

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Шилов Андрей Игоревич

Сверхпроводящие висмутиды и их аналоги: синтез, строение, свойства

Специальность

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

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

Научный руководитель ***Морозов Игорь Викторович***
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты** ***Чернышев Владимир Васильевич***
*доктор физико-математических наук,
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра
общей химии; лаборатория структурной химии,
ведущий научный сотрудник*

Чареев Дмитрий Александрович
*доктор химических наук,
Институт экспериментальной минералогии
имени академика Д.С. Коржинского Российской
академии наук, главный научный сотрудник*

Пушкин Денис Валериевич
*доктор химических наук
Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королёва, декан
химического факультета, заведующий кафедрой
неорганической химии*

Защита диссертации состоится «09» июня 2026 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3882>

Автореферат разослан «__» мая 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.С. Климашина

Общая характеристика работы

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, сочетающие сверхпроводимость и свойства, обусловленные топологией Ферми поверхности – $BaMn_2Bi_2$, $NaMnBi$, $BaAgBi$. Несмотря на то, что многие висмутиды демонстрируют интересные физические свойства, висмутсодержащие аналоги сверхпроводящих семейств 111 и 122 вплоть до настоящего времени остаются малоизученными.

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

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

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

Научная новизна

1. Впервые получены ранее неизвестные двойные висмутиды семейства 111 $NaZnBi$, $NaCdBi$, $KCdBi$, $RbZnBi$, 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 $RbZnBi$ (*пр.гр.* $P6_3/mmc$) с графитоподобными слоями $[ZnBi]^-$, разделенными катионами Rb^+ , демонстрирует металлическую проводимость с переходом в состояние сверхпроводимости при температуре 3.5 К.

3. NaZnBi и KCdBi кристаллизуются в структурном типе PbFC1 (пр. гр. $P4/nmm$) 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 двойных висмутидов семейства 122: KZn_2Bi_2 , KCd_2Bi_2 , RbZn_2Bi_2 , RbCd_2Bi_2 , CsCd_2Bi_2 . Методом рентгеноструктурного анализа 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 RbCd_2Bi_2 свидетельствуют о возможном появлении волн зарядовой плотности (CDW) при температуре 53 К.
6. Ранее неизвестный висмутид золота-бария $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ кристаллизуется в новом варианте моноклинно искаженной структуры типа CaBe_2Ge_2 , отличающейся локальным разупорядочением атомов Au в антифлюоритоподобном слое $[\text{AuBi}]$, демонстрирует металлический тип проводимости. 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 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 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 взаимосвязи между их составом, строением и свойствами вносят фундаментальный 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 ATMVi семейства 111 определяется соотношением эффективных ионных радиусов щелочного A и переходного TM металла и практически не зависит от размера пниктогена.

3. Для получения монокристаллов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \leq 0.15$) кристаллизацией из раствора собственных компонентов содержание сурьмы по отношению к общему количеству пниктогенов не должно превышать 5 %.
4. Уменьшение межслоевого расстояния $\text{Bi}---\text{Bi}$ при замене $TM = \text{Zn}$ на Cd в новом семействе висмутидов $ATM_2\text{Bi}_2$ со структурой ThCr_2Si_2 объясняется с позиций модели жестких сфер и может служить причиной возможного перехода RbCd_2Bi_2 в состояние CDW.
5. Висмутиды $\text{BaTM}_{1.8}\text{Bi}_2$ ($TM = \text{Ag}, \text{Au}$) кристаллизуются в ранее неизвестной моноклинной модификации структурного типа CaBe_2Ge_2 , отличающейся локальным разупорядочением атомов TM в антифлюоритоподобном слое $[\text{TMBi}]$.

Личный вклад

Личный вклад автора заключается в 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 проводилось уточнение структур по методу Ритвельда, а также автор принимал активное участие в проведении монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА). Автором проводилась 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). Обработка и обсуждение полученных результатов проводились совместно с автором работы. Изучение образцов методом РСА было выполнено д.х.н. Лысенко К.А. при участии автора, измерение магнитных и транспортных свойств выполнены к.ф.-м.н. Гаврилкиным С.Ю., к.ф.-м.н. Цветковым А.Ю., к.ф.-м.н. Садаковым А.В., исследования методом Андреевской спектроскопии выполнены Усольцевым А.С., исследования элементного состава методом РСМА выполнено к.х.н. Верченко В.Ю. и асп. Полевик А.Ю., а также 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, Кузнецовым А.Н. и д.ф.-м.н Ефремовым Д.В.

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

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.1 «Неорганическая химия».

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), гранта РФ-DFG 19-43-04129 «Полуметаллы Вейля и Дирака и другие перспективные топологические материалы: теоретическое предсказание и экспериментальные исследования» (2019–2021), а также гранта РФ-DST № 22-43-02020 «Поиск новых магнитных и топологических материалов» (2022 – 2024). Измерения транспортных и магнитных свойств выполнены на базе ЦКП ФИАН.

Объем и структура работы

Диссертация на соискание степени кандидата химических наук изложена на 112 страницах машинописного текста, иллюстрирована 51 рисунком и 18 таблицами. Работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 155 ссылок, а также приложения.

Основное содержание работы

Во введении отражена проблематика представленной работы в контексте состояния данной области знаний. Обоснована актуальность выбранной темы, на основании чего сформулирована цель работы, а также задачи, необходимые для достижения поставленной цели. Отдельно описаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы. Приведены сведения о кристаллическом строении известных пниктидов, имеющих состав, аналогичный составу представителей сверхпроводящих ферроарсенидов семейства 111 и 122, а именно, $ATMPn$ и ATM_2Pn_2 , где A – щелочной или щелочноземельный металл, TM – d-металл, Pn – пниктоген. Показано, что в состав висмутидов семейств 111 и 122 в отличие от арсенидов могут входить только d-металлы 10, 11 и 12 групп периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева, а также Mn. Наряду со структурными типами, характерными для ферроарсенидов ($PbClF$ и $ThCr_2Si_2$), встречаются висмутиды другого строения. Показано, что свойства известных соединений, относящихся к этим семействам, весьма разнообразны и сильно меняются при замене легких пниктогенов на Sb и Bi. Очевидно также, что количество известных висмутидов, имеющих указанный состав, очень мало. Далее приводятся сведения о кристаллическом строении двойных пниктидов других составов. В заключительной части обзора литературы приведены сведения о методах синтеза двойных пниктидов, особое внимание уделено методам роста монокристаллов, рассмотрены достоинства и недостатки известных методов, а также границы их применимости.

Во второй главе представлены методики синтеза полученных в работе висмутидов. Практически все соединения были получены в виде монокристаллов,

причем, наиболее часто применялся метод кристаллизации из раствора в расплаве собственных компонентов (метод self-flux), кроме того, рост кристаллов проводился из стехиометрических смесей и с использованием флюса. Для приготовления реакционной смеси использовали простые вещества (табл. 1). Щелочной металл или барий, переходный металл и висмут в необходимом мольном соотношении смешивали и помещали в алундовый тигель. В большинстве случаев для предотвращения взаимодействия паров щелочного металла с кварцевой ампулой тигель с помощью дуговой сварки в атмосфере аргона герметично заваривали в ниобиевый или стальной контейнер, который, в свою очередь, 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 режим проведенных экспериментов приведен в Табл.1.

Ввиду высокой реакционной способности реагентов и получаемых образцов и их неустойчивости на воздухе, приготовление реакционных смесей, отбор полученных образцов и пробоподготовка проводились в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, а для проведения различных измерений предпринимались специальные меры по минимизации времени контакта образцов с открытым воздухом.

Количественный и качественный состав полученных образцов определяли такими методами, как рентгенофазовый анализ (РФА), а также сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Рентгеноструктурные исследования (РСА) проводили как по порошковым, так и по монокристалльным данным.

Приводится информация о методах исследования физических свойств полученных соединений, даны характеристики применяемого оборудования. Изучались магнитные и транспортные свойства, для установления электронного строения проводили теоретические расчеты, расчёт зонной структуры проводили методом GGA [2].

В третьей главе обсуждается кристаллическое строение полученных соединений в сравнении с известными в литературе пниктидами, проводится поиск кристаллохимических закономерностей, представлены результаты изучения физических свойств полученных соединений.

Таблица 1. Полученные в работе висмутиды ATM_nBi_m и ATM_2Bi_2 : условия синтеза, данные о составе, строении и физических свойствах.

