

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Полевик Анастасия Юрьевна

**Дизайн и направленный синтез новых соединений со структурой
срастания на основе интерметаллических фрагментов типа
 AuCu_3 с *d*- и/или *f*-магнитными подрешётками**

Специальность 1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: *Кузнецов Алексей Николаевич*
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: *Аксенов Сергей Михайлович*
доктор химических наук
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр РАН», Центр
наноматериаловедения, лаборатория
арктической минералогии и материаловедения,
заведующий лабораторией

Пресняков Игорь Александрович
доктор физико-математических наук
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, кафедра радиохимии, ведущий
научный сотрудник

Буслаева Татьяна Максимовна
доктор химических наук, профессор
МИРЭА - Российский технологический
университет, Институт тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова, профессор

Защита диссертации состоится «29» сентября 2026 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е.С., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4012/>

Автореферат разослан « » 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук _____ Е.С. Климашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Интерметаллические соединения (ИМС) или интерметаллиды (ИМ) — обширный, но по настоящее время недостаточно изученный класс неорганических соединений, исследования которого находятся на стыке неорганической химии, химии твёрдого тела и материаловедения. Их уникальное структурное разнообразие, нетривиальные химические связи и электронное строение открывают широкие перспективы для применения в термоэлектрике, спинтронике, микро- и наноэлектронике и гетерогенном катализе.

В рамках данной работы разрабатывается подход к кристаллохимическому дизайну и направленному синтезу нового класса интерметаллических соединений, характеризующихся наличием двух магнитных подсистем (*d*- и *f*-типа), локализованных в различных структурных блоках (типов AuCu_3 и $\text{BaAl}_4/\text{AB}_2\text{X}_2$). Ключевая идея заключается в создании соединений с гетерометаллическими фрагментами, где во фрагменте типа AuCu_3 сочетается пара металлов одной природы (например, два *d*-металла), а в смежном блоке присутствует металл иной природы (например, *f*-элемент). Такой подход позволяет установить корреляцию между составом, геометрией фрагментов и физическими свойствами, а также создаёт предпосылки для их целенаправленной модификации.

На сегодняшний день известно лишь несколько структурных типов соединений со структурой срастания, включающих фрагменты AuCu_3 и тройные блоки (например, AB_2X_2 , производные от BaAl_4), причём среди них только один четверной — $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Такие фазы представляют собой практически идеальную матрицу для изучения магнитных взаимодействий, поскольку позволяют селективно «включать» и «выключать» магнитные подрешётки путём направленного замещения элементов в отдельных блоках. Сохранение общего структурного типа при варьировании состава даёт возможность управлять количеством магнитных элементов как в каждом фрагменте, так и в структуре в целом.

Очевидно, что систематическое расширение семейств соединений со структурой срастания имеет принципиальную важность не только для фундаментального понимания природы магнитных взаимодействий, но и для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Разработка методов кристаллохимического дизайна и направленного синтеза таких фаз представляет самостоятельную ценность, а возможность целенаправленного изменения магнитного поведения в зависимости от состава обуславливает высокую практическую значимость.

Таким образом, **целью данной работы** является разработка научных основ получения новых соединений заданного состава, основанных на устойчивых ИМ фрагментах, установление фундаментальных особенностей кристаллического и электронного строения таких соединений, определение магнитных свойств новых соединений, выявление взаимосвязи между составом,

структурой и проявляемыми магнитными свойствами, выработка рекомендаций по функционализации и практическому применению таких соединений.

Для достижения цели исследования поставлены следующие **задачи**:

1. Кристаллохимический дизайн, разработка синтетических подходов к получению новых соединений и направленный поиск новых ИМС со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и BaAl_4 в четверных системах $\text{R} - \text{Pt} - \text{M} - \text{P}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, 3d-металлы);
2. Разработка методик синтеза однофазных ИМС и соединений с интерметаллическими фрагментами структурного типа AuCu_3 , а также методик роста монокристаллов для определения кристаллической структуры;
3. Характеризация полученных образцов методами локального рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, определение кристаллических структур новых соединений методами рентгеновской дифракции на монокристаллических или поликристаллических образцах;
4. Определение электронного строения и анализ электронной структуры в сравнении с электронной структурой прототипов блоков по данным квантовохимических расчётов;
5. Выявление корреляции между геометрическими характеристиками гетерометаллических фрагментов и возможностью образования фаз со структурой срастания, установление закономерностей образования новых ИМС;
6. Определение магнитных характеристик новых соединений с внедрением заданного магнитного катиона в тот или иной блок срастания, и имеющих одну или две магнитные подсистемы;
7. Установление взаимосвязи «состав-структура-магнитные свойства» для новых соединений.

В работе в качестве **методов синтеза и исследования** были использованы:

- синтез поликристаллических образцов методами высокотемпературного ампульного синтеза и дугового сплавления;
- синтез монокристаллов методом роста кристаллов из раствора в расплаве с использованием металлических флюсов;
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы;
- сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ;
- измерение в широком диапазоне температур магнитных свойств;
- квантовохимические расчёты электронной структуры.

Научная новизна работы

В данной работе был впервые синтезирован и исследован ряд тройных и четверных соединений в системах R-Pt-M-P ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$; $\text{M} = 3d$ -металлы, $\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ag}, \text{Cd}$), была разработана и оптимизирована методика роста кристаллов соединений со структурой срастания и методика получения

однофазных образцов. Было получено и структурно охарактеризовано 37 новых тройных и четверных соединений, богатых платиной. Результатом успешной реализации концепции дизайна гетероструктур (структур срастания) явились 18 новых фосфид-платинидов, относящихся к структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ или производным от него. Впервые были выявлены корреляции между геометрическими характеристиками гетерометаллических фрагментов и возможностью образования фаз со структурой срастания. Были впервые определены магнитные характеристики новых соединений с внедрением заданного магнитного элемента в тот или иной блок срастания, и имеющих одну или две магнитные подсистемы. Таким образом, впервые установлены принципы образования соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и взаимосвязь состав-структура-магнитные свойства на примере отдельных представителей семейства соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 .

Поиск новых богатых платиной фаз также позволил получить 2 новых клатратоподобных соединения $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 , кристаллизующихся в собственных структурных типах; фосфид-платинид CaPt_4P_6 , структура которого является производной от структуры пирита; два плюмбид-платинида $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 , относящихся к структурным типам $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ и NdRh_2Sn_4 ; силицид-платинид $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и германид-платинид $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$, кристаллизующиеся в редком структурном типе $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$; соединение EuPt_5Ge_3 , относящееся к структурному типу YNi_5Si_3 . Впервые описано кристаллическое строение данных фаз, а также установлены электронное строение, транспортные свойства и особенности химических связей. Для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ обнаружены ферромагнитные переходы с $T_C \sim 80$ К и ~ 100 К, соответственно. Для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ показано наличие ферромагнитного перехода с $T_C \sim 85$ К. Получение новых соединений, кристаллизующихся в редких или уникальных структурных типах, стало подтверждением невероятной структурной гибкости фосфид-платинидов в исследуемых системах.

Практическая и теоретическая значимость работы

Полученные в работе результаты расширяют представления о химии интерметаллических соединений, содержащих два или три разных по природе металла в разных блоках срастания. Данные о кристаллическом и электронном строении описанных в работе новых неорганических соединений, а также химической связи в них, могут быть использованы для разработки основ предсказания существования, дизайна и направленного синтеза других фаз похожего строения. Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами таких соединений помогает определить фундаментальные основы получения соединений с интерметаллическими фрагментами, а также функциональных материалов на их основе. Результаты работы демонстрируют закономерности в строении и магнитных свойствах полученных фаз и могут быть использованы для создания новых магнитных материалов или материалов для спинтроники. 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 при поддержке Российского научного фонда (гранты № 23-23-00263 и 25-13-00101) и Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного исследовательского общества (грант 21-53-12015 НННО_а).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанные методики роста кристаллов из расплава металлических флюсов позволяют не только осуществлять поисковый синтез новых соединений в системах R-Pt-M-P ($R = \text{Eu, Ca, Sr}$; $X = \text{Al, Ga, In, 3d-металл}$), но и направленно получать фазы типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$.
2. Установленные по данным рентгеновской дифракции кристаллические структуры новых соединений представляют собой либо успешную реализацию концепции срастания устойчивых структурных фрагментов, либо сложные трёхмерные каркасы, в основном, из атомов Pt и *p*-элементов, в полостях которых могут располагаться атомы Ca, Sr, Ba или Eu.
3. Особенностью электронной структуры полученных соединений, установленной по данным квантовохимических расчётов, является наличие доминирующих вкладов состояний Pt вблизи уровня Ферми, которые могут смешиваться с меньшими по величине вкладами от состояний 3d-металлов, при наличии таковых в структуре.
4. Ключевым фактором, влияющим на возможность образования соединений со структурой срастания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$, является наличие прототипов обоих блоков срастания, второстепенный фактор - выявленная взаимосвязь между геометрическими характеристиками бинарных и тройных фрагментов и возможностью подстройки структурных блоков друг под друга.
5. Выявленная взаимосвязь между составом, структурой и магнитными свойствами позволяет установить, что характер магнитного упорядочения напрямую зависит от комбинации элементов R и M, а при наличии двух магнитных подрешёток (Eu и 3d-металл) наблюдаются эффекты, связанные с их взаимодействием.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием широкого спектра современных надёжных физико-химических методов анализа, включая рентгеновскую дифракцию, сканирующую электронную микроскопию, локальный рентгеноспектральный анализ, измерение магнитных свойств и квантовохимические расчёты, применением надёжных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе. Результаты, полученные в ходе научно-исследовательской работы, были представлены в докладах на всероссийских и международных конференциях.

