

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

Шилов Андрей Игоревич

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ВИСМУТИДЫ И ИХ АНАЛОГИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ,  
СВОЙСТВА

Специальность 1.4.1  
Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., проф. Морозов И.В.

Москва, 2026

## Оглавление

1. Введение .....	4
1.1 Актуальность темы .....	4
1.2. Объекты и методы исследования .....	5
2. Обзор литературы.....	11
2.1 Сложные висмутиды d-металлов.....	11
2.2 Висмутиды семейства 111 и их аналоги с более легкими пниктидами ....	11
2.2.1 Висмутиды $ATM\text{Bi}$ ( $A =$ щелочной металл, $TM = \text{Zn, Cd, Hg, Mn}$ ) и их аналоги с другими пниктогенами .....	12
2.2.2 Теоретическое обоснование существования ряда висмутидов $ATM\text{Bi}$ ( $A =$ щелочной металл, $TM = \text{Zn, Cd}$ ) .....	16
2.2.3 Пниктиды семейства 111 состава $AETMPn$ ( $AE = \text{Ca, Sr, Ba, Eu}$ ; $TM = \text{Cu, Ag, Au}$ ; $Pn = \text{P, As, Sb, Bi}$ ) .....	18
2.2.4 Пниктиды семейства 111 состава $AAEPn$ ( $A = \text{Li} - \text{Rb}$ ; $AE = \text{Mg} -$ $\text{Ba}$ ; $Pn = \text{Bi}$ ) .....	22
2.3 Висмутиды семейства 122 .....	23
2.3.1 Соединения $ATM_2Pn_2$ ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ; $TM = \text{Fe, Mn, Zn, Cd}$ ; $Pn = \text{P}$ – $\text{Bi}$ ) .....	23
2.3.2 Анализ данных о кристаллическом строении висмутидов семейства 122 и их аналогах с более легкими пниктогенами состава $AETM_2Pn_2$ , где $AE -$ ЩЗЭ, $TM = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Pt}$ . .....	24
2.4 Висмутиды $AETM\text{Bi}_2$ ( $AE = \text{Sr, Ba}$ ; $TM = \text{Mn, Zn, Cd}$ ) .....	30
2.5 Общие сведения о составе и строении тернарных пниктидов $A_xTM_yPn_z$ ( $A = \text{ЩМ, ЩЗЭ, РЗЭ}$ ; $TM = \text{Mn, Zn, Cd, Hg}$ ), относящихся к другим семействам .....	31

2.5.1	Строение двойных пниктидов состава $A_xTM_yPn_z$ , где А – щелочной металл .....	32
2.5.2	Строение двойных пниктидов состава $AE_xTM_yPn_z$ , где АЕ – щелочноземельный металл .....	34
2.5.3	Строение двойных пниктидов состава $Ln_xTM_yPn_z$ .....	36
2.6	Методы синтеза сложных пниктидов .....	39
2.6.1	Синтез поликристаллических образцов.....	39
2.6.2	Методы роста монокристаллов .....	39
2.6.2.1	Кристаллизация из расплава собственных компонентов (self-flux) .....	39
2.6.2.2	Рост кристаллов с использованием флюса .....	41
2.6.2.3	Получение монокристаллов из стехиометрической смеси	41
2.7	Квантовохимические расчёты .....	42
2.8	Постановка задачи .....	43
3.	Экспериментальная часть .....	45
3.1	Исходные реагенты.....	45
3.2	Синтез $ATM\text{Bi}$ .....	46
3.2.1	Синтез $\text{Na}TM\text{Bi}$ , $TM=\text{Zn}, \text{Cd}$ .....	46
3.2.2	Синтез $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ .....	47
3.2.3	Синтез $\text{RbZnBi}$ и $\text{KCdBi}$ .....	47
3.2.4	Синтез $ATM_2\text{Bi}_2$ ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; $TM = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) .....	48
3.2.5	Синтез $\text{Ba}TM_{1.8}\text{Bi}_2$ ( $TM = \text{Ag}, \text{Au}$ ) .....	49
3.3	Методы исследования .....	50
3.3.1	Рентгеновская дифракция .....	50

3.3.2 Рентгеноспектральный микроанализ. ....	50
3.3.3 Магнитная восприимчивость .....	51
3.3.4 Транспортные свойства .....	51
4. Обсуждение результатов .....	52
4.1 Висмутиды $ATM\text{Bi}$ .....	52
4.1.1 $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ .....	66
4.2 Висмутиды $ATM_2\text{Bi}_2$ .....	68
4.3 Висмутиды $AETM_2\text{Bi}_2$ .....	78
5. Заключение .....	96
Список литературы .....	99
Приложение.....	110

# 1. Введение

## 1.1 Актуальность темы

Открытие сверхпроводящих ферропниктидов, кристаллизующихся в структурных типах  $PbFCl$  и  $ThCr_2Si_2$  и образующих так называемые семейства 111 и 122, стимулировало поиск новых соединений, проявляющих интересные функциональные свойства и кристаллизующихся в вышеуказанных или родственных структурных типах. Несмотря на различие в составе, эти слоистые соединения  $ATMPn$  и  $ATM_2Pn_2$  имеют схожую структуру, в которой отрицательно заряженные антифлюоритоподобные слои  $[TMPn]^-$  ( $TM$  = переходный металл,  $Pn$  – пниктоген) с существенно ковалентным характером связи  $TM-Pn$ , чередуются со слоями катионов щелочных или щелочноземельных металлов  $A^{n+}$ . Наиболее хорошо изучены сверхпроводящие арсениды, такие как  $NaFeAs$ ,  $RbFe_2As_2$ ,  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ , и др. В последнее время интерес сместился в сторону тяжёлых пниктогенов – сурьмы и висмута, появляются теоретические работы, в которых предсказываются функциональные свойства не только уже известных соединений, но и состав, структура и свойства ещё неизвестных фаз [1]. Так, были получены новые термоэлектрики  $NaZnSb$  и  $CaZn_2Sb_2$ , а также соединения со сверхпроводящими свойствами, обусловленными топологией ферми-поверхности –  $BaMn_2Bi_2$  и  $NaMnBi$ ,  $BaAgBi$ . Несмотря на то, что многие висмутиды демонстрируют различные физические свойства, висмутсодержащие представители семейств 111 и 122 вплоть до настоящего времени остаются малоизученными.

Таким образом, **целью** работы является синтез, определение структуры и свойств новых сложных висмутидов состава  $ATMBi$  и  $ATM_2Bi_2$ , в том числе, аналогов железосодержащих сверхпроводников семейства 111 и 122.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез новых висмутидов семейств 111 и 122, оптимизация условий кристаллизации с возможностью получения монокристаллов, пригодных для проведения физических измерений, с линейными размерами от 2 мм.
2. Определение кристаллической структуры полученных соединений.
3. Определение функциональных свойств новых висмутидов как экспериментальными методами, так и при помощи теоретических расчетов.
4. Выявление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами новых висмутидов.

## 1.2. Объекты и методы исследования

Для решения поставленных задач в качестве основного синтетического подхода использовали кристаллизацию из расплава собственных компонентов (self-flux), а также рост кристаллов из стехиометрических смесей и с использованием флюса. Состав и структура полученных образцов определяли такими методами, как рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгенофазовый анализ (РФА), порошковый и монокристалльный рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая электронная микроскопия. Изучали магнитные и транспортные свойства полученных соединений, для установления электронного строения проводились теоретические расчеты. Практически все синтезированные в работе образцы проявляют высокую гигроскопичность и быстро деградируют на открытом воздухе. Поэтому приготовление реакционных смесей, отбор полученных образцов и пробоподготовку проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, а для проведения различных измерений предпринимали специальные меры по минимизации контакта образцов с открытым воздухом.

### **Научная новизна**

1. Впервые получены ранее неизвестные двойные висмутиды семейства 111  $\text{NaZnBi}$ ,  $\text{NaCdBi}$ ,  $\text{KCdBi}$ ,  $\text{RbZnBi}$ , а также установлено их кристаллическое строение. Разработаны методики синтеза, позволяющие получать достаточно крупные монокристаллы данных висмутидов, пригодные для физических измерений. Показано, что по мере уменьшения отношения ионных радиусов щелочного и переходного металла размерность структур изменяется от 2D- к 3D-мерной и наблюдается уменьшение степени структурной анизотропии.
2. Висмутид рубидия-цинка  $\text{RbZnBi}$  (пр.гр.  $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$ ) с графитоподобными слоями  $[\text{ZnBi}]^-$ , разделенными катионами  $\text{Rb}^+$ , демонстрирует металлическую проводимость с переходом в состояние сверхпроводимости при температуре 3.5 К.
3.  $\text{NaZnBi}$  и  $\text{KCdBi}$  кристаллизуются в структурном типе  $\text{PbFCl}$  (пр. гр.  $\text{P4/nmm}$ ) и проявляют металлический характер проводимости.
4. Экспериментально показана возможность частичного замещения сурьмы на висмут с образованием кристаллов  $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  ( $x \leq 0.15$ ). Рентгеноструктурный анализ показал статистический характер распределения атомов пниктогенов.
5. Впервые получены кристаллы ранее неизвестных электронодефицитных тройных висмутидов семейства 122:  $\text{KZn}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{KCd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{RbZn}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{CsCd}_2\text{Bi}_2$ . Методом PCA показано, что эти соединения изоструктурны семейству 122 Fe-содержащих сверхпроводников, причём межслоевое расстояние  $\text{Bi}---\text{Bi}$  существенно уменьшается при замене Zn на Cd. Транспортные и магнитные свойства  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  свидетельствуют о возможном наличии явления волн зарядовой плотности (CDW) при температуре 53К.
6. Ранее неизвестный висмутид золота-бария  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$  кристаллизуется в новом варианте моноклинно искаженной структуры типа  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ , отличающейся локальным разупорядочением переходного металла в

антифлюоритоподобном слое [AuBi]. демонстрирует свойства, типичные для металлов. Показано, что соединение  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  изоструктурно производному золота, разработана методика синтеза, позволяющая получать крупные кристаллы  $\text{BaTM}_{1.8}\text{Bi}_2$  ( $\text{TM}=\text{Ag}, \text{Au}$ ), пригодные для проведения измерения физических свойств.

7. Изучение магнитных и транспортных свойств висмутида бария-серебра  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  показало, что это соединение является сверхпроводником II рода ( $T_c=5.5\text{K}$ ), свойства данного вещества хорошо описываются в рамках модели БКШ. Величина первого и второго критического поля составляет 53 Э и 20000 Э соответственно. Исследования методом Андреевской спектроскопии показали наличие большой и малой щели шириной 1.6 мэВ и 1.1 мэВ соответственно.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные в ходе работы данные о синтезе и строении ранее неизвестных висмутидов семейства 111 и 122, выявленные закономерности между их составом, строением и свойствами вносят значительный вклад в неорганическую химию и кристаллохимию и могут быть представлены в соответствующих разделах учебных курсов. Многие из полученных соединений представляют интерес как перспективные объекты физики конденсированного состояния и будут изучаться в дальнейшем. Разработанные методики синтеза могут быть применены для получения данных и родственных соединений, информация о кристаллическом строении депонирована в банк структурных данных и может быть использована как справочные материалы.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Разработанные методики синтеза позволяют воспроизводимо получать висмутиды семейств 111 и 122 в виде монокристаллов с линейными размерами от 2 до 8 мм.
2. Структурный тип образующихся соединений семейства 111 определяется соотношением эффективных ионных радиусов щелочного и переходного металла и практически не зависит от атомного радиуса пниктогена.
3. Для получения монокристаллов  $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  ( $x \leq 0.15$ ) содержание сурьмы в реакционной смеси не должно превышать 5 %.
4. Уменьшение межслоевого расстояния  $\text{Bi} \cdots \text{Bi}$  при замене  $\text{TM} = \text{Zn}$  на  $\text{Cd}$  в ряду нового семейства висмутидов  $\text{ATM}_2\text{Bi}_2$  со структурой  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  объясняется с позиций модели жестких сфер и может служить причиной возможного перехода  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  в состояние CDW.
5. Висмутиды  $\text{BaTM}_{1.8}\text{Bi}_2$  ( $\text{TM} = \text{Ag}, \text{Au}$ ) кристаллизуются в ранее неизвестной моноклинной модификации структурного типа  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ , отличающейся локальным разупорядочением атомов  $\text{TM}$  в антифлюоритоподобном слое  $[\text{TMBi}]$

### **Личный вклад**

Личный вклад автора заключается в постановке задач, сборе, анализе и обобщении литературных данных по теме работы, проведении экспериментов по синтезу монокристаллов и оптимизации методик роста, отбору кристаллов и подготовке поликристаллических образцов для проведения рентгеноструктурных экспериментов. Автором лично проводил уточнение структур по методу Ритвельда, а также автор принимал активное участие в проведении монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА). Автор выполнял подготовка образцов для измерения магнитных и

транспортных свойств, включая наклеивание контактов, подготовку неустойчивых на воздухе образцов для измерений магнитных свойств, а также отбор кристаллов для проведения измерений методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Изучение образцов методом РСА было выполнено проф., д.х.н., Лысенко К.А. при участии автора, измерение магнитных и транспортных свойств выполнены вк.н.с., к.ф-м.н. Гаврилкиным С.Ю., вк.с.н.с., к.ф-м.н. Цветковым А.Ю., вк.н.с., к.ф-м.н. Садаковым А.В. и вк.м.н.с Усольцевым А.С., исследования элементного состава методом РСМА выполнено в.н.с, к.х.н. Верченко В.Ю. и асп. Полевик А.Ю., а также вк.н.с. Перваковым К.С, исследование образцов методом ARPES выполнено д.ф-м.н Борисенко С.Ю., расчёты зонной структуры проведены д.х.н., чл.-корр. РАН, в.н.с. Кузнецовым А.Н. и д.ф-м.н Ефремовым Д.В.

Обработка и обсуждение полученных результатов проводились совместно с автором работы.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (г. Санкт-Петербург, 2022 г.), XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: к 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (г. Звенигород, 2019 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (г. Москва, 2021 г.), «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика (2021)» (г. Москва, 2021 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (г. Москва, 2022 г.), Всероссийская школа-конференция молодых учёных Актуальные проблемы неорганической химии-2022 (Красновидово, 2022 г.), 7-ая Международная конференция по квантовым материалам и технологиям

(ICQMT-2022) (г. Бодрум, 2022 г.), 9-ая Международная конференция по сверхпроводимости и магнетизму (ICSM-2024) (г. Олюдениз, 2024 г.).

### **Публикации**

Всего в соавторстве с соискателем опубликовано 15 научных статей, из них по теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук., и тезисах 9 докладов на научных конференциях.

Представленная работа выполнялась при финансовой поддержке трехстороннего гранта фонда Volkswagen “Synthesis, theoretical examination and experimental investigation of emergent iron-based superconductors“ (05.2017–05.2021), а также гранта РФФИ-DFG 19-43-04129 Полуметаллы Вейля и Дирака и другие перспективные топологические материалы: теоретическое предсказание и экспериментальные исследования (2019–2021), а также гранта РФФИ-DST № 22-43-02020 «Поиск новых магнитных и топологических материалов» (2022 – 2024). Измерения транспортных и магнитных свойств выполнены на базе ЦКП ФИАН.

## 2. Обзор литературы

### 2.1 Сложные висмутиды d-металлов

Открытие железосодержащих сверхпроводников значительно усилило интерес научного сообщества к сложным пниктидам переходных металлов, и прежде всего, к аналогам ферроарсенидных сверхпроводников [2]. На данный момент ферроарсенидам посвящено огромное количество работ, при этом новые результаты исследований свойств этих уникальных материалов продолжают публиковать [3,4]. Развитие теории сверхпроводимости, описывающей необычное поведение ферроарсенидных сверхпроводников, не подчиняющихся модели БКШ, а также их уникальные свойства, например, сохранение сверхпроводящих свойств при достаточно высоких внешних магнитных полях, также стимулируют развитие и прикладных направлений в этой области, таких как изготовление сверхпроводящих проводов на основе этих материалов [5,6]. Замещение мышьяка на более тяжёлые аналоги приводит к изменению электронных свойств материалов, в то же время исследования аналогов, содержащих висмут, весьма скудны, равно как и невелико количество известных висмутидов с составом и структурой, аналогичным железосодержащим сверхпроводникам. Рассмотрим строение и свойства известных висмутидов более подробно.

### 2.2 Висмутиды семейства 111 и их аналоги с более легкими пниктидами

Анализ публикаций и базы данных неорганических структур ICSD [7] показывает, что практически все структурно изученные на сегодняшний день двойные висмутиды и их аналоги с более легкими пниктидами со стехиометрией 111 по своему химическому составу относятся к одной из следующих групп:

1)  $ATMPn$ , где  $A$  – щелочной металл,  $TM = Zn, Cd, Hg, Mn$ ,

2)  $AETMPn$ , где  $AE = Ca, Sr, Ba, Eu$ ,  $TM = Cu, Ag, Au$

3)  $AAEPn$ , где  $A$  и  $AE$  – щелочной и щелочноземельный металл соответственно

4)  $LnTMPn$ , где  $Ln$  – редкоземельный металл,  $TM$  – переходный металл 9 группы

Можно видеть, что состав соединений, относящихся к подсемействам 1, 2 и 3, хорошо описывается с позиций формализма Цинтля [8]. Действительно, во всех этих семействах сумма электронов, которые предоставляют пниктогену электроположительные атомы металлов, равна трем, что и обеспечивает атомам пниктогена электронный октет.

2.2.1 Висмутиды  $ATMBi$  ( $A =$  щелочной металл,  $TM = Zn, Cd, Hg, Mn$ ) и их аналоги с другими пниктогенами

Табл. 1. Данные о строении двойных пниктидов состава  $ATMPn$ . Известным пниктидам соответствуют окрашенные ячейки, цвет ячейки соответствует определенному структурному типу (Зелёный -  $PbFCl$ , голубой -  $TiNiSi$ , жёлтый –  $ZrBeSi$ , розовый –  $MgAgAs$ , серый –  $LiGaGe$ , оранжевый –  $LiMnP$ )

	Li		Na		K		Rb		Cs	
Zn	P	As	P	As	P	As				
	Sb	Bi	Sb		Sb	Bi	Sb		Sb	
Cd	P	As		As		As				
	Sb		Sb		Sb		Sb		Sb	
Hg						As				
					Sb					
Mn	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As
	Sb		Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi

В Табл. 1 приведены данные о двойных пниктидах состава  $ATMPn$ , известных на момент начала проведения данного исследования. Можно видеть, что многие висмутиды вплоть до настоящего времени остаются неизвестными, в то время как аналоги с более легким атомом пниктогена получены, и при этом, как правило, для конкретного щелочного и переходного

металла замена одного пниктогена на другой не приводит к изменению типа кристаллической структуры. Таким образом, можно предположить, что если данный висмутид неизвестен, но его удастся получить, то он с большой вероятностью будет изоструктурен аналогу с более легким пниктогеном.

Наряду с катионами  $TM^{2+}$  12 группы (электронная конфигурация  $d^{10}$ ) к данному семейству относятся производные марганца(II). Структурное родство производных 12 группы и  $Mn^{2+}$  можно объяснить устойчивостью сферически симметричной наполовину заполненной  $d$ -оболочки катиона  $Mn^{2+}$  ( $d^5$   $h_s$ ). Для других  $d$ -элементов образование соединений 111 малохарактерно, причем, известные соединения образованы с участием лёгких пниктогенов, но не висмута. Так, для железа известны три соединения:  $LiFeP$ ,  $LiFeAs$ ,  $NaFeAs$ , все они являются сверхпроводниками.

Наиболее изученными являются соединения, содержащие марганец: для него известны практически все пниктиды за исключением  $LiMnBi$  [9]. Менее изучены производные цинка (Табл. 1), на третьем месте по степени изученности идут производные кадмия и на четвёртом - ртути. Соединения, содержащие марганец, в частности,  $NaMnBi$ , интересны с точки зрения магнитных свойств [10], а также свойств, связанных с нетривиальной топологией ферми-поверхности, таких как свойства топологического изолятора и упорядочение зарядов в структуре [11,12]. Соединения с цинком и кадмием представляют интерес как термоэлектрики [13].

Следует отметить, что данное подсемейство  $ATM\bar{B}i$  демонстрирует большое разнообразие кристаллических структур. Соединения данного подсемейства представлены пятью различными структурными типами:  $PbFCl$  (пространственная группа (пр. гр.)  $P4/nmm$ ),  $TiNiSi$  (пр. гр.  $Pnma$ ),  $LiGaGe$  (пр. гр.  $P6_3mc$ ),  $MgAgAs$  (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ),  $ZrBeSi$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). Кратко рассмотрим особенности кристаллического строения этих структурных типов.

1. **PbFCl (пр. гр.  $P4/nmm$ )**: В этом структурном типе кристаллизуются соединения  $\text{NaZnPn}$  ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ),  $\text{KCdPn}$  ( $Pn = \text{As, Sb}$ ) и  $\text{ACdSb}$  ( $A=\text{Rb, Cs}$ ) [14,15], Рис. 1. В этом структурном типе кристаллизуется и сверхпроводящее семейство 111. Структура образована антифлюоритоподобными слоями  $[\text{TMPn}]^-$ , построенными из тетраэдров  $\text{TMPn}_4$  с общими ребрами, между которыми располагаются катионы щелочного металла.

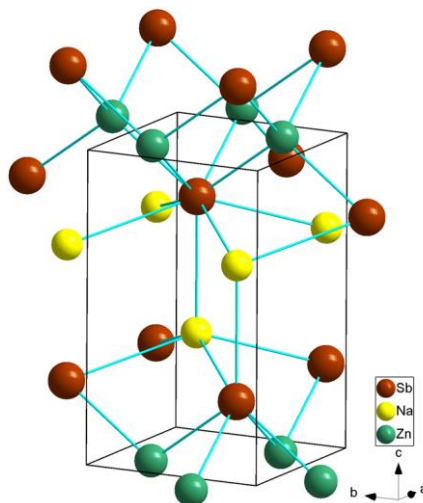


Рис. 1. Структура  $\text{NaZnSb}$  (структурный тип  $\text{PbFCl}$ , пр. гр.  $P4/nmm$ ).

2. **TiNiSi (пр. гр.  $Pnma$ )**: Такой структурный тип наблюдается для  $\text{NaCdPn}$  ( $Pn = \text{As, Sb}$ ) [16,17], Рис. 2. Основу этого структурного типа составляет каркас состава  $\text{CdPn}$  из чередующихся атомов Cd и Zn, в котором и кадмий и пниктоген имеет тетраэдрическое координационное окружение, и образует

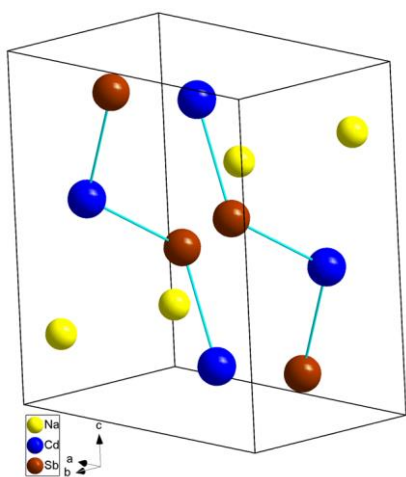


Рис. 2. Структура  $\text{NaCdSb}$  (структурный тип  $\text{TiNiSi}$ , пр. гр.  $Pnma$ ).

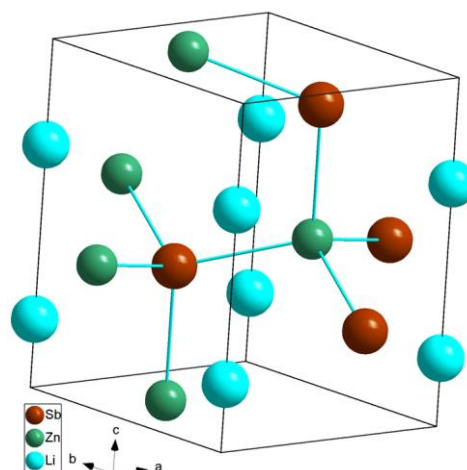


Рис. 3 Структура  $\text{LiZnSb}$  (структурный тип  $\text{LiGaGe}$ , пр. гр.  $P6_3mc$ ).

трёхмерную сетку, а катионы щелочного металла расположены в пустотах этого каркаса, образуя каналы вдоль осей  $a$  и  $b$ .

3. **LiGaGe (пр. гр.  $P6_3mc$ )**: Данный структурный тип реализуется для  $LiZnPn$  ( $Pn = Sb, Bi$ ) [18,19] Рис. 3. Трёхмерный каркас состоит из тетраэдров  $[ZnPn_4]$ , а атомы лития расположены в пустотах этого каркаса, образуя колонны вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

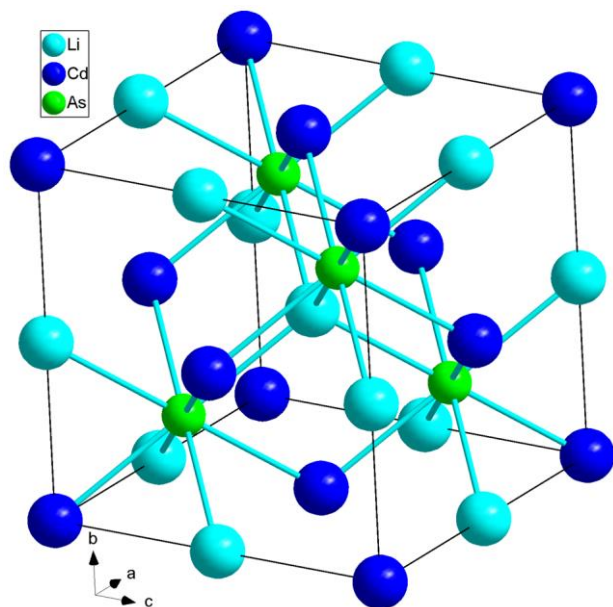


Рис. 4. Структура  $LiCdAs$ , (структурный тип  $MgAgAs$ , пр. гр.  $F-43m$ ).

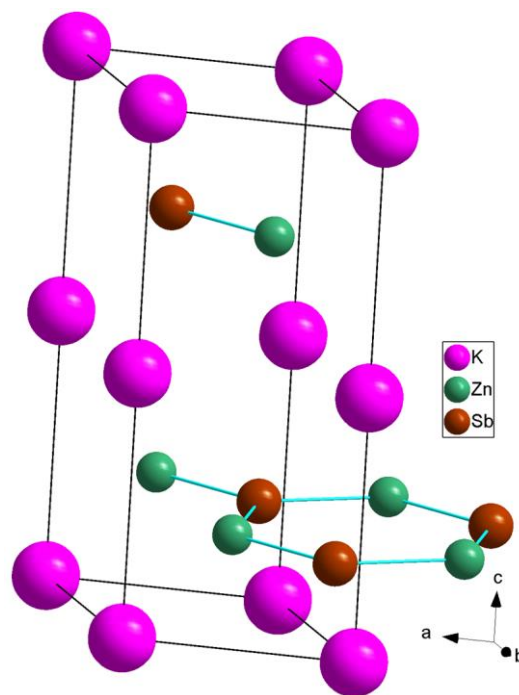


Рис. 5. Структура  $KZnSb$ .

4.  **$MgAgAs$  (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ )**: Такой структурный тип наблюдается для  $Li(Zn,Cd)Pn$  ( $Pn = P, As$ ) [20–22], Рис. 4. В этих соединениях атомы лития и переходного металла образуют структуру, напоминающую  $NaCl$ , а атомы пниктогена располагаются в центре кубов  $[Li_4Cd_4]$ .

5.  **$ZrBeSi$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )**: В этом структурном типе кристаллизуются  $KZnPn$  ( $Pn = P, As, Sb, Bi$ ) и  $KHgPn$  ( $Pn = As, Sb$ ) [23–26], Рис. 5. Графеноподобные слои образованы атомами переходного металла и пниктогена, а атомы щелочного металла располагаются над центрами шестиугольников  $[TM_3Pn_3]$

В первых четырёх структурных типах переходный металл имеет тетраэдрическое окружение, в случае же пятого структурного типа наблюдаются плоские графитоподобные слои из чередующихся атомов ТМ и

Pn, при этом каждый атом переходного металла расположен в центре треугольника из атомов пниктогена [8].

Фазы состава 111, содержащие марганец  $AMnPn$ , в основном представлены соединениями, кристаллизующимися в двух очень близких структурных типах –  $PbFCI$  в случае тяжёлых щелочных металлов и  $LiMnP$  в случае лития и всех пниктидов за исключением висмута [9,27–30]. Данные соединения имеют пространственную группу  $P4/nmm$ , а различие в этих структурных типах состоит в способе размещения катионов А между слоями [8]. Высокотемпературная модификация  $LiMnAs$  кристаллизуется в кубической сингонии, (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) и устойчива выше 770К [31].

За исключением  $LiZnPn$  структурный тип всех известных в литературе пниктидов состава  $ATMPn$  не зависит от пниктогена для переходных металлов 12 группы (группы цинка) в то время, как соединения с марганцем независимо от состава имеют один и тот же структурный тип.

### 2.2.2 Теоретическое обоснование существования ряда висмутидов $ATMVi$ (А = щелочной металл, $TM = Zn, Cd$ )

Из Табл. 1, следует, что на момент начала данной работы было известно всего несколько висмутидов, относящихся к семейству  $ATMVi$  (А = щелочной металл,  $TM = Zn, Cd$ ), в то же время, многие аналоги с более легкими пниктогенами известны. Действительно, до 2020 г среди висмутидов подсемейства  $ATMVi$  были известны лишь соединения, содержащие марганец,  $LiZnVi$ , полученный и охарактеризованный структурно в конце 70-х годов 20 века [32], и  $KZnVi$ , синтезированный только в 2021 г.

Практически единственным висмутидом, физические свойства которого были подробно изучены, является  $KZnVi$  (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ). Для него были обнаружены интересные электронные и магнитные свойства. Так, при исследовании транспортных свойств была обнаружена низкотемпературная

сверхпроводимость (0.85 K), причём сверхпроводящие свойства приобретает только внешний поверхностный слой кристаллов. Также обнаружено сильное магнитосопротивление, достигающее 900% при 9Т, имеющее нелинейный характер, и осцилляции кривой  $R(H)$  при низких температурах [25,26]. Такое сочетание необычных свойств в одном соединении представляет большой интерес. Также стоит отметить методику роста кристаллов – рост проводили из расплава собственных компонентов, содержащего избыток щелочного металла.

В настоящее время для ответа на вопрос о возможности существования еще неизвестных висмутидов  $ATM\text{Bi}$  важное значение приобрели теоретические расчеты. Так, в работе [1] были проведены обширные квантовохимические расчеты, позволившие предсказать кристаллическое строение и термодинамическую стабильность ряда неизвестных на тот момент соединений, а именно,  $\text{NaZnBi}$ ,  $\text{NaCdBi}$ ,  $\text{RbCdBi}$ ,  $\text{KZnBi}$ . Предсказанные теоретически соединения в большинстве случаев оказались изоструктурными более лёгким аналогам, однако для некоторых соединений, а именно,  $\text{KZnBi}$ , сделать однозначный вывод о структурном типе не удалось. В работе [33] было также предсказано, что, для соединения  $\text{NaCdBi}$  возможно полиморфное превращение с изменением пространственной группы  $Pnma$  на  $R\bar{6}_3mc$ . То, что теоретические расчеты позволяют предсказать существование ранее неизвестных соединений и провести их направленный синтез, было продемонстрировано в работе [34], в которой предсказанные теоретически сложные антимониды  $(\text{Rb,Cs})(\text{Zn,Cd})\text{Sb}$  были получены экспериментально, проявляющие свойства эффективных термоэлектриков [35].

Рост доступности и скорости вычислений позволил проводить скрининг большого количества известных материалов на наличие каких-либо интересных электронных и магнитных свойств. Так, в последнее время уже давно известный, но остававшийся неизученным висмутид  $\text{LiZnBi}$ , также

привлѣк внимание научных групп, занимающихся квантовохимическими расчѣтами. Результаты этих расчѣтов показывают возможное наличие как свойств, связанных с топологией ферми-поверхности – предполагается наличие свойств полуметалла Дирака [36], так и наличие нескольких стабильных полимофных модификаций данного соединения [37].

В работе [38] на основании расчѣтов из первых принципов, для соединений RbZnBi и CsZnBi было предсказано кристаллическое строение, аналогичное более лёгкому аналогу KZnBi, и свойства топологических изоляторов. Таким образом, теоретические расчѣты из первых принципов позволяют заложить фундамент для проведения экспериментов по синтезу новых соединений, отсеивая заведомо нестабильные при нормальных условиях соединения, а также предлагая целевые объекты, потенциально обладающие интересными для изучения физическими свойствами.

2.2.3 Пниктиды семейства 111 состава  $AETMPn$  ( $AE = Ca, Sr, Ba, Eu$ ;  $TM = Cu, Ag, Au$ ;  $Pn = P, As, Sb, Bi$ )

Табл. 2. Данные о строении двойных пниктидов состава  $AETMPn$ . Известным пниктидам соответствуют окрашенные ячейки, цвет ячейки обозначает структурный тип (голубой –  $TiNiSi$  ( $Pnma$ ), жѣлтый –  $ZrBeSi$  ( $P63/mmc$ ), розовый –  $MgAgAs$  ( $F4-3m$ ), серый –  $LiGaGe$  ( $P63mc$ ), красный –  $ZrNiAl$  ( $P-62m$ )).

	Ca		Sr		Ba		Eu	
Cu	P	As	P	As	P	As	P	As
	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi
Ag	P	As	P	As	P	As	P	As
	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi
Au	P	As	P	As	P	As	P	As
	Sb	Bi	Sb	Bi (>214 K) Bi (<214 K)	Sb	Bi	Sb	Bi

Определенный интерес представляет также синтез и исследование соединений семейства 111, имеющих состав  $AETMPn$ , где  $AE = Ca, Sr, Ba, Eu$ ;  $TM = Cu, Ag, Au$ ;  $Pn = P-Bi$ . В таблице 2 приведены сведения о кристаллическом

строении известных соединений этого подсемейства. По сравнению с ранее рассмотренным подсемейством  $ATMPn$ , можно видеть, что для подавляющего большинства составов реализуется структурный тип  $ZrBeSi$  (Рис. 5 пр. гр.  $P63/mmc$ ). Кроме этого, встречаются и другие структурные типы, три из которых уже были описаны ранее ( $TiNiSi$ ,  $LiGaGe$  и  $MgAgAs$ , Рис. 2, Рис. 3 и Рис. 4 соответственно), а еще один тип структуры –  $ZrNiAl$  ( $P-62m$ ) - среди представителей подсемейства  $ATMPn$  не встречался. Структура двух соединений, относящихся к этому структурному типу ( $CaAgP$  и  $CaAgAs$ ), состоит из тетраэдров  $[AgPn_4]$  и тетрагональных пирамид  $[CaPn_5]$ , атомы металлов располагаются в центрах этих полиэдров, а сами полиэдры соединены рёбрами.

Многие из этих соединений согласно теоретическим расчетам [39,40] представляют интерес как полуметаллы Вейля и Дирака. Стоит отметить, что такие соединения также соответствуют формализму Цинтля, учитывая, что переходные металлы подгруппы меди проявляют формальную степень окисления +1 (электронная конфигурация  $d^{10}$ ). До недавнего времени данные соединения были охарактеризованы лишь структурно, монокристаллы этих соединений, пригодные для физических измерений не были получены [40–42], однако возросшее количество теоретических работ в этой области привлекло внимание различных научных групп, которые успешно синтезировали некоторые соединения и провели физические измерения их свойств, которые стоит рассмотреть подробнее.

Для висмутидов, содержащих европий и d-металл подгруппы меди, на данный момент получены и охарактеризованы  $EuCuBi$  и  $EuAuBi$ . Монокристаллы  $EuCuBi$  были получены из расплава собственных компонентов с мольным соотношением реагентов  $Eu : Cu : Bi = 2:1:4$ . Полученные кристаллы гексагональной формы с размерами до  $1 \times 1 \times 0.5$  мм были охарактеризованы структурно, кроме того, были изучены их транспортные и магнитные свойства.

EuCuBi кристаллизуется в структурном типе ZrBeSi (Рис. 5), аналогично KZnBi. Гексагональные сетки из чередующихся атомов меди и висмута расположены параллельно друг другу, атомы европия расположены между слоями. Магнитные измерения показали наличие антиферромагнитного упорядочения при  $T_N = 11.2\text{K}$ , а транспортные измерения демонстрируют наличие в образце магнитосопротивления [43].

В случае EuAuBi для полученных кристаллов обнаружены сверхпроводящие свойства с  $T_c = 2.2\text{K}$ , а также антиферромагнитное упорядочение при  $T_N = 4\text{K}$ . Данное соединение кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{6}_3mc$ , понижение симметрии вызвано преобразованием плоской гексагональной сетки TM-Bi в гофрированную. Также обнаружена существенная зависимость второго критического поля ( $H_{c2}$ ) от ориентации кристалла. Так при приложении внешнего магнитного поля перпендикулярно гофрированным слоям (параллельно оси  $c$ ) величина  $H_{c2} = 9.8\text{ Тл}$ , если же внешнее поле ориентировано вдоль слоёв (перпендикулярно оси  $c$  кристалла), то величина  $H_{c2} = 3\text{ Тл}$  [44].

