

ФГБУН ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)

*На правах рукописи*

**Чареева Полина Владимировна**

**Фазовые отношения в системе Pt-Vi-Te в температурном интервале  
350-550°C и зарядовое состояние Pt в бинарных соединениях**

Специальность: 1.6.4. – Минералогия, кристаллография.  
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор геолого-минералогических наук  
Тагиров Борис Робертович

Москва – 2025

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава I. Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Фазы и фазовые отношения в бинарных (Pt-Bi, Pt-Te, Bi-Te) и тройной (Pt-Bi-Te) системах по литературным данным</b> .....	<b>11</b>
1.1.1 Система Pt-Bi .....	11
1.1.2 Система Pt-Te .....	14
1.1.3 Система Bi-Te .....	16
1.1.4 Система Pt-Bi-Te.....	22
<b>1.2 Минеральные аналоги существующих фаз в системах Pt-Bi, Pt-Te, Bi-Te и Pt-Bi-Te</b> .....	<b>25</b>
<b>1.3 Метод «сухого» синтеза как способ получения фазовых ассоциаций</b> .....	<b>28</b>
<b>1.4 Аналитические методы исследования фазовых ассоциаций</b> .....	<b>29</b>
1.4.1 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) .....	29
1.4.2 Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии .....	30
<b>1.5 Результаты и их обсуждение</b> .....	<b>30</b>
1.5.1 Термическая стабильность фаз в системе Bi-Te.....	31
1.5.2 Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te .....	37
1.5.2.1 Тройные соединения и растворимость третьего компонента в бинарных фазах в системе Pt-Bi-Te.....	39
1.5.2.2 Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te при 550 и 450°C.....	42
1.5.2.3 Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te при 350°C .....	51
1.5.2.4 Сопоставление полученных экспериментальных данных с природными и получение синтетического аналога масловита в системе Pt-Pd-Bi-Te.....	52
<b>Глава II. Получение кристаллов платиновых фаз</b> .....	<b>57</b>
<b>2.1 Раствор-расплавный метод как способ получения кристаллов</b> .....	<b>58</b>
<b>2.2 Методические аспекты получения кристаллов ss-PtTe<sub>2</sub> и PtTe<sub>2</sub></b> .....	<b>60</b>
2.2.1 Получение кристаллов высокозамещенного ss-PtTe <sub>2</sub> в стационарном температурном градиенте .....	60
2.2.2 Получение кристаллов низкозамещенного ss-PtTe <sub>2</sub> и беспримесного PtTe <sub>2</sub> и испарением растворителя .....	61
<b>2.3 Результаты и их обсуждение</b> .....	<b>62</b>

<b>Глава III. Зарядовое состояние платины .....</b>	<b>65</b>
<b>3.1 Синтез и аттестация платиновых фаз.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2 Комбинация методов рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) и квантово-химических расчетов в исследовании зарядового состояния атомов ....</b>	<b>68</b>
3.2.1 <i>Параметры съемки и интерпретация спектров XANES.....</i>	68
3.2.2 <i>DFT расчеты .....</i>	70
<b>3.3 Результаты.....</b>	<b>75</b>
3.3.1 <i>Парциальные атомные заряды .....</i>	75
3.3.2 <i>Анализ спектров XANES .....</i>	77
3.3.3 <i>Корреляции между зарядом Pt и особенностями XANES спектра .....</i>	81
<b>3.4 Обсуждение результатов .....</b>	<b>86</b>
<b>Выводы.....</b>	<b>93</b>
<b>Список цитируемой литературы.....</b>	<b>96</b>
<b>Приложение А .....</b>	<b>110</b>
<b>Приложение Б .....</b>	<b>121</b>
<b>Приложение В .....</b>	<b>141</b>
<b>Приложение Г.....</b>	<b>149</b>

## Введение

### Актуальность

Платина относится к стратегическим и критическим элементам и находит широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности: в автомобилестроении, в химической промышленности (в том числе в качестве мембран для получения сверхчистого водорода для водородной энергетики), в нефтепереработке, при производстве стекла, в электронной и электротехнической промышленности и др. (Rao et al., 2000; Saguru et al., 2018). Платина входит в состав различных функциональных материалов, а многие из ее соединений проявляют сверхпроводящие свойства и свойства топологических изоляторов (Нуо, 2018; Xu et al., 2016; Yan et al., 2017; McGuire et al., 2022).

Несмотря на низкое кларковое число Pt, на Земле происходят процессы, приводящие к ее концентрированию и образованию крупных и суперкрупных месторождений. Большинство месторождений Pt, как и других платиноидов, имеет магматический генезис. В рудах этих месторождений Pt встречается в самородном виде, в виде соединений с другими переходными металлами (Cu, Fe, Hg, Ni, Ag), постпереходными металлами (Bi, Pb, Sn), металлоидами (Sb, As, Te) и неметаллами (Se, S), а также в рассеянной форме в других минералах – концентраторах Pt (например пирите, пирротине, пентландите) (Додин и др., 2011). При этом в присутствии полуметаллов Pt склонна к образованию дискретных фаз с As, Sb, Te и Bi (Cawthorn et al., 2002; Barkov et al., 2002; Godel et al., 2007; Holwell and McDonald, 2007; McDonald, 2008; Helmy and Botcharnikov, 2020), что уменьшает ее вхождение в сульфидные минералы (Gervilla et al., 1998; Hutchinson and McDonald, 2008; Helmy and Botcharnikov, 2020).

Достаточно распространенными собственными минералами Pt являются ее теллуриды и висмутиды, в которых наряду с взаимным замещением Bi и Te часто присутствует примесь Pd. Содержание (Pt,Pd)-висмутотеллуридов на месторождениях Бушвельдского комплекса и Великой Дайки составляет от 10 до 60% от общего содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) в первичных ЭПГ-содержащих рудах (Cabri et al., 2022). Повышенное внимание к висмутотеллуридам Pt отражается большим количеством работ, направленных на поиск и исследование парагенезисов с их

участием. Например, в работе (Viljoen et al., 2015) изучались природные висмутотеллуриды Pt, составы которых лежали на линии мончеит ( $PtTe_2$ ) - масловит ( $PtBiTe$ ). В работе Harney and Merkle (1990) отражены объединенные литературные данные по составам природных висмутотеллуридов Pt, часть из которых ложилась на линию мончеит - инсизваит ( $PtTe_2$  -  $PtBi_2$ ). Спиридонов и др. (2015) обнаружили в рудах Норильских месторождений в Красноярском крае пластины мончеита, обросшие зональными кристаллами масловита и инсизваита (и геверсита  $PtSb_2$ ). Недавно открытый минерал митрофановит  $Pt_3Te_4$  был обнаружен в рудах Панских тундр (Кольский полуостров) в сростках с мончеитом (Subbotin et al., 2019).

Несмотря на большой объем имеющейся информации по составу природных висмутотеллуридов Pt, фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te до сих пор неизвестны (Vymazalová and Chareev, 2018). Недостающую информацию можно получить, изучая фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в искусственно заданных условиях. Экспериментальные сведения о границах устойчивости (термическая стабильность, область гомогенности) фаз и фазовых отношениях между ними позволят прогнозировать стабильные минералы и минеральные комплексы в естественных условиях и лучше понимать условия их образования. Кроме того, информацию о фазовых отношениях в системе Pt-Bi-Te можно использовать для разработки новых методик получения крупнокристаллических фаз, в том числе представляющих интерес для физиков, технологов, геологов и кристаллографов.

Помимо вопросов, касающихся собственных минералов Pt, не менее актуальны вопросы формы нахождения «рассеянной» Pt. Еще в 1931 г. супруги Ноддак, занимавшиеся анализом различных минералов на предмет содержания Re, провели более 1600 анализов, попутно определяя содержание платиновых металлов, по результатам чего стало понятно, что большое количество различных силикатов, селенидов и других минералов, особенно сульфидных, содержат металлы платиновой группы (Noddack and Noddack, 1931). Несмотря на то, что содержание «рассеянной» Pt в рудообразующих сульфидах, например, в пирите или пирротине, может достигать сотен ppm (Oberthür et al., 1997; Zaccarini et al., 2014, Filimonova et al., 2019), конкретная форма нахождения «рассеянной» Pt (что это – твердый раствор, наночастицы и т.д.) в минерале-матрице часто остается неизвестной. Знание формы нахождения Pt необходимо для понимания физико-химических условий рудообразования и

усовершенствования технологии переработки руды. Предположить форму нахождения примесной Pt можно на основе данных о ее зарядовом состоянии. Такая информация может быть получена методом рентгеновской спектроскопии поглощения (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS), который широко используется при изучении атомной структуры ближнего порядка и зарядовых свойств атомов в различного рода соединениях. Информация, содержащаяся в ближней области спектра XAS – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, околорубежная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), отражает плотность незанятых электронных состояний валентных орбиталей поглощающего атома. Сравнивая XANES спектр исследуемого образца с таковыми для образцов-стандартов, можно определить степень окисления поглощающего атома (в частности Pt), однако извлечение информации о конкретной величине заряда поглощающего атома из спектра XANES напрямую затруднено или вовсе невозможно, в связи с чем необходимо комбинировать экспериментально полученные данные с теоретическими данными квантово-химических вычислений.

### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является установление фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C, разработка методических аспектов роста кристаллов дихалькогенидов Pt и изучение зарядовых свойств Pt в зависимости от атомного окружения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез фаз и фазовых ассоциаций;
2. Проведение рентгеноспектрального микроанализа и порошковой рентгеновской дифрактометрии;
3. Построение изотермических сечений фазовой диаграммы системы Pt-Bi-Te при 350, 450 и 550°C;
4. Получение фаз, входящих в систему Pt-Bi-Te в крупнокристаллической форме;
5. Регистрация рентгеновских спектров поглощения Pt в бинарных соединениях с халькогенами, пниктогенами и некоторыми экономически значимыми металлами (Ga, In, Sn) и вычисление парциального атомного заряда Pt методами квантовой химии;

6. Выявление корреляций между парциальным атомным зарядом Pt и основными параметрами XANES спектра, а также установление закономерностей заполнения валентных электронных орбиталей Pt;

7. Определение парциального атомного заряда Pt в синтетическом Pt-содержащем аналоге пирита по найденным корреляциям.

### **Научная новизна работы**

Впервые установлены фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C (давление собственного пара). Раствор-расплавным методом получены пригодные для проведения физических и кристаллографических исследований кристаллы высоко- и низкозамещенного твердого раствора ss-PtTe<sub>2</sub> и беспримесного PtTe<sub>2</sub>. Установлены закономерности изменения зарядового состояния и электронной плотности валентных орбиталей Pt в зависимости от химического состава бинарных соединений. Найденны корреляции между парциальным атомным зарядом Pt и основными параметрами XANES области рентгеновского спектра поглощения и определен заряд Pt в кристаллах синтетического аналога Pt-содержащего пирита на их основе.

### **Практическое значение**

Информация о фазовых отношениях в системе Pt-Bi-Te необходима для понимания и прогнозирования парагенезисов известных в природе и потенциально новых висмутотеллуридов Pt. Полученные кристаллы этих соединений – синтетические аналоги минералов системы Pt-Bi-Te – могут быть использованы для изучения кристаллографических, термодинамических и физических свойств.

Количественное описание влияния зарядового состояния Pt на параметры XANES спектра позволит простым эмпирическим путем определять парциальный заряд Pt как в ее собственных минералах или синтетических фазах, так и в случаях, когда Pt находится в «рассеянной» форме в каком-либо минерале-хозяине. Известный парциальный атомный заряд примесной Pt, в свою очередь, облегчит определение формы нахождения Pt. Установленные закономерности изменения заряда Pt и электронной плотности на валентных орбиталях металла позволят прогнозировать свойства новых функциональных материалов.

## **Фактический материал и методы исследования**

Приведенные результаты основаны на экспериментальных, аналитических и теоретических работах, выполненных в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН, лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН (г. Черногоровка) и НИЦ «Курчатовский институт» (Москва).

Было проведено 192 эксперимента по изучению фазовых отношений, 18 образцов получены для изучения зарядовых свойств Pt. Общий фазовый состав каждого образца определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА), а локальный химический состав фаз – методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Зарядовые свойства Pt изучались на ее модельных соединениях, для каждого из которых регистрировался рентгеновский спектр поглощения (XAS) в трехкратной повторности на Курчатовском источнике синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" и проводились квантово-химические вычисления в программе QUANTUM ESPRESSO с использованием вычислительных ресурсов Федерального центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт». Обработка рентгеновских спектров поглощения осуществлялась в программе Athena программного пакета IFFEFIT. Всего было зарегистрировано и обработано 58 спектров XAS.

## **Личный вклад автора**

Автор принимала участие в синтезе порошковых и крупнокристаллических образцов платиновых фаз и их ассоциаций, обрабатывала результаты РСМА и РФА. Автор производила квантово-химические вычисления, обрабатывала данные рентгеновской спектроскопии поглощения и совместно с коллегами интерпретировала полученные результаты. Автор лично строила фазовые диаграммы и планировала эксперименты по их изучению. Автор принимала участие в обсуждении результатов проведенных исследований, представляла полученные данные на конференциях и готовила материалы к публикации.

## Апробация работы

По результатам исследований опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, отраженных в списке *Web of Science*. Основные положения и результаты исследования были представлены на всероссийских и международных конференциях, в том числе «13<sup>th</sup> International Platinum Symposium» (Polokwane, South Africa, 2018); «Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем, новые технологии и материалы – Ходаковские чтения» (2019, 2021); «Новое в познании процессов рудообразования» (2017, 2018, 2019); «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (2018); «15th Biennial SGA Meeting, Life with Ore Deposits on Earth» (Glasgow, Scotland, UK, 2019); «Породо-, минерало- и рудообразование»: достижения и перспективы исследований» (2020); «Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии» (2024); XV Всероссийская школа молодых ученых «экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (2024); Международный форум природоподобных технологий – Курчатовский форум «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» (2024).

## Защищаемые положения

1. В системе Pt-Vi-Te в температурном интервале 350-550°C существуют семь бинарных платиносодержащих фаз, растворяющих третий компонент: ss-PtTe<sub>2</sub>, ss-Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, ss-Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, ss-PtTe, ss-Pt<sub>2</sub>Vi<sub>3</sub>, ss-PtVi<sub>2</sub>, ss-PtVi, тройных фаз не существует. Добавление Te понижает температуру эвтектоидного распада Pt<sub>2</sub>Vi<sub>3</sub> более чем на 200°C: при температуре 550°C фаза ss-Pt<sub>2</sub>Vi<sub>3</sub> стабильна при содержании Te от ~2 до ~15 ат.%, при 450°C – от 7 до 10 ат.%, при 350°C – при ~11-12 ат.%. При понижении температуры от 550 к 350°C фазовые отношения в системе Pt-Vi-Te меняются за счет роста числа стабильных теллуридов Vi, уменьшения полей расплавов Vi и Te и изменения областей гомогенности бинарных платиносодержащих фаз.

2. Метод испарения растворителя (Te) позволяет получать кристаллы PtTe<sub>2</sub> и ss-PtTe<sub>2</sub> с низким содержанием Vi (менее 1 ат.%). Методом перекристаллизации в жидком Vi в стационарном температурном градиенте можно получать кристаллы ss-PtTe<sub>2</sub> с высоким содержанием Vi (более 38 ат.%).

3. Парциальный атомный заряд Pt в бинарных соединениях увеличивается с ростом электроотрицательности лиганда, что выражается в закономерном изменении спектральных особенностей рентгеновских спектров поглощения – положении края поглощения, интенсивности и площади белой линии. При росте числа электронодонорных лигандов (Te, Sn, Ga, In) интенсивность и площадь белой линии Pt  $L_3$ -края поглощения увеличивается, т.е. уменьшается электронная плотность на  $d$ -орбиталях, что противоречит правилу электроотрицательности. Уменьшение электронной плотности на  $d$ -орбиталях компенсируется ее сопряжённым увеличением на гибридных  $sp$ -орбиталях.

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа объемом 150 страниц состоит из оглавления, введения, трех глав, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы, состоящего из 165 наименований, публикаций автора по теме диссертационного исследования и 4 приложений. Основная часть работы занимает 109 страниц и содержит 12 таблиц и 69 рисунков, нумерация таблиц и рисунков сквозная. В приложениях находятся 18 таблиц и 18 рисунков.

### Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю Б.Р. Тагирову за помощь на всех этапах работы. Автор крайне признательна А.Л. Тригубу (НИЦ «Курчатовский институт») за обучение основам метода XAS и квантово-химическим расчётам, совместную экспериментальную работу на источнике синхротронного излучения и вычислительную работу, постоянные консультации и помощь в интерпретации полученных результатов; А. Вымазаловой (Чешская геологическая служба, Чехия) за помощь и поддержку при изучении фазовых диаграмм, Е.Г. Осадчому (ИЭМ РАН) за предоставление печей для получения образцов; А.Ф. Лагутиной и И.Г. Пузановой (ИЭМ РАН) за помощь в синтезе платиновых фаз; А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН) и Е.В. Ковальчук (ИГЕМ РАН) за проведение РСМА измерений; А.А. Межуевой (ИГЕМ РАН), М.С. Никольскому (ИГЕМ РАН), А.С. Улановой (ИГЕМ РАН) и Г.В. Кирюхиной (ГФ МГУ) за проведение РФА анализа образцов систем Pt-Bi-Te и Pt-Pd-Bi-Te и помощь в расшифровке результатов порошковой рентгеновской

дифрактометрии; О.Н. Филимоновой (Европейский источник синхротронного излучения, Франция) за консультации по обработке результатов XAS экспериментов; В.Д. Бровченко (ИГЕМ РАН) за консультации и помощь в поиске литературы по геохимии платины; М. Абдель-Хафизу (Уппсальский университет, Швеция) за изучение кристаллов дителлурида платины методом ARPES, Н.А. Полотнянко (Ун-т. «Дубна») и А.В. Тюрину (ИОНХ РАН) за измерения теплоемкости PtTe<sub>2</sub>.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (20-35-70049 стабильность, 16-05-00938а) и Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5.

## **Глава I. Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C**

В настоящей главе приведен обзор литературных данных по фазовым диаграммам бинарных систем Pt-Bi, Pt-Te и Bi-Te, составу природных висмутотеллуридов Pt, минеральных аналогах существующих в системе фаз. Экспериментальных сведений о фазовых отношениях в трехкомпонентной системе Pt-Bi-Te нет, поэтому данная система рассматривается только со стороны природных минералов и минеральных ассоциаций, а также со стороны потенциально схожей тройной системы Pt-Sb-Te. Кроме того, в Главе I описан «сухой» метод синтеза, используемый для получения фазовых ассоциаций и аналитические методы для определения локального химического и общего фазового состава образцов.

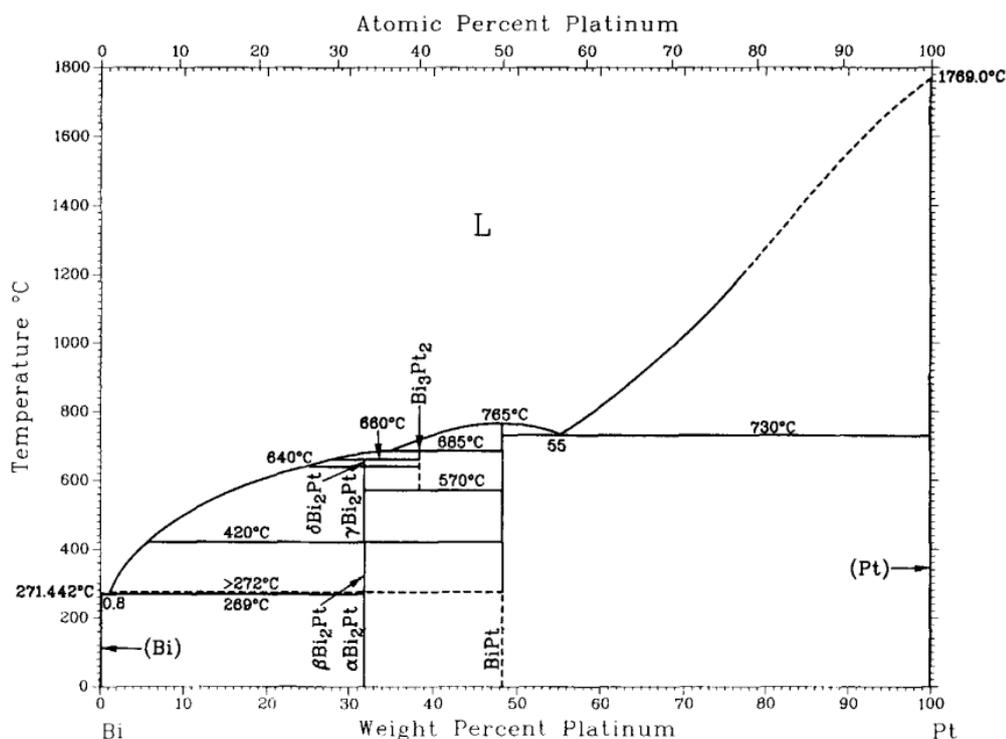
### **1.1 Фазы и фазовые отношения в бинарных (Pt-Bi, Pt-Te, Bi-Te) и тройной (Pt-Bi-Te) системах по литературным данным**

#### *1.1.1 Система Pt-Bi*

Изучением системы Pt-Bi начали заниматься еще в конце XIX века: в 1892 году в Journal of the Chemical Society была опубликована работа Heuscock and Nevill (1892), посвященная криоскопическим исследованиям сплавов различных металлов (в том числе Pt) с Cd, Bi и Sn.

Результаты исследований, направленных непосредственно на установление фазовых отношений в системе Pt-Bi, впервые были опубликованы в 1957 году в работе Zhuravlev and Kertes (1957). Построенная фазовая диаграмма включала в себя фазовые отношения с участием двух бинарных фаз – PtBi и PtBi<sub>2</sub>. В более поздних работах (Biswas and Schubert, 1969; Bhatt and Schubert, 1980; Bhatt and Schubert, 1980a; Журавлев и др., 1962) изучались фазовые отношения с участием уже трех бинарных фаз: двух ранее известных – PtBi и PtBi<sub>2</sub> и одной новой фазы (возможно переменного состава) – Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>.

В 1991 году Окамото в своей работе (Okamoto, 1991) объединил известные данные по фазовым отношениям в системе Pt-Bi и построил фазовую диаграмму (рис. 1), которая широко используется в настоящее время.



**Рисунок 1.** Фазовая диаграмма системы Bi-Pt в температурном диапазоне 0-1800°C (Okamoto, 1991).

Согласно Okamoto (1991), в системе существуют три фазы: PtBi, PtBi<sub>2</sub> и Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>. Фаза PtBi плавится конгруэнтно при 765°C и, вероятно, является фазой переменного состава (Biswas and Schubert, 1969; Okamoto, 1991). Фаза PtBi<sub>2</sub> существует в четырех полиморфных модификациях: αPtBi<sub>2</sub>, βPtBi<sub>2</sub>, γPtBi<sub>2</sub> и δPtBi<sub>2</sub>, сменяющих друг друга по мере понижения температуры. Фаза Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> существует в узком температурном интервале

(685-570°C) (Журавлев и др., 1962) и обладает зоной гомогенности ~4 ат.% по данным Журавлева и др. (1962) или ~1 ат.%, по предположению Biswas и Schubert (1969).

Фазовые реакции, происходящие в системе, а также данные по кристаллической структуре существующих фаз приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

**Таблица 1.** Реакции, происходящие в системе Bi-Pt, и соответствующие им значения температуры по данным работы (Okamoto, 1991)

Уравнение реакции	Состав фаз (слева направо), ат.% Pt			Температура, °C	Тип реакции
	1	2	3		
$L \leftrightarrow (Bi) + \alpha PtBi_2$	0.9	0	33.(3)	269	Эвтектика
$L + Pt_2Bi_3 \leftrightarrow \delta PtBi_2$	~31	40	33.(3)	660	Перитектика
$\delta PtBi_2 \leftrightarrow \gamma PtBi_2$	33.(3)	33.(3)	-	640	Полиморфное превращение
$\gamma PtBi_2 \leftrightarrow \beta PtBi_2$	33.(3)	33.(3)	-	420	Полиморфное превращение
$\beta PtBi_2 \leftrightarrow \alpha PtBi_2$	33.(3)	33.(3)	-	>272	Полиморфное превращение
$L + BiPt \leftrightarrow Pt_2Bi_3$	~37	50	40	685	Перитектика
$Pt_2Bi_3 \leftrightarrow \gamma PtBi_2 + BiPt$	40	33.(3)	50	570	Эвтектоид
$L \leftrightarrow BiPt$	50	50	-	765	Конгруэнтное плавление
$L \leftrightarrow BiPt + (Pt)$	57	50	100	730	Эвтектика

**Таблица 2.** Кристаллическая структура существующих бинарных фаз в системе Bi-Pt

Фаза	Пространственная группа	Символ Пирсона	Структурный тип	Параметры ячейки, Å			Источник
				a	b	c	
PtBi	$P6_3/mmc$	$hP4$	NiAs	4.3001(2)	a	5.5161(4)	Ellner, 2004
$\delta PtBi_2$	$Pnmm$	$oP6$	FeS <sub>2</sub>	-	-	-	Bhatt and Schubert, 1980
$\gamma PtBi_2$	$P31m$	$hP9$	PtBi <sub>2</sub>	6.5730(7)	a	6.1665(7)	Kaiser et al., 2014
$\beta PtBi_2$	$Pa\bar{3}$	$cP12$	FeS <sub>2</sub>	6.7014(8)	a	a	Brese and Von Schnering, 1994
$\alpha PtBi_2$	$Pbca$	$oP24$	AuSn <sub>2</sub>	6.732(2)	6.794(2)	13.346(2)	Bhatt and Schubert, 1980a
Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>	$P6_3/mmc$	$hP4$	NiAs	4.13	a	5.58	Schubert et al., 1968

### 1.1.2 Система Pt-Te

Впервые фазовые отношения в системе Pt-Te были изучены в работе Gimpl et al. (1963) в 1963 году. Построенная на основе полученных данных фазовая диаграмма включала в себя фазовые отношения с участием двух бинарных фаз – PtTe и PtTe<sub>2</sub>.

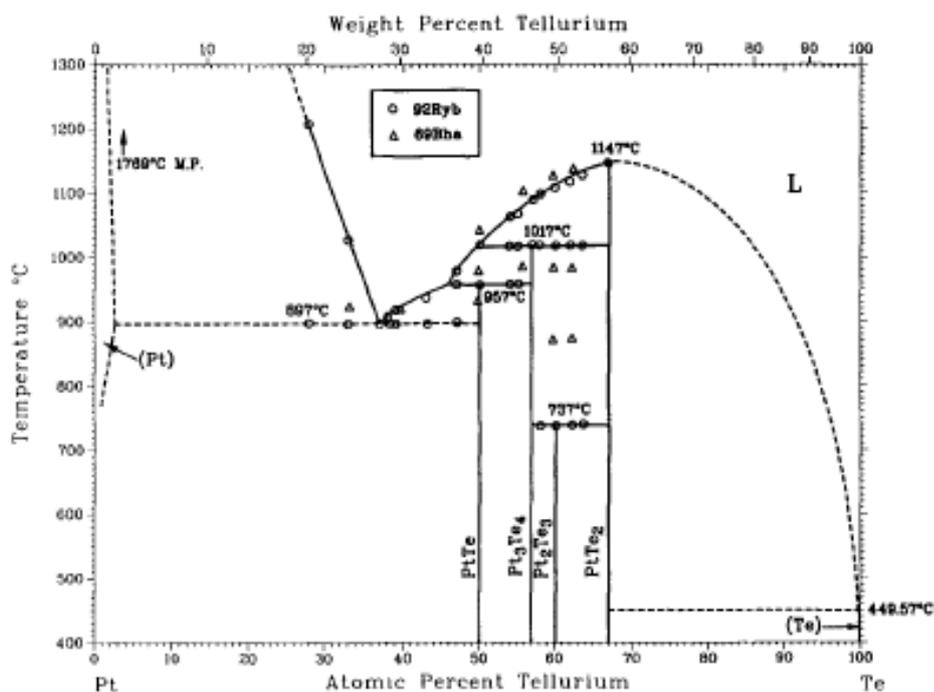
Система Pt-Te изучалась и в более поздние годы (Bhan et al., 1969; Рыбкин и др., 1984; Рыбкин и Крапивко, 1992; Kim, 1996; Guo et al., 2015). В работе Bhan et al. (1969) было показано, что в системе существуют не две бинарные фазы, как считалось ранее, а четыре: три фазы постоянного состава – PtTe, PtTe<sub>2</sub> и Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и одна переменного – Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, ширина зоны гомогенности которой составляет ~2 ат.%. В работе Рыбкина и др. (1984) были найдены еще две бинарные фазы – Pt<sub>5</sub>Te<sub>4</sub> и Pt<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, однако их существование в дальнейшем подтверждено не было. Рыбкин и Крапивко (1992) уточняли фазовую диаграмму Pt-Te в области 28.0 – 66.7 ат.% Te. Согласно данным этой работы, в системе существуют, как и по данным Bhan et al. (1969), четыре бинарные фазы – PtTe, PtTe<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, но при этом все фазы, включая Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, имеют постоянный состав [постоянство состава всех фаз также отражается в работе Kim (1996) и Guo et al. (2015)]. Кроме того, температурные данные инвариантных реакций системы заметно отличаются от данных работы Bhan и др. (1969) (табл. 3).

Важно отметить, что фазовые отношения во всех работах изучались при высоких температурах, а низкотемпературная область строилась путем экстраполяции.

**Таблица 3.** Реакции, происходящие в системе Pt-Te, и соответствующие им значения температуры по данным Bhan et al., (1969), Рыбкин и Крапивко (1992), Kim (1996) и Guo (2015)

Уравнение реакции	Состав фаз (слева направо), ат.% Te			T, °C				Тип реакции
	1	2	3	Bhan et al., 1969	Рыбкин и Крапивко, 1992	Kim, 1996	Guo, 2015	
$L \leftrightarrow (Pt) + PtTe$	~37	~3	50	870	897	870	~873	Эвтектика
$L + Pt_3Te_4 \leftrightarrow PtTe$	~46	57	50	935	957	935	935	Перитектика
$L + PtTe_2 \leftrightarrow Pt_3Te_4$	~50	67	57	985	1017	>1000	1017	Перитектика
$Pt_3Te_4 + PtTe_2 \leftrightarrow Pt_2Te_3$	57	67	60	875	737	650-700 (?)	680.9	Перитектоид
$L \leftrightarrow PtTe_2$	67	67	-	1150	1147	1150	-	Конгруэнтное плавление

В 1994 вышла статья Окамото (Okamoto, 1994), в которой были объединены данные работ Bhan et al. (1969) и Рыбкина и Крапивко (1992) и построена новая, обобщенная, фазовая диаграмма системы Pt-Te (рис. 2). В статье Okamoto (Okamoto, 1994) температурные данные инвариантных реакций и данные по фазе  $Pt_3Te_4$  были взяты из работы Рыбкина и Крапивко (1992), поскольку в этой работе использовались более чистые исходные вещества (99.999 мас.% Pt, 99.998 мас.% Te) по сравнению с веществами, которые использовались в работе Bhan et al. (1969) (99.9 мас.% Pt и 99.7 мас.% Te).



