

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Полевик Анастасия Юрьевна

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

Специальность 1.4.1 Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

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

Научный руководитель: *Кузнецов Алексей Николаевич*

*доктор химических наук,
член-корреспондент РАН*

Официальные оппоненты: *Аксенов Сергей Михайлович*

*доктор химических наук
ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Центр
наноматериаловедения, лаборатория
арктической минералогии и материаловедения,
заведующий лабораторией*

Пресняков Игорь Александрович

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

Буслаева Татьяна Максимовна

*доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "МИРЭА - Российский
технологический университет", Институт
тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова, профессор*

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

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

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

Автореферат разослан « » 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук

_____ Е.С. Климашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

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

В рамках данной работы разрабатывается подход к кристаллохимическому дизайну и направленному синтезу нового класса интерметаллических соединений, характеризующихся наличием двух магнитных подсистем (*d*- и *f*-типа), локализованных в различных структурных блоках (типов AuCu_3 и BaAl_4 / AB_2X_2). Ключевая идея заключается в создании соединений с гетерометаллическими фрагментами, где во фрагменте типа AuCu_3 сочетается пара металлов одной природы (например, два *d*-металла), а в смежном блоке присутствует металл иной природы (например, *f*-элемент). Такой подход позволяет установить корреляцию между составом, геометрией фрагментов и физическими свойствами, а также создаёт предпосылки для их целенаправленной модификации.

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

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

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

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

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

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

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

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

Научная новизна работы.

В данной работе был впервые синтезирован и исследован ряд тройных и четверных соединений в системах R-Pt-M-P ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$; $\text{M} = 3d\text{-металлы}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ag}, \text{Cd}$), была разработана и оптимизирована методика роста кристаллов соединений со структурой срастания и методика получения однофазных образцов. Было получено и структурно охарактеризовано 37 новых

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

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

Практическая и теоретическая значимость работы.

Полученные в работе результаты расширяют представления о химии интерметаллических соединений, содержащих два или три разных по природе металла в разных блоках срастания. Данные о кристаллическом и электронном строении описанных в работе новых неорганических соединений, а также химической связи в них, могут быть использованы для разработки основ предсказания существования, дизайна и направленного синтеза других фаз похожего строения. Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами таких соединений помогает определить фундаментальные основы получения соединений с интерметаллическими фрагментами, а также функциональных материалов на их основе. Результаты работы демонстрируют закономерности в строении и магнитных свойствах полученных фаз и могут быть использованы для создания новых магнитных материалов или материалов для спинтроники. Кроме этого, данные о кристаллическом строении новых интерметаллических соединений включены в международные базы данных PDF (ICDD) и ICSD (Gmelin Institute, Karlsruhe) и вместе с данными о электронном строении могут быть использованы в качестве справочных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (гранты № 23-23-00263 и 25-13-00101) и Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_а).

Положения, выносимые на защиту:

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

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

Публикации и апробация работы.

По теме диссертационной работы опубликовано 9 научных статей в международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работы были представлены на 20 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2020-2025 гг.); конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2020-2024 гг.); X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021 г.); конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2021 г. и 2023 г.); I Международная школа-конференция молодых ученых по теме «Микроскопия материалов» (Сколтех, Россия, 2023 г.); II Всероссийская научная школа НЦФМ по проблемам исследований в сильных и сверхсильных магнитных полях (Саров, 2024 г.); XI Национальная кристаллохимическая конференция (Нальчик, 2024 г.); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (федеральная территория «Сириус», 2024 г.); I Лунинские чтения (Москва, 2025 г.); XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2025 г.); V Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2025 г.).

Личный вклад автора.

В качестве основы диссертационной работы были использованы результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии во время обучения на кафедре неорганической химии в период 2020 – 2026 гг. Личный вклад Полевик А.Ю. состоял в постановке цели и задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, синтезе объектов исследования, проведении сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа и обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

Часть исследований была выполнена с участием д.х.н. Кузнецова А.Н. (проведение квантовохимических расчётов и уточнение структур), к.х.н. Казакова С.М. (проведение серии порошковых дифракционных экспериментов и уточнение структур), д.х.н. Лысенко К.А. (проведение монокристалльных дифракционных экспериментов и уточнение структур), к.х.н. Ефимова Н.Н. (измерение магнитных свойств) в ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», к.ф.-м.н. Богача А.В. и к.ф.-м.н. Азаревича А.Н. (измерение магнитных свойств) в ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН». Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации всех полученных данных.

Объём и структура работы.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

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

2. Обзор литературы

Обзор литературы разделён на шесть основных разделов. Первый раздел посвящен бинарным интерметаллидам, содержащим кубооктаэдрические фрагменты и относящимся к структурному типу AuCu_3 или родственным ему, второй – известным тройным соединениям, содержащим фрагменты типа AuCu_3 , третий - тройным пниктидам и тетрелидам состава AB_2X_2 со структурой производной от BaAl_4 , четвертый - соединениям со структурой срастания, содержащим блоки, производные от структур AuCu_3 и BaAl_4 , пятый – тройным фосфид-платинидам в системах R-Pt-P (R = Ln, Ca, Sr, Ba). В первых пяти разделах обзора литературы указываются известные на данный момент представители перечисленных ранее классов соединений, рассматриваются особенности их кристаллического и электронного строения, а также физические свойства. В завершении обзора литературы сформулирована постановка задачи, в которой обоснован выбор объектов исследования и сформулированы задачи для реализации поставленной цели работы.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части дан перечень используемых исходных веществ, описаны методы синтеза и роста кристаллов, условия отжига, приведены методы и условия анализа полученных соединений.

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

Рост кристаллов проводили с использованием следующей методики. Навески элементарных веществ с определенным мольным соотношением компонентов (в большинстве образцов 2:7:1:3), а также флюс помещали в корундовый тигель. Навески флюсов брали из расчёта 10-кратного мольного избытка по отношению к содержанию Eu или ЦЗМ или 20-кратного мольного избытка по отношению к содержанию 3d-металла. Тигли помещали в предварительно прокаленные кварцевые ампулы, закладывая их сверху слоем кварцевой ваты, толщина слоя которой составляла примерно 0.5 – 1 см. Ампулы с тиглями вакуумировали до остаточного давления $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. трижды промывали чистым аргоном, а затем запаивали под давлением аргона, равным 200 мм рт. ст. при комнатной температуре. Оптимальный режим отжига: выдержка в течение 24 часов при температуре 1050 °С, охлаждение до 900 °С со скоростью 1 °С в час, охлаждение до 600 °С со скоростью 5 °С в час. Дальнейшее охлаждение происходило в режиме «выключенной печи». Металлические

флюсы отделяли при помощи центрифугирования через кварцевую вату (лабораторная центрифуга Hettich EBA-200) при температуре 550 °С.