Публикации и апробация работы

По теме диссертационной работы опубликовано 9 научных статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в

диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук. Результаты работы были представлены на 20 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

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 2020 – 2026 гг. Личный вклад Полевик А.Ю. состоял в постановке цели и задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, синтезе объектов исследования, проведении сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа и 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 исследований была выполнена с участием д.х.н. Кузнецова А.Н. (проведение квантовохимических расчётов и уточнение структур), к.х.н. Казакова С.М. (проведение серии порошковых дифракционных экспериментов и уточнение структур), д.х.н. Лысенко К.А. (проведение монокристалльных дифракционных экспериментов и уточнение структур), к.х.н. Ефимова Н.Н. (измерение магнитных свойств) в ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», к.ф.-м.н. Богача А.В. и к.ф.-м.н. Азаревича А.Н. (измерение магнитных свойств) в ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН». Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации всех полученных данных.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 256 страницах машинописного текста, содержит 124 рисунка (включая 2 рисунка в Приложении) и 78 таблиц (включая 46 таблиц в Приложении). Список литературы включает 227 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены использованные методы исследования, показаны научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

Обзор литературы разделён на шесть основных разделов. Первый раздел посвящён бинарным интерметаллидам, относящимся к структурному типу AuCu_3 или родственным, второй – известным тройным соединениям, содержащим фрагменты типа AuCu_3 , третий – тройным пниктидами и тетрелидами состава AB_2X_2 со структурой, производной от BaAl_4 , четвертый –

структурам срастания, содержащим блоки, производные от структур AuCu_3 и BaAl_4 , пятый – фосфид-платиниды в системах R-Pt-P ($\text{R} = \text{Ln}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В завершение обзора сформулирована постановка задачи, в которой обоснован выбор объектов исследования и задачи для реализации цели работы.

В экспериментальной части дан перечень исходных веществ, описаны методы синтеза и роста кристаллов, методы и условия анализа продуктов.

В работе применяли два основных подхода к синтезу: 1) синтез с использованием метода роста кристаллов из раствора в расплаве металлических флюсов; 2) прямой высокотемпературный ампульный синтез.

Для роста кристаллов навески простых веществ с заданным мольным соотношением компонентов (в большинстве образцов 2:7:1:3) и флюс (10-кратный мольный избыток относительно Eu или ЩЗМ или 20-кратный мольный избыток относительно $3d$ -металла) помещали в корундовый тигель, который помещали в прокаленные кварцевые ампулы, закладывая их сверху слоем кварцевой ваты. Ампулы вакуумировали, промывали чистым аргоном и запаивали под давлением аргона, равным 200 мм рт. ст. Оптимальный режим отжига: выдержка в течение 24 часов при 1050°C , охлаждение до 900°C ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{ч}$), охлаждение до 600°C ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{ч}$), далее охлаждение в режиме выключенной печи. Флюс отделяли центрифугированием через кварцевую вату (лабораторная центрифуга Hettich EBA-200) при 550°C .

Кристаллическая структура соединений была установлена по данным рентгеноструктурного анализа (PCA, монокристалльные дифрактометры Bruker Smart Apex II, Bruker D8 QUEST, порошковые дифрактометры STOE STADI-P, Huber G670, Bruker D8 ADVANCE, Panalytical Aeris). Для расшифровки структур по данным монокристалльной дифракции использовали пакеты SHELX-2018 и SHELX-2019, для уточнения по данным порошковой дифракции использовали метод Ритвельда (пакет TOPAS). Состав кристаллов подтверждался с помощью локального рентгеноспектрального анализа (LPCA) на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490 LV с системой энергодисперсионного анализа INCA Energy + (Oxford Instruments). Магнитные измерения проводились на магнетометрах Quantum Design PPMS-9 или Quantum Design MPMS-XL5. Электронная структура соединений была рассчитана в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием пакета VASP.

Обсуждение результатов

Новые четверные фосфид-платиниды в системах R-Pt-M-P

В системах R-Pt-M-P ранее не было достоверно описано четверных соединений, помимо $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.3}\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{3.3}$. Однако на основании индирования рентгенограмм неоднородных образцов допускалось наличие еще нескольких изоструктурных фаз. Таким образом, в данной части работы стояла задача получить монокристаллы и, по возможности, однофазные поликристаллические образцы соединений со структурой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$

в родственных системах R-Pt-M-P (R = Eu, Ca, Sr и Ba; M = 3d-металл, Ag, Cd, Al, Ga, In).

Направленный поиск новых соединений проводили с использованием роста кристаллов из расплава металлических флюсов (Pb и Bi). В результате было получено и структурно охарактеризовано 17 новых представителей структурного типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$) в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Eu; M = Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn). Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур представлены в Таблицах 1-4.

Таблица 1. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Eu-Pt-M-P (M = Ga, In, Ti, Cr)

Формула	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_{3.06(3)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98(3)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_{3.00(4)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80(4)}$
a , Å	4.0379(9)	4.0654(13)	4.0413(14)	4.0268(3)
c , Å	26.828(7)	27.098(11)	26.931(14)	26.813(3)
V , Å ³	437.4(2)	447.9(3)	439.8(4)	434.78(8)
μ , мм ⁻¹	129.042	125.599	126.180	127.940
Всего отражений	1784	1540	1035	1941
Незав. отражений	201	161	219	206
Число параметров	20	20	22	22
R_1 / R_{all}	0.0286/0.0286	0.0349/0.0353	0.0391/0.0391	0.0328/0.0343
wR_1 / wR_{all}	0.0736/0.0736	0.0942/0.0946	0.0921/0.0921	0.0785/0.0792
GoF	1.367	1.206	1.281	1.030
CCDC	-	-	-	2477622

Таблица 2. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Eu-Pt-M-P (M = Mn, Fe, Ni, Zn)

Формула	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96(2)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02(4)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.07(2)}\text{Ni}_{0.93(2)}\text{P}_{2.98(6)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34(5)}$
a , Å	4.0453(7)	4.0359(6)	4.0366(13)	4.0477(2)
c , Å	26.745(4)	26.641(5)	26.807(15)	26.5566(16)
V , Å ³	437.67(17)	433.94(16)	434.8(4)	435.10(5)
μ , мм ⁻¹	127.359	128.648	129.264	129.455
Всего отражений	1497	2489	1409	1529
Незав. отражений	230	220	149	163
Число параметров	20	22	23	22
R_1 / R_{all}	0.0262/0.0280	0.0276/0.0276	0.0327/0.0327	0.0298/0.0298
wR_1 / wR_{all}	0.0527/0.0535	0.0741/0.0741	0.0816/0.0816	0.0764/0.0764
GoF	0.948	1.032	0.964	1.174
CCDC	2369212	2477651	-	-

Таблица 3. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Ca-Pt-M-P (M = Al, Ga, In, Ti, Cr)

Формула	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.00(4)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_{3.04(7)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.82(4)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_{3.24(4)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12(2)}\text{Cr}_{0.88(2)}\text{P}_{2.92(5)}$
a , Å	3.9893(6)	3.9915(8)	4.0222(5)	3.99610(10)	3.9940(3)
c , Å	26.832(5)	26.841(6)	27.003(4)	26.9074(17)	26.799(3)
V , Å ³	427.02(15)	427.64(19)	436.86(13)	429.68(3)	427.51(8)
μ , мм ⁻¹	115.984	119.736	115.845	116.049	118.792
Всего отраж.	1067	1553	978	2741	1578
Незав. отраж.	220	164	197	205	163
Число парам.	23	22	20	22	23
R_1 / R_{all}	0.0248/0.0285	0.0375/0.0389	0.0321/0.0354	0.0230/0.0233	0.0268/0.0271
wR_1 / wR_{all}	0.0526/0.0541	0.0886/0.0905	0.0784/0.0797	0.0547/0.0548	0.0622/0.0624
GoF	1.069	1.113	0.912	1.171	1.184
CCDC	2207961	-	-	2207963	-

Таблица 4. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Ca-Pt-M-P (M = Mn, Fe, Ni, Zn)

Формула	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.94(3)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.00(6)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.34(3)}\text{Ni}_{0.66(3)}\text{P}_{3.00(6)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{2.78(2)}$
$a, \text{\AA}$	4.0027(5)	3.9862(6)	4.0002(18)	4.0020(2)
$c, \text{\AA}$	26.735(5)	26.634(5)	27.014(16)	26.5549(17)
$V, \text{\AA}^3$	428.34(14)	423.20(15)	432.3(5)	425.30(5)
$\mu, \text{мм}^{-1}$	116.933	118.572	116.583	119.079
Всего отражений	1415	2101	1163	1958
Незав. отражений	196	219	159	217
Число парам.	22	22	21	20
R_1 / R_{all}	0.0280/0.0299	0.0326/0.0334	0.0547/0.0568	0.0259/0.0262
wR_1 / wR_{all}	0.0673/0.0684	0.0851/0.0856	0.1383/0.1406	0.0584/0.0586
GoF	1.080	1.373	0.995	1.075
CCDC	2369211	-	-	2207962

Все полученные соединения представляют собой структуры срастания бинарного блока $\{\text{Pt}_3\text{M}\}$ типа AuCu_3 и тройного блока $\{\text{RPt}_2\text{P}_{2-x}\}$ типа CaBe_2Ge_2 (рис. 1). В структурах трёх из них ($\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.34}\text{Ni}_{0.66}\text{P}_{3.00}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.07}\text{Ni}_{0.93}\text{P}_{2.98}$) была обнаружена совместная заселённость атомами Pt и элемента M позиции в центре кубооктаэдра.