ATM_nBi_m	Условия синтеза		Состав по данным РСМА	Структурный тип, Пр. группа	Физ. св-ва *
	$\nu A: \nu TM: \nu Bi$	$T_{max}/T_{end}, ^\circ C;$ $V_{охл}, ^\circ C/ч$			
NaZnBi	1:1:6	700/300; 2	$Na_{1.1(1)}Zn_{0.91(8)}Bi_{0.93(4)}$	PbFCI, $P4/nmm$	М, П
NaZnSb $_{1-x}Bi_x$	1:1:6*	700/300; 2	$NaZnSb_{1-x}Bi_x,$ $0 \leq x \leq 0.14$, Табл. 4.	PbFCI, $P4/nmm$	[2]
NaCdBi	1:1:6	700/300; 2	$Na_{1.03(7)}Zn_{0.93(5)}Bi_{1.01(7)}$	TiNiSi, $Pnma$	М, П
KCdBi	2:1:1	900/400; 2	$K_{1.03(12)}Cd_{1.15(15)}Bi_{1.16(10)}$	PbFCI, $P4/nmm$	М
RbZnBi	1.5:1:1	900/400; 2	$Rb_{0.94(2)}Zn_{0.91(2)}Bi_{1.18(1)}$	ZrBeSi, $P6_3/mmc$	ТИ, СП T_c 3.5К

KZn_2Bi_2	2:3:4	900/400; 6	$K_{1.01(2)}Zn_{1.96(3)}Bi_{2.03(3)}$	$ThCr_2Si_2, I4/mmm$	
$RbZn_2Bi_2$	2:3:4	900/400; 6	$Rb_{0.94(2)}Zn_{2.02(4)}Bi_{2.03(3)}$	$ThCr_2Si_2, I4/mmm$	
$CsZn_2Bi_2$	2:3:4	900/400; 6	$Cs_{1.02(1)}Zn_{1.91(3)}Bi_{2.07(3)}$	$ThCr_2Si_2, I4/mmm$	
KCd_2Bi_2	1:8:8	900/400; 6	$K_{1.01(5)}Cd_{2.18(18)}Bi_{2.31(13)}$	$ThCr_2Si_2, I4/mmm$	
$RbCd_2Bi_2$	2:3:4	900/400; 6	$Rb_{0.95(2)}Cd_{1.99(2)}Bi_{2.06(2)}$	$ThCr_2Si_2, I4/mmm$	М, П CDW
$CsCd_2Bi_2$	2:3:4	900/400; 6	$Cs_{1.00(4)}Cd_{1.98(6)}Bi_{2.02(4)}$	$ThCr_2Si_2, I4/mmm$	
$BaAu_{1.8}Bi_2$	1:2:8	1000/400; 4	$Ba_{1.06(5)}Au_{1.79(9)}Bi_{2.15(13)}$	$BaAg_{1.8}Bi_2, C2/m$	М
$BaAg_{1.8}Bi_2$	1:2:8	1000/400; 4	$Ba_{1.06(3)}Ag_{1.81(2)}Bi_{2.13(4)}$	$BaAg_{1.8}Bi_2, C2/m$	М, СП II рода T_c 5.5K

* - В качестве флюса вместо чистого висмута использовалась смесь Bi и Sb (Табл. 4).

** - М – металл, П – парамагнетик Паули, СП – сверхпроводник, EDW - волны электронной плотности, ТИ – топологический изолятор.

Семейство 111. По аналогии с синтезом $NaMnBi$ [3] висмутиды натрия $NaTMBi$ ($TM=Zn, Cd$) получали кристаллизацией из расплава висмута с молярным соотношением исходных реагентов $Na:TM:Bi = 1:1:6$, максимальной температурой синтеза $600\text{ }^\circ\text{C}$ и конечной температурой $300\text{ }^\circ\text{C}$. Получить кристаллы семейства 111 с более тяжелыми щелочными металлами (K, Rb) по приведённой выше методике не удалось, так как при попытках роста из избытка висмута в расплаве создаются условия формирования кристаллов состава 122. Таким образом, потребовалось изменить соотношение реагентов. Решение было найдено: рост из расплава с избытком щелочного металла для соединений с номинальным составом 111 позволяет полностью исключить присутствие фазы 122 как примеси (Табл. 1). Так были получены монокристаллы $KCdBi$. Кристаллы $RbZnBi$, пригодные для проведения PCA и измерений

Таблица 2. Результаты монокристалльного PCA для $ATMBi$, $A = Na, K, Rb$; $TM = Zn, Cd$.

Химическая формула	$RbZnBi$	$NaCdBi$	$NaZnBi$	$KCdBi$
Сингония, пр.гр.	Гексагональная, $P6_3/mmc$	Ромбическая, $Pnma$		Тетрагональная, $P4/nmm$
Температура съёмки (К)	140	294	294	135(2)
a, b, c (Å)	4.6827(9), 11.143(3)	8.0812 (5), 4.8026 (3), 8.7320 (7)	4.5114 (5), 4.5114 (5), 7.5970(10)	4.8634(14), 8.370(3)
V (Å ³)	211.60(10)	338.90 (4)	154.62(4)	197.97(13)
Z	2	4		2
Размеры кристалла (мм ³)	0.13x0.08x0.07	0.1 × 0.06 × 0.04	0.08 × 0.04 × 0.03	0.23 × 0.14 × 0.03
R_{int}	0.1113	0.043	0.0516	0.071
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.0335, 0.0702, 1.141	0.038, 0.102, 1.07	0.052, 0.138, 1.15	0.0332, 0.751, 1.043
CCDC		1956988	1956989	

транспортных свойств, были получены из реакционной смеси с небольшим избытком щелочного металла по методике, сходной с описанной в литературе для соединения $KZnBi$ [4]. Полученные структурные данные приведены в Табл. 2.

Общий вид структуры $NaZnBi$ представлен на Рис. 1. $NaZnBi$ (и изоструктурный ему $KCdBi$) кристаллизуется в структурном типе $PbFCl$: отрицательно заряженные антифлюорито-подобные слои $[ZnBi]^-$ разделены катионами Na^+ , атомы переходного металла образуют квадратную сетку, в то время как атомы Bi размещены над и под центрами квадратов в шахматном порядке, образуя тетраэдрическое окружение атомов Zn . Атомы натрия расположены внутри квадратных пирамид с основанием из 4 атомов

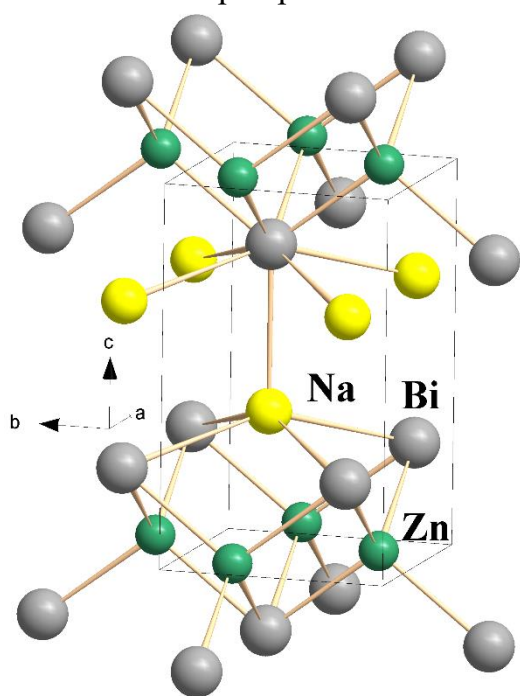


Рис. 1. Кристаллическое строение $NaZnBi$. Атомы цинка обозначены зелёным цветом, висмута – серым, натрия – жёлтым.

висмута одного слоя и атомом висмута из другого слоя в качестве апикальной вершины. Координационный полиэдр атомов Bi представляет собой одношапочную квадратную антипризму, одно из квадратных оснований которого образуют атомы Zn , а шапочную вершину и второе основание атомы Na .

Структура $NaCdBi$ состоит из аналогичных, но менее симметричных координационных полиэдров, что и $NaZnBi$, однако существенно отличается от соединения с цинком (Рис. 2). Атомы висмута и кадмия формируют отрицательно заряженный трёхмерный каркас $[CdBi]^-$, состоящий из искажённых тетраэдров $[CdBi_4]$, связанных общими ребрами и вершинами. В каркасе имеются гексагональные каналы, заполненные катионами натрия в искажённом квадратно-пирамидальном окружении атомов висмута.

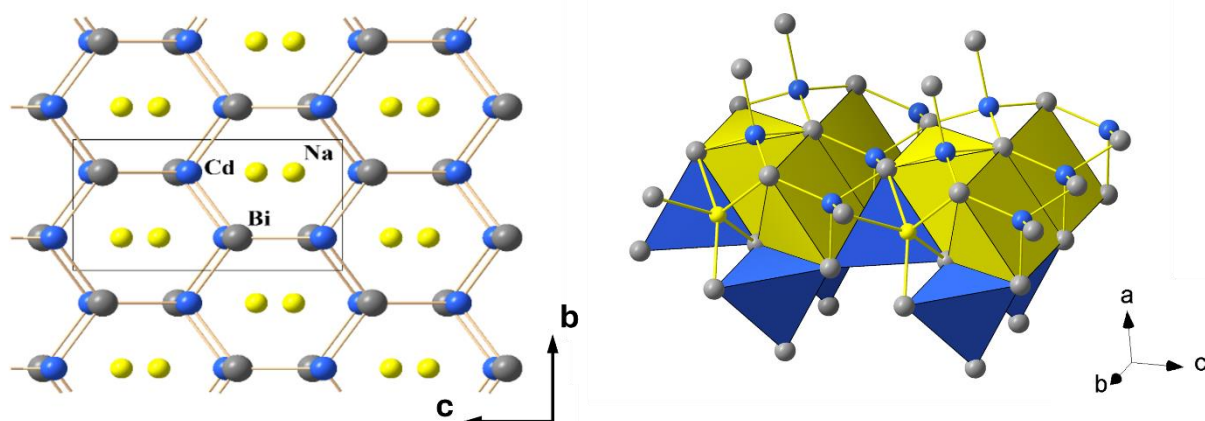


Рис. 2. Кристаллическое строение $NaCdBi$. Проекция вдоль оси a (слева); общий вид, часть атомов Na и Cd изображена в виде полиэдров (справа).