**Рисунок 2.** Фазовая диаграмма системы Pt-Te в температурном интервале 400-1300°C (Okamoto, 1994).

Данные наиболее поздних работ – экспериментальной работы Kim (1996) и работы по термодинамическому моделированию Guo et al. (2015) – лучшим образом согласуются с работой Рыбкина и Крапивко (1992) как по химическому составу фаз, так и по температурам инвариантных реакций. Температурные данные инвариантных реакций приведены в табл. 3, кристаллографические данные – в табл. 4.

**Таблица 4.** Кристаллическая структура существующих бинарных фаз в системе Pt-Te

Фаза	Пространственная группа	Символ Пирсона	Структурный тип	Параметры ячейки, Å			Источник
				a	b	c	
PtTe	$R\bar{3}m$	$hR12$	ZrCl	3.963	a	19.98	Cenzual et al., 1990
PtTe <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$	$hP3$	CdI <sub>2</sub>	4.0259	a	5.2209	Grønvold et al., 1960
Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$R\bar{3}m$	$hR30$	Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4.003	a	50.890	Cenzual et al., 1990
Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	$R\bar{3}m$	$hR21$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	3.988	a	35.39	Cenzual et al., 1990

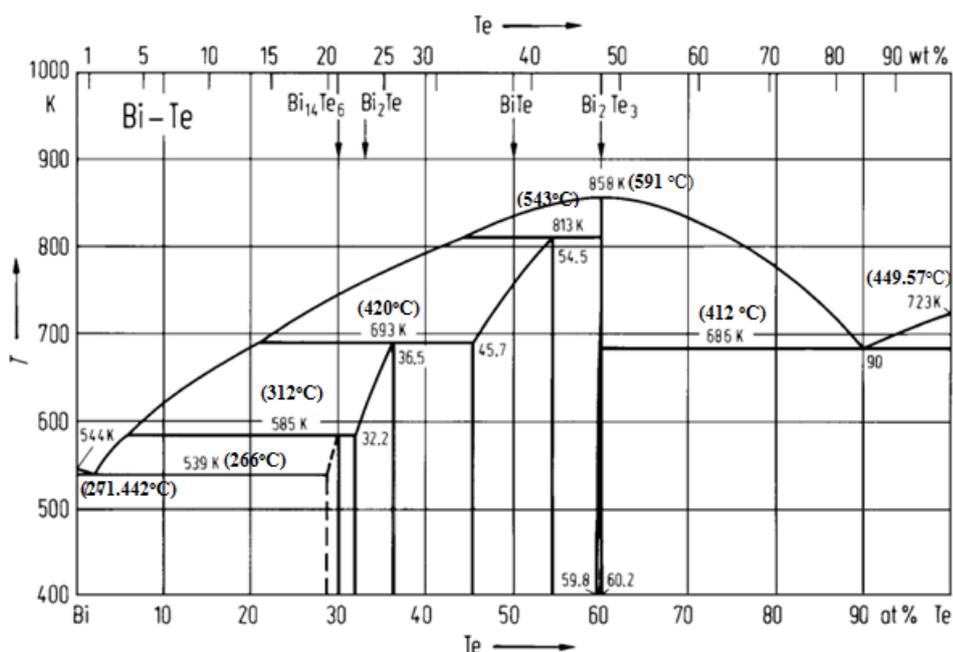
Взаимная растворимость Pt и Te во всем температурном диапазоне достоверно неизвестна. По данным Bhan et al. (1969) взаимная растворимость в случае растворения Te в Pt составляет не более 1 ат.% при температуре выше 770°C, в случае растворения Pt в Te – достигает значений более 5 ат.%; по данным Kim (1996), Guo et al. (2015), Лякишев (2000) и Massalski et al. (1986) – незначительна и составляет менее 0.5 ат.% при 1000°C.

### 1.1.3 Система Bi-Te

Систему Bi-Te начали изучать еще в начале XX века. Результаты многочисленных работ были объединены Hansen and Anderko в справочнике «Constitution of binary alloys» 1958 года издания (Hansen and Anderko, 1958) в виде диаграммы состояния, согласно которой в системе существует только одна бинарная фаза Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, обладающая широкой областью гомогенности с неуточненными границами (от 48-52 до 65-67 ат.% Te) и конгруэнтно плавящаяся при 585°C. Позже, в 1962 г., Brown and Lewis (1962) назвали данную фазу β-фазой, расширили ее область гомогенности (от ~32 до 60 ат.% Te) и включили в нее хедлеит (Bi<sub>7</sub>Te<sub>3</sub>), цумоит (BiTe) и теллуrowисмутит (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>).

Существование в системе лишь одной β-фазы с широкой областью гомогенности опровергли Абрикосов и Банкаина (1958) и Glatz (1965). Glatz (1965), используя методы металлографии, ДТА и РФА, установил, что на самом деле так называемая β-фаза состоит как минимум из двух фаз: конгруэнтно плавящейся фазы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (γ-фаза с областью гомогенности от 59.6 до 60.5 ат.% Te) и образующейся по перитектической реакции β-фазы (температура образования 562°C, область гомогенности от ~45 до 58.75 ат.% Te), разделенных двухфазной областью и, вероятно, еще из нескольких образующихся по перитектическим реакциям соединений в области 5-50 ат.% Te.

Данные работы Glatz (1965) в некоторой степени согласовывались с ранее полученными результатами Абрикосовым и Банкиной, которые обнаружили помимо общепринятой фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , плавящейся конгруэнтно при  $591^\circ\text{C}$  (Абрикосов и Банкина, 1958), три дополнительных фазы –  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$  и  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$ , формирующиеся по перитектическим реакциям при  $540$ ,  $420$  и  $312^\circ\text{C}$ , соответственно. При этом фазы  $\text{BiTe}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}$  имеют переменный состав: области гомогенности  $45.6$ - $54.7$  и  $32.2$ - $36.0$  ат.%  $\text{Te}$ , соответственно (рис. 3, табл. 5).



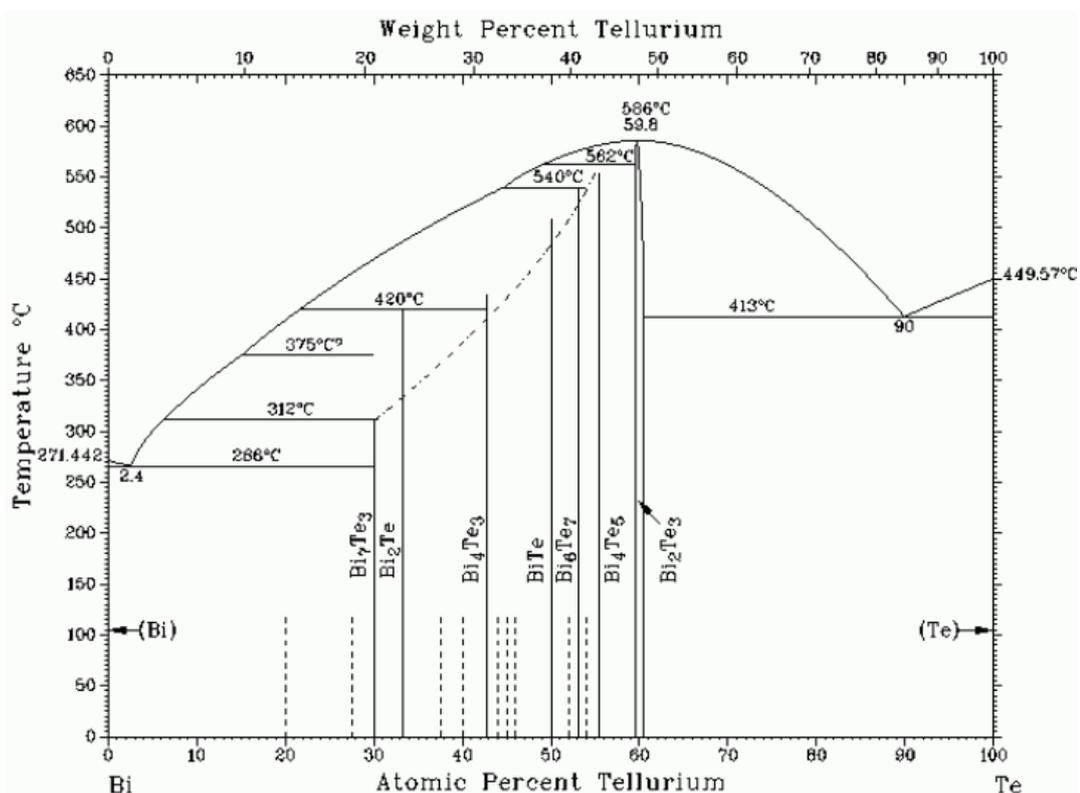
**Рисунок 3.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi-Te}$  в температурном интервале  $400$ - $1000\text{K}$  ( $127$ - $727^\circ\text{C}$ ) по данным Абрикосова и Банкиной (1958) (Predel, 1992).

**Таблица 5.** Реакции, происходящие в системе  $\text{Bi-Te}$  (рис. 3), и соответствующие им значения температуры по данным Абрикосова и Банкиной (1958)

Уравнение реакции	Состав фаз (слева направо), ат.% $\text{Te}$			Температура, $^\circ\text{C}$	Тип реакции
	1	2	3		
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Bi}) + \text{Bi}_{14}\text{Te}_6$	~11	0	30	266	Эвтектика
$\text{L} + \text{Bi}_2\text{Te} \leftrightarrow \text{Bi}_{14}\text{Te}_6$	~5.5	33.(3)	30	312	Перитектика
$\text{L} + \text{BiTe} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}$	~20	50	33.(3)	420	Перитектика
$\text{L} + \text{Bi}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{BiTe}$	~44	60	50	540	Перитектика
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Te}) + \text{Bi}_2\text{Te}_3$	~90.5	100	60	412	Перитектика
$\text{L} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3$	60	60	-	591	Конгруэнтное плавление

Позже, в ряде работ (Stasova 1967; Vrebrick 1968; Vrebrick 1969) было предположено наличие в системе дополнительного ряда соединений со слоистой структурой, состоящих из блоков  $\text{Bi}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с переменным составом (вследствие обмена Bi и Te между блоками) с общей формулой  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . Так, например, по данным Vrebrick (1969) поле солидуса, обнаруженное Абрикосовым и Банкиной (1958) и Glatz (1965), в интервале 50-57 ат.% Te, состоит как минимум из трех таких фаз.

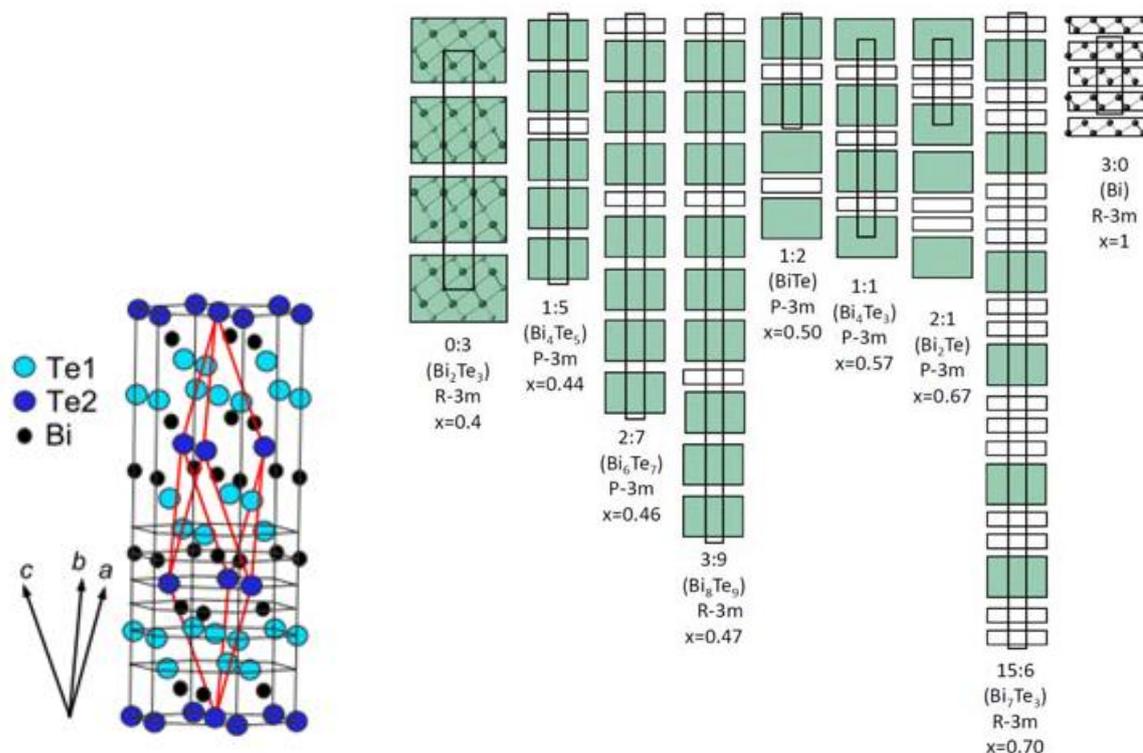
В 1990 году в работе Okamoto and Tanner (1990) была представлена фазовая диаграмма Bi-Te (рис. 4), построенная с учетом всех известных на тот момент данных по фазам (включая данные по гомологическим соединениям) и фазовым отношениям. Известные фазы были выделены сплошными линиями, а те, существование которых только предполагалось, – пунктирными. Всего на диаграмме было отображено 7 утвержденных бинарных фаз и 9 предполагаемых.



**Рисунок 4.** Фазовая диаграмма системы Bi-Te в температурном интервале 0-650°C по данным Okamoto and Tanner (1990) (Babanly et al., 2017).

Предположение о существовании гомологического ряда слоистых соединений (рис. 4) было поддержано в работе Shelimova et al. (2000), а в последние годы достаточно много работ направлено на исследования данных фаз (Bos et al. 2007; Bos et al. 2012; Kifune et al. 2015; Kifune et al. 2019). Например, Kifune et al. в своих работах

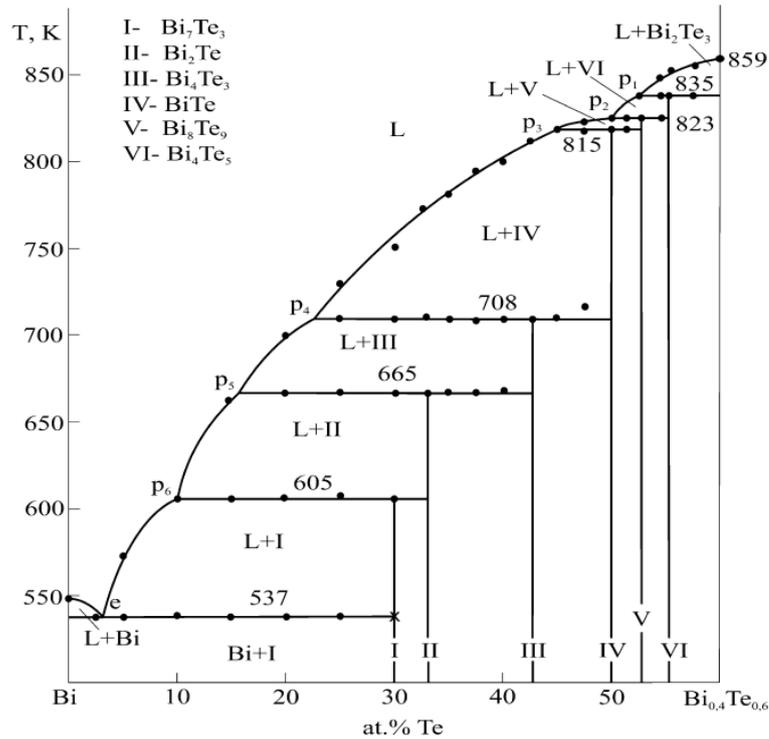
(Kifune et al., 2015; Kifune et al., 2019) методом РФА (источник излучения – синхротрон) исследовали границы гомологического ряда (именуемого X-фазой) и установили, что эти границы находятся между  $\text{Bi}_8\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ , а также высказали предположение о существовании двух дополнительных фаз:  $\text{Bi}_3\text{Te}_4$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Te}_{18}$  между X-фазой и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



**Рисунок 5 (слева).** Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Noh et al., 2008).

**Рисунок 6.** Схематичная кристаллическая структура известных членов гомологического ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  по данным работы Vos et al. (2012). Зеленым выделены блоки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , белым – двойные слои Bi. Элементарные ячейки выделены вертикальными прямоугольниками.  $x$  – содержание Bi (ат.%) в соединениях с общей формулой  $(\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x})$ .

В работе Hasanova et al. (2021) изучалась фазовая диаграмма Bi-Te методами СЭМ, порошковой рентгеновской дифрактометрии, ДТА и ЭДС. На основании экспериментальных данных была построена диаграмма состояния (рис. 7), включающая в себя семь бинарных строго стехиометричных фаз:  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_8\text{Te}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Фазы от  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$  и до  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  образуются по перитектическим реакциям ( $\text{Bi}_7\text{Te}_3$  образуется как по эвтектике, так и по перитектике), представленным в табл. 6.



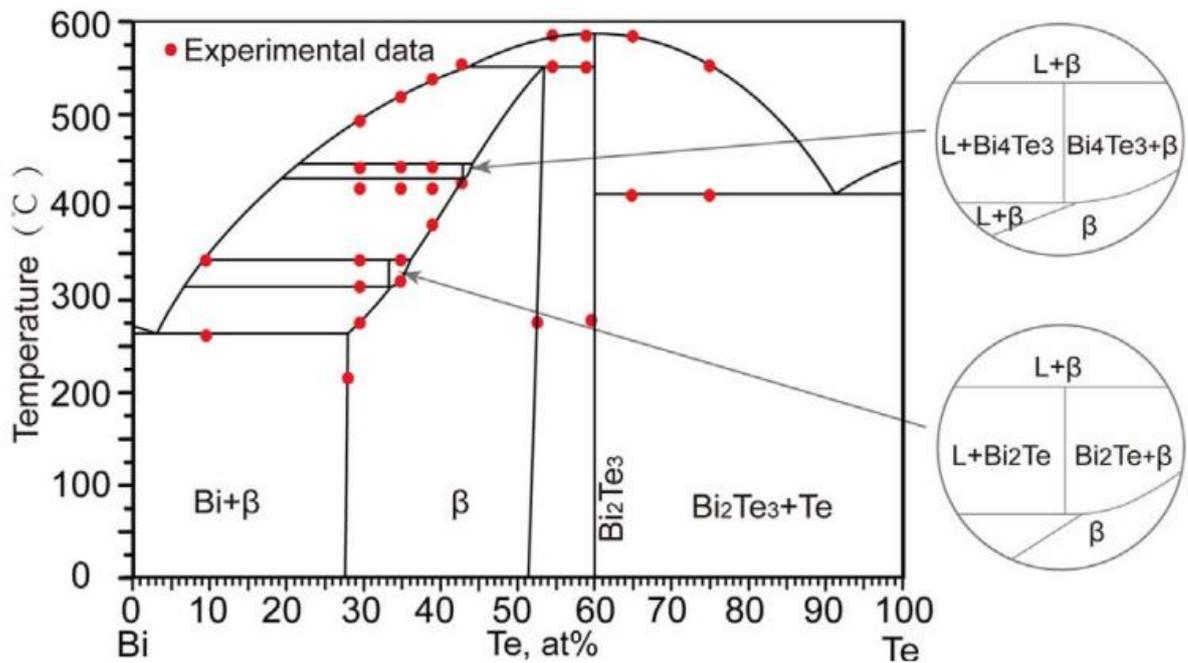
**Рисунок 7.** Фазовая диаграмма системы Bi-Te по данным работы Hasanova et al. (2021).

**Таблица 6.** Реакции, происходящие в системе Bi-Te (рис. 7), и соответствующие им значения температуры по данным Hasanova et al. (2021)

Точка на рис. 7	Уравнение реакции	Состав фаз (слева направо), ат.% Te			T, °C (K)	Тип реакции
		1	2	3		
$p_1$	$L + \text{Bi}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Te}_5$	52	60	55.(5)	562 (835)	Перитектика
$p_2$	$L + \text{Bi}_4\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{Bi}_8\text{Te}_9$	50	55.(5)	52.94	550 (823)	Перитектика
$p_3$	$L + \text{Bi}_8\text{Te}_9 \leftrightarrow \text{BiTe}$	45	52.94	50	542 (815)	Перитектика
$p_4$	$L + \text{BiTe} \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Te}_3$	23	50	42.86	435 (708)	Перитектика
$p_5$	$L + \text{Bi}_4\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}$	16	42.86	33.(3)	392 (665)	Перитектика
$p_6$	$L + \text{Bi}_2\text{Te} \leftrightarrow \text{Bi}_7\text{Te}_3$	10	33.(3)	30	332 (605)	Перитектика
E	$L \leftrightarrow \text{Bi} + \text{Bi}_7\text{Te}_3$	2.5	0	30	264 (537)	Эвтектика

Наряду с экспериментальными работами, в последние годы для изучения системы Bi-Te стали применять методы термодинамического моделирования. Так, в работе Mao et al. (2018), был проведен ряд экспериментов по изучению системы Bi-Te и построен еще один возможный вариант фазовой диаграммы. Основываясь на результатах ранее проведенной экспериментальной работы в сочетании с известными термодинамическими данными, была проведена термодинамическая оптимизация системы Bi-Te с использованием CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) метода.

Итоговая фазовая диаграмма, представленная на рис. 8, включает в себя  $\beta$ -фазу с широкой областью гомогенности (максимальная ширина от 27 до 53 ат.% Te при 220°C), фазу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и две фазы постоянного состава  $\text{Bi}_2\text{Te}$  и  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ , существующие в температурном интервале 312-343 и 420-440°C, соответственно. Эти данные были подтверждены и уточнены (в частности, область гомогенности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) в работе Gierlotka (2018), где использовался усовершенствованный CALPHAD подход (программный пакет ThermoCalc) и в работе Kumar et al. (2021) с использованием программного пакета FactSage.



**Рисунок 8.** Фазовая диаграмма системы Bi-Te по данным работы Mao et al. (2018).

Несмотря на большое количество работ, посвященных фазам и фазовым отношениям в системе Bi-Te, и разнообразие подходов и методов исследования этой системы, на данный момент не существует единой общепринятой диаграммы состояния. Поэтому для целей данной работы за основу была взята диаграмма состояния Okamoto and Tanner (1990) как наиболее компромиссный вариант. Известная информация по кристаллической структуре фаз, входящих в систему Bi-Te, представлена в табл. 7.

Растворимость Bi в твердом Te составляет 0.005 ат.%, растворимость Te в твердом кристаллическом Bi ~0.25 ат.% Te (Predel 1992).

Таблица 7. Кристаллическая структура бинарных фаз системы Bi-Te

Фаза	Пространственная группа	Символ Пирсона	Структурный тип	Параметры ячейки, Å			Источник
				a	b	c	
Bi <sub>2</sub> Te	$P\bar{3}m1$	$hP9$	Sb <sub>2</sub> Te	4.4688(1)	a	17.9216(4)	(Bos et al., 2012)
Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	$R\bar{3}mh$	$hR21$	Bi <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	4.451(1)	a	41.888(5)	(Yamana et al., 1979)
BiTe	$P\bar{3}m1$	$hP12$	BiSe	4.422(2)	a	24.05(2)	(Shimazaki and Ozawa, 1978)
Bi <sub>8</sub> Te <sub>9</sub>	$R\bar{3}mh$	$hR51$	Bi <sub>8</sub> Se <sub>9</sub>	4.41	a	103	(Feutelais et al., 1993)
Bi <sub>6</sub> Te <sub>7</sub>	-	$h...$	-	4.4214(4)	a	78.195(12)	(Brekbrick, 1968)
Bi <sub>4</sub> Te <sub>5</sub>	-	$hP...$	-	4.4106(2)	a	54.330(3)	(Brekbrick, 1968)
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$R\bar{3}mh$	$hR15$	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4.395(3)	a	30.44(1)	(Feutelais et al., 1993)

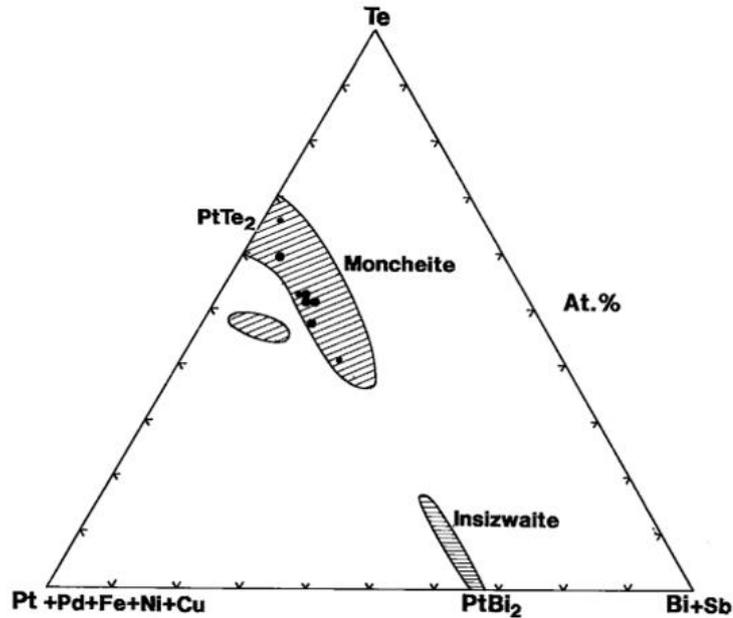
#### 1.1.4 Система Pt-Bi-Te

Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te к настоящему времени не изучены (Vymazalová and Chareev, 2018). Имеются сведения о существовании минерала масловита PtBiTe (информацию см. в разделе 1.2), о фазах и фазовых отношениях в бинарных системах Pt-Te, Pt-Bi и Bi-Te (см. разделы 1.1.1, 1.1.2 и 1.1.3 соответственно); известны некоторые парагенезисы природных (Pt, Pd, Ni)-висмутотеллуридов.

Известно, что Pt, наряду с Pd, обычно образует дискретные минеральные фазы с As, Sb, Te и Bi в магматических и гидротермальных сульфидных месторождениях (Cawthorn et al. 2002, Barkov et al. 2002, Godel et al. 2007, Holwell and McDonald 2007; McDonald 2008; Spiridonov et al. 2015, Helmy and Botcharnikov 2020), что уменьшает их вхождение в сульфидные минералы (Gervilla et al. 1998, Hutchinson and McDonald 2008, Helmy and Botcharnikov 2020).

Harney и Merkle (1990) объединили литературные данные по составам природных висмутотеллуридов Pt и выделили области составов, относящиеся к минералам мончеит и инсизваит (рис. 9). Поскольку составы формируют линию мончеит-инсизваит (PtTe<sub>2</sub>-PtBi<sub>2</sub>), авторы предполагают существование твердого раствора между этими минералами. Стоит отметить, что мончеит и инсизваит кристаллизуются в разных

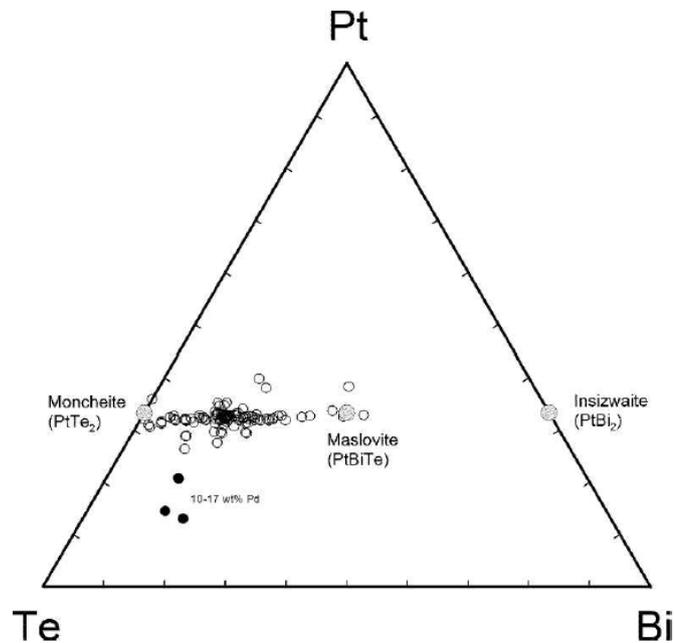
сингониях (мончеит в гексагональной, а инсизваит в кубической), поэтому термин «твердый раствор» в данном случае авторами был использован некорректно. Авторы, по-видимому, имели ввиду, что инсизваит и мончеит формируют твердые растворы –  $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$  и  $\text{Pt}(\text{Te},\text{Bi})_2$ , структура которых подобна их беспримесным аналогам.



**Рисунок 9.** Треугольник Гиббса-Розебома для системы  $\text{Pt}(\text{+Pd+Fe+Ni+Cu})\text{-Bi}(\text{+Sb})\text{-Te}$  с нанесенными точками составов природных висмутотеллуридов Pt по литературным и экспериментальным (залитые круги) данным (Harney and Merkle, 1990).

