение позиции In1; (c) – локальное окружение позиции In2

Твердые растворы $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ и Re) содержат одинаковое число электронов, но их отличие заключается в существенном различии размеров замещающих атомов и свойств их d -орбиталей – $3d$ -металла марганца и $5d$ -металла рения. В данной работе мы исследуем ранее не изученную локальную электронную структуру двух представителей этих семейств $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ и $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах галлия. Полученные экспериментальные данные позволяют судить о наличии

¹⁾e-mail: tkachevav@lebedev.ru

дополнительной акцепторной зоны внутри основной энергетической щели и о распределении замещающих атомов, влияющем также и на макроскопические свойства соединений.

Электронная структура соединений IrIn_3 .

Электронное строение семейства IrIn_3 прекрасно описывается правилом $18 - n$ [3, 6], где $n = 1$ соответствует одной связи между атомами переходного металла. Действительно, все соединения структурного семейства IrIn_3 обычно делят на две группы – 17-электронные полупроводники (FeGa_3 , RuGa_3 , RuIn_3 , OsGa_3 , ReGa_2Ge) и 18-электронные металлы (CoGa_3 , CoIn_3 , RhGa_3 , RhIn_3 , IrGa_3 , IrIn_3) [1]; однако есть пример 16-электронного соединения ReGa_3 , которое может быть получено только путем синтеза при высоком давлении [7]. Полупроводниковые представители семейства стали основой для изучения термоэлектрических свойств чистых соединений и твердых растворов на их основе. Соединение FeGa_3 особенно широко изучено, проведенные замещения в позициях железа и галлия позволили существенно улучшить термоэлектрические характеристики исходной матрицы, тем не менее максимальное значение безразмерной термоэлектрической добротности ZT варьируется в диапазоне 0.1–0.2 [1]. Наилучшие значения ZT для соединений этого структурного типа получены для твердого раствора $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$, где было достигнуто $ZT = 0.8$ при $T = 620$ К [8].

Однако есть примеры нарушения правила $18 - n$ представителями семейства IrIn_3 . Действительно, ожидается, что при замене железа или галлия в FeGa_3 на элементы с большим или меньшим числом валентных электронов произойдет немедленный переход в металлическое состояние. Фактически это было верно только при n -легировании в позиции галлия, например, при замене на германий или олово [9, 10]. Во всех остальных случаях теоретические предсказания оказались несостоятельными. Так, при замене железа на кобальт или никель происходит концентрационный переход полупроводник–металл: при малых степенях замещения сохраняется полупроводниковый характер проводимости, и лишь при относительно высоких уровнях замещения реализуется металлическое состояние [11–13]. Например, для твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ граница перехода лежит в диапазоне $0.025 < x < 0.075$ [14]. Гораздо более интересная ситуация наблюдается в случае замещений с уменьшением числа валентных электронов. Так, при замене железа на марганец или рений перехода в металлическую фазу вовсе не произошло: даже при максимально возможных степенях замещения (10–12 мол. %) соединения демонстрируют полу-

проводниковые свойства [15, 16]. Полупроводниковое состояние также сохраняется и при замене галлия на цинк в FeGa_3 [15]. Очевидно, что при замещениях происходит тонкая настройка как локальной кристаллической, так и электронной структуры твердых растворов. Исследование $\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ga}_3$ методом спектроскопии ЯКР на ядрах галлия демонстрирует кластеризацию рения в гантели переходного металла, окруженной атомами галлия [16]. Более того, изучение даже незамещенного FeGa_3 указывает на сложную природу его локальной структуры и намекает на то, почему подход жесткой зоны не применим к этому семейству. Было показано, что образуются состояния в энергетической щели, которые могут быть вызваны наличием дефектов – оборванных связей или дополнительных атомов [17]. Последнее было экспериментально обнаружено путем тщательного изучения кристаллической структуры FeGa_3 [18].

Методика. Синтез проводили по стандартной двухстадийной ампульной методике, которую мы ранее успешно использовали при изучении твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ga}_3$. Металлы Fe (порошок, Acros Organics, 99.9%), Re (порошок, Alfa Aesar, 99.99%), Mn (гранулы, Alfa Aesar, 99.95%) и Ga (гранулы, Sigma Aldrich, 99.999%) были использованы в качестве исходных веществ. Обе стадии синтеза проводили при температуре 750 °С с промежуточным перетиранием образцов и прессованием их в таблетки. Детальная методика синтеза подробно обсуждена в нашей предыдущей работе [16]. После второго отжига образцы номинального состава $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) были тщательно перетерты, а их фазовая чистота была подтверждена рентгенофазовым и локальным рентгеноспектральным анализами.

Порошковый рентгенодифракционный анализ проводили на дифрактометре Huber G670 Guinier Camera (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, Ge монохроматор, $\lambda = 1.5406$ Å). Данные были собраны путем четырехкратного сканирования со временем экспозиции 2400 с при комнатной температуре. Элементный анализ проводили на образцах, спрессованных в цилиндрические таблетки с плоскопараллельными основаниями, используя сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490-LV, оснащенный системой энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) INCA x-Sight. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ. Погрешность измерений для каждого элемента составляла около 0.5 ат. %. Количественный состав определялся по 10–15 точкам, а затем усреднялся.