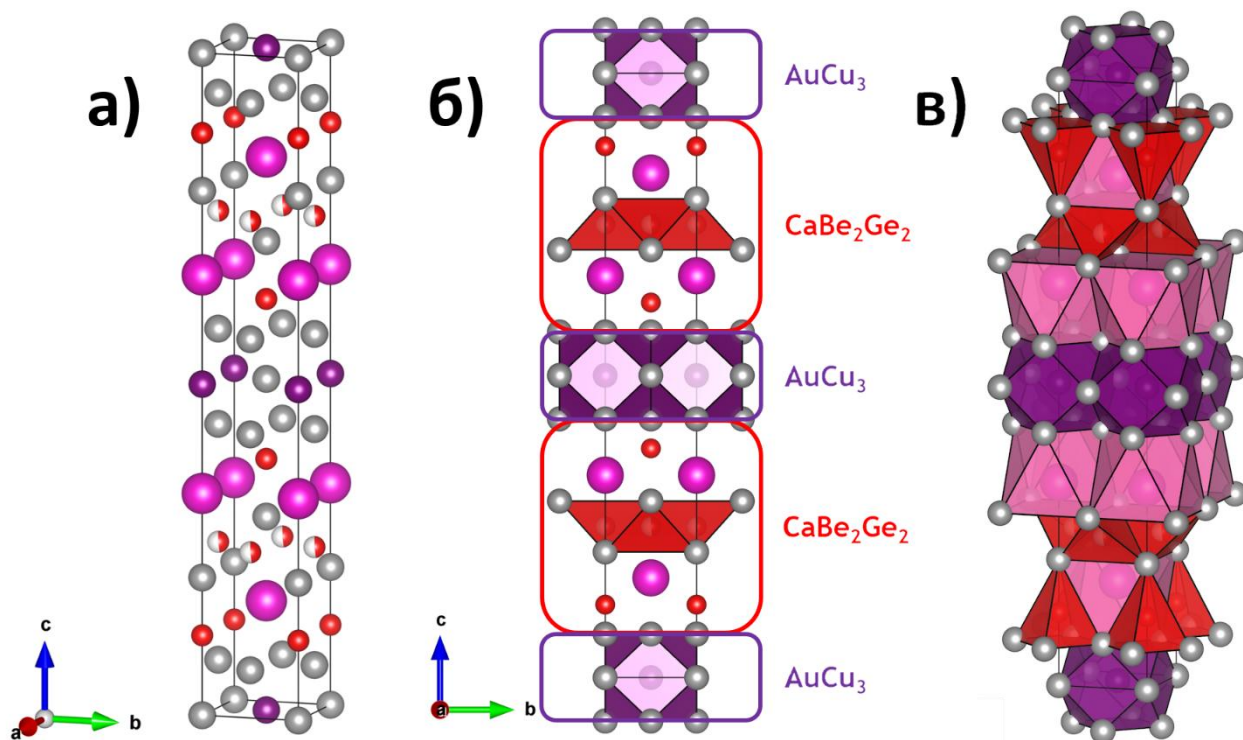


Рисунок 1. а) Элементарная ячейка $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$; б) блоки срастания в структуре; в) кристаллическая структура в полиэдрическом представлении. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Al - фиолетовым, P - красным

В системе Eu-Pt-Cu-P на основании данных РСА, подтвержденных ЛРСА, был получен новый фосфид-платинид состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$, $a = 3.99610(10)\text{\AA}$, $c = 26.9074(17)\text{\AA}$, $V = 429.68(3)\text{\AA}^3$, $R_1/R_{\text{all}} = 0.0322/0.0387$, $wR_1/wR_{\text{all}} = 0.0619/0.0641$, $\text{GoF} = 1.171$, CCDC 2477623), относящийся к уникальному структурному типу, производному от $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Структуру этого соединения можно представить

как структуру сростания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в которой вся экваториальная плоскость кубооктаэдра заменена атомами меди.

В полученных соединениях при формировании происходит взаимная подстройка структурных блоков. Степень искажения кубооктаэдров в соединениях с Eu – от 4 до 8 %, с Ca – 2-5 %. Наиболее искажённые кубооктаэдры обнаружены в $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, наличие плоского слоя меди обуславливает более короткие расстояний Pt-Cu, что приводит к уменьшению высоты кубооктаэдра, и, как следствие, к сильному сжатию бинарного блока (~ 10%). Тройной блок также искажается: в большинстве случаев он несколько растягивается вдоль оси *c*, при этом сужаясь вдоль *a* и *b*.

По данным квантовохимических расчётов картины общей плотности состояний (DOS) очень близки для всех соединений, основной вклад обусловлен почти заполненными 5*d*-состояниями Pt. DOS для всех соединений принимает ненулевое значение на уровне Ферми, что указывает на металлический тип проводимости (рис. 2). Если в качестве элемента М, центрирующего кубооктаэдры, выступают такие 3*d*-металлы, как Ti, Fe, Mn, Cr, то основной вклад на уровне Ферми вносят не только *d*-состояния Pt, но и 3*d*-состояния *d*-металлов. Спин-поляризованные расчёты, проведенные для соединений, содержащих две магнитные подсистемы, указывают на то, что состояния Eu и Cr/Fe/Mn ферромагнитно упорядочены с антиферромагнитным обменом между подсистемами *f*- и *d*-металлов, в то время как Pt не проявляет локализованных магнитных моментов.

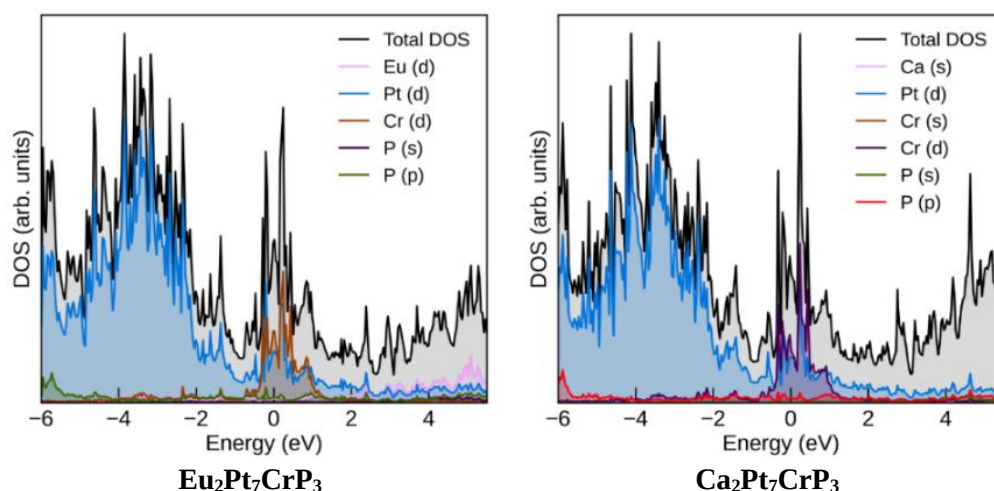


Рисунок 2. Общая и частичная плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$ (R = Ca, Eu)

Рассчитанные по схеме Бейдера атомные заряды демонстрируют наличие значительного переноса заряда от Eu/Ca, которые, исходя из эффективных зарядов, довольно близки к формальной степени окисления +2, в основном к атомам Pt и, в меньшей степени, к атомам P. Атомы элементов М также имеют положительные заряды, и их степень окисления находится в диапазоне от 0 до +2 в зависимости от конкретного соединения. На основе распределения заряда и графиков плотности состояний можно предположить наличие в основном ковалентных каркасов, построенных на взаимодействиях Pt-P, Pt-Pt и Pt-M, где катионы Eu/Ca заполняют пустоты.

Магнитные измерения $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) выявляют наличие ферромагнитного (ФМ) упорядочения. Для соединений, содержащих две магнитные подрешётки, обе подрешётки упорядочиваются ферромагнитно, тогда как взаимодействие между ними носит антиферромагнитный (АФМ) характер. На рисунке 3 представлены зависимости намагниченности от поля для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$. В структурах наблюдается проявление ярко выраженной магнитной анизотропии с осью лёгкого намагничивания в плоскости ab .