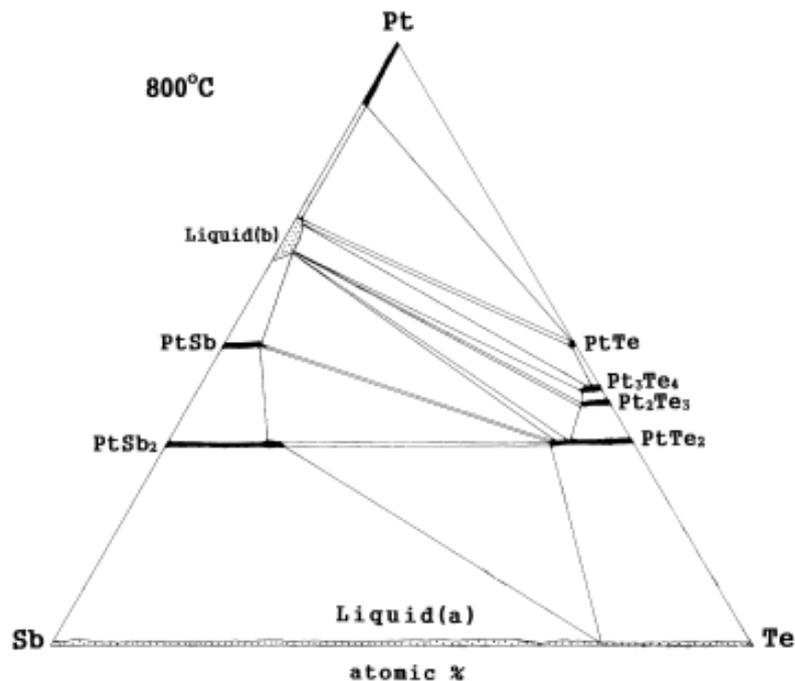
В работе Viljoen et al. (2015) авторы обращают внимание на высокие отношения  $\text{Te}/\text{Bi}$  и тенденцию к образованию твердого раствора от мончеита  $\text{PtTe}_2$  к масловиту  $\text{PtBiTe}$  (рис. 10). Поскольку мончеит  $\text{PtTe}_2$  кристаллизуется в гексагональной сингонии, а масловит  $\text{PtBiTe}$  – в кубической и, кроме того, к настоящему времени структура масловита достоверно не расшифрована, то существование твердого раствора между двумя этими минералами сомнительно.

Helmy et al. (2007) указывают на обширную смесимость в ряду  $\text{Pt}(\text{Te},\text{Bi})_2\text{-Ni}(\text{Te},\text{Bi})_2\text{-Pd}(\text{Te},\text{Bi})_2$  и отмечают, что это может быть связано с взаимным замещением элементов. При этом в ряду меренскит  $\text{PdTe}_2$  - мончеит  $\text{PtTe}_2$  (Cabri and Laflamme, 1976, Zhu et al., 2010) присутствует значительная смесимость, в ряду висмутсодержащих мончеита  $\text{PtTe}_2$  - мелонита  $\text{NiTe}_2$  (Hudson, 1986) – ограниченная.



**Рисунок 10.** Треугольник Гиббса-Розебома для системы Pt-Bi-Te с нанесенными точками составов висмутотеллуридов Pt, (Платриф, Бушвелдский комплекс) (Viljoen et al. 2015).

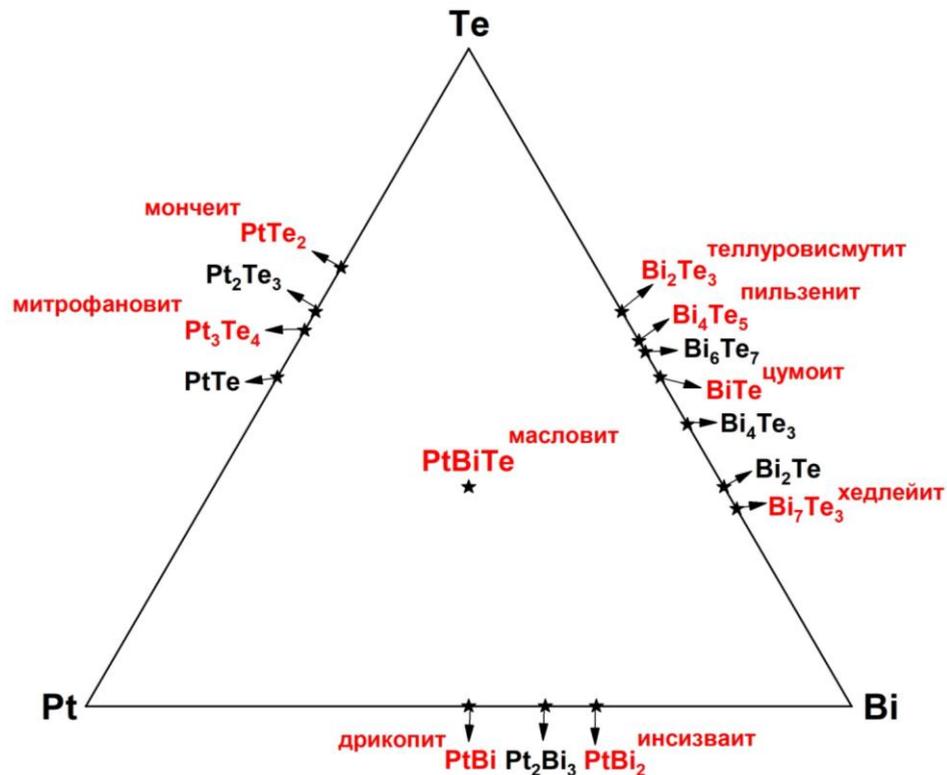
В экспериментальной работе Kim (1999) изучались фазовые отношения в системе Pt-Sb-Te при 800°C (рис. 11). На построенном изотермическом сечении показано, что растворимость Sb в теллуридах Pt возрастает от монотеллурида Pt к дителлуриду Pt. Подобное увеличение растворимости может наблюдаться и в системе Pt-Bi-Te.



**Рисунок 11.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Pt-Sb-Te при 800°C (Kim, 1999).

## 1.2 Минеральные аналоги существующих фаз в системах Pt-Bi, Pt-Te, Bi-Te и Pt-Bi-Te

Утвержденные минералы, входящие в систему Pt-Bi-Te, наряду с синтетическими фазами, показаны на рис. 12. Всего утверждено восемь минералов: мончеит  $PtTe_2$ , митрофановит  $Pt_3Te_4$ , инсизваит  $PtBi_2$ , дрикопит  $PtBi$ , цумоит  $BiTe$ , пильзенит  $Bi_4Te_5$ , теллуrowисмутит  $Bi_2Te_3$ , хедлейит  $Bi_7Te_3$  и масловит  $PtBiTe$ .



**Рисунок 12.** Треугольник Гиббса-Розебома с нанесенными синтетическими фазами. Фазы, имеющие минеральный аналог, помечены названием соответствующего минерала.

Минерал *инсизваит*  $PtBi_2$ , впервые описанный Cabri и Harris в 1972 году, был найден в образце массивной пирротиновой руды с месторождения Инсизва (ЮАР) в виде мелких округлых зерен (25x75 мкм) в жиле, связанной с пентландитом  $(Fe,Ni)_9S_8$  (с выделившимся халькопиритом  $CuFeS_2$ ) и халькопиритом (содержащим выделившийся борнит  $Cu_5FeS_4$ ), а также паркеритом  $Ni_3Bi_2S_2$  и нигглиитом  $PtSn$  (Cabri and Harris, 1972). Инсизваит кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа  $Ra\bar{3}m$ ), имеет структурный тип пирита. Параметры элементарной ячейки инсизваита:  $a = 6.625 \text{ \AA}$  (Cabri and Harris, 1972),  $V = 290.775 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; инсизваит является природным аналогом синтетической фазы  $\beta$ - $PtBi_2$ .

Минерал *дрикопит PtBi* (McDonald et al., 2023) обнаружен в 2023 году, хотя первые упоминания минерального образования с составом, близким к дрикопиту, относятся к 70-м годам прошлого века (Tarkian and Stumpfl, 1974, 1975). Эмпирическая формула природного дрикопита  $(\text{Pt}_{0.68}\text{Pd}_{0.31}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Bi}_{0.53}\text{Sb}_{0.43}\text{As}_{0.02}\text{Sn}_{0.02}\text{S}_{0.01})_{\Sigma 1.01}$ . Дрикопит ассоциирует с изоферроплатиной ( $\text{Pt}_3\text{Fe}$ ), холлингуортитом ( $\text{RhAsS}$ ), геверситом ( $\text{PtSb}_2$ ), инсизваитом ( $\text{PtBi}_2$ ), андрисломбардитом ( $\text{RhSbS}$ ), стибипалладинитом ( $\text{Pd}_5\text{Sb}_2$ ), соболевскитом ( $\text{PdBi}$ ) др. Дрикопит кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.1993(5)$ ,  $c = 5.6194(6)$  Å,  $V = 85.82$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  (McDonald et al., 2023).

*Митрофановит Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>* был обнаружен в 2018 году в малосульфидной вкрапленной руде на месторождении Восточные Чуарвы Федорово-Панского массива Кольского полуострова в виде мелких зерен (примерно до 20×50 мкм), обычно в сростаниях с мончеитом в агрегатах с другими минералами ЭПГ (котульскит Pd(Te,Bi), висоцкит (Pd,Ni)S, сплавы Pt-Fe и др.) в матрице халькопирита-пентландита-пирротина (Subbotin et al., 2019). Назван в честь советского и российского геолога Ф.П. Митрофанова. Химическая формула митрофановита –  $(\text{Pt}_{2.91}\text{Pd}_{0.02})_{\Sigma 2.93}(\text{Te}_{4.02}\text{Bi}_{0.05})_{\Sigma 4.07}$  (Subbotin et al., 2019). Синтетический аналог митрофановита кристаллизуется в тригональной сингонии в пространственной группе  $R\bar{3}m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.9874(1)$ ,  $c = 35.361$  Å,  $V = 486.91(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$  (Subbotin et al., 2019).

Долгое время различные минеральные составы теллуридов Bi, отвечающие формуле  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  и содержащие небольшое количество Ag, относили к минералу верлиту, который впервые описал минералог Нуот в 1841 г. Как оказалось позже, верлит на самом деле является не отдельным минеральным видом, а смесью теллуридов висмута (например, пильзенита  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ), с гесситом  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (Thompson, 1949; Shimazaki and Ozawa, 1978; Ozawa and Shimazaki, 1982).

В 1978 г. в работе Shimazaki and Ozawa (1978) был описан природный аналог фазы  $\text{BiTe}$ , названный *цумоитом* по месту находки. Цумоит кристаллизуется в тригональной сингонии в пространственной группе  $R\bar{3}m1$  с параметрами решетки  $a = 4.422(2)$ ,  $c = 24.05(2)$  Å,  $Z = 6$ . Цумоит был обнаружен в виде таблитчатых кристаллов в ассоциации с тетрадимитом ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ), висмутином ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), козалитом ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ) и

галенитом (PbS) и отвечал химической формуле  $(\text{Bi}_{0.99}\text{Pb}_{0.2})_{1.01}\text{Te}_{1.00}$  (Shimazaki and Ozawa, 1978).

*Пильзенит*  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ , впервые описанный еще до 1959 г. и названный по месту находки, может содержать незначительные количества S и Se, а также Pb (Cook et al., 2007). Кристаллическая структура синтетического аналога пильзенита ромбоэдрическая, пространственная группа  $R\bar{3}m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.451(1)$ ,  $c = 41.888(5)$  Å,  $Z = 3$ . Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии, полученные для пильзенита в работе Ozawa and Shimazaki (1982), согласуются с таковыми для его синтетического аналога (Yamana et al., 1979).

*Теллуровисмутит*  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  является наиболее распространенным и наиболее полно изученным теллуридом висмута, который долгое время считался разновидностью тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  (Valch, 1863; Завьялов, 1981). Теллуровисмутит может содержать небольшие количества S, Sb и Se (Cook et al., 2007; Ciobanu et al., 2009). Кристаллическая структура синтетического аналога теллуровисмутита ромбоэдрическая, пространственная группа  $R\bar{3}m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.395(3)$ ,  $c = 30.44(1)$  Å,  $Z = 3$  (Feutelais et al., 1993).

*Хедлейит*  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$  (или  $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ ), впервые описанный в работе Warren and Peacock (1945) и названный по месту находки, представлял собой пластины до 6 мм шириной и 1 мм толщиной и ассоциировал с самородным Bi, жозеитом  $\text{Bi}_4\text{TeS}_2$ , пирротинном  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , арсенопиритом  $\text{FeAsS}$ , кальцитом  $\text{CaCO}_3$  и Au. Кристаллическая структура хедлейита гексагональная, параметры элементарной ячейки  $a = 4.46$ ,  $c = 118.8$  Å,  $Z = 3$  (химическая формула  $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ ; Warren and Peacock, 1945; Fleisher, 1963) или  $a = 4.472$ ,  $c = 17.82$  Å (химическая формула  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$ ; Завьялов, 1981; Завьялов и др., 1976).

Коваленкером и др. (1979) сообщалось об обнаружении ряда минералов, содержащих Pt, Pd, Bi и Te (Sb, Pb как примеси) в сплошных халькопиритовых и моихукитовых рудах Октябрьского месторождения. Эти минералы обладали структурой пиритового типа, подобно майчнериту  $\text{PdBiTe}$  и инсизваиту  $\text{PtBi}_2$ . Химический состав одной части изученных зерен приближался к майчнериту, а другой – к соединению состава  $\text{PtBiTe}$ . Сходство химического состава (близок к  $\text{PtBiTe}$ ) и данных рентгенографии позволило выделить отдельный минеральный вид – *масловит*, идеальная формула которого записывается как  $\text{PtBiTe}$ . Масловит наблюдался в виде удлиненных (или иногда округлых) зерен, размер которых не превышал 100-120 мкм в

поперечнике и был приурочен к центральной части сложных полиминеральных сростаний, в состав которых также входили алтаит (PbTe), теллуристый соболевскит (PdBi), мончеит (PtTe<sub>2</sub>), майчнерит (PdBiTe) и платинистый майчнерит, фрудит ( $\alpha$ PdBi<sub>2</sub>), сперрилит (PtAs<sub>2</sub>). Результаты микронзондового анализа зерен масловита указывали на его переменный состав, при этом наибольшая изменчивость наблюдалась для соотношения Bi/Te. В данной работе авторы отмечают формирование твердых растворов в ряду PtBi<sub>2</sub>-PtBiTe-PdBiTe и выделяют поле возможных составов масловита, ограниченное составами PtBiTe-Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>BiTe-Pt<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>Bi<sub>1.5</sub>-Te<sub>0.5</sub>-PtBi<sub>1.5</sub>Te<sub>0.5</sub> (в срезе PtTe<sub>2</sub>-PtBi<sub>2</sub>-PdBi<sub>2</sub>-PdTe<sub>2</sub>). Параметр элементарной ячейки  $a = 6.689$  [для состава (Pt<sub>0.71</sub>Pd<sub>0.27</sub>)<sub>0.98</sub>(Bi<sub>1.31</sub>Te<sub>0.64</sub>Sb<sub>0.07</sub>)<sub>2.02</sub>] или  $6.671$  Å [для состава (Pt<sub>0.53</sub>Pd<sub>0.49</sub>)<sub>1.02</sub>(Bi<sub>1.16</sub>Te<sub>0.78</sub>Sb<sub>0.05</sub>)<sub>1.99</sub>]. Как уже было отмечено выше, до настоящего времени достоверных данных о кристаллической структуре масловита нет.

Вся вышеприведенная информация о бинарных и тройных фазах, их термической стабильности и областям гомогенности, а также данные по составу минеральных соединений, служили основой для дальнейшего изучения фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te.

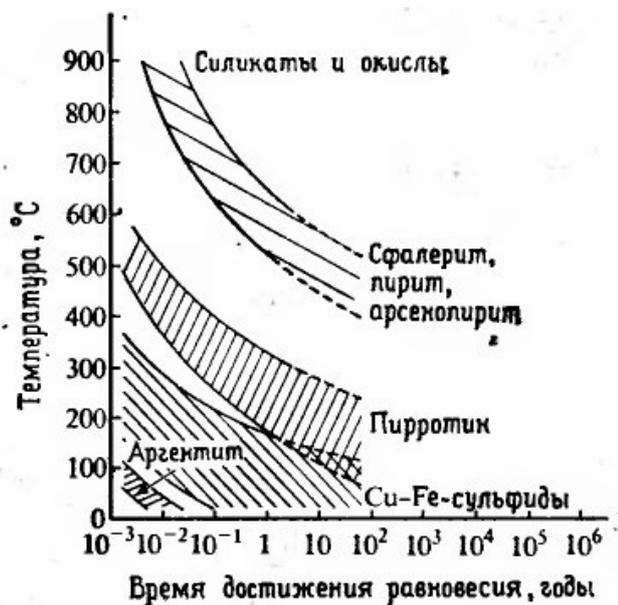
### 1.3 Метод «сухого» синтеза как способ получения фазовых ассоциаций

Все образцы для изучения фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te были получены методом «сухого» синтеза, который основан на протекании твердофазных реакций при повышенной температуре в герметичных реакционных сосудах.

Для синтеза образцов использовались простые вещества (Pt, Bi и Te) чистотой не менее 99 мас.%, а в качестве реакционных сосудов выступали ампулы из кварцевого стекла. Масса шихты составляла от 0.2 до 0.4 г.

Исходные вещества взвешивались на аналитических весах (с точностью до 0.1 мг) и закладывались в ампулы с внутренним диаметром ~0.6 см, длиной ~10 см и толщиной стенки ~0.1 см. Затем ампулы с шихтой вакуумировались до остаточного давления  $\sim 10^{-4}$  бар и запаивались в пламени кислородно-газовой горелки. Запаенные в ампулы реагенты отжигались в трубчатых печах сопротивления при 350, 450 и 550°C; температуру внутри печи контролировали с помощью термопар К-типа (хромель-алюмель) с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . В связи с очень низкой кинетикой твердофазных реакций (рис. 13, Воган и Крейг, 1981), длительность отжига составляла 3-12 месяцев в

зависимости от состава шихты и температуры синтеза, а для ускорения прихода системы к равновесию, промежуточные продукты реакции однократно перетирали в агатовой ступке и далее продолжали выдерживать при заданной температуре синтеза.



**Рисунок 13.** Время установления равновесия для различных минералов как функция температуры (Воган и Крейг, 1981).

В случае отсутствия видимых следов взаимодействия, что характерно для образцов с высоким содержанием Pt, образцы выдерживались при более высокой температуре (650-850°C) в течение трех суток и затем снова отжигались при заданной температуре. Если взаимодействие не происходило даже при 850°C, то реакционную смесь нагревали в пламени кислородно-газовой горелки до образования капли, затем закаливали в воде с целью избежать образования новых фаз, которые можно принять за равновесные, и повторно отжигали. После отжига, продукты взаимодействия закаливали на воздухе или в холодной воде.

## 1.4 Аналитические методы исследования фазовых ассоциаций

### 1.4.1 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Измерения локального химического состава образцов проводились на отполированных и затем напыленных тонким слоем графита (для создания электропроводного слоя) эпоксидных шашках либо на цифровом растровом электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega II XMU с системой

энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450/XT (20 кВ) (оператор А.Н. Некрасов, ИЭМ РАН), либо на комбинированном электронно-зондовом микроанализаторе (РСМА) JEOL JXA-8200, оснащенном пятью волновыми дисперсионными спектрометрами, в режиме с дисперсией по длине волны (оператор Е.В. Ковальчук, ИГЕМ РАН). Обычно в качестве стандартов использовали чистые элементы (Pt, Bi и Te). Для определения состава теллуридов висмута в некоторых случаях использовали  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  как стандарт для Bi и Te. Для каждого образца данные по химическому составу равновесных фаз были собраны с нескольких зерен и затем усреднены.

#### *1.4.2 Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии*

Фазовый состав образцов определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) либо на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max2200 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , 40кВ, 20мА, шаг  $0.02^\circ$ ) в ИГЕМ РАН (операторы М.С. Никольский, А.А. Межуева, А.С. Уланова), либо на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD фирмы Proto Manufacturing (излучение  $\text{CoK}\alpha$ , 30кВ, 20мА). Полученные данные были интерпретированы с использованием следующих карточек: PCD #2040823 ( $\text{BiTe}$ ), PCD #1250706 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), PDF #22-0115 ( $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ ), PCD #1301613 ( $\text{PtBi}$ ), PCD #1237363 ( $\beta\text{-PtBi}_2$ ), PCD #1051080 ( $\gamma\text{-PtBi}_2$ ), PCD #1404527 ( $\text{PtTe}_2$ ), PCD #1251020 ( $\text{Pt}_2\text{Te}_3$ ), PCD #1247208 ( $\text{Pt}_3\text{Te}_4$ ), PCD #1251019 ( $\text{PtTe}$ ). Для идентификации фазы  $\text{Pt}_2\text{Bi}_3$  использовалась порошковая дифрактограмма синтетического образца, полученного А.А. Межуевой (Приложение А2).

### **1.5 Результаты и их обсуждение**

Обобщая литературные данные, приведенные в Разделе 1.1, можно сказать, что в температурном интервале  $350\text{-}550^\circ\text{C}$ :

1) в системе Pt-Bi существуют фазы  $\beta\text{-PtBi}_2$  ( $272\text{-}420^\circ\text{C}$ ),  $\gamma\text{-PtBi}_2$  ( $420\text{-}640^\circ\text{C}$ ) и PtBi (во всем температурном интервале); растворимость Bi в Pt пренебрежимо мала (Okamoto and Tanner, 1990), а растворимость Pt в Bi составляет от  $\sim 3$  до  $\sim 13$  ат.% Pt в зависимости от температуры;

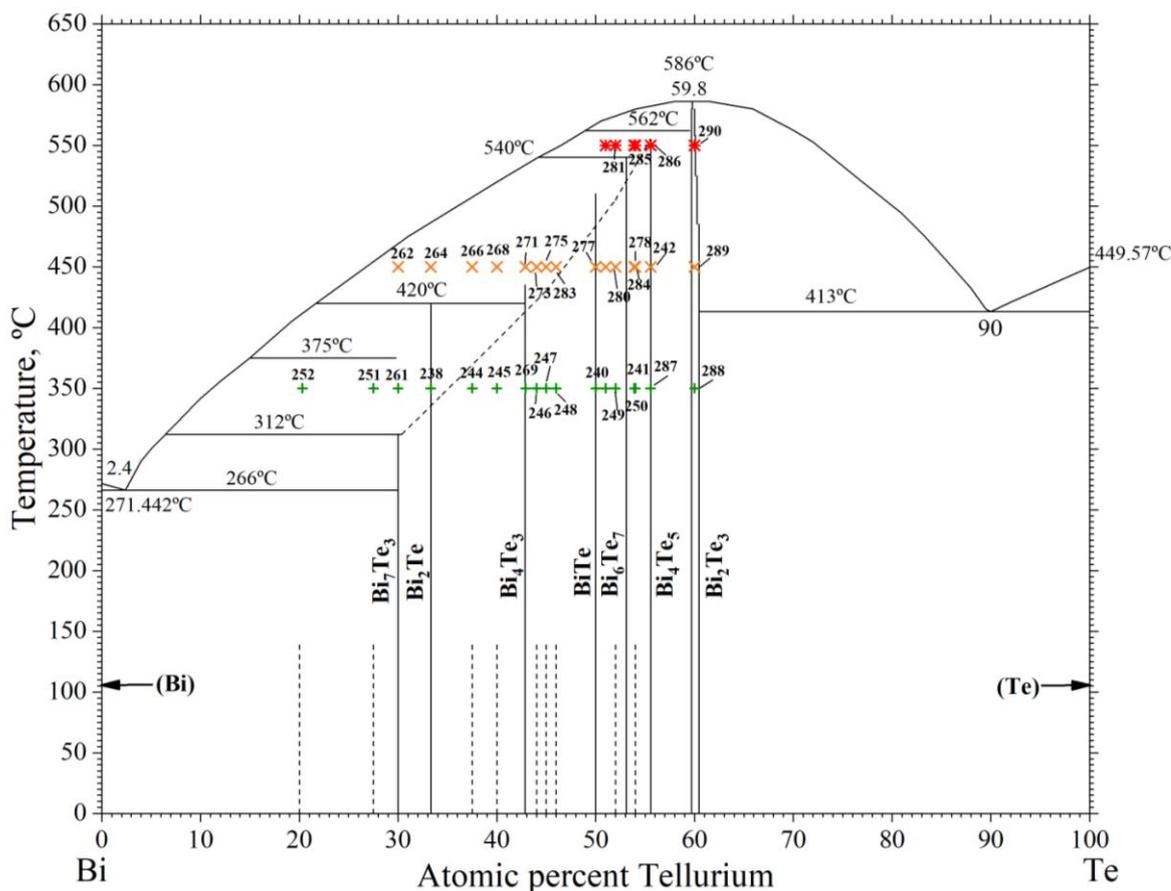
2) В системе Pt-Te существуют четыре бинарные фазы: PtTe, PtTe<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>. Растворимость Te в Pt пренебрежимо мала, а Pt в Te достоверно неизвестна, но, вероятно, составляет не более 1 ат.%;

3) В системе Vi-Te количество, область гомогенности и температурная стабильность существующих фаз достоверно неизвестны, поскольку данные работ по изучению данной системы (раздел 1.1.3) крайне противоречивы. Основываясь на наиболее компромиссном варианте фазовой диаграммы Vi-Te, построенной Okamoto and Tanner (1990), предполагается, что стабильными фазами будут (без учета отмеченных пунктирными линиями фаз, существование которых находится под вопросом) Vi<sub>2</sub>Te, Vi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, ViTe, Vi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub>, Vi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при 350°C; ViTe, Vi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub>, Vi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при 450°C; Vi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub> и Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при 550°C. Растворимость Vi в Te при 350°C составляет ~0.005 ат.% (Okamoto and Tanner, 1990), при 450°C ~14 ат.%, при 550°C ~27 ат.%. Растворимость Te в Vi при 350°C составляет ~6 ат.%, при 450°C ~26 ат.%, при 550°C ~47.5 ат.%.

В связи с противоречивостью информации о системе Vi-Te, в рамках работы дополнительно был проведен синтез серии образцов теллуридов Vi в температурном интервале 350-550°C. Это позволило получить информацию о существующих фазах и их термической устойчивости и найти способ отличить эти фазы друг от друга (опираясь на данные РФА) при условии многофазности образцов, получаемых при работе с системой Pt-Vi-Te.

### *1.5.1 Термическая стабильность фаз в системе Vi-Te*

Состав исходной шихты и температура отжига всех образцов отмечены на построенной по данным Okamoto and Tanner (1990) диаграмме состояния системы Vi-Te (рис. 14), а также приведены в Приложении А.

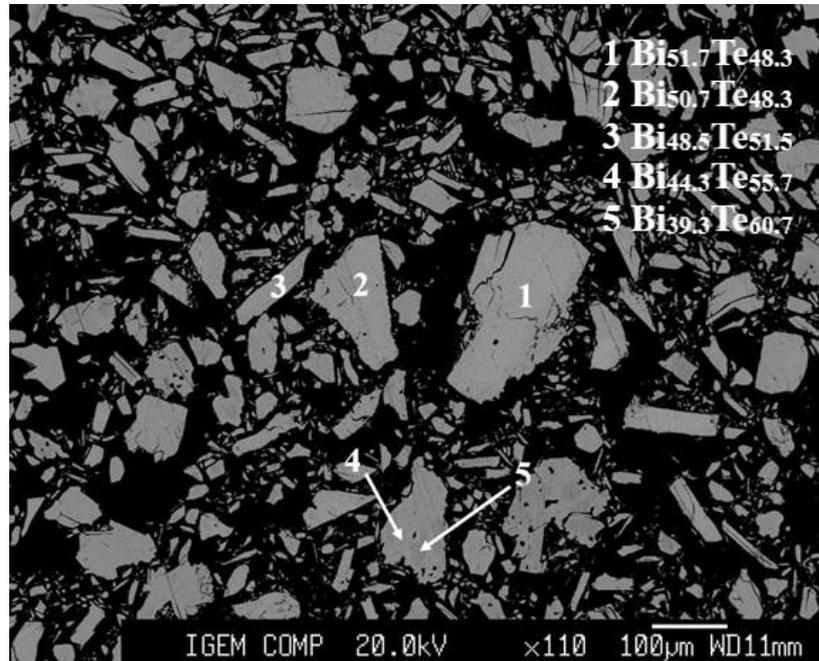


**Рисунок 14.** Построенная по данным Okamoto and Tanner (1990) фазовая диаграмма системы Bi-Te с отмеченными исходными составами образцов, полученных в настоящей работе.

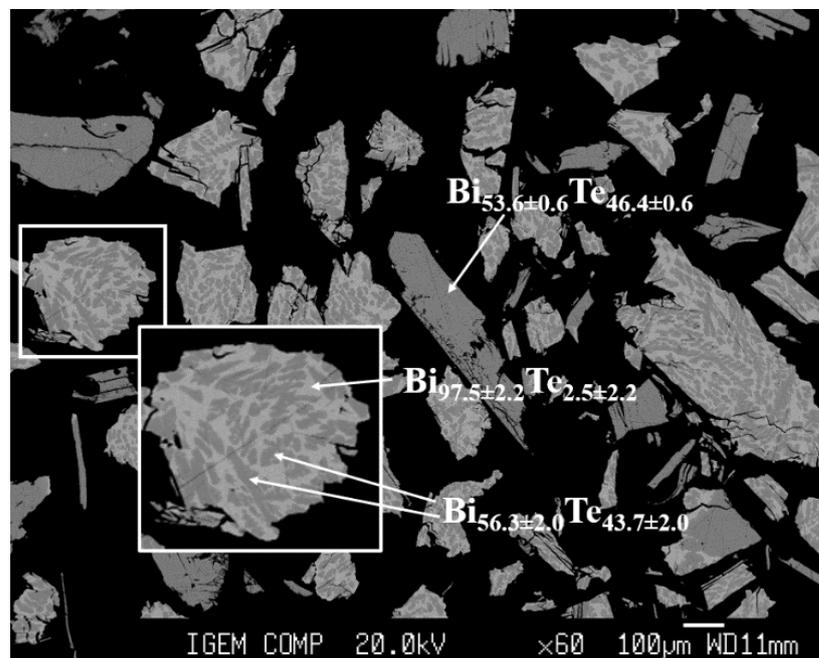
Образцы, полученные обогащенной Te области при 350°C, часто были неравновесными, что характеризовалось большим количеством фаз (три и более), отсутствием контрастности и заметной вариативностью химического состава фаз. Например, в образце 9249 с исходным составом шихты  $\text{Bi}_{48}\text{Te}_{52}$ , наблюдалось как минимум три фазы (с учетом погрешности измерений): фаза  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (рис. 15).

В обогащенной Bi области диаграммы, при попадании в поле равновесия с жидким Bi, в образцах наблюдались структуры распада, где в матрице практически чистого Bi находились кристаллы какого-либо низкотемпературного теллурида Bi. Вероятнее всего кинетика распада Te-содержащего расплава Bi настолько высока, что скорости закалки становится недостаточно для его предотвращения. Например, в образце 9264 с исходным составом шихты  $\text{Bi}_2\text{Te}$ , судя по электронным изображениям и результатам РСМА (рис. 16), в заданных условиях (450°C, ~1 атм.) находились в равновесии  $\text{Bi}_{53.6}\text{Te}_{46.4}$  ( $2\sigma_{\text{Bi,Te}} = 0.6$ ) и Te-содержащий расплав Bi. При охлаждении, равновесный Te-содержащий расплав Bi распался на практически чистый Bi ( $\text{Bi}_{97.5}\text{Te}_{2.5}$ ,

$2\sigma_{\text{Bi,Te}} = 2.2$ ) и  $\text{Bi}_{56.3}\text{Te}_{43.7}$  ( $2\sigma_{\text{Bi,Te}} = 2.0$ ), температура существования которого ниже температуры синтеза.