Измерения ЯКР $^{69,71}\text{Ga}$ проводились стандартной техникой спинового эха Хана с радиочастотны-

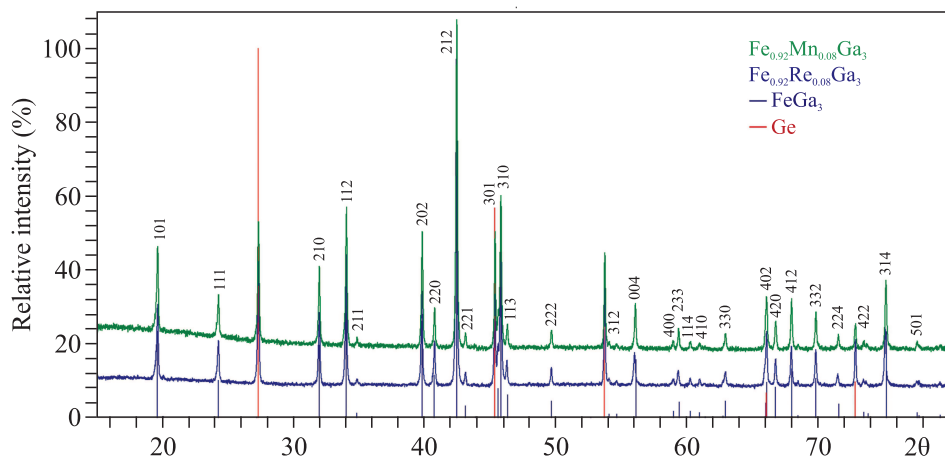


Рис. 2. (Цветной онлайн) Профили порошковых рентгеновских дифрактограмм образцов $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ ($M = \text{Mn}$ и Re). Вертикальные линии соответствуют теоретическим положениям рефлексов для FeGa_3 и Ge . Элементный германий использовали в качестве внутреннего стандарта при расчете параметров элементарной ячейки

ми импульсами $\pi/2$ и π на полностью цифровом фазо-когерентном импульсном спектрометре. Импульсы генерировались платой прямого цифрового синтеза (DDS), а цифровое квадратурное детектирование производилось непосредственно на несущей частоте. Спектры регистрировались как сумма Фурье-преобразований второй половины спинового эха [19–21]. Ядерная спин-решеточная релаксация измерялась методом восстановления намагниченности после насыщения (saturation recovery): насыщение ядерной спиновой системы достигалось последовательностью импульсов $\pi/2$, за которыми через время τ следовал обычный эксперимент спинового эха $\pi/2 - \pi$, так что варьированием τ получалась кривая восстановления $I(\tau)$.

Результаты и обсуждение.

Характеризация. На рисунке 2 показаны рентгеновские дифрактограммы для двух образцов, $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$), подтверждающие, что оба продукта являются однофазными. Экспериментальные рефлексы немного смещены относительно теоретических положений для чистого FeGa_3 , что указывает на замену железа металлами 7 группы (Mn и Re), приводящее к увеличению объема элементарной ячейки. Расчеты параметров элементарной ячейки привели к следующим значениям: $a = 6.2655(4) \text{ \AA}$, $c = 6.5734(8) \text{ \AA}$ для $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ и $a = 6.2766(5) \text{ \AA}$, $c = 6.5816(10) \text{ \AA}$ для $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$. Полученные значения хорошо согласуются с параметрами элементарной ячейки для указанных твердых растворов, опубликованными в литературе [15, 16].

Экспериментально определенный состав идеально соответствует номинальному соотноше-

нию металлов: $\text{Fe}:\text{Mn}:\text{Ga} = 23.1:1.9:75.0$ ат. % (для $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$) и $\text{Fe}:\text{Re}:\text{Ga} = 23.0:2.2:74.8$ (для $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$). Кроме того, элементное картирование поверхности таблеток образцов показало однородное распределение всех элементов по образцу (рис. 3).

Спектроскопия ЯКР. Измерения спектров ЯКР галлия проводились на изотопе ^{69}Ga ввиду его большего естественного содержания (60.4 % против 39.6 % для ^{71}Ga) и большего квадрупольного момента (0.171 барн против 0.107 барн) [22]. Последнее обстоятельство позволяет проводить измерения на больших частотах, соответствующих более высокой спектральной чувствительности метода. Измерения спектра $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ при азотной температуре уже ранее проводилось нами в работе [16]. Положение основных линий Ga1 и Ga2 оказалось близко к таковому для исходного соединения FeGa_3 [23, 24]. Однако, помимо обычного для замещенных составов уширения линий ЯКР, также наблюдались дополнительные слабые линии на 41.1 МГц ($\text{Ga}2'$) и 47.6 МГц ($\text{Ga}1'$), которые были интерпретированы как сигнал от двух позиций галлия рядом с гомогантелями Re-Re [16]. Такой вывод был сделан на основе расчетов градиента электрического поля (ГЭП) нестабильного соединения ReGa_3 , также косвенным подтверждением можно считать позднее наблюдавшиеся высокочастотные линии галлия в изоструктурном ReGa_2Ge [25].