В случае стронция на данный момент успешно синтезированы и охарактеризованы все три висмутиды SrTMBi (TM=Cu, Ag, Au). Все они имеют одинаковое строение – относятся к наиболее распространённому в данном семействе структурному типу ZrBeSi. В случае SrCuBi были обнаружены сверхпроводящие свойства при температуре 2.2 К, которые относятся не ко всему объёму, а только к поверхностному слою, как и в случае KZnBi. При приложении внешнего давления к образцу критическая температура растёт и достигает максимума в 4.8 К при давлении 6.2 ГПа. Наличие свойств полуметалла Дирака, а также наличие поверхностного сверхпроводящего слоя делают этот материал интересным для дальнейших исследований физических свойств [45]. SrAgBi также кристаллизуется в структурном типе ZrBeSi и изоструктурен рассмотренным выше соединениям.

Магнитотранспортные измерения показывают наличие сверхпроводящих свойств с  $T_c = 2.9$  К и величиной  $H_{c2} = 2.4$  Тл, а также наличие нелинейного магнитосопротивления. В тоже время объёмная доля сверхпроводящей фазы невелика и составляет всего 1.3% [46].

SrAuBi по физическим свойствам отличается от своих аналогов на основе меди и серебра, являясь сегнетоэлектриком ( $T$  перехода составляет 214 К). По-видимому, это связано с полиморфным превращением при  $T = 214$  К, структурные изменения состоят в понижении симметрии с переходом из пр.гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  в  $R\bar{6}_3mc$ . Также это соединение демонстрирует наличие сверхпроводящих свойств с  $T_c = 2.4$  К, а объёмная доля сверхпроводящей фазы составляет около 20%. Стоит отметить, что при разложении данного соединения было обнаружено образование висмутида  $Au_2Bi$ , который также является сверхпроводником ( $T_c = 1.8$  К) [47].

Среди соединений, содержащих барий, в литературе описаны свойства только  $BaAgBi$ , в то время как  $BaCuBi$  и  $BaAuBi$  на данный момент не исследованы.  $BaAgBi$  кристаллизуется в структурном типе  $ZrBeSi$  и не обладает сверхпроводящими свойствами вплоть до температуры в 1.6 К [48]. Для данного соединения были обнаружены свойства, характерные для полуметаллов Дирака, а также термоэлектрические свойства с  $ZT = 0.42$  [49]. При приложении внешнего давления понижается симметрия и пространственная группа соединения изменяется на  $Pnma$ , а затем, при давлении порядка 50 ГПа, на  $Pca2_1$  [48].

#### 2.2.4 Пниктиды семейства 111 состава $AAEPn$ ( $A = \text{Li} - \text{Rb}$ ; $AE = \text{Mg} - \text{Ba}$ ; $Pn = \text{Bi}$ )

Также место переходного металла могут занимать щелочноземельные металлы. В литературе хорошо описаны подобные соединения с литием, производные более тяжёлых щелочных металлов исследованы в значительно меньшей степени. Данные о структуре известных в литературе соединений приведены в Табл. 3. Можно видеть, что в этом подсемействе, так же как и в подсемействе  $ATMPn$ , наблюдается большое разнообразие структурных типов, при этом, для двойных пниктидов с участием лития структурный тип часто может изменяться при замене одного пниктогена на другой.

Табл. 3. Данные о строении пниктидов состава  $AAEPn$ , где  $A$  - щелочной металл,  $AE$  - щелочноземельный металл. Известным пниктидам соответствуют окрашенные ячейки, цвет ячейки обозначает структурный тип (голубой –  $TiNiSi$  ( $Pnma$ ), жёлтый –  $ZrBeSi$  ( $P63/mmc$ ), розовый –  $MgAgAs$  ( $F-43m$ ), серый –  $CaF_2$  ( $F-43m$ ), красный –  $ZrNiAl$  ( $P-62m$ ), зелёный –  $PbClF$  ( $P4/nmm$ ), фиолетовый –  $LiBaSi$  ( $P-6m2$ )).

A \ AE	Mg		Ca		Sr		Ba	
Li	P	As	P	As	P	As	P	As
	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	Bi	Sb	
Na		As			P	As	P	
	Sb							Bi
K	P	As						
	Sb	Bi		Bi				
Rb				As				
			Sb					

## 2.3 Висмутиды семейства 122

### 2.3.1 Соединения $ATM_2Pn_2$ ( $A = K, Rb, Cs$ ; $TM = Fe, Mn, Zn, Cd$ ; $Pn = P - Bi$ )

Табл. 4. Известные в литературе пниктиды состава  $ATM_2Pn_2$ .

	K		Rb		Cs	
Zn						
Cd						
Mn					P	
Fe	P	As		As	P	As
					Sb	

Данное семейство соединений кристаллизуется в структурном типе  $ThCr_2Si_2$  (Рис. 6).

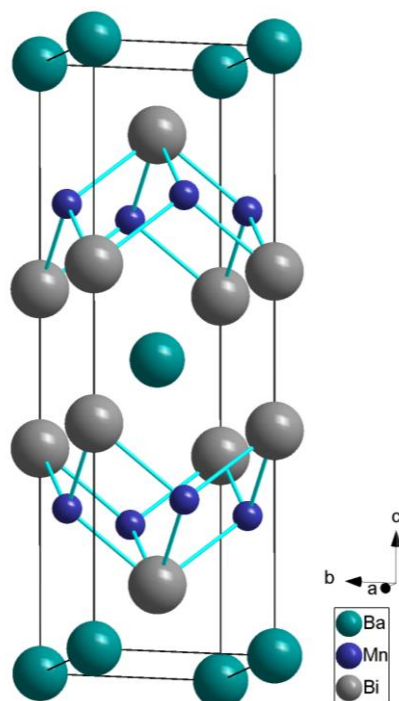


Рис. 6. Структурный тип  $ThCr_2Si_2$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) на примере  $BaMn_2Bi_2$ .

В отличие от большого количества соединений, содержащих щелочноземельный или редкоземельный металл с общим составом  $AETM_2Pn_2$  ( $AE = \text{ЩЗЭ}$  или  $\text{РЗЭ}$ ;  $TM = d\text{-металл}$ ;  $Pn - \text{пниктид}$ ) проявляющих широкое разнообразие свойств (сверхпроводимость, термоэлектричество,

магнетосопротивление [50–56]), соединения с щелочными металлами почти не известны в литературе. Так, наиболее известными и хорошо изученными соединениями являются железосодержащие сверхпроводники  $AFe_2As_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) [57,58],  $CsMn_2P_2$  [51],  $KFe_2P_2$  [59]. В данном структурном типе антифлюоритоподобные слои  $[TMPn]^{x-}$  чередуются со слоями положительно заряженных ионов  $A^+$  и удерживаются вместе за счёт кулоновского взаимодействия (Рис. 6).

2.3.2 Анализ данных о кристаллическом строении висмутидов семейства 122 и их аналогах с более легкими пниктогенами состава  $AETM_2Pn_2$ , где  $AE$  – ЩЗЭ,  $TM = Cu, Ag, Au, Pd, Pt$ .

Основываясь на анализе научных публикаций, а также структурной базы данных неорганических соединений (ICSD) об известных на сегодня представителях пниктидного семейства 122  $AETM_2Pn_2$  можно сделать вывод, что известные двойные висмутиды данной стехиометрии аналогично семейству 111, включают в свой состав d-металлы 11 и 10 групп, а также Mn. По аналогии с рассмотрением семейства 111, в Табл. 5 представлены сведения не только о строении известных висмутидов, но и обо всех пниктидах данного состава  $AETM_2Pn_2$  ( $AE=Ca, Sr, Ba, TM=Cu, Au, Ag, Pd, Pt, Mn; Pn=P-Vi$ ). Интересно отметить, что несмотря на существование двойных висмутидов стехиометрии 111, в состав которых входят металлы подгруппы цинка, ни одного 122 висмутида с участием элементов подгруппы цинка на момент начала данного исследования известно не было.

Табл. 5. Сведения о пниктидах состава  $AETM_{(2-x)Pn_2}$ . Известным пниктидам соответствуют окрашенные ячейки, цвет ячейки обозначает структурный тип (голубой –  $ThCr_2Si_2$  ( $I4/mmm$ ), жёлтый –  $CaBe_2Ge_2$  ( $P4/nmm$ ), розовый –  $BaAu_2Sb_2$  ( $P2_1/m$ ), серый –  $CaPt_2P_{2-x}$  ( $I4/mmm$ ), красный –  $SrPt_2As_2$  ( $Pmmn$ ), коричневый – ( $P-3m$ )). Буква с- для структурного типа  $ThCr_2Si_2$  означает, что структура коллапсировала.

$\begin{matrix} AE \\ TM \end{matrix}$	Ca		Sr		Ba	
Cu	c-P	c-As	c-P	c-As	c-P	c-As
			Sb		c-Sb	
Ag						c-As
						Bi
Au					Sb	
Pd	P	As	P	As	P	As
			As	Bi	Sb	Bi
			As (>1000 K)			
Pt	P			As		As
			Sb	Bi	Sb	Bi
				Bi (>600K)		
Mn	P	As	P	As	P	As
	Sb	Bi	Sb		Sb	Bi

В Табл. 5 можно видеть, что среди двойных пниктидов с участием d-металлов 11 группы большинство известных структур содержат медь, а с серебром и золотом известно всего три соединения:  $BaAg_{1.8}As_2$  [60],  $BaAg_{1.8}Bi_2$  [61],  $BaAu_2Sb_2$  [62]. В то же время двойные пниктиды стехиометрии 122 с палладием и платиной изучены весьма хорошо. Из Табл. 5 следует, что наиболее часто реализуется структурный тип  $ThCr_2Si_2$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ), однако, он характерен для легких пниктогенов, причем, во многих соединениях наблюдается неполная заселенность по d-металлу.

Кристаллическое строение данного структурного типа на примере  $BaMn_2Bi_2$  представлено на Рис. 6.

Структура состоит из антифлюоритоподобных слоёв  $[TMPn]^x$ , состоящих из тетраэдров  $TMPn_4$  с общими рёбрами, которые

чередуются со слоями положительно заряженных ионов  $AE^{2+}$ . Во взаимодействие между слоями большой вклад вносят силы кулоновской природы.

Следует отметить, что в данном структурном типе кристаллизуются ферроарсениды - вещества-родоначальники сверхпроводящего семейства  $AFe_2As_2$ , а также двойные арсениды  $AETM_2As_2$ , известные для всех d-металлов второй половины 3d-ряда ( $TM = Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ). Роль электроположительного металла, занимающего межслоевые позиции, кроме АЕ могут выполнять щелочные (Табл. 4) и редкоземельные металлы. Кроме сверхпроводящих свойств представители этого семейства демонстрируют и другие важные функциональные свойства, например, термоэлектрические и магнитные [50–56].

Интересной особенностью является возможность взаимодействия слоёв  $[TMPn]$  между собой за счёт образования связей  $Pn-Pn$ , таким образом, все структуры можно разделить на «коллапсировавшие» (collapsed), где такие связи образовались, и «не коллапсировавшие» (uncollapsed), в которых химическая связь между атомами пниктидов из разных слоёв не образуется. Образование связей  $Pn-Pn$  в коллапсировавших структурах приводит к уменьшению параметра  $c$  и отношения  $c/a$  элементарной ячейки по сравнению с не коллапсировавшими. В качестве примера можно привести пару соединений  $SrCo_2As_2$  и  $SrNi_2As_2$  [54], где при переходе от  $Co$  к  $Ni$  расстояние  $As-As$  сокращается с 3.33 Å до 2.84 Å. Коллапсированными являются также все двойные пниктиды со структурой  $ThCr_2Si_2$  с участием d-металлов 11 группы  $AETM_2Pn_2$ , где  $TM=Cu, Ag$ . Так, например, в структуре  $BaCu_2As_2$  расстояние  $As-As$  между атомами мышьяка из разных слоёв составляет 2.6 Å [63]. В результате коллапсирования образуются димерные ионы  $[As_2]^{4-}$ , однако, правило Цинтля всё равно выполняется благодаря тому, что атомам  $TM = Cu, Ag$  соответствует степень окисления +1.

Соединения этого семейства являются слоистыми, имеют морфологию наложенных друг на друга с некоторым смещением слабо связанных пластин. Стоит отметить, что взаимодействие  $Pn - Pn$  не ограничивается наличием или отсутствием химической двухцентровой двухэлектронной связи  $Pn-Pn$ , оно может возникать даже на значительном расстоянии между атомами  $Pn$  из разных слоев, существенно превышающем удвоенный эффективный ионный радиус пниктогена [64].

В случае, когда  $Pn = Vi$ , единственным известным соединением, кристаллизующемся в структурном типе  $ThCr_2Si_2$ , является  $BaMn_2Bi_2$ , для которого было высказано предположение о наличии сверхпроводящего перехода при частичном замещении  $Ba$  на  $K$  [53,65], другие же известные немногочисленные висмутиды с составом  $AETM_2Bi_2$  ( $AE = \text{ЩЗЭ}$  или  $\text{РЗЭ}$ ) кристаллизуются в других структурных типах [62,66–68].

Вторым по распространённости структурным типом является  $CaBe_2Ge_2$ , который представлен на Рис. 7. Этот структурный тип реализуется для семи соединений, представленных в Табл. 5.

Более подробно стоит рассмотреть подсемейство 122, которое включает соединения состава  $AETM_2Bi_2$ , где  $AE = Sr, Ba$ ;  $TM = Pd, Pt, Ag$ , которые кристаллизуются в собственном структурном типе –  $BaAu_2Sb_2$  (пр. гр.  $P2_1/m$ ),

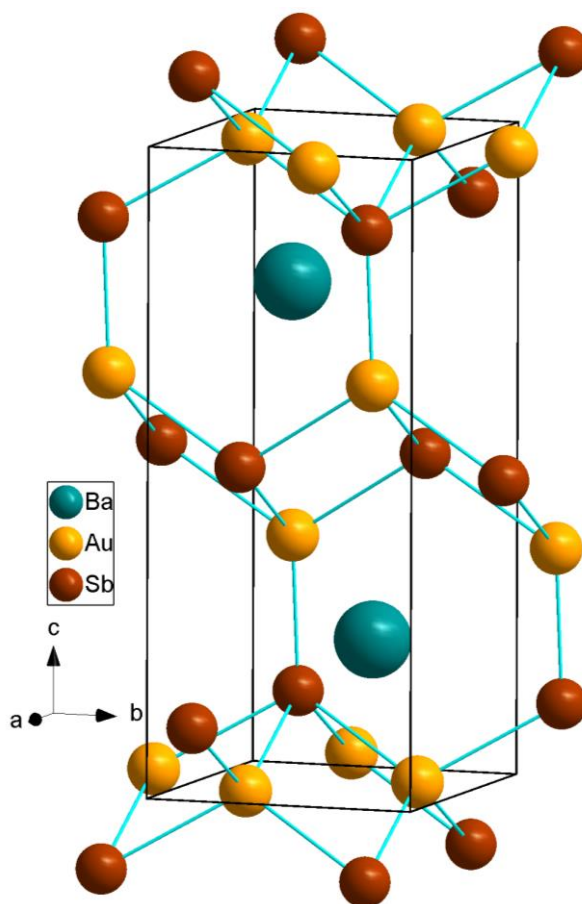


Рис. 7. Структура  $BaAu_2Sb_2$  (моноклинный вариант структурного типа  $CaBe_2Ge_2$ ). производном от  $CaBe_2Ge_2$ . Первые представители этого семейства –  $SrPd_2Bi_2$ ,  $BaAu_2Sb_2$  и  $BaPd_2Bi_2$  были получены в 2006 году [62]. Структурный тип  $BaAu_2Sb_2$  может быть описан как моноклинный вариант  $CaBe_2Ge_2$ : наличие нестехиометрии и, как следствие, разупорядочение в структуре приводит к понижению симметрии в данных соединениях. Эта структура характеризуется чередованием флюоритоподобных  $[BiTM]$  и инвертированных слоёв  $[TMBi]$  с образованием химической связи между атомами  $TM$  и  $Bi$  из разных слоёв, при этом атомы щелочноземельного металла заполняют каналы в трёхмерном каркасе, общий вид идеализированной структуры приведён на Рис. 7. Для представителей этого семейства характерна нестехиометрия по одному из

двух структурно независимых атомов переходного металла, а также разупорядочение одного из двух структурно независимых атомов висмута.

Позднее были описаны соединения  $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$  [61] и  $\text{BaPt}_2\text{Bi}_2$  [69], стоит отметить, что по литературным данным  $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$  кристаллизуется в пространственной группе  $P4/nmm$ , в то время как для остальных соединений характерна моноклинная сингония, что может быть объяснено как индивидуальными особенностями конкретного соединения, так и плохим качеством кристалла или ошибкой при уточнении. Так или иначе, других работ с уточнением структуры  $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$  в литературе не обнаружено.

$\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$  является интересным примером соединения, проявляющего полиморфизм в этом семействе. Так, для него существуют и тетрагональная модификация со структурным типом  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ , так и моноклинный вариант со структурой  $\text{BaAu}_2\text{Sb}_2$ . Более того, транспортные измерения показали наличие сверхпроводящих свойств у тетрагональной модификации  $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$  и отсутствие этих свойств у моноклинной. Для высокотемпературной тетрагональной фазы, которую удается стабилизировать при низких температурах путем закалки,  $T_c = 2.0$  К, а объёмная доля сверхпроводящей фазы более 60%. Исследования возможной нестехиометрии по позиции палладия не проводились [70].

Для  $\text{BaPt}_2\text{Bi}_2$  также обнаружены сверхпроводящие свойства ( $T_c = 2$  К), при этом полиморфизм не был обнаружен. Стоит отметить, что в литературе описана небольшая нестехиометрия по позиции платины – реальный состав согласно структурным данным  $\text{BaPt}_{1.95}\text{Bi}_2$ , что может обуславливать отсутствие тетрагональной модификации для этого соединения [69].

Соединения  $\text{CaPt}_2\text{P}_{2-x}$  и  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  являются уникальными в рамках данного семейства и кристаллизуются в своих собственных структурных типах. Ячейка  $\text{CaPt}_2\text{P}_{2-x}$  образуется в результате удвоения ячейки  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  по оси  $c$ .  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  представляет собой сложную модулированную структуру, которая может быть представлена в виде ячейки с пространственной группой  $Pm\bar{m}n$  и разупорядоченным атомом мышьяка, однако более точное описание может быть дано только с использованием 3+1 мерного описания структуры [71].

#### 2.4 Висмутиды $AETM\text{Bi}_2$ ( $AE = \text{Sr, Ba}$ ; $TM = \text{Mn, Zn, Cd}$ )

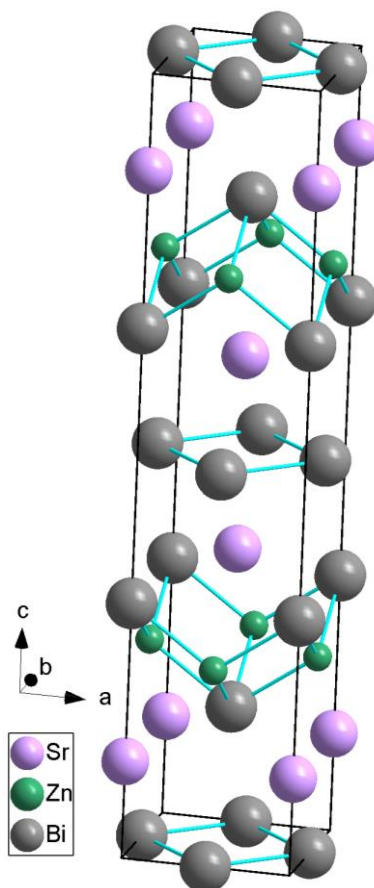


Рис. 8. Кристаллическое строение  $\text{SrZnBi}_2$ .

Помимо соединений 111 и 122 известны висмутиды с другим составом и строением. Рассмотрим некоторые из них, прежде всего те, которые также являются аналогами Fe-СП (железосодержащих сверхпроводников).

Соединения семейства 112  $AETMPn_2$  ( $AE = \text{Sr, Ba}$ ;  $TM = \text{Mn, Zn, Cd}$ ;  $Pn = \text{As, Sb, Bi}$ ), в случае  $Pn = \text{Bi}$  кристаллизующиеся в структурном типе  $\text{SrMnBi}_2$ , также

как и соединения 122 являются слоистыми, однако в их структуре кроме антифлюоритоподобного слоя  $[TM\text{Bi}]$  присутствует ещё один слой, который образован плоской квадратной сеткой из атомов висмута [72], общий вид этих висмутидов приведён на Рис. 8. Плоские квадратные слои из атомов висмута заряжены отрицательно ( $[\text{Bi}]^-$ ), с учётом этого, в структурах 112 также соблюдается формализм Цинтля. Аналогичные сетки встречаются и в других структурах, например, в  $\text{CeNiBi}_2$ . Природа химической связи в таких сетках была рассмотрена в ряде работ [73].

Активное изучение данных соединений также началось со сверхпроводящих арсенидов (например,  $\text{CaFeAs}_2$  [74]), вскоре расчёты показали наличие необычных свойств у  $\text{BaMnBi}_2$  и  $\text{BaZnBi}_2$  [75], причём, если в случае  $\text{BaZnBi}_2$  предположение о нетривиальных свойствах этого соединения оказалось ошибочным [76], то в случае  $\text{BaMnBi}_2$  необычное сочетание сверхпроводимости и антиферромагнитного упорядочения было подтверждено экспериментально [77].

## 2.5 Общие сведения о составе и строении тернарных пниктидов $A_xTM_yPn_z$ ( $A=\text{ЩМ}$ , $\text{ЩЗЭ}$ , $\text{РЗЭ}$ ; $TM = \text{Mn}$ , $\text{Zn}$ , $\text{Cd}$ , $\text{Hg}$ ), относящихся к другим семействам

Согласно данным, представленным в структурном банке данных ICSD [7], наряду с семействами 111, 122 и 112 существуют висмутиды и с другой стехиометрией. Как правило, если известны висмутиды, то известны и пниктиды аналогичного состава с более легкими пниктогенами, однако, в обратную сторону эта закономерность «работает» не всегда. В целом, при переходе от As и P к Sb и Bi разнообразие сложных пниктидов и по составу, и по строению уменьшается, что, по-видимому, связано с ослаблением прочности связей атомов металлов с висмутом по сравнению с более легкими

пниктогенами, а также уменьшением вклада кулоновской составляющей, что ослабляет взаимодействие с электроположительными металлами А, АЕ, РЗЭ.

Чаще всего в состав сложных висмутидов наряду с электроположительными металлами входят катионы переходных металлов 11 и 12 групп таблицы Менделеева (подгруппы меди и цинка) с конфигурацией  $d^{10}$ , а также производные марганца (II) [78–83]. Поэтому мы ограничимся общим рассмотрением соединений, содержащих именно эти d-металлы.

Особенность таких соединений состоит в том, что по своему составу они в подавляющем большинстве случаев подчиняются формализму Цинтля. Для соединений марганца это отвечает степени окисления +2 (эл. конф. Mn –  $d^5$  высокоспиновая), что соответствует максимальному выигрышу энергии в соответствии с первым правилом Хунда.

Рассмотрим некоторые пниктиды, прежде всего те, для которых известны висмутиды. Следует отметить, что сложные пниктиды  $A_xTM_yPn_z$  в состав которых входят катионы электроположительных металлов А (щелочных, ЩЗЭ или РЗЭ) и вышеперечисленных d-металлов ТМ, представляют широкий класс соединений, отличающихся разнообразием состава, строения и проявляемых функциональных свойств.

2.5.1 Строение двойных пниктидов состава  $A_xTM_yPn_z$ , где А – щелочной металл

Среди двойных пниктидов с участием щелочного и переходного металла можно выделить соединения с относительно высоким содержанием щелочного металла. Среди них следует упомянуть соединение  $K_{11}Cd_2Sb_5$ , кристаллизующееся в собственном структурном типе, относящимся к триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ) [84]. Также существуют и другие соединения с относительно высоким содержанием щелочного металла –  $A_4TMPn_2$  (А = Na, К; ТМ = Zn, Cd, Hg; Pn = P, As, Bi), которые относятся к различным структурным

типам, однако все содержат в себе общий элемент – линейные тримеры  $[TMPn_2]^{4-}$  с атомом ТМ в центре, которые размещены в матрице из катионов щелочного металла [8,14,85]. Схожими с ними по мотиву упаковки являются соединения с составом  $Cs_4M(As_7)_2$  ( $M = Zn, Cd$ ), где изолированные анионы  $[M(As_7)_2]^{4-}$  размещены в матрице из катионов цезия [86]

Стоит также упомянуть несколько семейств соединений, богатых переходным металлом, и имеющих два состава:  $AM_4Pn_3$  ( $A = Na, K, Rb, Cs; M = Zn, Cd, Mn; Pn = P, As$ ), где тетраэдры  $MPn_4$ , соединённые рёбрами и

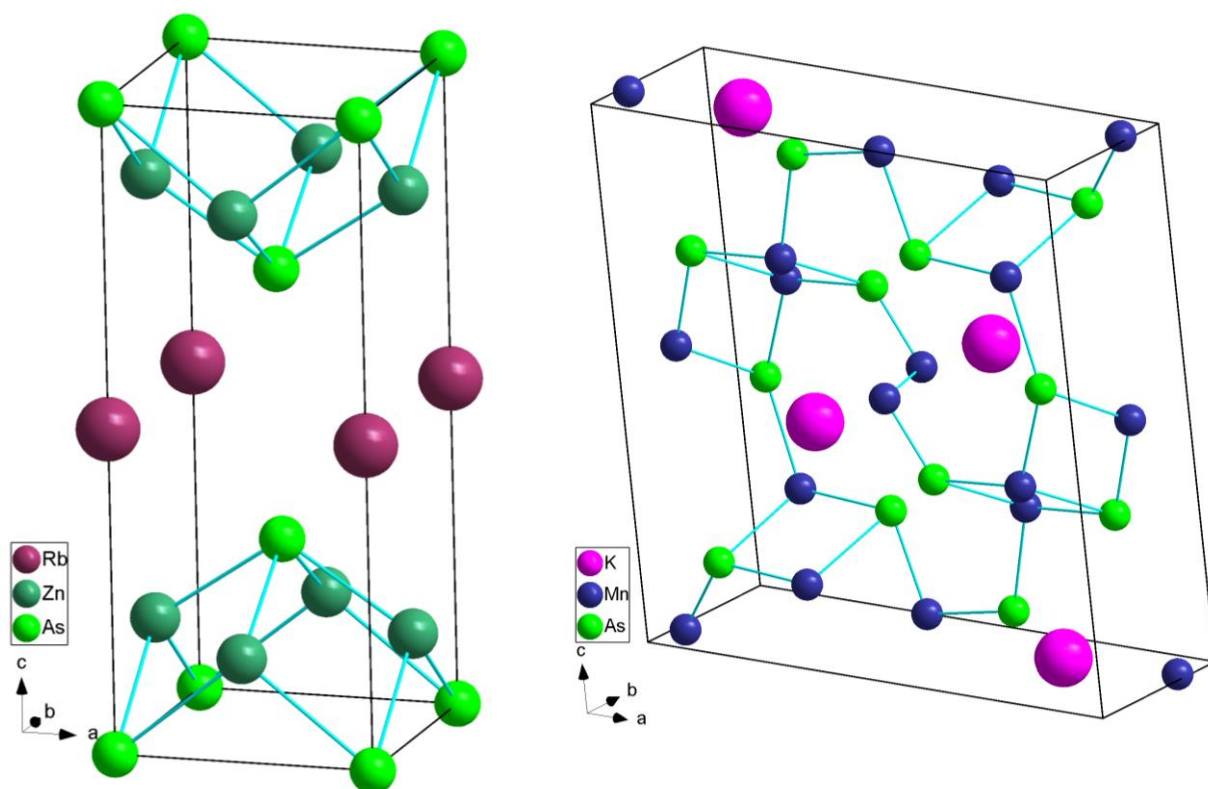


Рис. 9. Структура  $AM_4Pn_3$  и  $KMn_4As_3$ .

вершинами, образуют слои, которые разделены слоями катионов  $A^+$ .  $KMn_4As_3$  является исключением и имеет структуру сложной трёхмерной сетки из атомов Mn и As, а пустоты заполнены катионами калия [8,87,88] Рис. 9.

Второе семейство двойных пниктидов, богатых d-металлом, имеет стехиометрию  $A_2TM_5Pn_4$  ( $A = K, Rb; TM = Zn, Cd; Pn = As, Sb$ ), они кристаллизуются в одном структурном типе и имеют пространственную группу  $Cmcm$ , каркас соединений также образован из тетраэдров  $TMPn_4$ , соединённых вершинами и рёбрами [8] (Рис. 10).

Широкое разнообразие пниктидных соединений включает в себя и клатратные фазы  $A_8M_{18}Pn_{28}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ;  $M = Zn, Cd$ ;  $Pn = As, Sb$ ) [89,90]. Данные соединения кристаллизуются в пространственной группе  $Pm\bar{3}n$ , атомы щелочных металлов находятся в центрах клеток из 20 или 24 связанных между собой атомов пниктида и переходного металла [8].

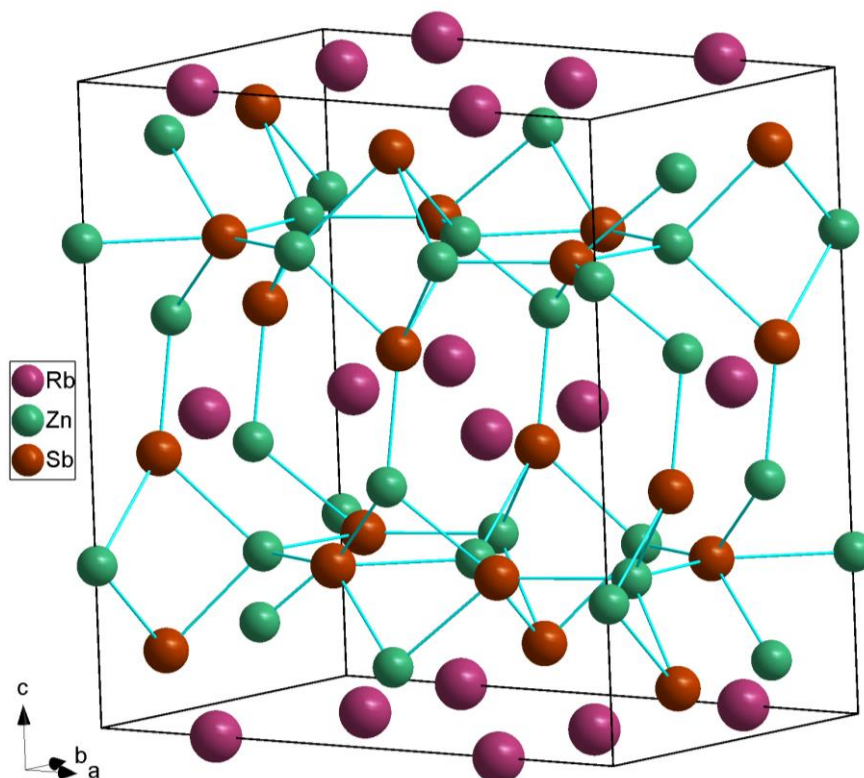


Рис. 10. Кристаллическое строение  $Rb_2Zn_5Sb_4$ .

2.5.2 Строение двойных пниктидов состава  $AE_xTM_yPn_z$ , где AE – щелочноземельный металл

По сравнению с соединениями, содержащими щелочные металлы, количество разнообразных по составу и строению тернарных пниктидов, содержащих щелочноземельные металлы, намного больше. Наибольшим разнообразием структурных типов отличается состав 212. Соединения с марганцем ограничены всего несколькими примерами:  $Sr_2MnPn_2$  ( $Pn = Sb, Bi$ ), пространственная группа  $Pnma$  [91,92]. Соединения 212 с элементами 12-й группы представлены гораздо шире и кристаллизуются в нескольких структурных типах:

1. **Yb<sub>2</sub>CdSb<sub>2</sub> (Cmc2<sub>1</sub>):** Ca<sub>2</sub>CdP<sub>2</sub>, α-Ca<sub>2</sub>CdAs<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>CdAs<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>CdAs<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>CdAs<sub>2</sub> [93,94], Рис. 11.

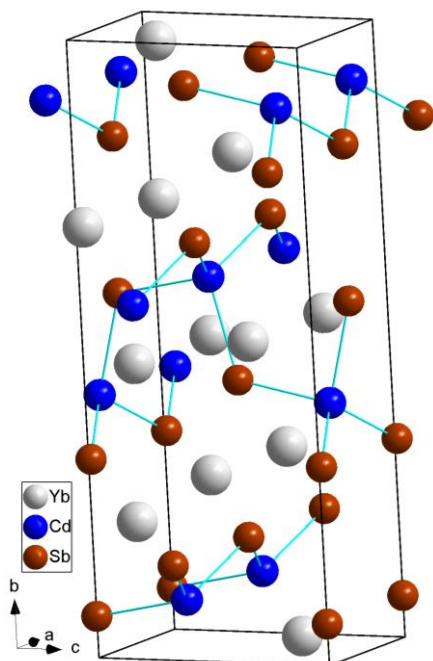


Рис. 11. Структура Yb<sub>2</sub>CdSb<sub>2</sub>.

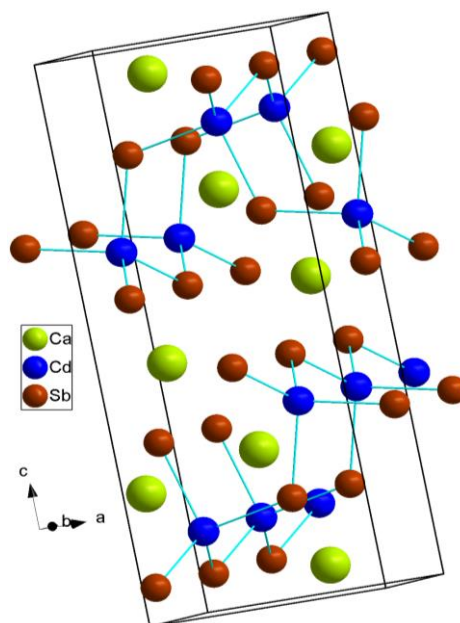


Рис. 12. Структура Ca<sub>2</sub>CdSb<sub>2</sub>.

2. **Ca<sub>2</sub>CdSb<sub>2</sub> (Pnma):** Ca<sub>2</sub>CdSb<sub>2</sub> [94], Рис. 12.
3. **Sr<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc):** Sr<sub>2</sub>ZnPn<sub>2</sub> (Pn = P, As, Sb, Bi), Eu<sub>2</sub>ZnPn<sub>2</sub> (Pn = Sb, Bi) [95]  
Кристаллическое строение аналогично KZnSb, с заселённостью цинка 50%, и приведено на Рис. 5.
4. **K<sub>2</sub>MnS<sub>2</sub> (Ibam):** Ba<sub>2</sub>ZnPn<sub>2</sub> (Pn = As, Sb, Bi) [96], Рис. 13

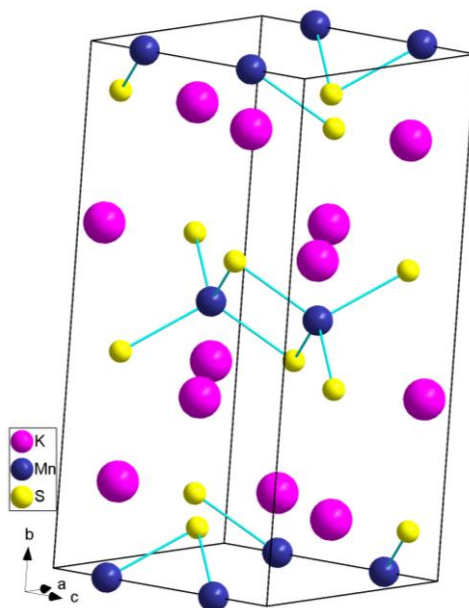


Рис. 13. Структура K<sub>2</sub>MnS<sub>2</sub>.

Несмотря на разнообразие структурных типов, все они, кроме  $\text{Sr}_2\text{ZnP}_2$ , содержат тетраэдры  $\text{TMPn}_4$ , образующие слои или цепи. Структура  $\text{Sr}_2\text{ZnP}_2$  имеет сходство с описанным выше  $\text{KZnPn}$  (Рис. 5), однако половина атомов цинка в слоях отсутствует.

Другая группа соединений с составом близким к  $2:1:2$  – это моноклинные фазы  $\text{Eu}_{10}\text{Mn}_6\text{Sb}_{13}$  ( $C2/m$ ),  $A_{11}M_6Pn_{12}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Eu}; M = \text{Zn}, \text{Cd}; Pn = \text{As}, \text{Sb}; C2/m$ ) и ромбическая фаза  $\text{Eu}_{10}\text{Cd}_6\text{Bi}_{12}$  ( $Cmmm$ ).  $\text{Eu}_{10}\text{Mn}_6\text{Sb}_{13}$  состоит из слоёв тетраэдров  $\text{MnSb}_4$ , соединённых гантелями  $\text{Sb}_2$  и линейными фрагментами  $\text{Sb}_3$ , а катионы расположены в полостях между этими слоями.  $A_{11}M_6Pn_{12}$  состоит из лент, образованных тетраэдрами  $\text{MPn}_4$  с общими вершинами, а ленты соединяются мостиковыми гантелями  $\text{Sb}_2$ . Ромбическая структура  $\text{Eu}_{10}\text{Cd}_6\text{Bi}_{12}$  образована слоями тетраэдров  $\text{CdBi}_4$  с общими вершинами и ребрами, слои соединяются гантелями  $\text{Bi}_2$ , а катионы европия располагаются в полостях между слоями.