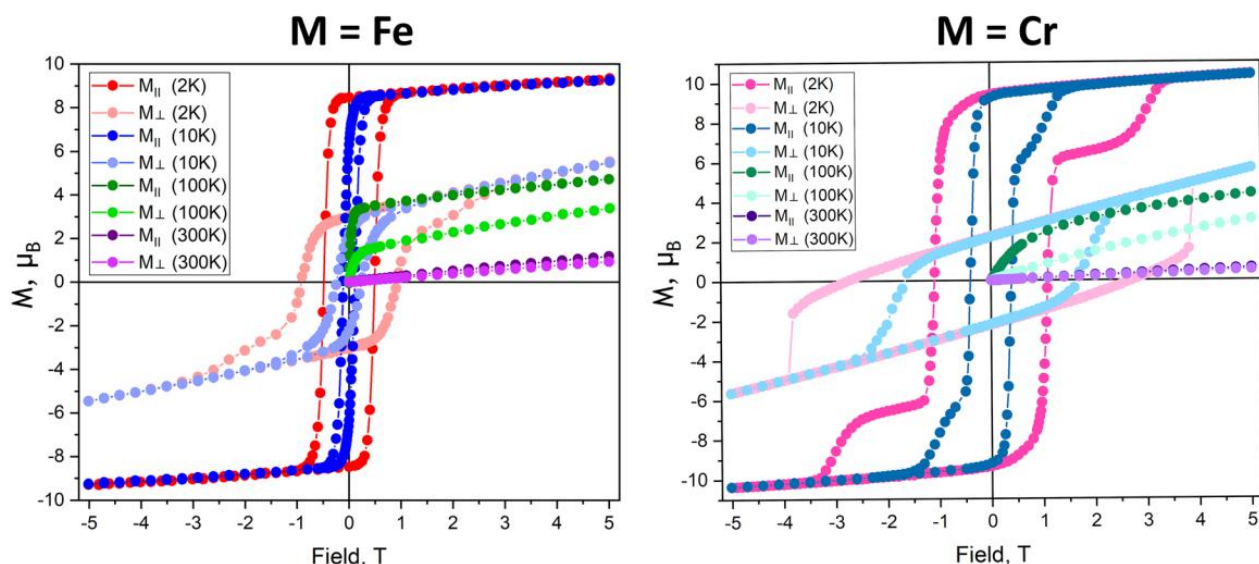


Рисунок 3. Петли гистерезиса для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ (справа) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$ (слева) при 2, 10, 100 и 300 К

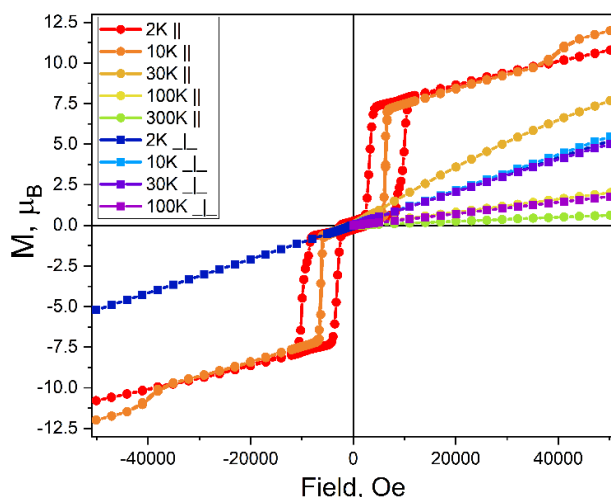


Рисунок 4. Зависимости намагниченности от поля при 2, 10, 30 100 и 300 К для $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$

Предельный случай магнитной анизотропии наблюдается в случае соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, магнитный момент не выходит из плоскости ab (рис. 4). Ход кривой температурной зависимости указывает наличие магнитного перехода при температуре около 25 К, причём, вероятнее всего, в АФМ состояние. Похожая картина наблюдается и для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$. На температурной зависимости намагниченности есть два перехода примерно при 15 и 30 К, ниже температуры 30 К происходит переход из парамагнитного в АФМ состояние.

Более детальные исследования зависимости структур в системе Eu-Pt-Cu-P от соотношения $\text{Pt}:\text{Cu}$ позволили получить новое семейство четверных фосфид-платинидов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии (пр. гр. $P\bar{6}2m$, $Z = 3$). Параметры структурных экспериментов и

расшифровки структур представлены в Таблице 5. Кристаллическая структура одного из представителей $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.9}\text{Cu}_{8.1}\text{P}_9$ показана на рисунке 5.

Таблица 5. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu)

Формула	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93(2)}\text{Cu}_{8.07(2)}\text{P}_9$	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{16.95(2)}\text{Cu}_{4.05(2)}\text{P}_9$	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{14.83(2)}\text{Cu}_{6.17(2)}\text{P}_9$	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{13.19(2)}\text{Cu}_{7.81(2)}\text{P}_9$
a , Å	22.3881(7)	22.333(3)	22.276(3)	22.2677(7)
c , Å	4.0439(2)	4.0114(8)	4.0153(8)	4.0212(1)
V , Å ³	1755.36(14)	1732.7(6)	1725.6(6)	1726.78(12)
μ , мм ⁻¹	107.429	112.478	96.127	93.666
Всего отражений	24912	13229	22027	14134
Незав. отражений	1522	1497	1491	1477
Число парам.	123	123	123	123
R_1 / R_{all}	0.0341/0.0347	0.0349/0.0370	0.0273/0.0274	0.0327/0.0338
wR_1 / wR_{all}	0.0906/0.0909	0.0829/0.0846	0.0665/0.0665	0.0809/0.0818
GoF	1.068	1.026	1.073	0.919

Структура $\text{R}_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$ представляет собой каркас из атомов Pt, Cu и P, в полостях которого располагаются атомы Eu и Ca, соответственно. Полученные фосфид-платиниды имеют одинаковый структурный мотив, но различные соотношения Pt:Cu, что приводит к различиям во фрагментах, образованных этими атомами.

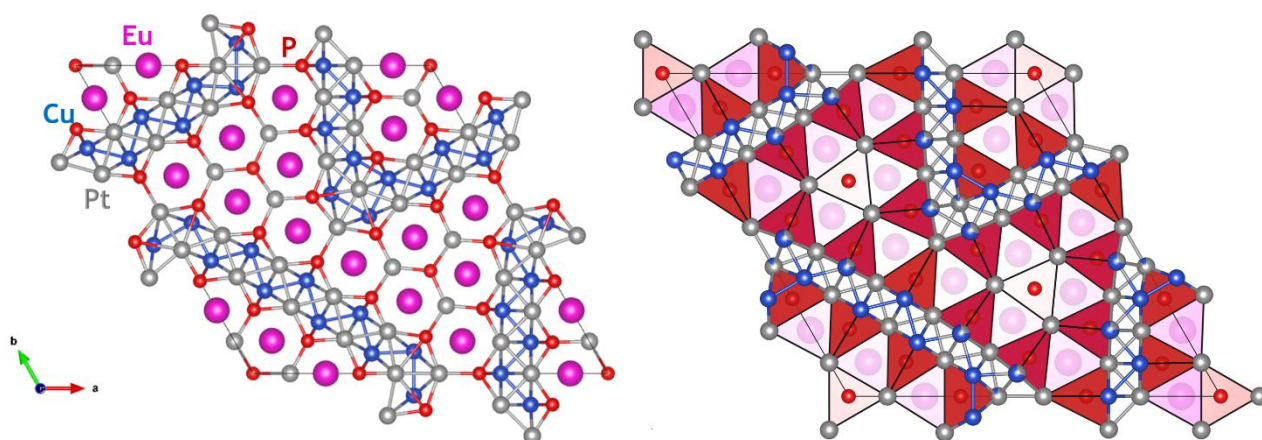


Рисунок 5. Элементарная ячейка (слева) и кристаллическая структура в полиэдрическом представлении (справа) для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.9}\text{Cu}_{8.1}\text{P}_9$. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Cu - синим, P - красным

Магнитные измерения для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$ показывают переход в ФМ состояние ниже ~12 К. Расчёты электронной структуры показывают, что картины распределения плотности состояний для Ca- и Eu-содержащих соединений очень похожи. Основной вклад вблизи уровня Ферми вносят практически заполненные d -состояния Pt и Cu. Анализ функции электронной локализации демонстрирует парные взаимодействия Pt-Pt, Pt-P и Cu-P, что позволяет считать каркас ковалентным.

Поиск новых фосфид-платинидов типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ проводился также и в системах R-Pt-M-P, где R = Sr или Ba, где нет прототипа тройного блока. Основной поиск производился с использованием Pb или Bi в качестве флюса. Практически во всех исследуемых системах удалось получить кристаллы четверных соединений состава отличного от искомого. По данным РСА все полученные соединения кристаллизуются в собственном структурном типе (пр. гр. $P4_2/mnm$, $Z = 4$) и образуют новое семейство соединений с кубооктаэдрическими фрагментами типа AuCu_3 . Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Sr-Pt-M-P, где M = Ga, In, Fe, приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Sr-Pt-M-P, где M = Ga, In, Fe

Формула	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.51(2)}\text{Fe}_3\text{P}_9$	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.78(1)}\text{Ga}_3\text{P}_9$	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.57(1)}\text{In}_3\text{P}_9$
a , Å	18.997(3)	18.9228(14)	19.2257(2)
c , Å	7.8895(16)	7.9159(10)	7.9868(1)
V , Å ³	2847.3(10)	2834.5(6)	2954.14(7)
Излучение	Mo-K α	Mo-K α	Cu-K α
μ , мм ⁻¹	131.629	132.313	246.725
Всего отражений	18310	15872	16650
Незав. отражений	1390	1896	1629
Число парам.	133	126	133
R_1 / R_{all}	0.0645/0.0699	0.0376/0.0497	0.0252/0.0277
wR_1 / wR_{all}	0.1716/0.1761	0.0813/0.0879	0.0678/0.0692
GoF	1.096	1.048	1.041

В структуре $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ присутствуют утроенные фрагменты типа AuCu_3 , образующие колонны вдоль оси c . Между колоннами формируется каркас из атомов Pt и P, в полостях которого расположены атомы Sr (рис. 6).