В качестве дополнительного подтверждения преимущественного формирования гомогантелей в $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ можно рассматривать соотношение интенсивностей линий. Грубая аппроксимация дублета $\text{Ga}1 + \text{Ga}2'$ двумя гауссовыми линиями

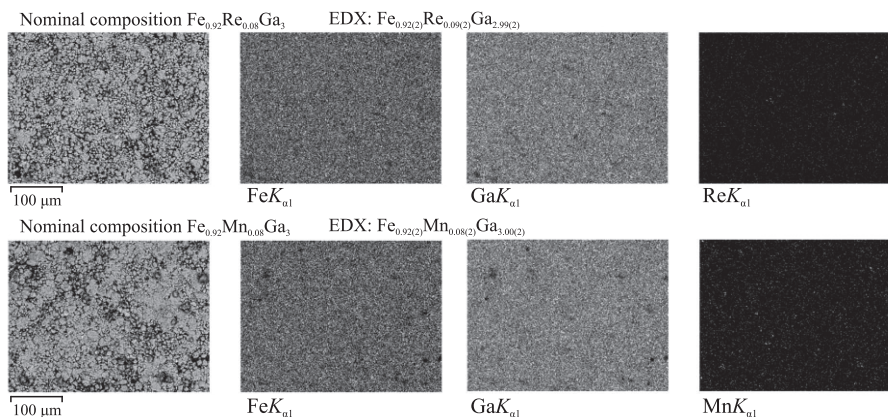


Рис. 3. Элементное картирование поверхности таблеток образцов с номинальным составом $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ ($M = \text{Mn}$ и Re)

(пунктирная красная линия на рис. 4) дает соотношение их интенсивностей 0.183(6), которое можно интерпретировать как отношение числа соответствующих атомов галлия. С учетом мультиплетности позиций галлия $N_{\text{Ga}2} : N_{\text{Ga}1} = 2 : 1$ число атомов, дающих сигнал на $\text{Ga}2'$, составляет 0.092(3) от $\text{Ga}2$, т.е. довольно близко к уровню замещения железа на рений. Это хорошо согласуется с предположением о связи линии $\text{Ga}2'$ с галлием в позиции $\text{Ga}2$, имеющим одну гантель $\text{Re}-\text{Re}$ в ближайшем окружении с равноудаленными от галлия атомами рения (см. рис. 1с). В случае формирования гетерогантелей таких субпозиций $\text{Ga}2'$ было бы в два раза больше. При другом соотношении линии $\text{Ga}2'$ ее интенсивность также значительно отличалась бы: позиция $\text{Ga}2$, окруженная хотя бы одной гантелей с замещением (неважно какой), имела бы интенсивность выше в ≈ 2 раза (и более в случае гетерогантелей), а атомов галлия, координированных сразу двумя замещенными гантелями, на порядок меньше.

В данной работе впервые был измерен спектр ЯКР марганец-замещенного образца состава $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$, что позволяет сравнить спектры обоих замещенных составов между собой, а также с исходным FeGa_3 (рис. 4). Несмотря на равную степень электрон-дефицитного замещения, по числу как атомов, так и электронов на формульную единицу, основные линии ЯКР $\text{Ga}1,2$ замещенных составов заметно отличаются. В частности, $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ демонстрирует гораздо меньшее, в два-три раза, уширение линий, чем $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$, а положения их максимумов ближе к исходному FeGa_3 , чем к рений-замещенному образцу. При этом если различие в положениях линий еще можно списать на вышеупомянутую небольшую разницу параметров решетки и, следовательно, межатомных

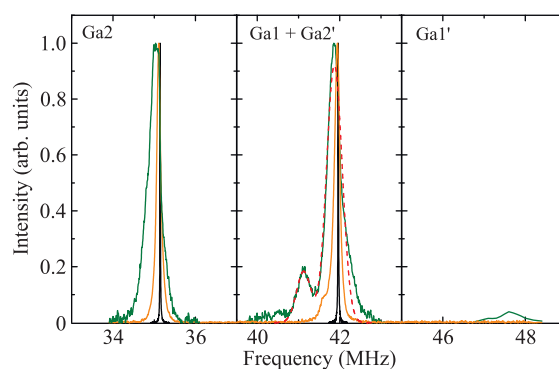


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры ЯКР ^{69}Ga FeGa_3 [24] (черный), $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ [16] (зеленый), $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ (настоящая работа, оранжевый), полученные при 77 К, а также аппроксимация линии $\text{Ga}1$ $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ суммой гауссов (пунктирная красная линия). Линии $\text{Ga}1$ и $\text{Ga}2$ (левая и центральная панели) нормированы на единицу, высокочастотная линия (правая панель) нормирована на интенсивность $\text{Ga}1$

расстояний и абсолютных значений решеточного вклада в ГЭП, то различие в ширине линии нельзя связать с кристаллографическими данными, полученными из рентгеновской дифракции. Поэтому можно говорить о более высокой степени однородности электронной структуры в марганец-замещенном соединении по сравнению с рений-замещенным, что приводит к меньшей дисперсии электронного вклада в ГЭП.