Кристаллическая структура соединений была изучена по данным рентгеновской дифракции, полученным с использованием монокристаллических дифрактометров: Bruker Smart Apex II, Bruker D8 QUEST, и порошковых дифрактометров: STOE STADI-P, Huber G670 Bruker D8 ADVANCE AERIS (Panalytical). Решение и уточнение кристаллических структур по данным монокристаллической дифракции были выполнены при помощи пакетов программ SHELX-2018 и SHELX-2019. Уточнение кристаллических структур соединений по данным порошковой дифракции проводилось полнопрофильным методом Ритвелда, реализованном в пакете программ «TOPAS». Состав кристаллов был подтверждён с помощью локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490 LV оборудованном системой энергодисперсионного рентгеновского анализа INCA Energy + (Oxford Instruments).

Магнитные измерения части объёмных образцов ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$, $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$, $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$) проводились на магнетометре Quantum Design PPMS-9. Магнитные измерения всех остальных объёмных образцов, а также все измерения образцов в виде монокристаллов проводили с использованием системы измерения магнитных свойств Quantum Design MPMS-XL5.

Электронная структура соединений была рассчитана в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) и зонной модели с использованием программы VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

4. Обсуждение результатов

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

В системах R-Pt-M-P ранее не было достоверно описано четверных соединений, помимо двух соединений со структурой срастания $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.3}\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{3.3}$. Однако на основании индентификации рентгенограмм неоднородных образцов допускалась возможность существования изоструктурных фаз в системах Eu-Pt-Fe-P, Eu-Pt-Mn-P, Eu-Pt-Zn-P, Ca-Pt-Sc-P и Ca-Pt-Al-P. Таким образом, ни структуры данных соединений, ни их точный состав достоверно не установлены, поэтому в данной части работы перед нами стояла задача получить монокристаллы и, по возможности, однофазные порошкообразные образцы четверных соединений, а также осуществить направленный поиск их аналогов, соединений со структурой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в близких и родственных системах, расширив тем самым этот структурный тип. Поиск проводился в системах R-Pt-M-P, где в качестве элемента R были выбраны Eu, Ca, Sr и Ba. Элемент M выбирали из следующего списка: весь ряд 3d-металлов, Ag, Cd, Al, Ga и In, опираясь на полученные результаты и существование прототипов блоков срастания.

Направленный поиск новых соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$ проводили с использованием метода роста кристаллов из раствора в расплаве металлических флюсов (Pb и Bi). В результате было получено и структурно охарактеризовано 17 новых представителей структурного типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ (пр. гр. $I4/mmm$

(№139), $Z = 2$) в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Eu; M = Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn). Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур представлены в Таблицах 1-4.

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

Формула	Eu₂Pt₇GaP_{3.06(3)}	Eu₂Pt₇InP_{2.98(3)}	Eu₂Pt₇TiP_{3.00(4)}	Eu₂Pt₇CrP_{2.80(4)}
$a, \text{\AA}$	4.0379(9)	4.0654(13)	4.0413(14)	4.0268(3)
$c, \text{\AA}$	26.828(7)	27.098(11)	26.931(14)	26.813(3)
$V, \text{\AA}^3$	437.4(2)	447.9(3)	439.8(4)	434.78(8)
$\mu, \text{мм}^{-1}$	129.042	125.599	126.180	127.940
Всего отражений	1784	1540	1035	1941
Незав. отражений	201	161	219	206
Число параметров	20	20	22	22
R_1 / R_{all}	0.0286/0.0286	0.0349/0.0353	0.0391/0.0391	0.0328/0.0343
wR_1 / wR_{all}	0.0736/0.0736	0.0942/0.0946	0.0921/0.0921	0.0785/0.0792
GoF	1.367	1.206	1.281	1.030
CCDC	-	-	-	2477622

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

Формула	Eu₂Pt₇MnP_{2.96(2)}	Eu₂Pt₇FeP_{3.02(4)}	Eu₂Pt_{7.07(2)}Ni_{0.93(2)}P_{2.98(6)}	Eu₂Pt₇ZnP_{3.34(5)}
$a, \text{\AA}$	4.0453(7)	4.0359(6)	4.0366(13)	4.0477(2)
$c, \text{\AA}$	26.745(4)	26.641(5)	26.807(15)	26.5566(16)
$V, \text{\AA}^3$	437.67(17)	433.94(16)	434.8(4)	435.10(5)
$\mu, \text{мм}^{-1}$	127.359	128.648	129.264	129.455
Всего отражений	1497	2489	1409	1529
Незав. отражений	230	220	149	163
Число параметров	20	22	23	22
R_1 / R_{all}	0.0262/0.0280	0.0276/0.0276	0.0327/0.0327	0.0298/0.0298
wR_1 / wR_{all}	0.0527/0.0535	0.0741/0.0741	0.0816/0.0816	0.0764/0.0764
GoF	0.948	1.032	0.964	1.174
CCDC	2369212	2477651	-	-

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

Формула	Ca₂Pt₇AlP_{3.00(4)}	Ca₂Pt₇GaP_{3.04(7)}	Ca₂Pt₇InP_{2.82(4)}	Ca₂Pt₇TiP_{3.24(4)}	Ca₂Pt_{7.12(2)}Cr_{0.88(2)}P_{2.92(5)}
$a, \text{\AA}$	3.9893(6)	3.9915(8)	4.0222(5)	3.99610(10)	3.9940(3)
$c, \text{\AA}$	26.832(5)	26.841(6)	27.003(4)	26.9074(17)	26.799(3)
$V, \text{\AA}^3$	427.02(15)	427.64(19)	436.86(13)	429.68(3)	427.51(8)
$\mu, \text{мм}^{-1}$	115.984	119.736	115.845	116.049	118.792
Всего отраж.	1067	1553	978	2741	1578
Незав. отраж.	220	164	197	205	163
Число парам.	23	22	20	22	23
R_1 / R_{all}	0.0248/0.0285	0.0375/0.0389	0.0321/0.0354	0.0230/0.0233	0.0268/0.0271
wR_1 / wR_{all}	0.0526/0.0541	0.0886/0.0905	0.0784/0.0797	0.0547/0.0548	0.0622/0.0624
GoF	1.069	1.113	0.912	1.171	1.184
CCDC	2207961	-	-	2207963	-

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

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

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

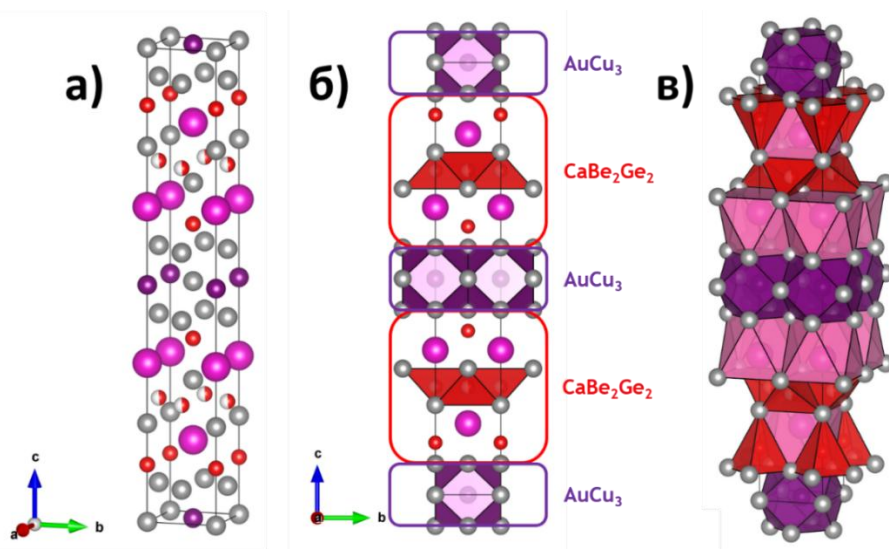


Рисунок 1. а) Элементарная ячейка $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$; б) выделение блоков срастания в структуре; в) кристаллическая структура в полиэдрическом представлении. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Al - фиолетовым, P - красным