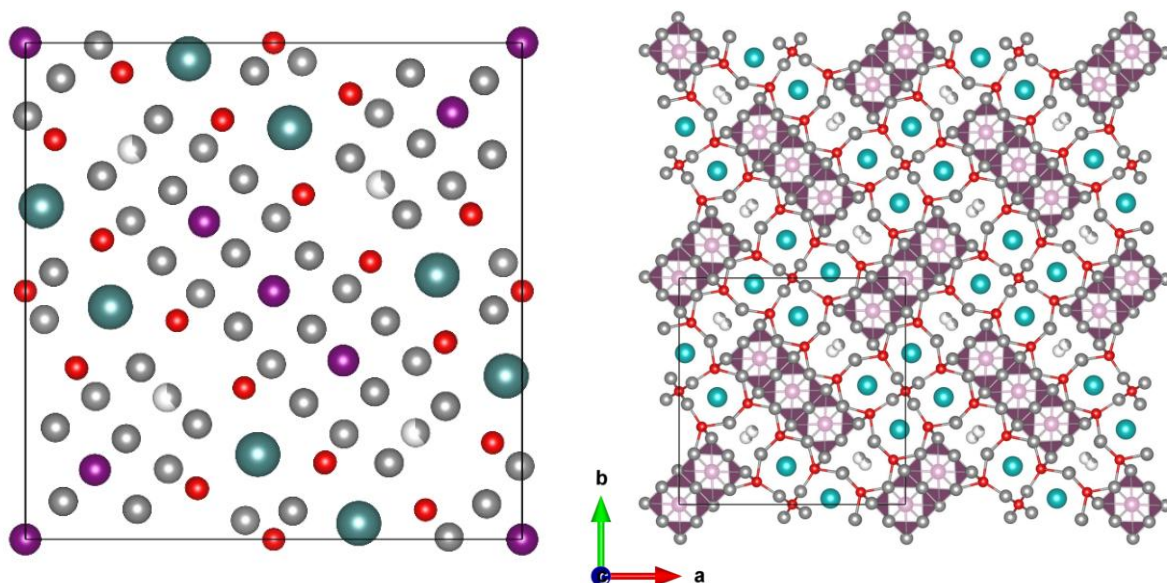


Рисунок 6. Элементарная ячейка соединений $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ (слева) и несколько ячеек с обозначенными кубооктаэдрами $\{\text{MPt}_{12}\}$ (справа). Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, M - фиолетовым, P – красным

Квантовохимические расчёты предсказывают для данных фаз металлическую проводимость. Основной вклад в DOS вблизи уровня Ферми вносят почти заполненные 5d-состояния Pt. Для M=Fe на уровне Ферми заметный вклад от полузаполненных 3d-состояний Fe, указывающий на возможность магнитного упорядочения.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.5}\text{Fe}_3\text{P}_9$ демонстрирует переход в ФМ состояние с $T_C \sim 50$ К. На полевой зависимости наблюдается наличие сильной магнитной анизотропии (рис. 7). Параллельно полю соединение ведет себя как магнитотвердый ферромагнетик ($H_C \sim 3.5$ Тл при 2 К), перпендикулярно – как парамагнетик.

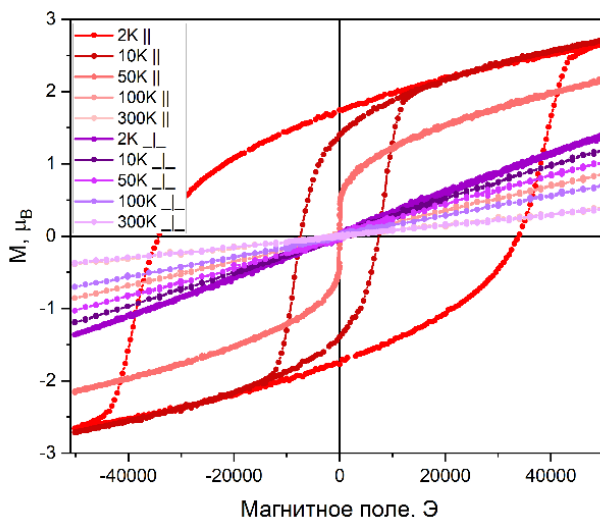


Рисунок 7. Петли гистерезиса при 2, 10, 50, 100 и 300 К для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.5}\text{Fe}_3\text{P}_9$

В системах R-Pt-Ni-P (R = Ca, Sr, Eu) помимо соединений со структурой сростания было обнаружено три изоструктурных соединения состава $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$, кристаллизующихся в новом структурном типе (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$), искаженном и заполненным варианте структуры $\text{Ce}_3\text{Pt}_{23}\text{Ge}_{11}$. Параметры структурных экспериментов $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$ приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых фаз в системах R-Pt-Ni-P, где R = Ca, Sr, Eu

Формула	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{27.1}\text{Ni}_{19.8}\text{P}_{22}$	$\text{Sr}_6\text{Pt}_{27.7}\text{Ni}_{19.2}\text{P}_{22}$	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$
$a, \text{\AA}$	11.4716(4)	11.5784(5)	11.5882(5)
$c, \text{\AA}$	16.2458(7)	16.2339(10)	16.3586(9)
$V, \text{\AA}^3$	2137.91(17)	2176.3(2)	2196.7(2)
μ, mm^{-1}	98.560	104.752	107.977
R_1 / R_{all}	0.0386/0.0406	0.0305/0.0391	0.0273/0.0282
wR_1 / wR_{all}	0.0861/0.0871	0.0634/0.0659	0.0606/0.0610
GoF	1.179	1.100	1.114

Их структура - сложная каркасную систему вложенных полиэдров, образующих упаковку заполненных суперкубооктаэдров (рис. 8). По данным расчётов в каркасе преобладают связи Pt-P и Ni-P, а все соединения обладают металлической проводимостью. Магнитные измерения для соединения $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$ характеризуют его как магнитомягкий ферромагнетик с $T_C \sim 4$ К.

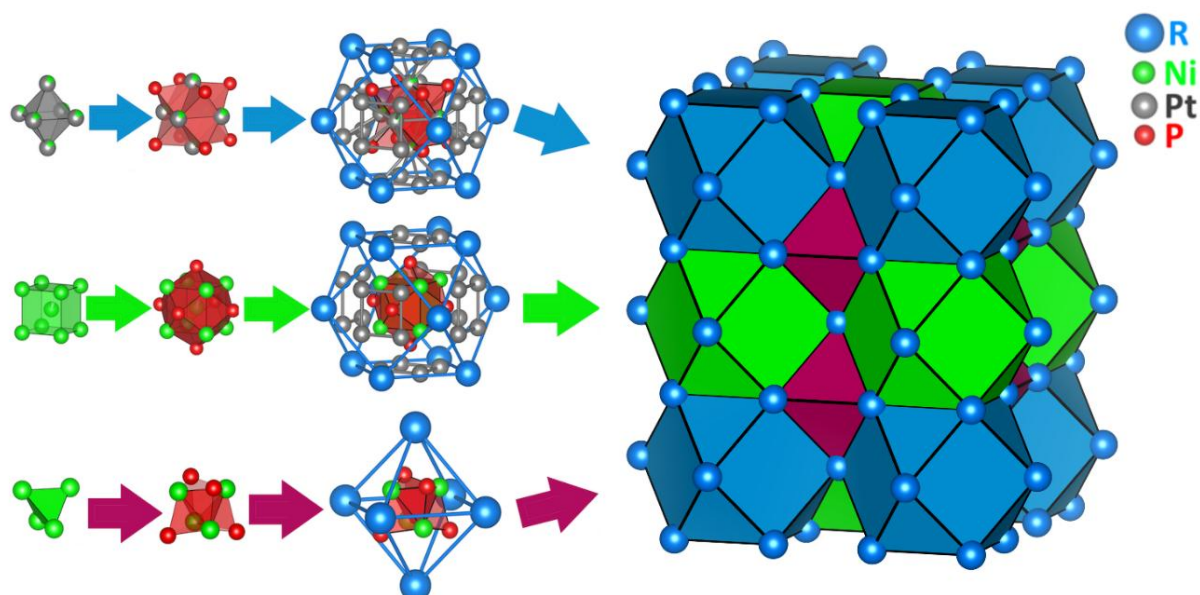


Рисунок 8. Структура $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ в полиэдрическом представлении

Новые тройные фосфид-платиниды и тетрелид-платиниды

В ходе работы в нескольких системах Ca-Pt-M-P были обнаружены кристаллы нового соединения $CaPt_4P_6$ (моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$, $a = 8.1361(3)\text{\AA}$, $b = 7.9489(3)\text{\AA}$, $c = 11.3803(5)\text{\AA}$, $\beta = 90.860(2)^\circ$, $R_1 = 0.0240$, $wR_2 = 0.0618$), относящегося к типу $BaPt_4As_6$. Его структура является производной от структуры пирита, в которой атомы Ca занимают положение пар P_2 (рис. 9). Согласно DFT расчётам, $CaPt_4P_6$ - узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны ~ 0.43 эВ. Структура основана на трёхмерном каркасе из взаимодействий Pt-P и P-P, а ионы Ca^{2+} занимают пустоты в нем.