**Рисунок 15.** Электронная фотография участка образца 9249 в режиме отраженных электронов.



**Рисунок 16.** Электронная фотография участка образца 9264 в режиме отраженных электронов.

Исходя из результатов, полученных методами РСМА и РФА, было установлено, что при температуре  $350^\circ\text{C}$  существуют фазы, начиная с фазы примерного состава  $\text{Bi}_{62.5}\text{Te}_{37.5}$  (с учетом погрешности измерений) и далее в сторону  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Для корректного отображения фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te, весь ряд фаз был условно разделен

на три части, между которыми есть явные отличительные признаки в дифракционных картинах, позволяющие отличить их друг от друга в условии многофазности образцов: 1)  $\text{Bi}_{62.5}\text{Te}_{37.5}$  –  $\text{Bi}_{46}\text{Te}_{54}$  с дифракционными картинами, близкими к  $\text{BiTe}$ , 2)  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  и 3)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Попарно наложенные друг на друга дифракционные картины фаз  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , взятых за основу при разделении всего спектра фаз на части, представлены на рис. 17-19. Схожесть дифракционных картин внутри выделенных диапазонов показана на примере пары  $\text{Bi}_{54}\text{Te}_{46}$  и  $\text{BiTe}$  (рис. 20).

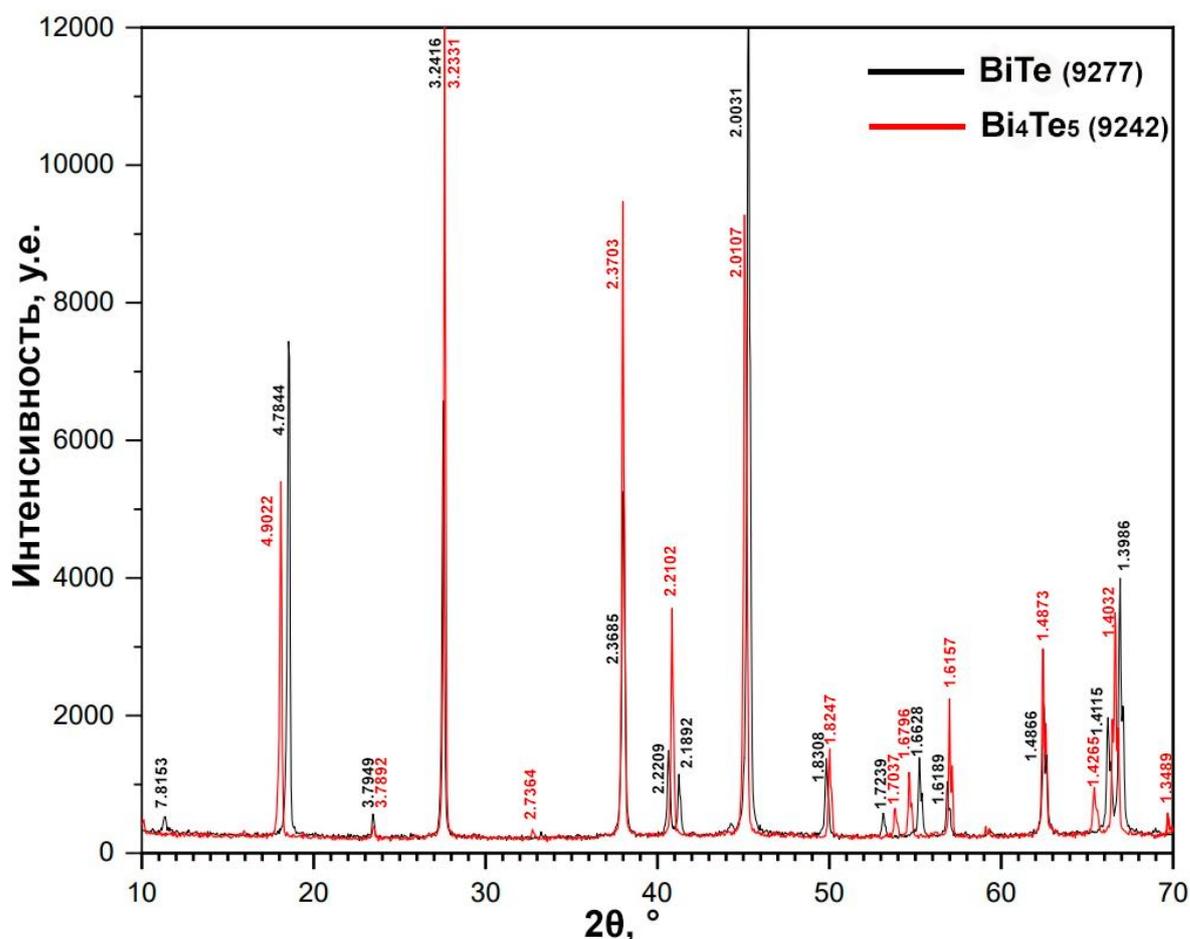


Рисунок 17. Дифрактограммы фаз  $\text{BiTe}$  и  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ , наложенные друг на друга.

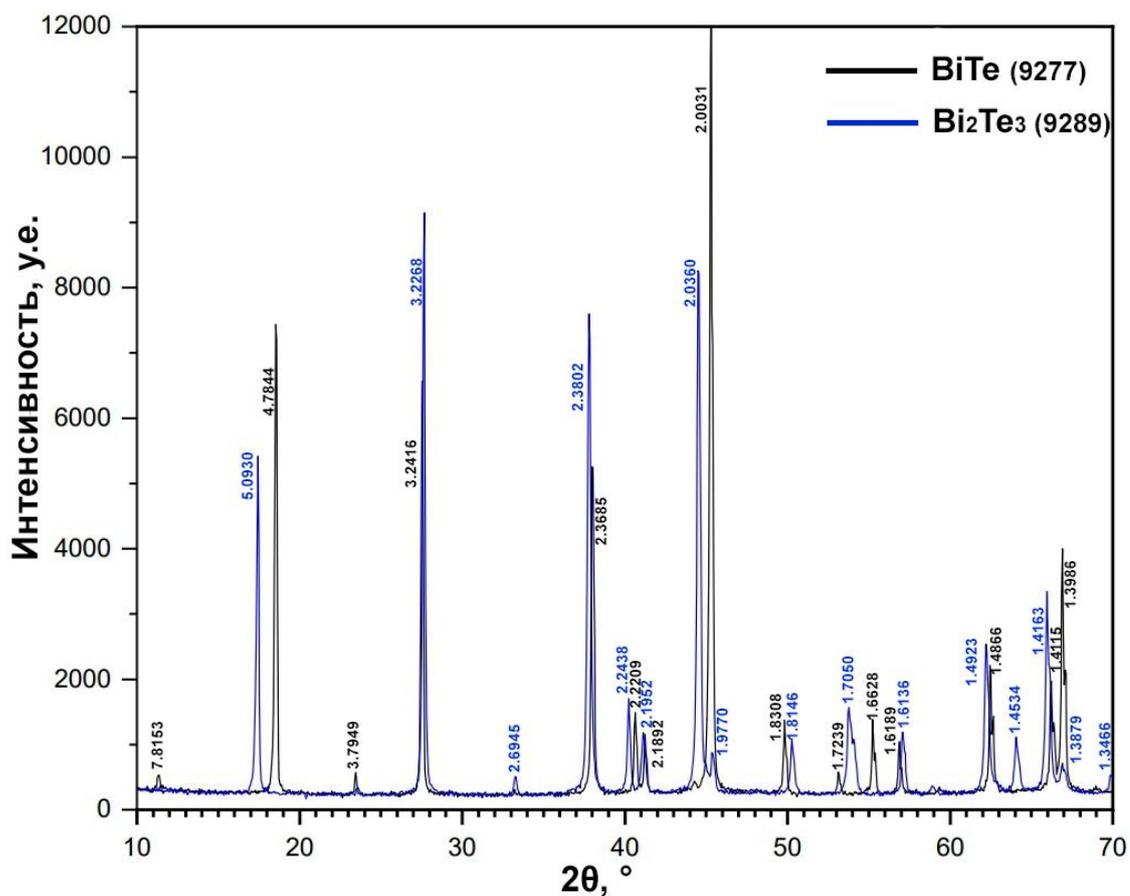


Рисунок 18. Дифрактограммы фаз BiTe и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, наложенные друг на друга.

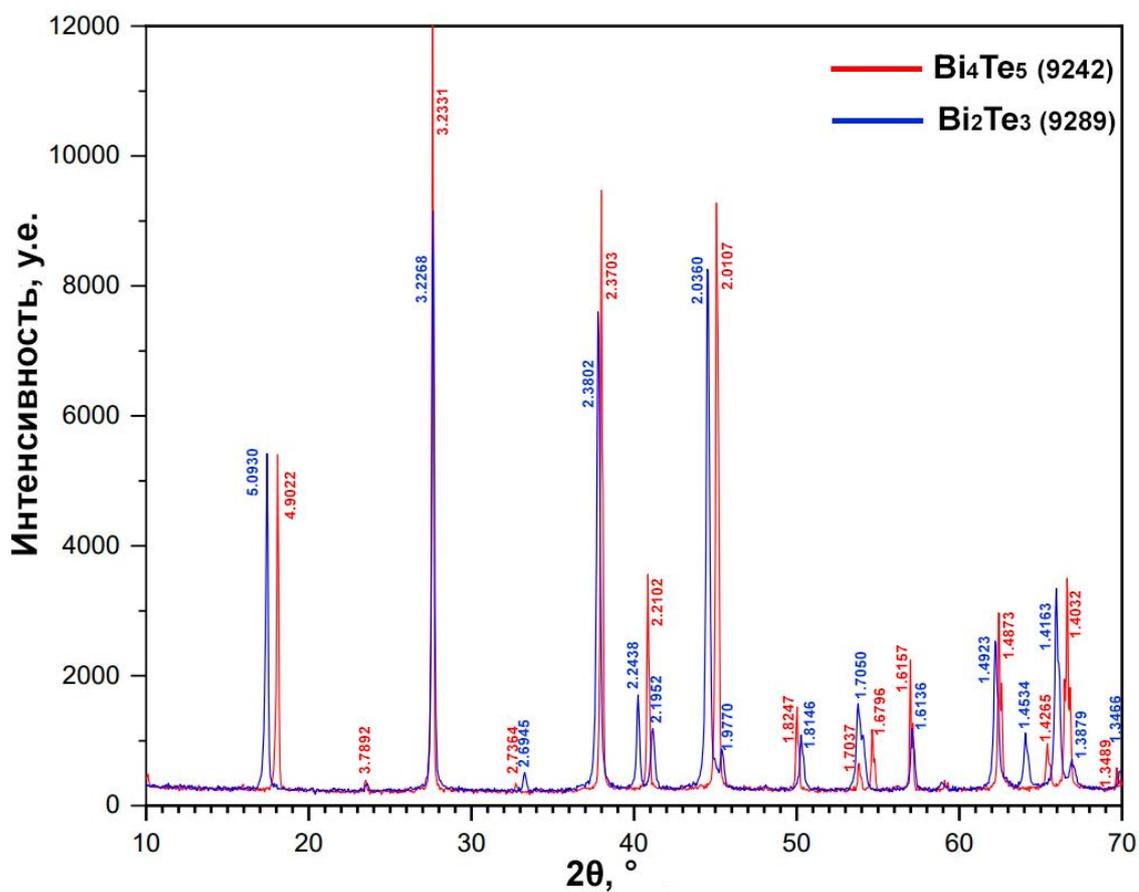


Рисунок 19. Дифрактограммы фаз Bi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, наложенные друг на друга.

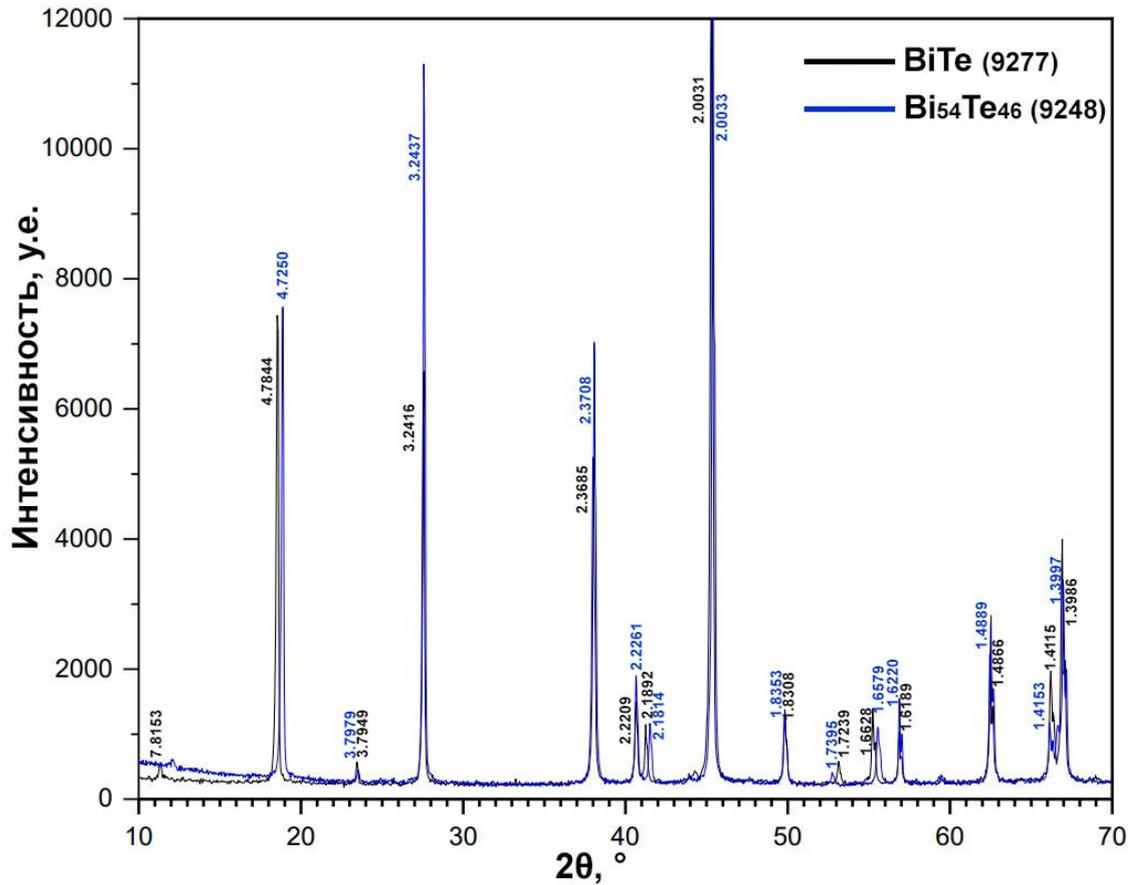


Рисунок 20. Дифрактограммы фаз  $\text{BiTe}$  и  $\text{Bi}_{54}\text{Te}_{46}$ , наложенные друг на друга.

Кроме того, фаза  $\text{Bi}_2\text{Te}$ , стабильная по литературным данным вплоть до  $420^\circ\text{C}$  (данные диаграммы Okamoto и Tanner (1990) и др.), не была обнаружена уже при  $350^\circ\text{C}$ : вместо нее сформировалась двухфазная ассоциация  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_{61.7}\text{Te}_{38.3}$  ( $2\sigma_{\text{Bi,Te}} = 0.2$ ) (9238; рис. 21).

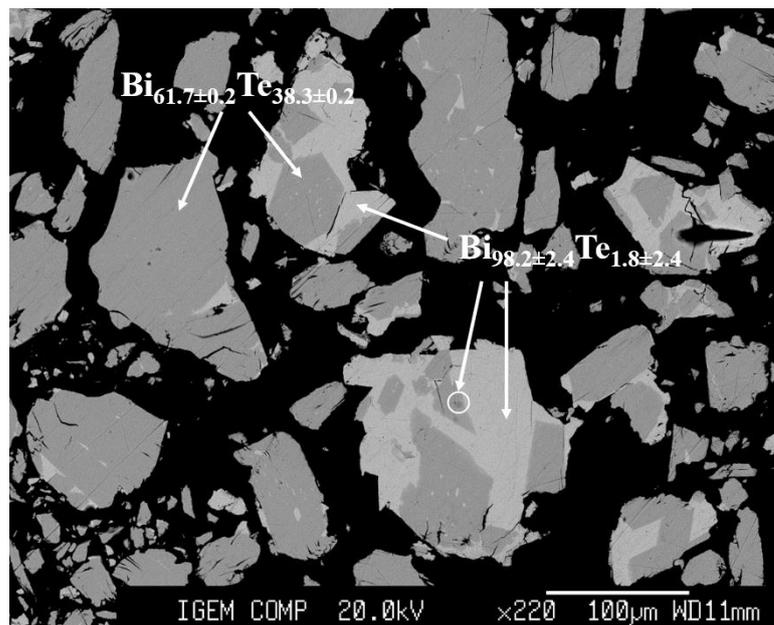
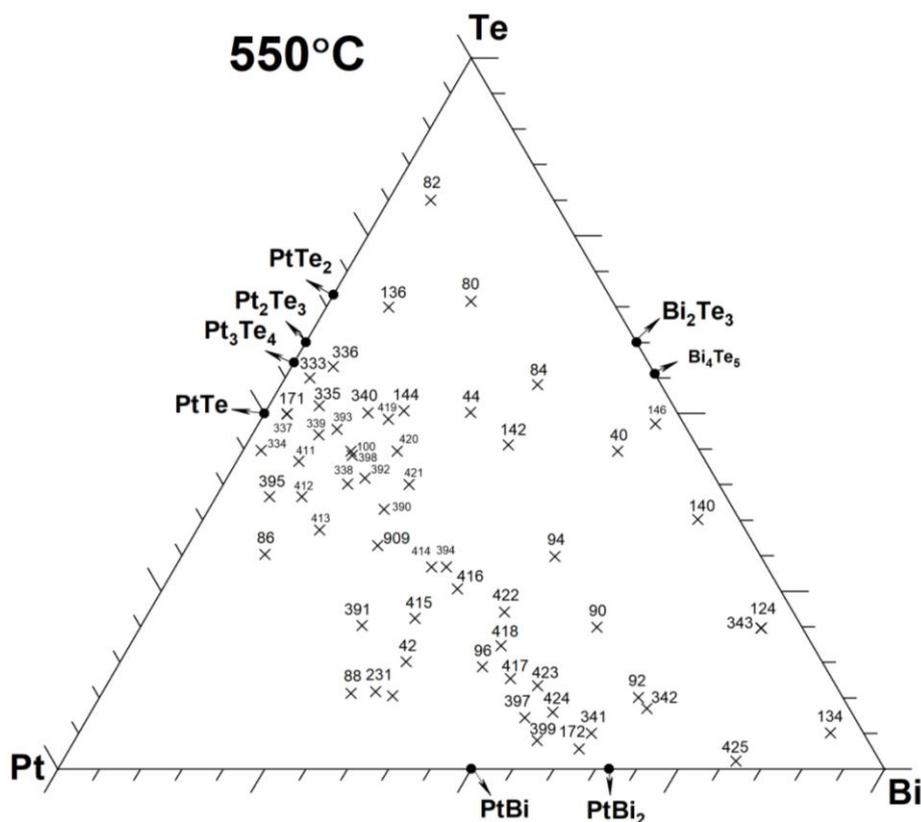


Рисунок 21. Электронное изображение участка образца 9238 в режиме отраженных электронов.

Таким образом, с ростом температуры количество фаз в системе убывает. Так, при температуре 450°C стабильны фазы от  $\text{Bi}_{54}\text{Te}_{46}$  до  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (с учетом погрешности измерений), которые условно можно поделить на три части: 1)  $\text{Bi}_{54}\text{Te}_{46} - \text{Bi}_{46}\text{Te}_{54}$ , 2)  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ , 3)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . При температуре 550°C стабильными остаются  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

### 1.5.2 Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te

Для изучения фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C были синтезированы 192 образца, общий состав которых (в ат.%) отражен на исходных изотермических сечениях (550, 450 и 350°C; рис. 22-24, соответственно).



**Рисунок 22.** Треугольник Гиббса-Розебома с исследуемыми фигуративными точками при 550°C. Первый знак в номере образца опущен.

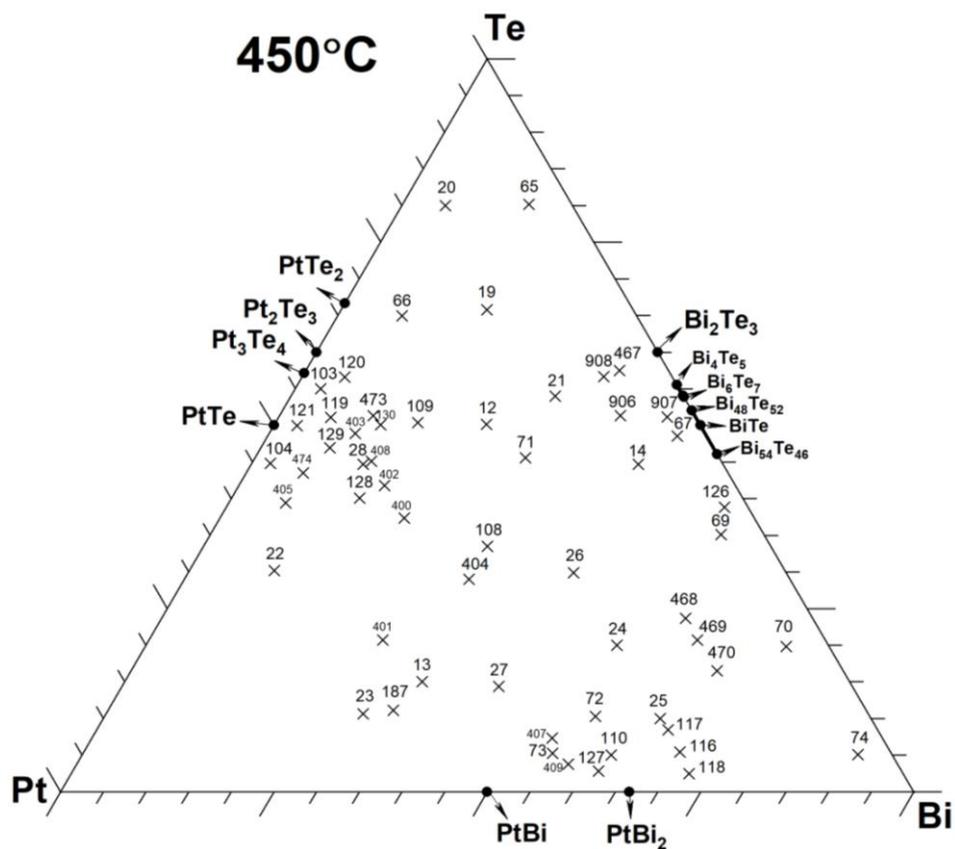


Рисунок 23. Треугольник Гиббса-Розебома с исследуемыми фигуративными точками при 450°C. Первый знак в номере образца опущен.

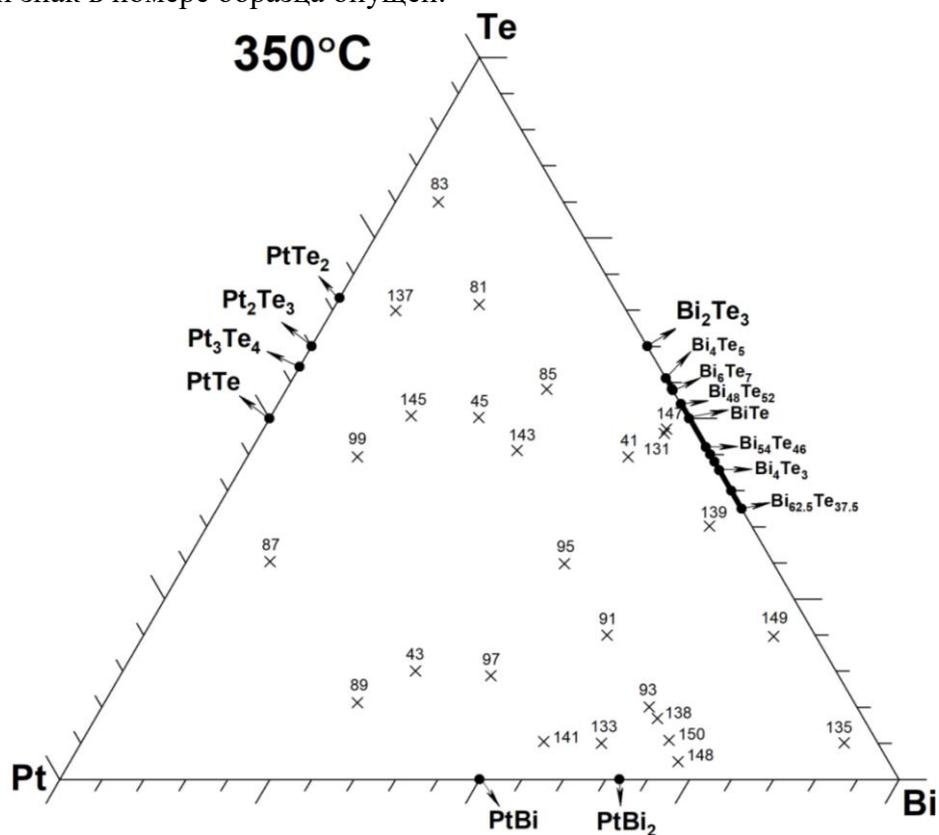


Рисунок 24. Треугольник Гиббса-Розебома с исследуемыми фигуративными точками при 350°C. Первый знак в номере образца опущен.

Фазовые отношения в системе строились на основе результатов РСМА и РФА измерений, результаты которых приведены в Приложении А (табл. А2-А4).

Наибольшее количество образцов получено при температурах 450 и 550°C, поскольку при таких температурах достигается достаточно высокая кинетика протекания твердофазных реакций. При этом получаемые результаты можно экстраполировать на более низкие, характерные для геологических процессов, температуры. Поэтому при температуре 450 и 550°C фазовые отношения описаны более точно. При температуре 350°C было получено всего 26 образцов в связи с кинетическими затруднениями получения равновесных ассоциаций и, как следствие, сложностей при интерпретации результатов.

#### *1.5.2.1 Тройные соединения и растворимость третьего компонента в бинарных фазах в системе Pt-Bi-Te*

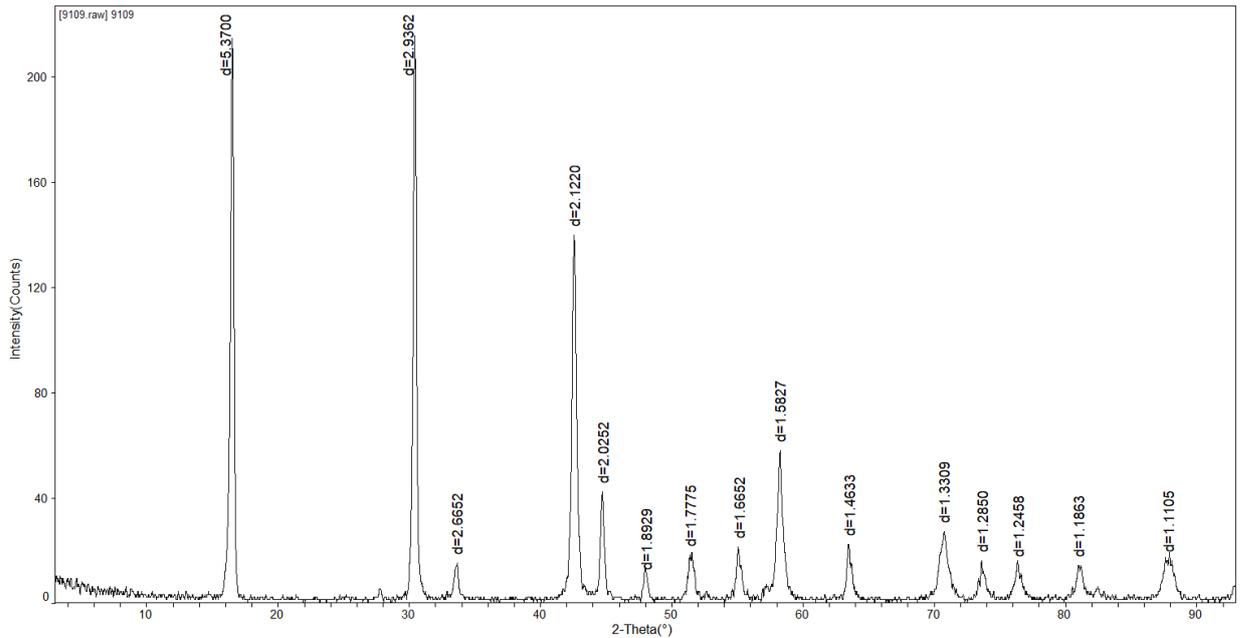
Во всем исследуемом температурном интервале фазу PtBiTe со структурой масловита обнаружить не удалось.

В системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C были обнаружены следующие бинарные фазы:

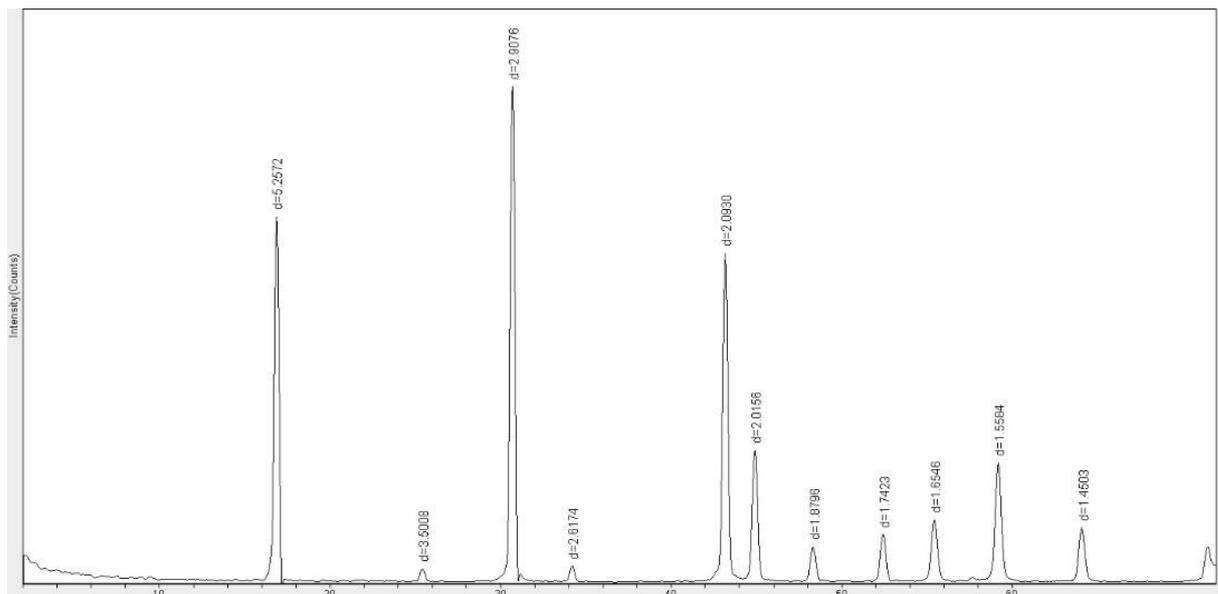
- 1) Ребро Pt-Te: PtTe<sub>2</sub>, PtTe, Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> и Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>;
- 2) Ребро Pt-Bi: PtBi, Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> (только при ненулевом содержании Te) и PtBi<sub>2</sub>;
- 3) Ребро Bi-Te: Bi<sub>62.5</sub>Te<sub>37.5</sub>, Bi<sub>60</sub>Te<sub>40</sub>, Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>56</sub>Te<sub>44</sub>, Bi<sub>55</sub>Te<sub>45</sub>, Bi<sub>54</sub>Te<sub>46</sub>, BiTe, Bi<sub>48</sub>Te<sub>52</sub>, Bi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub>, Bi<sub>46</sub>Te<sub>54</sub>, Bi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Обнаруженные теллуриды Pt стабильны во всем температурном интервале и хорошо растворяют в себе Bi, образуя твердые растворы с разной степенью замещения. Здесь и далее химические формулы твердых растворов будут обозначены как ss-PtTe<sub>2</sub>, ss-Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, ss-Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и ss-PtTe. Дифракционная картина ss-PtTe<sub>2</sub> схожа с карточкой беспримесной фазы PtTe<sub>2</sub> (рис. 25-26). Данный твердый раствор имеет наибольшую область гомогенности среди всех твердых растворов системы: максимальное содержание Bi достигает 50 и 56 ат.% при 450 и 550°C соответственно. Результаты РСМА анализа указывают на колебания состава анионной части ss-PtTe<sub>2</sub> при сохранении отношения аниона к катиону. Положение дифракционных пиков ss-PtTe<sub>2</sub> не постоянно, но явную связь с составом твердого раствора (по данным РСМА) выявить не удалось. Фазы ss-PtTe и ss-Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> максимально растворяют Bi примерно до 4/6 и 9/14 ат.% при

450/550°C и имеют структуру, схожую с аналогичными беспримесными фазами. Границы растворимости Vi в фазе  $Pt_2Te_3$  остаются неизвестными вследствие сложности измерения локального химического состава (низкая контрастность, захват соседних фаз) и очень низкой кинетики ее формирования: ни чистую, ни Vi-содержащую фазу  $Pt_2Te_3$  в индивидуальной форме выделить не удалось, она всегда ассоциирует с  $Pt_3Te_4$  и/или  $PtTe_2$ , что согласуется с Kim (1996).



**Рисунок 25.** Дифрактограмма однофазного образца твердого раствора  $ss-PtTe_2$  (9109). Состав твердого раствора (ат.%)  $Pt_{32.4\pm 1.1}Vi_{14.1\pm 4.6}Te_{53.6\pm 5.3}$ .

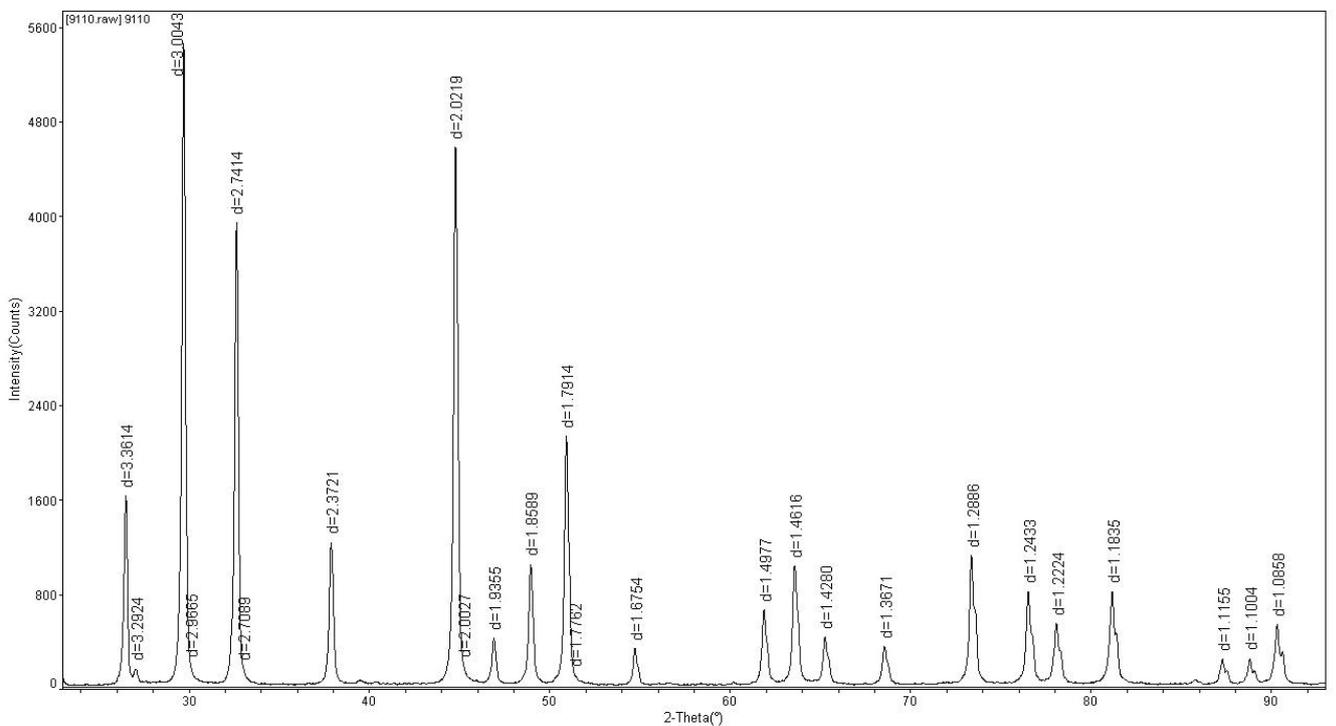


**Рисунок 26.** Дифрактограмма беспримесной фазы  $PtTe_2$ .

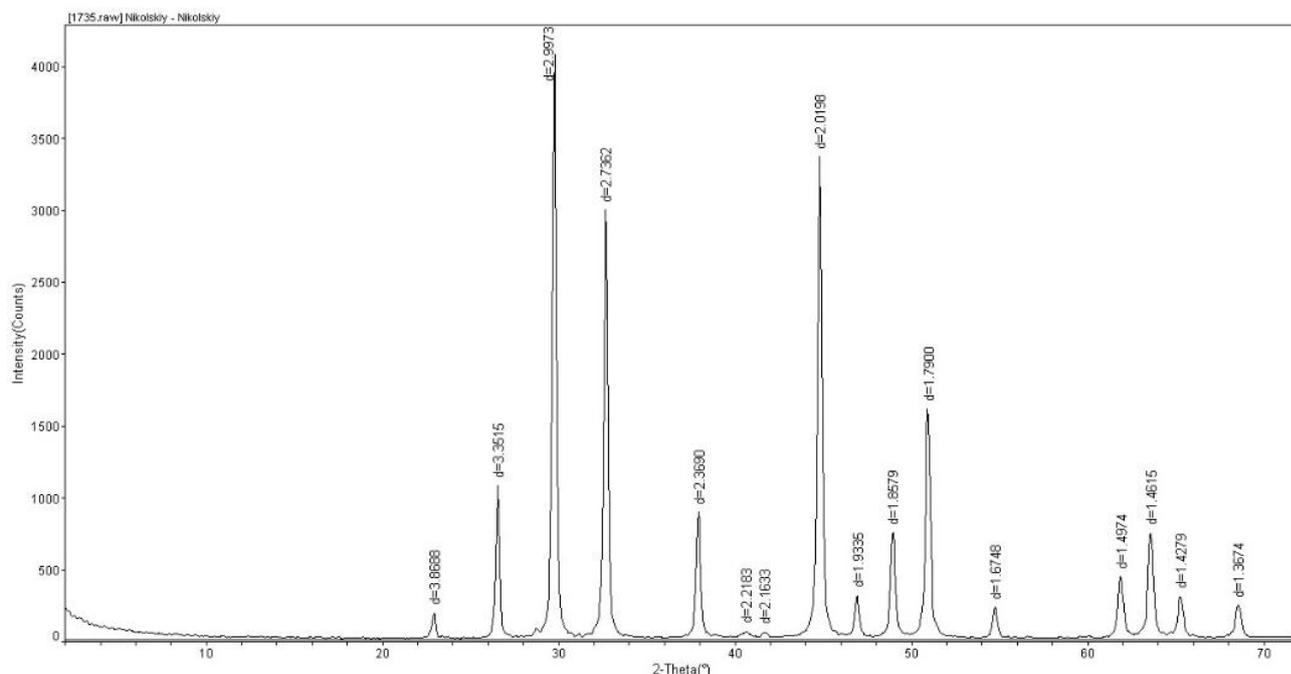
Растворимость третьего компонента в висмутидах Pt зависит от температуры и, по-видимому, полиморфной модификации. Фаза  $PtVi_2$  при 550°C не растворяет Te и

существует в  $\gamma$ -модификации. По литературным данным  $\gamma \rightarrow \beta$  полиморфный переход чистой фазы  $\text{PtBi}_2$  осуществляется при  $420^\circ\text{C}$ . Как показано в работе Межуевой и др. (2023), изоморфное вхождение  $\text{Te}$  в кристаллическую решетку  $\text{PtBi}_2$  расширяет поле стабильности  $\beta$ -модификации до  $\sim 523^\circ\text{C}$ . Наши данные согласуются с данными Межуевой и др. (2023). При понижении температуры до  $450^\circ\text{C}$ , фаза  $\text{PtBi}_2$  переходит в  $\beta$ -модификацию (рис. 27-28) и начинает растворять  $\text{Te}$ , образуя твердый раствор  $\text{ss-PtBi}_2$ . Максимальное содержание  $\text{Te}$  в  $\text{ss-PtBi}_2$  составляет 7 ат.% при  $450^\circ\text{C}$  и 8 ат.% при  $350^\circ\text{C}$ . Для фазы  $\text{PtBi}$  растворимость третьего компонента ( $\text{Te}$ ) достоверно не определена, но составляет не более 6 ат.%; при температуре  $350^\circ\text{C}$  растворимость не замечена. Добавление третьего компонента приводит к стабилизации  $\text{Te}$ -содержащей фазы  $\text{Pt}_2\text{Bi}_3$  ( $\text{ss-Pt}_2\text{Bi}_3$ ) во всем исследуемом температурном интервале, хотя ее чистый аналог, согласно литературным данным, существует в интервале  $570\text{--}685^\circ\text{C}$ . Эти наблюдения говорят о понижении температуры эвтектоидного распада  $\text{Pt}_2\text{Bi}_3$  при ненулевом содержании  $\text{Te}$  в структуре. При этом содержание  $\text{Te}$  в  $\text{ss-Pt}_2\text{Bi}_3$  должно составлять от  $\sim 2$  до  $\sim 15$  ат.% при  $550^\circ\text{C}$ , от  $\sim 7$  до  $\sim 10$  ат.% – при  $450^\circ\text{C}$  и около 11-12 ат.% – при  $350^\circ\text{C}$ .

Растворимость  $\text{Pt}$  в теллуридах висмута не превышает 1 ат.%.



**Рисунок 27.** Дифрактограмма однофазного образца твердого раствора  $\text{ss-PtBi}_2$  (9110). Состав твердого раствора  $\text{Pt}_{33.9 \pm 3.3}\text{Bi}_{61.3 \pm 4.3}\text{Te}_{4.8 \pm 5.3}$ .

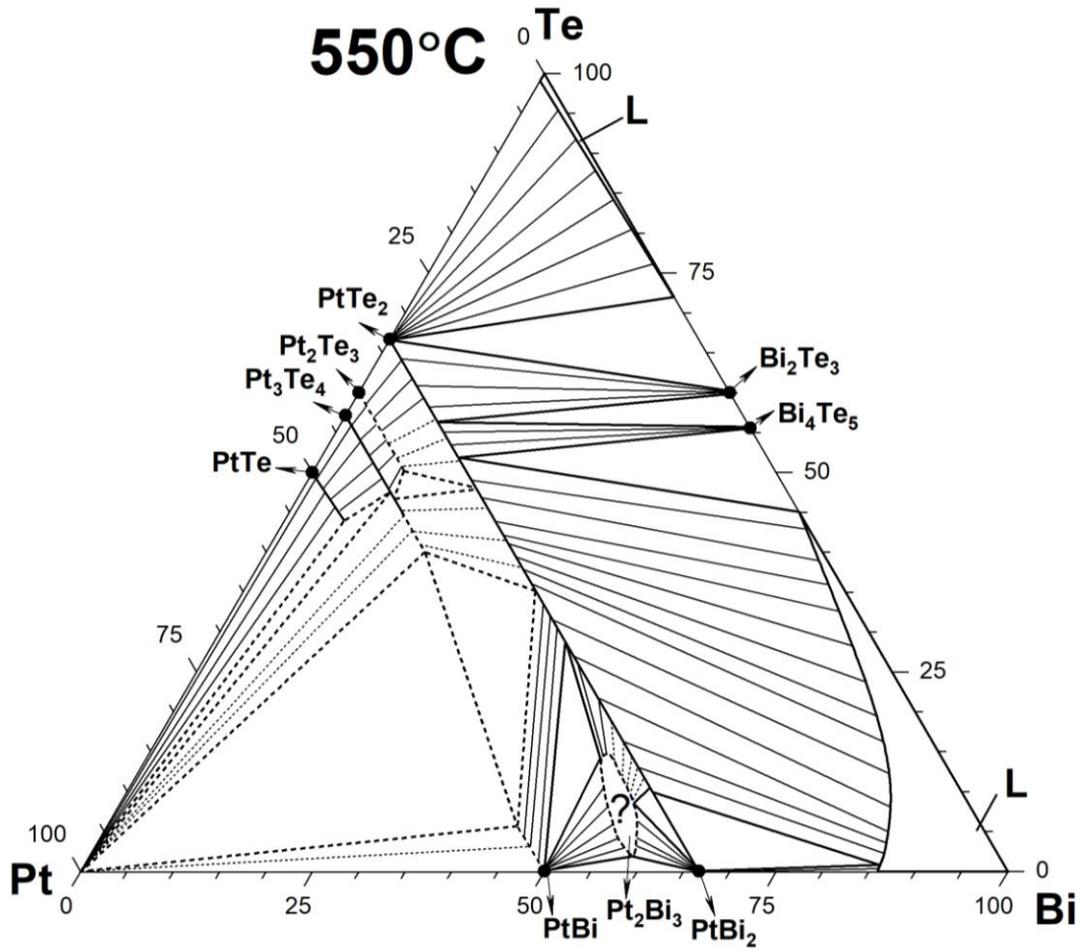


**Рисунок 28.** Дифрактограмма беспримесной фазы PtBi<sub>2</sub>.

### 1.5.2.2 Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te при 550 и 450°C

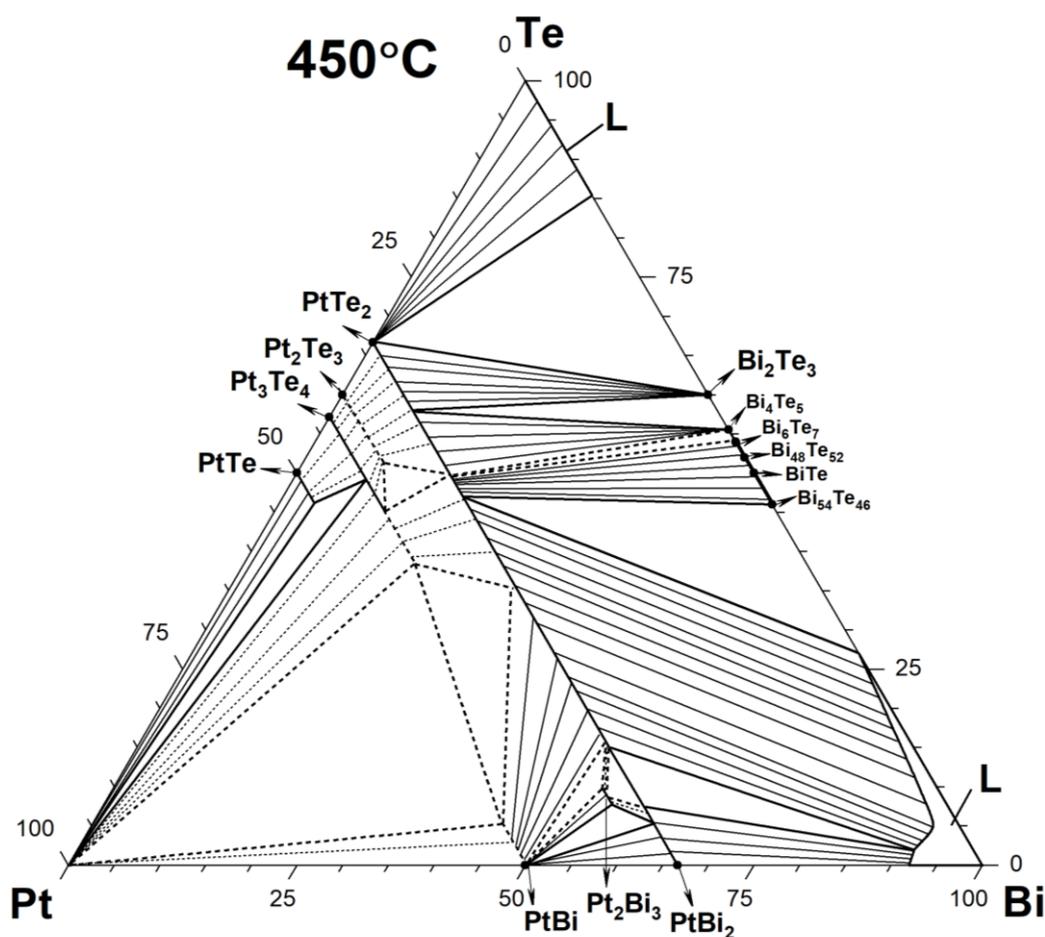
Как было указано ранее, чем выше температура отжига, тем быстрее твердофазная система приходит к равновесию. Далее фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te будут рассмотрены по мере понижения температуры.

На рис. 29 представлено изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 550°C. Фазовые отношения в системе складываются с участием 3 бинарных фаз постоянного состава (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, γPtBi<sub>2</sub>), металлической Pt, расплавов Bi и Te и 6 фаз переменного состава – ss-PtBi, ss-Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>, ss-PtTe<sub>2</sub>, ss-Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, ss-Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> и ss-PtTe. Области гомогенности фаз указаны в разделе выше (раздел 1.5.2.1 Тройные соединения и растворимость третьего компонента в бинарных фазах в системе Pt-Bi-Te). Всего формируется 11 трехфазных равновесий, некоторые из которых являются экспериментально не подтвержденными, но вытекающими из косвенных данных.



**Рисунок 29.** Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 550°C. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.

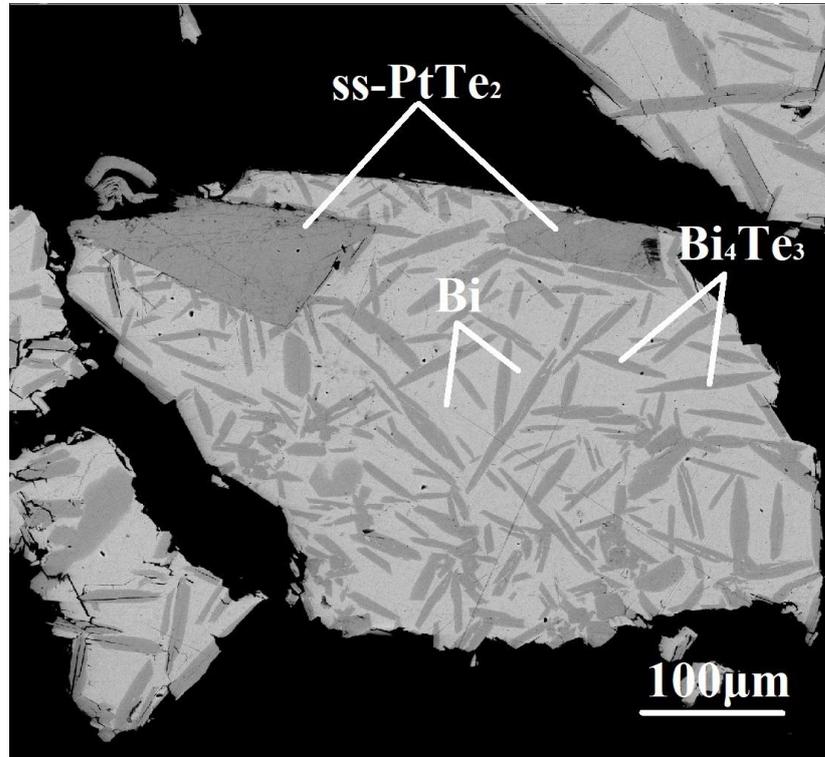
Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te, полученное при 450°C, представлено на рис. 30. При понижении температуры до 450°C, фаза PtBi<sub>2</sub> переходит в β-полиморфную модификацию и начинает растворять Te, а область гомогенности фазы ss-Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> становится уже. Вследствие этого происходит смещение областей трехфазных равновесий ss-PtBi – ss-Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> – ss-PtBi<sub>2</sub> и ss-PtBi<sub>2</sub> – ss-Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> – ss-PtTe<sub>2</sub> и становится заметной область двухфазного равновесия ss-PtBi – ss-PtBi<sub>2</sub>. Кроме того, с понижением температуры уменьшается доля расплава Bi и увеличивается количество стабильных теллуридов висмута, за счет чего в богатой Bi области сечения меняются фазовые отношения: трехфазное равновесие Bi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub> – ss-PtTe<sub>2</sub> – Bi(L) меняется на Bi<sub>54</sub>Te<sub>46</sub> – ss-PtTe<sub>2</sub> – Bi(L) и появляется трехфазное равновесие Bi<sub>48</sub>Te<sub>52</sub> – ss-PtTe<sub>2</sub> – Bi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub>.



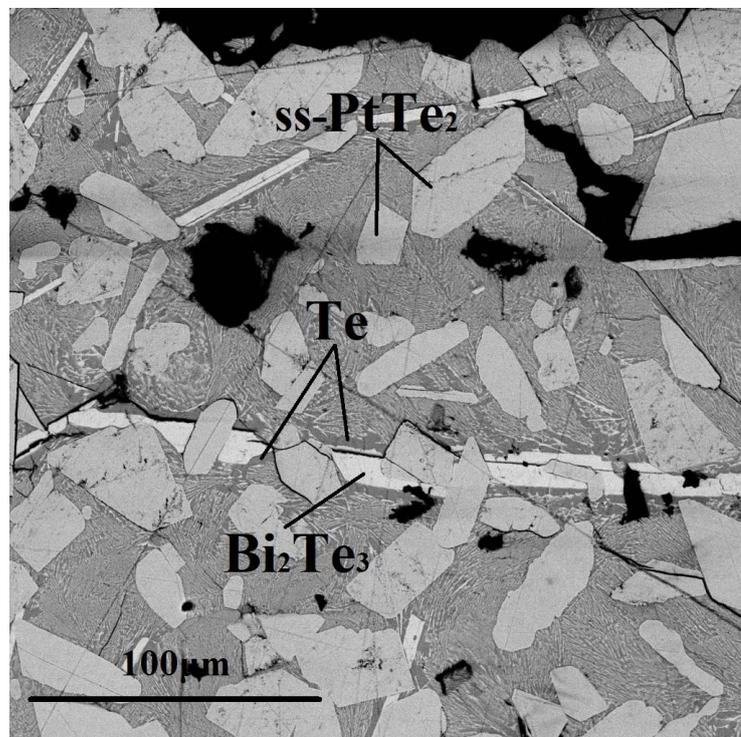
**Рисунок 30.** Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 450°C. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.

Реакции, происходящие в области правее фазы ss-PtTe<sub>2</sub>, протекали более быстро и полно по сравнению с реакциями, происходящими в области левее ss-PtTe<sub>2</sub>. Здесь приходилось часто сталкиваться с распадом насыщенных расплавов Bi и Te. При распаде Te-содержащего расплава Bi образовывались практически чистый Bi (матрица) и фаза теллурида висмута (кристаллы) состава, характерного для более низкой температуры (например, рис. 31). Вероятнее всего, это связано с высокой кинетикой протекания данного типа реакций. На состав образующихся при распаде теллуридов Bi оказывало влияние соотношение Bi и Te в исходной шихте: чем выше исходное содержание Bi (при фиксированном содержании Pt), тем более «висмутовым» получался кристаллизованный теллурид висмута. Например, в образцах 4468, 4469 и 4470 при фиксированном содержании Pt (~15 ат.%) содержание Bi составляет 61,4, 64,3 и 68,7 ат.%, соответственно. Получаемые при охлаждении данных образцов теллуриды Bi имели состав Bi<sub>60</sub>Te<sub>40</sub> (4468), Bi<sub>2</sub>Te (4469) и Bi<sub>7</sub>Te<sub>3</sub> (4470). Распад Bi-содержащего

расплава Te (рис. 32) проходил с образованием матрицы Te и вкраплений единственно возможной фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

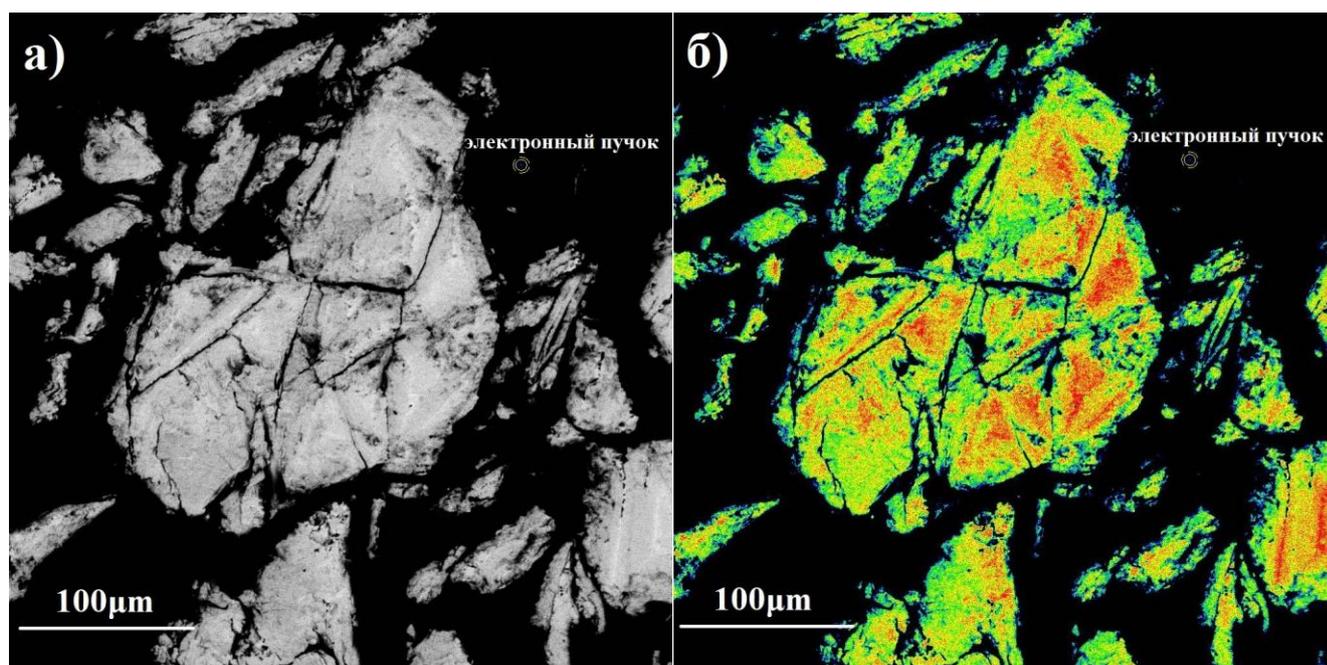


**Рисунок 31.** Электронное изображение участка образца 9170 в режиме отраженных электронов.

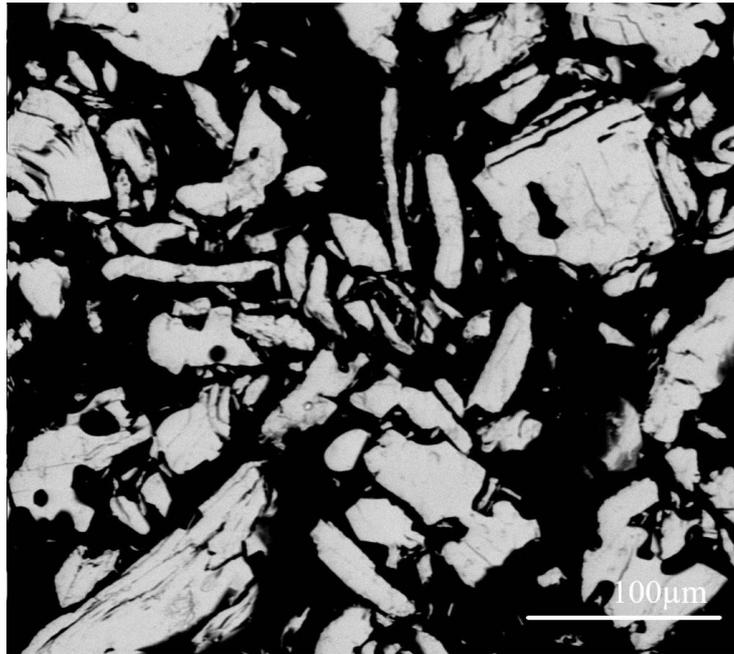


**Рисунок 32.** Электронное изображение участка образца 9020 в режиме отраженных электронов. В образце присутствуют фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PtTe}_2$  и структура распада, состоящая из Te и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

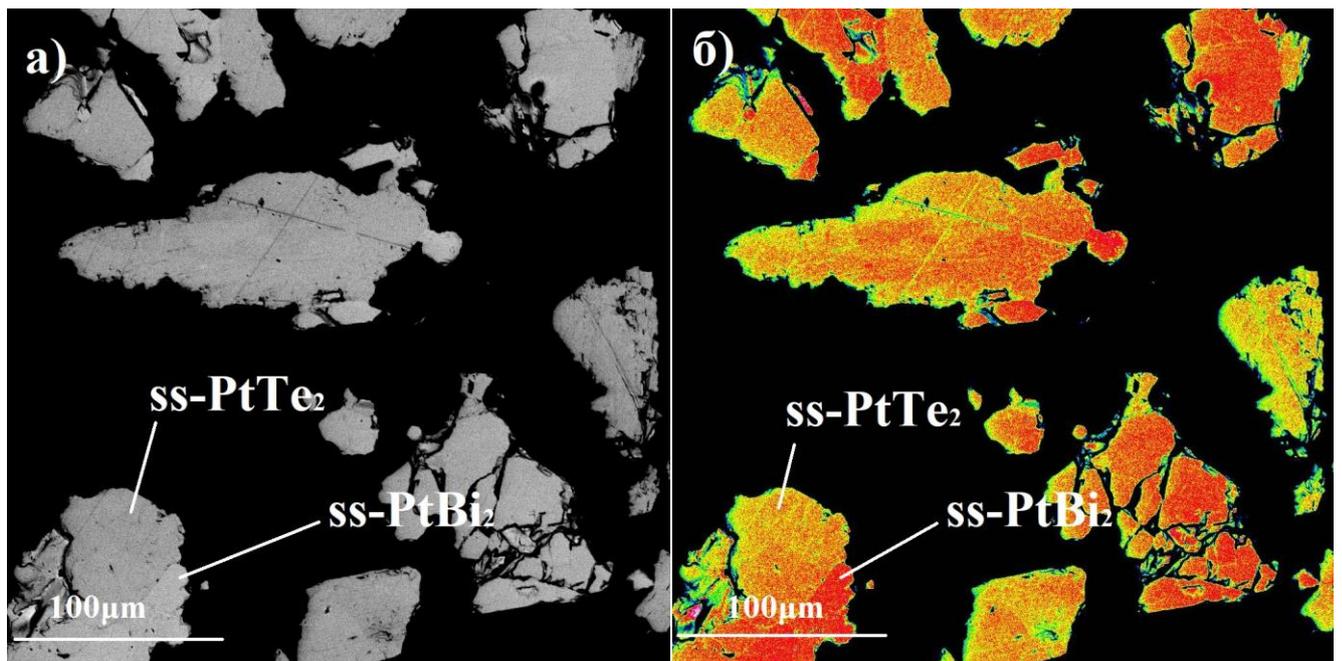
Установление фазовых отношений в богатой Pt области диаграммы (левее фазы  $ss\text{-PtTe}_2$ ) было затруднено низкой кинетикой, возникающей из-за высокого содержания Pt и отсутствия жидких фаз: очень часто часть Pt оставалась непрореагировавшей из-за чего фигуративная точка смещалась. Кроме того, для таких образцов были характерны диаметр зерен, сравнимый с диаметром электронного пучка (или меньше него; рис. 33а, б), и отсутствие контрастности (рис. 34, рис. 35а, б). Небольшой размер зерен и близкие значения среднего атомного номера соседствующих фаз оказывали сильное влияние на результаты определения локального химического состава (в частности, когда фазовые ассоциации состояли только из теллуридов Pt), а в некоторых случаях можно было судить только о локальных равновесиях. Фазовые отношения с участием фазы  $ss\text{-Pt}_2\text{Te}_3$  установлены только предположительно и вытекают либо из косвенных данных, либо из экспериментально установленных пограничных равновесий.