В системе Eu-Pt-Cu-P усреднённый состав кристаллов, рассчитанный на основе данных ЛРСА, подтверждает образование четверной фазы в этой системе, однако соотношение Eu:Cu, равное 1:1 вместо ожидаемых 2:1 указывает на то, что получены кристаллы нового соединения нецелевого состава. На основании результатов РСА был получен новый четверной фосфид-платинид состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$. Это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$, $a = 3.99610(10) \text{\AA}$, $c = 26.9074(17) \text{\AA}$, $V = 429.68(3) \text{\AA}^3$, $\mu = 116.924 \text{мм}^{-1}$, $R_1/R_{\text{all}} = 0.0322/0.0387$, $wR_1/wR_{\text{all}} = 0.0619/0.0641$, $\text{GoF} = 1.171$, $\text{CCDC} 2477623$) и относится к новому уникальному структурному типу, который является производным от типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Структуру этого соединения можно

представить как структуру срастания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в которой одна из позиций платины, расположенная в экваториальной плоскости кубооктаэдра в бинарном блоке, заменена атомами меди. Таким образом, получается, что медь занимает всю экваториальную плоскость кубооктаэдра, а блок типа AuCu_3 заменяется блоком типа AuCu .

В полученных соединениях при формировании происходит подстройка структурных блоков друг под друга. Степень искажения кубооктаэдров в соединениях с европием составляет от 4 до 8 %, что несколько больше, чем в их аналогах, содержащих кальций (2 – 5 %). Наиболее искажённые кубооктаэдры обнаружены в соединении $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, наличие плоского слоя меди обеспечивает наличие более коротких расстояний Pt-Cu, что и приводит к уменьшению высоты кубооктаэдра, и, как следствие, к сильному сжатию бинарного блока ($\approx 10\%$). Тройной блок также искажается по сравнению со своим прототипом. В большинстве случаев он несколько растягивается вдоль оси c , при этом сужаясь вдоль осей a и b .

По данным квантовохимических расчётов картины общей плотности состояний (DOS) очень близки для всех соединений, при этом основной вклад в плотность состояний обусловлен почти заполненными 5d-состояниями Pt. DOS для всех соединений принимает ненулевое значение на уровне Ферми, что указывает на металлический тип проводимости (рис. 2). Если в качестве элемента М, центрирующего кубооктаэдры, выступают такие 3d-металлы, как Ti, Fe, Mn, Cr, то основной вклад на уровне Ферми вносят не только d -состояния Pt, но и 3d-состояния d -металлов.

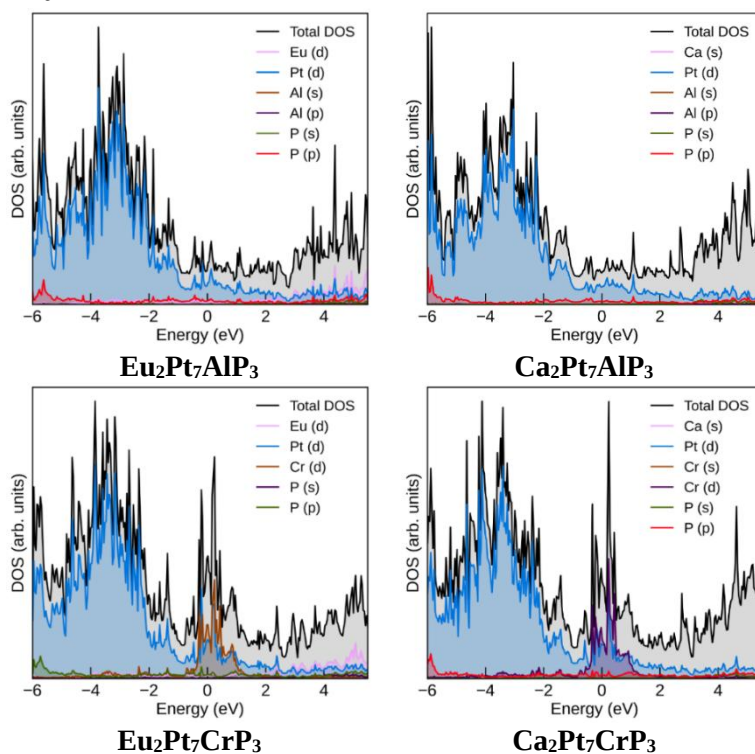


Рисунок 2. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для некоторых четверных фосфид-платинидов $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$

Спин-поляризованные расчёты, проведенные для соединений, содержащих две магнитные подсистемы, указывают на то, что состояния Eu и

Cr/Fe/Mn ферромагнитно упорядочены, с антиферромагнитным обменом между подсистемами *f*- и *d*-металлов, в то время как платина не проявляет локализованных магнитных моментов.

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

Магнитные измерения фосфид-платинидов $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) в целом выявляют наличие ферромагнитного упорядочения. Причём в случае соединений, содержащих две магнитные подрешётки, обе подрешётки упорядочиваются ферромагнитно, тогда как взаимодействие между ними носит антиферромагнитный характер. На рисунке 3 представлены зависимости намагниченности от поля при разных температурах для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$. Петли гистерезиса для обоих соединений показывают наличие значительной остаточной намагниченности при 2 К и относительно высокое значение коэрцитивной силы (> 480 мТл), что указывает на то, что эти соединения являются магнитотвердыми ферромагнетиками. В структурах наблюдается проявление ярко выраженной магнитной анизотропии с осью лёгкого намагничивания в плоскости *ab*.

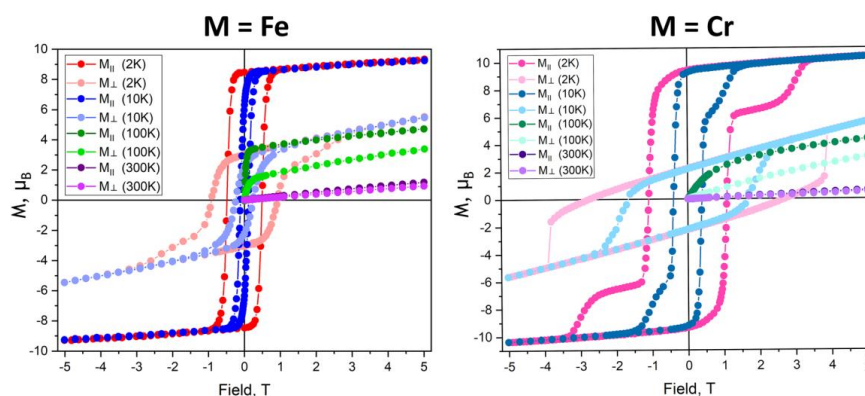


Рисунок 3. Петли гистерезиса для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ (справа) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$ (слева) при 2, 10, 100 и 300 К.