Еще более выраженное различие наблюдается для дополнительных особенностей спектра, отличающих замещенные соединения от чистого FeGa_3 . В то время как спектр $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ содержит относительно интенсивный пик на 41.1 МГц, линия $\text{Ga}1$ $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ демонстрирует лишь слабо

выраженный низкочастотный сателлит в районе 41.6 МГц. Таким образом, дополнительная линия в замещенном марганцем соединении и слабее, и ближе к линии Ga1, чем в случае замещения рением. Высоочастотная линия в окрестности 47.6 МГц и вовсе наблюдается только в Fe_{0.92}Re_{0.08}Ga₃, в то время как в Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃ отсутствует какой-либо сигнал во всем диапазоне частот от 43 до 48.4 МГц. Вместе с описанным выше различием в основных линиях, это указывает на существенно менее искаженное (относительно FeGa₃) локальное распределение электронной плотности в марганец-замещенном соединении по сравнению с рений-замещенным.

Это может быть связано напрямую с различным характером формирования пар М-М для рассматриваемых типов замещения. Статистическое распределение гомо- и гетерогантелей Fe-Fe, Fe-M и M-M невозможно определить методом рентгеновской дифракции, чувствительной к дальнему порядку, однако будет оказывать влияние на локальную электронную структуру и, соответственно, на сигнал ЯКР галлия в ближайших координационных сферах. В связи с этим можно предположить, что в отличие от рения, марганец преимущественно формирует гетерогантели Fe-Mn, которые содержат всего на один электрон меньше гомогантели Fe-Fe в исходной структуре FeGa₃, и потому гораздо слабее искажают ГЭП на ближайших позициях галлия. Такое различие в распределении замещающих атомов может быть связано как с разницей их атомных радиусов (1.61 Å и 1.88 Å соответственно для Mn и Re [26]), так и с разной диффузностью 3d-орбиталей марганца и 5d-орбиталей рения: марганец, будучи более похожим по этим параметрам на железо, легче смешивается с ним в гетерогантели.

Ядерная спин-решеточная релаксация. С целью исследования спиновой динамики исследуемых соединений мы провели измерения скорости ядерной спин-решеточной релаксации на основных линиях ЯКР галлия Ga1,2 в Fe_{0.92}Re_{0.08}Ga₃ и Ga1 в Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃ в широком диапазоне температур 3–300 К. Все релаксационные кривые хорошо описывались стандартным выражением для растянутой экспоненты $I(\tau) = I_0 + (I_{\max} - I_0) * (1 - \exp[-(\tau/T_1)^\beta])$, где I_0 – интенсивность остаточного эха, наблюдаемого из-за неполного насыщения, I_{\max} – максимальная интенсивность эха после полного восстановления продольной ядерной намагниченности, $\beta < 1$ – коэффициент растяжения. Умеренное растяжение релаксационной кривой часто встречается в системах с внутренним беспорядком, в данном случае вызван-

ным замещением, и согласуется с заметным уширением спектральных линий (рис. 4).

На рисунке 5 представлены полученные значения скоростей ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$ как функция температуры. Для всех трех температурных зависимостей характерен выраженный максимум в районе 70–100 К. Такой вид кривой $1/T_1(T)$ качественно напоминает зависимость для исходного FeGa₃, где широкий максимум скорости релаксации в районе 5–7 К связывался с внутрищелевыми электронными состояниями [17]. Вероятно, в исследуемых составах максимум скорости релаксации также связан с зонами внутри основной полупроводниковой щели. В отличие от таких незамещенных соединений, как FeGa₃ [17] и RuGa₃ [24], в данном случае мы можем точно говорить именно об акцепторных уровнях, так как оба типа замещения электрон-дефицитные, а их положение и емкость детерминируется уровнем замещения на рений или марганец. Существенный рост, примерно на порядок, характерных температур максимума релаксации по сравнению с FeGa₃ может быть связан с увеличением изоляции внутрищелевого уровня и с увеличением характерной температуры его насыщения. Он также согласуется с кратным повышением верхней границы режима прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка при допировании марганцем по данным измерения сопротивления [15]. Стоит отметить, что такой путь создания внутрищелевых состояний приводит к существенно большей (на ~ 2 порядка) абсолютной высоте пика скорости релаксации, так что в замещенном марганцем соединении в максимуме она даже достигает значений Fe_{0.5}Co_{0.5}Ga₃ (рис. 5), демонстрирующем самую высокую скорость релаксации в ряду Fe_{1-x}Co_xGa₃ за счет магнитных флуктуаций и электронов проводимости [17]. Релаксация на различных позициях Ga1 и Ga2 не носит качественных различий, хотя в случае Ga2 максимум более выраженный.