Структура RbZnBi образована отрицательно заряженными графитоподобными слоями [ZnBi]⁻, чередующимися с плоскими слоями из катионов рубидия, которые располагаются между гексагональными шестиугольниками [Zn₃Bi₃] соседних слоев [ZnBi]⁻, координируя по три атома Bi из каждого из них и, таким образом, образуя координационный полиэдр в виде тригональной антипризмы (Рис. 3). Полученное соединение изоструктурно более лёгкому аналогу – KZnBi. Длины связей Zn-Bi в данных соединениях одинаковы, в то время как расстояние между слоями [ZnBi]⁻ увеличилось с 5.299 Å до 5.572(2) Å, что соответствует увеличению радиуса катиона при переходе от калия к рубидию. Длина связи Rb-Bi равна 3.8820(7) Å, что сопоставимо с длинами связей Rb-Bi в других интерметаллидах, таких как Rb₃Bi и RbMnBi.

Таблица 3. Зависимость структурного типа от соотношения радиусов катионов щелочного и переходного металла в семействе 111 АТМРn. Полужирным выделены соединения, впервые полученные в нашей работе.

Структурный тип	ZrBeSi			PbFCI				MgSrSi	LiGaGe	MgAgAs
Пр. гр.	<i>P6₃/mmc</i>			<i>P4/nmm</i>				<i>Pnma</i>	<i>P6₃mc</i>	<i>F-43m</i>
АТМРn, А/ТМ	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} (ТМ ²⁺)	2.32	2.16	2.05	1.87	1.74	1.65	1.54	1.24	1.09	0.88
Для каких Рn известны структуры	Sb	Sb	P - Bi	Sb	Sb	As, Sb	P - Sb	As, Sb	Sb-Bi	P - Sb
АТМВi		RbZnBi	KZnBi			KCdBi	NaZnBi	NaCdBi	LiZnBi	

Несмотря на схожие химические свойства входящих в состав тернарных пниктидов АТМРn щелочных металлов А = Na, К, Rb и переходных металлов ТМ = Zn, Cd, образующиеся структуры сильно различаются между собой, в то время как значительное различие между пниктогенами, при движении вниз по группе не оказывает влияния на структурный тип соединения. Анализ структурных данных, полученных в нашей работе, а также имеющихся в литературе, показывает, что структурный тип пниктида АТМРn (А = щелочной металл, ТМ = Zn, Cd) определяется отношением радиусов катионов щелочного и переходного металла (Табл. 3).

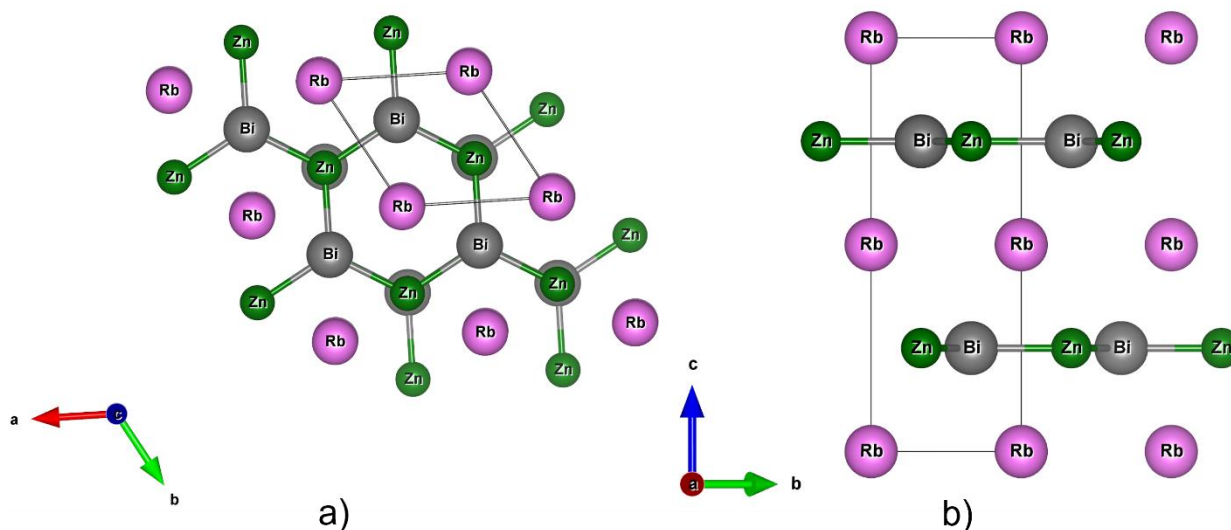


Рис. 3. Кристаллическое строение RbZnBi. Проекция вдоль оси c (a) и проекция вдоль оси a (b)

Можно видеть, что для пниктидов $RbZnPn$, $KZnPn$, $KCdPn$ и $NaZnPn$ с большим соотношением $(R_{ef}(A^+)/R_{ef}(TM^{2+}) \geq 1.54)$ реализуются слоистые структуры типа $PbFCI$ или $ZrBeSi$, в которых антифлюоритоподобные или графитоподобные слои $[TMPn]^-$ чередуются со слоями из катионов щелочных металлов, в то время как соединения $NaCdPn$, $LiZnPn$ и $LiCdPn$ представляют собой трёхмерные структуры.

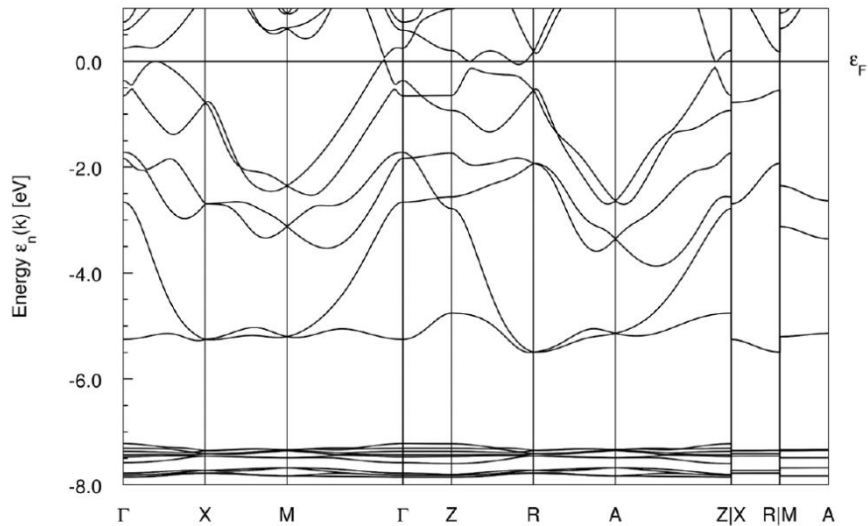


Рис. 4. Зонная структура $NaZnBi$, с учётом спин-орбитального взаимодействия

Структурные данные полученных соединений были использованы для проведения расчётов зонной структуры с целью поиска возможных нетривиальных свойств, обусловленных топологией ферми-поверхности. Зонная структура $NaZnBi$ приведена на Рис. 4.

Согласно расчётам зонной структуры, $NaZnBi$ и $NaCdBi$ демонстрируют металлическую проводимость, основной вклад вносят р-электроны атомов висмута, а также d-электроны атомов переходного металла. Измерения магнитной

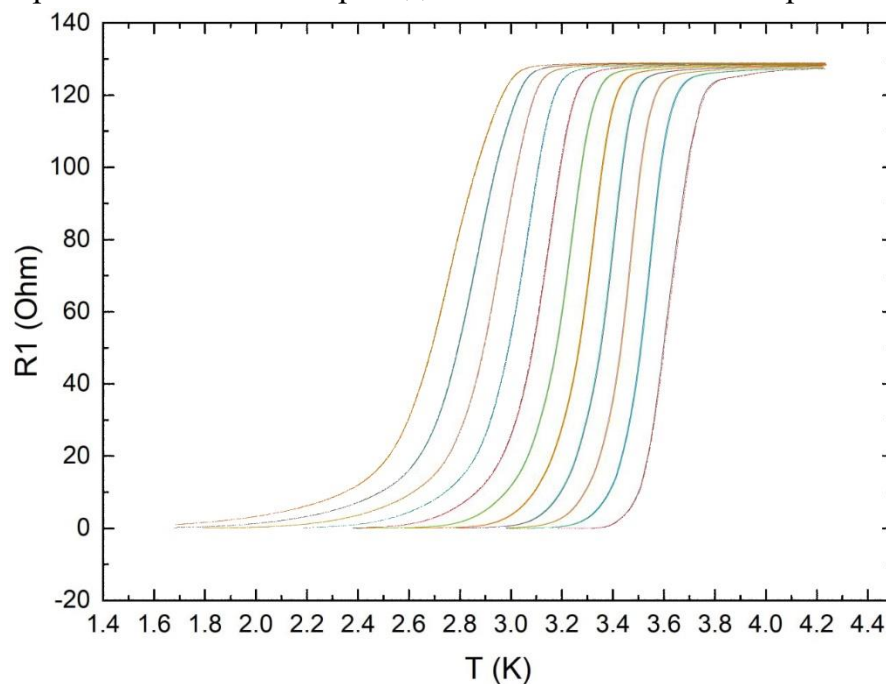


Рис. 5. Уменьшение T_c при введении внешнего поля для кристаллов $RbZnBi$. На рисунке показаны поля от 0 до $1T_l$, шаг увеличения поля $0.1 T_l$.