### 2.5.3 Строение двойных пниктидов состава $\text{Ln}_x\text{TM}_y\text{Pn}_z$

Структурное разнообразие соединений с редкоземельными металлами в обозначенных рамках значительно скромнее, чем у щелочноземельных. Наибольшее количество таких тернарных пниктидов относится к составу  $\text{ATM}_3\text{Pn}_3$  ( $A = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}; \text{TM} = \text{Zn}, \text{Cd}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ). Во всех соединениях за исключением  $\text{LaZn}_3\text{As}_3$ , тетраэдры  $\text{TMPn}_4$  и треугольники  $\text{TMPn}_3$  образуют плоские слои, между которыми располагаются катионы редкоземельного металла, пространственная группа для этих соединений – гексагональная  $R\bar{6}_3/mmc$ .  $\text{LaZn}_3\text{As}_3$  образован трёхмерным каркасом тетраэдров  $\text{TMPn}_4$ , соединённых вершинами и рёбрами и имеет пространственную группу  $Pnma$  [97–99], вид данных структур показан на Рис. 14.

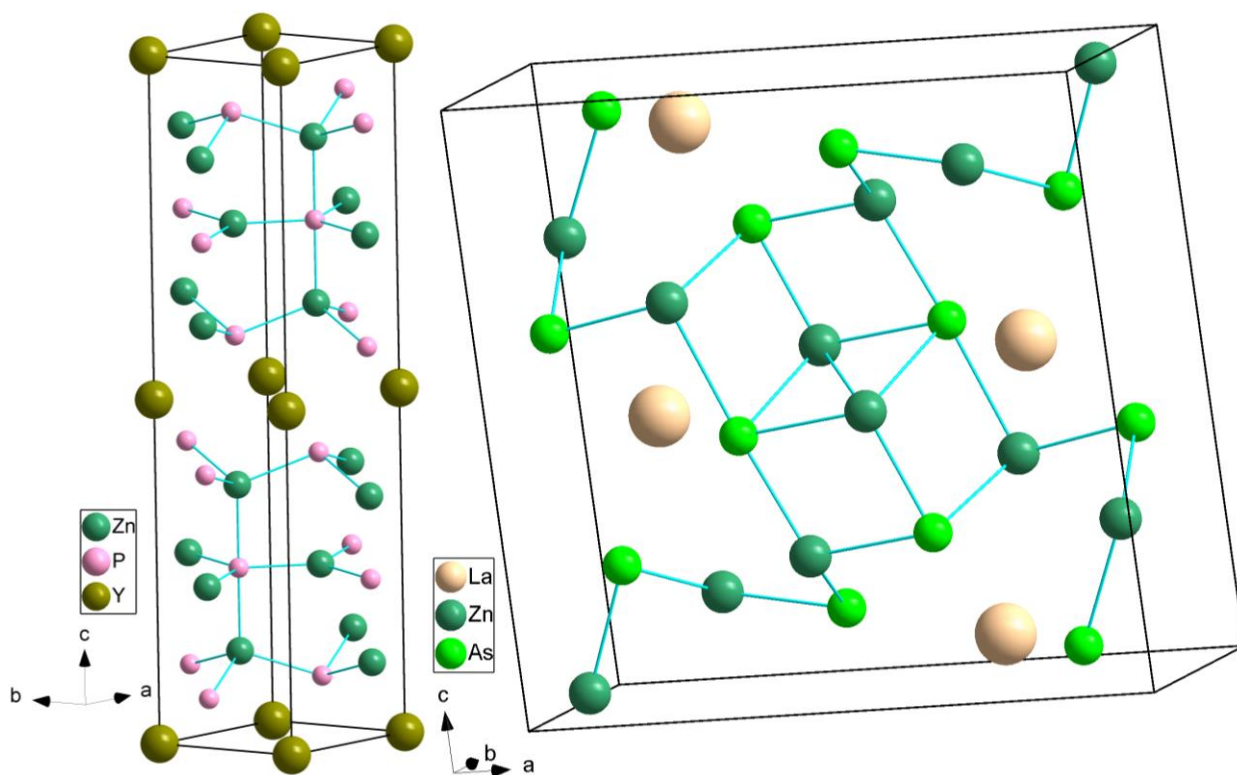


Рис. 14. Структура  $La_4Zn_7P_{10}$  и  $LnZn_3As_3$ .

В системе La-Zn-P также было обнаружено соединение с составом  $La_4Zn_7P_{10}$ , кристаллизующееся в собственном структурном типе, имеющее моноклинную сингонию и пространственную группу  $C2/m$ . Анионный каркас состоит из гантелей  $P_2$  и тетраэдров  $ZnP_4$  [100].

Также существует некоторое количество пниктидов, кристаллизующихся в структурном типе  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ , аналогично соединениям с щелочноземельным металлом в качестве катиона, при этом, для сохранения баланса зарядов заселённость позиций катионов  $A$  понижается до  $2/3$ , что соответствует составу  $A_{0.67}\text{TM}_2\text{Pn}_2$ . Такие соединения известны для  $A = \text{La-Nd}$ ,  $\text{Sm}$  в составе соединений  $A_{0.67}\text{Zn}_2\text{As}_2$  [8,101] (Рис. 15).

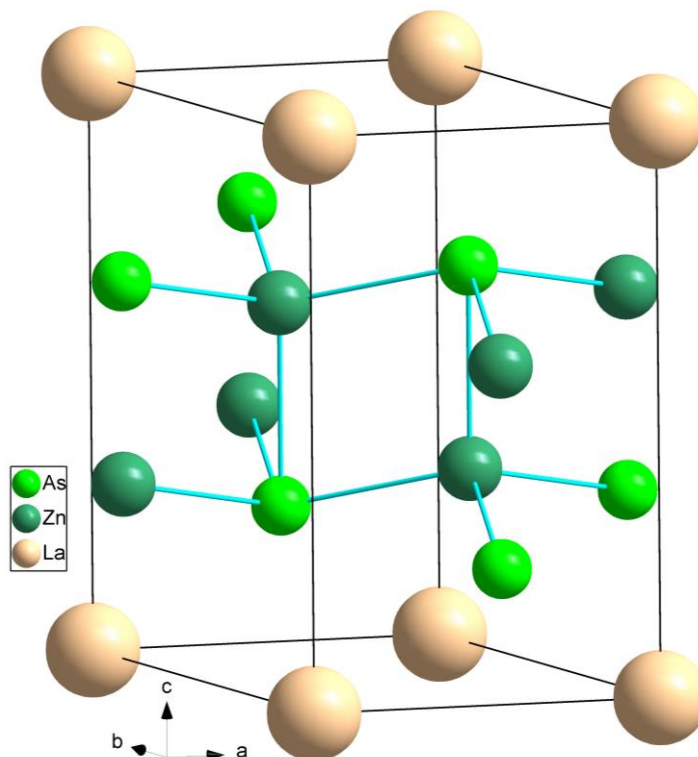


Рис. 15. Структура  $\text{La}_{0.67}\text{Zn}_2\text{As}_2$ .

Таким образом, резюмируя вышесказанное, можно говорить о большом разнообразии двойных пниктидов, в состав которых входят двухзарядные катионы ЩЗЭ и значительно меньшем разнообразии соединений с участием однозарядных и трёхзарядных катионов. Несмотря на большое разнообразие соединений и структурных типов, для большинства соединений основным строительным блоком является тетраэдр  $\text{TMPn}_4$ , который образует различные каркасные или слоистые структуры, формирует множество различных структурных типов. По-видимому, это связано с высокой устойчивостью этого базового блока по сравнению с другими возможными вариантами [8].

## 2.6 Методы синтеза сложных пниктидов

В зависимости от поставленной задачи может требоваться как поликристаллический, так и монокристаллический образец, поэтому стоит рассмотреть методы синтеза однофазных поликристаллических образцов и монокристаллов отдельно.

### 2.6.1 Синтез поликристаллических образцов

Для синтеза порошковых образцов используется стандартный ампульный метод синтеза. Навески реагентов смешивают в агатовой ступке и перетирают для лучшей гомогенизации, после чего помещают в алундовый тигель для предотвращения взаимодействия реагентов со стенками кварцевой ампулы в ходе синтеза. Часто для ускорения реакции и уменьшения нежелательного контакта со стенками тигля реакционную смесь тщательно перемешивают перетиранием в ступке или с помощью мельниц и запрессовывают в таблетки. Ампулу вакуумируют на вакуумном посту до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-3}$  мбар, после чего запаивают. Ампулу помещают в муфельную печь для отжига, после окончания синтеза ампулу вскрывают в аргоновом боксе. Состав полученного образца определяют при помощи порошковой рентгеновской дифракции. Для получения однофазных образцов вышеописанная процедура может проводиться несколько раз.[102].

### 2.6.2 Методы роста монокристаллов

Методам выращивания монокристаллов посвящено большое количество литературы (см., например, [103,104]) Кратко рассмотрим методы, применявшиеся в данной работе.

#### 2.6.2.1 Кристаллизация из расплава собственных компонентов (self-flux)

Метод роста из расплава собственных компонентов отличается относительной простотой и позволяет получить кристаллы без посторонних примесей в отличие от метода флюса, в котором в качестве растворителя

используются посторонние компоненты, способные загрязнить целевой продукт. Благодаря этим достоинствам этот метод роста кристаллов часто встречается в лабораторной практике [105,106]. Необходимым условием возможности применения данного метода является наличие на фазовой диаграмме, содержащей целевое соединение, области первичной кристаллизации, которая отвечает равновесию кристаллов целевого соединения и расплава, из которого это вещество кристаллизуется. Основы метода self-flux изложены в ряде публикаций [107,108]. Важно правильно выбрать стартовый состав так, чтобы происходил рост кристаллов исключительно целевой фазы, а также максимизировать интервал между температурой начала роста и окончанием процесса роста. Задача существенно усложняется, если фазовая диаграмма неизвестна, однако для выбора стартового состава можно использовать составляющие фазовые диаграммы (например, для выбора условий кристаллизации KСdВі полезную информацию дает (Т-х)<sub>p</sub>-сечение фазовой диаграммы системы Cd-Ві простого эвтектического типа, на которой отсутствуют какие-либо соединения) [109].

Материал тигля выбирается в соответствии с реакционной активностью реагентов, наиболее распространёнными являются керамические тигли из вакуум-плотного оксида алюминия, т. к. они обладают высокой химической стойкостью в широком интервале температур [110]. В некоторых случаях, при высокой температуре синтеза используются стеклографитовые тигли, обладающие ещё более высокой химической стойкостью в восстановительных условиях при высоких температурах. Для предотвращения потери легколетучих в условиях эксперимента компонентов тигли запаивают в вакуумированные кварцевые ампулы, а если в состав реакционной смеси входят щелочные металлы или температура синтеза превышает температуру рекристаллизации и размягчения кварцевого стекла (1200 – 1250°С), то для герметизации тиглей используют металлические контейнеры. Наиболее

распространённый материал для изготовления контейнеров – ниобий, отличающийся высокой температурой плавления (2468°C) и высокой химической стойкостью по отношению ко многим реагентам, но не к кислороду, поэтому ниобиевые контейнеры необходимо защищать, запаивая их в вакуумируемые кварцевые ампулы. В некоторых случаях возможно использование контейнеров из более дешевой нержавеющей стали специальных марок (например 08X18H10T или AISI 304), стойких к коррозии, что позволяет проводить нагревание в обычной печи без герметизации такого контейнера в кварцевую ампулу (если температура синтеза не превышает 900-1000 °C). Контейнеры заваривают в условиях инертной атмосферы при помощи дуговой сварки. Для проведения синтеза могут также использоваться вакуумируемые печи, а также печи с инертной атмосферой.

#### 2.6.2.2 Рост кристаллов с использованием флюса

Не всегда удаётся обеспечить рост кристаллов с нужным составом, используя расплав собственных компонентов. Так, ограничением может выступать высокая температура плавления смеси или малая концентрационная или узкая температурная область первичной кристаллизации нужной фазы на фазовой диаграмме. Подобные сложности встречаются, например, при синтезе соединений  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Ba, La, Ce, Eu$ ) [111,112]. Чаще всего в роли флюсов для синтеза интерметаллидов выступают металлы с низкой температурой плавления, способные растворять все реагенты – Pb, Sn, Bi, Al, Ga, In и др. [113–115].

#### 2.6.2.3 Получение монокристаллов из стехиометрической смеси

В случае некоторых соединений получить кристаллы с использованием флюса или методом self-flux не удаётся – не удаётся подобрать эффективный флюс или же происходит образование побочных фаз. В этом случае иногда удаётся получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа и некоторых экспериментов по изучению физических свойств при

нагревании без выхода в расплав с последующим охлаждением стехиометрических смесей с достаточно медленной скоростью. Такой подход широко используется в поисковых работах [16], а также позволяет установить принципиальную возможность получения искомого соединения. Основным недостатком этого метода – получаемые таким образом кристаллы, как правило, имеют небольшие размеры до 0.1x0.1мм и не могут быть использованы для многих физических измерений, таких как измерение сопротивления или эффекта Холла, а также исследование зонной структуры методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

## 2.7 Квантовохимические расчёты

Развитие вычислительной техники, а также совершенствование математического аппарата позволяют проводить расчёты для оценки зонной структуры и свойств веществ на основе их кристаллического строения. Наиболее распространёнными методами являются методы, основанные на теории функционала плотности (DFT). Точность расчёта всегда связана с его трудоёмкостью, для скрининга веществ для учёта обменного взаимодействия электронов используется приближение локальной плотности (LDA) – данный метод позволяет быстро оценить зонную структуру, а его точности достаточно для оценки ширины запрещённой зоны. Для увеличения точности расчёта, при необходимости, может использоваться дополнительная надстройка – обобщённое градиентное приближение (GGA), в таком случае для расчётов используется не просто электронная плотность в конкретной точке, а градиент электронной плотности в этой точке [116]. Подобные расчёты позволяют оценить энергии связей и заряд атомов в ячейке. Существуют различные пакеты программ позволяющие проводить подобные расчёты: WIEN2k [117], FPLO [118], Quantum Espresso [119] и др.

## 2.8 Постановка задачи

Открытие железосодержащих сверхпроводников вызвало волну интереса к тернарным пниктидам [50,57,105], а развитие расчётных методов позволило проводить поиск новых материалов не только среди уже известных фаз, но также и среди ранее неизвестных соединений, существование которых было предсказано теоретически [1,120,121]. Множество новых веществ было обнаружено в аналогичных железосодержащим сверхпроводникам соединениях, в основном, это семейства 111, 122, 112, а также их аналоги -  $ATM_xPn_y$ . В целом, все слоистые соединения являются интересными объектами для поиска новых материалов, так как предоставляют широкие возможности по изо- и гетеровалентному замещению, что дает возможность проводить направленный синтез материалов с заданными свойствами или изучать изменение свойств материалов при последовательном замещении одного из компонентов.

Получение висмутовых аналогов соединений, относящихся к семействам 111, 122, и их всестороннее исследование – важная и актуальная задача как с точки зрения поиска новых материалов с интересными магнитными свойствами или свойствами, связанными с нетривиальной топологией ферми поверхности, так и с фундаментальной точки зрения изучения взаимосвязи между составом соединений, их кристаллической и электронной структурой и проявляемыми функциональными свойствами, такими как сверхпроводимость.

Несмотря на широкое разнообразие структур среди висмутидов  $ATM_xPn_y$  сверхпроводимость часто встречается в различных семействах этих веществ, где  $TM$  – это переходные металлы  $d^8$ - $d^{10}$ , а  $A$  – щелочные или щелочноземельные металлы. Это свойство характерно как для слоистых соединений 111, таких как  $KZnBi$  с  $T_c = 0.85$  К и  $EuAuBi$  с  $T_c = 2.2$  К, так и для

соединений с трёхмерным каркасом образованным  $TM-Vi$ , например  $BaPt_2Bi_2$  и  $SrPd_2Bi_2$  с критической температурой около 2 К. Значительно отличаются от других соединения с составом 112, которые содержат в своей структуре квадратную сетку из атомов висмута, имеющую отрицательный заряд. В случае  $BaMnBi_2$  наличие данной сетки приводит к сосуществованию магнитных свойств и сверхпроводимости ( $T_c = 4$  К, при давлении 2.6 ГПа).

Благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию в атомах висмута, некоторые висмутиды, могут обладать уникальными физическими характеристиками, например свойствами топологического изолятора, как это было обнаружено для  $BiTeI$  [122],  $Bi_2Te_3$  [123],  $Na_3Bi$  [124]. Кадмий, как 4d металл может легко замещать цинк в соединениях, обладая умеренным эффектом спин-орбитального взаимодействия, также может придавать соединениям интересные физические свойства, что наблюдается, например, в случае арсенида кадмия -  $Cd_3As_2$  полуметалла Дирака [125–127].

Несмотря на большой интерес к  $Vi$ -содержащим представителям семейств 111 и 122, они до начала данного исследования оставались практически неизученными. В литературе описаны лишь единичные примеры получения таких соединений, причем, большинство известных примеров представляет синтез поликристаллических образцов. Поэтому отдельная важная задача состоит в получении монокристаллов с относительно большими размерами (порядка нескольких мм), так как проведение физических измерений на монокристаллических образцах позволяет получить более богатую информацию о свойствах соединений. Важно также отметить, что исследуемые системы с участием щелочных и щелочноземельных металлов неустойчивы на открытом воздухе, что значительно усложняет задачу синтеза и изучения данных соединений.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1 Исходные реагенты

В качестве исходных реагентов использовали:

- Na 99.9%, стеклянные ампулы 50г.
- K 99.9%, стеклянные ампулы 50г.
- Rb 99.9%, стеклянные ампулы 5г.
- Cs 99.9%, стеклянные ампулы 2г и 5г.
- Sb 99.99% гранулы 1-2мм.
- Bi 99.95%, марка Би-00, измельчённые в порошок слитки 2кг.
- Zn 99.9%, гранулы 4-6 мм.
- Cd 99.9%, в виде стружки или гранул 3-5 мм.
- Au 99.9%, гранулы 1-2мм.
- Ag 99.9%, проволока.
- Ba 99.9%, измельчённый слиток 100г.

Все операции с исходными реагентами, продуктами реакции, прекурсорами, а также пробоподготовку образцов для последующих измерений проводили в аргоновом боксе с содержанием кислорода и воды менее 0.5 и 0.1 ppm, соответственно.

## 3.2 Синтез $ATM\text{Bi}$

### 3.2.1 Синтез $\text{Na}TM\text{Bi}$ , $TM=\text{Zn}, \text{Cd}$

$\text{Na}$ ,  $\text{Zn}$  (или  $\text{Cd}$ ) и  $\text{Bi}$  помещали в алундовый тигель в мольном соотношении 1:1:6, затем тигель помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали и запаивали. Масса реакционной смеси обычно составляла 4-6 г, а расчетная масса получаемого соединения – 1-1.5 г. Ампулу с тиглем размещали в муфельной печи в вертикальном положении, или под небольшим наклоном, температурный профиль печи указан на Рис. 16.

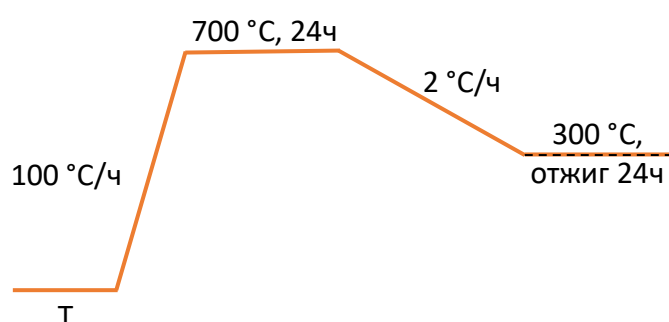


Рис. 16. Температурный профиль синтеза  $\text{NaZnBi}$  и  $\text{NaCdBi}$ .

После окончания синтеза избыток флюса удаляли при помощи высокотемпературного центрифугирования. Состав полученных пластин  $\text{NaZnBi}$  и кристаллов  $\text{NaCdBi}$  неправильной формы был установлен при помощи РСМА. Для проведения монокристалльного рентгеновского эксперимента кристалл необходимого для измерений размера (с линейными размерами до 0.1 мм) отбирали под вазелиновым маслом и для защиты кристалла от кислорода и влаги воздуха помещали в тонкостенный стеклянный капилляр, смоченный вазелиновым маслом, после чего запаивали. Для проведения измерений магнитной восприимчивости кристаллы заворачивали в парафильм, защищённый таким образом кристалл запаивали в стеклянную ампулу с атмосферой аргона, которая вскрывалась непосредственно перед проведением измерений.

### 3.2.2 Синтез $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$

Синтез кристаллов с замещением пниктида выполняли по методике аналогичной синтезу незамещённого  $\text{NaZnBi}$ . При этом, часть висмута в исходной шихте, а именно, 3, 4, 5, 7, 15, 45% от общего количества пниктидов заменяли на металлическую сурьму для получения кристаллов с частичным замещением висмута на сурьму. После окончания синтеза избыток флюса удаляли при помощи центрифугирования. Состав кристаллов устанавливали методом РСМА, а затем уточняли в ходе монокристалльного рентгеновского эксперимента. Из-за высокой гигроскопичности и быстрого разрушения кристаллов на воздухе, для проведения РСА кристаллы предварительно отбирали при помощи электронного микроскопа и хранили в сухом аргоновом боксе, а непосредственно перед измерениями, отобранные кристаллы доставляли к месту съёмки под слоем дегазированного и осушенного вазелинового масла.

### 3.2.3 Синтез $\text{RbZnBi}$ и $\text{KCdBi}$

Металлические Rb или K, Zn или Cd и Bi помещали в алундовый тигель в мольном соотношении 2:1:1 в случае  $\text{KCdBi}$  и в соотношении 1.5:1:1 в случае  $\text{RbZnBi}$ , тигель заваривали в защитный ниобиевый контейнер для предотвращения взаимодействия паров щелочного металла со стенками кварцевой ампулы и смещения состава расплава от исходного. Для защиты контейнера от окисления при высоких температурах его помещали в вакуумированную кварцевую ампулу, после чего получившуюся сборку

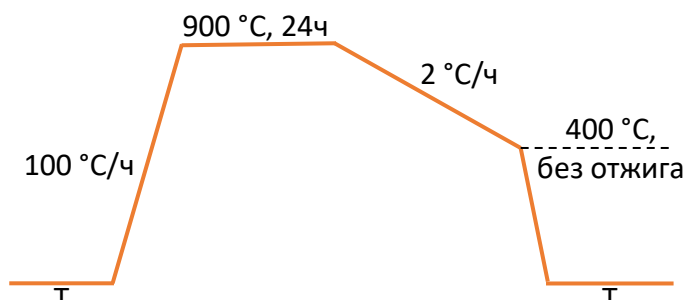


Рис. 17. Температурный профиль синтеза  $\text{RbZnBi}$ .

помещали в муфельную печь, температурный профиль работы печи представлен на Рис. 17.

Состав кристаллов определяли методами РСМА, структура полученных соединений установлена при помощи монокристалльного рентгеновского эксперимента. Предварительный отбор кристаллов проводился в аргоновом боксе, для защиты от действия кислорода и воды воздуха кристаллы помещали под слой осушенного и дегазированного вазелинового масла.

### 3.2.4 Синтез $ATM_2Bi_2$ ( $A = K, Rb, Cs$ ; $TM = Zn, Cd$ )

Металлические  $A$ ,  $TM$  и  $Bi$  помещали в алундовый тигель в мольном соотношении 2:3:4 (в случае  $KCd_2Bi_2$  соотношение соответствующих металлов составляло 0.25:2:2), тигель заваривали в защитный ниобиевый контейнер, для предотвращения взаимодействия паров калия со стенками кварцевой ампулы при высокой температуре. Для защиты ниобиевого контейнера от окисления на воздухе его запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу, после чего эту сборку помещали в муфельную печь, температурный профиль работы печи показан на Рис. 18.

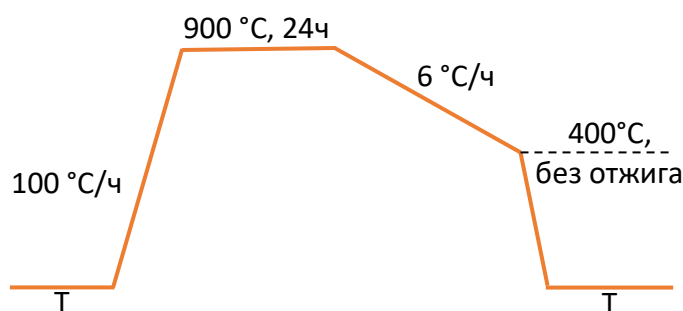


Рис. 18. Температурный профиль синтеза  $ATM_2Bi_2$ .

Состав кристаллов устанавливали при помощи РСМА, для проведения порошкового рентгеновского эксперимента несколько пластинчатых кристаллов перетирали с порошком аморфного  $SiO_2$  в объемном соотношении 1:1 для облегчения измельчения слоистых кристаллов и уменьшения поглощения образца. Для проведения монокристалльного рентгеновского эксперимента проводили предварительный отбор кристаллов подходящего

размера и формы в сухом боксе, затем для транспортировки к месту съёмки их помещали под слой осушенного и дегазированного вазелинового масла.

Кристаллическое строение 5 соединений –  $\text{KZn}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{RbZn}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{KCd}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{CsCd}_2\text{Bi}_2$  определено методами рентгеновской дифракции, кристаллы  $\text{CsZn}_2\text{Bi}_2$  охарактеризованы только при помощи РСМА из-за трудностей при синтезе этого соединения в виде однофазного образца (наибольшее соотношение  $R_A/R_{\text{TM}}$ ).

### 3.2.5 Синтез $\text{BaTM}_{1.8}\text{Bi}_2$ (TM = Ag, Au)

Барий, переходный металл и висмут помещали в алундовый тигель в мольном соотношении 1:2:8, после этого тигель заваривали в ниобиевый контейнер. Контейнер запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу, для защиты ниобия от окисления при высоких температурах, после чего сборку помещали в муфельную печь. Температурный профиль приведён на Рис. 19.

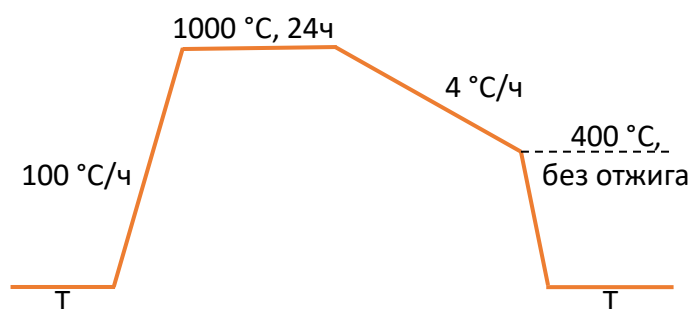


Рис. 19. Температурный профиль синтеза  $\text{BaAu}_2\text{Bi}_2$ .

Избыток флюса удаляли после вскрытия контейнера при помощи высокотемпературного центрифугирования. Полученные пластинчатые серебристые кристаллы были охарактеризованы при помощи РСМА, структура полученного соединения установлена в ходе монокристалльного рентгеновского эксперимента. Проведены измерения магнитной восприимчивости и сопротивления. В Табл. 6 приведена информация по синтезу и составу всех новых соединений.

Табл. 6. Сведения о полученных в работе висмутидах семейств 111 и 122: условия синтеза, состав по данным РСМА, способ определения кристаллического строения, данные о физических свойствах.

Соединение	Условия синтеза		Полученные соединения			
	Мольное соотношение реагентов	Центрифуг.	Состав по данным РСМА	Метод РСА	Физические свойства	Зонная структура
NaZnBi	1:1:6	+	Na <sub>1.1(1)</sub> Zn <sub>0.91(8)</sub> Bi <sub>0.93(4)</sub>	Моно	Металл, парамагнетизм Паули	PBE-GGA, ARPES
NaZnSb <sub>x</sub> Bi <sub>1-x</sub>	1:1:6(Sb <sub>x</sub> Bi <sub>1-x</sub> ) 0.03≤x≤0.45	+	NaZnSb <sub>x</sub> Bi <sub>1-x</sub> , x≥0.86 См. табл. 10	Моно		PBE-GGA[128]
NaCdBi	1:1:6	+	Na <sub>1.03(7)</sub> Zn <sub>0.93(5)</sub> Bi <sub>1.01(7)</sub>	Моно	Металл, парамагнетизм Паули	PBE-GGA
KCdBi	2:1:1	-	K <sub>1.03(12)</sub> Cd <sub>1.15(15)</sub> Bi <sub>1.16(10)</sub>	Моно	Металл	PBE-GGA
RbZnBi	1.5:1:1	-	Rb <sub>0.94(2)</sub> Zn <sub>0.91(2)</sub> Bi <sub>1.18(1)</sub>	Моно	Металл, сверхпроводник T <sub>c</sub> 3.5 К.	
KZn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	2:3:4	-	K <sub>1.01(2)</sub> Zn <sub>1.96(3)</sub> Bi <sub>2.03(3)</sub>	Поли		PBE-GGA, ARPES
RbZn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	2:3:4	-	Rb <sub>0.94(2)</sub> Zn <sub>2.02(4)</sub> Bi <sub>2.03(3)</sub>	Поли		PBE-GGA
CsZn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	2:3:4	-	Cs <sub>1.02(1)</sub> Zn <sub>1.91(3)</sub> Bi <sub>2.07(3)</sub>	-		PBE-GGA
KCd <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	0.25:2:2	+	K <sub>1.01(5)</sub> Cd <sub>2.25(18)</sub> Bi <sub>2.31(13)</sub>	Поли		
RbCd <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	2:3:4	-	Rb <sub>0.95(2)</sub> Cd <sub>1.99(2)</sub> Bi <sub>2.06(2)</sub>	Моно	Металл, парамагнетик	PBE-GGA, ARPES
CsCd <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	2:3:4	-	Cs <sub>1.00(4)</sub> Cd <sub>1.98(6)</sub> Bi <sub>2.02(4)</sub>	Поли		PBE-GGA
BaAu <sub>1.8</sub> Bi <sub>2</sub>	1:2:8	+	Ba <sub>1.06(5)</sub> Au <sub>1.79(9)</sub> Bi <sub>2.15(13)</sub>	Моно	Металл	PBE-GGA
BaAg <sub>1.8</sub> Bi <sub>2</sub>	1:2:8	+	Ba <sub>1.06(3)</sub> Ag <sub>1.81(2)</sub> Bi <sub>2.13(4)</sub>	Моно	Металл, СП II рода, T <sub>c</sub> 5.5К	PBE-GGA

### 3.3 Методы исследования

#### 3.3.1 Рентгеновская дифракция

Для исследования порошковых образцов методом рентгеновской дифракции использовались следующие приборы:

1. Rigaku Miniflex 600 (геометрия на отражение,  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ -излучение, детектор SC-70, кювета с атмосферой аргона для неустойчивых на воздухе образцов)
2. SmartLab SE (геометрия на просвет,  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ -излучение, 1D D/tex PSD детектор, приставка для исследования образцов в капилляре с возможностью вращения капилляра)

Обработка дифрактограмм осуществлялась при помощи программного пакета JANA2006 [129].

Для монокристалльного рентгеновского эксперимента использовали следующие приборы:

1. STOE STADIVARI, детектор Pilatus 100K, графитовый монохроматор и коллиматор с диаметром капилляра 0.5 мм, излучение  $\text{Mo K}\alpha$ .
2. Bruker D8 Quest, детектор Photon III, графитовый монохроматор, микрофокусная рентгеновская трубка, излучение  $\text{Mo K}\alpha$ .

Решение структур проводили при помощи программного пакета SHELXT [130], уточнение структуры проводили в программном пакете SHELXL [131], учёт поглощения выполняли при помощи программных пакетов SADABS [132] и DIFABS [133]. Визуализацию полученных данных проводили при помощи пакета Vesta 3 [134].

#### 3.3.2 Рентгеноспектральный микроанализ.

Исследование состава кристаллов при помощи PCMA проводили на электронном микроскопе JEOL 7001 F с приставкой, фиксирующей

распределение рентгеновского излучения по энергии INCA X-act. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета INCA.

### 3.3.3 Магнитная восприимчивость

Измерения магнитной восприимчивости проводили на SQUID DC магнетометре PPMS Quantum Design, в полях до 9 Тл, в диапазоне температур 2–298 К, а также MPMS Quantum Design в полях до 5 Тл, в диапазоне температур 3.5-298 К. В случае измерений на установке PPMS чувствительные к кислороду воздуха и парам воды образцы помещали в желатиновые капсулы и полностью покрывали вакуумной смазкой Ariezon K. Для измерений на установке MPMS образец монтировался в держатель в аргоновом боксе и транспортировался до установки в атмосфере аргона.

### 3.3.4 Транспортные свойства

Зависимость сопротивления образцов от температуры исследовали на PPMS Quantum Design магнетометре стандартным четырёхконтактным методом или на Cryogenic miniCFMS-5, а в случае высоких полей на Cryogenic CFMS-16. Для этого к кристаллу приклеивали 2 токовых контакта и два контакта для измерения потенциала, пример кристалла с контактами показан на Рис. 20.

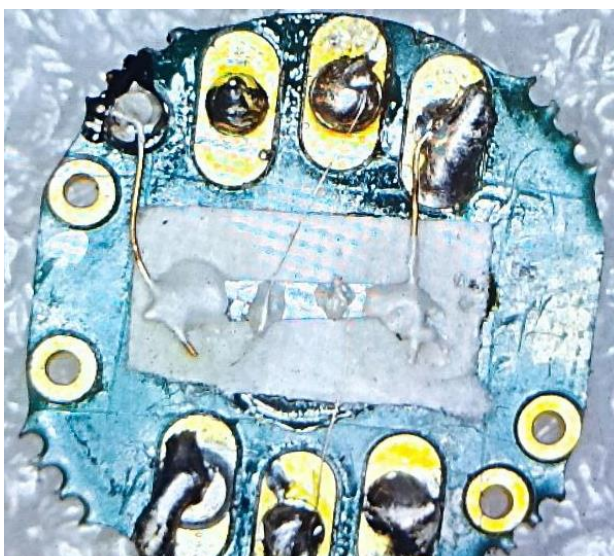


Рис. 20. Кристалл  $KCdV_6$  с приклеенными контактами на держателе CFMS. Длина кристалла около 2мм.

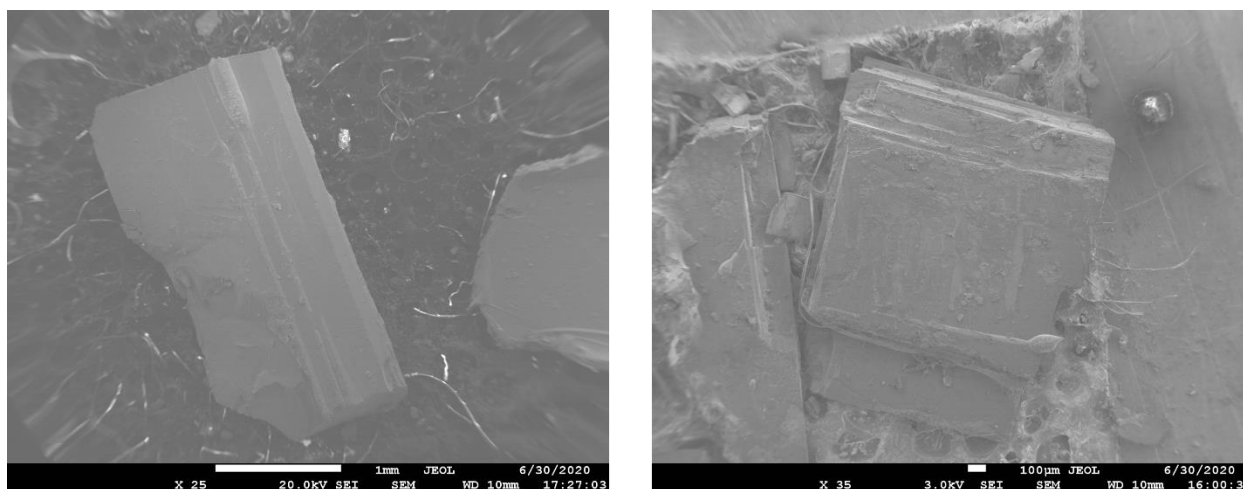
Измерения проводили в нулевом поле в диапазоне температур 2–298 К и 2–10 К в полях 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.45, 1.5, 2 Тл. Закрепление контактов на кристалле и самого кристалла на держателе проводилось в аргоновом боксе. Измерения сопротивления при температурах ниже 2 К проводились с использованием криостата растворения на установке BlueFors LD250, снабжённой 1-Т магнитом. Для транспортных измерений чувствительных к кислороду воздуха и парам воды образцов использовали специально изготовленные подложки в случае установки PPMS и для измерений андреевской спектроскопии. В случае установок CFMS и BF использовались стандартные столики для установки CFMS. Во всех случаях кристаллы покрывались слоем вакуумной смазки Ariezon K, для предотвращения контакта с воздухом при транспортировке до установки.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1 Висмутиды $ATM\text{Bi}$

Среди известных висмутидов семейства 111, синтез крупных кристаллов описан лишь для соединения  $\text{NaMnBi}$  [10], поэтому в качестве базовых условий эксперимента для получения кристаллов  $ATM\text{Bi}$  была выбрана методика получения  $\text{NaMnBi}$  с мольным соотношением исходных реагентов  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Bi}$  1:1:6, максимальной температурой синтеза – 600 °С и конечной температурой 300 °С. Относительно низкая температура синтеза позволяет проводить эксперимент в алундовом тигле, запаянном в вакуумированную кварцевую ампулу, без использования ниобиевого контейнера, несмотря на наличие в системе щелочного металла. Проведенные эксперименты показали, что соотношение реагентов и температурный интервал охлаждения расплава подходят для выращивания монокристаллов  $\text{NaTMBi}$ . Скорость охлаждения была выбрана 2 °С/час, а затем, в ходе оптимизации методики, была увеличена до 5 °С/час. В случае  $\text{NaZnBi}$  это позволило сократить время

синтеза почти в 2.5 раза, при сохранении размеров кристаллов (вплоть до 5x3x0.5 мм), в случае NaCdBi скорость охлаждения напрямую влияет



а) б)  
Рис. 21. Микрофотографии NaCdBi (а) и NaZnBi (б).