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

антиферромагнитно упорядоченное состояние, причём переориентация спинов, по всей видимости, происходит не мгновенно.

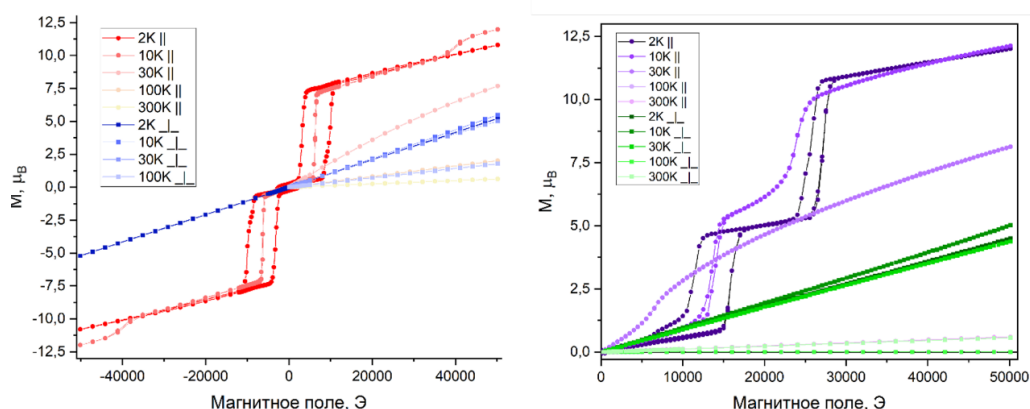


Рисунок 4. Зависимости намагниченности от поля при 2, 10, 30 100 и 300 К для $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ (слева) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$ (справа)

Учитывая, что в системе Eu-Pt-Cu-P стехиометрия полученного соединения отличалась от искомой, было решено изучить влияние соотношения Pt:Cu. В результате было получено новое семейство четверных фосфид-платинидов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии (пр. гр. $R\bar{6}2m$ (№ 189), $Z = 3$). Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур представлены в Таблице 5. Кристаллическая структура одного из представителей $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.9}\text{Cu}_{8.1}\text{P}_9$ показана на рисунке 5.

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

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

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

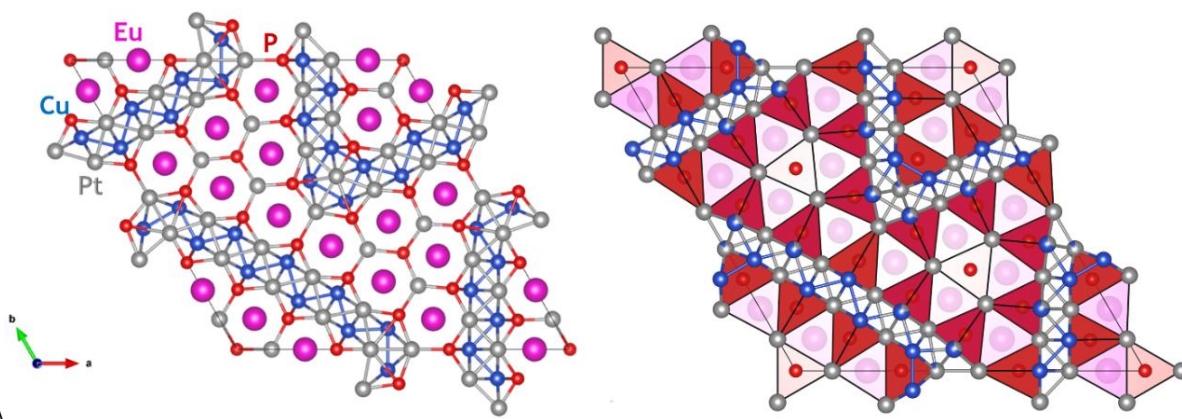


Рисунок 5. Элементарная ячейка (слева) и кристаллическая структура в полиэдрическом представлении (справа) для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.9}\text{Cu}_{8.1}\text{P}_9$. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Cu - синим, P - красным

Магнитные измерения для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$ показывают, что соединение является ферромагнетиком с $T_C \approx 12$ К. Расчёты электронной структуры показывают, что картины распределения плотности состояний для Ca- и Eu-содержащих соединений очень похожи. Основной вклад вблизи уровня Ферми вносят d -состояния Pt и Cu, причём они практически полностью заполнены. Анализ функции электронной локализации демонстрирует наличие парных взаимодействий Pt-Pt, Pt-P и Cu-P, что позволяет считать каркас ковалентным.

Поиск новых четверных фосфид-платинидов типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ проводился не только в системах Ca/Eu-Pt-M-P, в которых существуют прототипы тройных блоков – соединения $\text{RPt}_2\text{P}_{2-x}$ типа BaPd_2As_2 , но и в системах R-Pt-M-P, где R = Sr или Ba. Основной поиск производился высокотемпературным ампульным методом с использованием свинца или висмута в качестве флюса. Практически во всех исследуемых системах удалось получить кристаллы в форме иголок, которые соответствовали бы четверным соединениям, однако их состав сильно отличался от искомого. По данным РСА все полученные соединения являются изоструктурными, кристаллизуются в новом собственном структурном типе (пр. гр. $P4_2/mnm$ (№ 136), $Z = 4$) и образуют новое семейство соединений с кубооктаэдрическими фрагментами типа AuCu_3 . Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Sr-Pt-M-P, где M = Ga, In, Fe, приведены в Таблице 6.

В структуре $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ присутствуют утроенные фрагменты типа AuCu_3 . Однако они не распространяются в плоскости ab , как это было в ранее описанных структурах срастания, а образуют колонны вдоль оси c . Между колоннами формируется каркас из атомов Pt и P, в полостях которого расположены атомы Sr (рис. 6).

Квантовохимические расчёты предсказывают для данных соединений металлический тип проводимости. Основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят $5d$ -состояния Pt, которые практически заполнены. Вклады от $3p$ -состояний P смешиваются с состояниями Pt в диапазоне энергий - 5 - -8 эВ, но их величина значительно меньше. Если в качестве элемента M выступает железо, то основной вклад на уровне Ферми вносят не только d -

состояния платины, но и $3d$ -состояния Fe, которые заполнены примерно наполовину, что указывает на наличие магнитного упорядочения.