восприимчивости для NaZnBi и NaCdBi показали типичный для металлов парамагнетизм Паули, характерный для немагнитных проводников.

Измерение сопротивления RbZnBi (Рис. 5) демонстрирует наличие сверхпроводящего перехода при $T = 3.7$ К, причём при воздействии внешнего магнитного поля появляется небольшое остаточное сопротивление, которое возрастает по мере увеличения внешнего поля. Такое поведение характерно для двумерных сверхпроводников и аналогичная картина наблюдается для тонких плёнок купратных сверхпроводников.

Так как согласно расчетам [2] частичное замещение висмута на сурьму в $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ может приводить к появлению топологически обусловленных состояний, то была поставлена задача проверить возможность синтеза таких образцов. Для получения кристаллов с частичным замещением сурьмы на висмут была проведена серия экспериментов с различным содержанием сурьмы во флюсе. Состав шихты и состав полученных кристаллов приведены в Табл. 4. Можно видеть, что для получения образцов с замещением сурьмы на висмут реакционная смесь должна быть значительно обогащена висмутом. Так, кристаллы с небольшим уровнем замещения Sb на Bi удаётся получить, если содержание сурьмы во флюсе не превышает 7.5 ат. %.

Таблица 4. Синтез $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$: состав шихты и состав полученных кристаллов.

Состав шихты		Состав кристаллов по данным PCMA и PCA
Мольное отношение Na:Zn:Sb:Bi	$v(\text{Sb})/(v(\text{Sb})+v(\text{Bi}))$, ат. %	
1:1:3:3	50	NaZnSb
1:1:0.85:5.15	14	NaZnSb
1:1:0.45:5.55	7.5	$\text{Na}_{1.04(4)}\text{Zn}_{0.97(2)}\text{Sb}_{0.98(2)}\text{Bi}_{0.04(1)}$
1:1:0.30:5.7	5	NaZnBi
1:1:0.24:5.76	4	$\text{NaZnSb}_{0.86(2)}\text{Bi}_{0.136(14)}$
1:1:0.18:5.82	3	$\text{NaZnSb}_{0.922(17)}\text{Bi}_{0.080(11)}$

При дальнейшем снижении количества сурьмы во флюсе до 5, 4 и 3% были получены кристаллы с различным уровнем замещения (от 0 до 14% Bi), причем в каждом случае были обнаружены и кристаллы NaZnBi без замещения. Полученные результаты подтверждают существование твёрдых растворов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ по крайней мере для уровня замещения $0 < x \leq 0.14$. Результаты уточнения структур приведены в Табл. 5.

Таблица 5. Результаты уточнения структуры кристаллов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.

Химическая формула	$\text{NaZnSb}_{0.86(2)}\text{Bi}_{0.136(14)}$	$\text{NaZnSb}_{0.922(17)}\text{Bi}_{0.080(11)}$
M_r (г/моль)	221.94	217.09
Сингония, пр.гр.	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 ³)	144.80(5)	145.54(2)
Z	2	
Тип излучения	Mo K α	
μ (mm ⁻¹)	24.362	21.397
Размер кристалла (мм)	0.341 × 0.181 × 0.101	0.268 × 0.160 × 0.044
R_{int}	0.0481	0.0376
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.0165, 0.042, 1.092	0.0127, 0.0312, 1.009

Семейство 122 ATM_2Bi_2 ($A=K, Rb, Cs, TM=Zn, Cd$). Единственным известным в литературе висмутидом, кристаллизующимся в структурном типе $ThCr_2Si_2$, до недавнего времени являлось соединение $BaMn_2Bi_2$. В нашей работе первые кристаллы ранее неизвестного висмутида KZn_2Bi_2 со структурой $ThCr_2Si_2$ были получены в ходе попыток синтеза соединений семейства 111. Серия экспериментов по улучшению качества получаемых кристаллов привела к оптимизированному соотношению реагентов $\nu(A): \nu(TM): \nu(Bi) = 2:3:4$, отвечающему составу на квазибинарном разрезе $25\% ABi_2 - 75\% ATM_2Bi_2$ тройной системы $A-TM-Bi$. В случае синтеза KCd_2Bi_2 из-за наличия примесной фазы $KCdBi$ методика была модифицирована. Рост проводили с тем же температурным профилем, что и для остальных соединений 122, используя мольное соотношение реагентов $\nu(A): \nu(TM): \nu(Bi) = 1:8:8$, что отвечает раствору KCd_2Bi_2 в расплаве $Cd-Bi$ (Табл. 1). В результате были получены кристаллы всех шести соединений ATM_2Bi_2 ($A=K, Rb, Cs, TM=Zn, Cd$), структура пяти из них была установлена при помощи рентгеновской дифракции. Структура $RbCd_2Bi_2$ была установлена при помощи монокристалльного РСА, что позволило использовать её как модель для уточнения остальных структур по порошковым данным (Табл. 6, 7).

Таблица 6. Результаты уточнения структуры $RbCd_2Bi_2$.

Химическая формула	$RbCd_2Bi_2$
Сингония, пр.гр.	Тетрагональная, $I4/mmm$
Температура съёмки (К)	100
a, c (Å)	4.6328(7), 15.217(4)
V (Å ³)	326.60(13)
Z	2
Тип излучения	Mo K_α 0.71073 Å
μ (mm ⁻¹)	67.397
Размер кристалла, mm	0.056×0.163×0.195
R_{int}	0.063
$R, wR, GooF$	0.0242, 0.0559, 1.473
CCDC	2127201

Стоит отметить, что отбор кристалла, а также проведение монокристалльного эксперимента для подобных слоистых структур является крайне сложной задачей из-за склонности кристаллов к расслаиванию вдоль плоскости (ab) и относительному смещению слоёв при работе с ними – это отмечают и авторы работы, посвящённой $BaMn_2Bi_2$, которые так и не смогли выполнить монокристалльный РСА [5].

Таблица 7. 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
Сингония, пр.гр.	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 ³)	291.98(14)	303.74(8)	349.0(4)	321.65(2)
Z	2			
Тип излучения	Cu K_α 1.5418 Å			
Информация о сборе данных				
Дифрактометр	Rigaku SmartLab SE			
Тип образца	Стеклянный капилляр			
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 относятся к структурному типу ThCr_2Si_2 – отрицательно заряженные антифлюоритоподобные слои $[\text{TMBi}]$ разделены слоем