При аппроксимации кривых восстановления мы не фиксировали коэффициент растяжения β , так что нам удалось отследить температурные зависимости этого показателя для разных линий для образцов Fe_{0.92}Re_{0.08}Ga₃ и Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃ (рис. 6). Все три зависимости демонстрируют рост коэффициента растяжения выше 200 К, указывающий на повышение степени однородности системы с ростом температуры. Вероятно, этот процесс связан с ростом тепловых осцилляций атомов и усреднением локальных скоростей релаксации. Более нетривиальная картина наблюдается при низких температурах: в Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃ β остается в пределах 0.5–0.6 вплоть

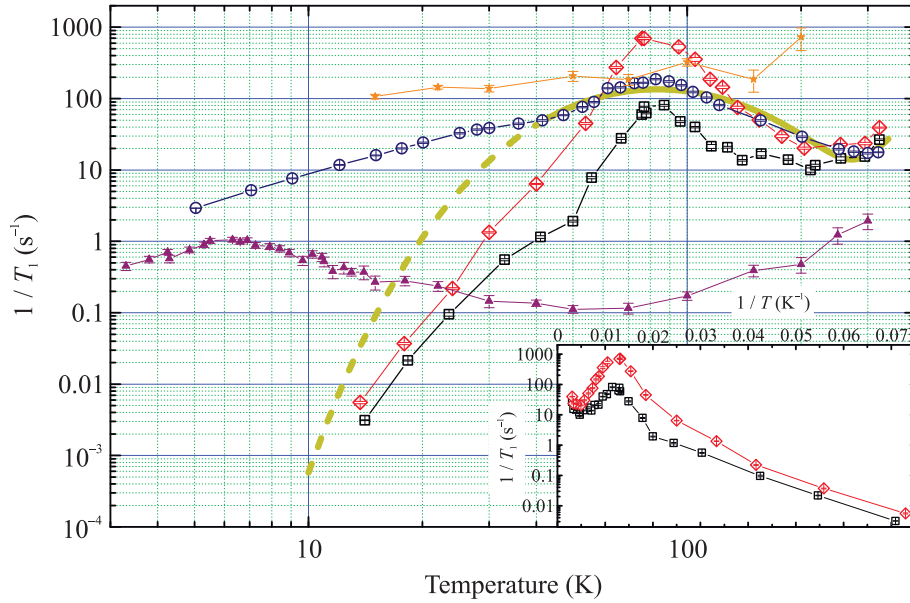


Рис. 5. (Цветной онлайн) Скорость ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$ на ядрах ^{69}Ga в зависимости от температуры в $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ на позициях Ga1 (черные незакрашенные квадраты) и Ga2 (красные незакрашенные ромбы) и в $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ на Ga1 (синие незакрашенные круги) вместе с симуляцией согласно выражению (1) (темно-желтая широкая кривая); также для сравнения приведены ранее опубликованные значения для FeGa_3 (пурпурные закрашенные треугольники) и $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_3$ (оранжевые закрашенные звезды) [17]. На вставке: зависимость скоростей релаксации в $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ от обратной температуры $1/T$

до 5 К, в то время как обе линии $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ демонстрируют уверенный рост коэффициента растяжения ниже 30 К. С одной стороны, сам по себе низкотемпературный рост коэффициента растяжения релаксационной кривой является более редким явлением, чем высокотемпературный, с другой – интересны причины различия поведения столь близких, на первый взгляд, составов.

Такой сложный характер температурных зависимостей скорости релаксации и коэффициента растяжения мотивировал нас провести исследование релаксационных процессов также и на втором изотопе галлия ^{71}Ga . Существенно различающиеся в разные стороны квадрупольные моменты и гироманнитные отношения двух изотопов галлия могут помочь оценить характер преимущественного вклада в релаксационные процессы в исследуемых соединениях. На рисунке 7 приведены температурные зависимости отношения скоростей релаксации на обоих изотопах $R = (1/^{69}T_1)/(1/^{71}T_1)$ для исследуемых линий. Налицо резкое различие между рений- и марганец-замещенными составами. В частности, в $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ отношение скоростей релаксации во всем диапазоне температур лежит в окрестности квадрата отношения гироманнитных отношений $R_M = (^{69}\gamma/^{71}\gamma)^2 = 0.620$, что указывает на преобладающее значение магнитных спин-флуктуационных

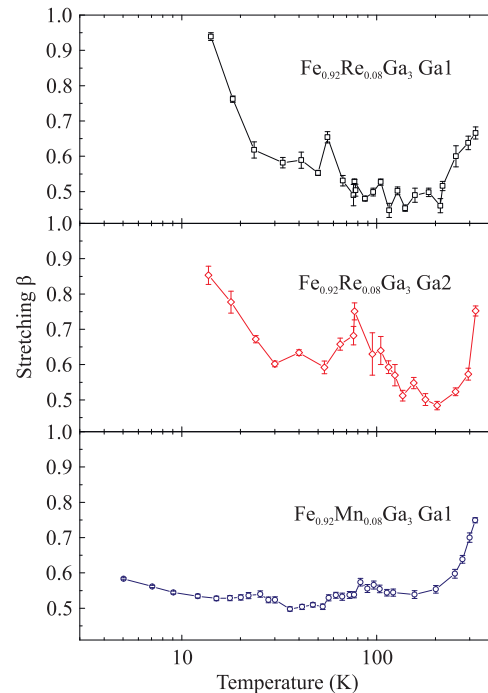


Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости коэффициента растяжения β для в $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$ на позициях Ga1 (верхняя панель) и Ga2 (средняя панель) и в $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Ga}_3$ на Ga1 (нижняя панель)

процессов релаксации. Обе линии $\text{Fe}_{0.92}\text{Re}_{0.08}\text{Ga}_3$, хотя и демонстрируют также преимущественно спин-

флуктуационный характер релаксации при приближении к комнатной температуре и ниже ~ 60 К, испытывают существенное отклонение R от R_M в области промежуточных температур, что указывает на рост вклада флуктуаций электронной плотности в механизмы релаксации в окрестности максимума скорости релаксации (рис. 5). При этом максимум R для Ga2 более интенсивный и даже практически достигает в районе 100 К значения $R_E = ({}^{69}Q/{}^{71}Q)^2 = 2.554$, соответствующего чисто квадрупольным механизмам релаксации.