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

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

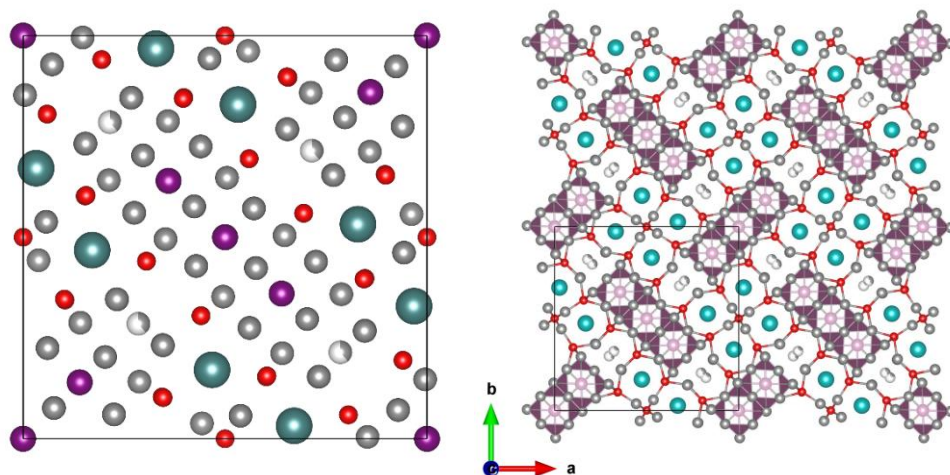


Рисунок 6. Элементарная ячейка соединений $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ (слева) и несколько ячеек с обозначенными кубооктаэдрами $\{\text{MPt}_{12}\}$ (справа). Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, M - фиолетовым, P – красным

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

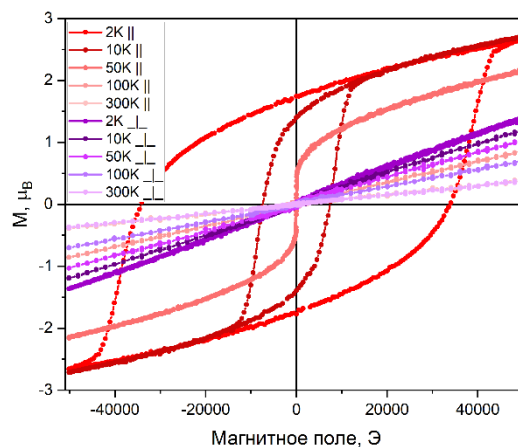


Рисунок 7. Петли гистерезиса при 2, 10, 50, 100 и 300 К для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.5}\text{Fe}_3\text{P}_9$

В системах R-Pt-Ni-P (R = Ca, Sr, Eu) помимо соединений со структурой срастания было обнаружено три изоструктурных соединения состава $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$, которые кристаллизуются в новом структурном типе (пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139), $Z = 2$), искаженном и заполненном варианте структуры $Ce_3Pt_{23}Ge_{11}$. Параметры структурных экспериментов $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ приведены в Таблице 7.

Структуру данных соединений можно представить как сложную трёхмерную каркасную систему вложенных многогранников, образующих упаковку заполненных суперкубооктаэдров (рис. 8). По данным расчётов в каркасе преобладают связи Pt-P и Ni-P, а все соединения обладают металлической проводимостью. Магнитные измерения для соединения $Eu_6Pt_{28.8}Ni_{18.1}P_{22}$ характеризуют его как магнитомягкий ферромагнетик с $T_C \approx 4$ К.

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

Формула	$Ca_6Pt_{27.1}Ni_{19.8}P_{22}$	$Sr_6Pt_{27.7}Ni_{19.2}P_{22}$	$Eu_6Pt_{28.8}Ni_{18.1}P_{22}$
a , Å	11.4716(4)	11.5784(5)	11.5882(5)
c , Å	16.2458(7)	16.2339(10)	16.3586(9)
V , Å ³	2137.91(17)	2176.3(2)	2196.7(2)
μ , мм ⁻¹	98.560	104.752	107.977
Всего отражений	4564	10383	10116
Незав. отражений	736	828	836
Число парам.	66	67	67
R_1 / R_{all}	0.0386/0.0406	0.0305/0.0391	0.0273/0.0282
wR_1 / wR_{all}	0.0861/0.0871	0.0634/0.0659	0.0606/0.0610
GoF	1.179	1.100	1.114

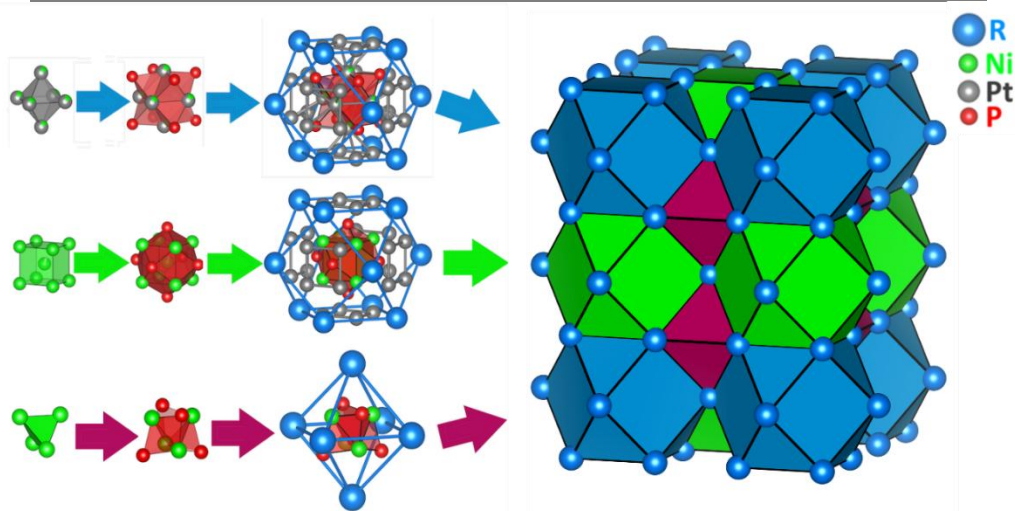


Рисунок 8. Структура $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ в полиэдрическом представлении в виде системы вложенных полиэдров

4.2. Новые тройные фосфид-платиниды и тетрелид-платиниды

В ходе работы в нескольких системах Ca-Pt-M-P были обнаружены кристаллы нового соединения $CaPt_4P_6$, которое кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$, $a = 8.1361(3)$ Å, $b = 7.9489(3)$ Å, $c = 11.3803(5)$ Å, $\beta = 90.860(2)^\circ$, $R_1 = 0.0240$, $wR_2 = 0.0618$) и относится к структурному типу $BaPt_4As_6$. Его структура является производной от структуры пирита, в которой

один атом Ca в расчёте на формульную единицу занимает положение пары P_2 (рис. 9). Согласно расчетам, $CaPt_4P_6$ является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 0.43 эВ. Анализ связей показывает, что структура основана на трехмерном каркасе из взаимодействий Pt-P и P-P, а ионы Ca^{2+} занимают пустоты с различной степенью искажения координации Ca.