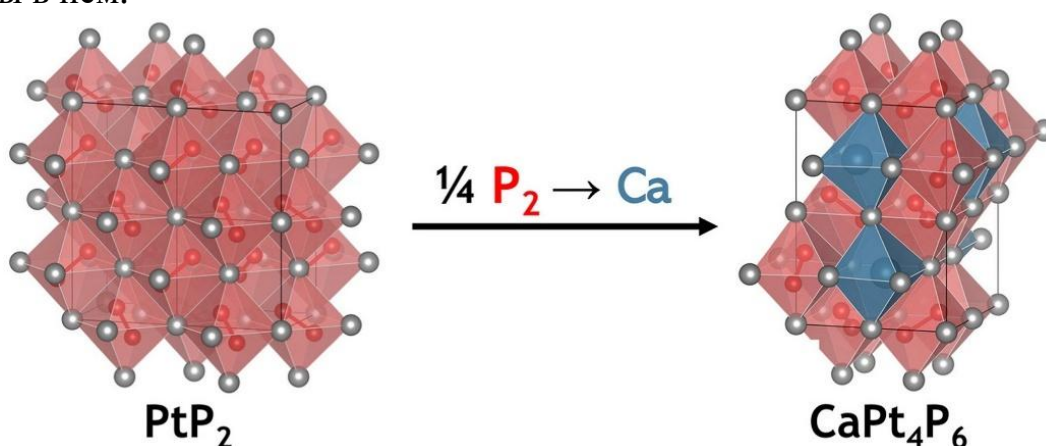


Рисунок 9. Образование структуры $CaPt_4P_6$ из структуры PtP_2 (тип пирита). Атомы Ca показаны голубым цветом, Pt - серым, P – красным

В ходе поиска соединений со структурами срастания в системах Sr-Pt-Fe-P и Ba-Pt-Al-P были обнаружены кристаллы двух новых тройных фосфид-платинидов: $Sr_5Pt_{12}P_9$ (пр. гр. $P2_1/m$, $a = 6.1472(3)\text{\AA}$, $b = 25.1713(13)\text{\AA}$, $c = 6.4635(3)\text{\AA}$, $\beta = 99.604(2)^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0786$) и $BaPt_3P_2$ (пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 6.3605(6)\text{\AA}$, $b = 6.8541(7)\text{\AA}$, $c = 11.3493(12)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0231$, $wR_2 = 0.0501$). Оба соединения относятся к собственным

структурным типам, и их структура может быть представлена как трёхмерный каркас из атомов Pt и P, где атомы Sr и Ba находятся в полостях/каналах (рис. 10). Расчёты электронной структуры показывают, что $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ обладает металлической проводимостью, в то время как BaPt_3P_2 представляет собой узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны ~ 0.24 эВ. Оба соединения содержат сети локализованных связей Pt–P, ответственных за их структурную стабильность, а также дополнительные более слабые и менее локализованные взаимодействия Pt–Pt.

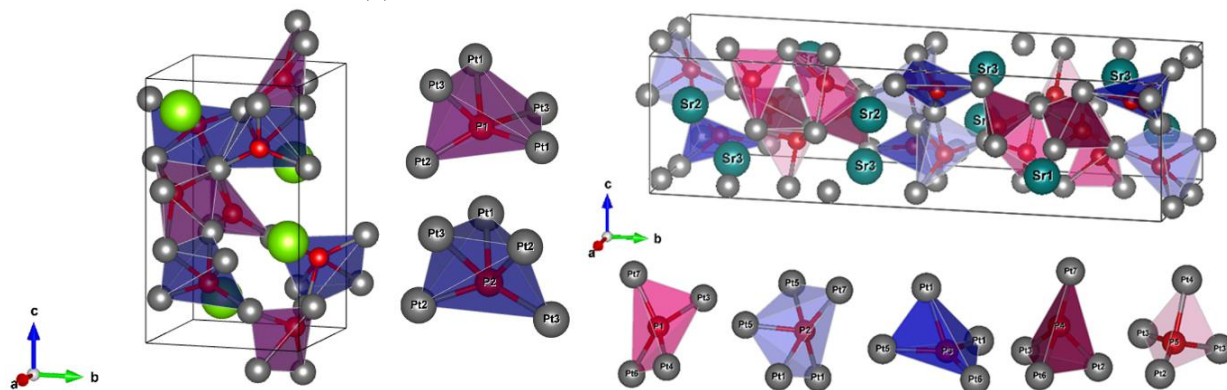


Рисунок 10. Элементарная ячейка в полиэдрическом представлении и типы полиэдров фосфора для BaPt_3P_2 (слева) и $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ (справа). Атомы Sr показаны изумрудно-зелёным цветом, Ba – салатовым, Pt – серым, P – красным

В ходе поиска в части образцов наблюдалось взаимодействие навески с флюсом, так было обнаружено соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, а затем с использованием направленного синтеза было получено родственное соединение SrPt_2Pb_4 . Оба соединения кристаллизуются в ромбической сингонии; $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ относится к структурному типу $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ (пр. гр. $Cmc2_1$, $a = 4.6146(2)\text{\AA}$, $b = 27.3082(12)\text{\AA}$, $c = 7.5147(3)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0310$, $wR_2 = 0.0736$), а SrPt_2Pb_4 — к типу NdRh_2Sn_4 (пр. гр. $Pnma$, $a = 19.411(5)\text{\AA}$, $b = 4.5834(13)\text{\AA}$, $c = 7.6548(19)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0906$). В обеих структурах атомы Pt и Pb вместе образуют сложные трёхмерные сети с полостями, содержащими атомы Eu/Sr (рис. 11).

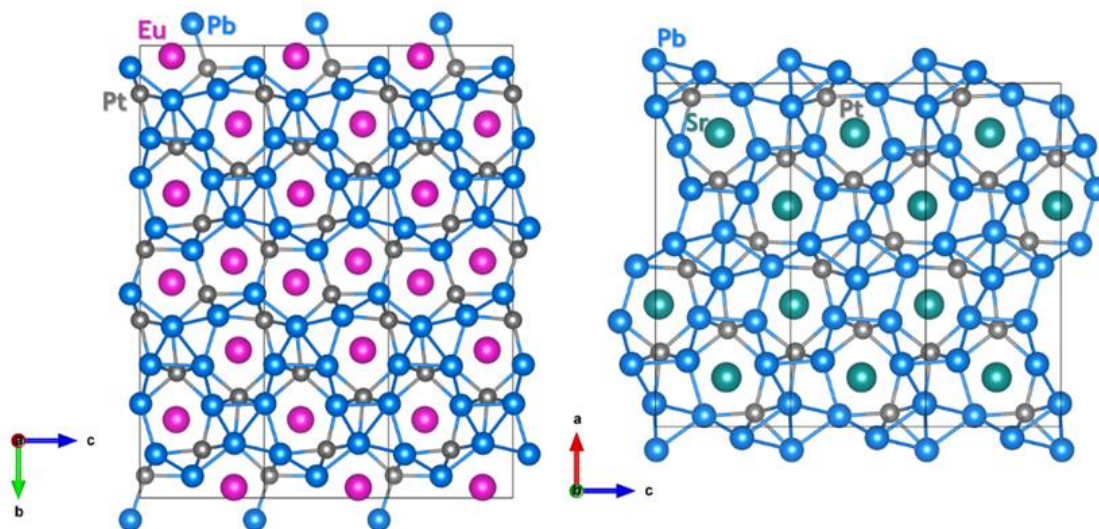


Рисунок 11. Трёхмерные каркасы в структурах $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ (слева) и SrPt_2Pb_4 (справа). Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Eu – розовым, Pt – серым, Pb – голубым

Согласно расчётам, оба соединения являются металлическими проводниками и содержат катионы Sr^{2+} и Eu^{2+} , а также отрицательно заряженный, преимущественно ковалентный каркас из атомов Pt и Pb. Магнитные измерения показывают, что $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ является парамагнетиком выше 85 К, а ниже этой температуры происходит переход в ФМ упорядоченное состояние с очень низкой коэрцитивной силой.

Были получены два новых тройных ИМС: $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ ($a = 5.4355(3)\text{\AA}$, $b = 10.5955(7)\text{\AA}$, $c = 4.0024(3)\text{\AA}$) и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ ($a = 5.4355(3)\text{\AA}$, $b = 10.5955(7)\text{\AA}$, $c = 4.0024(3)\text{\AA}$), причём соединение, содержащее Si, образовалось в результате взаимодействия образца с кварцевой ватой. Оба соединения кристаллизуются в пр. гр. *Pbam*, $Z = 2$ и относятся к структурному типу $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$, упорядоченному тройному варианту структуры Rh_5Ge_3 (рис. 12). Магнитные измерения показывают наличие ферромагнитного перехода ниже ~ 80 К ($X = \text{Si}$) и $T \sim 100$ К ($X = \text{Ge}$). Анализ химических связей показывает наличие локализованных парных связей типа Pt-Mn и Pt-Si/Ge.