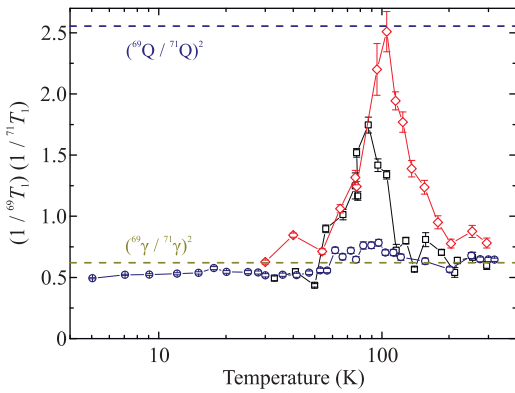


Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурные зависимости отношения скоростей релаксации на изотопах галлия для в $Fe_{0.92}Re_{0.08}Ga_3$ на позициях Ga1 (черные незакрашенные квадраты) и Ga2 (красные незакрашенные ромбы) и в $Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga_3$ на Ga1 (синие незакрашенные круги)

С целью проверки предположения о преобладающей роли внутрищелевых состояний в ядерной спин-решеточной релаксации мы сравнили зависимость $1/T_1(T)$ для Ga1 в $Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga_3$ с теоретической (широкая темно-желтая кривая на рис. 5), построенной в модели прямоугольных зон, ранее успешно примененной к $FeSb_2$ [27] и $FeGa_3$ [17]. В этой модели мы учитываем собственно активацию носителей заряда во внутрищелевую акцепторную зону $(1/T_1)_{in-gap}$ и обычный процесс активации через основную щель $(1/T_1)_{main-gap}$, ответственный за высокотемпературное поведение:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{in-gap} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{main-gap} =$$

$$= T\{\rho_i^2[f(\delta) - f(\delta + \omega)] + \rho_m^2[f(\Delta) - f(\Delta + W)]\}, \quad (1)$$

где $f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/T) + 1]^{-1}$ – функция распределения Ферми, W – ширина основной зоны, 2δ – основная щель, ω – ширина акцепторного уровня, 2δ – расстояние между ним и валентной зоной (рис. 8).

Плотность состояний основных зон ρ_m полагаем температурно-независимой, в то время как для акцепторного уровня предполагается насыщение по закону $\rho_i = \rho_0 \exp(-T/T_0)$ с характерной температурой насыщения T_0 . На рисунке 8 отмечены три основных температурных режима:

LT – низкие температуры, вероятность любых активационных процессов стремится к нулю;

IT – промежуточные температуры, происходит заброс носителей заряда на акцепторный уровень, обусловленный электрон-дефицитным замещением, при этом уровень насыщается по мере роста температуры;

HT – высокие температуры, акцепторный уровень насыщен, и переброс носителей происходит только через основную щель 2Δ .

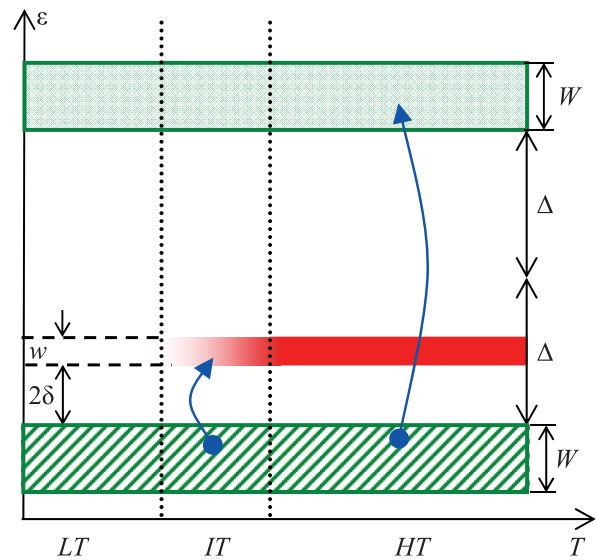


Рис. 8. (Цветной онлайн) Схема энергетических зон $Fe_{1-x}M_xGa_3$ ($M = Mn$ и Re), см. текст

Описанная модель дает резкое падение скорости релаксации с понижением температуры ниже ~ 40 К близко к активационному закону, что заметно расходитсся с наблюдаемой зависимостью $1/T_1(T)$ для $Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga_3$. Вероятно, при самых низких температурах начинают преобладать иные механизмы релаксации (режим LT на рис. 8), поэтому мы симулировали данные начиная только с ~ 40 К (широкая темно-желтая кривая на рис. 5). Поскольку основная щель и зоны определяют поведение системы только при достаточно высоких температурах, то симуляция в исследованном диапазоне температур слабо чувствительна к их параметрам, поэтому мы зафиксировали щель на уровне $2\Delta = 2000$ К, примерно соответствующем оценке из транспортных измерений