В ходе поиска соединений со структурами срастания в системах Sr-Pt-Fe-P и Ba-Pt-Al-P были обнаружены кристаллы двух новых тройных фосфид-платинидов: $Sr_5Pt_{12}P_9$ (пр. гр. $P2_1/m$, $a = 6.1472(3)\text{\AA}$, $b = 25.1713(13)\text{\AA}$, $c = 6.4635(3)\text{\AA}$, $\beta = 99.604(2)^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0786$) и $BaPt_3P_2$ (пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 6.3605(6)\text{\AA}$, $b = 6.8541(7)\text{\AA}$, $c = 11.3493(12)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0231$, $wR_2 = 0.0501$). Оба соединения относятся к собственным структурным типам, и их структура может быть представлена как трёхмерный каркас из атомов Pt и P, где атомы Sr и Ba находятся в полостях/каналах (рис. 10). Расчеты электронной структуры показывают, что $Sr_5Pt_{12}P_9$ обладает металлической проводимостью, в то время как $BaPt_3P_2$ представляет собой узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.24 эВ. Анализ связей показывает, что оба соединения содержат сети локализованных связей Pt-P, ответственных за их структурную стабильность, а также дополнительные более слабые и, вероятно, менее локализованные взаимодействия Pt-Pt.

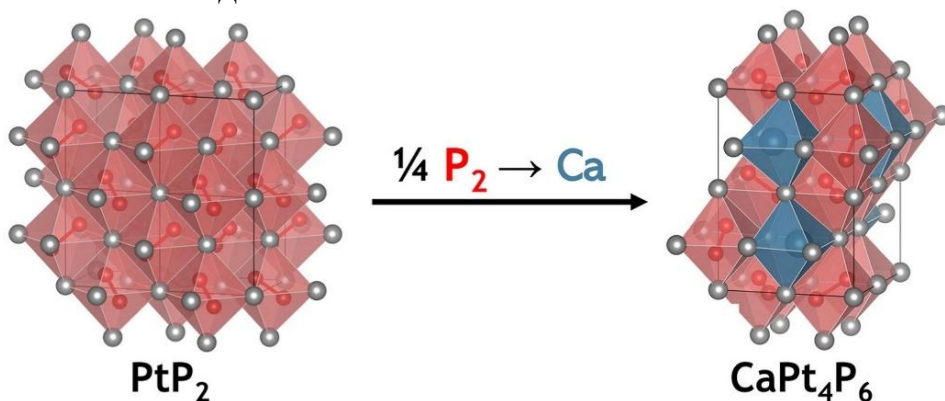


Рисунок 9. Образование структуры $CaPt_4P_6$ из структуры PtP_2 (тип пирита). Атомы Ca показаны голубым цветом, Pt - серым, P – красным

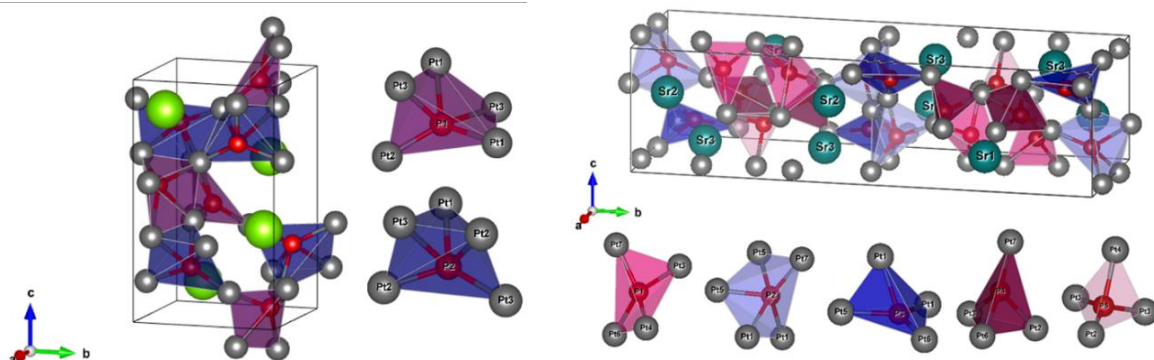


Рисунок 10. Элементарная ячейка в полиэдрическом представлении и типы полиэдров фосфора для $BaPt_3P_2$ (слева) и $Sr_5Pt_{12}P_9$ (справа). Атомы Sr показаны изумрудно-зелёным цветом, Ba – салатovým, Pt - серым, P – красным

В ходе поиска четверных соединений в части образцов наблюдалось взаимодействие навески с материалом флюса, так было обнаружено соединение

$\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, а затем с использованием высокотемпературного ампульного синтеза было получено родственное ему соединение SrPt_2Pb_4 . Оба соединения кристаллизуются в ромбической сингонии; $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ относится к структурному типу $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ (пр. гр. $\text{Cmc}2_1$, $a = 4.6146(2)\text{\AA}$, $b = 27.3082(12)\text{\AA}$, $c = 7.5147(3)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0310$, $wR_2 = 0.0736$), а SrPt_2Pb_4 — к типу NdRh_2Sn_4 (пр. гр. Pnma , $a = 19.411(5)\text{\AA}$, $b = 4.5834(13)\text{\AA}$, $c = 7.6548(19)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0906$). В обеих структурах атомы Pt и Pb вместе образуют сложные трёхмерные сети с полостями, содержащими атомы Eu или Sr (рис. 11). Согласно расчетам, оба соединения являются металлическими проводниками и содержат двухвалентные катионы Sr и Eu, а также отрицательно заряженный, преимущественно ковалентный каркас из атомов Pt и Pb. Магнитные измерения показывают, что $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ является парамагнетиком выше 85 К, а ниже этой температуры происходит переход в ферромагнитно упорядоченное состояние с очень низкой коэрцитивной силой.

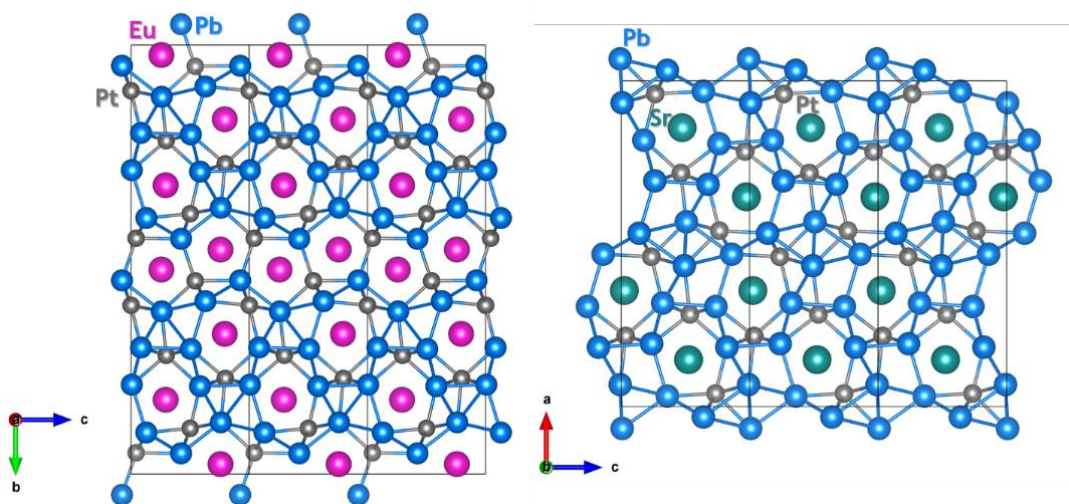


Рисунок 11. Трёхмерные каркасы в структурах $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ (слева) и SrPt_2Pb_4 (справа). Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Eu - розовым, Pt - серым, Pb – голубым