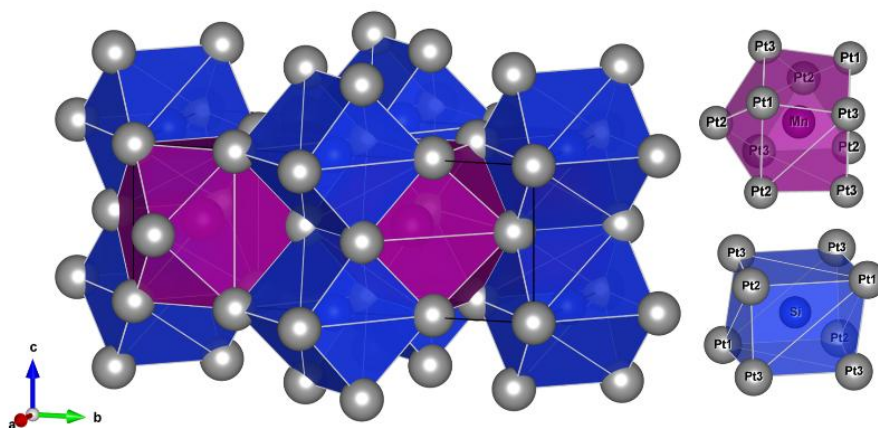


Рисунок 12. Элементарная ячейка $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ в полиэдрическом представлении и типы полиэдров марганца и кремния. Атомы Pt показаны серым цветом, Mn – фиолетовым, Si – синим

В процессе поиска новых соединений в системе Eu-Pt-Mn-Ge были получены кристаллы EuPt_5Ge_3 (ромбическая сингония, пр. гр. *Pnma*, $a = 20.221(4)\text{\AA}$, $b = 4.0868(8)\text{\AA}$, $c = 7.3535(15)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0687$), относящегося к структурному типу YNi_5Si_3 . Структуру нового соединения можно представить как каркас из атомов Ge и Pt, в полостях которого располагаются атомы Eu (рис. 13).

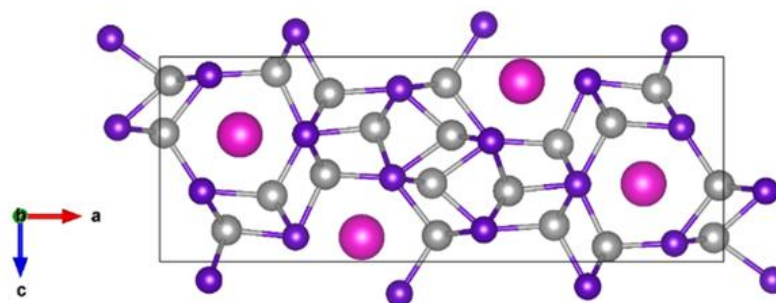


Рисунок 13. Элементарная ячейка EuPt_5Ge_3 . Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Ge - фиолетовым

Особенности фазообразования и строения новых тройных и четверных соединений

Основой поискового синтеза в данной работе являлся метод роста кристаллов из раствора в расплаве флюса (Pb и Bi), выбор которого обусловлен тем, что систематический поиск по фазовой диаграмме, как и установление равновесий в многокомпонентных системах, затруднены. Использование такого подхода оказалось ключевым и позволяет проследить влияние нескольких важных факторов на фазообразование в четверных системах. Главным из них является наличие/отсутствие прототипов обоих блоков срастания.

Поиск соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в более чем 20 системах Eu/Ca-Pt-M-P (M = 3d-металл, Al, Ga, In, Ag, Cd) привел к получению 17 новых четверных фосфид-платинидов, что позволило существенно расширить этот структурный тип до целого семейства соединений. Поиск в основном проводился в тех системах, где существуют прототипы обоих блоков. И для них искомые фазы не удалось получить только для M = V и Co. В системах, где не существует прототип бинарного блока, например, Eu-Pt-Ag-P, соединения со структурой срастания не получены. В случае же, когда прямого прототипа типа AuCu_3 не существует, но есть родственные ему соединения, содержащие центрированные кубооктаэдры, структуры срастания образуются, но с некоторыми отличиями от базового структурного типа. Так, в структурах соединений, полученных в системах Eu/Ca-Pt-Ni-P и Eu-Pt-Cu-P, обнаружены определённые структурные особенности. Наряду с соединениями $\text{R}_2\text{Pt}_{7+y}\text{Ni}_{1-y}\text{P}_{4-x}$ в системах, где R = Ca, Sr, Eu, обнаружены соединения $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$, не относящиеся к структурам срастания и не имеющего с ними практически ничего общего, что ещё раз подчеркивает эффективность выбранного подхода, позволяющего выделять фазы непредсказуемого состава и строения.

В системе, где M = Cu, было получено соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ со структурой, производной от $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в которой вся экваториальная плоскость кубооктаэдра занята атомами Cu. При попытках ещё большего увеличения содержания меди в соединении, а значит «добавления» ещё одного важного фактора, влияющего на фазообразование, – изменения стехиометрии, образуется соединение $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.9}\text{Cu}_{8.1}\text{P}_9$, кристаллизующееся в гексагональной сингонии и относящееся к собственному структурному типу, в котором несколько позиций являются совместно заселёнными атомами Pt и Cu.

Поиск проводился и в системах, где прототип бинарного блока есть, а тройного нет. Это, прежде всего, системы Sr/Ba-Pt-M-P, в которых неизвестны соединения $(\text{Sr/Ba})\text{Pt}_2\text{P}_{2-x}$. При попытках направленного синтеза соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ было обнаружено два новых тройных фосфид-платинида с клатратоподобной структурой $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 , а также целое семейство соединений $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ (M = Ga, In, Fe), причём в структуре последних присутствуют утроенные кубооктаэдрические фрагменты типа AuCu_3 . Хотя тройной блок и не удаётся стабилизировать блоком типа AuCu_3 , в каркасе полученных соединений сохраняются его фрагменты. Обязательность наличия

тройного блока для срастания подтверждается и результатами поиска в системе Eu-Pt-Mn-Ge, в которой прототип тройного блока кристаллизуется в искажённом варианте структуры типа CaBe_2Ge_2 . В этой системе было обнаружено новое соединение EuPt_5Ge_3 с каркасной структурой и никаких четверных упорядоченных соединений.

Таким образом, наличие прототипов обоих блоков срастания является необходимым, но считать его полностью достаточным не позволяет отсутствие целевой фазы для $\text{M} = \text{Co}$.

Ещё один важный фактор - добавление компонента - поскольку выбранный метод предполагает добавление флюса, который может входить в структуру. Хотя флюсы Pb и Bi в большинстве случаев инертны, иногда наблюдалась реакция компонентов с флюсом. Так было получено ИМС $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$. Выбор флюса принципиален не только для синтеза, но для магнитных измерений. При всех достоинствах Pb его относительно высокая критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние сильно сужает применимость для этих целей, если не удастся эффективно удалить его с поверхности.

Помимо этого, в ряде случаев в системах R-Pt-M-X было получено несколько тройных соединений, в состав которых не вошёл элемент M: $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, BaPt_3P_2 , CaPt_4P_6 и EuPt_5Ge_3 . Это подчеркивает огромное структурное разнообразие богатых платиной фаз в рассматриваемых системах, со многими уникальными структурами, политипами, изоформульными соединениями, имеющими очень разное строение, и подтверждает невероятную структурную гибкость фосфид-платинидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате систематического поиска новых соединений со структурой срастания было получено 37 новых тройных и четверных ИМС и соединений с интерметаллическими фрагментами, 13 из которых кристаллизуются в 6 новых структурных типах.

Был разработан метод направленного синтеза соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$ с использованием металлических флюсов, позволивший получить 17 новых четверных фосфид-платинидов, что существенно расширило класс соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 . На примере $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ установлены закономерности «состав-структура-магнитные свойства», показана необходимость существования прототипов обоих блоков для успешного формирования таких структур. С помощью DFT расчётов была охарактеризована зонная структура новых соединений, зафиксировано значительное сходство картины плотности состояний и химической связи в фазах-прототипах и структурах срастания. Полученный массив данных создаёт хорошую базу для дальнейшего исследования близких и родственных систем, прежде всего, для поиска новых соединений со структурой срастания, содержащих Pd или Ni вместо Pt, а также As, Sb или Bi вместо P.

Магнитные измерения подтверждают, что соединения типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ являются перспективными материалами для спинтроники, поскольку они

позволяют управлять магнитными свойствами за счёт направленного замещения в рамках одного структурного типа. Так, соединения с двумя магнитными подрешётками являются ферромагнетиками с антиферромагнитными взаимодействиями между подрешётками, а также характеризуются наличием сильной анизотропии. Соединения с подрешёткой только Eu демонстрируют предельную магнитную анизотропию и наличие одного или нескольких метамагнитных переходов. Таким образом, частичное замещение магнитных катионов на немагнитные в каждой из двух подрешёток может позволить более тонко управлять магнитными свойствами.