Таблица 1. Параметры внутрищелевых зон интерметаллидов со структурой FeGa₃, полученные из симуляции моделью прямоугонных зон

Параметр	FeGa ₃ [17]	Fe _{0.92} Mn _{0.08} Ga ₃
Расстояние между внутрищелевым уровнем и основной зоной 2δ	13 К	280 К
Характерная температура насыщения T_0	11.5 К	105 К

для близких уровней замещения на марганец [15]. Варьированием остальных параметров зонной структуры удалось описать экспериментальные данные с хорошей точностью (рис. 5). При этом наилучшее согласие достигается при значениях 2δ и T_0 заметно выше, примерно на порядок, таковых для исходного FeGa₃ (табл. 1). Такое различие объясняется существенно более высокой температурой соответствующего максимума $1/T_1(T)$ в Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃, поскольку расстояние между зонами 2δ определяет нарастание скорости релаксации с ростом температуры, а T_0 – напротив, спад с повышением температуры.

Низкотемпературное поведение скорости спинрешеточной релаксации в Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃, видимо, определяется слабым магнетизмом, привносимым марганцем. Измерения восприимчивости в [15] показали, что замещающие железо атомы марганца в системе Fe_{1-x}Mn_xGa₃ с низким x имеют магнитный момент, близкий к теоретическому для спинов $S = 1/2$, $1.73\mu_B$. Авторы этого исследования также наблюдали низкотемпературные магнитные корреляции, в том числе в близких к нашему составу. Такой магнетизм согласуется с предположением о преимущественном формировании гетерогантелей Fe–Mn, в которых неспаренный электрон марганца оказывается изолированным.

В противоположность марганцевому замещению, в Fe_{0.92}Re_{0.08}Ga₃ скорость спин-решеточной релаксации испытывает резкое падение ниже максимума. Качественно скорость падения $1/T_1(T)$ в этом диапазоне температур похожа на симуляцию релаксации за счет активационных процессов согласно (1) (рис. 5). Действительно, представив эту зависимость в полулгарифмических координатах $\log(1/T_1)$ vs $1/T$ (вставка рис. 5), мы видим для обеих позиций галлия практически линейные участки, соответствующие активационной зависимости. Наблюдаемая разница с Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃ может быть связана с вышеупомянутым преимущественным формированием гомогантелей Re–Re: если ионы рения также имеют спин $S = 1/2$, то, расположенные вместе, они формируют спиновый синглет $S = 0$, не оказывающий уже такого заметного влияния на галлий.

Закключение. В данной работе мы синтезировали и исследовали два электрон-дефицитных состава

на основе FeGa₃: с замещением железа на рений (Fe_{0.92}Re_{0.08}Ga₃) и на марганец (Fe_{0.92}Mn_{0.08}Ga₃). Оба соединения имеют равные степени замещения 8% и равное количество валентных электронов на формульную единицу – по 16.92. Несмотря на ожидаемое сходство, исследование локальной электронной структуры методом ЯКР выявило существенные различия как в статическом распределении электронной плотности, так и в ее динамических свойствах. Это связано, по-видимому, с различным характером распределения замещающих атомов: в то время как рений формирует преимущественно гомогантели Re–Re, марганец в основном встраивается в гетерогантели Fe–Mn. Тем не менее оба исследуемых соединения объединяет наличие довольно емкого акцепторного уровня внутри основной щели. В отличие от исходного FeGa₃, где внутрищелевые состояния были связаны с дефектами, в замещенных составах такой уровень строго обусловлен количеством и типом замещающих атомов. Таким образом, в представленном исследовании мы описали изменение электронной структуры в перспективной термоэлектрической системе на основе FeGa₃ под действием электрон-дефицитного замещения и показали, что это изменение также сильно зависит от типа замещающих атомов. Полученные результаты могут быть полезны для определения направления поиска и оптимизации термоэлектрических материалов на основе интерметаллидов, поскольку их эффективность тесно связана с электронной структурой. При этом некоторые неразрешенные вопросы относительно природы флуктуационных процессов (конкретные механизмы низкотемпературной релаксации, квадрупольный вклад в районе максимума и низкотемпературное снижение дисперсии релаксационных процессов в рений-замещенном соединении) в представленных электрон-дефицитных системах остаются открытыми и требуют дальнейшего изучения.