Были получены два новых тройных интерметаллида $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ ($a = 5.4355(3)\text{\AA}$, $b = 10.5955(7)\text{\AA}$, $c = 4.0024(3)\text{\AA}$) и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ ($a = 5.4355(3)\text{\AA}$, $b = 10.5955(7)\text{\AA}$, $c = 4.0024(3)\text{\AA}$), причём соединение, содержащее Si, образовалось в результате взаимодействия образца с кварцевой ватой. Оба соединения кристаллизуются в пр. гр. Pbam , $Z = 2$ и относятся к структурному типу $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$, упорядоченному тройному варианту структуры Rh_5Ge_3 . Элементарная ячейка $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ показана на рисунке 12. Магнитные измерения показывают, что при $T \sim 80\text{K}$ ($X = \text{Si}$) и $T \sim 100\text{K}$ ($X = \text{Ge}$) происходит ферромагнитный переход, выше этой температуры вещество ведёт себя как парамагнетик. Анализ химических связей показывает наличие локализованных парных связей типа Pt–Mn и Pt–Si/Ge.

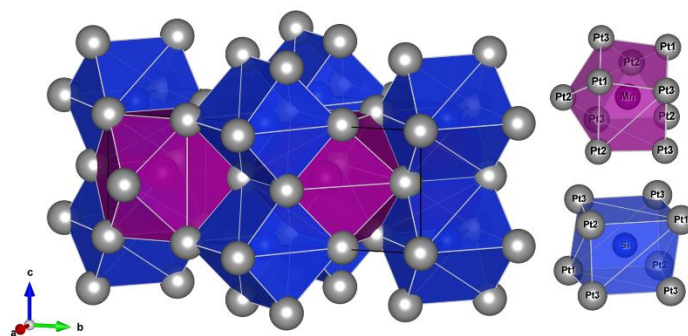


Рисунок 12. Элементарная ячейка $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ в полиэдрическом представлении и типы полиэдров марганца и кремния. Атомы Pt показаны серым цветом, Mn – фиолетовым, Si – синим

В процессе поиска новых четверных соединений в системе Eu-Pt-Mn-Ge были получены кристаллы нового соединения EuPt_5Ge_3 (пр. гр. $Pnma$, $a = 20.221(4)\text{\AA}$, $b = 4.0868(8)\text{\AA}$, $c = 7.3535(15)\text{\AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0687$). Полученный платинид-германид кристаллизуется в ромбической сингонии и относится к структурному типу YNi_5Si_3 . Структуру данного соединения можно представить как каркас из атомов германия и платины, в полостях которого располагаются атомы европия, как показано на рисунке 13.

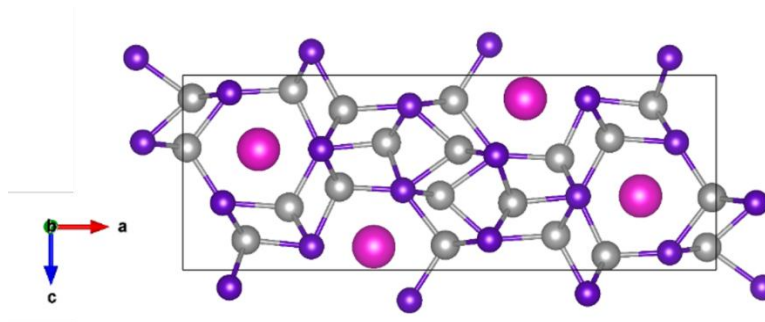


Рисунок 13. Элементарная ячейка EuPt_5Ge_3 . Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Ge - фиолетовым

4.3. Особенности фазообразования и строения новых тройных и четверных соединений

В качестве основного метода поискового синтеза в данной работе использовался метод роста кристаллов из раствора в расплаве флюса (Pb и Bi). Выбор такого подхода обуславливался тем, что систематический поиск по фазовой диаграмме, как и установление равновесий в сложных многокомпонентных системах затруднено. Использование такого подхода оказалось ключевым и, судя по полученным результатам, можно проследить влияние нескольких важных факторов на фазообразование в четверных системах. Главным из них является наличие/отсутствие прототипов обоих блоков срастания.

Проведя направленный поиск соединений, изоструктурных $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, более чем в 20 системах Eu/Ca-Pt-M-P ($M = 3d$ -металл, Al, Ga, In, Ag, Cd) удалось получить 17 новых четверных фосфид-платинидов, что позволило существенно расширить этот структурный тип до целого семейства соединений со своими особенностями и закономерностями. Поиск в основном проводился в тех

системах, где существуют прототипы обоих блоков. И для них искомые фазы не удалось получить только в случае $M = V$ и Co . В системах, где не существует прототип бинарного блока, например, $Eu-Pt-Ag-P$, соединения со структурой срастания не получены. В случае же, когда прямого прототипа типа $AuCu_3$ не существует, но есть родственные ему соединения, содержащие центрированные кубооктаэдры, структуры срастания образуются, но с некоторыми отличиями от базового структурного типа. Так, в структурах соединений, полученных в системах $Eu/Ca-Pt-Ni-P$ и $Eu-Pt-Cu-P$, обнаружены определённые структурные особенности. Наряду с соединениями $R_2Pt_{7+y}Ni_{1-y}P_{4-x}$ в системах, где $R = Ca, Sr, Eu$, обнаружены соединения $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$, не относящиеся к структурам срастания и не имеющего с ними практически ничего общего, что ещё раз подчеркивает эффективность выбранного подхода к поисковому синтезу, позволяющего выделять фазы непредсказуемого состава и строения.

В системе, где $M = Cu$, было получено соединение $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$ со структурой, производной от $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, в которой вся экваториальная плоскость кубооктаэдра занята атомами Cu , а значит блок типа $AuCu_3$ заменен на блок типа $AuCu$. При попытках ещё большего увеличения содержания меди в соединении, а значит «добавления» ещё одного важного фактора, влияющего на фазообразование, – изменения стехиометрии, образуется соединение $Eu_6Pt_{12.9}Cu_{8.1}P_9$, кристаллизующееся в гексагональной сингонии и относящееся к собственному структурному типу, в котором несколько позиций являются совместно заселёнными атомами Pt и Cu .

Поиск проводился и в системах, где прототип бинарного блока есть, а тройного нет. Это, прежде всего, системы $Sr/Ba-Pt-M-P$, в которых неизвестны соединения $(Sr/Ba)Pt_2P_{2-x}$. При попытках направленного синтеза соединений типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ было обнаружено два новых тройных фосфид-платинида с клатратоподобной структурой $Sr_5Pt_{12}P_9$ и $BaPt_3P_2$, а также целое семейство соединений $Sr_4Pt_{26-x}M_3P_9$ ($M = Ga, In, Fe$), причём в структуре последних присутствуют утроенные кубооктаэдрические фрагменты типа $AuCu_3$. Хотя тройной блок и не удаётся стабилизировать бинарным блоком типа $AuCu_3$, в каркасе полученных соединений также «сохраняются» фрагменты тройного блока. Обязательность наличия тройного блока для срастания подтверждается и результатами поиска в системе $Eu-Pt-Mn-Ge$, в которой вероятный прототип тройного блока кристаллизуется в искаженном варианте структуры типа $CaBe_2Ge_2$. В этой системе было обнаружено новое тройное соединение $EuPt_5Ge_3$ с каркасной структурой и никаких четверных упорядоченных соединений.