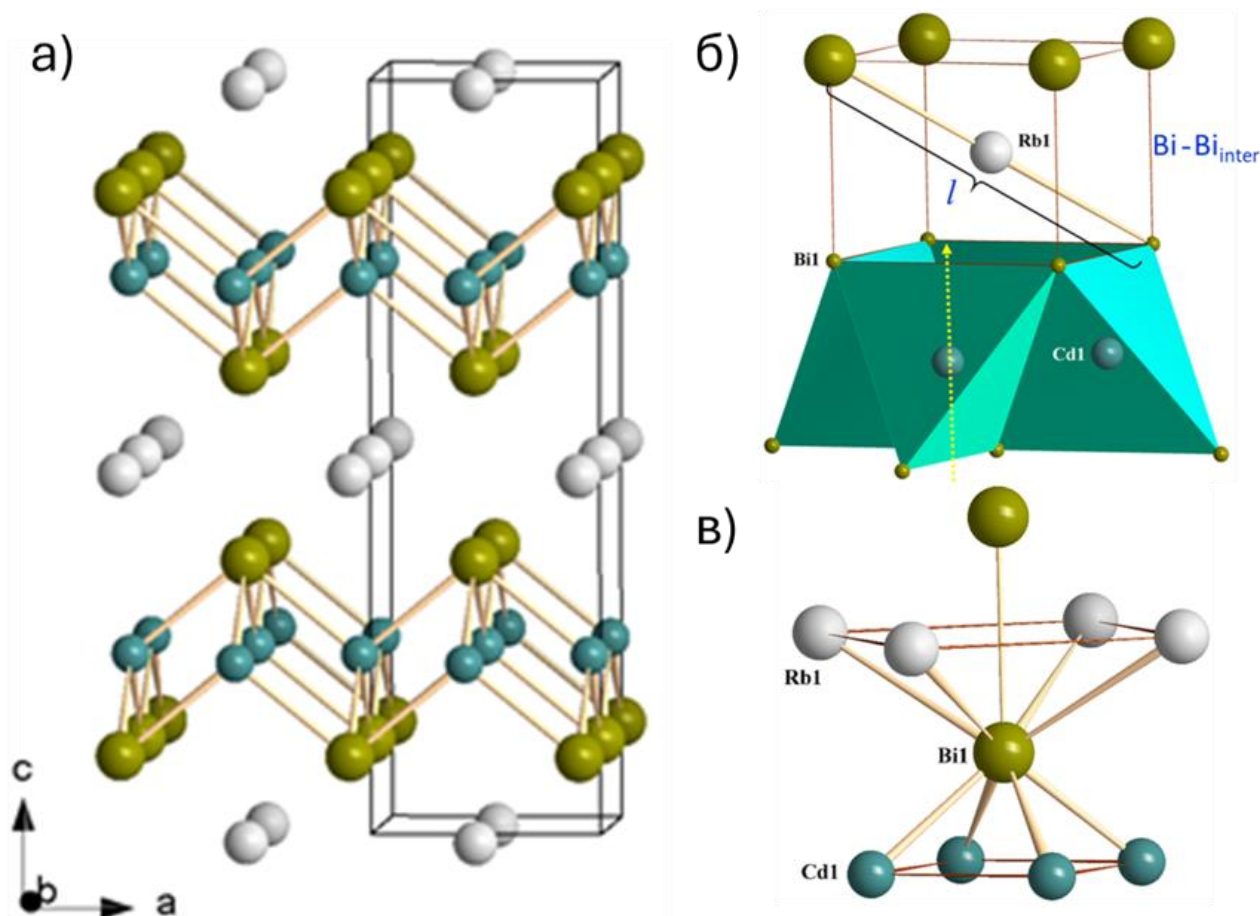


Рис. 6. Кристаллическая структура RbCd_2Bi_2 (а); главная диагональ полиэдра $[\text{RbBi}_8]$ длиной l и его боковая грань $(\text{Bi} \cdots \text{Bi})_{\text{inter}}$ (б); полиэдр $[\text{BiCd}_4\text{Rb}_4\text{Bi}]$ (в).

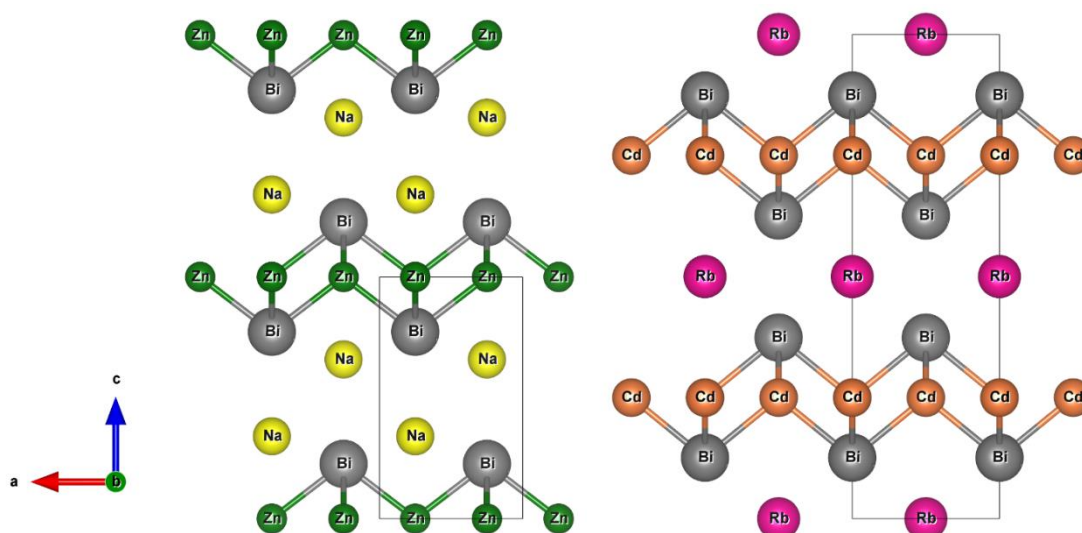


Рис. 7. Сравнение структуры 111 и 122, проекция вдоль оси *b*.

катионов A^+ , аналогично соединениям со структурным типом $PbFCl$ (рис. 6а). Основным отличием соединений 122 от 111 этих структурных типов является взаимное расположение слоёв (Рис. 7). Стоит отметить, что соединения AZn_2Bi_2 заметно отличаются по структуре и морфологии кристаллов от их ближайшего аналога – ACd_2Bi_2 : межслоевое расстояние, которое может быть представлено как расстояние между атомами висмута из разных слоёв $|Bi \cdots Bi|_{inter}$, значительно уменьшается при замене цинка на кадмий. Одновременно со сжатием ячейки по оси *c* наблюдается её уширение по оси *a*. Последнее следует из того, что параметр $a = |Bi \cdots Bi|_{intra}$ представляет собой ребро тетраэдра $[TMBi_4]$, расположенное перпендикулярно оси *c* (Рис. 6б)

Наблюдаемое уменьшение межслоевого расстояния в структуре ATM_2Bi_2 при замене $TM=Zn$ на Cd соответствует сжатию вдоль оси *c* правильной тетрагональной призмы $[ABi_8]$, являющейся координационным полиэдром катиона *A*. Это сжатие происходит из-за необходимости сохранить неизменной длину главной диагонали полиэдра $[ABi_8]$ при увеличении длины квадратного основания $a = |Bi \cdots Bi|_{intra}$. Действительно, длина главной диагонали, равная удвоенной длине связи *A*-*Bi*, меняется незначительно, а ее изменение при замене одного щелочного металла на

Таблица 8. Валентные углы, длины связей и расстояния *Bi*-*Bi* в полученных соединениях семейства 122.

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

⁽¹⁾ – Оценка ионного радиуса Bi^{3-} на основе длин связей *Bi*-*A* и табличных значений радиусов A^+ : $R_{ef}(A^+, KЧ8) = 1.65, 1.75, 1.88 \text{ Å}$ для $A = K, Rb, Cs$. ⁽²⁾ – Расстояние между атомами *Bi* из разных слоёв. ⁽³⁾ – Расстояние между атомами *Bi* внутри слоя.

другой соответствует разнице в размерах катионов щелочных металлов. Так, например, расстояние Rb-Bi в $RbTM_2Bi_2$ составляет 3.781(1) и 3.7963(6) Å для $TM=Zn$ и Cd соответственно (Табл. 8).

Действительно, как мы видим из Табл. 8, замена меньшего катиона K^+ на более крупный катион Rb^+ в AZn_2Bi_2 приводит к некоторому увеличению межслоевого расстояния с 4.180(5) до 4.472(2) Å. Замена $TM=Zn$ на Cd в $RbTM_2Bi_2$ приводит к значительному уменьшению расстояния $Bi \cdots Bi_{inter}$ с 4.472(2) до 3.837(1) Å (Табл. 8). И, наконец, замена $A = Rb$ на Cs в ACd_2Bi_2 приводит к увеличению межслоевого расстояния до 4.187(7) в $CsCd_2Bi_2$, что близко к значению $Bi \cdots Bi_{inter}$ в KZn_2Bi_2 (4.180(5) Å). Длины связей и валентные углы в тетраэдре $[TMBi_4]$ приведены в Табл. 8.

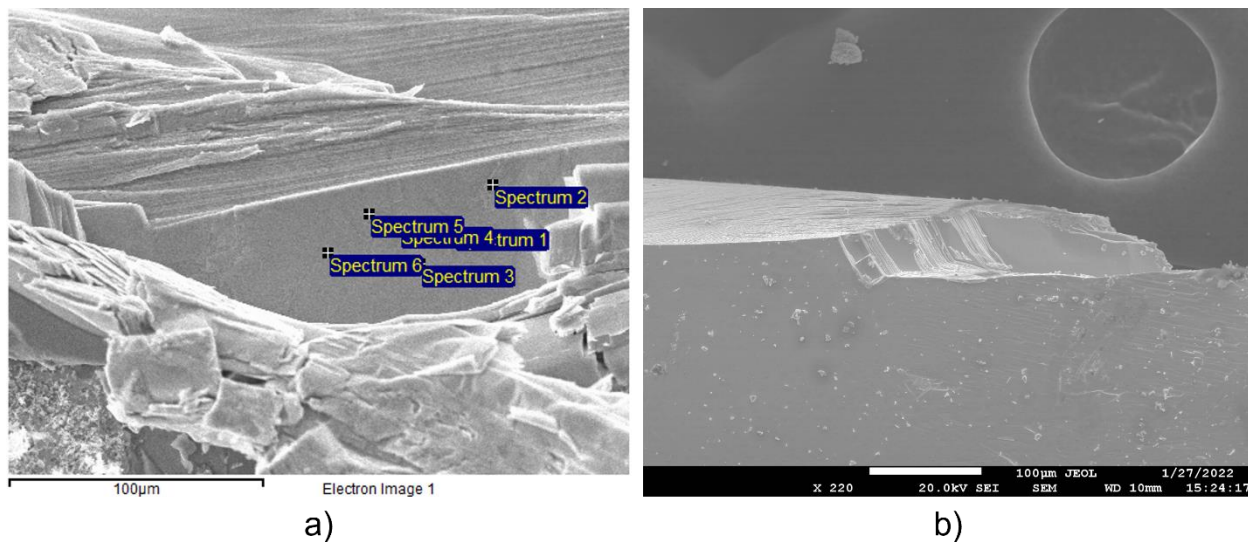


Рис. 8. Электронное изображение (режиме SE) поверхности монокристаллов KZn_2Bi_2 (a) и $CsCd_2Bi_2$ (b).