Табл. 7. Основные кристаллографические параметры и сведения о рентгеноструктурном эксперименте для АТМВі.

Химическая формула	NaCdBi	NaZnBi	KCdBi
$M_r$ (г/моль)	344.37	297.34	360.48
Группа симметрии	Ромбическая, $R\bar{3}m$	Тетрагональная, $P4/nmm$	
Температура съёмки (К)	294	294	135(2)
$a$ , Å	8.0812(5)	4.5114(5)	4.8634(14)
$b$ , Å	4.8026(3)	4.5114(5)	4.8634(14)
$c$ , Å	8.7320(7)	7.5970(10)	8.370(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	338.90 (4)	154.62(4)	197.97(13)
$Z$	4	2	2
Тип излучения	Mo K $\alpha$		
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	57.95	64.39	50.544
Размер кристалла (мм)	0.1 × 0.06 × 0.04	0.08x0.04x0.03	0.231x0.140x0.03
Информация о сборе данных			
Дифрактометр	STOE		Bruker D8 Quest
Учёт поглощения	Multi-scan	Difabs	SADABS
$T_{min}$ , $T_{max}$	0.737, 0.823		0.0094, 0.0529
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ отражений	4175, 505, 432	2483, 177, 164	1534, 184, 179
$R_{int}$	0.043	0.0516	0.071
Уточнение структуры			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0.038, 0.102, 1.07	0.052, 0.138, 1.15	0.0332, 0.0751, 1.043
Количество уточняемых параметров	19	10	9
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.75, -2.04	2.70, -2.73	2.202, -1.924
Код депонирования в структурной базе данных ICSD	1956988	1956989	---

на морфологию кристаллов – при 2 °С/час были получены крупные кристаллы неправильной формы напрямую влияет на морфологию кристаллов – при 2 °С/час были получены крупные кристаллы неправильной формы с линейными размерами до 8 мм и иглы, при скорости охлаждения 5 °С/час были получены пластинчатые кристаллы с размерами до 2x2x1 мм. Состав полученных кристаллов определяли при помощи РСМА, микрофотографии, полученные в ходе исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе показаны на Рис. 21.

Полученные структурные данные приведены в Табл. 7.

Различие в методиках синтеза для соединений, содержащих натрий и более тяжёлые щелочные металлы, такие как калий и рубидий обусловлено наличием стабильных фаз с составом 122 для металлов тяжелее натрия, в результате чего, при попытках роста из избытка висмута в расплаве создаются условия формирования не только кристаллов 111, но и кристаллов 122, в результате чего в системе можно получить кристаллические сростки, состоящие из 111 в толще образца и покрытые слоем фазы 122, что неоднократно наблюдалось экспериментально. Особенно ярко данный эффект выражен для системы K-Cd-Bi. Таким образом, для получения монокристаллов двойных висмутидов семейства 111 с участием тяжёлых щелочных металлов потребовалось изменить соотношение реагентов. Такое решение было найдено: рост из избытка щелочного металла для соединений с составом 111 позволяет полностью исключить присутствие фазы 122 как примеси, а рост из эвтектики Cd-Bi с недостатком щелочного металла позволяет получать чистые кристаллы 122 без примеси 111, более подробно синтез соединений 122 будет обсуждаться ниже.

Обнаружить приведённые закономерности и оптимизировать соотношение исходных реагентов удалось в ходе анализа результатов синтезов с привлечением данных РФА продуктов реакции. Нагляднее всего

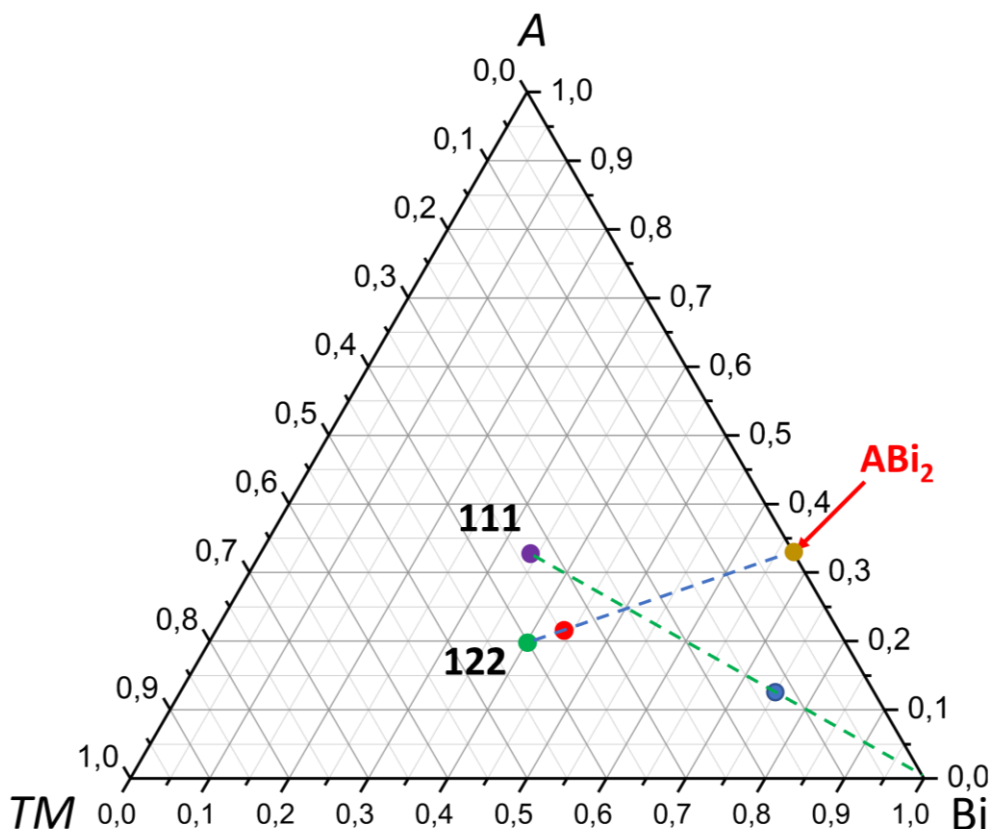


Рис. 22. Треугольник составов с нанесёнными на него основными точками. Чёрная точка - соединения состава 111, зелёная точка – соединения состава 122, синий круг - состав шихты для синтеза 111, красный круг - состав шихты для синтеза 122 (кроме  $KCd_2Bi_2$ ).

это можно продемонстрировать при помощи треугольника составов, который приведён на Рис. 22. При стартовом соотношении реагентов  $\nu(A) : \nu(TM) : \nu(Bi) = 1:1:6$  ("116") (синий круг на треугольнике составов, Рис. 22) на рентгенограммах поликристаллических образцов перетертых монокристаллов (порошкограммах), обычно в качестве примесей к монокристаллам 111 фигурировали фазы Bi и  $ABi_2$ . А когда в ходе оптимизации стали использовать стартовое соотношение 2:3:4 (234) рентгенограммы содержали только две фазы: 122 и  $ABi_2$ . Следует отметить, что соединения с составом 122 и  $ABi_2$  лежат на одной прямой со стартовым составом 234 (красный круг на треугольнике составов, Рис. 22). Это наблюдение дает основание утверждать, что соединения состава 122 и  $ABi_2$  лежат на квазибинарном разрезе эвтектического типа. Согласно известному правилу Н. С. Курнакова [135], если на пересечении двух линий, соединяющих

индивидуальные фазы, нет соединения, то только одна из этих линий может являться квазибинарным разрезом. Таким образом, можно предположить, что в случае  $A = \text{Na}$ , квазибинарным являлся разрез  $\text{Bi} - 111$ , а при переходе к более тяжёлым щелочным металлам ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) устойчивым становится квазибинарный разрез  $122 - \text{ABi}_2$ .

Табл. 8. Основные кристаллографические параметры и сведения о рентгеноструктурном эксперименте для  $\text{RbZnBi}$ .

Химическая формула	$\text{RbZnBi}$
$M_r$ (г/моль)	359.82
Группа симметрии	Гексагональная, $P6_3/mmc$
Температура съёмки (К)	140
$a, c$ (Å)	4.6827(9), 11.143(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	211.60(10)
$Z$	2
Тип излучения	$\text{Mo K}\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	58.375
Размер кристалла (мм)	0.134x0.08x0.071
Дифрактометр	Bruker D8 Quest
Учёт поглощения	SADABS
$T_{\min}, T_{\max}$	0.0213, 0.0849
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ] отражений	1712, 107, 95
$R_{\text{int}}$	0.1113
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.0335, 0.0702, 1.141
Количество отражений	107
Количество уточняемых параметров	8
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.697, -1.916

Наибольшие трудности синтеза в калиевых системах связаны, по видимому, с минимальным расстоянием между слоями в фазе 122 и близкой термодинамической стабильностью обеих фаз, что обуславливает лёгкий переход между фазами 122 и 111 при незначительном изменении внешних условий (температуры синтеза, концентрации реагентов в зоне роста, неравномерности охлаждения смеси, разной склонности к переохлаждению расплавов и т.д.). Можно предположить, что в случае  $A = \text{K}$  при охлаждении происходит смена квазибинарного разреза: при более высокой температуре устойчив разрез  $\text{Bi} - 111$ , а при понижении становится устойчивым разрез  $122 - \text{ABi}_2$ . Для рубидиевых систем данный эффект имеет место быть, однако выражен значительно слабее и позволяет получать качественные

монокристаллы 122 из эвтектики  $\text{RbTM}_2\text{Bi}_2\text{-RbBi}_2$ . В целом,  $\text{RbZnBi}$  значительно отличается от  $\text{NaTMBi}$  и  $\text{KCdBi}$ , и, так же, как и описанный в литературе  $\text{KZnBi}$ , кристаллизуется в гексагональной сингонии. Полученные структурные данные для  $\text{RbZnBi}$  приведены в Табл. 8.

$\text{NaZnBi}$  (а также  $\text{KCdBi}$ ) кристаллизуется в структурном типе  $\text{PbFCl}$  [8]: отрицательно заряженные антифлюоритоподобные слои  $[\text{ZnBi}]$  разделены катионами  $\text{Na}$ , атомы переходного металла образуют плоскую квадратную сетку, в то время как атомы  $\text{Bi}$  размещены над центрами квадратов в шахматном порядке, образуя тетраэдрическое окружение атомов  $\text{Zn}$ . Общий вид структуры представлен на Рис. 23.

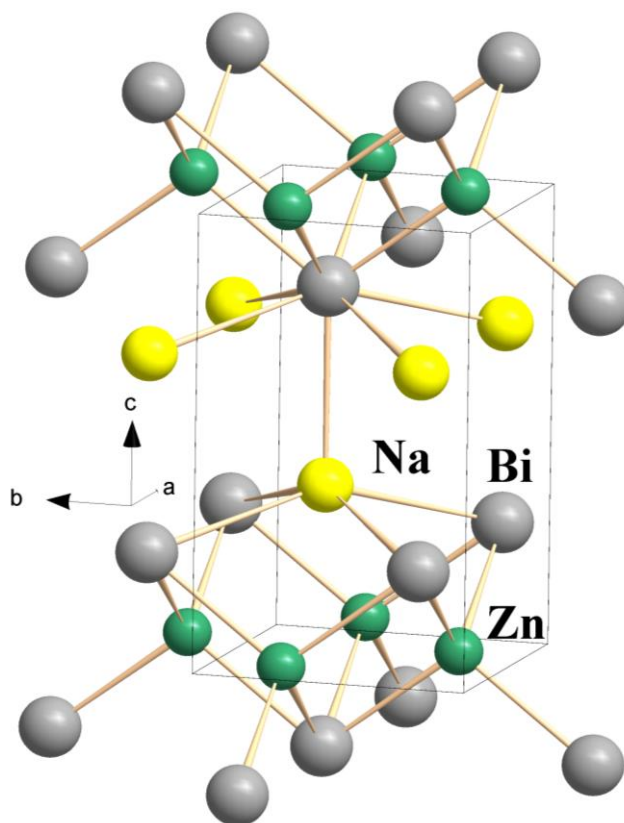


Рис. 23. Структура  $\text{NaZnBi}$ .

Атомы натрия расположены внутри квадратной пирамиды, в основании которой располагаются 4 атома висмута из одного слоя, а в вершине находится еще один атом висмута из другого слоя. Полиэдр атома натрия практически не искажен – отношение расстояния до базального атома висмута и до атомов висмута в основании пирамиды равно 0.99.

Структура NaCdBi состоит из тех же блоков-полиэдров, что и NaZnBi, однако существенно отличается от соединения с цинком. Данное вещество кристаллизуется в структурном типе MgSrSi, как и его аналоги с лёгкими пниктидами. Чередующиеся между собой атомы висмута и кадмия формируют каркас, образующий гексагональные каналы вдоль оси *a* и вдвоенные гексагональные каналы вдоль оси *b*. Данная особенность этой структуры проиллюстрирована на Рис. 24.

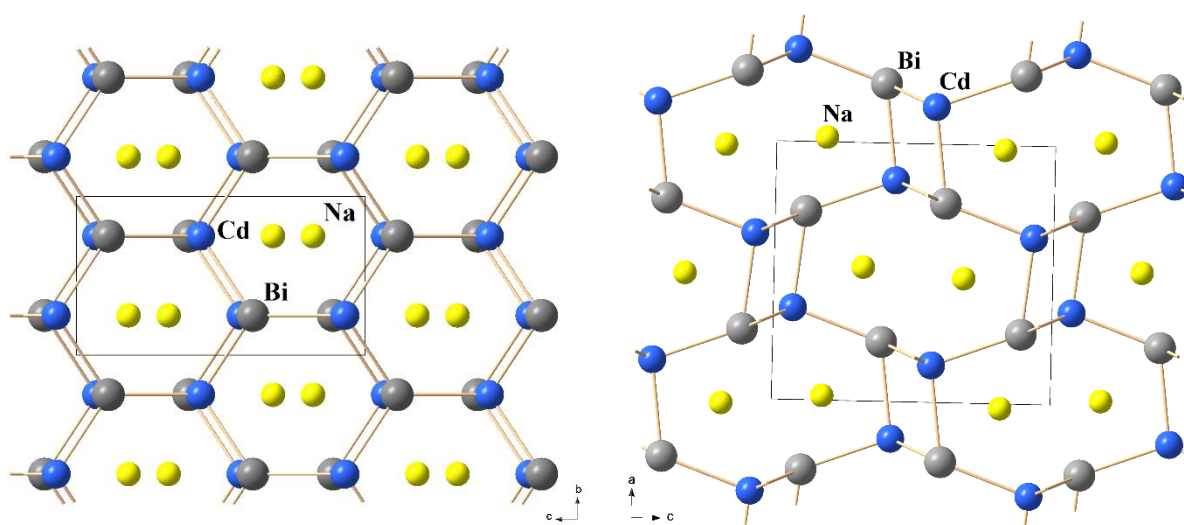


Рис. 24. Проекция структуры NaCdBi вдоль оси *a* (слева) и *b* (справа).

Отрицательно заряженный каркас образован из искажённых тетраэдров [CdBi<sub>4</sub>], каналы же заполнены катионами натрия, также находящимися в центре искажённой квадратной пирамиды [NaBi<sub>5</sub>]. Значительно различаются полиэдры висмута в этих соединениях – так полиэдр [BiNa<sub>5</sub>Cd<sub>4</sub>] в NaCdBi

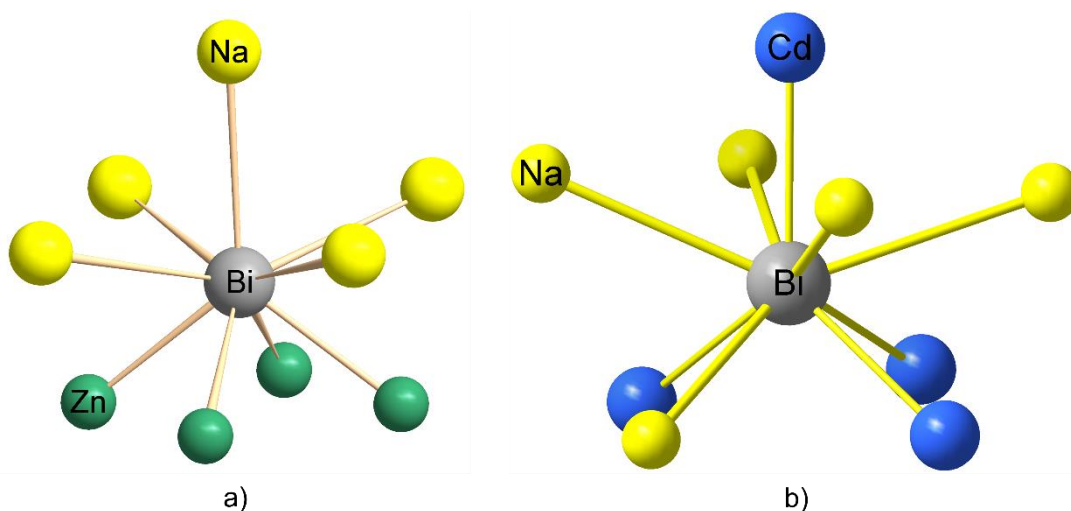


Рис. 25. Координационные полиэдры Bi в NaZnBi (a) и NaCdBi (b).

сильно искажён, а также основание квадратной одношапочной антипризмы состоит из трёх атомов переходного металла и одного атома натрия, шапочная же вершина образована атомом переходного металла (Рис. 25).

Структура  $RbZnBi$  образована отрицательно заряженными графитоподобными слоями  $[ZnBi]^-$ , чередующимися с плоскими слоями из катионов рубидия, которые располагаются между центрами из

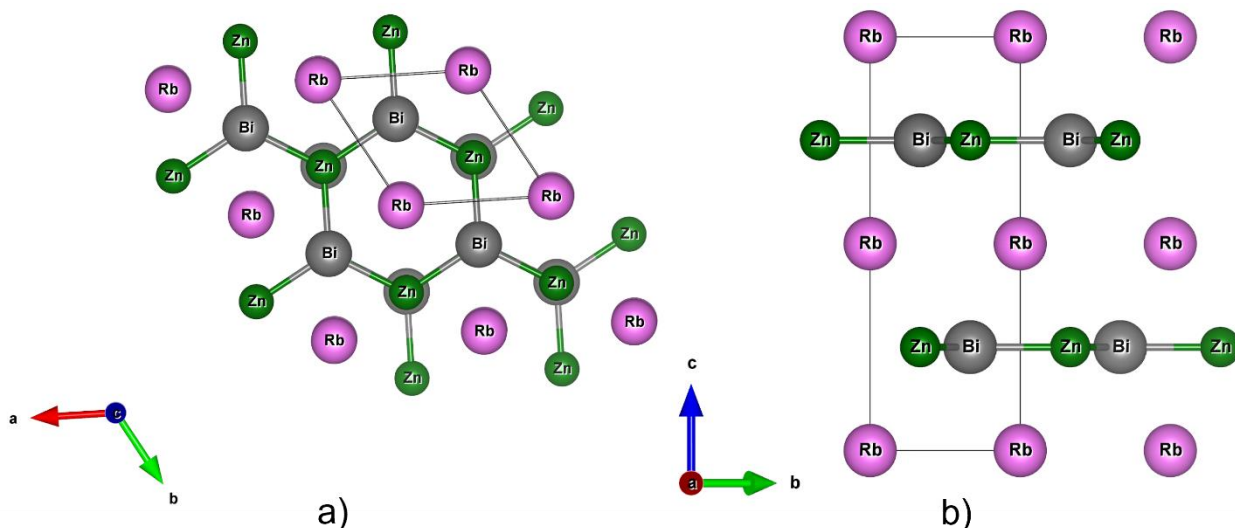


Рис. 26. Структура  $RbZnBi$ . Проекция вдоль оси  $c$  (a) и проекция вдоль оси  $a$  (b).

гексагональных шестиугольников  $[Zn_3Bi_3]$  соседних слоев  $[ZnBi]^-$ , координируя по три атома  $Bi$  из каждого из них и, таким образом, образуя координационный полиэдр в виде тригональной антипризмы (Рис. 26).

Полученное соединение изоструктурно более лёгкому аналогу –  $KZnBi$  [25,26].

Длины связей  $Zn-Bi$  в данных соединениях одинаковы, в то время как расстояние между слоями  $[ZnBi]^-$  увеличилось с  $5.2985 \text{ \AA}$  [25] до  $5.5715(16) \text{ \AA}$ , что соответствует увеличению радиуса катиона при переходе от калия к рубидию [136,137]. Длина связи  $Rb-Bi$  равна  $3.8820(7) \text{ \AA}$ , что сопоставимо с длинами связей в других интерметаллидах, таких как  $Rb_3Bi$  и  $RbMnBi$  [138,139].

Несмотря на схожие кристаллохимические свойства входящих в состав тернарных пниктидов  $ATMPn$  щелочных металлов  $A = Na, K, Rb$  и переходных металлов  $TM = Zn, Cd$ , образующиеся структуры сильно различаются между собой, в то время как значительное различие между пниктидами, при

движении вниз по группе не оказывает влияния на структуру соединения. Анализ структурных данных для  $ATMPn$  ( $A = Li - K$ ,  $TM = Zn, Cd$ ), полученных в нашей работе, а также имеющихся в литературе, показывает, что существует зависимость структурного типа от соотношения радиусов катионов щелочного и переходного металла.

Сведения по этим соединениям представлены в *Табл. 9*

*Табл. 9. Зависимость структурного типа от соотношения радиусов катионов щелочного и переходного металла в семействе 111  $ATMPn$ . Полужирным выделены соединения, впервые полученные в нашей работе.*

$ATMPn$	Cs/Zn	Rb/Zn	K/Zn	Cs/Cd	Rb/Cd	K/Cd	Na/Zn	Na/Cd	Li/Zn	Li/Cd
$R_{ef}(A^+)/R_{ef}(TM^{2+})$ , [136,137]	2.32	2.16	2.05	1.87	1.74	1.65	1.54	1.24	1.09	0.88
Для каких Pn известны структуры	Sb	Sb	P - Bi	Sb	Sb	As, Sb	P - Sb	As, Sb	Sb-Bi	P - Sb
$ATMBi$		<b>RbZnBi</b>	KZnBi			<b>KCdBi</b>	<b>NaZnBi</b>	<b>NaCdBi</b>	LiZnBi	
Структурный тип [8]	ZrBeSi			PbFCl			MgSrSi	LiGaGe	MgAgAs	
Пр. гр.	P6 <sub>3</sub> /mmc			P4/nmm			Pnma	P6 <sub>3</sub> mc	F-43m	

Стоит отметить, что соединения  $KZnPn$ ,  $KCdPn$  и  $NaZnPn$  являются слоистыми, в то время как соединения  $NaCdPn$ ,  $LiZnPn$  и  $LiCdPn$  имеют трёхмерный каркас, в котором катионы расположены в его полостях. Также интересно что схожий по размеру марганец во всех пниктидах  $AMnPn$  (за исключением  $A = Li$ ), образует соединения, имеющие структурный тип PbFCl. Данное свойство марганцевых соединений, отличающее их от  $d^{10}$  аналогов, может быть объяснено за счёт возникновения дополнительной стабилизации структуры в результате антиферромагнитного взаимодействия располагающихся в одном слое катионов  $Mn^{2+}$  с высокоспиновой электронной конфигурацией  $d^5$ , в то время как в немагнитных фазах с цинком и кадмием главным является размерный фактор. На сегодняшний день остается 4 висмутида состава  $ATMPn$  ( $A$ -щелочной металл,  $TM$  – d-металл,  $Pn$  - пниктоген), которые еще не были получены, а именно,  $CsZnBi$ ,  $CsCdBi$ ,  $RbCdBi$  и  $LiCdBi$ . Основываясь на выявленной нами закономерности, согласно которой реализация того или иного структурного типа для соединений данного семейства определяется

соотношением радиусов щелочного и d-металлов и не зависит от природы пниктогена, можно предположить, что еще не синтезированные вышеперечисленные висмутиды будут образовывать такие же кристаллические структуры, что и уже известные аналоги с теми же металлами А и ТМ и более легкими пниктогенами. Таким образом, если перечисленные висмутиды существуют, то CsZnBi будет кристаллизоваться в гексагональном структурном типе ZrBeSi (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ), соединения CsCdBi и CsCdBi – в структурном типе PbFCl (пр.гр.  $P4/nmm$ ), а LiCdBi – в структурном типе MgAgAs (пр.гр.  $F-43m$ ). (Табл. 9).

Этот вывод для ряда соединений находит подтверждение в публикациях теоретиков. Так, например, в работе [140] предсказано существование CsZnBi и CsCdBi. Авторы пришли к выводу, что оба эти соединения могут кристаллизоваться в двух родственных структурных типах с гексагональной сингонией. Один из них – это структурный тип ZrBeSi (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). Именно он реализуется в синтезированном нами RbZnBi. Расчётная ширина запрещённой зоны в объёме примерно в 1,5–1,8 раза больше, чем у  $Bi_2Se_3$ , что делает RbZnBi и CsZnBi перспективными кандидатами для будущих применений [38].

Имеются также теоретические предсказания о строении и свойствах LiCdBi [141]. Авторы предсказывают, что данное вещество будет кристаллизоваться в пр. гр.  $F43m$ , что может проявлять термоэлектрические свойства.

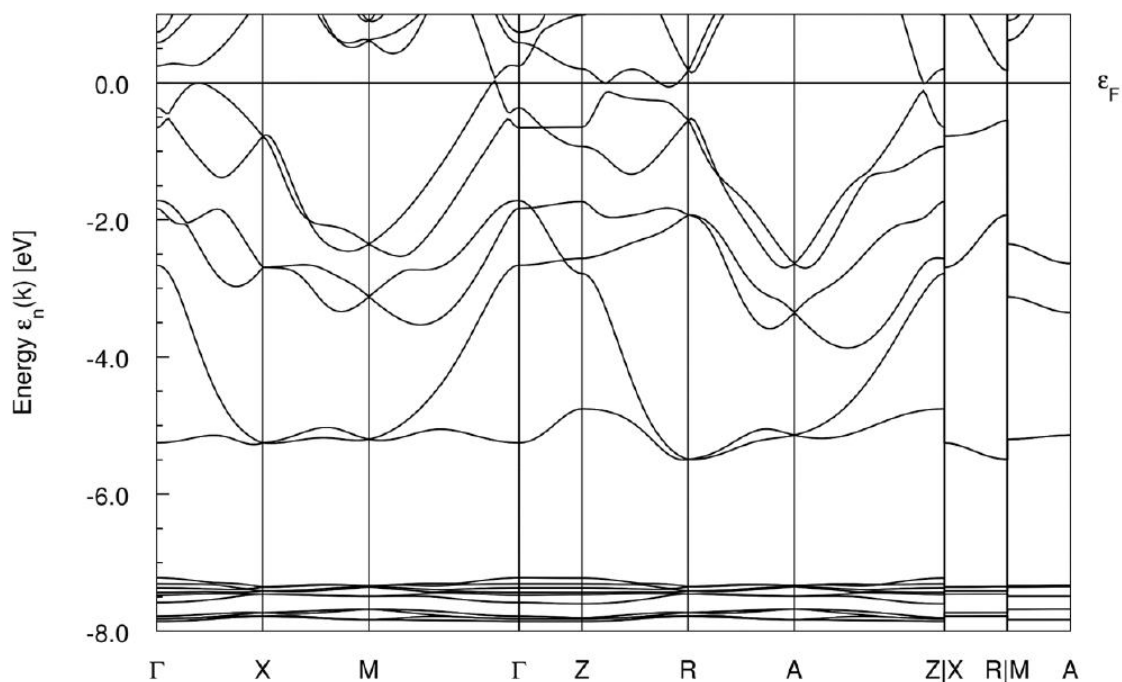


Рис. 27. Зонная структура NaZnBi, с учётом спин-орбитального взаимодействия.

Структурные данные полученных соединений были использованы для проведения расчётов зонной структуры с целью поиска возможных нетривиальных свойств, обусловленных топологией ферми-поверхности. Зонные структуры NaZnBi, NaCdBi, KCdBi и RbZnBi приведены на Рис. 27-30 соответственно.

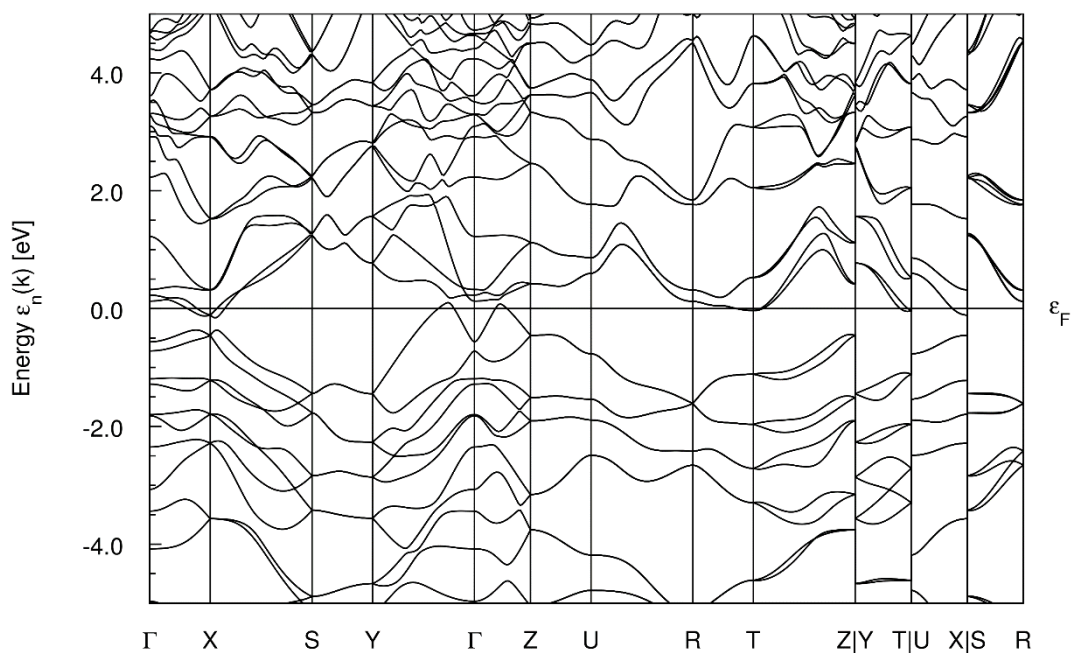


Рис. 28. Зонная структура NaCdBi, с учётом спин-орбитального взаимодействия.

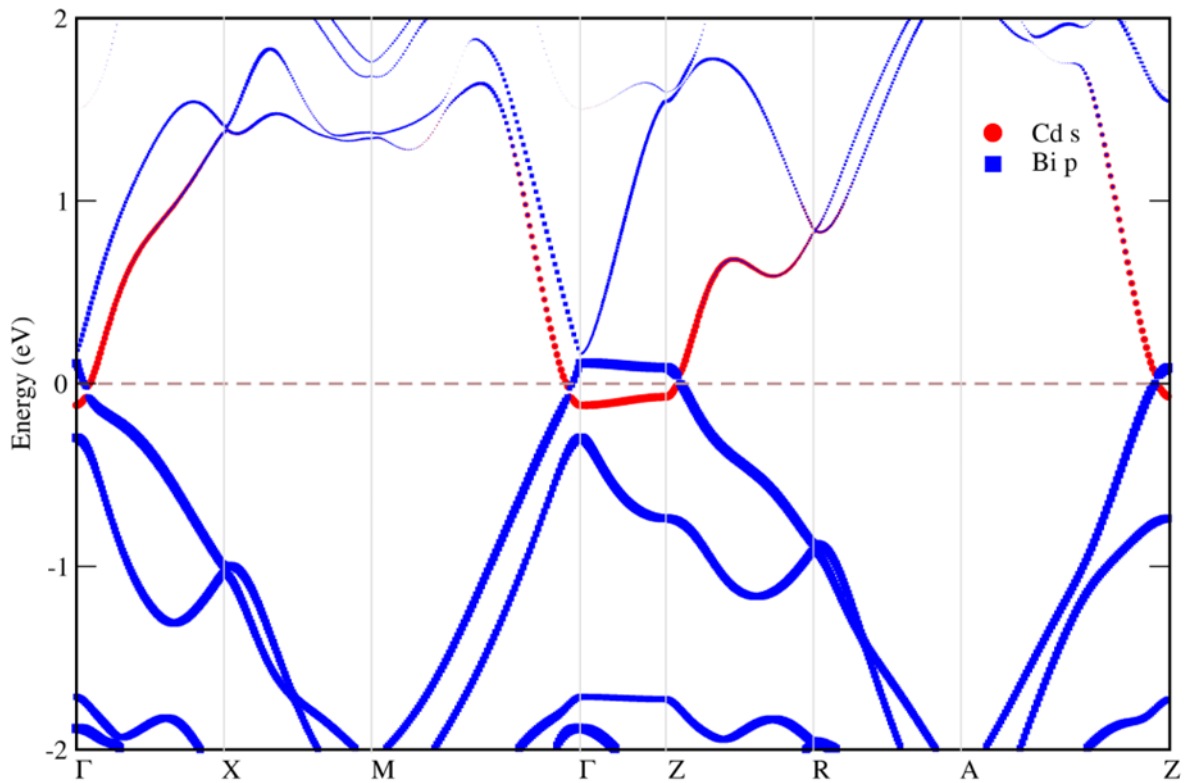


Рис. 29. Зонная структура KCdBi с учётом спин-орбитального взаимодействия.

Согласно расчётам, соединения содержащие атомы натрия, демонстрируют металлическую проводимость, основной вклад вносят р-электроны атомов висмута, а также d электроны атомов переходного металла, согласно расчётам плотности состояний. Измерения АС магнитной

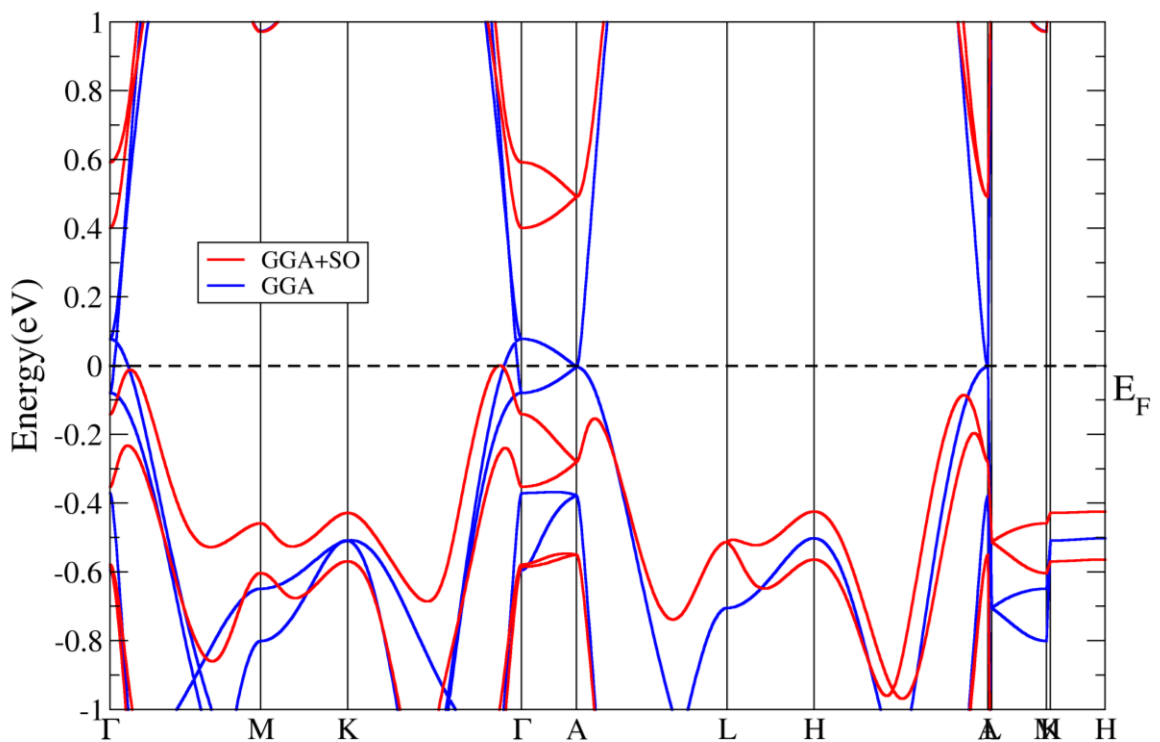


Рис. 30. Зонная структура RbZnBi.