В работе также было получено 3 новых семейства четверных фосфид-платинидов и 8 новых тройных соединений. Это подтверждает, что метод роста кристаллов из расплава Pb или Bi позволяет существенно расширить разнообразие тройных и четверных соединений, а также демонстрирует высокую структурную гибкость пниктидов/тетрелидов в изученных системах.

Выявленные закономерности образования структур четверных фосфид-платинидов можно использовать для определения вектора дальнейшего поиска и направленного синтеза подобных структур. Наиболее явными направлениями представляются переход к Pd-содержащим блокам, однако, это должно быть связано с отказом от P и использованию As, Sb или Bi, так как для тройных фосфидов с палладием образование структур типа CaBe_2Ge_2 нехарактерно. Другое направление связано с заменой Eu на другой РЗЭ, образующий такие же блоки. Представляется, что, реализуя эти подходы, можно и дальше расширять класс таких соединений и добиваться еще большего разнообразия их свойств.

Основные результаты и выводы:

1. С использованием метода роста кристаллов из раствора в расплаве проведён направленный поиск соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 в 38 системах R-Pt-M-P (R = Ca, Sr, Ba, Eu; M = 3d-металлы, Al, Ga, In, Ag, Cd,) а также в системе Eu-Pt-Mn-Ge. В результате обнаружено 17 новых четверных фосфид-платинидов, кристаллизующихся в структурном типе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$: $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_{3.06}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_{3.00}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.07}\text{Ni}_{0.93}\text{P}_{2.98}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.00}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_{3.04}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.82}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_{3.24}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.94}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.00}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.34}\text{Ni}_{0.66}\text{P}_{3.00}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{2.78}$, а также соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, являющееся производным от структуры типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Для всех соединений по данным рентгеновской дифракции на монокристалле установлена кристаллическая структура, состав соединений подтверждён методом локального рентгеноспектрального анализа.
2. Показано, что семейство соединений со структурой срастания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$ может быть существенно расширено посредством направленного замещения элементов в каждом фрагменте срастания, причём могут быть получены соединения с различными комбинациями d- и f-магнитных подрешёток. Выявлена взаимосвязь между наличием прототипов тройного и бинарных блоков и возможностью существования

соединений со структурой срастания; показано, что наличие прототипов обоих блоков является необходимым, но не достаточным.

3. По данным квантовохимических расчётов охарактеризована зонная структура всех фосфид-платинидов типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$. Для всех соединений расчёты предсказывают металлический тип проводимости, при этом наблюдается значительное сходство картины плотности состояний вблизи уровня Ферми с бинарными прародителями. На основе топологического анализа функции электронной локализации показано, что в четверных соединениях сочетаются все особенности химической связи и типы доменов локализации, зафиксированные в фазах-прототипах структурных блоков.
4. Магнитные измерения для соединений $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$), содержащих две магнитные подрешётки, показывают, что все фазы являются ферромагнетиками, оба магнитных катиона упорядочиваются ферромагнитно, тогда как взаимодействие между подрешётками носит антиферромагнитный характер, при этом демонстрируют отличное от фаз-прототипов магнитное поведение. Выявлено наличие сильной магнитной анизотропии с осью лёгкого намагничивания в плоскости ab . Соединения, содержащие только подрешётку d -металла, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$), являются мягкими ферро- или ферримангнетиками. Соединения, содержащие только подрешётку Eu , $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Zn}$) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, демонстрируют предельный случай магнитной анизотропии, а также наличие одного или нескольких метамангнитных переходов.
5. Получено три новых семейства четверных фосфид-платинидов: $\text{R}_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Eu}$), $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$), $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$), не являющихся соединениями со структурой срастания.
6. В ходе поиска соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 получено 8 новых тройных соединений, не относящихся к типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ или его вариантам: CaPt_4P_6 , $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, BaPt_3P_2 , $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$, $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, SrPt_2Pb_4 и EuPt_5Ge_3 . Среди них шесть соединений относятся к известным, но достаточно редким структурным типам BaPt_4As_6 , $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$, $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$, NdRh_2Sn_4 , YNi_5Si_3 , соответственно, а остальные два кристаллизуются в собственных структурных типах и не имеют прямых аналогов.
7. По результатам работы показано, что метод роста кристаллов из раствора в расплаве свинца или висмута является эффективным инструментом поискового синтеза и позволяет получать новые тройные и четверные пниктид-платиниды. Образование 3 семейств новых фосфид-платинидов и трёх тройных фосфидов, 2 из которых имеют уникальную структуру, свидетельствует о крайне высокой гибкости структурных мотивов пниктидов в этих системах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Yapaskurt V.O., Kuznetsov A.N. Metal-Rich Phosphides Obtained from the Lead Flux: Synthesis, Crystal, and Electronic Structure of $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ and BaPt_3P_2 // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61, №. 24. – pp. 9173-9183. EDN: TCCLWA. Импакт-фактор 4.6 (JIF); 0.69 п.л. Доля участия 45%
2. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. Merging the AuCu_3 - and BaAl_4 -based structure motifs: flux-assisted synthesis, crystal, and electronic structure of $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{XP}_{4-d}$ phosphide platinides (X=Al, Ti, and Zn) // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – pp. 18583-18592. EDN: MTUOKI. Импакт-фактор 4.0 (JIF); 0.625 п.л. Доля участия 50%
3. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. CaPt_4P_6 , first calcium-containing representative of the ternary pyrite-derived pnictides of the BaPt_4As_6 type: Synthesis, crystal, and electronic structure // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – Vol. 322. – P. 123969. EDN: UGKRKY. Импакт-фактор 3.5 (JIF); 0.44 п.л. Доля участия 50%
4. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Efimov N.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$, the first platinum-rich ternary intermetallic of the Rh_5Ge_3 structure type: Synthesis, crystal and electronic structure, and magnetic properties // Intermetallics. – 2024. – Vol. 164. – P. 108130. EDN: UEBEZU. Импакт-фактор 4.8 (JIF); 0.5 п.л. Доля участия 40%
5. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Kuznetsov A.N. $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$, New Platinum-Rich Intermetallic of the Rh_5Ge_3 Type: Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Magnetic Properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 69, №. 14. – pp. 1987-1994. EDN: LNUMGY. Импакт-фактор 1.5 (JIF); 0.5 п.л. Доля участия 50%
6. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Bogach A.V., Kuznetsov A.N. $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{4-x}$ (R = Ca, Eu): Intrinsic heterostructures based on a combination of AuCu_3 - and CaBe_2Ge_2 -type fragments with chemically switchable magnetic interplay // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1010. – P. 177448. EDN: OYJXDU. Импакт-фактор 6.3 (JIF); 0.69 п.л. Доля участия 40%
7. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Bogach A.V., Azarevich A.N., Kuznetsov A.N. $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ and SrPt_2Pb_4 — lead-based intermetallics with $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ / NdRh_2Sn_4 -type polyanionic platinum-lead 3D frameworks // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, №. 6. – pp. 2393-2402. EDN: GPBECU. Импакт-фактор 3.3 (JIF); 0.625 п.л. Доля участия 45%
8. **Polevik A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Bogach A.V., Azarevich A.N., Kuznetsov A.N. $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ (M = Cr, Fe) phosphide platinides,

intrinsic heterostructures with high degree of tunable magnetic anisotropy for spintronics applications // Journal of Materials Chemistry C. – 2025. – Vol. 13, №. 46. – pp. 23202-23212. EDN: RPOUSS. Импакт-фактор 5.1 (JIF); 0.69 п.л. Доля участия 45%

9. **Polevik A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Kuznetsov A.N. A Russian Doll of Phosphide Platinides: Exploratory Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Magnetic Properties of the $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ Compounds ($R = Ca, Sr, Eu$) // Inorganic Chemistry. – 2026. – Vol. 65, №. 20. – pp. 11152-11164. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6c00856. Импакт-фактор 4.7 (JIF); 0.81 п.л. Доля участия 45%

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, д.х.н., в.н.с. Кузнецову А.Н. за помощь в проведении квантовохимических расчётов, постоянную и неоценимую помощь в работе, полезные советы и поддержку на протяжении всех этапов данной работы и за бесценные опыт и знания, переданные автору в процессе научного исследования.

Автор благодарит сотрудников лаборатории направленного неорганического синтеза за ценные советы и полезные замечания, а также всех членов научной группы, в которой выполнялась данная работа, за поддержку и понимание. Автор признателен к.х.н., ст. преп. Захаровой Е.Ю. за наставничество на ранних стадиях работы и руководство дипломной работой.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность в.н.с., к.х.н. Нестеренко С.Н. за помощь в проведении экспериментов с использованием атмосферы аргона, а также экспериментов с использованием установки для дугового сплавления; зав. НИЛ строения конденсированных систем, д.х.н. Лысенко К.А. за проведение монокристалльных рентгеноструктурных экспериментов; с.н.с., к.х.н. Верченко В.Ю. за обучение работе на сканирующем электронном микроскопе; с.н.с., к.х.н. Казакову С.М. за проведение порошковой рентгеновской дифракции и уточнение структур полнопрофильным методом Ритвельда; к.х.н. Ефимову Н.Н. (ИОНХ РАН имени Н. С. Курнакова), к.ф.-м.н. Богачу А.В. и к.ф.-м.н. Азаревичу А.Н. (ИОФ РАН имени А. М. Прохорова) за проведение магнитных измерений, а также помощь в обсуждении магнитных свойств соединений.