Причина различной склонности кристаллов к расслаиванию не сводится только лишь к различию в межслоевом расстоянии. 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 расколоть вдоль оси c , в то время как кристаллы $CsCd_2Bi_2$ в меньшей степени поддаются эксфолиации, раскалываются и ломаются при попытке их согнуть. В то же время эти вещества имеют схожую слоистую морфологию (Рис. 8). Очевидно, что значительный вклад в прочность связывания слоёв вносит взаимодействие $A-Bi$, зависящее от плотности заряда на атоме висмута. Сопоставление величин электроотрицательности Zn, Cd и Bi, которые составляют по Полингу 1.66, 1.46 и 1.67 соответственно, показывает, что в отличие от малополярных связей Zn-Bi в случае связей Cd-Bi возможен некоторый перенос заряда с атома кадмия на атом висмута, что способствует более сильному электростатическому взаимодействию между катионом щелочного металла и атомом висмута.

Другой интересной особенностью полученных соединений является количество валентных электронов, приходящихся на одну формульную единицу, которое составляет 15 (7.5 электронов на атом висмута). Это отвечает одному неспаренному 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.

Для полученных соединений были проведены расчёты зонной структуры, а также плотности состояний (Рис. 9). Измерения магнитной восприимчивости показали наличие магнитного перехода при температуре около 25-30 К для кадмий-содержащих образцов, что согласуется с данными, полученными при изучении RbCd_2Bi_2 методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES): исследование показало присутствие «теневых связей» (shadow bands) в зонной структуре соединения, которые исчезали со временем, что может быть связано с явлением упорядочения волн зарядовой плотности. Интересно отметить сходство строения Ферми поверхности RbCd_2Bi_2 и Cu -содержащего сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Рис. 9 с, d), для которого также наблюдались «теневые связи» [8]. Транспортные и магнитные свойства RbCd_2Bi_2 свидетельствуют о возможном появлении волн зарядовой плотности (CDW) при температуре 53 К. (Рис. 10).

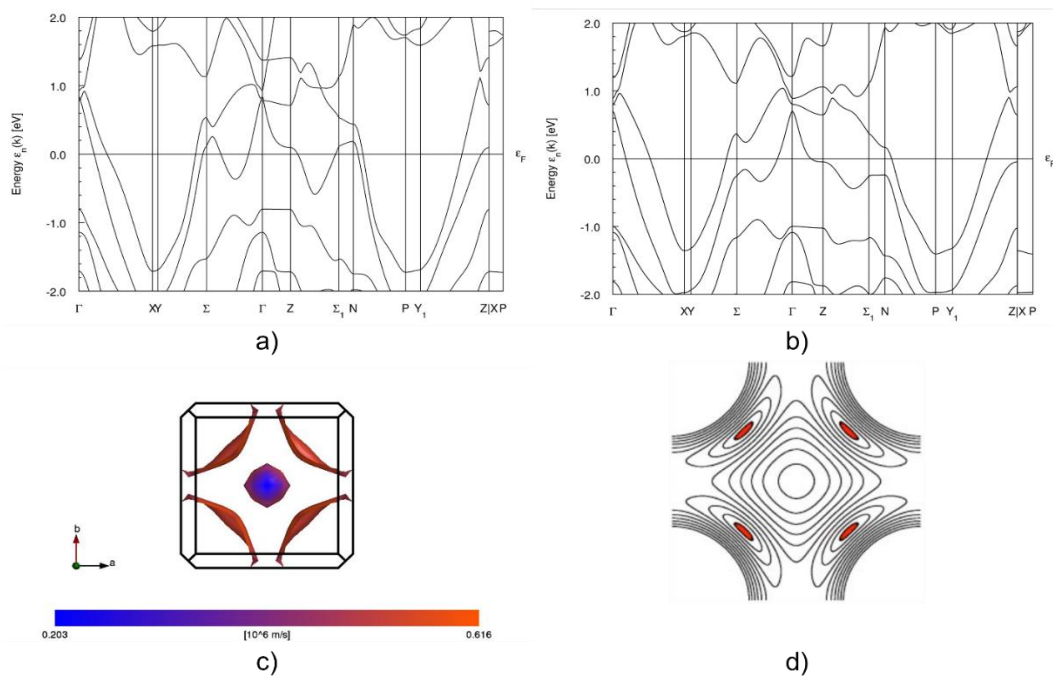


Рис. 9. Зонная структура KZn_2Bi_2 (a) и RbCd_2Bi_2 (b). Ферми поверхность RbCd_2Bi_2 (c) и YBCO . (d)

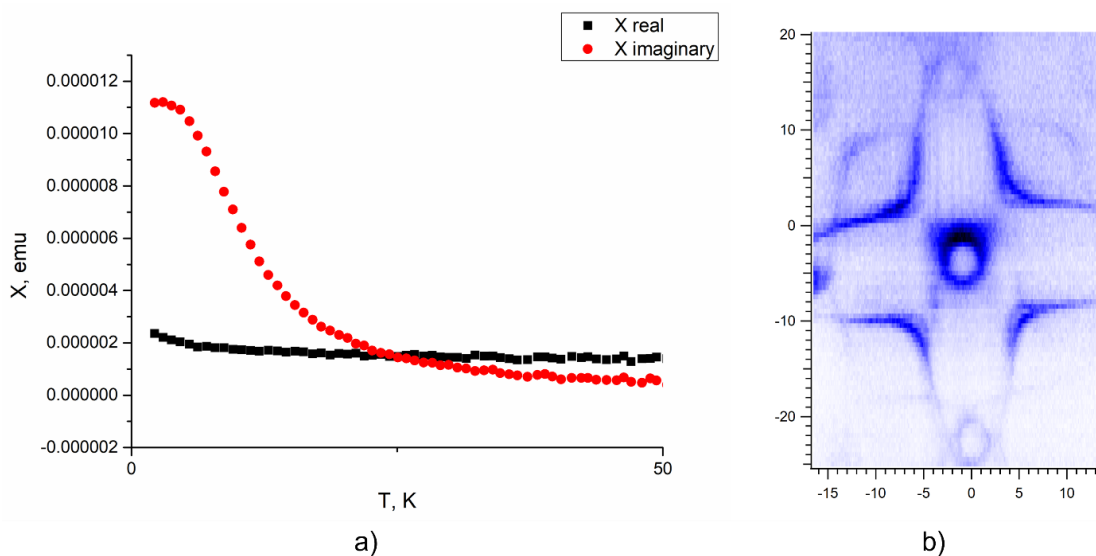


Рис. 10. Результаты физических измерений монокристаллов RbCd_2Bi_2 . Магнитная восприимчивость (a) и ARPES (b).

Синтез и свойства $BaAu_{1.8}Bi_2$ и $BaAg_{1.8}Bi_2$. В ходе работы по получению предполагаемого Вейлевского полуметалла $BaAuBi$, нами впервые были получены кристаллы $BaAu_{1.8}Bi_2$. Результаты уточнения структуры приведены в Табл. 9. Используя разработанную методику и литературные данные, были также выращены монокристаллы ближайшего аналога – ранее известного висмутида бария серебра $BaAg_{1.8}Bi_2$. Монокристалльный РСА 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 $CaBe_2Ge_2$ (пр. гр. $C2/m$). Структура состоит из флюоритоподобных слоёв $[BiTM_{0.8}]$ и антифлюоритоподобных слоёв $[TMBi]$, располагающихся параллельно плоскости ab на высоте $z = 0.5$ и $z = 0$ соответственно. Слои соединены связями $TM-Bi_2$, между слоями в образующихся клетках располагаются катионы Ba^{2+} (Рис. 11).