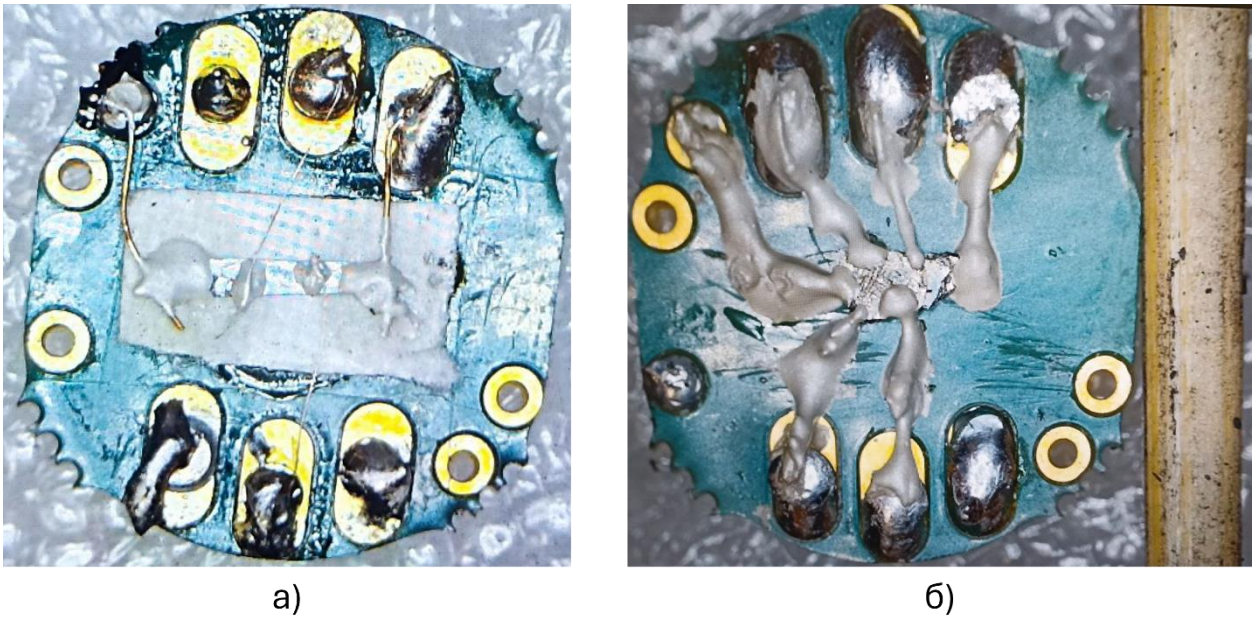


Рис. 31. Кристалл  $KCdBi$  (а) и  $RbZnBi$  (б). Зубочистка диаметром около 1 мм справа приведена для масштаба.

восприимчивости для  $NaZnBi$  и  $NaCdBi$  показали типичный для металлов парамагнетизм Паули, характерный для немагнитных проводников. Измерения сопротивления монокристалла  $NaZnBi$  демонстрируют стандартный металлический ход, магнитосопротивление в полях до 5Т не обнаружено.

Расчёты зонной структуры  $KCdBi$  показали возможное наличие инверсии зон вблизи точек  $\Gamma$  и  $Z$ , для проверки результатов квантово-химического моделирования были проведены измерения сопротивления  $KCdBi$  в

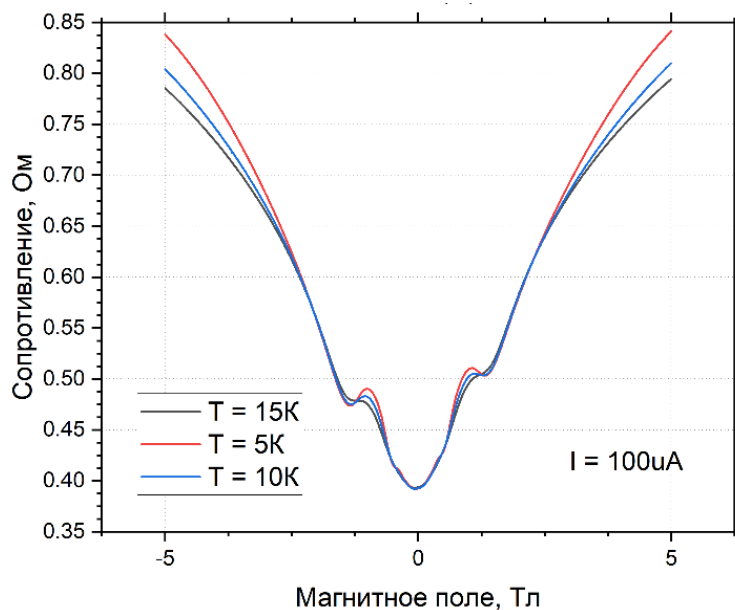


Рис. 32. Измерения зависимости сопротивления  $RbZnBi$  от внешнего магнитного поля.

зависимости от температуры, которые показали нелинейный ход кривой в области 120-220К. Для соединения RbZnBi были проведены транспортные измерения, а также измерения магнитной восприимчивости. Кристаллы KCdBi и RbZnBi смонтированные для проведения транспортных измерений на стандартном держателе CFMS приведены на Рис. 31.

Также стоит отметить переход в сверхпроводящее состояние для RbZnBi при температуре 3.5 К, что значительно выше, чем у KZnBi ( $T_c = 0.8$  К). Результаты измерения  $R(T)$  свидетельствуют в пользу двумерного случая сверхпроводимости, демонстрируя характерное для тонких плёнок малое остаточное сопротивление при приложении поля, а также резкое падение объёмной доли сверхпроводящей фазы при приложении внешнего поля, что было обнаружено в ходе ZFC-FC измерений. Обнаруженное значительное магнитосопротивление (200% при 5 Тл) также характерно и для описанного в литературе KZnBi. Результаты измерения  $R(H)$  и  $R(T)$  приведены на Рис. 32 и Рис. 33 соответственно.

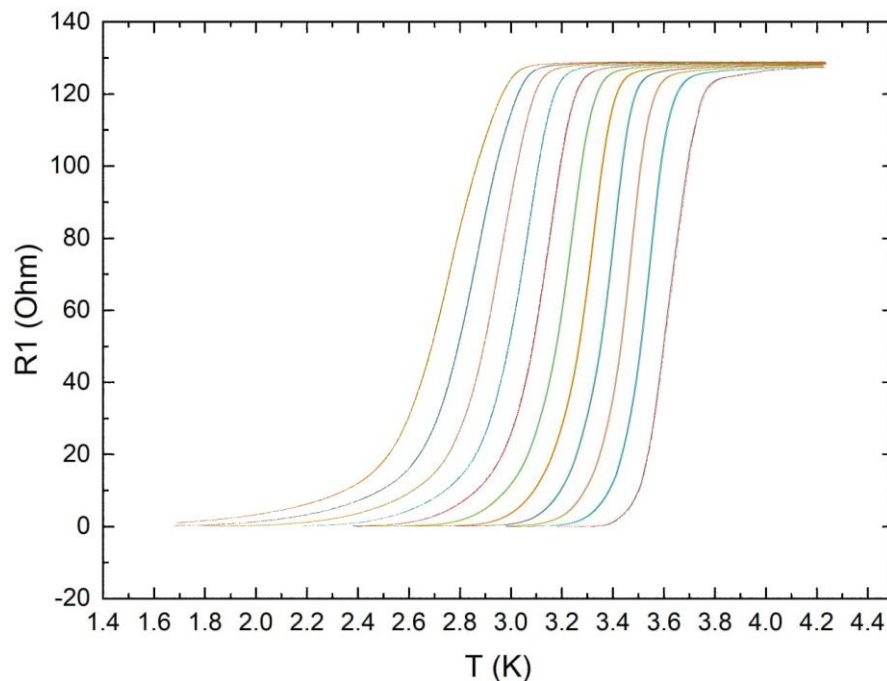


Рис. 33. Сдвиг  $T_c$  при введении внешнего поля для кристаллов RbZnBi. На рисунке показаны поля от 0 до 1Тл, шаг увеличения поля 0.1 Тл.

#### 4.1.1 NaZnSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>

Интерес к изучению данной системы был вызван имеющимися в литературе данными, основанными на теоретических расчетах, о существовании особых точек для антимонида натрия с частичным замещением на висмут [128]. Для получения кристаллов с частичным замещением, сурьмы на висмут была проведена серия экспериментов с различным содержанием сурьмы во флюсе. Составы шихты и составы полученных кристаллов приведены в Табл. 10. Можно видеть, что содержание сурьмы в кристаллах значительно превосходит содержание сурьмы в исходной шихте, что может свидетельствовать о значительно более высокой термодинамической стабильности антимонидов по сравнению с аналогичными висмутидами. Только при снижении содержания сурьмы в шихте до 7.5 мольных % удалось выделить кристаллы с минимальным содержанием висмута (Табл. 10). При дальнейшем снижении количества сурьмы во флюсе до 5%, 4% и 3% были получены кристаллы с различным замещением сурьмы на висмут, а также в каждом синтезе были обнаружены и кристаллы NaZnBi без замещения. Так, для 5% содержания все отобранные для PCA кристаллы не содержали сурьмы, в случае 4% и 3% сурьмы во флюсе среди отобранных кристаллов также были обнаружены кристаллы чистого NaZnBi.

Табл. 10 Синтез образцов NaZnSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>: состав шихты и состав полученных кристаллов.

Состав шихты		Состав полученных кристаллов по данным PCMA или PCA
Мольное отношение Na:Zn:Sb:Bi	$x = \nu(\text{Sb}) / (\nu(\text{Sb}) + \nu(\text{Bi}))$ , ат. %	
1:1:3:3	50	NaZnSb
1:1:0.85:5.15	14	NaZnSb
1:1:0.45:5.55	7.5	Na <sub>1.04(4)</sub> Zn <sub>0.97(2)</sub> Sb <sub>0.98(2)</sub> Bi <sub>0.04(1)</sub>
1:1:0.30:5.7	5	NaZnBi*
1:1:0.24:5.76	4	NaZnSb <sub>0.86(2)</sub> Bi <sub>0.136(14)</sub>
1:1:0.18:5.82	3	NaZnSb <sub>0.922(17)</sub> Bi <sub>0.080(11)</sub>
* - при отборе коллекции кристаллов были обнаружены только кристаллы NaZnBi		

Полученные кристаллы подтверждают существование области твёрдых растворов NaZnSb-NaZnBi по крайней мере до уровня замещения Sb->Bi в 15%,

а также принципиальную возможность получения таких кристаллов. Результаты уточнения структуры и состава приведены в Табл. 11.

Табл. 11. Результаты уточнения структуры кристаллов  $\text{NaZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ .

Химическая формула	$\text{NaZnSb}_{0.86}\text{Bi}_{0.14}$	$\text{NaZnSb}_{0.92}\text{Bi}_{0.08}$
$M_r$ (г/моль)	221.94	217.09
Группа симметрии	Тетрагональная, $P4/nmm$	
Температура съёмки (К)	110(2)	
$a, c$ (Å)	4.4078(6), 7.4528(15)	4.4135(3), 7.4717(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	144.80(5)	145.54(2)
$Z$	2	
Тип излучения	Mo $K\alpha$	
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	24.362	21.397
Размер кристалла (мм)	0.341 × 0.181 × 0.101	0.268×0.160×0.044
Информация о сборе данных		
Дифрактометр	Bruker D8	
Учёт поглощения	SADABS	
$T_{\min}, T_{\max}$	0.0371, 0.2922	
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ] отражений	2044, 156, 153	2161, 157, 154
$R_{\text{int}}$	0.0481	0.0376
Уточнение структуры		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.0165, 0.042, 1.092	0.0127, 0.0312, 1.009
Количество уточняемых параметров	12	12
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.026, -0.675	0.663, -0.974
Код депонирования ICSD	-/-	-/-

## 4.2 Висмутиды $ATM_2Bi_2$

Единственным известным в литературе висмутидом со структурным типом  $ThCr_2Si_2$  является соединение  $BaMn_2Bi_2$ , для которого была показана возможность частичного замещения  $Ba \rightarrow K$ , рост кристаллов проводили из расплава, содержащего значительный (2.5–5 кратный) избыток висмута. Первые кристаллы  $KZn_2Bi_2$  были получены в ходе попыток синтеза соединений семейства 111, микрофотография приведена на Рис. 34.

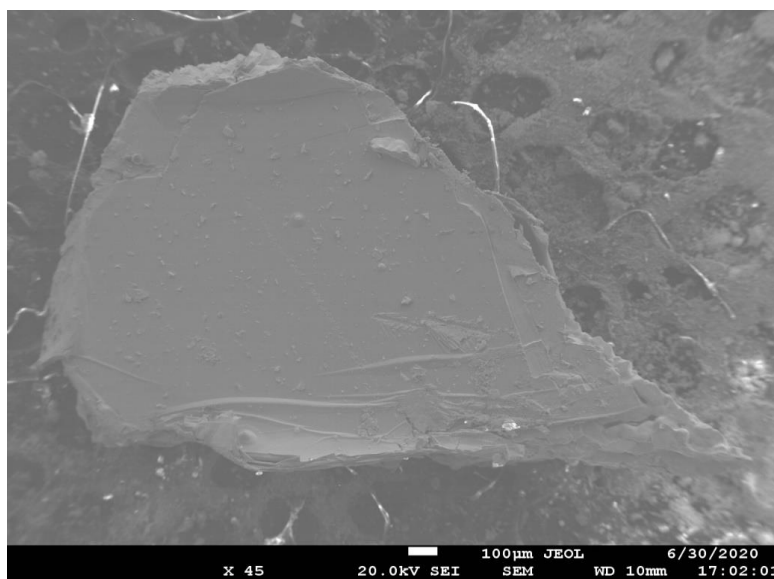


Рис. 34. Микрофотография пластины  $KZn_2Bi_2$

Серия экспериментов по улучшению качества получаемых кристаллов привела к оптимизированному соотношению реагентов, соответствующих наличию эвтектического расплава между  $ABi_2$  и целевой фазой (Табл. 6). В случае  $KCd_2Bi_2$  методика синтеза была модифицирована. Из-за наличия примесной фазы 111 в монокристаллах, рост проводили с тем же температурным профилем, что и для остальных соединений 122, используя вместо мольного соотношения реагентов  $\nu(A): \nu(TM): \nu(Bi) = 2:3:4$  соотношение 0.25:2:2. Таким образом рост  $KCd_2Bi_2$  проводили из эвтектики кадмий-висмут.

В результате были получены кристаллы всех шести соединений  $ATM_2Bi_2$  ( $A=K, Rb, Cs; TM=Zn, Cd$ ), кристаллическое строение пяти из них было установлено при помощи рентгеновской дифракции. Структура  $RbCd_2Bi_2$  была

установлена при помощи монокристалльного рентгеновского эксперимента, что позволило использовать её как модель для уточнения остальных структур по порошковым данным, подробное описание результатов уточнения структуры  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  приведено в Табл. 12.

Стоит отметить, что отбор кристалла, а также проведение монокристалльного эксперимента для подобных слоистых структур является крайне сложной задачей из-за склонности кристаллов к сдвигу слоёв при работе с ними. Это отмечают и авторы работы, посвящённой  $\text{BaMn}_2\text{Bi}_2$ , которые так же столкнулись с трудностями при определении и уточнении структуры полученного вещества и были вынуждены при наличии больших качественных монокристаллов определять кристаллическое строение по рентгенограмме поликристаллического образца [65]. Таким образом, определение кристаллической структуры  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  методом монокристалльного РСА можно считать серьезным достижением. Определить структуру  $\text{KZn}_2\text{Bi}_2$  при помощи монокристалльного РСА не удалось из-за

Табл. 12. Результаты уточнения структуры  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$ .

Химическая формула	$\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$
$M_r$ (г/моль)	728.23
Группа симметрии	Тетрагональная, $I4/mmm$
Температура съёмки (К)	100
$a, c$ (Å)	4.6328(7), 15.217(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	326.60(13)
$Z$	2
Тип излучения	Mo $K_\alpha$ 0.71073 Å
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	67.397
Размер кристалла, mm	0.056×0.163×0.195
Информация о сборе данных	
Дифрактометр	Bruker Quest D8
Учёт поглощения	Numerical (SADABS 2016/2)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.026, 0.113
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ] отражений	2115, 177, 177
$R_{\text{int}}$	0.063
Уточнение структуры	
$R, wR, \text{Goof}$	0.0242, 0.0559, 1.473
Количество уточняемых параметров	9
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	2.365, -2.097
CCDC	2127201

смещения слабо связанных слоёв кристалла относительно друг друга. Однако, удалось собрать несколько относительно качественных наборов отражений и использовать их в комбинации с данными порошкового эксперимента для уточнения структуры методом Ритвельда.

Несмотря на то, что приготовленные поликристаллические образцы  $AZn_2Bi_2$  содержали три фазы (целевая фаза +  $ABi_2$  +  $Bi$ ), благодаря высокой симметрии данных соединений, уточнения требует лишь один параметр  $z$  атома висмута, что позволило провести уточнение структуры по полученным данным. Структурные данные приведены в Табл. 13. Высокое значение  $Goof$  для  $KZn_2Bi_2$  объясняется увеличением количества параметров в целях согласования получаемого результата с данными, полученными в ходе монокристалльного эксперимента.

Табл. 13. Результаты уточнения структур 122 по методу Ритвельда.

Химическая формула	$KZn_2Bi_2$	$RbZn_2Bi_2$	$CsCd_2Bi_2$	$KCd_2Bi_2$
$M_r$ (г/моль)	587.8	634.2	775.7	681.9
Группа симметрии	Тетрагональная, $I4/mmm$			
Температура съёмки (К)	293			
$a$ , (Å)	4.2830(9)	4.3120(5)	4.698(3)	4.60924(11)
$c$ , (Å)	15.917(6)	16.336(3)	15.812(10)	15.1399(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	291.98(14)	303.74(8)	349.0(4)	321.65(2)
$Z$	2			
Тип излучения	$Cu K\alpha$ 1.5418 Å			
Информация о сборе данных				
Дифрактометр	Rigaku SmartLab SE			
Тип образца	Стеклянный капилляр			
$2\theta_{min}$ , $2\theta_{max}$ , $\Delta 2\theta$	8, 85, 0.02			
$R_p$	0.116	0.086	0.091	0.097
Уточнение структуры				
$R$ , $wR$	0.078, 0.079	0.058, 0.056	0.058, 0.054	0.0186, 0.0229
$Goof$	10.99	1.40	1.51	1.52
CCDC	-//-	-//-	2176469	-//-

Все полученные соединения кристаллизуются в структурном типе  $ThCr_2Si_2$  – отрицательно заряженные антифлюоритоподобные слои  $[TMBi]^-$  разделены слоем катионов  $A^+$ , аналогично соединениям со структурным типом  $PbFCl$  (Рис. 35).

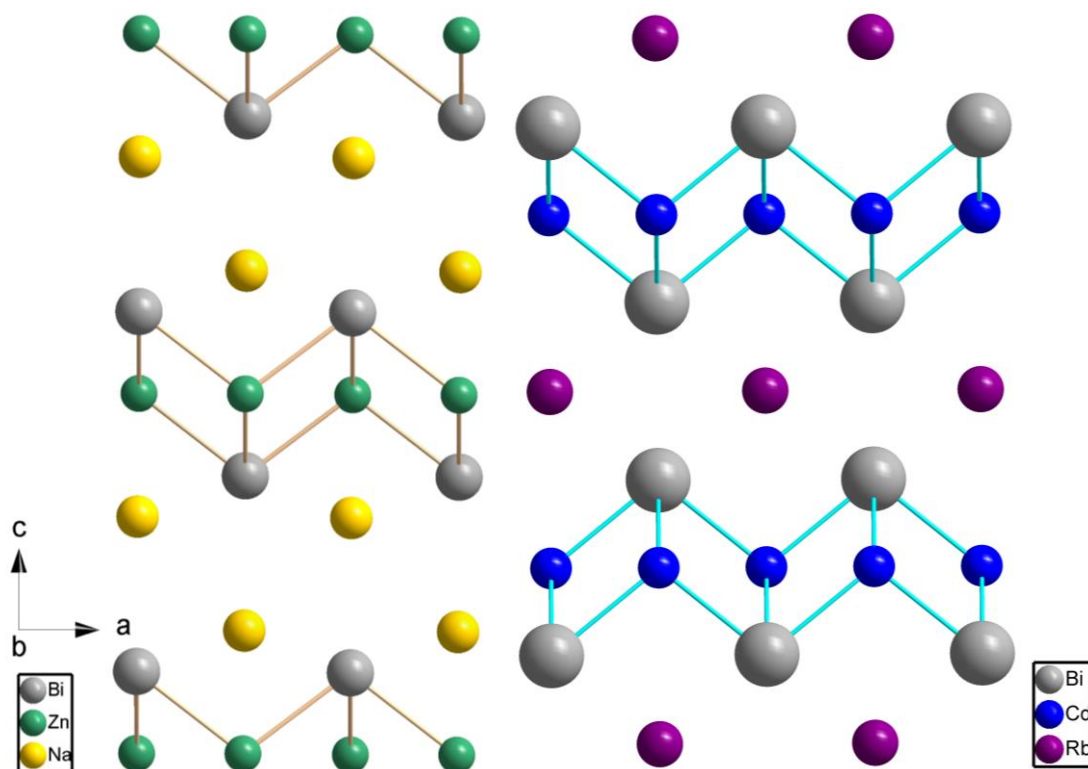


Рис. 35. Сравнение структуры 111 и 122, проекция вдоль оси  $b$ .

Основным отличием соединений 122 от 111, является сдвиг одного антифлюоритоподобного слоя  $[TMBi]$  относительно другого на полтрансляции вдоль вектора  $(1\ 1\ 0)$  в случае  $ThCr_2Si_2$  и отсутствие этого сдвига у  $PbFCl$ . Это различие продемонстрировано на Рис. 35, на примере соединений  $NaZnBi$  и  $RbCd_2Bi_2$ . Таким образом, состав и строение антифлюоритоподобных слоёв в обоих структурных типах совпадает: атомы  $Cd$  образуют правильную квадратную сетку, а атомы  $Bi$  располагаются над и под квадратами из атомов железа, чередуясь в шахматном порядке. В результате каждый атом  $Fe$  оказывается внутри тетраэдра из четырех атомов  $Bi$ , тетраэдры  $[CdBi_4]$  в слое объединены общими рёбрами. Однако сдвиг одного слоя относительно другого (Рис. 35) приводит к увеличению координационного числа щелочного металла от 5 до 8. Если в структуре  $NaZnBi$  натрий координирует 4 атома  $Bi$  одного слоя и один из соседнего, образуя квадратную пирамиду (Рис. 23), то в структуре  $RbCd_2Bi_2$  атом  $Rb$  координирует квадрат из атомов  $Bi$  одного слоя и такой же квадрат из соседнего, образуя полиэдр в виде правильной квадратной призмы  $[RbBi_8]$  (Рис. 36 (б)).

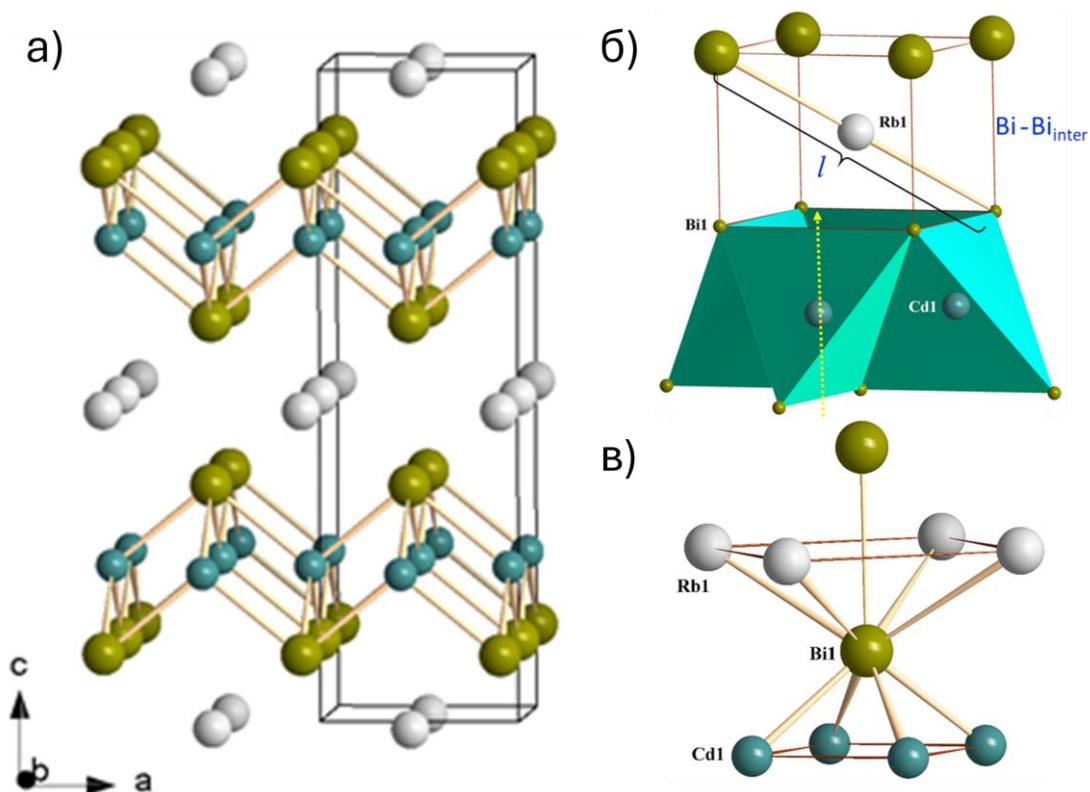


Рис. 36. Кристаллическая структура  $RbCd_2Bi_2$  (а); полиэдр  $[RbBi_8]$  и четыре тетраэдра  $[CdBi_4]$  (представлены в полиэдрическом представлении), имеющих общие грани с полиэдром  $[RbBi_8]$  (показана ось  $S_4$ , проходящая через противоположные грани тетраэдра  $[CdBi_4]$ , а также главная диагональ полиэдра  $[RbBi_8]$  длиной  $l$  и его боковая грань ( $Bi \cdots Bi_{inter}$ ) (б); полиэдр  $[BiCd_4Rb_4Bi]$  (в).

Полиэдр атома  $Bi$  представлен на Рис. 36 (в). Он представляет собой квадратную антипризму, одно из оснований которой образовано четырьмя атомами  $Cd$ , а второе – четырьмя атомами  $Rb$ . При сближении соседних слоёв может возникнуть дополнительная связь с атомом висмута соседнего слоя, что также показано на рисунке. Длины связей и валентные углы в тетраэдре  $[TMBi_4]$  приведены в Табл. 14.

Табл. 14. Валентные углы, длины связей и расстояния  $Bi-Bi$  в полученных соединениях 122.

	$KZn_2Bi_2$	$RbZn_2Bi_2$	$KCd_2Bi_2$	$RbCd_2Bi_2$	$CsCd_2Bi_2$
$4xBi-TM-Bi, ^\circ$	115.956(7)	115.059(4)	114.225(15)	113.489(12)	112.67(6)
$2xBi-TM-Bi, ^\circ$	97.159(5)	98.795(3)	100.33(3)	101.70(3)	103.25(11)
$TM-Bi, \text{Å}$	2.856(2)	2.840(1)	3.0012(6)	2.9869(6)	2.997(4)
$A-Bi, \text{Å}$	3.680(2)	3.781(1)	3.7539(5)	3.7963(6)	3.926(4)
$TM \cdots TM, \text{Å}$	3.0285(5)	3.0490(3)	3.259(1)	3.276(1)	3.322(2)
$Bi \cdots Bi_{intra}^{(1)}, \text{Å}$	4.2830(9)	4.3120(5)	4.6092(2)	4.6328(7)	4.698(3)
$Bi \cdots Bi_{inter}^{(2)}, \text{Å}$	4.180(5)	4.472(2)	3.7250(19)	3.8371(14)	4.187(7)
$R_{ef}(Bi^{3-}), \text{Å}$	2.12/2.03	2.10/2.03	2.08/2.10	2.07/2.05	2.07/2.05

<sup>(1)</sup> – расстояние между атомами  $Bi$  внутри слоя. <sup>(2)</sup> – Межслоевое расстояние между атомами висмута. <sup>(3)</sup> – Ионный радиус  $Bi^{3-}$  был оценен на основе длин связей  $Bi-TM/Bi-A$  и табличных значений радиусов  $TM^{2+}$  и  $A^+$  [136,137]:  $R_{ef}(TM^{2+}, KЧ4)=0.74 \text{ Å}$  ( $Zn$ ),  $0.92 \text{ Å}$  ( $Cd$ );  $R_{ef}(A^+, KЧ8)=1.65, 1.75, 1.88 \text{ Å}$  для  $A = K, Rb, Cs$ .

Интересная особенность рассматриваемого семейства состоит в том, что при переходе от  $TM=Zn$  к  $TM=Cd$  происходит существенное сближение антифлюоритоподобных слоёв, что выражается в уменьшении параметра элементарной ячейки  $c$  и сокращении расстояния между атомами висмута из соседних слоёв (это расстояние в Табл. 14 обозначено как  $Bi \cdots Bi_{inter}$ ). Действительно, можно видеть, что для пары соединений  $KZn_2Bi_2$  и  $KCd_2Bi_2$  параметр  $c$  составляет 15.92 и 15.14 Å (Табл. 13), расстояние  $Bi \cdots Bi_{inter}$  4.18 и 3.73 Å. Одновременно с этим параметр  $a$  увеличивается от 4.283 до 4.609 Å. Объяснить это явление можно с помощью модели жестких сфер. Рассматривая координационный полиэдр атома Rb  $[RbBi_8]$  на Рис. 36 (б), представляющий собой правильную квадратную призму из атомов висмута, можно видеть, что длина главной диагонали этой призмы  $l$  равна удвоенной сумме ионных радиусов  $A^+$  и  $Bi^{3-}$   $l = 2 \cdot (R(A^+) + R(Bi^{3-}))$ . В тоже время она легко выражается по теореме Пифагора:  $l^2 = 2a^2 + d^2(Bi \cdots Bi_{inter})$ . Тогда расстояние между слоями можно выразить как:  $d^2(Bi \cdots Bi_{inter}) = l^2 - 2a^2 = 4(R(A^+) + R(Bi^{3-}))^2 - 2(Bi \cdots Bi_{intra})^2$ , где  $Bi \cdots Bi_{inter}$  – межслоевое расстояние,  $Bi \cdots Bi_{intra}$  – расстояние внутри слоя, которое равно длине грани тетраэдра  $[TMBi_4]$  и параметру ячейки  $a$ . Таким образом, увеличение размера катиона  $A$  увеличивает межслоевое расстояние, в то время как увеличение размера катиона переходного металла при неизменности  $A$  уменьшает межслоевое расстояние за счёт необходимости сохранения длины главной диагонали полиэдра  $[ABi_8]$ .

На графике (Рис. 37) экспериментальная зависимость межслоевого расстояния  $Bi \cdots Bi_{inter}$  от величины отношения эффективных ионных радиусов щелочного и переходного металла (черные квадраты) сопоставляется с теоретической, в которой расстояние  $Bi \cdots Bi_{inter}$  рассчитывается на основании модели жестких сфер. Можно видеть удовлетворительное сходство этих зависимостей.

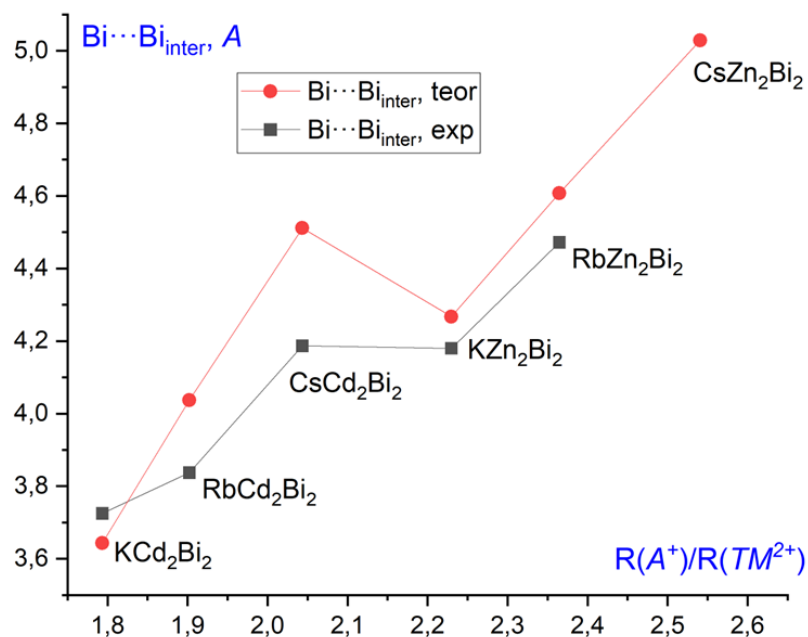


Рис. 37. Зависимость межслоевого расстояния  $Bi \cdots Bi$  от отношения эффективных ионных радиусов  $A^+$  и  $TM^{2+}$ . Сравнение экспериментальных значений (черные квадраты) с теоретическими (красные кружки), рассчитанными по формуле:  $d(Bi \cdots Bi_{inter}) = 2 \sqrt{(R_{ef}(A^+) + R_{ef}(Bi^{3-}))^2 - 2(R_{ef}(TM^{2+}) + R_{ef}(Bi^{3-}))^2 \sin(\frac{\alpha}{2})^2}$ , где  $R_{ef}(Bi^{3-}) = 2.08 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.2^\circ$  - среднее значение угла  $Bi-TM-Bi$  (Табл. 14).

Так же стоит отметить, что соединения  $AZn_2Bi_2$  значительно отличаются по морфологии кристаллов и лёгкости эксфолиации от их ближайшего аналога –  $ACd_2Bi_2$ , при этом наблюдаемое различие не удастся объяснить только на основании изменения межслоевого расстояния, хотя в случае  $RbCd_2Bi_2$  оно значительно меньше суммы удвоенного эффективного ионного радиуса  $Bi^{3-}$ , а в случае  $KZn_2Bi_2$  и  $CsCd_2Bi_2$  близко к нему. Между упомянутыми выше  $KZn_2Bi_2$  и  $CsCd_2Bi_2$  наблюдается значительная разница в прочности связи между слоями – блоки кристаллов  $KZn_2Bi_2$  легко разделяются скотчем и гнутся при попытке их разломать, в то время как кристаллы  $CsCd_2Bi_2$  значительно в меньшей степени поддаются эксфолиации, хорошо раскалываются и ломаются при попытке их согнуть. В то же время эти вещества имеют схожую слоистую морфологию кристаллов, что хорошо видно на микрофотографиях, приведённых на Рис. 34. Очевидно, что значительный вклад в прочность связи между слоями вносит взаимодействие  $A-Bi$ , зависящее и от величины отрицательного заряда на атоме висмута, которое различно для соединений,

содержащих цинк и кадмий. Важную роль в этих отличиях может играть разница в электроотрицательности цинка и кадмия, которая (по Олреду-Рохову) составляет 1.66 и 1.46 соответственно [142]. Сравнивая эти значения с электроотрицательностью висмута, которая составляет 1.67 [142], можно предположить, что в случае связей Cd-Bi присутствует некоторый перенос заряда с атома кадмия на атом висмута, в отличие от связей Zn-Bi, что способствует более сильному электростатическому взаимодействию между катионом щелочного металла и атомом висмута. Что же касается взаимодействия  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$  между слоями, то расстояние между атомами висмута в полученных соединениях значительно больше, чем, например, в металлическом висмуте: даже в случае  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  оно составляет  $3.8371(14) \text{ \AA}$  в то время, как в металлическом висмуте  $3.286 \text{ \AA}$  [143]. С другой стороны, электронное состояние висмута в простом веществе и висмутидах 122 значительно отличается. Оценка эффективного ионного радиуса висмута, выполненная на основании величин длин связей Bi-TM и табличных значений радиусов  $\text{TM}^{2+}$  [136,137] дает значение  $2.09 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с аналогичной оценкой  $R_{\text{eff}}(\text{Bi}^{3-})$ , выполненной для висмутидов  $\text{NaTMBi}$  в нашей работе [144] ( $2.08(2) \text{ \AA}$ ). Аналогичный расчет, выполненный на основании длин связей Bi-A, дает несколько меньшее значение –  $2.05 \text{ \AA}$  (табл. 14). Сопоставление межслоевых расстояний висмут-висмут (табл. 14) с суммой ионных радиусов  $R_{\text{eff}}(\text{Bi}^{3-})$   $4.16 \text{ \AA}$  показывает, что межслоевое расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}_{\text{inter}}$  в случае  $\text{KCd}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  значительно меньше ( $3.73$  и  $3.84 \text{ \AA}$ ), для  $\text{KZn}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{CsCd}_2\text{Bi}_2$  сопоставимо ( $4.18$  и  $4.19 \text{ \AA}$ ), а в случае  $\text{RbZn}_2\text{Bi}_2$  заметно больше ( $4.47 \text{ \AA}$ ) чем сумма ионных радиусов атомов висмута. Таким образом, для  $\text{ACd}_2\text{Bi}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) мы можем предположить наличие взаимодействия между слоями, однако межслоевое расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}_{\text{inter}}$  слишком велико, чтобы говорить о двухцентровой двухэлектронной связи и отнести эту структуру к «коллапсировавшим». Так, например, длина одинарной связи Bi-

Bi в анионе  $\text{Bi}_2^{4-}$  составляет 3.15 Å [143,145]. В случае промежуточных значений у  $\text{KZn}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{CsCd}_2\text{Bi}_2$  анализ наличия межслоевого взаимодействия  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$  сложно провести исключительно из геометрических соображений, так как расстояние между слоями очень близко к сумме двух радиусов атомов висмута, а в литературе известны случаи взаимодействия  $Pn-Pn$  на расстояниях значительно превышающих длину связи в простом веществе [64].