**Рисунок 33.** Электронное изображение участка образца 4474 а) в режиме отраженных электронов и б) в режиме отраженных электронов после мнимой цветовой обработки.



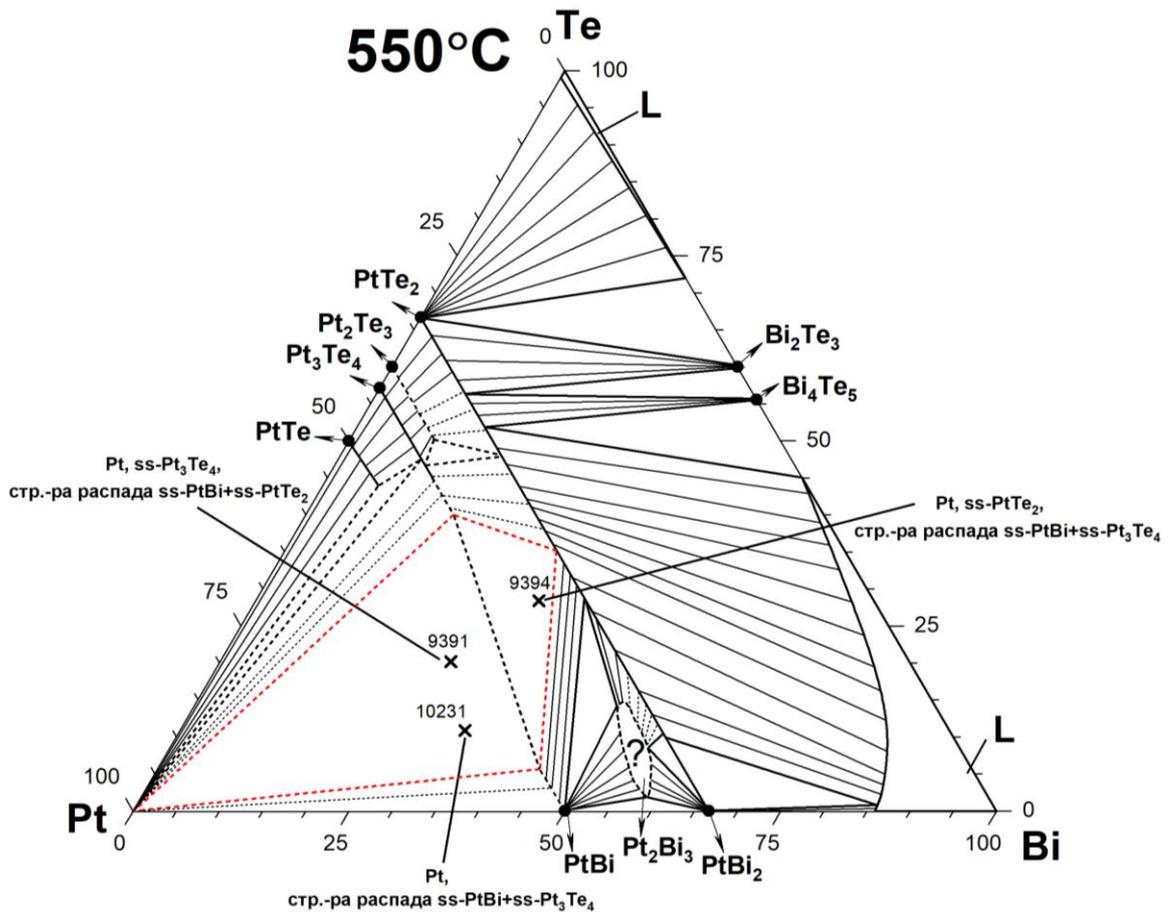
**Рисунок 34.** Электронное изображение участка образца а) 9130 в режиме отраженных электронов.



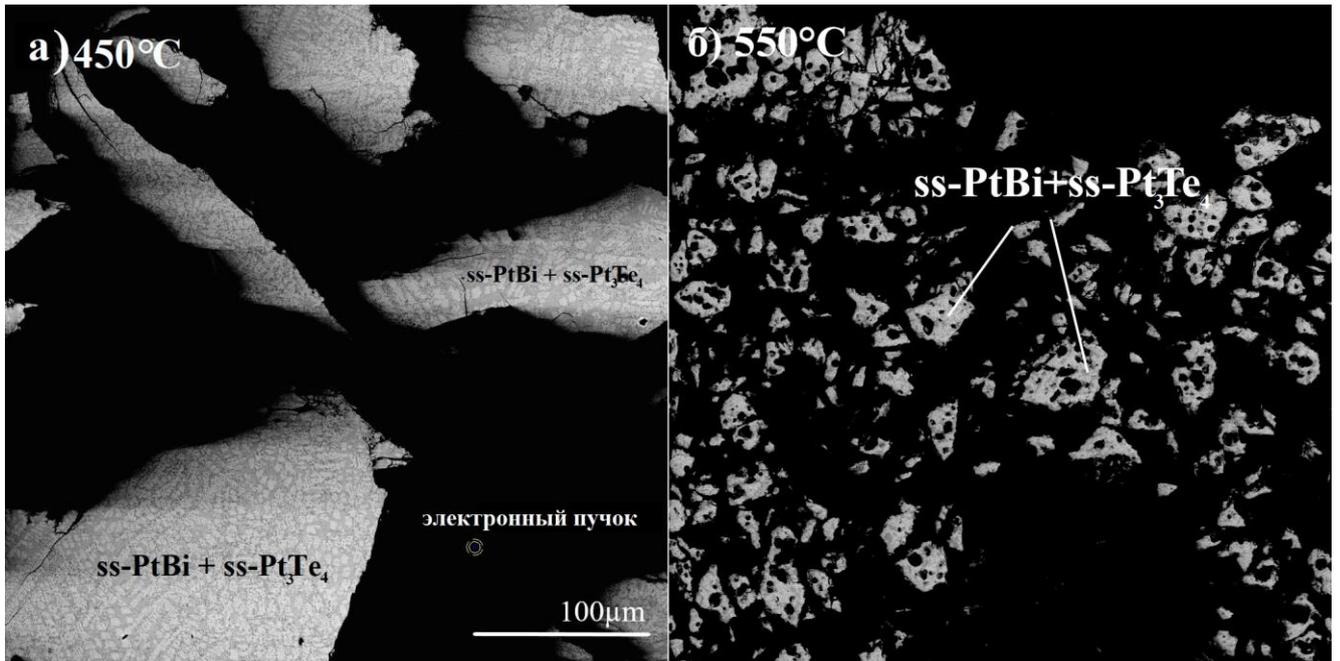
**Рисунок 35.** Электронное изображение участка образца 9072 а) в режиме отраженных электронов и б) в режиме отраженных электронов после мнимой цветовой обработки. Состав  $ss\text{-PtTe}_2$ :  $\text{Pt}_{33.3\pm 0.5}\text{Bi}_{49.1\pm 5.5}\text{Te}_{17.6\pm 5.3}$ ;  $ss\text{-PtBi}_2$ :  $\text{Pt}_{32.3\pm 2.0}\text{Bi}_{60.9\pm 7.9}\text{Te}_{6.8\pm 7.0}$ .

Одним из загадочных мест диаграммы является область  $\text{Pt-Pt}_3\text{Te}_4\text{-PtTe}_2\text{-PtBi}$  (рис. 36). В образцах из этой области всегда присутствует металлическая Pt и зерна со структурой распада. Для образцов из области, наиболее приближенной к Pt, характерно наличие только Pt и распада  $ss\text{-PtBi} + ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$  (рис. 37). При смещении в сторону  $ss\text{-PtTe}_2$  образуются ассоциации 1) Pt, крупных зерен  $ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$  и зерен со структурой распада  $ss\text{-PtBi} + ss\text{-PtTe}_2$  (рис. 38а, б) или 2) Pt, крупных зерен  $ss\text{-PtTe}_2$  и зерен со

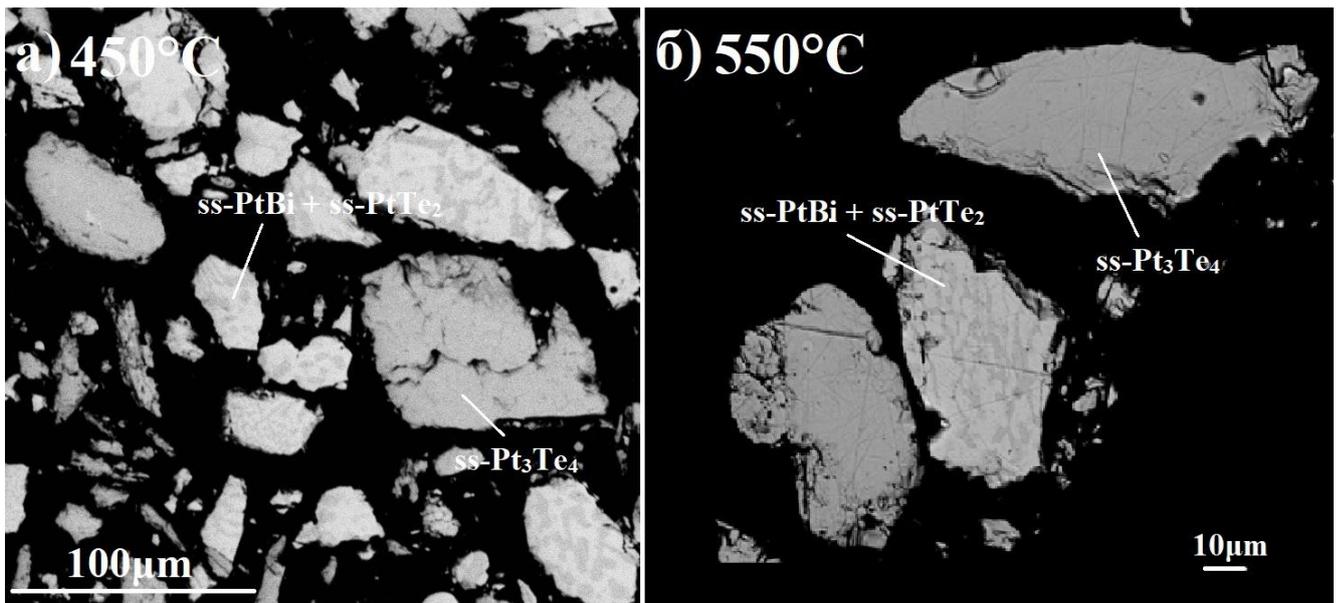
структурой распада  $ss\text{-PtBi} + ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$ . Причина образования подобных ассоциаций не ясна. Вероятно, подобные картины – следствие высокотемпературных процессов, происходящих на начальном этапе отжига, когда шихта нагревается до высокой температуры, требующейся для взаимного растворения компонентов (в частности Pt) и диффузии. При  $850^\circ\text{C}$  и выше могла сформироваться ассоциация металлической Pt с какой-то «высокотемпературной» фазой, не устойчивой при рабочих температурах ( $350\text{--}550^\circ\text{C}$ ). Затем, при понижении температуры, «высокотемпературная» фаза равновесно распалась на стабильные  $ss\text{-PtBi}$  и  $ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$ . То же самое могло произойти и в образцах, где ассоциировали Pt,  $ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$  (или  $ss\text{-PtTe}_2$ ) и распад  $ss\text{-PtBi} + ss\text{-PtTe}_2$  (или  $ss\text{-PtBi} + ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$ ), только в этих случаях при высокой температуре образовались Pt,  $ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$  (или  $ss\text{-PtTe}_2$ ) и «высокотемпературная» фаза, которая впоследствии претерпела эвтектоидный распад. Поэтому в данной области фазовые отношения строились по локальным равновесиям (равновесия  $ss\text{-PtBi} - ss\text{-PtTe}_2$  и  $ss\text{-PtBi} - ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4$ ). Трехфазное равновесие  $\text{Pt} - ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4 - ss\text{-PtBi}$  вытекает из обрамляющих двухфазных равновесий.



**Рисунок 36.** Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при  $550^\circ\text{C}$  с выделенной областью  $\text{Pt} - ss\text{-Pt}_3\text{Te}_4 - ss\text{-PtBi}$ . Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.



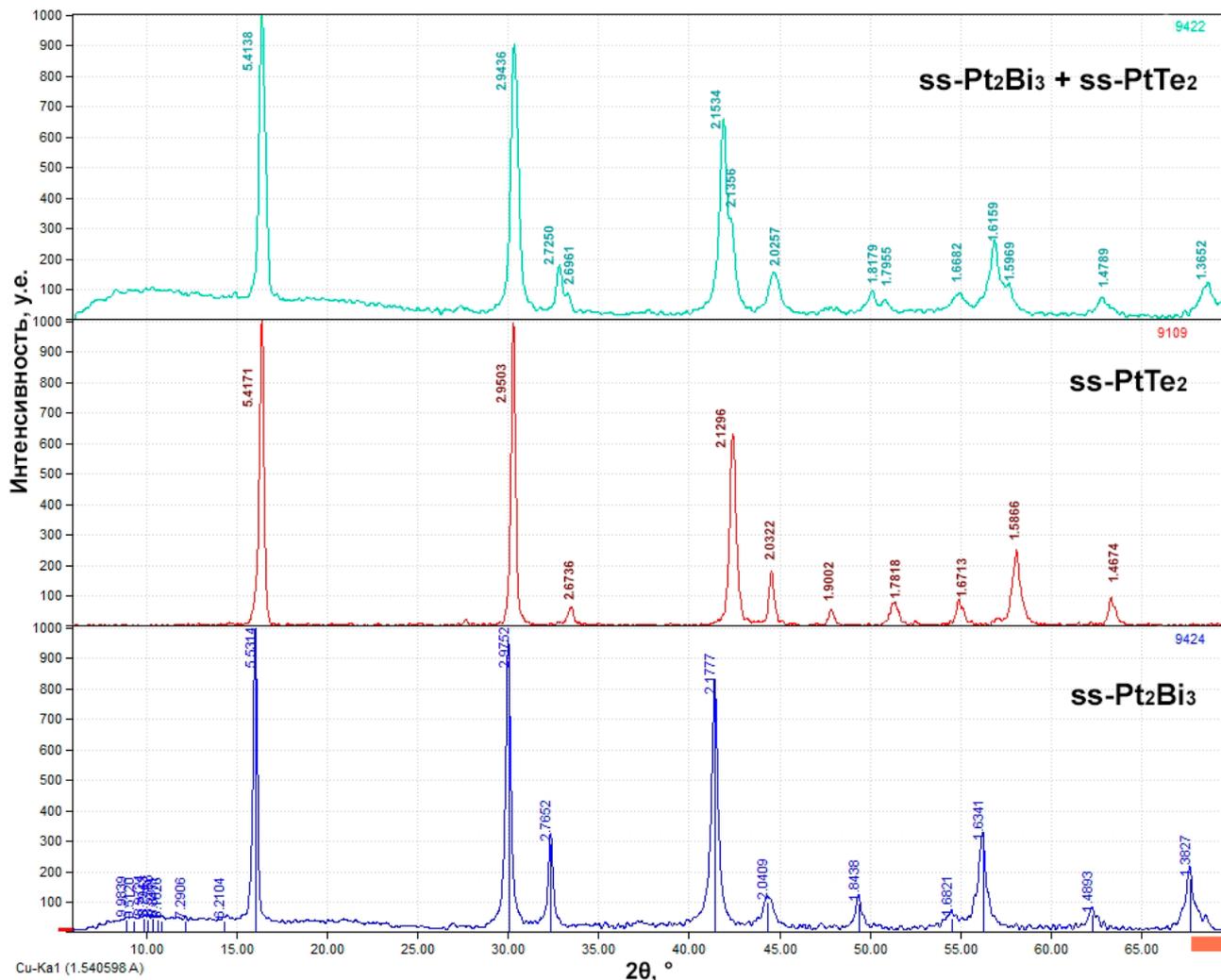
**Рисунок 37.** Электронное изображение участка образца а) 9187 (450°C) и б) 10231 (550°C) в режиме отраженных электронов.



**Рисунок 38.** Электронное изображение участка образца а) 9401 (450°C) и б) 9391 (550°C) в режиме отраженных электронов.

Обращают на себя внимание равновесия, в которых ассоциируют  $ss\text{-PtTe}_2$  и  $ss\text{-Pt}_2\text{Bi}_3$ . Порошковые рентгеновские дифрактограммы чистых фаз отличаются между собой (Приложение А2). При вхождении третьего компонента в структуру этих фаз происходит смещение рефлексов и дифрактограммы становятся схожими между собой настолько, что отличить эти фазы друг от друга становится затруднительно (рис. 39), что показано на порошковой дифрактограмме их бинарной ассоциации. Главным

отличием может служить соотношение высот второго и третьего рефлексов и наличие рефлекса на  $\sim 67^\circ$  у фазы  $ss-Pt_2Bi_3$ .

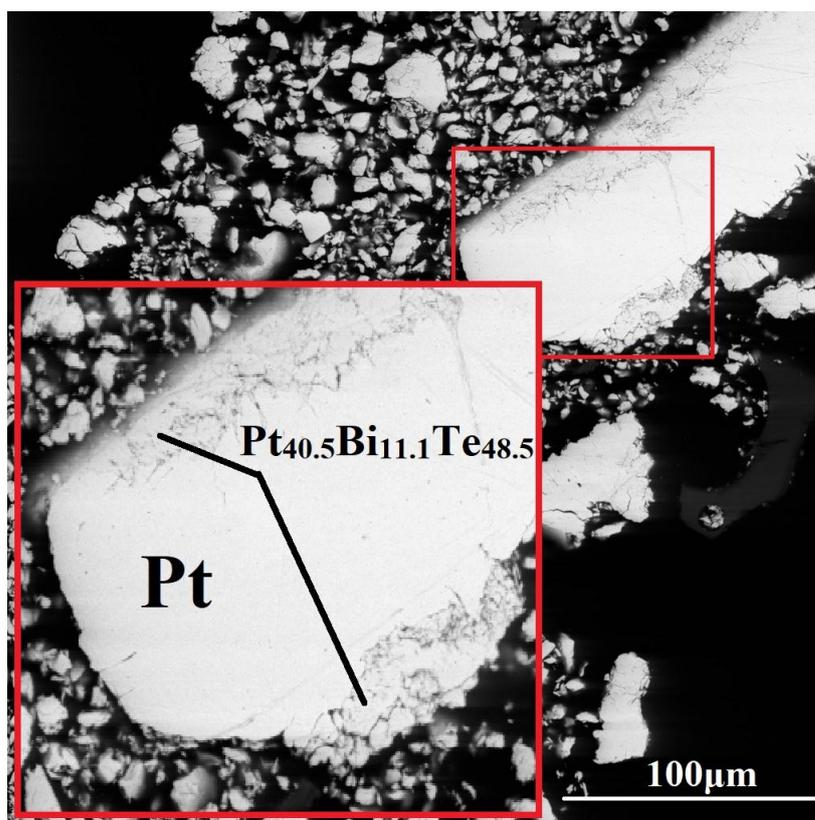


**Рисунок 39.** Дифрактограммы однофазных образцов  $ss-PtTe_2$  и  $ss-Pt_2Bi_3$  и ассоциации  $ss-PtTe_2 + ss-Pt_2Bi_3$ .

Системе Pt-Bi-Te присущи 3 двухфазных равновесия, имеющие практическое значение. Используя поле двухфазного равновесия  $ss-PtTe_2 - Bi(L)$  можно выращивать кристаллы фазы  $ss-PtTe_2$  раствор-расплавным методом в широком диапазоне составов, а равновесие  $ss-PtBi_2 - Bi(L)$  можно использовать для роста кристаллов  $ss-PtBi_2$ . Кроме того в системе есть двухфазное равновесие  $ss-PtTe_2 - Te(L)$ , которое также позволяет выращивать кристаллы  $ss-PtTe_2$ , при этом состав  $ss-PtTe_2$  при любом составе жидкого Te остается близок к беспримесной фазе  $PtTe_2$  (содержание Bi менее 1 ат.%). Однако для получения последних кристаллов необходимо повысить температуру минимум до  $600^\circ C$ , чтобы исчезла фаза  $Bi_2Te_3$ , вступающая с  $ss-PtTe_2$  в двухфазное и трехфазное (образец 9020, равновесие  $ss-PtTe_2 - Te(L) - Bi_2Te_3$ ; рис. 32) равновесия.

### 1.5.2.3 Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te при 350°C

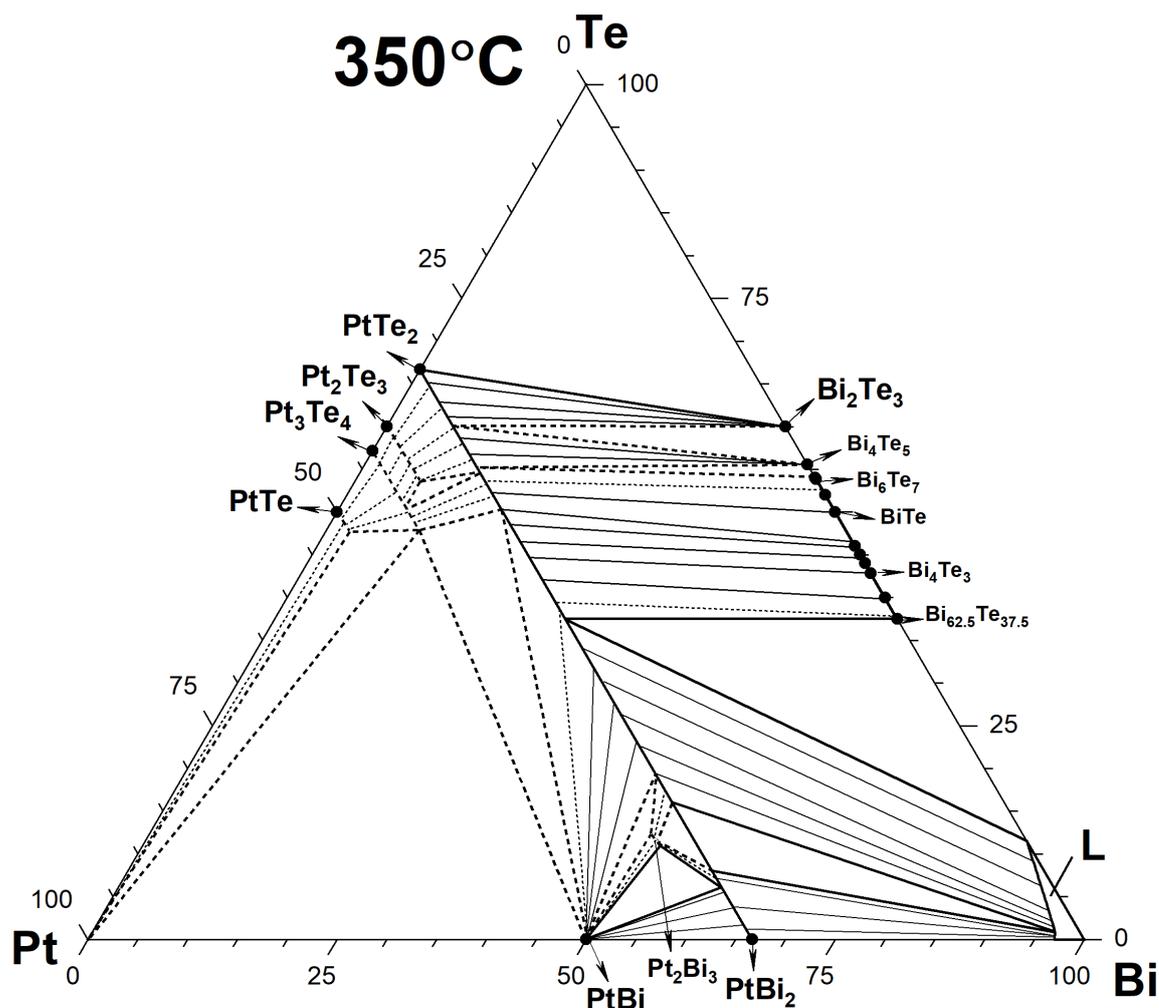
Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te при температуре 350°C изучены в меньшей степени: из системы полностью уходит расплав Te, а расплав Bi минимален, что сильно сказывается на и без того низкой скорости протекания твердофазных реакций. В большинстве образцов были найдены куски непрореагировавшей Pt с реакционной каймой (рис. 40) или без нее. Большая часть равновесий построена путем экстраполяции с температур 450 и 550°C.



**Рисунок 40.** Электронное изображение участка образца 9087 (350°C) в режиме отраженных электронов.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы Pt-Bi-Te при температуре 350°C представлено на рис. 41.

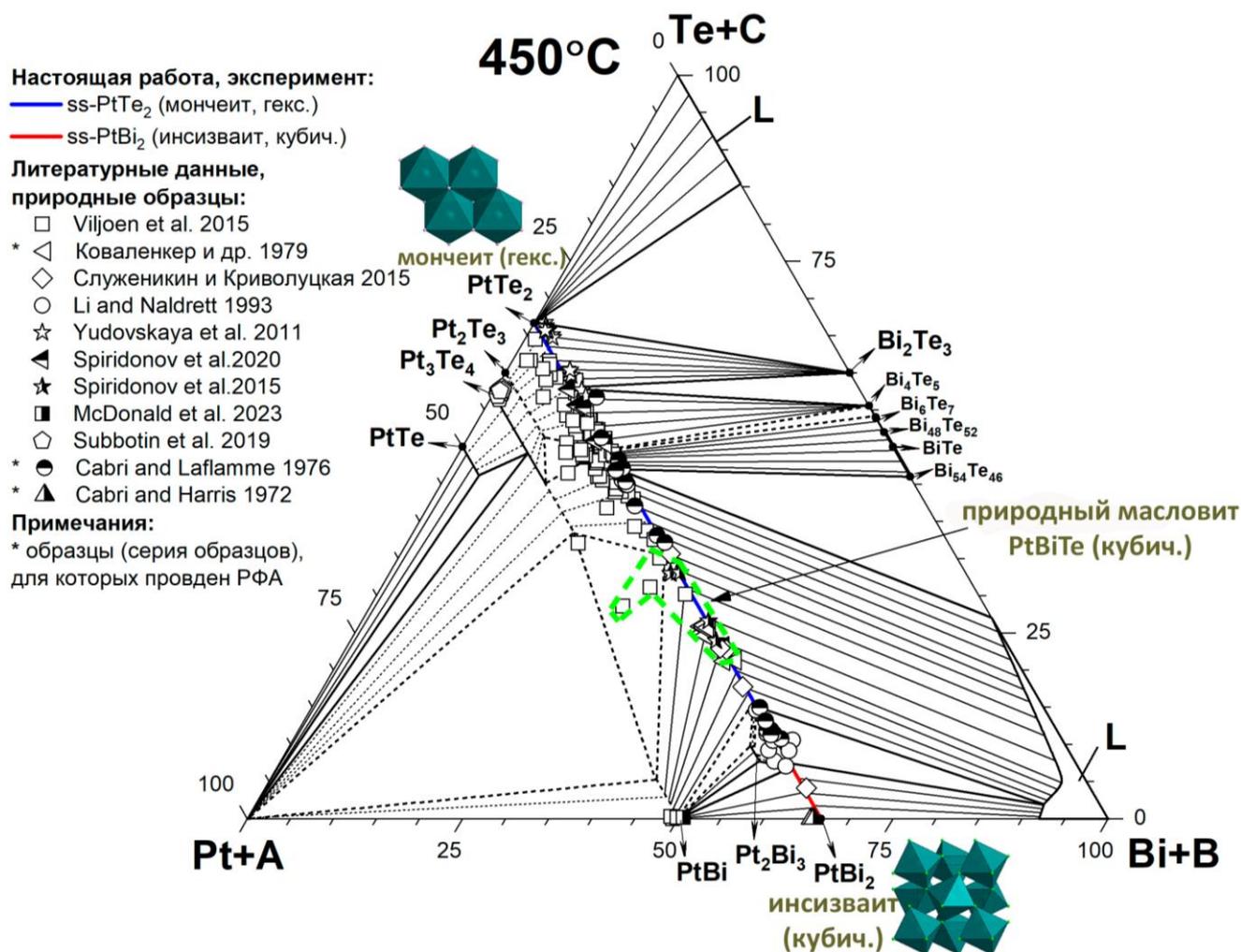
При понижении температуры до 350°C в системе возрастает число стабильных теллуридов Bi, фаза PtBi перестает растворять Te, сужается область гомогенности фазы ss-Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>. В целом, фазовые равновесия качественно остаются теми же, что и при температуре 450°C, за исключением равновесия Bi<sub>54</sub>Te<sub>46</sub> – ss-PtTe<sub>2</sub> – Bi(L): оно меняется на Bi<sub>62.5</sub>Te<sub>37.5</sub> – ss-PtTe<sub>2</sub> – Bi(L).