Таким образом можно утверждать, что наличие прототипов обоих блоков срастания является необходимым, но при этом считать его также полностью достаточным не позволяет отсутствие целевой фазы для $M=Co$. За этим исключением условие выполняется во всех исследованных случаях.

Ещё один важный фактор, влияющий на фазообразование, - добавление компонента - поскольку выбранный метод предполагает добавление флюса, который может входить в структуру полученных соединений. Хотя свинец и висмут, выбранные нами в качестве невзаимодействующих флюсов, в большинстве исследуемых систем действительно показали себя, как

«инертные», в некоторых случаях наблюдалась реакция компонентов с флюсом, которая привела к получению соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$. Следует отметить, что выбор флюса приобретает особое значение не только для синтеза, но и для роста кристаллов для магнитных измерений. При всех достоинствах Pb в качестве флюса его относительно высокая критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние сильно сужает его применимость для этих целей, если не удастся эффективно удалить его с поверхности.

Помимо этого, в ряде случаев в системах R-Pt-M-X, как отмечалось ранее, было получено несколько тройных соединений, в состав которых не вошёл элемент M: $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, BaPt_3P_2 , CaPt_4P_6 и EuPt_5Ge_3 . Стоит обратить внимание на то, что соответствующие тройные системы, в которых было обнаружено четыре новых соединения, являются хорошо изученными. С другой стороны, это подчеркивает огромное структурное разнообразие богатых платиной фаз в рассматриваемых системах, со многими уникальными структурами, поли типами, изоформульными соединениями, имеющими очень разное строение. С этой точки зрения новые соединения становятся подтверждением невероятной структурной гибкости фосфид-платинидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Был разработан метод направленного синтеза соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$ с использованием роста кристаллов из металлических флюсов. Применение именно такого подхода позволило получить 17 новых четверных фосфид-платинидов, что привело к существенному расширению семейства соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 . Впервые был получен ряд изоструктурных соединений, в которых в центре кубооктаэдра бинарного блока может находиться практически любой 3d-металл (кроме V и Co), а также Al, Ga, In. На примере соединений $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ были установлены закономерности «состав-структура-магнитные свойства», показана необходимость существования прототипов обоих блоков для формирования четверного соединения со структурой срастания. С помощью квантовохимических расчётов была охарактеризована зонная структура новых соединений, зафиксировано значительное сходство картины плотности состояний и особенностей химической связи в фазах-прототипах и структурах срастания. Полученный массив данных создаёт хорошую базу для дальнейшего исследования близких и родственных систем, прежде всего, для поиска новых соединений со структурой срастания, содержащих Pd или Ni вместо Pt, а также As, Sb или Bi вместо P.

Проведённые магнитные измерения подтверждают, что соединения типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{4-x}$ можно рассматривать в качестве перспективных материалов для спинтроники, поскольку они позволяют управлять магнитными свойствами за счёт направленного замещения в рамках одного структурного типа. Так, соединения с двумя магнитными подрешётками являются ферромагнетиками с

антиферромагнитными взаимодействиями между подрешётками, а также характеризуются наличием сильной анизотропии (ось лёгкого намагничивания в плоскости ab). Соединения с подрешёткой только Eu демонстрируют предельную магнитную анизотропию и наличие одного или нескольких метамгнитных переходов. Таким образом, частичное замещение магнитных катионов на немагнитные в каждой из двух подрешёток путём получения твёрдых растворов может позволить более тонко управлять магнитными свойствами.

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

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

Основные результаты и выводы:

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

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

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

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

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

1. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Yapaskurt V.O., Kuznetsov A.N. Metal-Rich Phosphides Obtained from the Lead Flux: Synthesis, Crystal, and Electronic Structure of $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ and BaPt_3P_2 // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61, no. 24. – pp. 9173-9183. EDN: TCCLWA. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00747. Импакт-фактор 4.6 (JIF); 0.69 п.л.
2. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. Merging the AuCu_3 - and BaAl_4 -based structure motifs: flux-assisted synthesis, crystal, and electronic structure of $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{XP}_{4-d}$ phosphide platinides (X=Al, Ti, and Zn) // *Dalton Transactions*. – 2022. Vol. 51. – pp. 18583-18592. EDN: MTUOKI. DOI: 10.1039/d2dt03367d. Импакт-фактор 4.0 (JIF); 0.625 п.л.
3. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. CaPt_4P_6 , first calcium-containing representative of the ternary pyrite-derived pnictides of the BaPt_4As_6 type: Synthesis, crystal, and electronic structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2023. – Vol. 322. – p. 123969. EDN: UGKRKY. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123969. Импакт-фактор 3.5 (JIF); 0.44 п.л.
4. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Efimov N.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$, the first platinum-rich ternary intermetallic of the Rh_5Ge_3 structure type: Synthesis, crystal and electronic structure, and magnetic properties // *Intermetallics*. – 2024. – Vol. 164. – p. 108130. EDN: UEBEZU. DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108130. Импакт-фактор 4.8 (JIF); 0.5 п.л.
5. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Kuznetsov A.N. $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$, New Platinum-Rich Intermetallic of the Rh_5Ge_3 Type: Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Magnetic Properties // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 69, no. 14. – pp. 1-8. EDN: LNUMGY. DOI: 10.1134/S0036023624603350. Импакт-фактор 1.5 (JIF); 0.5 п.л.
6. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Bogach A.V., Kuznetsov A.N. $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{4-x}$ (R = Ca, Eu): Intrinsic heterostructures based on a combination of AuCu_3 - and CaBe_2Ge_2 -type fragments with chemically switchable magnetic interplay // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – Vol. 1010. – p. 177448. EDN: OYJXDU. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177448. Импакт-фактор 6.3 (JIF); 0.69 п.л.
7. **Makhaneva A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Bogach A.V., Azarevich A.N., Kuznetsov A.N. $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ and SrPt_2Pb_4 — lead-based intermetallics with $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ / NdRh_2Sn_4 -type polyanionic platinum-lead 3D frameworks // *Dalton Transactions*. – 2025. – Vol. 54. – pp. 2393-2402. EDN: GPBECU. DOI: 10.1039/D4DT03293D. Импакт-фактор 3.3 (JIF); 0.625 п.л.
8. **Polevik A.Yu.**, Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Bogach A.V., Azarevich A.N., Kuznetsov A.N. $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ (M = Cr, Fe) phosphide platinides,

intrinsic heterostructures with high degree of tunable magnetic anisotropy for spintronics applications // Journal of Materials Chemistry C. – 2025. – Vol. 13. – pp. 23202-23212. EDN: RPOUSS. DOI: 10.1039/D5TC03186A. Импакт-фактор 5.1 (JIF); 0.69 п.л.

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

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

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