Другой интересной особенностью полученных соединений является количество валентных электронов, приходящихся на одну формульную единицу, которое составляет 15 или 7.5 электронов на атом висмута. Это отвечает одному неспаренному или делокализованному электрону на формульную единицу, а взаимодействие атомов висмута из разных слоёв может компенсировать этот дефицит в системе, учитывая возможное взаимодействие вдоль оси  $z$  на очень больших расстояниях  $Pn-Pn$ , что известно в литературе [64].

Для полученных соединений были проведены расчёты зонной структуры, а также плотности состояний. Расчёты показывают металлическую природу полученных висмутидов, основной вклад в проводимость вносят  $p$  электроны переходного металла и  $6s/6p$  электроны висмута,  $s$ -орбитали щелочного металла находятся значительно выше энергии Ферми. Расчёт ферми поверхности показал сходство поверхности полученных соединений и известных купратных сверхпроводников. Зонная структура  $\text{KZn}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$ , а также плотность состояний и ферми поверхность приведены на Рис. 38. Для сравнения приведена ферми-поверхность  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [146]. Измерения магнитной восприимчивости показали наличие магнитного перехода при температуре около 25-30 К для кадмий-содержащих образцов, что согласуется с данными, полученными при изучении  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  методом ARPES – исследование показало присутствие «теневых связей»

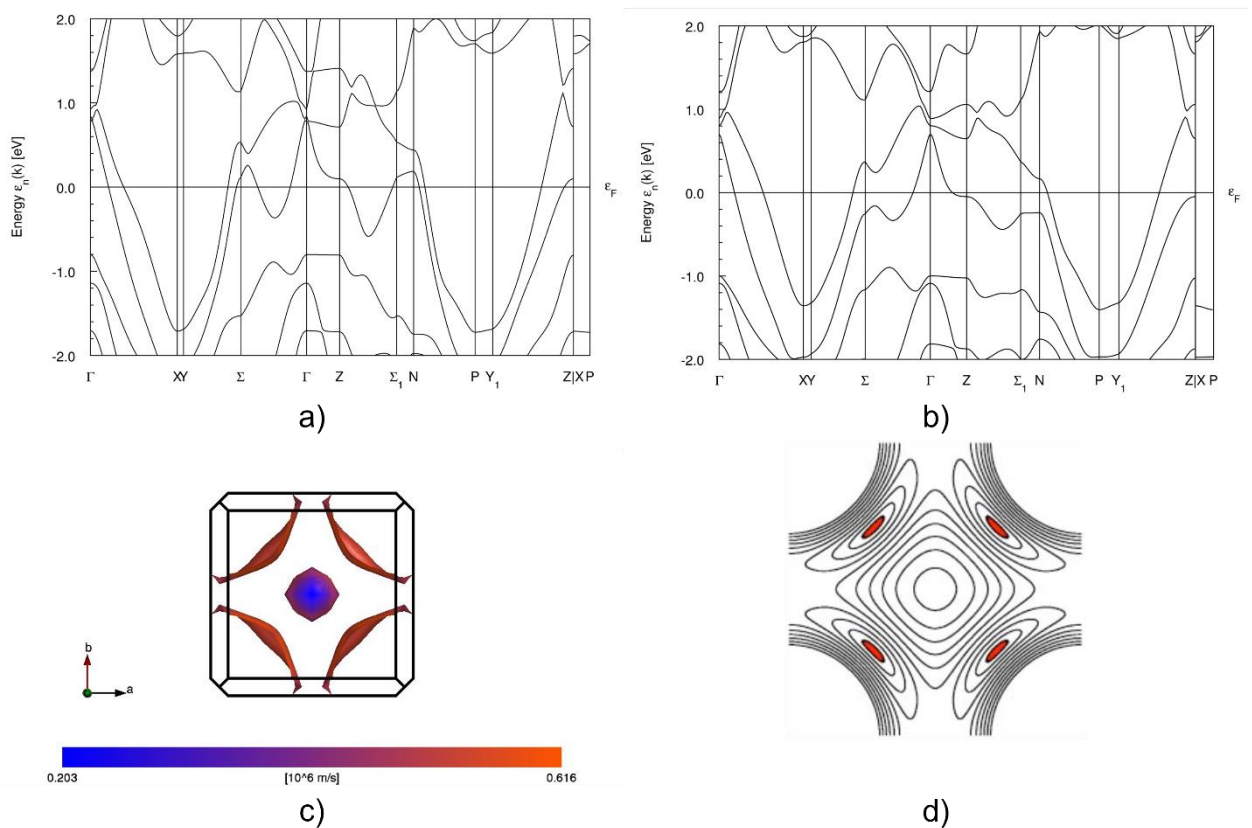


Рис. 38. Зонная структура  $KZn_2Bi_2$  (a) и  $RbCd_2Bi_2$  (b). Ферми поверхность  $RbCd_2Bi_2$  (c) и YBCO в том же направлении (d).

(shadow bands) в зонной структуре соединения, которые исчезали со временем, что может быть связано с явлением волн упорядочения зарядовой плотности в структуре этих соединений. Результаты измерения магнитной восприимчивости, а также фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением приведены на Рис. 39. Измерения сопротивления монокристаллов  $RbCd_2Bi_2$  демонстрируют линейную зависимость от температуры, что является нехарактерным для обычных металлов. Магнитосопротивление у образцов не обнаружено.

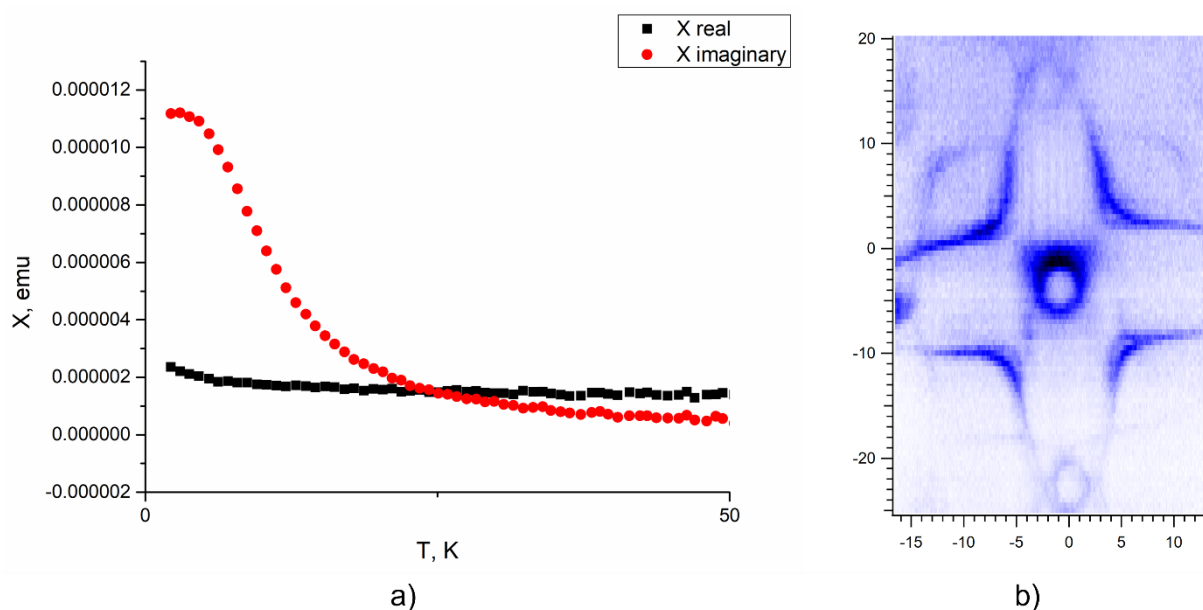


Рис. 39. Результаты физических измерений монокристаллов  $RbCd_2Bi_2$ . Магнитная восприимчивость (a) и ARPES (b)

Табл. 15. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур  $BaTM_{1.79}Bi_2$  ( $TM = Ag, Au$ ).

Химическая формула	$BaAu_{1.8}Bi_2$	$BaAg_{1.8}Bi_2$
$M_r$ (г/моль)	894.57	749.93
Группа симметрии	Моноклинная, $C2/m$	
Температура съёмки (K)	116(2)	116(2)
$a$ , Å	6.9298(5)	6.9058(7)
$b$ , Å	6.9340(5)	6.9047(7)
$c$ , Å	11.1159(8)	11.5384(12)
$\beta$ , °	90.020(4)	90.010(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	534.13(7)	550.18(10)
$Z$	4	4
Тип излучения	Mo K $\alpha$	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	119,911	76.916
Размер кристалла (мм)	0.111x0.082x0.065	0.137x0.054x0.031
Дифрактометр	Bruker D8 Quest	
Учёт поглощения	SADABS	
$T_{min}, T_{max}$	0.022, 0.119	0.034, 0.199
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ] отражений	2486, 756, 649	3988, 792, 713
$R_{int}$	0.0631	0.1248
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.0392, 0.0891, 1.104	0.0463, 0.1088, 1.133
Количество уточняемых параметров	41	41
Количество ограничений	12	0
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-3.470/3.621	-2.638/3.397
Код депонирования в ICSD	2312785	2312786

### 4.3 Висмутиды $AETM_2Bi_2$

В ходе работы по получению предполагаемого Вейлевского полуметалла  $BaAuBi$ , нами были впервые получены кристаллы двойного висмутида бария золота  $BaAu_{1.8}Bi_2$ . Используя разработанную методику и литературные данные, были также выращены монокристаллы ближайшего аналога – ранее известного висмутида бария серебра  $BaAg_{1.8}Bi_2$ .

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ показал, что висмутиды  $BaAu_{1.8}Bi_2$  и  $BaAg_{1.8}Bi_2$  являются изоструктурными. Они кристаллизуются в ранее неизвестном варианте моноклинно искаженной структуры  $CaBe_2Ge_2$

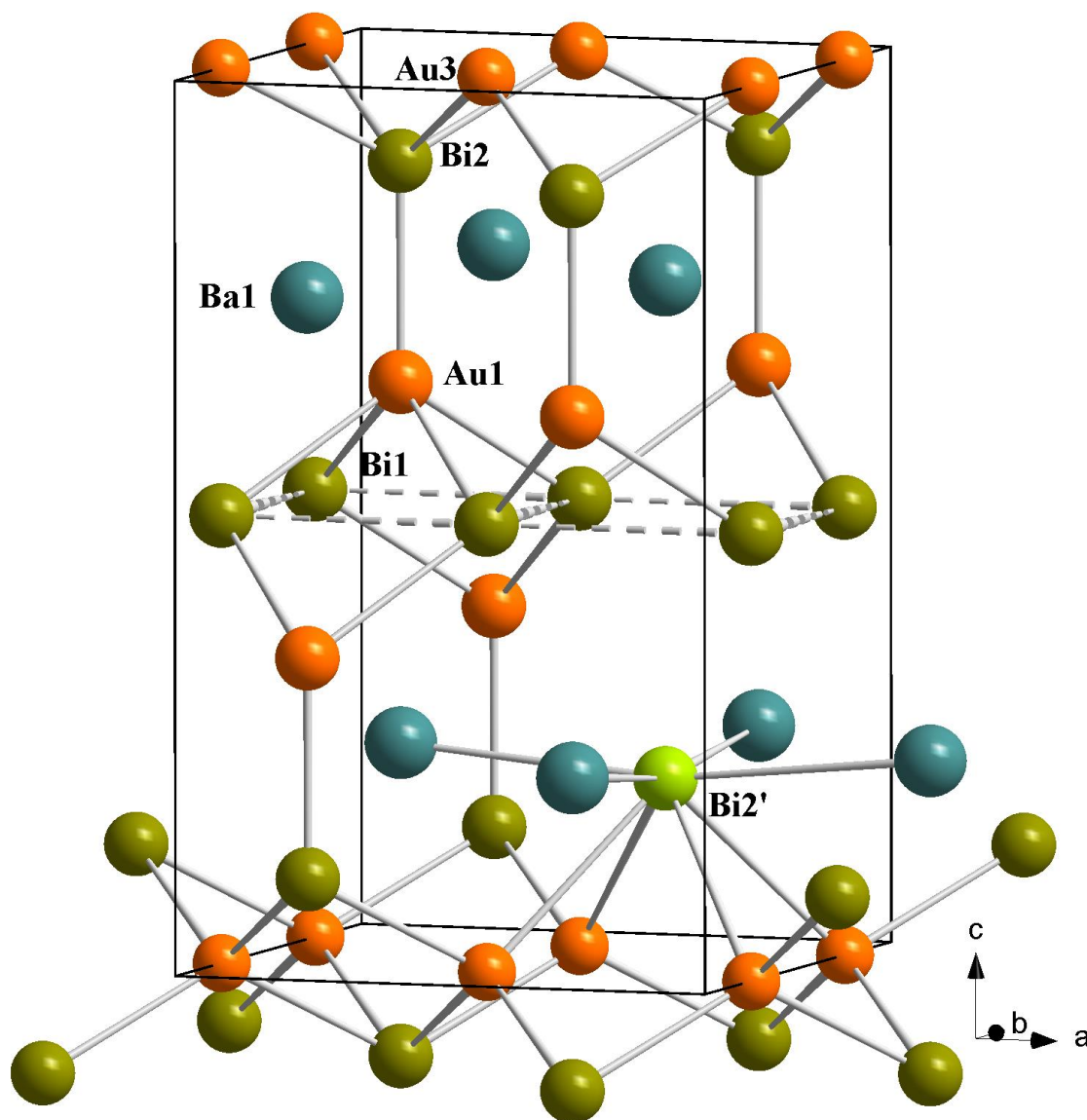


Рис. 40. Идеализированный вариант структуры  $BaAu_2Bi_2$ . Один из атомов Au1 отсутствует, светло-зелёным выделен смещённый атом висмута Bi2`



Таким образом, координационный полиэдр атома Au1 представляет собой тетрагональную пирамиду [AuBi<sub>5</sub>]. В то же время вокруг атомов висмута Bi1 формируется тетраэдрическое окружение из атомов Au1. Тетраэдр [BiAu<sub>4</sub>] заметно сжаты вдоль оси *c*, углы TM-Bi-TM на ребрах тетраэдра, перпендикулярных оси *c*, составляют 114.7° для BaAg<sub>1.79</sub>Bi<sub>2</sub> и 115.2° для BaAu<sub>1.8</sub>Bi<sub>2</sub> (табл. 16). Следует отметить, что наблюдаемые межатомные расстояния TM-Bi хорошо согласуются с расстояниями, рассчитанными как сумма ковалентных радиусов из [147]. Так, рассчитанные длины связей Ag-Bi и Au-Bi составляют 2.93 и 2.84 Å, а средние значения длин связей в рассматриваемых структурах составляют 2.91 и 2.90, соответственно. Стоит отметить, что геометрические характеристики, описывающие слой [BiTM<sub>0.8</sub>], очень близки в обеих структурах (Табл. 16). Координационные полиэдры Bi1 и Au1 приведены на Рис. 41.

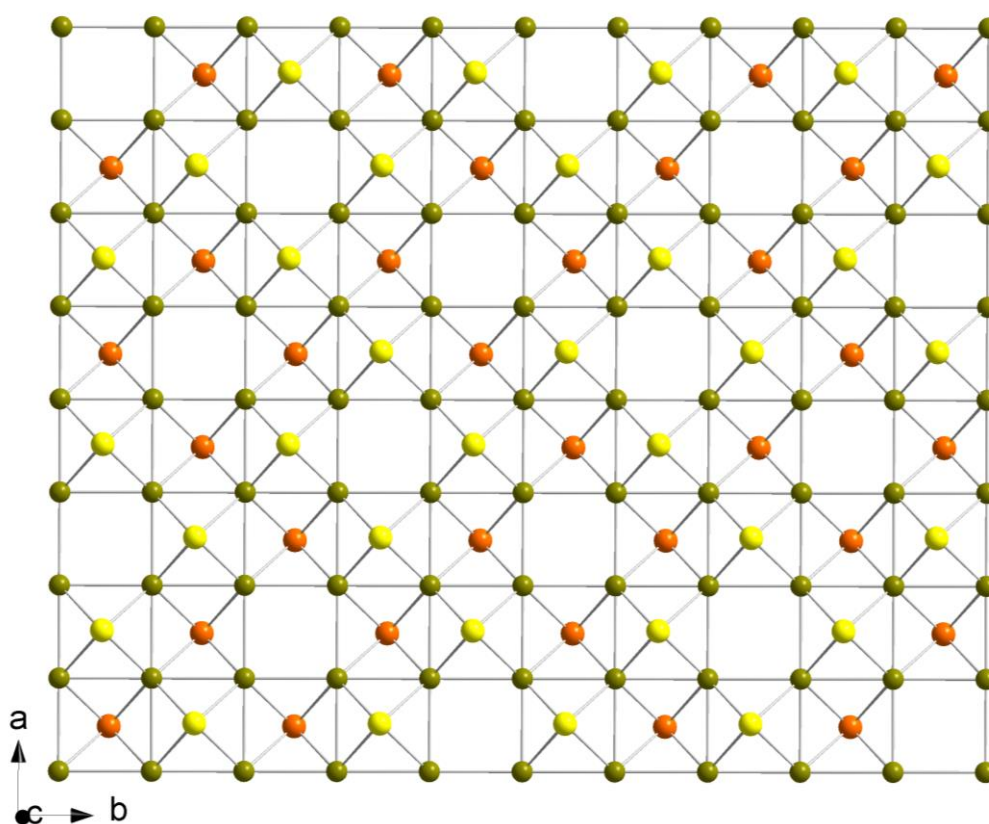


Рис. 42. Возможный вариант упорядочения вакансий в слое [Bi1Au1]. Жёлтым обозначены атомы золота под плоскостью сетки из атомов висмута, а оранжевым над сеткой.

Следует учесть, что около 20% позиций  $Au1$  вакантны; заселенность позиций  $Ag1$  и  $Au1$  составляет 0.794(5) и 0.814(7), соответственно. Это означает, что в некоторых тетраэдрах  $[BiTM_4]$  отсутствуют вершины. Действительно, отсутствие одного атома  $TM1$  соответствует отсутствию одной вершины сразу для четырех тетраэдров  $[BiTM_4]$ . На Рис. 42 показан вид слоя  $[BiAu_{0.8}]$ , в котором 20% вакансий  $Au1$  распределены равномерно упорядоченно, по аналогии с известной кристаллической структурой  $K_2Fe_4Se_5$  (так называемая фаза «245»), в которой 20% вакансий расположены в упорядоченной квадратной решетке железа [148]. Видно, что при таком распределении вакансий количество атомов  $Bi1$  с полным тетраэдрическим окружением составляет ровно 20 %, тогда как все остальные атомы  $Bi1$  (80 %) имеют в своем окружении только 3 атома  $Au1$ . Очевидно, несмотря на дефицит атомов d-металла, слой  $[BiTM_{0.8}]$  стабилизируется благодаря определенному химическому взаимодействию между атомами  $Bi$  непосредственно в квадратной сетке висмута.

На высоте  $z = 0$  располагается антифлюоритоподобный слой состава  $[TMBi]$ , инвертированный относительно слоя  $[BiTM_{0.8}]$  таким образом, что атомы  $TM2$  образуют квадратную сетку, выше и ниже которой находятся либо атомы  $Bi2$  с заселенностью около 0.8, либо более удаленные атомы  $Bi2'$  с заселенностью около 0.2. Особенностью слоя  $[TMBi]$  является наличие локального разупорядочения положения  $TM2$  относительно геометрического центра, которому соответствует позиция Вайкоффа 4g. Идеализированный вариант структуры показан на Рис. 40.

Разница между кристаллическими структурами  $BaAg_{1.8}Bi_2$  и  $BaAu_{1.8}Bi_2$  заключается в том, что в первой из них позиция  $Ag$  расщеплена на две одинаково заселенные позиции, расположенные на расстоянии 0.38 Å друг от друга, тогда как во второй структуре позиция  $Au$  расщеплена на 4 одинаково заселенные позиции ( $2 \times Au2$  и  $2 \times Au2'$ ), расстояние между которыми

составляет 0.6-0.7 Å. Сравнение возможных расстояний Au-Bi позволяет однозначно определить геометрию тетраэдров [Au<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>] и [Au<sub>2</sub>'Bi<sub>4</sub>] (Рис. 41). Видно, что в каждом случае тетраэдры включают три атома Bi<sub>2</sub> и один атом Bi<sub>2</sub>'. Действительно, каждая из четырех позиций золота, Au<sub>2</sub> или Au<sub>2</sub>', смещена относительно локального центра в сторону одной из четырех возможных позиций Bi<sub>2</sub>', образуя с ним связь приемлемой длины (около 3 Å). Ситуация, когда атом Bi<sub>2</sub> расположен в этой вершине вместо атома Bi<sub>2</sub>', невозможна, так как соответствующее расстояние Au<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub> было бы слишком коротким (2.352 Å). Это рассмотрение также показывает, что для, казалось бы, весьма вероятного случая, когда четыре атома Bi<sub>2</sub> расположены в вершинах тетраэдра [Au<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>], одно из расстояний Au-Bi оказывается неприемлемо коротким. Таким образом, относительное число тетраэдров типа [Au<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>'] в слое [AuBi] должно быть небольшим, а преобладать должны тетраэдры типа [Au<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>']. Длины связей в данных соединениях приведены в Табл. 16, а координационные полиэдры TM<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub> показаны на Рис. 43.

Табл. 16. Длины связей TM-Bi в соединениях BaTM<sub>1.8</sub>Bi<sub>2</sub>

Полиэдр	Связь	BaAg <sub>1.8</sub> Bi <sub>2</sub>	BaAu <sub>1.8</sub> Bi <sub>2</sub>
Квадратная сетка из атомов висмута	Bi1-Bi1	3.4529(4)x2	3.4649(3)x2
		3.4460(16)	3.462(3)
		3.4587(16)	3.472(2)
[Bi1TM <sub>1.4</sub> ]	Bi1-TM1	2.8986(19) × 2	2.9001(13) × 2
		2.9012(14) × 2	2.9042(11) × 2
[TM <sub>2</sub> Bi <sub>2.3</sub> Bi <sub>2</sub> ']	TM1-Bi2	2.758(2)	2.7438(13)
	TM2-Bi2	2.955(7)	2.843(12)
		2.956(7)	2.855(12)
TM2-Bi2'	2.735(8)	3.024(13)	
	3.110(8)	3.002(6)	
[TM <sub>2</sub> 'Bi <sub>2.3</sub> Bi <sub>2</sub> ']	TM2'-Bi2	2.955(7)	2.853(12)
		2.957(7)	2.855(12)
	TM2'-Bi2'	2.720(7)	3.035(13)
		3.120(9)	2.984(5)

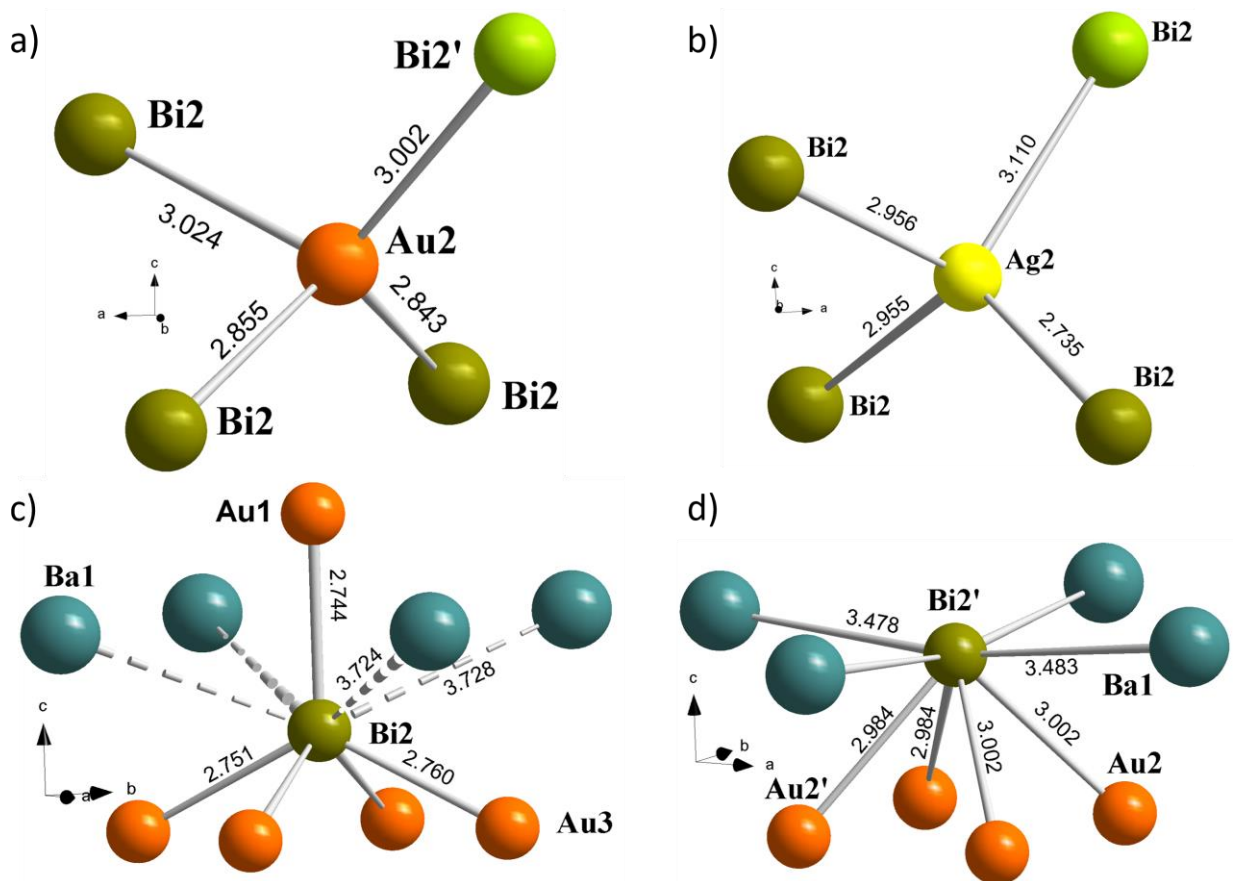


Рис. 43. Координационные полиэдры  $TM2$  и  $Bi2$ . На рисунках приведены длины связей в  $\text{Å}$ .

Отметим, что расщепление позиции  $Ag2$  не наблюдалось в предыдущем исследовании [61], что привело к неправильному определению структуры. Причина того, что эта структурная особенность не была обнаружена в предыдущей работе, может заключаться в том, что рентгеноструктурный эксперимент проводился при комнатной температуре (297 K), при которой тепловые колебания атомов затрудняют обнаружение локального расщепления атомных позиций  $Ag$ . В настоящей работе эксперимент проводился при температуре 116(2)K, что существенно повлияло на величину тепловых параметров и позволило обнаружить и уточнить разупорядочение атомов серебра в слое  $[Ag_2Bi]$ . В целом, решение структуры  $BaAg_{1.8}Bi_2$ , представленное ранее, имеет ряд недостатков, таких как большие значения остаточной электронной плотности, а также нереалистичные значения длин некоторых связей, а именно,  $Ag-Bi'$ , которые, согласно [61] составляют  $3.4 \text{ Å}$ , что значительно превосходит длину связи  $Ag-Bi$ , рассчитанную как сумма

ковалентных радиусов (2.85 Å [147]). Решение, предложенное в данной работе, свободно от этих проблем.

В результате вышеописанных структурных особенностей тетраэдрические полиэдры [TM<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>] в слое [TMBi] искажены значительно сильнее, чем тетраэдры [BiTM<sub>4</sub>] в слое [BiTM<sub>0.8</sub>], соответствующие полиэдры приведены на Рис. 43. Расстояния Au - Bi варьируются от 2.843 до 3.035 Å, в то время как среднее расстояние в каждом тетраэдре составляет 2.931 Å, что хорошо согласуется с расчетом на основании литературных данных о ковалентных радиусах (2,84 Å [147]). Аналогичная ситуация наблюдается и с тетраэдром [Ag<sub>1</sub>Bi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>'] в BaAg<sub>1.8</sub>Bi<sub>2</sub>.

Подобно атому TM<sub>1</sub>, окруженному пятью атомами Bi, атом Bi<sub>2</sub> окружен пятью атомами Au, образуя тетрагональную пирамиду [BiAu<sub>5</sub>] (Рис. 43). Основанием пирамиды являются четыре атома Au<sub>2</sub>/Au<sub>2</sub>' из слоя [AuBi], а вершиной - атом Au<sub>1</sub> из соседнего слоя [BiTM<sub>0.8</sub>]. В отсутствие атома Au<sub>1</sub> атом висмута смещается вдоль оси с от слоя [AuBi] в сторону слоя [BiAu<sub>0.8</sub>], то есть из положения Bi<sub>2</sub> в положение Bi<sub>2</sub>' (Рис. 41 и Рис. 43). Это смещение позволяет висмуту образовывать более прочные связи с четырьмя атомами Ba, компенсируя уход атома Au<sub>1</sub> из его координационной сферы. Действительно, длина связи Bi<sub>2</sub>'-Ba, равная 3.48 Å, соответствуют образованию прочной химической связи между этими атомами; что подтверждается хорошим соответствием экспериментально найденного расстояния с рассчитанным как сумма ковалентных радиусов атомов Bi и Ba, взятых из [147], или эффективных ионных радиусов Bi<sup>3+</sup> [144] и Ba<sup>2+</sup> (КЧ = 8) [137]. Обе оценки дают практически одинаковое значение 3.63 или 3.64 Å, соответственно.

Чередующиеся слои [BiTM<sub>0.8</sub>] и [TMBi] объединяются в трехмерный каркас с помощью межслоевых связей Bi<sub>2</sub>-TM<sub>1</sub>. Катионы Ba<sup>2+</sup> заполняют центры образующихся 17-вершинных полиэдров, которые можно описать как

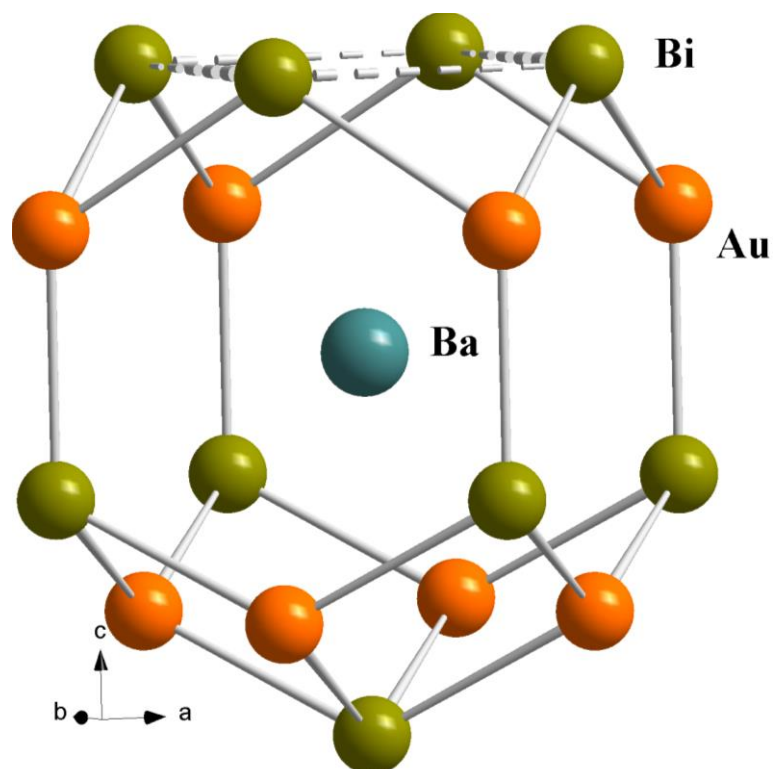


Рис. 44. Координационный полиэдр атома Ba.

взаимопроникающую архимедову антипризму  $TM_8$  и одношапочную архимедову антипризму  $Bi_9$  (Рис. 44). Рассчитанный заряд Малликена катиона  $Ba^{2+}$  в  $BaAg_{1.8}Bi_2$  составляет +1.93 [61], что указывает на ионный характер связи катиона бария с окружением. Большие расстояния Ba - Bi, 3.70-3.90 Å, не считая более короткого расстояния 3.48 Å до атома Bi2 с незначительной заселенностью, позволяют рассматривать взаимодействие электроположительного катиона  $Ba^{2+}$  и анионного трехмерного каркаса  $[TM_{1.8}Bi_2]^{2-}$  как характерное для клатратоподобных соединений типа «гость-хозяин», что также может означать наличие у этих соединений перспективных термоэлектрических свойств [149].

Вакансии в позициях Au1 и атомы Bi2' расположены на оси с попарно в межслоевом пространстве. Следовательно, любое распределение вакансий Au1 в слое [BiAu] неизбежно приведёт к такому же распределению атомов Bi2' в соседнем слое [AuBi], что, в свою очередь, приведет к такому же распределению вакансий Au1 в последующем слое [BiAu]. Поэтому упорядоченное распределение вакансий Au1, представленное на Рис. 42,

будет соответствовать такому же упорядоченному распределению атомов  $\text{Bi}2'$  в слое  $[\text{AuBi}]$ . При этом доля тетраэдров  $[\text{AuBi}_2\text{Bi}2']$  с единственно реалистичным набором расстояний Au-Bi составит 80%, остальные 20% будет приходиться на тетраэдрические полиэдры типа  $[\text{AuBi}_2\text{Bi}_4]$ . Конечно, данное рассуждение будет верным для достаточно низких температур, при которых не будет происходить перемещения вакансий по кристаллу за счет тепловой энергии. Проведенное рассмотрение показывает, что наблюдаемые локальные структурные особенности данных висмутидов могут указывать на возможность существования частичного или полного упорядочения вакансий  $\text{TM}1$ , что может привести к формированию сверхструктуры. В наших рентгеноструктурных экспериментах этого не наблюдалось, и возможно, что для её обнаружения необходимо использовать методы электронной микроскопии высокого разрешения.

Расстояния Bi - Bi во флюоритоподобных слоях  $[\text{BiTM}]$  составляют 3.466 Å в  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  и 3.453 Å в  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ , что длиннее, чем одинарная связь Bi - Bi 3.15 Å [145], но значительно меньше, чем расстояния Bi - Bi без связей, превышающие 4 Å в квадратных решетках, наблюдаемых в других висмутидах [150]. Межатомное расстояние указывает на наличие определенного взаимодействия Bi - Bi. Расчет прочности связи  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$  путем анализа заселенностей перекрытия, проведенный для  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  [61], дал значение 0.17, что указывает на слабое взаимодействие между атомами висмута. Интересно отметить, что слой  $[\text{Bi}]^-$  в виде регулярной квадратной решетки с почти одинаковым расстоянием Bi - Bi (3,3 - 3,5 Å) характерен для семейства висмутидов 112, например,  $\text{BaZnBi}_2$  [151]. Об этом же сообщается и для бинарных соединений, например,  $\text{EuBi}_2$  [152], причем в этих соединениях такие слои не декорированы какими-либо другими атомами и существует только электростатическое взаимодействие с катионами  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Eu}^{2+}$ . Объяснение природы химического взаимодействия в таких слоях было дано в

обзоре Папояна и Хоффмана [153], согласно которому атомы Bi в такой плоской решетке связаны друг с другом за счет гипервалентного взаимодействия p-орбиталей. Формальное состояние окисления висмута в таком слое равно -1. В случае обоих синтезированных висмутидов со структурой, полученной искажением родительского структурного типа  $\text{CaVe}_2\text{Ge}_2$ , атомы Bi1, образующие слой  $[\text{Bi}]^-$ , помимо гипервалентных связей, также образуют ковалентные связи с атомами ТМ = Ag, Au внутри тетраэдров  $[\text{BiTM}_4]$ . Таким образом, можно предположить, что формальная степень окисления Bi1 равна -1, а Bi2 - -3. Тогда в стехиометрическом соединении  $\text{BaTM}_2\text{Bi}_2$  формальная степень окисления d-элемента будет +1, что хорошо согласуется с наблюдаемыми длинами связей ТМ-Bi. Неполная заселенность атомов d-металла в позиции ТМ1 усложняет такое формальное рассмотрение, однако наличие предсказанной в литературе [61] металлической проводимости для  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  предполагает частичное обобщение электронов

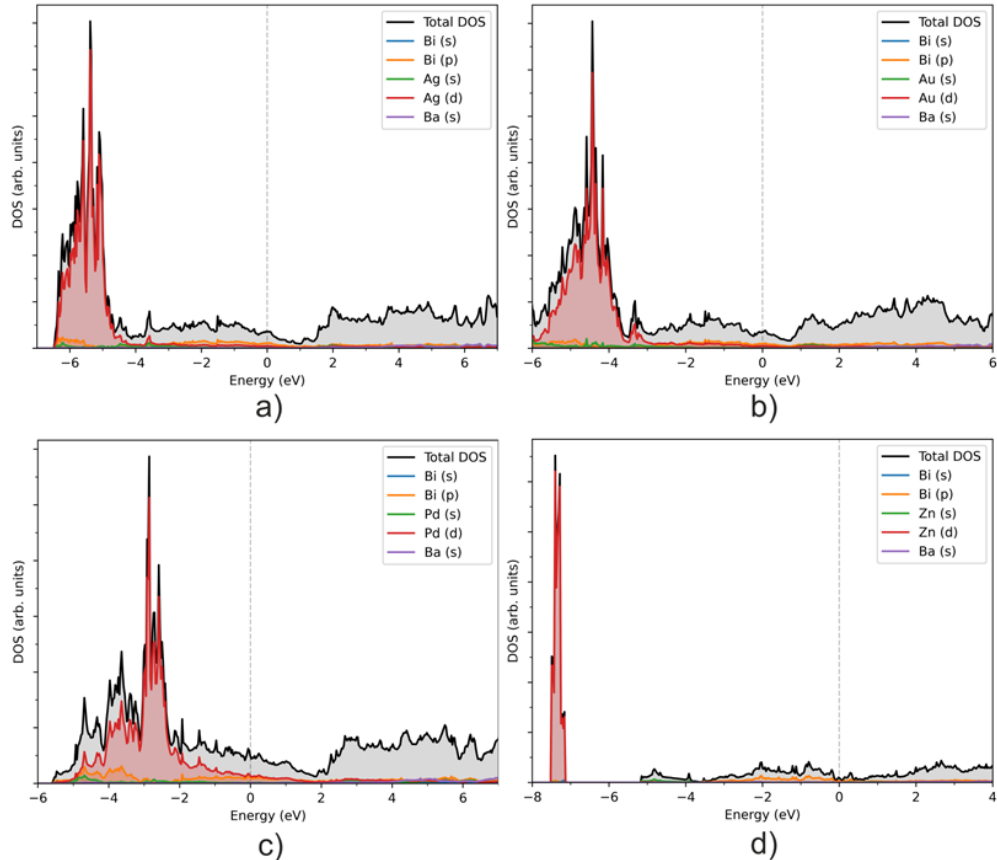


Рис. 45. Рассчитанная суммарная и частичная плотность состояний вблизи уровня Ферми,  $\text{BaAg}_2\text{Bi}_2$  (a),  $\text{BaAu}_2\text{Bi}_2$  (b),  $\text{BaPd}_2\text{Bi}_2$  (c),  $\text{BaZnBi}_2$  (d).