Финансирование работы. Эта работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант # 22-13-00006.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. S. Likhhanov and A. V. Shevelkov, Russian Chemical Bulletin **69**(12) 2231 (2020); doi: 10.1007/s11172-020-3047-5.
2. V. Yu. Verchenko and A. A. Tsirlin, Inorg. Chem. **61**(7), 3274 (2022); doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03843.
3. A. Lim and D. C. Fredrickson, Inorg. Chem. **62**(27), 10833 (2023); doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c01496.
4. Y. Amagai, A. Yamamoto, C. Lee, H. Takazawa, T. Noguchi, H. Obara, T. Lida, and Y. Takanashi, MRS Online Proc. Libr. 2004 7931 **793**(1), 359 (2004); doi: 10.1557/PROC-793-S8.38.
5. G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**(15), 7436 (1996); doi: 10.1073/pnas.93.15.7436.
6. V. J. Yannello and D. C. Fredrickson, Inorg. Chem. **54**(23), 11385 (2015); doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02016.
7. S. V. Popova and L. N. Fomicheva, Inorg. Mater. **18**, 205 (1982).
8. D. Kasinathan, M. Wagner, K. Koepf, R. Cardoso-Gil, Y. Grin, and H. Rosner, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **85**(3), 035207 (2011); doi: 10.1103/PhysRevB.85.035207.
9. K. Umeo, Y. Hadano, S. Narazu, T. Onimaru, M. A. Avila, and T. Takabatake, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **86**(14), 144421 (2012); doi: 10.1103/PhysRevB.86.144421.
10. Y. Takagiwa, Y. Matsuura, and K. Kimura, J. Electron. Mater. **43**(6), 2206 (2014); doi: 10.1007/s11664-014-3008-6.
11. M. S. Likhhanov, V. Yu. Verchenko, M. A. Bykov, A. A. Tsirlin, A. A. Gippius, D. Berthebaud, A. Maignan, and A. V. Shevelkov, J. Solid State Chem. **236**, 166 (2016); doi: 10.1016/j.jssc.2015.08.028.
12. M. S. Likhhanov, V. Yu. Verchenko, D. I. Nasonova, A. A. Gippius, S. V. Zhurenko, E. I. Demikhov, C. N. Kuo, C. S. Lue, B. L. Young, and A. V. Shevelkov, J. Alloys Compd. **745**, 341 (2018); doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.216.
13. E. M. Bittar, C. Capan, G. Seyfarth, P. G. Pagliuso, and Z. Fisk, J. Phys. Conf. Ser. **200**(1), 012014 (2010); doi: 10.1088/1742-6596/200/1/012014.
14. B. Ramachandran, K. Z. Syu, Y. K. Kuo, A. A. Gippius, A. V. Shevelkov, V. Yu. Verchenko, and C. S. Lue, J. Alloys Compd. **608**, 229 (2014); doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.117.
15. M. B. Gamza, J. M. Tomczak, C. Brown, A. Puri, G. Kotliar, and M. C. Aronson, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **89**(19), 195102 (2014); doi: 10.1103/PhysRevB.89.195102.
16. M. S. Likhhanov, V. O. Zhupanov, V. Yu. Verchenko, A. A. Gippius, S. V. Zhurenko, A. V. Tkachev, D. I. Fazlizhanova, D. Berthebaud, and A. V. Shevelkov, J. Alloys Compd. **804**, 331 (2019); doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.033.
17. A. A. Gippius, V. Yu. Verchenko, A. V. Tkachev, N. E. Gervits, C. S. Lue, A. A. Tsirlin, N. Büttgen, W. Krätschmer, M. Baenitz, M. Shatruk, and A. V. Shevelkov, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **89**(10), 104426 (2014); doi: 10.1103/PhysRevB.89.104426.
18. F. R. Wagner, R. Cardoso-Gil, B. Boucher, M. Wagner-Reetz, J. Sichelschmidt, P. Gille, M. Baenitz, and Y. Grin, Inorg. Chem. **57**(20), 12908 (2018); doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02094.
19. A. P. Bussandri and M. J. Zuriaga, J. Magn. Reson. **131**(2), 224 (1998); doi: 10.1006/jmre.1998.1363.
20. W. G. Clark, M. E. Hanson, F. Lefloch, and P. Ségransan, Rev. Sci. Instrum. **66**(3), 2453 (1995); doi: 10.1063/1.1145643.
21. Y. Y. Tong, J. Magn. Reson. – Ser. A **119**(1), 22 (1996); doi: 10.1006/jmra.1996.0047.
22. <https://www.pascal-man.com/periodic-table/gallium.shtml> (accessed Sep.09,2024).
23. V. Yu. Verchenko, M. S. Likhhanov, M. A. Kirsanova, A. A. Gippius, A. V. Tkachev, N. E. Gervits, A. V. Galeeva, N. Büttgen, W. Krätschmer, C. S. Lue, K. S. Okhotnikov, and A. V. Shevelkov, J. Solid State Chem. **194**, 361 (2012); doi: 10.1016/J.JSSC.2012.05.041.
24. A. A. Gippius, A. V. Tkachev, S. V. Zhurenko, A. V. Gunbin, E. I. Demikhov, C.-N. Kuo, C.-S. Lue, N.-Q. Nguyen, C.-W. Luo, V. N. Khrustalev, R. D. Svetogorov, M. S. Likhhanov, and A. V. Shevelkov, J. Alloys Compd. **938**, 168522 (2023); doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168522.
25. M. S. Likhhanov, V. Yu. Verchenko, A. A. Gippius, S. V. Zhurenko, A. V. Tkachev, Z. Wei, E. V. Dikarev, A. N. Kuznetsov, and A. V. Shevelkov, Inorg. Chem. **59**(17), 12748 (2020); doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01805.
26. E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, J. Chem. Phys. **47**(4), 1300 (1967); doi: 10.1063/1.1712084.
27. A. A. Gippius, K. S. Okhotnikov, M. Baenitz, and A. V. Shevelkov, Solid State Phenom. **152–153**, 287 (2009); doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.287.