**Рисунок 41.** Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 350°C. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.

#### *1.5.2.4 Сопоставление полученных экспериментальных данных с природными и получение синтетического аналога масловита в системе Pt-Pd-Bi-Te*

На рис. 42 представлено полученное изотермическое сечение фазовой диаграммы Pt-Bi-Te для 450°C с нанесенными на него данными по составу природных образцов теллуридов, висмутидов и висмутотеллуридов Pt.



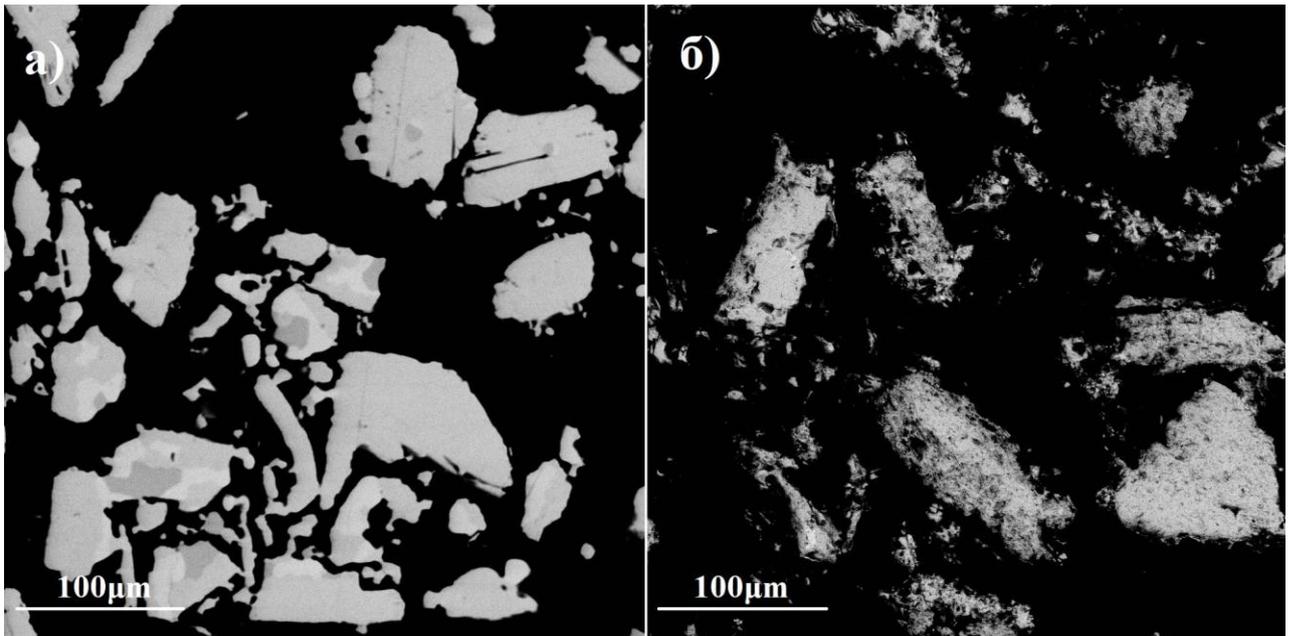
**Рисунок 42.** Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 450°C с нанесенными данными по составу природных висмутотеллуридов Pt. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия. A = Ru, Rh, Au, Ag, Fe, Ni, Cu, Zn; B = As, Sb, Pb, Sn, Se, S.

Полученные экспериментальные данные не во всем согласуются с природными данными по двум причинам:

1) Минералы, химический состав которых находится в области, отмеченной зелёным пунктиром, авторы приведенных работ, за исключением работы Служеникина и Криволицкой (2015), относят к масловиту PtBiTe, который, согласно данным Коваленкера и др. (1979), кристаллизуется в кубической сингонии. Однако эта область составов, исходя из полученных нами экспериментальных данных, соответствует фазе ss-PtTe<sub>2</sub>, структура которой схожа со структурой мончеита PtTe<sub>2</sub> (гексагональная сингония). Поскольку кристаллическая структура масловита до настоящего времени достоверно не расшифрована, а большая часть образований, отнесенных к масловиту, не была рентгенографически изучена, возникает вопрос о правильности идентификации найденных минералов;

2) В работах Служеникина и Криволицкой (2015), Li and Naldrett (1973), Cabri and Laflamme (1976) был обнаружен инсизваит  $PtBi_2$  с высоким содержанием Te – выходящим за границы экспериментально установленной области гомогенности  $ss-PtBi_2$  (эта область показана красной линией на рис. 42). По нашим данным, в синтетическую фазу  $ss-PtBi_2$  может входить не более 8 ат.% Te. Таким образом, составы Li and Naldrett (1973) и Cabri and Laflamme (1976) попадают на экспериментально установленную область двухфазного равновесия  $ss-PtTe_2 - ss-PtBi_2$ , а составы Служеникина и Криволицкой (2015) – на область  $ss-PtTe_2$ . При этом рентгенографические данные, подтверждающие, что найденные зерна являются инсизваитом, есть только для образцов из работы Cabri and Laflamme (1976). Важно, что образцы из этих работ содержат не только Pt, Bi и Te, но и примеси Sb, Pd и Sn: в работе Служеникина и Криволицкой (2015) образцы содержали до 23 ат.% Te, до 5 ат.% Sb и 8 ат.% Pd (в одном образце); в работе Li and Naldrett (1993) содержание Te достигало 14 ат.%, Sn – около 1 ат.%, а Pd – до 4 ат.%; в работе Cabri and Laflamme (1976) зерна инсизваита содержали до 14 ат.% Te, до 4 ат.% Sb и до 2 ат.% Sn. Таким образом, описанное несоответствие можно связать со стабилизирующим влиянием примесных компонентов (Sb, Sn, Pd), но только при условии, что найденные зерна являются именно инсизваитом (в двух работах из трех рентгенографические методы не применялись), а не высокозамещенным мончеитом или структурой распада.

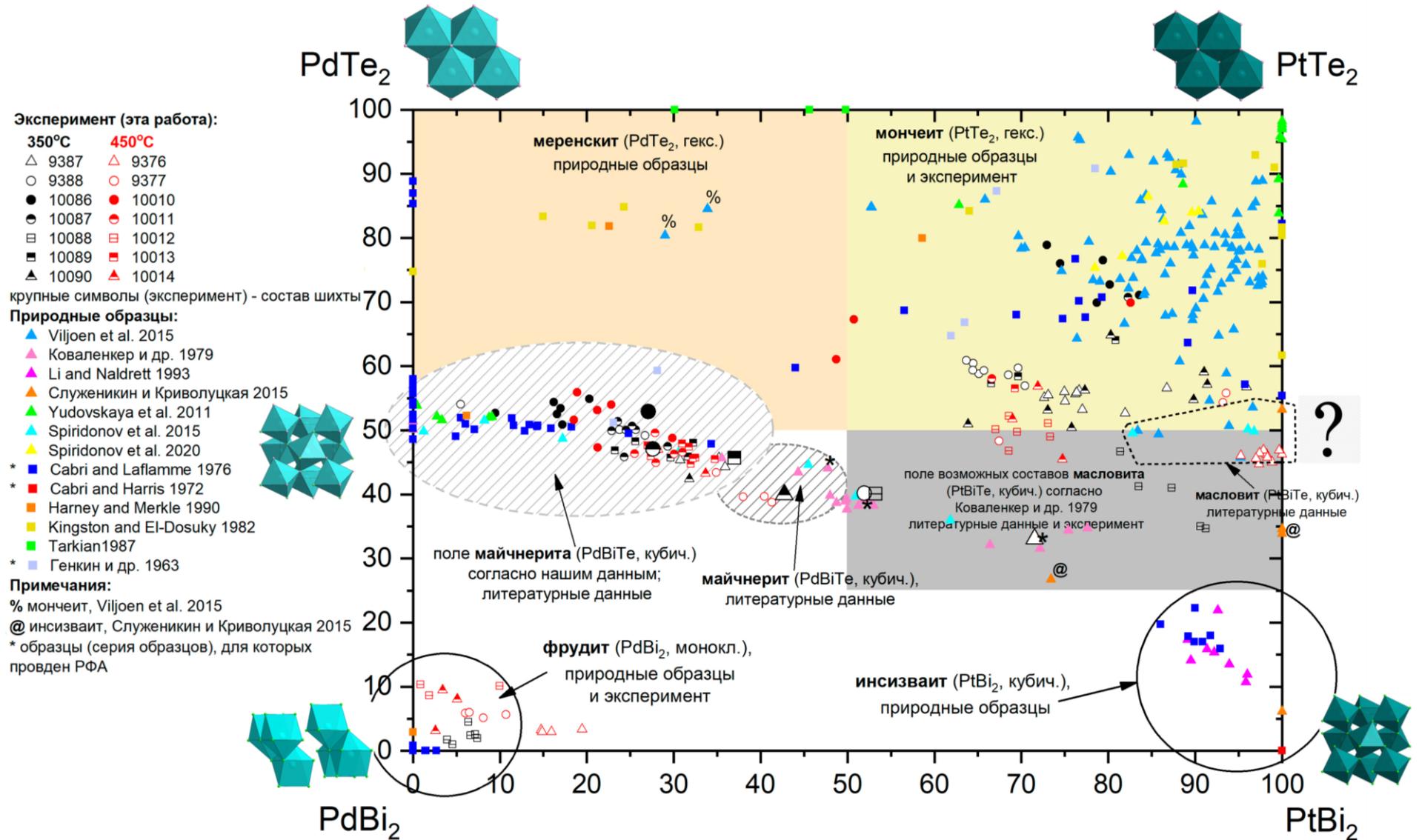
Поскольку в рамках изучения системы Pt-Bi-Te фазу  $PtBiTe$  со структурой масловита получить не удалось, а в природных образцах масловита часто присутствует примесь Pd и, кроме того, рентгенографически масловит очень схож с инсизваитом  $PtBi_2$  и майчнеритом  $PdBiTe$  (Коваленкер и др., 1979), для решения вопроса о влиянии Pd на стабилизацию масловита и возможностей формирования твердого раствора  $PdBiTe-PtBiTe-PtBi_2$  были синтезированы 14 образцов из системы Pt-Pd-Bi-Te при температурах 350 и 450°C. Все полученные образцы изучались методами РСМА и РФА. Информация о составе шихты, результатах РСМА и РФА анализа представлена в Приложении А (табл. А5-А6). Для некоторых образцов была характерна высокая контрастность, как, например, в случае с образцом 9177 (рис. 43а), а для других – низкая (образец 9367; рис. 43б). Низкая контрастность сказывалась на точности определения локального химического состава образцов.



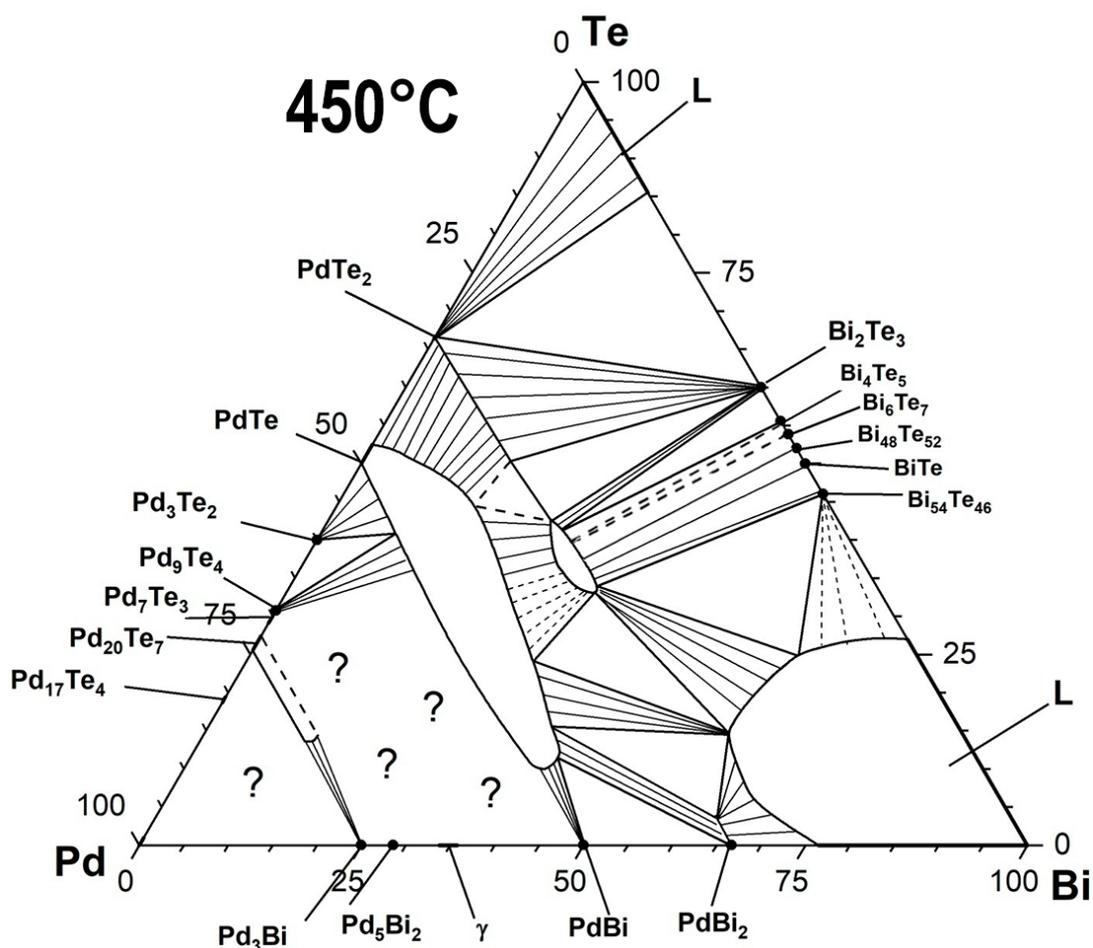
**Рисунок 43.** Электронное изображение участка образца а) 9177 и б) 9367 в режиме отраженных электронов.

Полученные данные по химическому и фазовому составу образцов рассматриваются для двух температур в рамках одного квазитройного среза  $\text{PdTe}_2\text{-PtTe}_2\text{-PtBi}_2\text{-PdBi}_2$  (рис. 44) диаграммы  $\text{Pt-Pd-Bi-Te}$ . Помимо экспериментальных данных на диаграмму также были нанесены составы природных образцов минералов, входящих в рамки рассматриваемой системы.

Результаты проведенных экспериментов неоднозначны и сложны в интерпретации. Ни один из образцов не получился однофазным. В области, богатой Pd и Bi, система перестает быть квазитройной, т.к. в этих условиях в трехкомпонентной системе  $\text{Pd-Bi-Te}$  (рис. 45; Чареева и др. 2024) в равновесии находится бинарная ассоциация  $\text{PdTe}$  с Bi вместо ассоциации  $\text{PdBi}_2$  с  $\text{PdTe}_2$  (или  $\text{PdBi}_2$  с  $\text{PdBiTe}$ ). Вследствие этого, в некоторых образцах (чаще при  $450^\circ\text{C}$ ) встречались структуры распада, состоящие из чистого Bi и фазы  $\alpha\text{PdBi}_2$ . Как при  $350^\circ\text{C}$ , так и при  $450^\circ\text{C}$  в области возможных составов масловита, границы которого взяты из работы Коваленкера и др. (1979), наблюдались ассоциации майчнерита с мончеитом, мончеита с инсизваитом или мончеита с фрудитом ( $\alpha\text{PdBi}_2$ ). Исходя из полученных данных, можно предположить, что либо 1) природный масловит на самом деле не отдельный минеральный вид, а насыщенная Te разновидность инсизваита ( $\text{PtBi}_2$ ), либо 2) стабилизация масловита происходит в других физико-химических условиях (например, в условиях повышенного давления или пониженной температуры).



**Рисунок 44.** Квазитройная диаграмма PdBi<sub>2</sub>-PdTe<sub>2</sub>-PtTe<sub>2</sub>-PtBi<sub>2</sub> с нанесенными литературными данными по химическому составу природных образцов и данными РСМА образцов, полученных при 450°C. По оси абсцисс откладывается отношение Pt/(Pt+Pd+A), по оси ординат – Te/(Bi+Te+B). A = Ru, Rh, Au, Ag, Fe, Ni, Cu, Zn; B = As, Sb, Pb, Sn, Se, S.



**Рисунок 45.** Изотермическое сечение системы Pd-Bi-Te при 450°C (Чарева и др., 2024). Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.

## Глава II. Получение кристаллов платиновых фаз

Предпринятые нами попытки получения кристаллов халькогенидов и пниктидов платиноидов миллиметрового размера раствор-расплавным методом в стационарном температурном градиенте в расплавах галогенидов щелочных металлов не увенчались успехом. Вместе с тем, такая вариация раствор-расплавного метода может быть успешно применена для получения крупных (до нескольких мм) кристаллов халькогенидов других металлов. В частности, этим методом нами были получены кристаллы сфалерита ZnS, допированные элементами подгруппы меди (Cu, Ag) и In. Выращенные кристаллы были использованы для определения структурно-химического состояния примесей, а метод может найти применение при получении материалов для электронной промышленности.

Из-за непригодности раствор-расплавного метода с использованием расплавов галогенидов щелочных металлов для получения кристаллов  $ss\text{-PtTe}_2$ , в качестве ростовой среды использовались жидкие Bi и Te.

Согласно фазовой диаграмме Pt-Bi-Te, в системе существуют равновесия  $ss\text{-PtTe}_2 - \text{Bi(L)}$  и  $ss\text{-PtTe}_2 - \text{Te(L)}$ , которые можно использовать для получения крупнокристаллической формы  $ss\text{-PtTe}_2$  с разной степенью замещения Te-Bi. Кристаллы выращивали раствор-расплавным методом в двух вариантах его реализации: 1) в градиентных условиях в расплаве Bi для получения  $ss\text{-PtTe}_2$  с высоким содержанием Bi и 2) путем испарения летучего растворителя (Te) для получения  $ss\text{-PtTe}_2$  с низким содержанием Bi. Кроме того, в рамках данной работы способ получения кристаллов путем испарения Te был применен для получения беспримесного  $\text{PtTe}_2$ .

## 2.1 Раствор-расплавный метод как способ получения кристаллов

Раствор-расплавный метод – метод получения кристаллов из пересыщенных расплавов. Суть метода заключается в создании пересыщения среды, что приводит к образованию кристаллов, состав которых не совпадает с составом исходного расплава (Вильке, 1977).

К преимуществам раствор-расплавного метода можно отнести широкий рабочий температурный диапазон (от 25 до 1500°C), спектр возможных растворителей: различные комбинации оксидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений; возможность получения кристаллов инконгруэнтно плавящихся веществ (Vymazalová and Chareev, 2018).

Пересыщение среды может создаваться за счет (Вильке, 1977):

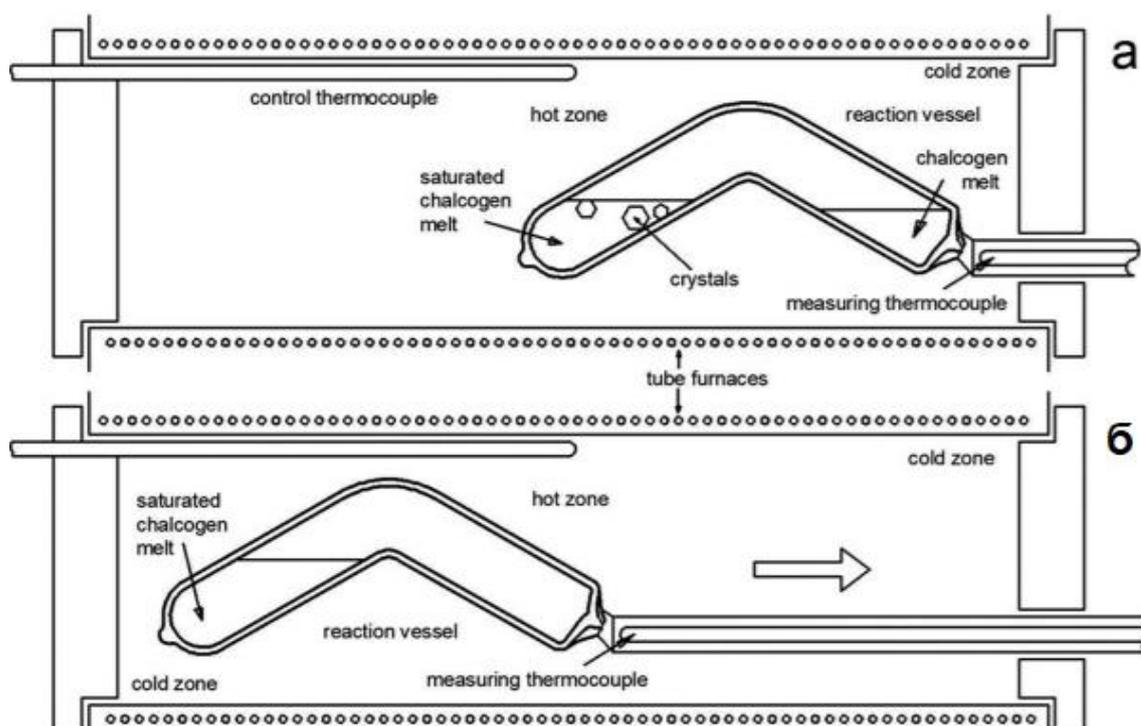
- *охлаждения смеси;*
- *испарения растворителя;*
- *создания градиентных условий* (Чареев, 2016; Yan et al., 2017).

В случае получения кристаллов *охлаждением* смеси, исходную шихту, содержащую растворитель и целевые компоненты, в порошкообразном состоянии вносят в тигель из какого-либо инертного материала (например, драгоценные металлы, корунд, кварц), который, в свою очередь, плотно закрывается крышкой, что препятствует уходу растворителя из системы. Затем, за максимально короткий срок

(несколько часов), тигель нагревается до максимальной температуры (которая определяется свойствами системы), после чего температуру быстро снижают на 50-100°C для создания пересыщения среды и образования зародышей. После этого температуру медленно снижают по 3-5°C в час до необходимого значения температуры. Полученные кристаллы либо изымают из тигля, либо механически/химически извлекают из расплава (Вильке, 1977).

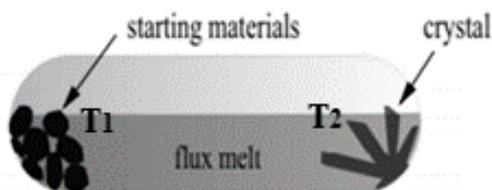
Если растворитель обладает достаточной упругостью паров (например, Te или Se), то пересыщение среды можно создать испарением растворителя. В отличие от охлаждения смеси, данный способ позволяет получать кристаллы в неизменных во времени физико-химических условиях, что, в свою очередь, исключает возможность образования зональных кристаллов (Вильке, 1977).

В качестве реакционного сосуда может использоваться ампула из кварцевого стекла в форме бумеранга (рис. 46). Растворитель с растворенными в нем веществами находится в левой части сосуда (в зоне роста, горячей части реакционного сосуда) при некоторой температуре  $T_1$ , значение которой выше температуры плавления растворителя. Растворитель постепенно испаряется и конденсируется в правой части ампулы (в холодной части реакционного сосуда) при более низкой температуре  $T_2$ . Удаление растворителя из ростовой среды приводит к ее пересыщению, вследствие чего образуются кристаллы вещества/веществ (Fiechter and Kühne, 1987).



**Рисунок 46.** Реакционный сосуд для получения кристаллов методом испарения растворителя (Chareev et al., 2020, на примере халькогена). а) в качестве реакционного сосуда используется ампула из кварцевого стекла в форме бумеранга. Растворитель с растворенными компонентами находится в горячей части печи (слева), конденсированный растворитель находится в более холодной части печи (справа). б) вариант расположения реакционного сосуда перед началом роста кристаллов для более полного растворения компонентов в растворителе. Стрелка указывает на смещение реакционного сосуда для «запуска» процессов испарения растворителя и роста кристаллов.

Кристаллы также можно получать перекристаллизацией в температурном градиенте, включая стационарный температурный градиент (Vymazalová and Chareev, 2018). Одна из техник этого метода заключается в следующем (рис. 47). Цилиндрический реакционный сосуд (например, из кварцевого стекла) с шихтой, содержащей большой избыток растворителя и компоненты целевого соединения, помещается в горизонтальную трубчатую печь, в которой создается некоторый температурный градиент. Шихта находится в горячей части, где температура на  $50^{\circ}\text{C}$  и более градусов выше, чем в холодной части. Постепенно растворяясь, за счет градиента концентрации, вещество мигрирует в холодную часть ампулы, где происходит его кристаллизация (Vymazalová and Chareev, 2018).



**Рисунок 47.** Схема раствор-расплавного метода в горизонтальном градиенте температуры (Yan et al., 2017). Растворенное вещество диффундирует из части с температурой  $T_1$  (горячий конец ампулы) в часть ампулы с температурой  $T_2$  (холодный конец ампулы), где кристаллизуется за счет снижения растворимости при понижении температуры.

## 2.2 Методические аспекты получения кристаллов $ss\text{-PtTe}_2$ и $\text{PtTe}_2$

### 2.2.1 Получение кристаллов высокозамещенного $ss\text{-PtTe}_2$ в стационарном температурном градиенте

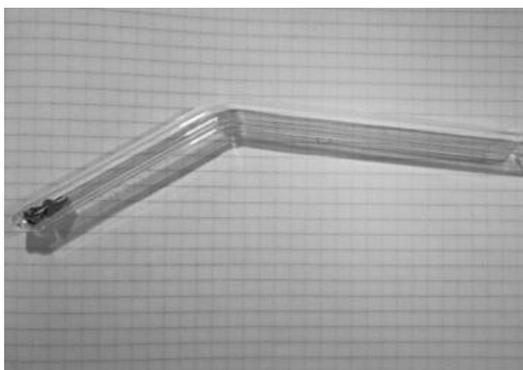
Кристаллы твердого раствора  $ss\text{-PtTe}_2$  получали раствор-расплавным методом в горизонтальном температурном градиенте в ампуле из кварцевого стекла. В качестве транспортной среды использовали жидкий  $\text{Vi}$ .

В реакционный сосуд поместили шихту состава  $\text{Pt} - 5.1$  мол.%,  $\text{Vi} - 87.9$  мол.%,  $\text{Te} - 7.0$  мол.%, при этом общая масса составила  $\sim 20$  г. Далее ампулу с шихтой вакуумировали, запаяли в пламени кислородно-газовой горелки и поместили в горизонтальную трубчатую печь сопротивления в наклонном положении (для

растворения Te и Pt в Bi). В таком положении ампулу с реакционной смесью выдерживали при 550°C в течение 5 суток. По истечении 5 суток, поменяли положение ампулы на строго горизонтальное и грели в течение 13 суток при температуре горячего конца 420°C, холодного – 378°C.

### 2.2.2 Получение кристаллов низкозамещенного $ss\text{-PtTe}_2$ и беспримесного $\text{PtTe}_2$ и испарением растворителя

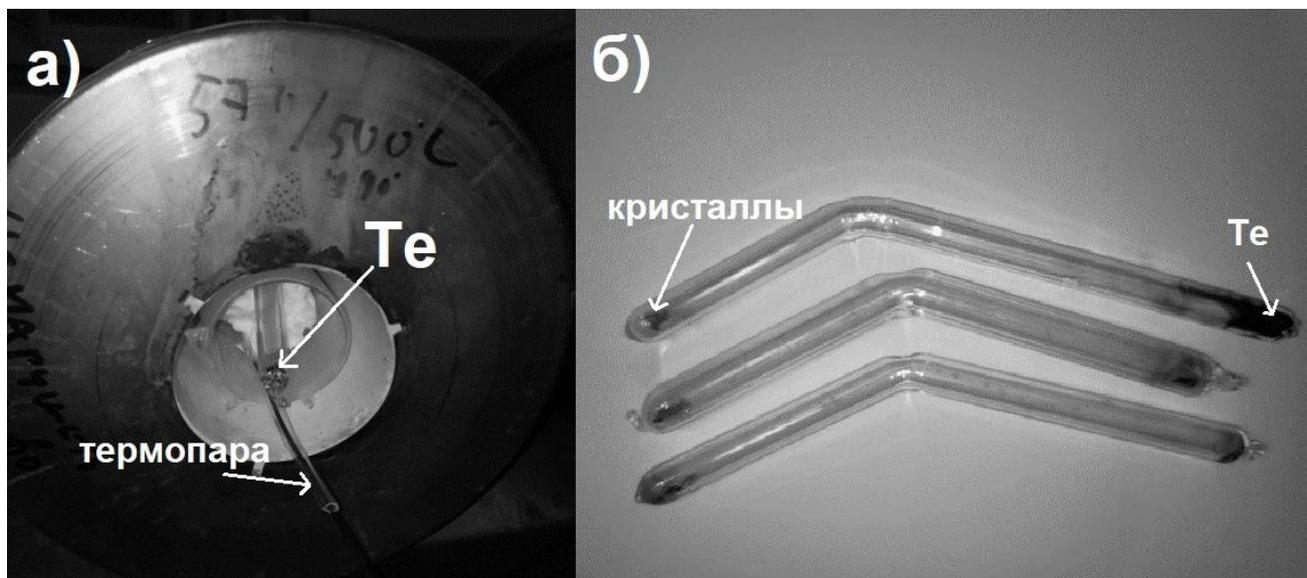
Для получения кристаллов низкозамещенного  $ss\text{-PtTe}_2$  и беспримесного  $\text{PtTe}_2$  использовали раствор-расплавный метод, в котором пересыщение среды создавалось испарением летучего растворителя – Te. В данном случае использовали ампулы из кварцевого стекла в форме бумеранга (рис. 48).