в отрицательно заряженном каркасе  $[TM_{1.8}Bi_2]^{2-}$ , что снимает требование количественного выполнения правила Цинтля.

DFT-расчеты идеализированных упорядоченных структур  $BaAg_2Bi_2$  и  $BaAu_2Bi_2$  были проведены для установления основных особенностей их электронного строения и оценки схем связей. Для сравнения мы также провели DFT-расчеты для фаз  $BaPd_2Bi_2$  и  $BaZnBi_2$ . Полная и прогнозируемая плотности состояний (DOS) вблизи уровня Ферми показаны на Рис. 45.

Как видно из графиков, все соединения семейства 122 имеют схожие особенности плотности состояний. В области ниже уровня Ферми доминируют вклады d-орбиталей переходных металлов, которые практически заполнены, смешиваются с p-орбиталями висмута и s-орбиталями переходных металлов. S-орбитали щелочноземельного металла вакантны и находятся выше уровня Ферми, а уровни s-орбиталей Bi находятся значительно ниже энергии Ферми и не дают вклада в плотность состояний вблизи него. Качественно эта картина имеет сходство с тем, что наблюдается для  $BaZnBi_2$ , однако есть и существенные различия: d-орбитали Zn оказываются значительно более локализованными, а их смешение с s-орбиталями Zn и p-орбиталями Bi гораздо менее выражено. Согласно довольно низким, но ненулевым значениям DOS на уровне Ферми, все соединения являются металлами, что было экспериментально подтверждено для  $BaZnBi_2$  в работе [154].

Чтобы охарактеризовать взаимодействия в структурах висмутидов, мы провели анализ кристаллической орбитальной гамильтоновой заселённости (COHP). Частичные COHP для взаимодействий Bi - TM, Bi - Bi и TM - TM представлены на Рис. 46. Как видно из графиков, в соединениях семейства 122 наиболее выражено взаимодействие Bi - TM, в то же время оно наименее оптимизировано, характеризуясь наличием занятых разрыхляющих орбиталей на уровне Ферми и ниже. Гомоатомные взаимодействия Bi - Bi и

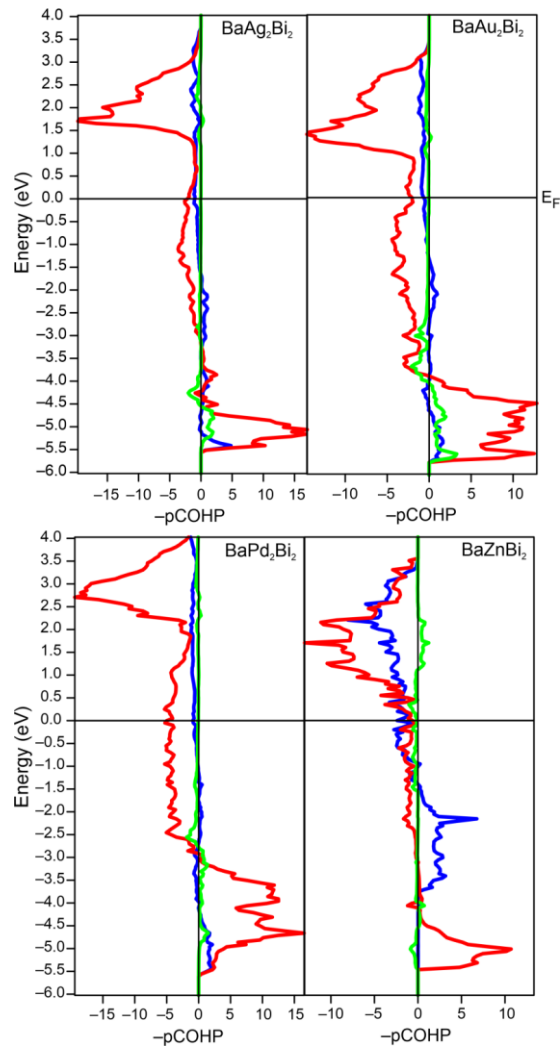


Рис. 46. Расчёт COHP для  $BaTM_2Bi_2$  и  $BaZnBi_2$ . Красным обозначены связи TM-Bi, синим Bi-Bi, а зелёным TM-TM.

TM - TM оптимизированы лучше, так как разрыхляющие орбитали заняты незначительно, однако их вклад в общую энергию связи соответствующих соединений значительно меньше. Напротив, в структуре  $BaZnBi_2$  взаимодействия Bi - Zn и Bi - Bi являются двумя основными и почти равными вкладами в энергию связи, и они, по-видимому, одинаково оптимизированы вблизи уровня Ферми с незначительными различиями.

Эта картина дополняется анализом рассчитанных парциальных значений COHP, интегрированных до уровня Ферми ( $IpCOHP$ ), которые можно принять за относительные силы связей (Табл. 17). Согласно полученным данным, Bi - TM действительно являются самыми сильными по энергии взаимодействиями в соединениях семейства 122. Их усредненные

относительные энергии на связь от примерно 1.5 ( $\text{BaAg}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{BaPd}_2\text{Bi}_2$ ) до примерно 2 ( $\text{BaAu}_2\text{Bi}_2$ ) раз больше, чем у следующих по силе связей,  $\text{Bi} - \text{Bi}$ . По сравнению с этими двумя взаимодействиями связи  $\text{TM} - \text{TM}$  кажутся незначительными. Напротив, в  $\text{BaZnBi}_2$   $\text{Bi} - \text{Bi}$  взаимодействия находятся на одном уровне и даже примерно на 20 % сильнее, чем  $\text{Bi} - \text{Zn}$  [154]. Этот анализ показывает, что в рассматриваемых соединениях структура стабилизируется в первую очередь взаимодействиями  $\text{Bi} - \text{TM}$ , где важен дополнительный переходный металл, а в  $\text{BaZnBi}_2$ , лишенном дополнительного атома  $\text{Zn}$ , на первый план выходят  $\text{Bi} - \text{Bi}$  взаимодействия. Также следует отметить, что, учитывая заметный разрыхляющий характер  $\text{Bi-TM}$  связей, обеднение этих состояний электронами ниже уровня Ферми также может выступать в качестве стабилизирующего фактора, поэтому вакансии переходных металлов и связанный с ними беспорядок в структурах  $\text{Ag}$ - и  $\text{Au}$ -содержащих соединений семейства 122 могут быть объяснены на основе данных СОНР.

Табл. 17. Интегрированные значения СОНР до уровня ферми, эв/связь для  $\text{BaTM}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{BaZnBi}_2$

Соединение	Вид связи		
	$\text{Bi-TM}$	$\text{Bi-Bi}$	$\text{TM-TM}$
$\text{BaAg}_2\text{Bi}_2$	-1.27	-0.82	-0.20
$\text{BaAu}_2\text{Bi}_2$	-1.36	-0.67	-0.28
$\text{BaPd}_2\text{Bi}_2$	-1.51	-0.90	-0.18
$\text{BaZnBi}_2$	-1.04	-1.24	-0.03

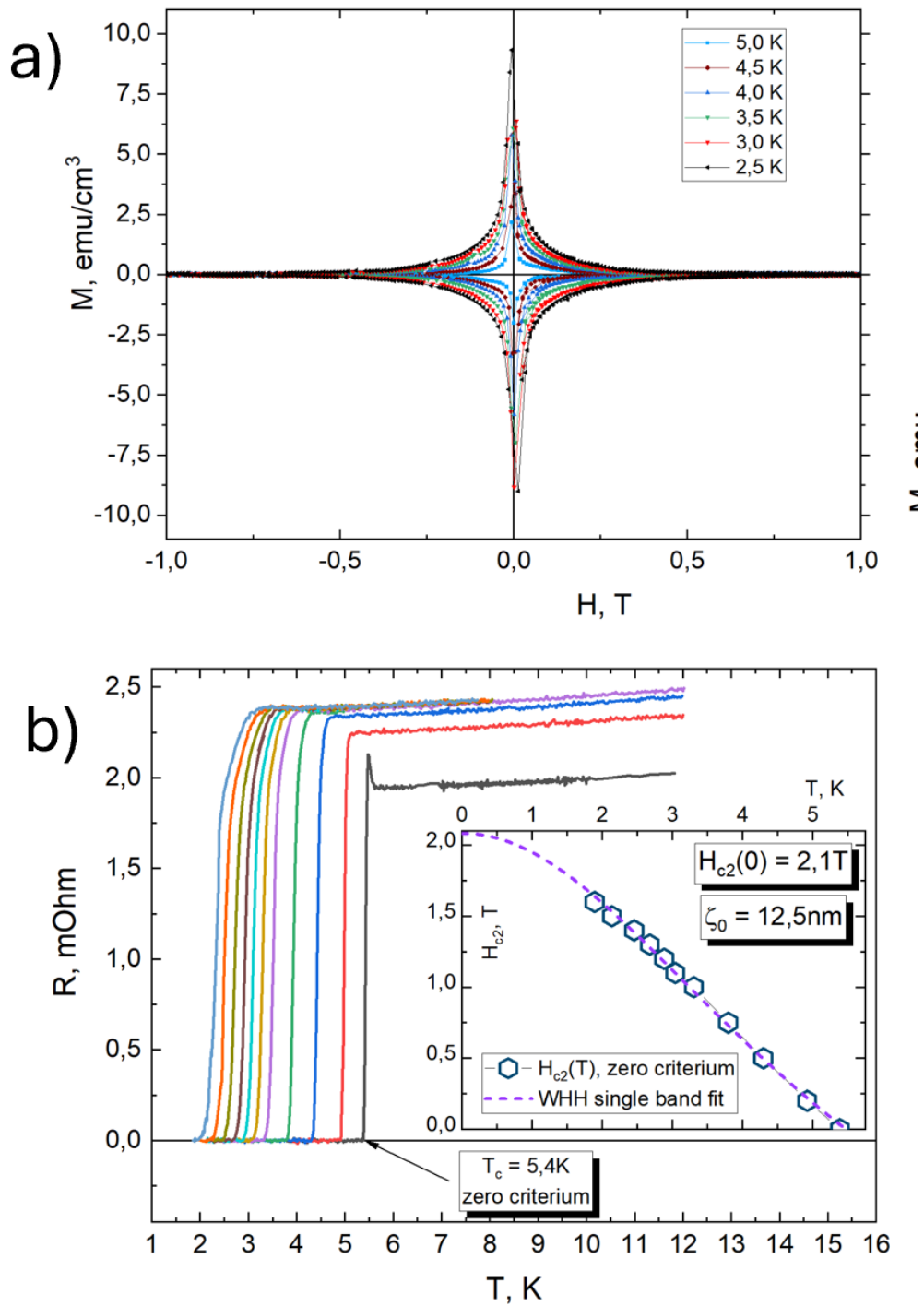
Рассчитанные атомные заряды Бадера (Табл. 18) показывают, что заряд сильно передается от атомов  $\text{Ba}$  к  $\text{TM}$  (самый сильный акцептор электронов в 122) и  $\text{Bi}$  (накапливает самый большой заряд в  $\text{BaZnBi}_2$ ). Атомные заряды атомов  $\text{TM}$  и  $\text{Bi}$  в соединениях семейства различаются не так сильно, как в случае  $\text{BaZnBi}_2$ , что предполагает преимущественно ковалентные полярные гетерометаллические и ковалентные гомометаллические взаимодействия, что согласуется с результатами DOS и СОНР-анализа.

Табл. 18. Рассчитанные бадеровские заряды для  $BaTM_2Bi_2$  и  $BaZnBi_2$ .

Соединение	Атом		
	Ba	TM	Bi
$BaAg_2Bi_2$	+1.24	-0.29	-0.33
$BaAu_2Bi_2$	+1.37	-0.72	+0.03
$BaPd_2Bi_2$	+1.28	-0.57	-0.07
$BaZnBi_2$	+1.25	+0.15	-0.70

Проведённое изучение физических свойств  $BaTM_{1.8}Bi_2$ , в частности измерение сопротивления и магнитной восприимчивости, показали наличие сверхпроводящих свойств у кристаллов  $BaAg_{1.8}Bi_2$ , в то время как сверхпроводящие свойства  $BaAu_{1.8}Bi_2$  обнаружены не были. Согласно полученным результатам,  $BaAg_{1.8}Bi_2$  является типичным сверхпроводником второго рода с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 5.4$  К. Также было определено значение первого критического поля –  $H_{c1} = 53$  Э и оценена величина второго критического поля по модели Вертхамера-Гельфанда-Хоэнберга –  $H_{c2} = 2 \cdot 10^4$  Э. Измеренное значение критической плотности тока при температуре 2.5 К составило 4.4 кА/см<sup>2</sup>. Вероятно, подобное значительное различие в физических свойствах  $BaAg_{1.8}Bi_2$  и  $BaAu_{1.8}Bi_2$  можно связать с различным характером распределения зарядов в данных соединениях. В литературе известны висмутиды семейства 112, обладающие сверхпроводящими свойствами, в которых наличие сверхпроводящих свойств объясняется наличием отрицательно заряженной плоскоквадратной сетки, состоящей из атомов висмута [155]. В случае полученных в данной работе соединений, данная сетка декорирована атомами серебра и золота, при этом связи Bi – Bi внутри сетки остаются достаточно короткими для наличия взаимодействия между ними. Однако расчёт бадеровских зарядов (Табл. 18) показывает, что в случае  $BaAu_{1.8}Bi_2$  заряд атома висмута близок к нейтральному, а главным акцептором электронов является золото, в то время как в  $BaAg_{1.8}Bi_2$  атомы висмута обладают достаточно большим отрицательным зарядом, что может служить в качестве возможного объяснения

сверхпроводящих свойств в этом соединении. Результаты измерений физических свойств  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  приведены на Рис. 47.



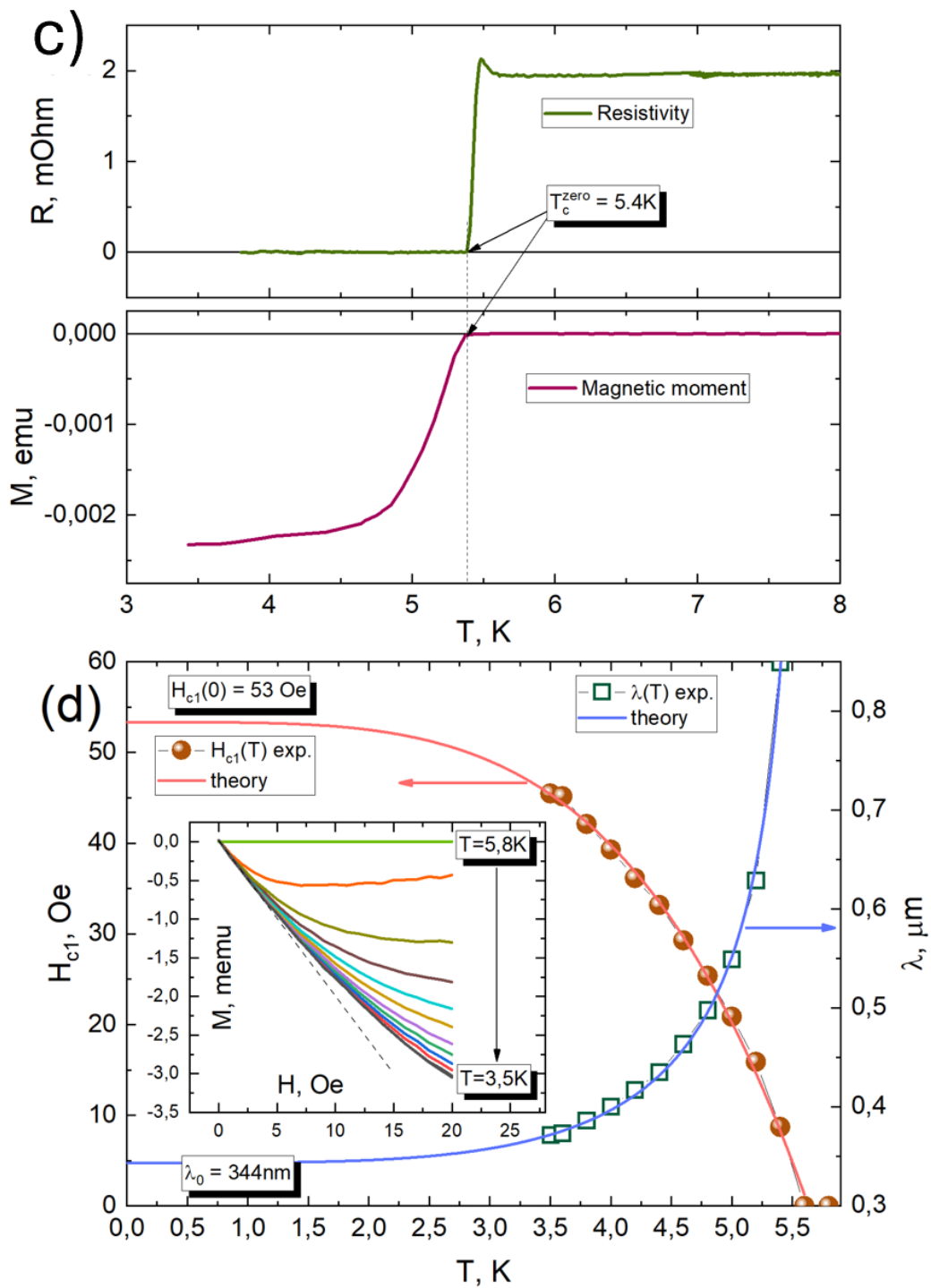


Рис. 47. (a) – Измерения намагниченности в зависимости от внешнего поля при различных температурах. (b) Измерения сопротивления и магнитной восприимчивости в поле 0 Тл (c) Измерения сопротивления в различных полях, а также оценка  $H_{c2}(0)$  по модели WHH (d) Измерение магнитного момента в зависимости от внешнего поля.

Для кристаллов  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  были проведены исследования методом Андреевской спектроскопии, которые демонстрируют наличие двух сверхпроводящих щелей шириной 1.6 и 1.1 мЭв, что говорит о двухзонной природе сверхпроводника. Результаты проведённой спектроскопии приведены на Рис. 48

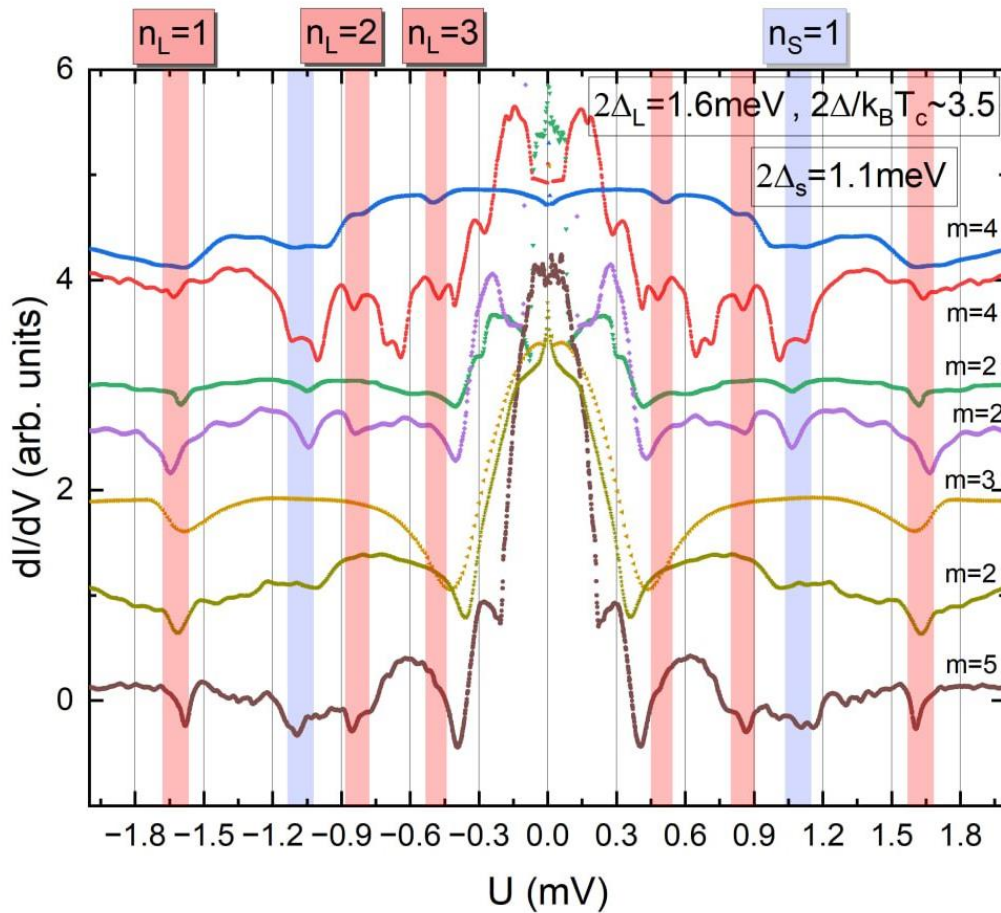


Рис. 48. Андреевская спектроскопия нескольких кристаллов  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ .

## 5. Заключение

В результате проделанной работы были синтезированы и изучены структурно 4 новых висмутида семейства 111, имеющих состав  $ATM\text{Bi}$  ( $A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ;  $TM=\text{Zn}, \text{Cd}$ ), кристаллизующихся в трех различных структурных типах, а также 5 новых висмутидов семейства 122 состава  $ATM_2\text{Bi}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $TM=\text{Zn}, \text{Cd}$ ), кристаллизующихся в структурном типе  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , аналогично сверхпроводящему семейству 122 ферроарсенидов. Также было получено соединение  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ , кристаллизующееся в ранее неизвестном варианте моноклинно искаженной структуры  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ . Кроме того, был синтезирован ближайший аналог  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ , для которого было показано, что он изоструктурен производному золота.

Изучение физических свойств полученных соединений (прежде всего транспортных и магнитных), а также квантово-химические расчеты, показали, что синтезированные висмутиды демонстрируют разнообразные функциональные свойства. В частности,  $\text{RbZnBi}$  и  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  являются сверхпроводниками,  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$ , возможно, проявляет упорядочение типа волн зарядовой плотности. В дальнейшем необходимо продолжить изучение физических свойств новых висмутидов, а также исследовать влияние допирования на их функциональные свойства.

Согласно Табл. 3, на сегодняшний день остается 4 висмутида состава  $ATMPn$  ( $A$ -щелочной металл,  $TM$  – d-металл,  $Pn$  - пниктоген), которые еще не были получены. Выявленная нами закономерность, согласно которой структурный тип для соединений данного семейства не зависит от природы пниктогена, а определяется отношением радиусов щелочного и d-металлов, позволяет предположить, что  $\text{CsZnBi}$  будет кристаллизоваться в структурном типе  $\text{ZrBeSi}$  (пр.гр.  $P63/mmc$ ), соединения  $\text{CsCdBi}$  и  $\text{CsBiBi}$  – в структурном типе  $\text{PbFCl}$  (пр.гр.  $P4/nmm$ ), а  $\text{LiCdBi}$  – в структурном типе  $\text{MgAgAs}$  (пр.гр.  $F-43m$ ).

(Табл. 3). Предположение о кристаллизации CsZnBi в структурном типе ZrBeSi согласуется с работой [7], в которой этот вывод делается на основании теоретических расчетов. Что касается возможности синтеза и структурного исследования, не полученного до настоящего времени CsZn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> - последнего представителя висмутидного семейства 122, - в этом соединении слои будут связаны наименее прочно, прогнозируемое межслоевое расстояние Bi...Bi составит около 5 Å, что ставит под сомнение возможность существования такого соединения.

Таким образом, основные результаты и выводы проделанной работы заключаются в следующем:

1. Впервые получены новые висмутиды семейства 111: NaZnBi, NaCdBi, KCdBi, RbZnBi в виде монокристаллов, установлена их кристаллическая структура. Показано, что структурный тип образующихся соединений определяется отношением эффективных ионных радиусов щелочного и переходного металла. По мере уменьшения этого отношения происходит переход от слоистой 2D-структуры (RbZnBi) к трёхмерной (NaCdBi).
2. Транспортные измерения монокристаллов KCdBi и RbZnBi демонстрируют отличный от металлического ход кривой сопротивления, что может говорить о наличии в данных соединениях свойств, связанных с топологией Ферми поверхности, что подтвердило результаты расчётов зонной структуры для этих соединений. RbZnBi при 3.5 К демонстрирует переход в состояние двумерной сверхпроводимости.
3. Впервые получены кристаллы ранее неизвестных электрондефицитных висмутидов семейства 122 со структурой ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: KZn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>, RbZn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>, KCd<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>, RbCd<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>, CsCd<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>. Выявлены геометрические факторы, влияющие на межслоевое расстояние в этих структурах. Показано, что при замене Zn на

Cd происходит сближение слоёв, что возможно, приводит, в случае  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$  к появлению свойств волн зарядовой плотности.

4. Синтезированы кристаллы ранее неизвестного висмутида  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ , в структуре которого одна из кристаллографических позиций золота остаётся вакантной примерно на 20%, что обуславливает смещение располагающихся рядом атомов Bi и локальное разупорядочение атомов Au в соседнем слое. Такое же кристаллическое строение демонстрирует  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ .
5. Показано, что висмутид бария-серебра  $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$  является сверхпроводником с рекордной для соединений данного структурного типа температурой перехода в сверхпроводящее состояние – 5.5 К. Сверхпроводящие свойства охарактеризованы рядом методов, включая Андреевскую спектроскопию. Показано, что это двухщелевой сверхпроводник второго рода, значения 1 и 2 критического поля составляют 53 и 20000 Э.
6. Показано, что для получения кристаллических образцов  $\text{NaZnSb}$  с частичным замещением Sb на Bi методом кристаллизации из расплава пниктогенов реакционная смесь должна быть существенно обогащена висмутом. В результате проведенных экспериментов получены кристаллические образцы  $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  с уровнем замещения до 14%.
7. Расчеты электронного строения, зонной структуры и некоторых других свойств новых висмутидов семейств 111 и 122 показали, что большинство из полученных соединений являются проводниками с металлическим типом проводимости. Для ряда соединений можно ожидать проявления свойств, обусловленных топологией Ферми-поверхности.

## Список литературы

1. Zhang X., Yu L., Zakutayev A., et al. Sorting Stable versus Unstable Hypothetical Compounds: The Case of Multi-Functional ABX Half-Heusler Filled Tetrahedral Structures: 7 // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 7. P. 1425–1435.
2. Hosono H. Two classes of superconductors discovered in our material research: Iron-based high temperature superconductor and electride superconductor // *Physica C: Superconductivity.* 2009. Vol. 469, № 9–12. P. 314–325.
3. Morgun L., Kuzmichev S., Morozov I., et al. Upper Critical Field and Tunneling Spectroscopy of Underdoped Na(Fe,Co)As Single Crystals // *Materials.* 2023. Vol. 16, № 19. P. 6421.
4. Kuzmichev S., Kuzmicheva T., Morozov I., et al. Multiple Andreev reflections effect spectroscopy of LiFeAs single crystals: three superconducting order parameters and their temperature evolution // *SN Appl. Sci.* 2022. Vol. 4, № 6. P. 189.
5. Vlasenko V. A., Pervakov K. S., Eltsev Y. F., et al. Critical Current and Microstructure of FeSe Wires and Tapes Prepared by PIT Method // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2019. Vol. 29, № 3. P. 1–5.
6. Vlasenko V., Pervakov K., Pudalov V., et al. Effect of heat treatment on superconducting properties of FeSe wire fabricated by PIT method // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. Vol. 507, № 2. P. 022044.
7. Zagorac D., Müller H., Ruehl S., et al. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features // *J Appl Crystallogr.* 2019. Vol. 52, № 5. P. 918–925.
8. Ovchinnikov A., Bobev S. Zintl phases with group 15 elements and the transition metals: A brief overview of pnictides with diverse and complex structures // *Journal of Solid State Chemistry.* 2019. Vol. 270. P. 346–359.
9. Achenbach G., Schuster H.-U. Ternare Verbindungen des Lithiums und Natriums mit Mangan und Elementen der 5. Hauptgruppe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. Vol. 475, № 4. P. 9–17.
10. Yang J., Wegner A., Brown C. M., et al. Defect-driven extreme magnetoresistance in an I-Mn-V semiconductor: 12 // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 113, № 12. P. 122105.
11. Wegner A., Louca D., Taddei K. M., et al. Charge density modulation and defect ordering in the Na<sub>x</sub>MnBi<sub>y</sub> magnetic semimetal // *Phys. Rev. B.* 2020. Vol. 102, № 2. P. 020403.
12. Li X., Mao N., Li R., et al. Engineering antiferromagnetic topological insulators in two-dimensional NaMnBi // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9, № 47. P. 16952–16958.
13. Gvozdet'skyi V., Owens-Baird B., Hong S., et al. Thermal Stability and Thermoelectric Properties of NaZnSb: 1 // *Materials.* 2018. Vol. 12, № 1. P. 48.

14. Eisenmann B., Somer M. Neue ternäre Alkaliphosphide mit Kupfer, Zink und Cadmium:  $K_2CuP$ ,  $NaZnP$  und  $K_4CdP_2$  / On New Ternary Alkali Metal Phosphides:  $K_2CuP$ ,  $NaZnP$  and  $K_4CdP_2$  // Zeitschrift für Naturforschung B. 1985. Vol. 40, № 11. P. 1419–1423.
15. Kahlert H., Schuster H.-U. Notizen: Elektrovalente ternäre Phasen des Natriums bzw. Kaliums mit 2 B- und 5 B-Elementen / Ternary Phases of Sodium or Potassium with Elements of the 2 b- and 5 b-Group // Zeitschrift für Naturforschung B. 1976. Vol. 31, № 11. P. 1538–1539.
16. Savelsberg G. Ternäre Pnictide und Chalkogenide von Alkalimetallen und IB- bzw. IIB-Elementen / On Ternary Pnictides and Chalkogenides of Alkaline Metals and IB-resp. II B-Elements // Zeitschrift für Naturforschung B. 1978. Vol. 33, № 4. P. 370–373.
17. Krenkel B., Tiburtius C., Schuster H.-U.  $NaCdAs$  und  $TlCdSb$ , ternäre Verbindungen mit modifizierter anti- $PbCl_2$ -Struktur / Ternary Compounds in a Modified anti- $PbCl_2$ -Structure // Zeitschrift für Naturforschung B. 1979. Vol. 34, № 12. P. 1686–1689.
18. Tiburtius C., Schuster H.-U.  $LiBeSb$  und  $LiZnBi$ , ternäre Verbindungen mit Wurtzitgerüst /  $LiBeSb$  and  $LiZnBi$ , Ternary Compounds with a Wurtzit-type Lattice // Zeitschrift für Naturforschung B. 1978. Vol. 33, № 1. P. 35–38.
19. Schuster H.-U., Schroeder G. Notizen: Neue ternäre Phasen des Lithiums und der 2. Nebengruppe mit Elementen der 5. Hauptgruppe / New Ternary Phases of Lithium with Elements of the 2b-Group and the 5b-Group // Zeitschrift für Naturforschung B. 1972. Vol. 27, № 1. P. 81–82.
20. Bacewicz R., Cizek T. F. A new narrow-gap semiconductor  $LiCdAs$  // Materials Research Bulletin. 1988. Vol. 23, № 9. P. 1247–1251.
21. Hönle W. Notizen: Single-Crystal Structure Refinement of  $LiZnAs$  // Zeitschrift für Naturforschung B. 1993. Vol. 48, № 5. P. 683–684.
22. El Maslout A., Motte J.-P., Gleitzer C. Phosphures ternaires de lithium  $Li_2M-3MnMn-1$  ( $M = Be, Cd, Sn$ ) de structure antifluorine ou dérivée // Journal of Solid State Chemistry. 1973. Vol. 7, № 3. P. 250–254.
23. Savelsberg G. Ternäre Pnictide und Chalkogenide von Alkalimetallen und IB- bzw. IIB-Elementen / On Ternary Pnictides and Chalkogenides of Alkaline Metals and IB-resp. II B-Elements // Zeitschrift für Naturforschung B. 1978. Vol. 33, № 4. P. 370–373.
24. Vogel R., Schuster H.-U.  $KHgAs$  (Sb) und  $KZnAs$  - Ternäre Verbindungen mit modifizierter  $Ni_2In$ -Struktur /  $KHgAs$  (Sb) and  $KZnAs$  - Ternary Compounds in a Modified  $Ni_2In$ -Structure // Zeitschrift für Naturforschung B. 1980. Vol. 35, № 1. P. 114–116.
25. Song J., Kim S., Kim Y., et al. Coexistence of Surface Superconducting and Three-Dimensional Topological Dirac States in Semimetal  $KZnBi$  // Phys. Rev. X. 2021. Vol. 11, № 2. P. 021065.

26. Song J., Park B. C., Sim K. I., et al. Tunable Berry curvature and transport crossover in topological Dirac semimetal KZnBi // *npj Quantum Mater.* 2021. Vol. 6, № 1. P. 77.
27. Bronger W., Müller P., Hoppner R., et al. Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von NaMnP, NaMnAs, NaMnSb, NaMnBi, LiMnAs und KMnAs über Neutronenbeugungsexperimente // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986. Vol. 539, № 8. P. 175–182.
28. Lompwsky L., Bronger W. Synthese und Kristallstruktur von KMnP und KMnAs // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. Vol. 409, № 2. P. 221–227.
29. Schucht F., Dascolidou A., Müller R., et al. Die magnetischen Eigenschaften der Alkalimetall-Manganpnictide KMnP, RbMnP, CsMnP, RbMnAs, KMnSb, KMnBi, RbMnBi und CsMnBi - Neutronenbeugungsuntersuchungen und Suszeptibilitätsmessungen // *Z. anorg. allg. Chem.* 1999. Vol. 625, № 1. P. 31–36.
30. Schuster H.-U., Achenbach G. Ternäre Verbindungen des Natriums und Kaliums mit Mangan und Elementen der 5. Hauptgruppe / Ternary Compounds of Sodium and Potassium with Manganese and Elements of the 5. Main group // *Zeitschrift für Naturforschung B.* 1978. Vol. 33, № 1. P. 113–114.
31. Beleanu A., Kiss J., Kreiner G., et al. Large resistivity change and phase transition in the antiferromagnetic semiconductors LiMnAs and LaOMnAs // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 88, № 18. P. 184429.
32. Tiburtius C., Schuster H.-U. LiBeSb und LiZnBi, ternäre Verbindungen mit Wurtzitgerüst / LiBeSb and LiZnBi, Ternary Compounds with a Wurtzit-type Lattice // *Zeitschrift für Naturforschung B.* 1978. Vol. 33, № 1. P. 35–38.
33. Bennett J. W., Garrity K. F., Rabe K. M., et al. Orthorhombic ABC Semiconductors as Antiferroelectrics // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110, № 1. P. 017603.
34. Owens-Baird B., Wang L., Lee S., et al. Synthesis, Crystal and Electronic Structure of Layered AM Sb Compounds ( A = Rb, Cs; M = Zn, Cd) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2020. Vol. 646, № 14. P. 1079–1085.
35. Haque E. First-principles predictions of low lattice thermal conductivity and high thermoelectric performance of AZnSb (A = Rb, Cs) // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11, № 25. P. 15486–15496.
36. Cao W., Tang P., Xu Y., et al. Dirac semimetal phase in hexagonal LiZnBi // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 96, № 11. P. 115203.
37. Dey U., Van Den Brink J., Ray R. Correlation between electronic polarization and shift current in cubic and hexagonal semiconductors LiZn X ( X = P , As , Sb ) // *Phys. Rev. Materials.* 2024. Vol. 8, № 2. P. 025001.
38. Lee H., Han M. J., Chang K. J. Large-Gap Z<sub>2</sub> and Topological Crystalline Insulating Phase in RbZnBi and CsZnBi // *ACS Omega.* 2024. P. acsomega.4c03506.
39. Du Y., Wan B., Wang D., et al. Dirac and Weyl Semimetal in XYBi (X = Ba, Eu; Y = Cu, Ag and Au) // *Sci Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 14423.