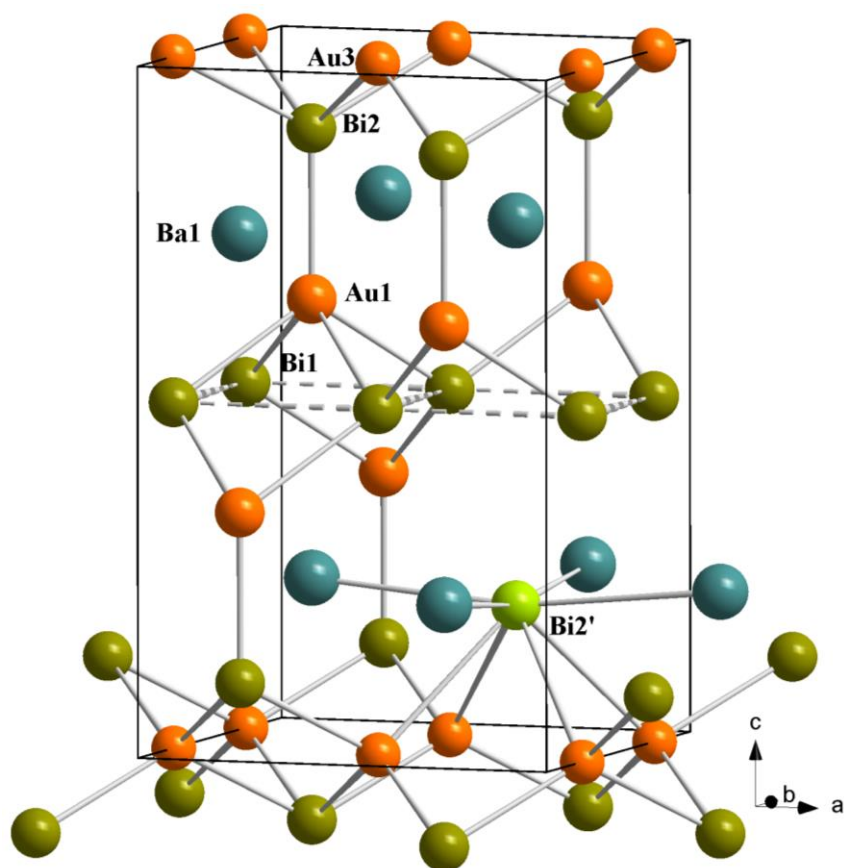


Рис. 11. Кристаллическая структура $BaAu_{1.8}Bi_2$. Вместо локально разупорядоченных атомов Au_2 и Au_2' представлены атомы Au_3 , занимающие идеализированную позицию $4g$. Один из атомов Au_1 отсутствует, светло-зелёным выделен смещённый атом висмута Bi_2' .

Таблица 9. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур $BaTM_{1.8}Bi_2$ ($TM = Ag, Au$).

Химическая формула	$BaAu_{1.8}Bi_2$	$BaAg_{1.8}Bi_2$
Группа симметрии	Моноклинная, $C2/m$	
Температура съёмки (К)	116(2)	116(2)
$a, \text{Å}$	6.9298(5)	6.9058(7)
$b, \text{Å}$	6.9340(5)	6.9047(7)
$c, \text{Å}$	11.1159(8)	11.5384(12)
$\beta, ^\circ$	90.020(4)	90.010(5)
$V (\text{Å}^3)$	534.13(7)	550.18(10)
Z	4	4
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

Следует учесть, что около 20% позиций $TM1$ в окружении слоя $[BiTM_{0.8}]$ вакантны, заселенность позиций $Ag1$ и $Au1$ составляет 0.794(2) и 0.814(7) соответственно. Тем не менее, псевдоквадратная сетка из атомов $Bi1$ в слое $[BiTM_{0.8}]$ остается стабильной, расстояния $Bi \cdots Bi$ в обеих структурах составляют 3.45-3.47 Å. В отсутствие атома $TM1$ атом висмута из соседнего слоя $[TMBi]$ смещается вдоль оси c в сторону слоя $[BiTM_{0.8}]$ из положения $Bi2$ в положение $Bi2'$. Это смещение позволяет висмуту образовать более прочные связи с четырьмя атомами Ba , компенсируя уход атома $TM1$ из его координационной сферы (Рис. 11). То, что в состав антифлюоритоподобного слоя $[TMBi]$ входят атомы $Bi2$ и $Bi2'$, находящиеся на разном расстоянии от псевдоквадратной сетки $TM2$, приводит к локальному разупорядочению положения $TM2$ относительно геометрического центра, которому соответствует позиция Вайкоффа 4g. Разница между кристаллическими структурами $BaAg_{1.8}Bi_2$ и $BaAu_{1.8}Bi_2$ заключается в том, что в первой из них позиция $Ag2$ в слое $[TMBi]$ 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. Отметим, что расщепление позиции $Ag2$ не было обнаружено в предыдущем исследовании [6], что, по-видимому, объясняется тем, что рентгеноструктурный эксперимент проводился при комнатной температуре. В настоящей работе РСА проводился при температуре 116 К, что существенно повлияло на величину тепловых параметров и позволило обнаружить и уточнить разупорядочение атомов серебра в слое $[AgBi]$.

Таблица 10. Интегрированные до уровня ферми значения заселенности гамильтониана кристаллических орбиталей ($IpCOHP$), эв/связь для $BaTM_2Bi_2$ и $BaZnBi_2$.

Соединение	Вид связи		
	$Bi-TM$	$Bi-Bi$	$TM-TM$
$BaAg_2Bi_2$	-1.27	-0.82	-0.20
$BaAu_2Bi_2$	-1.36	-0.67	-0.28
$BaPd_2Bi_2$	-1.51	-0.90	-0.18
$BaZnBi_2$	-1.04	-1.24	-0.03

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 были также проведены DFT-расчеты для фаз BaPd_2Bi_2 и BaZnBi_2 . Согласно довольно низким, но ненулевым значениям DOS на уровне Ферми, все соединения являются металлами. Чтобы охарактеризовать взаимодействия в структурах висмутидов, был проведён анализ рассчитанных парциальных значений кристаллической орбитальной гамильтоновой заселённости (COHP), интегрированных до уровня Ферми (IpCOHP), которые можно интерпретировать как относительную прочность связей (Табл. 10). Согласно полученным данным, Bi - TM являются самыми сильными связями с преимущественно ковалентным характером взаимодействия в соединениях семейства 122.

Рассчитанные атомные заряды Бадера (Табл. 11) показывают, что заряд сильно передается от атомов Ba к TM (самый сильный акцептор электронов в 122) и Bi (накапливает самый большой заряд в BaZnBi_2). Атомные заряды атомов TM и Bi в соединениях семейства различаются не так сильно, как в случае BaZnBi_2 , что предполагает преимущественно ковалентные полярные гетерометаллические и ковалентные гомометаллические взаимодействия, что согласуется с результатами DOS и COHP-анализа.

Таблица 11. Рассчитанные бадеровские заряды для BaTM_2Bi_2 и BaZnBi_2 .

Соединение	Тип атома		
	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 $\text{BaTM}_{1.8}\text{Bi}_2$, в частности измерение сопротивления и магнитной восприимчивости, показали наличие сверхпроводящих свойств у кристаллов $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$, в то время как для $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ сверхпроводящие свойства обнаружены не были. Согласно полученным результатам, $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ является сверхпроводником второго рода с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 5.4\text{K}$. Также было определено значение первого критического поля – $H_{c1} = 53\text{ Э}$ и оценена величина второго критического поля по модели Вертхамера-Гельфанда-Хоэнберга – $H_{c2} = 2 \cdot 10^4\text{ Э}$. Измеренное значение критической плотности тока при температуре 2.5 К составило 4.4 кА/см^2 . Вероятно, подобное значительное различие в физических свойствах $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ и $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ можно связать с различным характером распределения зарядов в данных соединениях. Результаты измерений физических свойств $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ приведены на Рис. 12. Исследования, проведённые методом Андреевской спектроскопии, демонстрируют наличие двух сверхпроводящих щелей шириной 1.6 и 1.1 мэВ, что говорит о двухзонной природе сверхпроводника.