40. Merlo F., Pani M., Fornasini M. L. RMX compounds formed by alkaline earths, europium and ytterbium—I. Ternary phases with  $M \equiv \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $X \equiv \text{Sb, Bi}$  // *Journal of the Less Common Metals*. 1990. Vol. 166, № 2. P. 319–327.
41. Kang S. K., Miller G. J. The intermetallic compound BaAgBi // *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*. 2002. Vol. 58, № 3. P. i21–i22.
42. Xu S., Wang H., Wang Y.-Y., et al. Crystal growth of BaAgAs family topological materials via flux method // *Journal of Crystal Growth*. 2020. Vol. 531. P. 125304.
43. Wang X., Li B., Zhou L., et al. Structure, physical properties, and magnetically tunable topological phases in the topological semimetal EuCuBi // *Phys. Rev. B*. 2023. Vol. 108, № 11. P. 115126.
44. Takahashi H., Akiba K., Takahashi M., et al. Superconductivity in a Magnetic Rashba Semimetal EuAuBi // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2023. Vol. 92, № 1. P. 013701.
45. Lee N., Pei C., Koo J., et al. Pressure-Dependent Superconductivity in Topological Dirac Semimetal SrCuBi // *Advanced Materials*. 2024. P. 8.
46. Hooda M. K., Pavlosiuk O., Hossain Z., et al. Magnetotransport properties of the topological semimetal SrAgBi // *Phys. Rev. B*. 2022. Vol. 106, № 4. P. 045107.
47. Takahashi H., Sasaki T., Nakano A., et al. Superconductivity in a ferroelectric-like topological semimetal SrAuBi // *npj Quantum Mater.* 2023. Vol. 8, № 1. P. 77.
48. Dai G., Zheng Q., Hao Z., et al. Pressure effect on the electrical properties and pressure-induced phase transitions in a three-dimensional Dirac semimetal BaAgBi // *Physica B: Condensed Matter*. 2023. Vol. 666. P. 415086.
49. Zhou Z., Peng K., Xiao S., et al. Anomalous Thermoelectric Performance in Asymmetric Dirac Semimetal BaAgBi // *J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society*, 2022. Vol. 13, № 10. P. 2291–2298.
50. Alireza P. L., Ko Y. T. C., Gillett J., et al. Superconductivity up to 29 K in SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> at high pressures: 1 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. Vol. 21, № 1. P. 012208.
51. von Schnering H. G., Türck R., Hönl W., et al. CsMn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, ein Mangan(II, III)-phosphid mit der BaZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Struktur. Mit einem Beitrag zum BaAl<sub>4</sub>-Strukturtyp: 12 // *Z. anorg. allg. Chem.* 2002. Vol. 628, № 12. P. 2772–2777.
52. Frik L., Johrendt D., Mewis A. Eine neue Verzerrungsvariante des CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs – Die Kristallstrukturen von SrPd<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>, BaPd<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> und BaAu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>: 8–9 // *Z. anorg. allg. Chem.* 2006. Vol. 632, № 8–9. P. 1514–1517.
53. Calder S., Saporov B., Cao H. B., et al. Magnetic structure and spin excitations in BaMn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>: 6 // *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. 89, № 6. P. 064417.
54. Sangeetha N. S., Wang L.-L., Smirnov A. V., et al. Non-Fermi-liquid types of behavior associated with a magnetic quantum critical point in Sr(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals: 9 // *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 100, № 9. P. 094447.
55. Hofmann W. K., Jeitschko W. Ternary pnictides MNi<sub>2-x</sub>Pn<sub>2</sub> (M  $\equiv$  Sr and rare earth metals, Pn  $\equiv$  Sb, Bi) with defect CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and defect ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> structures: 2 // *Journal of the Less Common Metals*. 1988. Vol. 138, № 2. P. 313–322.

56. Guo K., Cao Q., Zhao J. Zintl phase compounds  $AM_2Sb_2$  (A=Ca, Sr, Ba, Eu, Yb; M=Zn, Cd) and their substitution variants: a class of potential thermoelectric materials: 11 // *Journal of Rare Earths*. 2013. Vol. 31, № 11. P. 1029–1038.
57. Moroni M., Prando G., Aswartham S., et al. Charge and nematic orders in  $AFe_2As_2$  (A = Rb,Cs) superconductors: 23 // *Phys. Rev. B*. 2019. Vol. 99, № 23. P. 235147.
58. Kihou K., Saito T., Ishida S., et al. Single Crystal Growth and Characterization of the Iron-Based Superconductor  $KFe_2As_2$  Synthesized by KAs Flux Method: 12 // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010. Vol. 79, № 12. P. 124713.
59. Wenz P., Schuster H.-U. Neue ternäre intermetallische Phasen von Kalium und Rubidium mit 8b- und 5b-Elementen / New Ternary Intermetallic Phases of Potassium and Rubidium with 8b- and 5b -Elements // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1984. Vol. 39, № 12. P. 1816–1818.
60. Stoyko S. S., Blanchard P. E. R., Mar A. Crystal structure, electrical resistivity, and X-ray photoelectron spectroscopy of  $BaAg_2As_2$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 194. P. 113–118.
61. Sun Z.-M., Xie J.-Y., Pan D.-C., et al. Synthesis and crystal structure of  $CaAgBi$  and  $BaAg_{1.837}Bi_2$  // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 430, № 1–2. P. 71–76.
62. Frik L., Johrendt D., Mewis A. Eine neue Verzerrungsvariante des  $CaBe_2Ge_2$ -Typs – Die Kristallstrukturen von  $SrPd_2Bi_2$ ,  $BaPd_2Bi_2$  und  $BaAu_2Sb_2$  // *Z. anorg. allg. Chem.* 2006. Vol. 632, № 8–9. P. 1514–1517.
63. Selzer S., Scaravaggi F., Kappenberger R., et al. Evolution of Structure and Electronic Correlations in a Series of  $BaT_2As_2$  (T = Cr–Cu) Single Crystals // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 23. P. 16913–16923.
64. Hoffmann R., Zheng C. Making and Breaking Bonds in the Solid State: The  $ThCr_2Si_2$  Structure // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89, № 20. P. 4175–4181.
65. Saporov B., Sefat A. S. Crystals, magnetic and electronic properties of a new  $ThCr_2Si_2$ -type  $BaMn_2Bi_2$  and K-doped compositions // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 204. P. 32–39.
66. Yatsushiro M., Kusunose H., Hayami S. Multipole classification in 122 magnetic point groups for unified understanding of multiferroic responses and transport phenomena // *Phys. Rev. B*. 2021. Vol. 104, № 5. P. 054412.
67. Marshall M., Pletikosić I., Yahyavi M., et al. Magnetic and electronic structures of antiferromagnetic topological material candidate  $EuMg_2Bi_2$  // *Journal of Applied Physics*. 2021. Vol. 129, № 3. P. 035106.
68. May A. F., McGuire M. A., Singh D. J., et al. Structure and Properties of Single Crystalline  $CaMg_2Bi_2$ ,  $EuMg_2Bi_2$ , and  $YbMg_2Bi_2$  // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 21. P. 11127–11133.
69. Gui X., Xing L., Wang X., et al. Pt–Bi Antibonding Interaction: The Key Factor for Superconductivity in Monoclinic  $BaPt_2Bi_2$  // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 4. P. 1698–1701.

70. Xie W., Seibel E. M., Cava R. J. The New Superconductor  $tP$ - $\text{SrPd}_2\text{Bi}_2$ : Structural Polymorphism and Superconductivity in Intermetallics // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 7. P. 3203–3205.
71. Imre A., Hellmann A., Wenski G., et al. Inkommensurabel modulierte Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen – Die Verbindungen  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  und  $\text{EuPt}_2\text{As}_2$  // *Zeitschrift anorg allge chemie.* 2007. Vol. 633, № 11–12. P. 2037–2045.
72. Brechtel E., Cordier G., Schäfer H. Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{BaMn}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{BaZn}_2\text{Sb}_2$  und  $\text{BaCd}_2\text{Sb}_2$  / Preparation and Crystal Structure of  $\text{BaMn}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{BaZn}_2\text{Sb}_2$  and  $\text{BaCd}_2\text{Sb}_2$  // *Zeitschrift für Naturforschung B.* 1979. Vol. 34, № 7. P. 921–925.
73. Mizoguchi H., Matsuishi S., Hirano M., et al. Coexistence of Light and Heavy Carriers Associated with Superconductivity and Antiferromagnetism in  $\text{CeNi}_{0.8}\text{Bi}_2$  with a Bi Square Net // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 106, № 5. P. 057002.
74. Kang C.-J., Birol T., Kotliar G. Phase stability and large in-plane resistivity anisotropy in the 112-type iron-based superconductor  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$  // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 95, № 1. P. 014511.
75. Ryu H., Park S. Y., Li L., et al. Anisotropic Dirac Fermions in  $\text{BaMnBi}_2$  and  $\text{BaZnBi}_2$  // *Sci Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 15322.
76. Thirupathiah S., Efremov D., Kushnirenko Y., et al. Absence of Dirac fermions in layered  $\text{BaZnBi}_2$ : 2 // *Phys. Rev. Materials.* 2019. Vol. 3, № 2. P. 024202.
77. Chen H., Li L., Zhu Q., et al. Pressure induced superconductivity in the antiferromagnetic Dirac material  $\text{BaMnBi}_2$  // *Sci Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 1634.
78. Novotortsev V. M., Marenkin S. F., Koroleva L. I., et al. Magnetic and electric properties of manganese-doped  $\text{ZnSiAs}_2$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54, № 9. P. 1350–1354.
79. Lin X., Tabassum D., Rudyk B. W., et al. Manganese-Substituted Rare-Earth Zinc Arsenides  $\text{RE}_{1-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_{2-x}\text{As}_2$  ( $\text{RE} = \text{Eu–Lu}$ ) and  $\text{RE}_{2-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_{4-x}\text{As}_4$  ( $\text{RE} = \text{La–Nd, Sm, Gd}$ ) // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 16. P. 8431–8441.
80. Tabassum D., Lin X., Mar A. Rare-earth manganese arsenides  $\text{RE}_4\text{Mn}_2\text{As}_5$  ( $\text{RE} = \text{La–Pr}$ ) // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. Vol. 636. P. 187–190.
81. Ishii H., Koh H., Satoh K. Spectrophotometric determination of manganese utilizing metal ion substitution in the cadmium- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine complex // *Analytica Chimica Acta.* 1982. Vol. 136. P. 347–352.
82. Veena Gopalan E., Al-Omari I. A., Malini K. A., et al. Impact of zinc substitution on the structural and magnetic properties of chemically derived nanosized manganese zinc mixed ferrites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2009. Vol. 321, № 8. P. 1092–1099.
83. Mostafa N. Y., Zaki Z. I., Heiba Z. K. Structural and magnetic properties of cadmium substituted manganese ferrites prepared by hydrothermal route // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2013. Vol. 329. P. 71–76.

84. Wang Y., Qin Q., Sang R., et al.  $K_{11}Cd_2Sb_5$  built of an unprecedented planar  $CdSb_3$  triangle // Dalton Trans. 2015. Vol. 44, No 42. P. 18316–18319.
85. Eisenmann B., Somer M. Intermetallische Verbindungen mit  $HgCl_2$ -isosteren Anionen: Strukturelle und schwingungsspektroskopische Untersuchung von  $Na_4HgP_2$ ,  $K_4ZnP_2$ ,  $K_4CdP_2$  und  $K_4HgP_2$  / Intermetallic Compounds with  $HgCl_2$  Isoelectronic Anions: Crystal Structure and Vibrational Spectra of  $Na_4HgP_2$ ,  $K_4ZnP_2$ ,  $K_4CdP_2$  and  $K_4HgP_2$  // Zeitschrift für Naturforschung B. 1989. Vol. 44, No 10. P. 1228–1232.
86. He H., Tyson C., Bobev S. New Compounds with  $[As_7]_3^-$  Clusters: Synthesis and Crystal Structures of the Zintl Phases  $Cs_2NaAs_7$ ,  $Cs_4ZnAs_{14}$  and  $Cs_4CdAs_{14}$  // Crystals. 2011. Vol. 1, No 3. P. 87–98.
87. Ishida J., Imura S., Hosono H. Structural Series in the Ternary A–Mn–As System (A = Alkali Metal): Double-Layer-Type  $CsMn_4As_3$  and  $RbMn_4As_3$  and Tunnel-Type  $KMn_4As_3$  // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, No 9. P. 4997–5003.
88. Grotz C., Baumgartner M., Freitag K. M., et al. Polymorphism in Zintl Phases  $ACd_4Pn_3$ : Modulated Structures of  $NaCd_4Pn_3$  with  $Pn = P, As$  // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, No 15. P. 7764–7776.
89. Liu Y., Wu L.-M., Li L.-H., et al. The Antimony-Based Type I Clathrate Compounds  $Cs_8Cd_{18}Sb_{28}$  and  $Cs_8Zn_{18}Sb_{28}$  // Angewandte Chemie. 2009. Vol. 121, No 29. P. 5409–5412.
90. He H., Zevalkink A., Gibbs Z. M., et al. Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of the Type-I Clathrates  $A_8Zn_{18}As_{28}$  (A = K, Rb, Cs) and  $Cs_8Cd_{18}As_{28}$  // Chem. Mater. 2012. Vol. 24, No 18. P. 3596–3603.
91. Ovchinnikov A., Saparov B., Xia S.-Q., et al. The Ternary Alkaline-Earth Metal Manganese Bismuthides  $Sr_2MnBi_2$  and  $Ba_2Mn_{1-x}Bi_2$  ( $x \approx 0.15$ ) // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, No 20. P. 12369–12378.
92. Park S.-M., Kim S.-J., Kanatzidis M. G.  $Sr_2MnSb_2$ : A New Ternary Transition Metal Zintl Phase // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44, No 14. P. 4979–4982.
93. Saparov B., Saito M., Bobev S. Syntheses, and crystal and electronic structures of the new Zintl phases  $Na_2ACdSb_2$  and  $K_2ACdSb_2$  (A=Ca, Sr, Ba, Eu, Yb): Structural relationship with  $Yb_2CdSb_2$  and the solid solutions  $Sr_{2-x}AxCdSb_2$ ,  $Ba_{2-x}AxCdSb_2$  and  $Eu_{2-x}YbxCdSb_2$  // Journal of Solid State Chemistry. 2011. Vol. 184, No 2. P. 432–440.
94. Wang J., Yang M., Pan M.-Y., et al. Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Properties of the New Pnictide Semiconductors  $A_2CdPn_2$  (A = Ca, Sr, Ba, Eu;  $Pn = P, As$ ) // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, No 17. P. 8020–8027.
95. Wilson D. K., Saparov B., Bobev S. Synthesis, Crystal Structures and Properties of the Zintl Phases  $Sr_2ZnP_2$ ,  $Sr_2ZnAs_2$ ,  $A_2ZnSb_2$  and  $A_2ZnBi_2$  (A = Sr and Eu) // Z. anorg. allg. Chem. 2011. Vol. 637, No 13. P. 2018–2025.
96. Saparov B., Bobev S. Isolated  $\infty [ZnPn_2]^{4-}$  Chains in the Zintl Phases  $Ba_2ZnPn_2$  ( $Pn = As, Sb, Bi$ )—Synthesis, Structure, and Bonding // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, No 11. P. 5173–5179.

97. Nientiedt A. T., Jeitschko W. The Series of Rare Earth Zinc Phosphides  $RZn_3P_3$  ( $R=Y, La-Nd, Sm, Gd-Er$ ) and the Corresponding Cadmium Compound  $PrCd_3P_3$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 146, № 2. P. 478–483.
98. Tejedor P., Hollander F. J., Fayos J., et al. Synthesis, crystal structure and optical properties of a novel zinc samarium phosphide ( $Zn_3SmP_3$ ) // *Journal of Crystal Growth*. 1995. Vol. 155, № 3–4. P. 223–228.
99. Stoyko S. S., Mar A. Ternary Rare-Earth Arsenides  $REZn_3As_3$  ( $RE = La-Nd, Sm$ ) and  $RECd_3As_3$  ( $RE = La-Pr$ ) // *Inorg. Chem*. 2011. Vol. 50, № 21. P. 11152–11161.
100. Wang J., Lee K., Kovnir K. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of  $La_4Zn_7P_{10}$  and  $La_4Mg_{1.5}Zn_{8.5}P_{12}$  // *Inorg. Chem*. 2017. Vol. 56, № 2. P. 783–790.
101. Nientiedt A. T., Lincke H., Rodewald U. Ch., et al.  $CaAl_2Si_2$ -type Arsenides  $RE_{2/3}Zn_2As_2$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2011. Vol. 66, № 3. P. 221–226.
102. Roslova M., Kuzmichev S., Kuzmicheva T., et al. Crystal growth, transport phenomena and two-gap superconductivity in the mixed alkali metal  $(K_{1-z}Na_z)_xFe_{2-y}Se_2$  iron selenide // *CrystEngComm*. 2014. Vol. 16, № 30. P. 6919–6928.
103. Вильке К. Т. Выращивание кристаллов. Ленинград: Недра, 1977. 423 p.
104. Козлова О. Г. Рост кристаллов. Издательство Московского Университета. Москва, 1967. 238 p.
105. Pitcher M. J., Parker D. R., Adamson P., et al. Structure and superconductivity of  $LiFeAs$ : 45 // *Chem. Commun*. 2008. № 45. P. 5918.
106. Zhao K., Liu Q. Q., Wang X. C., et al. Superconductivity above 33 K in  $(Ca_{1-x}Na_x)Fe_2As_2$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. Vol. 22, № 22. P. 222203.
107. Fisher I. R., Shapiro M. C., Analytis J. G. Principles of crystal growth of intermetallic and oxide compounds from molten solutions // *Philosophical Magazine*. Informa UK Limited, 2012. Vol. 92, № 19–21. P. 2401–2435.
108. Tachibana M. *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth*. Tokyo: Springer Japan, 2017.
109. Villars P., Okamoto H. Bi-Cd Binary Phase Diagram 0-100 at.% Cd: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2022” in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0110025](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0110025)). Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
110. Canfield P. C., Kong T., Kaluarachchi U. S., et al. Use of frit-disc crucibles for routine and exploratory solution growth of single crystalline samples // *Philosophical Magazine*. 2016. Vol. 96, № 1. P. 84–92.
111. Tang Y., Hu B., Wang J., et al. Thermodynamic Modeling of the La-B and La-Bi Systems Supported by First-Principles Calculations // *J. Phase Equilib. Diffus*. 2013. Vol. 34, № 4. P. 297–306.
112. Liu J., Guan P.-W., Marker C. N., et al. Thermodynamic properties and phase stability of the Ba-Bi system: A combined computational and experimental study // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 771. P. 281–289.

113. Canfield P. C., Fisk Z. Growth of single crystals from metallic fluxes // Philosophical Magazine B. 1992. Vol. 65, № 6. P. 1117–1123.
114. Wolf T. Flux separation methods for flux-grown single crystals // Philosophical Magazine. 2012. Vol. 92, № 19–21. P. 2458–2465.
115. Petrovic C., Canfield P. C., Mellen J. Y. Growing intermetallic single crystals using *in situ* decanting // Philosophical Magazine. 2012. Vol. 92, № 19–21. P. 2448–2457.
116. Сатанин А. М. Введение в теорию функционала плотности. Нижний Новгород, 2009. 64 p.
117. Blaha P., Schwarz K., Tran F., et al. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids // The Journal of Chemical Physics. 2020. Vol. 152, № 7. P. 074101.
118. Richter M., Koepernik K., Eschrig H. FULL-POTENTIAL LOCAL-ORBITAL APPROACH TO THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SOLIDS AND MOLECULES // Condensed Matter Physics in the Prime of the 21st Century. Ladek Zdrój, Poland: WORLD SCIENTIFIC, 2008. P. 271–291.
119. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // Journal of Physics: Condensed Matter. IOP Publishing, 2017. Vol. 29, № 46. P. 465901.
120. Bennett J. W., Garrity K. F., Rabe K. M., et al. Hexagonal ABC Semiconductors as Ferroelectrics: 16 // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 109, № 16. P. 167602.
121. Zhang X., Liu Q., Xu Q., et al. Topological Insulators versus Topological Dirac Semimetals in Honeycomb Compounds: 42 // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 42. P. 13687–13694.
122. Ishizaka K., Bahramy M. S., Murakawa H., et al. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI: 7 // Nature Mater. 2011. Vol. 10, № 7. P. 521–526.
123. Qu D.-X., Hor Y. S., Xiong J., et al. Quantum Oscillations and Hall Anomaly of Surface States in the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: 5993 // Science. 2010. Vol. 329, № 5993. P. 821–824.
124. Kushwaha S. K., Krizan J. W., Feldman B. E., et al. Bulk crystal growth and electronic characterization of the 3D Dirac semimetal Na<sub>3</sub>Bi: 4 // APL Materials. 2015. Vol. 3, № 4. P. 041504.
125. Lu H., Zhang X., Bian Y., et al. Topological Phase Transition in Single Crystals of (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>As<sub>2</sub>: 1 // Sci Rep. 2017. Vol. 7, № 1. P. 3148.
126. Thirupathaiah S., Morozov I., Kushnirenko Y., et al. Spectroscopic evidence of topological phase transition in the three-dimensional Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub>: 8 // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98, № 8. P. 085145.
127. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D., et al. Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal: 2 // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 113, № 2. P. 027603.
128. Jung J., Kim D., Kim Y. Stable topological phase transitions without symmetry indications in NaZnSb(1-x)Bi<sub>x</sub>: arXiv:2204.04447. arXiv, 2022.

129. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
130. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr A Found Adv. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
131. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr C Struct Chem. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
132. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // J Appl Crystallogr. 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.
133. Walker N., Stuart D. An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects // Acta Crystallogr A Found Crystallogr. 1983. Vol. 39, № 1. P. 158–166.
134. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J Appl Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
135. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. 4th-е, доп. ed. Москва: АН СССР, 1940. 562 p.
136. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallogr B Struct Sci. 1969. Vol. 25, № 5. P. 925–946.
137. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii // Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem. 1970. Vol. 26, № 7. P. 1046–1048.
138. Gnutzmann G., Wilhelm Dorn F., Klemm W. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen. VII. über einige A3B- und AB2-Verbindungen der schweren Alkalimetalle mit Elementen der V. Gruppe // Z. Anorg. Allg. Chem. 1961. Vol. 309, № 3–4. P. 210–225.
139. Müller R., Kuckel M., Schuster H.-U., et al. Neue AMnX-Verbindungen mit A ↔ Rb, Cs und X ↔ P, As, Sb, Bi: Struktur und Magnetismus // Journal of Alloys and Compounds. 1991. Vol. 176, № 1. P. 167–172.
140. Shao D., Guo Z., Wu X., et al. Topological insulators in the NaCaBi family with large spin-orbit coupling gaps // Phys. Rev. Research. 2021. Vol. 3, № 1. P. 013278.
141. Pallavi, Singh C., Kamlesh P. K., et al. Thermoelectric performance of cadmium-based LiCdX (X = N, P, As, Sb and Bi)-filled tetrahedral semiconductors: applications in green energy resources // Pramana - J Phys. 2023. Vol. 97, № 4. P. 162.
142. Allred A. L., Rochow E. G. A scale of electronegativity based on electrostatic force // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1958. Vol. 5, № 4. P. 264–268.
143. Cucka P., Barrett C. S. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi // Acta Cryst. 1962. Vol. 15, № 9. P. 865–872.

144. Shilov A. I., Pervakov K. S., Tafeenko V. A., et al. New Ternary Bismuthides NaZnBi and NaCdBi: Synthesis and Crystal Structures // Russ J Coord Chem. 2020. Vol. 46, № 9. P. 622–630.
145. Deller K., Eisenmann B. Zur Kenntnis von Ca<sub>11</sub>Sb<sub>10</sub> und Ca<sub>11</sub>Bi<sub>10</sub> // On the Intermetallic Compounds Ca<sub>11</sub>Sb<sub>10</sub> and Ca<sub>11</sub>Bi<sub>10</sub>. 1976. Vol. 31, № 1. P. 29–34.
146. Sheehy D. E., Davis T. P., Franz M. Unified theory of the ab -plane and c -axis penetration depths of underdoped cuprates // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70, № 5. P. 054510.
147. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E., et al. Covalent radii revisited // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832.
148. Bao W., Li G. N., Huang Q., et al. Superconductivity tuned by the iron vacancy order in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> // Physica C: Superconductivity. 2012. Vol. 474. P. 1–4.
149. Shevelkov A. V., Kovnir K. Zintl clathrates // Zintl Phases: Principles and Recent Developments. Springer, 2011. P. 97–142.
150. Plokhikh I. V., Kuznetsov A. N., Charkin D. O., et al. Layered Compounds BaFMgPn (Pn = P, As, Sb, and Bi), Transition-Metal-Free Representatives of the 1111 Structure Type // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 5. P. 3435–3443.
151. Brechtel E., Cordier G., Schäfer H. Neue ternäre Erdalkali-Übergangselement-Pnictide // J. Less-Comm. Metals. 1981. Vol. 78. P. 131–138.
152. Sun Z.-M., Mao J.-G. Synthesis and crystal structure of EuBi<sub>2</sub> // Journal of Solid State Chemistry. 2004. Vol. 177, № 10. P. 3752–3756.
153. A. Papoian G., Hoffmann R. Hypervalent Bonding in One, Two, and Three Dimensions: Extending the Zintl-Klemm Concept to Nonclassical Electron-Rich Networks // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39, № 14. P. 2408–2448.
154. Wang Y.-Y., Guo P.-J., Yu Q.-H., et al. Magneto-transport and electronic structures of BaZnBi<sub>2</sub> // New J. Phys. 2017. Vol. 19, № 12. P. 123044.
155. Retzlaff R., Buckow A., Komissinskiy P., et al. Superconductivity and role of pnictogen and Fe substitution in 112 LaPdxPn<sub>2</sub> (Pn = Sb, Bi) // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91, № 10. P. 104519.

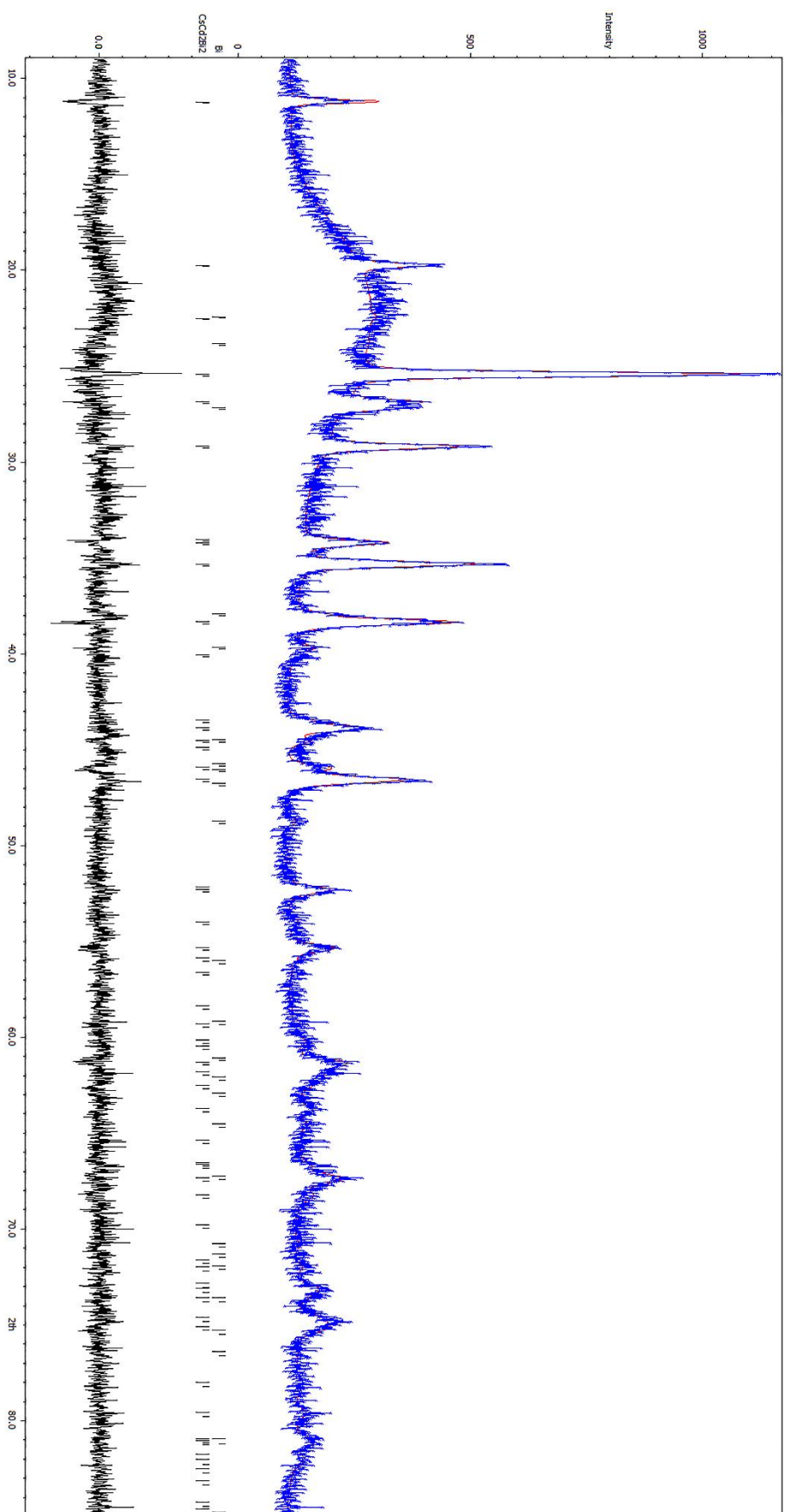


Рис. 49 Дифракционные данные CsCd<sub>2</sub>V<sub>2</sub> обработанные по методу Ритвелда. Синим обозначены экспериментальные данные, красным – модельная кривая, чёрным – разностная кривая.

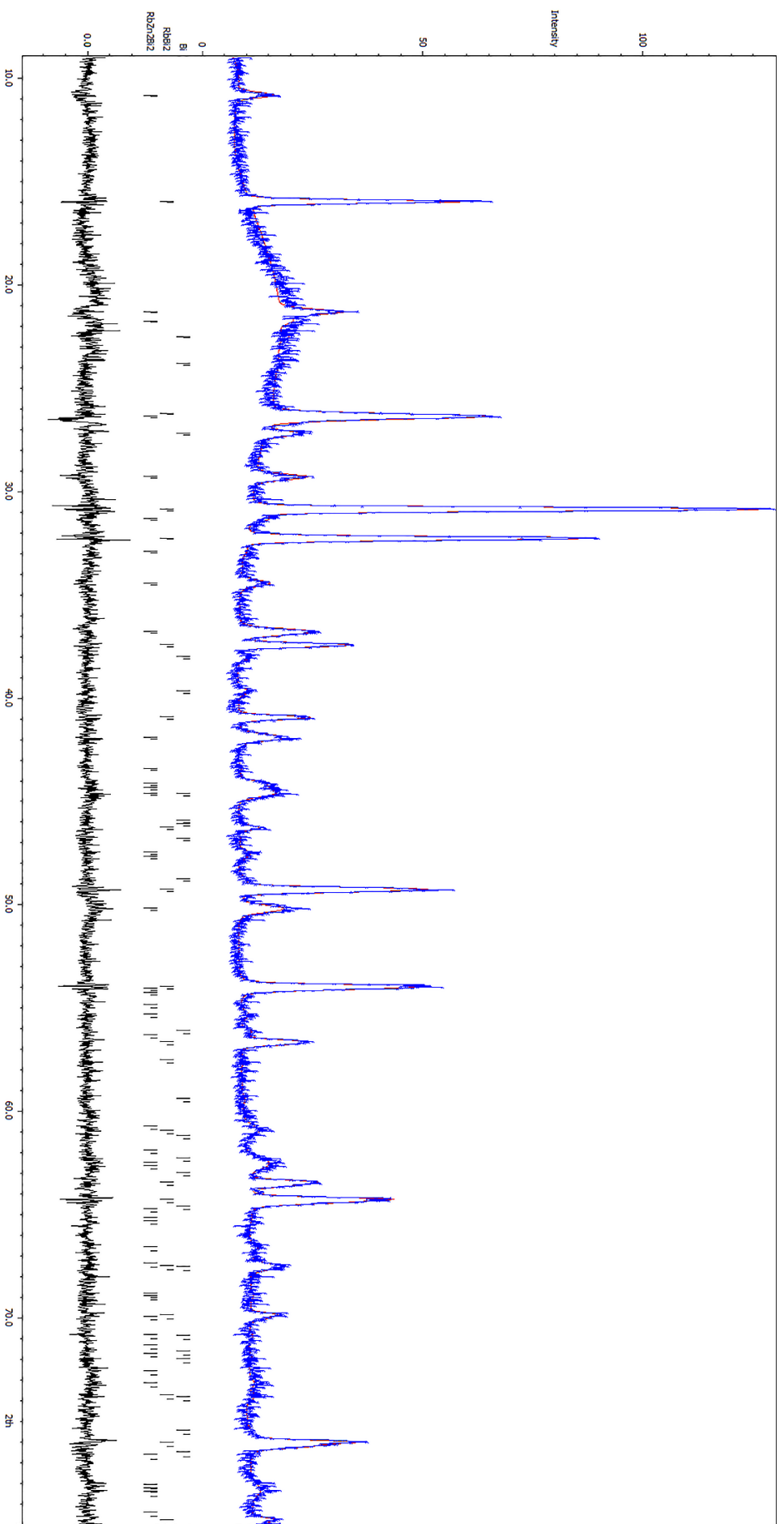


Рис. 50 Дифракционные данные  $RbZn_2V_2$  обработанные по методу Ритвелда. Синим обозначены экспериментальные данные, красным – модельная кривая, черным – разностная кривая.

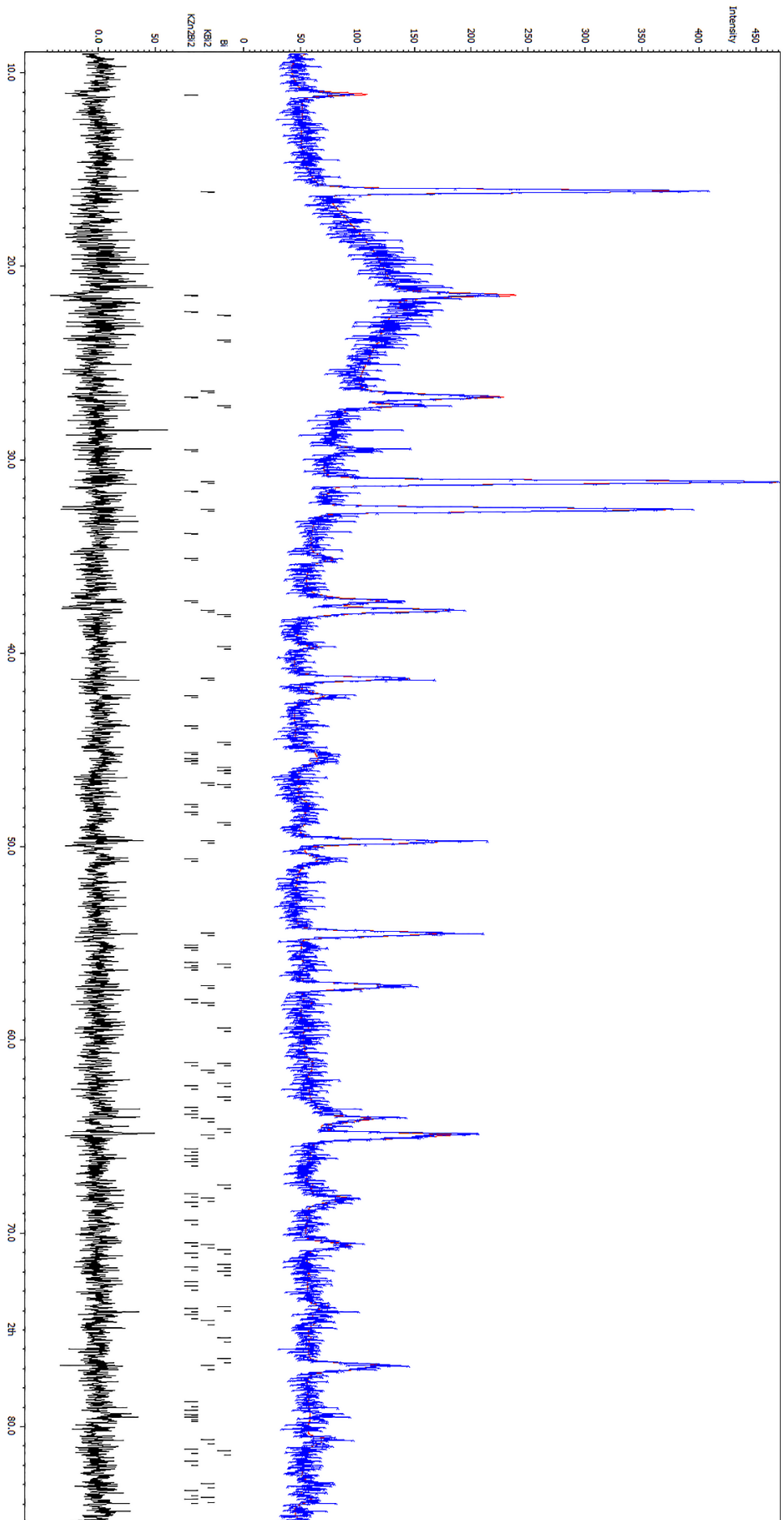


Рис. 51 Дифракционные данные  $K_2H_2V_2O_7$  обработанные по методу Ритвелда. Синим обозначены экспериментальные данные, красным – модельная кривая, чёрным – разностная кривая.