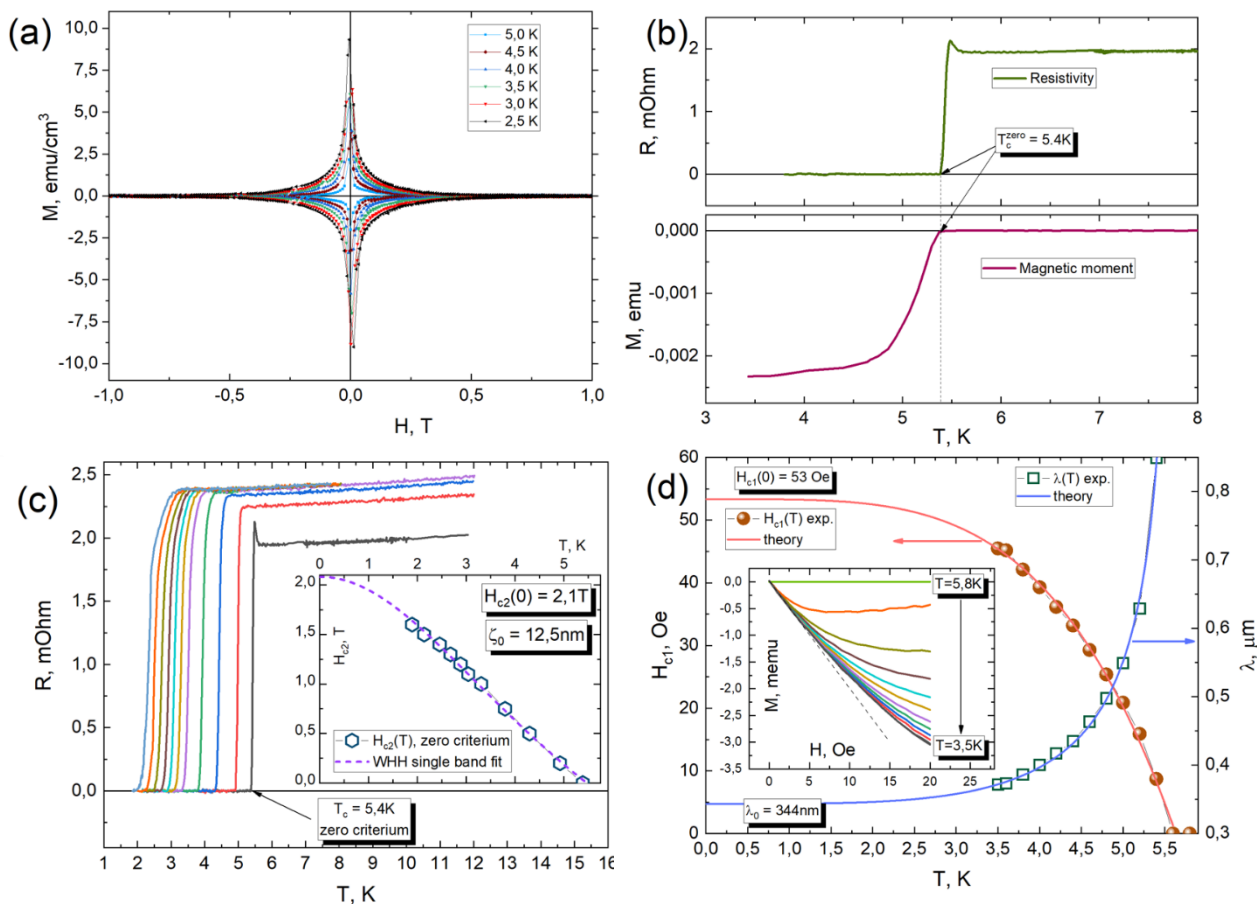


Рис. 12. Измерения намагниченности в зависимости от внешнего поля при различных температурах (a); Измерения сопротивления и магнитной восприимчивости в поле 0 Тл (b); Измерения сопротивления в различных полях, а также оценка $H_{c2}(0)$ по модели WHH (c); Измерение магнитного момента в зависимости от внешнего поля (d).

Заключение

В результате проделанной работы были синтезированы и изучены структурно 4 новых висмутиды семейства 111, имеющих состав $ATM\text{Bi}$ ($A=\text{Na, K, Rb}$; $TM=\text{Zn, Cd}$), кристаллизующихся в трех различных структурных типах, а также 5 новых висмутидов семейства 122 состава $ATM_2\text{Bi}_2$ ($A=\text{K, Rb, Cs}$; $TM=\text{Zn, Cd}$), кристаллизующихся в структурном типе ThCr_2Si_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 CaVe_2Ge_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, RbZnBi и $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ являются сверхпроводниками, RbCd_2Bi_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 висмутиды состава $ATMPn$ (А – щелочной металл, ТМ – 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 $CsZnBi$ будет кристаллизоваться в структурном типе $ZrBeSi$ (пр.гр. $P6_3/mmc$), соединения $CsCdBi$ и $RbCdBi$ – в структурном типе $PbFCl$ (пр.гр. $P4/nmm$), а $LiCdBi$ – в структурном типе $MgAgAs$ (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 $CsZn_2Bi_2$ – последнего представителя висмутидного семейства 122, – в этом соединении слои будут связаны наименее прочно, прогнозируемое межслоевое расстояние $Bi \cdots Bi$ 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 3.5К демонстрирует переход в состояние двумерной сверхпроводимости.
3. Впервые получены кристаллы ранее неизвестных электрондефицитных висмутидов семейства 122 со структурой $ThCr_2Si_2$: KZn_2Bi_2 , $RbZn_2Bi_2$, KCd_2Bi_2 , $RbCd_2Bi_2$, $CsCd_2Bi_2$. 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 $RbCd_2Bi_2$ к появлению свойств волн зарядовой плотности.
4. Синтезированы кристаллы ранее неизвестного висмутиды $BaAu_{1.8}Bi_2$, 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 $BaAg_{1.8}Bi_2$.
5. Показано, что висмутид бария-серебра $BaAg_{1.8}Bi_2$ является сверхпроводником с рекордной для соединений данного структурного типа температурой перехода в сверхпроводящее состояние – 5.5К. 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 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 публикаций по теме диссертации

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

1. Шилов А.И., Перваков К.С., Тафеенко В.А., Морозов И.В. Синтез и кристаллическое строение новых тройных висмутидов NaZnBi и NaCdBi // Координационная химия. - 2020. - Т. 46, № 9. - С. 545-553. (50%) Импакт-фактор 0.953 (SJR) – 0.5 п.л. EDN: STXQAR
2. Shilov A. I., Pervakov K. S., Lyssenko K. A., Vlasenko V. A., Efremov D. V., Aswartham S., Simonov S.V., Morozov I.V., Shevelkov A. V. Synthesis and crystal growth of novel layered bismuthides ATM_2Bi_2 (A =K, Rb, Cs; TM =Zn, Cd), electron-deficient compounds with the ThCr_2Si_2 structure // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie - 2023. - Vol. 649, № 6–7. - P. e202200298. (50%) Импакт-фактор 1.048 (SJR) – 0.63 п.л. EDN: WCBXNV
3. Shilov A. I., Rakhmanov E. O., Lyssenko K. A., Kuznetsov A. N., Morozov I. V., Shevelkov A. V. Crystal and Electronic Structure of Ternary Bismuthides $\text{BaTM}_{1.8}\text{Bi}_2$ (TM = Au, Ag) with a New Variation of the BaAu_2Sb_2 Structure Type // Crystals. - 2024. - Vol. 14, № 2. - P. 155 (40%) Импакт-фактор 2.582 (SJR) – 0.94 п.л. EDN: BPIEXX
4. Sadakov, A.V., Usoltsev, A.S., Vlasenko, V.A., Gavrilkin S. Yu., Shilov A.I., Pervakov K.S., Rakhmanov E.O., Morozov I.V. Record High Critical Temperature Among Bismuthides of the 122 Family: $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ with a Monoclinically Distorted CaBe_2Ge_2 Structure // JETP Letters – 2025 - Vol. 121 - P. 72–77. (20%) Импакт-фактор 1.188 (SJR) – 0.38 п.л. EDN: UAMSZK

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 // Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22, № 7. P. 1425–1435.
2. Jung J., Kim D., Kim Y. Stable topological phase transitions without symmetry indications in $\text{NaZnSb}_{(1-x)}\text{Bi}_x$: arXiv:2204.04447. arXiv, 2022.
3. Yang J., Wegner A., Brown C. M., et. al. Defect-driven extreme magnetoresistance in an I-Mn-V semiconductor // Appl. Phys. Lett. 2018. Vol. 113, № 12. P. 122105.
4. 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.
5. Calder S., Saporov B., Cao H. B., et. al. Magnetic structure and spin excitations in BaMn_2Bi_2 // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89, № 6. P. 064417.

6. Sun Z.-M., Xie J.-Y., Pan D.-C., et. al. Synthesis and crystal structure of CaAgBi and $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 430, № 1–2. P. 71–76.
7. Lee H., Han M. J., Chang K. J. Large-Gap Z_2 and Topological Crystalline Insulating Phase in RbZnBi and CsZnBi // *ACS Omega*. 2024. P. acsomega.4c03506.
8. 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н., проф. Морозова И.В. за помощь в реализации идей и переданный опыт в области роста кристаллов, пробоподготовке и работы с оборудованием, необходимым для современного неорганического синтеза. Также автор выражает глубокую признательность всему коллективу лаборатории Направленного Неорганического Синтеза за поддержку на всех этапах выполнения работы.

Отдельную благодарность автор выражает д.х.н., проф. Лысенко К.А. за проведение монокристалльного РСА на сложных объектах, а также решение и уточнение структур по этим данным.

Автор выражает искреннюю признательность сотрудникам ЦКП ФИАН им. П.Н. Лебедева в/к н.с. Первакову К.С. (помощь при синтезе кристаллов и РСМА), в/к с.н.с. Власенко В.А (помощь в проведении синтезов и измерениях физических свойств), к.ф.м.н, вк.н.с. Гаврилкину С.Ю. (проведение магнитных и транспортных измерений), к.ф.м.н., вк.с.н.с. Цветкову А.Ю. (проведение магнитных и транспортных измерений), вк.н.с., к.ф-м.н. Садакову А.В. (проведение магнитных измерений и обсуждение полученных результатов). Также автор благодарит сотрудников химического факультета МГУ к.х.н., с.н.с. Верченко В.Ю. и асп. Полевик А.Ю. (РСМА и электронная микроскопия), к.х.н., доц. Тафеенко В.А. (проведение монокристалльного РСА), чл.-корр, в.н.с, Кузнецова А.Н.(проведение расчетов зонной структуры ряда соединений), к.ф-м.н, с.н.с ИФТТ РАН Симонова С.В. (помощь в проведении порошкового РСА). За проведение расчёта зонной структуры ряда полученных соединений автор также благодарит д.ф-м.н. Ефремова Д.В., д.ф.-м.н., чл-корр. РАН Некрасова И.А., д.ф-м.н. Борисенко С.В. (проведение измерений зонной структуры при помощи ARPES), д.х.н. Сайхаран А. (участие в обсуждении результатов).