**Рисунок 48.** Ампула из кварцевого стекла с помещенной внутрь шихтой.

На начальном этапе надо было определить температуру распада  $\text{PtTe}_2$  и растворимость Pt в Te при выбранной температуре по соответствующей фазовой диаграмме (см. раздел 1.1.2; рис. 2): температура распада  $\text{PtTe}_2$  составляет 1150°C, растворимость Pt в Te ~5 мас.% при 700°C. Ампулу с шихтой массой ~1 г и составом Pt 5.08 мас.% (3.38 мол.%), Te – 94.92 мас.% (96.62 мол.%) вакуумировали, запаяли и поместили в горизонтальную трубчатую печь сопротивления в таком положении, чтобы испаряющийся при нагревании растворитель (Te), конденсируясь в более холодной части, стекал вниз по стенкам и, таким образом, возвращался в реакционную среду. Данная процедура была необходима для более полного растворения Pt в Te. В таком положении ампулу с шихтой нагревали при 650°C в течение суток. По истечении суток поменяли положение ампулы так, чтобы оба конца ампулы смотрели вниз (при таком расположении происходит непосредственный рост кристаллов). В таком положении ампулу выдержали в печи 3 суток при температуре горячего конца 700°C, холодного –

590°C. Температуру холодного конца контролировали с помощью дополнительной термопары (рис. 49а). После нагревания ампулу оставили в открытой печи для медленного охлаждения. Полученные кристаллы находились в горячем конце ампулы, конденсированный Te – в холодном (рис. 49б).



**Рисунок 49.** а) Горизонтальная трубчатая печь сопротивления после выключения. Внутри печи находится ампула с шихтой и термопара для определения температуры холодного конца. Внутри ампулы виден жидкий Te (в холодном конце); б) Ампулы с полученными кристаллами. В левом (горячем) конце ампулы находятся кристаллы, в правом (холодном) – растворитель.

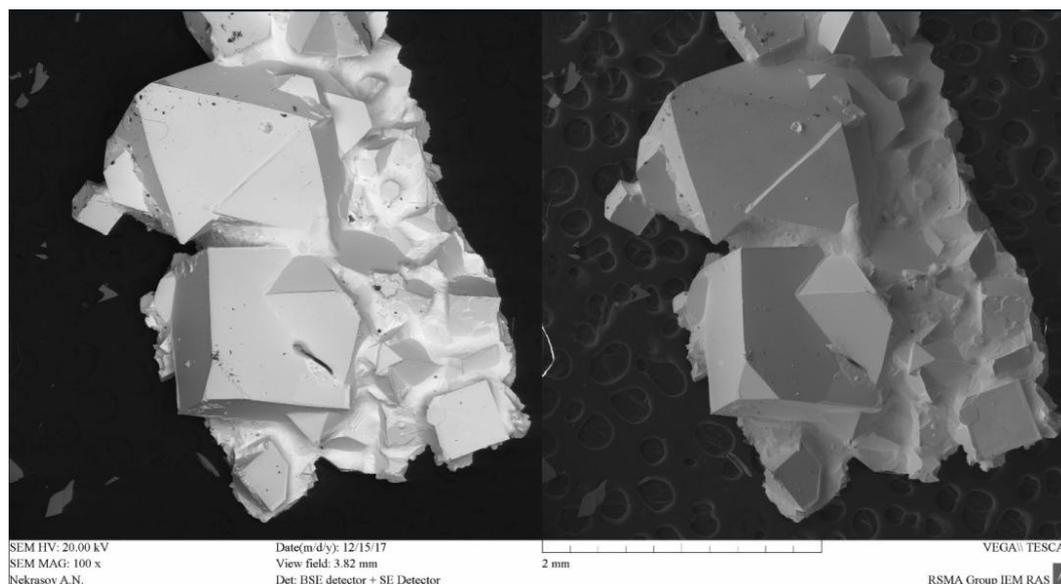
### 2.3 Результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше при обсуждении фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te, в системе существуют два равновесия, позволяющие получить кристаллы ss-PtTe<sub>2</sub>: 1) равновесие ss-PtTe<sub>2</sub> – Bi(L) с высокой степенью замещения Te на Bi и 2) равновесие ss-PtTe<sub>2</sub> – Te(L) с низкой степенью замещения Te на Bi. Для получения кристаллов ss-PtTe<sub>2</sub> с высокой степенью замещения использовали раствор-расплавный метод в условиях стационарного температурного градиента, где растворителем служил Bi. Для получения кристаллов ss-PtTe<sub>2</sub> с низкой степенью замещения использовали вариант раствор-расплавного метода, в котором пересыщение среды достигается удалением (испарением) летучего растворителя – в данном случае Te.

Полученные в условиях стационарного температурного градиента кристаллы ss-PtTe<sub>2</sub>, вследствие существенного избытка Bi и горизонтального положения ампулы, находились в твердом Bi и требовали дополнительной очистки. Попытки механического удаления Bi оказались безуспешными, в связи с чем кристаллы очищали химическим

путем с использованием водных растворов серной и азотной кислот различной концентрации. Для этого кристаллы помещали в емкость с кислотой заданной концентрации и в случае необходимости прогревали смесь (например, когда кислота была разбавленная). Серная кислота при любой ее концентрации растворяла и Вi, и кристаллы. В случае азотной кислоты при концентрации более 30 мас.% растворялся и Вi, и кристаллы; при концентрации 20 мас.% полностью растворялся Вi и частично – кристаллы, при этом на поверхности кристаллов появлялась тонкая интерферирующая пленка. Наилучший результат был получен при нагревании кристаллов в водном растворе азотной кислоты с концентрацией кислоты 10 мас.-%: Вi полностью растворился, а кристаллы затронуты не были. Очищенные от Вi кристаллы были тщательно промыты бидистиллированной водой и затем высушены на воздухе.

Химический состав выращенных кристаллов высокозамещенного ss-PtTe<sub>2</sub> (рис. 50) был определен методом РСМА (ат.%) Pt 32.0±0.2, Вi 38.2±3.7, Те 29.8±5.0.



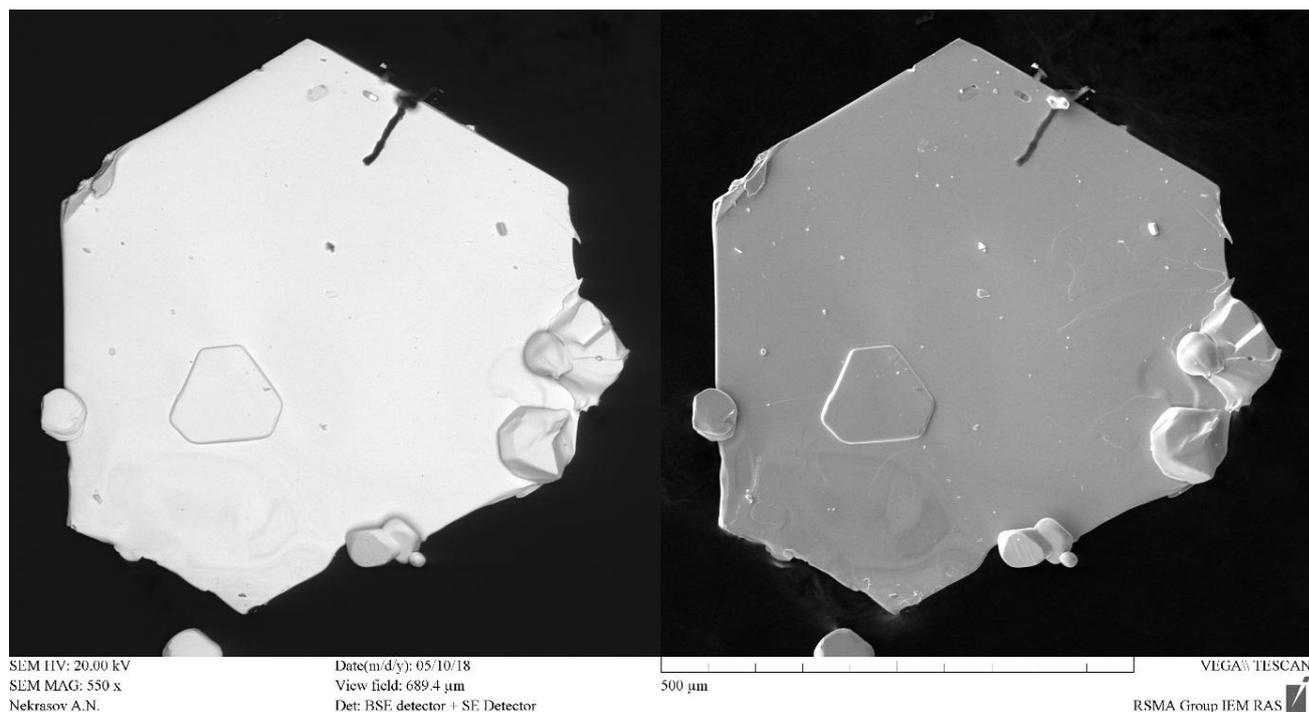
**Рисунок 50.** Электронное изображение кристаллов высокозамещенного ss-PtTe<sub>2</sub> в расплаве висмута в режиме отраженных (слева) и вторичных электронов. Примерный состав кристаллов твердого раствора (ат.-%): Pt<sub>32.0±0.2</sub>Вi<sub>38.2±3.7</sub>Те<sub>29.8±5.0</sub>.

В результате проведенного эксперимента по получению кристаллов низкозамещенного ss-PtTe<sub>2</sub> испарением растворителя (Те) были получены кристаллы (рис. 51) с содержанием Вi не более 1 ат.%. Практически нулевое содержание Вi в полученных кристаллах говорит о том, что Вi испарялся совместно с Те, как это происходит в парах Вi-S и Вi-Se.



**Рисунок 51.** Электронное изображение кристаллов низкозамещенного  $ss\text{-PtTe}_2$  в режиме отраженных (слева) и вторичных электронов.

Помимо низкозамещенного  $ss\text{-PtTe}_2$ , тем же способом были получены кристаллы беспримесного  $\text{PtTe}_2$  (рис. 52). Полученные кристаллы  $\text{PtTe}_2$  – слоистые пластинки правильной гексагональной формы, некоторые кристаллы по размеру превышают 1 мм, наибольший из них – размером около 3 мм. Масса полученных кристаллов – 0.1177 г, что составляет ~100% от теоретически возможного. Состав кристаллов подтвержден методом РСМА. Для полученных кристаллов  $\text{PtTe}_2$  методом дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) была подтверждена совершенная (1x1) гексагональная структура без каких-либо поверхностных загрязнений. Качество полученных кристаллов позволило исследовать зонную структуру  $\text{PtTe}_2$  методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) (рис. 52), а также по результатам измерений изобарной теплоемкости  $\text{PtTe}_2$  в интервале 2–305 К (методами релаксационной и адиабатической калориметрии) получить стандартные термодинамические функции: энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. При 298.15 К для  $\text{PtTe}_2$  рассчитаны  $C_p^\circ = 75.11 \pm 0.15$  Дж/(К моль),  $S^\circ = 121.5 \pm 0.2$  Дж/(К моль),  $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 16.69 \pm 0.03$  кДж/моль,  $\Phi^\circ = 65.55 \pm 0.13$  Дж/(К моль). С помощью литературных и справочных данных была оценена энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -75.4 \pm 0.8$  кДж/моль.



**Рисунок 52.** Электронное изображение кристаллов  $\text{PtTe}_2$  в режиме отраженных (слева) и вторичных электронов.

### Глава III. Зарядовое состояние платины

Как было отмечено во введении, рентгеновская спектроскопия поглощения (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) широко используется при изучении атомной структуры ближнего порядка различных соединений и зарядового состояния атомов. Информация, содержащаяся в ближней области спектра XAS – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, окологкраевая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), отражает плотность незанятых электронных состояний поглощающего атома. В частности, параметры спектральных особенностей на  $L_{2,3}$ -краях поглощения Pt, соответствующие электронным переходам  $2p \rightarrow 5d$ , были соотнесены с числом вакансий (незанятых электронных состояний) на  $5d$ -валентной оболочке Pt (Mott, 1949; Lytle et al., 1979; Mansour et al., 1984 и цитируемые ссылки), а такие характеристики, как интенсивность и площадь белой линии (первый интенсивный пик спектра сразу за краем поглощения), использовались для количественного определения плотности  $d$ -состояний в соединениях Pt и Au (например, Mansour et al., 1984; Kuhn and Sham, 1994; Bzowski et al., 1995).

Вследствие сложности прямого извлечения информации о зарядовом состоянии поглощающего атома из спектра XANES, растет число работ по определению

зарядового состояния атомов комбинацией методов XAS и квантово-химических вычислений. Заряды, полученные расчетным путем, отличаются от «формальных» степеней окисления, которые приписываются атомам в предположении ионного характера связей, и представляет собой интегральный заряд в окрестности атома, полученный путем анализа распределения электронной плотности. Проводимые таким образом исследования различаются как природой изучаемых объектов (твердые тела, жидкости), так и методами расчета парциальных атомных зарядов. Среди методов квантово-химических вычислений, используемых для расчетов парциальных атомных зарядов, можно выделить QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules (Bader method) (Bader et al., 1984; Bader and Matta, 2004; Bader, 1991), NBO – Natural bond orbital population analysis (Reed et al., 1988), ChelpG – Charges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method и недавно разработанный DDEC – Density Derived Electrostatic and Chemical method (Manz and Sholl, 2012, 2014). Например, Li et al. (2013) рассчитали парциальный заряд Mo в его соединениях с различными «формальными» степенями окисления ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{RbMoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ) методами QTAIM и DDEC. По результатам расчета, парциальный заряд Mo коррелировал с положением края поглощения в рентгеновских спектрах поглощения Mo K-края, при этом наилучшая корреляция была получена при использовании метода DDEC для расчета парциального заряда. Подобное исследование провели Kaur et al. (2019) для соединений Dy. Fogarty et al. (2018, 2018a) рассчитали парциальные атомные заряды N и S в различных ионных жидкостях методами QTAIM, ChelpG и NBO. Авторы установили, что метод ChelpG наилучшим образом коррелирует с результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и XANES-спектроскопии и является наиболее подходящим методом для определения атомных зарядов N и S в ионных жидкостях.

Данная часть диссертационной работы направлена на поиск подобных взаимосвязей парциального заряда с особенностями XANES спектра для Pt и состоит из двух частей: 1) теоретического расчета величин парциального атомного заряда Pt в модельных соединениях и 2) экспериментального исследования распределения валентной электронной плотности в модельных соединениях Pt с помощью XAS (область XANES).

Для понимания того, какое влияние оказывает химический состав (атомное окружение) на зарядовое состояние Pt, были синтезированы Pt-содержащие модельные

фазы и зарегистрированы их XANES-спектры на Pt  $L_{1,2,3}$ - краях поглощения. Для спектра каждого соединения были определены основные спектральные характеристики: положение края поглощения и белой линии, интенсивность и площадь белой линии. Далее извлеченные из XANES-спектров данные были сопоставлены с рассчитанными двумя методами – QTAIM и DDEC – парциальными атомными зарядами Pt, а результаты проведенной работы были использованы для определения парциального атомного заряда Pt в синтетических кристаллах Pt-содержащего пирита.

### 3.1 Синтез и аттестация платиновых фаз

Модельные соединения Pt были получены методом «сухого» синтеза согласно Kullerud (1971). Исходными материалами служили простые вещества чистотой не менее 99 мас.%. Масса исходной шихты составляла в среднем  $\sim 0.4$  г. Простые вещества взвешивались на аналитических весах и помещались в ампулы из кварцевого стекла (диаметр 8 мм, длина  $\sim 80$  мм), которые затем вакуумировались ( $\sim 10^{-4}$  бар) и запаивались в пламени кислородно-газовой горелки. Далее ампулы помещались в горизонтальную трубчатую печь сопротивления и нагревались до необходимой конечной температуры, которая зависела от температурной стабильности синтезируемых фаз и подбиралась для каждого случая индивидуально, исходя из литературных данных (Лякишев, 1996; Лякишев, 1997; Лякишев, 2000). Параметры синтеза (температурный режим, продолжительность отжига) приведены в табл. 8. Реальная температура внутри печи контролировалась термопарами К-типа (хромель-алюмель) с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . В процессе синтеза промежуточные продукты реакции однократно перетирались в агатовой ступке. Готовые образцы с конечными продуктами реакции закаливали либо на воздухе, либо в холодной воде.

Ряд экспериментов был проведен с небольшим избытком второго компонента для предупреждения появления включений непрореагировавшей металлической Pt среди продуктов химической реакции. Избыток второго компонента кристаллизовался на холодном конце ампулы в процессе закаливания.

**Таблица 8.** Температура и продолжительность синтеза 18 Pt-содержащих фаз. Две температуры для одного соединения соответствуют двухэтапному синтезу

Фаза	Температура, °С	Продолжительность отжига, сутки	Фаза	Температура, °С	Продолжительность отжига, сутки
PtS <sub>2</sub>	850	90	Ga <sub>3</sub> Pt <sub>5</sub>	800	2
				600	45
PtSe <sub>2</sub>	550	2	GaPt	600	45
	400	45			
PtTe <sub>2</sub>	800	2	Ga <sub>3</sub> Pt <sub>2</sub>	800	45
	600	45			
PtAs <sub>2</sub>	700	45	Ga <sub>7</sub> Pt <sub>3</sub>	600	45
PtSb <sub>2</sub>	600	45	PtIn	800	2
				600	45
PtBi <sub>2</sub>	400	45	Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	800	2
				600	45
PtSn	600	45	Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	600	45
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	800	2	PtTe	800	2
	600	45		600	45
PtSn <sub>2</sub>	700	2	PtS	850	180
	600	45			

Локальный химический состав синтезированных фаз определяли на отполированных и затем напыленных тонким слоем графита эпоксидных шашках на цифровом растровом электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450/XT (20 кВ). В качестве стандартов использовали чистые элементы для Pt, Se, Te, Sb, Bi и Sn и соединения GaP, InAs, FeS<sub>2</sub> – для Ga, In, As и S соответственно.

Для определения общего фазового состава и кристаллической структуры фаз использовали метод порошковой рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Rigaku D/Max2200, CuK $\alpha$ , 40кВ, 20мА, шаг 0.02°, оператор М.С. Никольский, ИГЕМ РАН). Полученные данные интерпретировали с использованием баз данных PDF и ICSD.

Все аттестованные образцы соответствовали чистым кристаллическим фазам необходимого состава.

### **3.2 Комбинация методов рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) и квантово-химических расчетов в исследовании зарядового состояния атомов**

#### *3.2.1 Параметры съемки и интерпретация спектров XANES*

Рентгеновские спектры поглощения снимались на станции «Структурное материаловедение» (Chernyshov et al., 2009) Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», оператор А.Л. Тригуб). Источником

синхротронного излучения служило накопительное кольцо с энергией электронного пучка 2.5 ГэВ и током 50-120 мА. Для монохроматизации пучка рентгеновского излучения использовали монокристалльный Si(111) монохроматор с прорезью типа «бабочка» и энергетическим разрешением  $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-4}$ .

Каждый образец непосредственно перед съемкой тщательно перетирался в агатовой ступке и наносился тонким слоем на каптоновую ленту, которую затем складывали в несколько слоев. В качестве референсного (стандартного) образца, используемого для дальнейшей калибровки спектра по энергии, выступала Pt фольга, спектр которой измерялся параллельно с образцом.

Спектры XAS модельных соединений и стандарта регистрировались в режиме «на пропускание» на Pt  $L_1$  (13,880 эВ),  $L_2$  (13,273 эВ) и  $L_3$  (11,564 эВ)- краях поглощения. Интенсивность рентгеновского излучения измеряли с помощью трех последовательно расположенных ионизационных камер, заполненных смесью  $N_2$  и Ar: между 1-й и 2-й камерами размещался исследуемый образец, между 2-й и 3-й – стандарт. Шаг по энергии в энергетическом диапазоне от 30 эВ перед краем поглощения и до 80 эВ за краем поглощения составлял 0.6 эВ для Pt  $L_3$ - края и 0.8 эВ для Pt  $L_1$ - и  $L_2$ - краев и затем постепенно увеличивался до 3.5 эВ во всех случаях. Время накопления сигнала в каждой точке составляло 1 с. Каждый образец измерялся трехкратно, а результаты усреднялись.

Первичная обработка спектров XAS проводилась в программе Athena пакета IFEFFIT (Ravel and Newville, 2005) и включала в себя калибровку спектра по энергии, удаление глитчей (при их наличии), вычитание фона, нормализацию на скачок поглощения и усреднение спектров, относящихся к одному образцу. Энергетические диапазоны съемки, коррекции фона и нормализации спектров приведены в Приложении Б1.

Далее для каждого усредненного спектра определялись параметры XANES области: 1) положение края поглощения –  $E_0$ , 2) положение белой линии –  $E_{W.L.}$ , 3) интенсивность белой линии –  $I_{W.L.}$  и 4) площадь белой линии –  $S_{W.L.}$ . Положение белой линии соответствует первому максимуму спектра, а ее интенсивность – разнице в коэффициенте поглощения между фоновой линией и максимумом белой линии. Площадь белой линии определялась двумя способами:

1) разложением пика белой линии на сумму функций арктангенса и Лоренца в программе Athena. В данном способе площадь белой линии равна площади пика

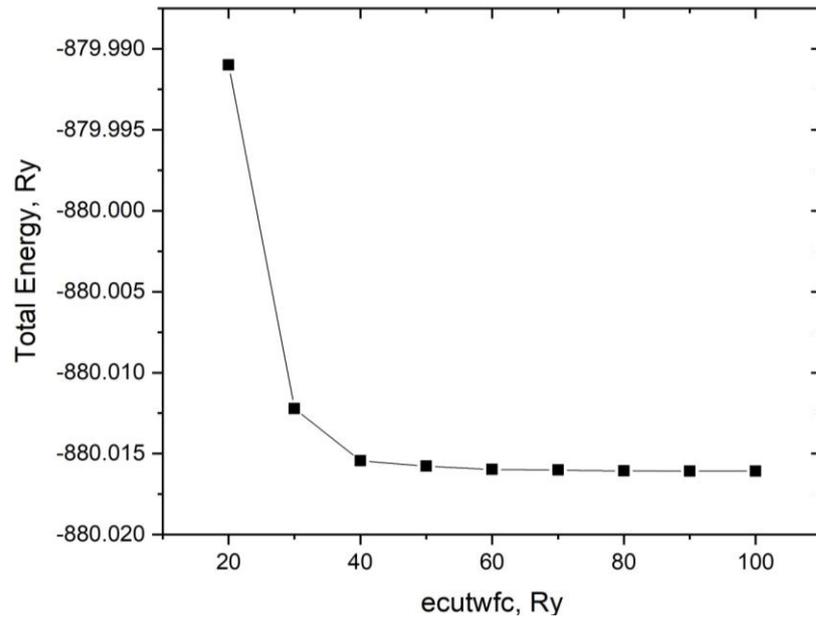
Лоренца. Для получения прецизионных результатов при вычислении площади белой линии, были приняты следующие ограничения: положение максимума кривой Лоренца зафиксировано на максимуме белой линии; амплитуда кривой арктангенса зафиксирована на минимуме спектра XANES; ширина арктангенса и Лоренца должна быть больше (или около) 2 эВ, поскольку естественное уширение XANES на Pt  $L_3$ - крае составляет около 2-3 эВ;

2) интегрированием аппроксимирующих функций (арктангенса и Лоренца) с помощью программы MATHCAD. В этом способе результаты разложения, полученные в программе Athena (параметры арктангенса и функции Лоренца), загружались в MATHCAD, где площадь белой линии определялась суммой интегралов аппроксимирующих функций. Данный способ применялся только к дихалькогенидам Pt для сравнения площадей белых линий, полученных в наших экспериментах, с литературными данными.

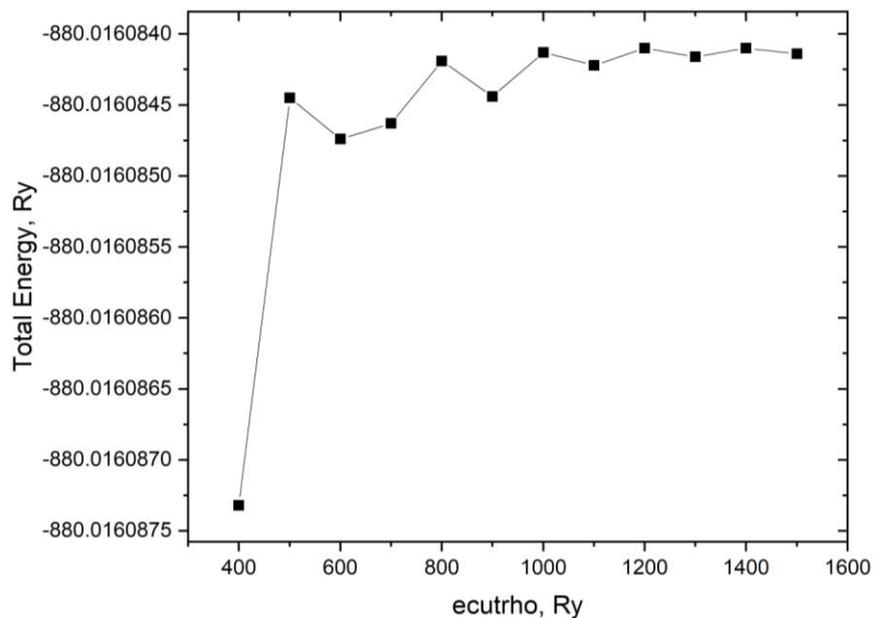
### 3.2.2 DFT расчеты

Квантово-химические расчеты электронной структуры были выполнены в ПО QUANTUM ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009) в рамках обобщенно-градиентного приближения теории функционала электронной плотности с использованием обменно-корреляционного функционала Perdew-Burke-Erzerhaf (PBE) (Perdew et al., 1996) и метода проекторно-присоединенных волн для описания электрон-ядерного взаимодействия (Blöchl, 1994; Kresse и Joubert, 1999). Все псевдопотенциалы были взяты из базы данных псевдопотенциалов QUANTUM ESPRESSO: <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>. Подробная информация об используемом в DFT расчетах типе псевдопотенциала и электронной конфигурации каждого элемента приведена в Приложении Б2. Все расчеты электронной структуры выполнялись в рамках численного алгоритма самосогласованного поля (self-consistent field theory, SCF). Обрезка кинетической энергии плоских волн и зарядовой плотности определялась расчетным путем на примере PtS<sub>2</sub> (рис. 53-54) и составляла 100 и 1500 Ry, соответственно. Для всех модельных соединений была взята 8×8×8 k-сетка Монкхорста-Пака, что является оптимальным выбором, согласно расчетам (рис. 55). Самосогласованные расчеты завершались при сходимости лучше 10<sup>-9</sup> Ry. В случае слоистых структур (например, PtTe<sub>2</sub>) для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий был также учтен нелокальный

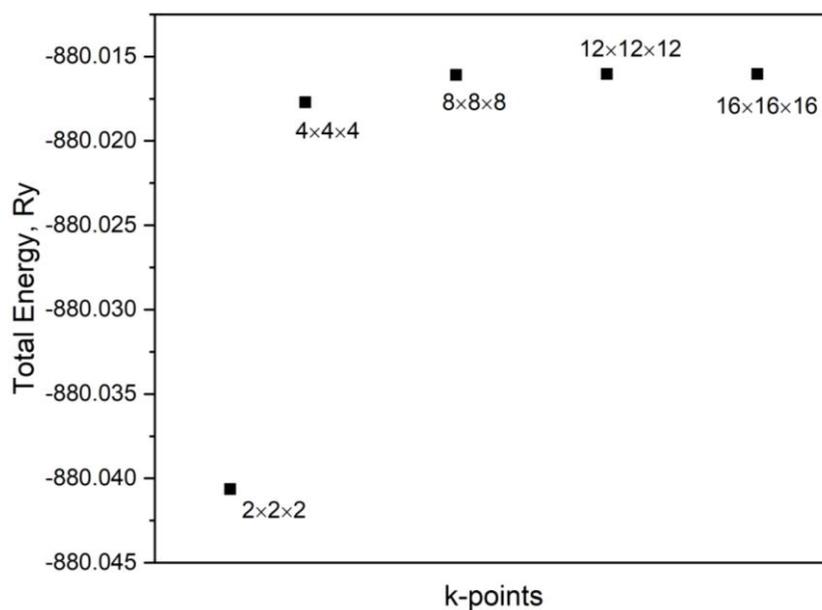
корреляционный функционал rVV10 (Vydrov and Van Voorhis, 2010). Кристаллографическая информация, необходимая для произведения вычислений, была взята из баз данных ICSD и PDF и представлена в табл. 9.



**Рисунок 53.** Зависимость расчетной общей энергии системы (Total Energy) от заданной кинетической энергии плоских волн для PtS<sub>2</sub>.



**Рисунок 54.** Зависимость расчетной общей энергии системы (Total Energy) от заданной зарядовой плотности для PtS<sub>2</sub>.



**Рисунок 55.** Зависимость расчетной общей энергии системы (Total Energy) от заданной k-сетки Монкхорста-Пака для PtS<sub>2</sub>.

По результатам DFT расчетов, для каждого модельного соединения были определены парциальные атомные заряды двумя методами: методом QTAIM (метод Бейдера; далее парциальные заряды, получаемые данным методом, будут называться Bader) с использованием программы CRITIC2 (Otero-de-la-Roza et al. 2009, 2014), и недавно разработанным методом DDEC6 (Manz and Limas, 2016; Limas and Manz, 2016) с использованием программы Chargemol (SOURCEFORGE, <http://ddec.sourceforge.net>). В подходе QTAIM поверхности с нулевым потоком градиента электронной плотности (не пересекаемые никакими векторами градиента плотности) определяют атомные объемы, при этом вся электронная плотность в каждом таком объеме приписывается атому. Метод DDEC6 воспроизводит электростатический потенциал, окружающий ядро атома. В отличие от метода QTAIM, в методе DDEC6 электронная плотность атомов может перекрываться. Соответствующие атомам заряды рассчитываются так, чтобы наилучшим образом описать электростатический потенциал.

Для некоторых модельных Pt-содержащих фаз (PtS<sub>2</sub>, PtSn, Pt<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, PtSb<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>) и чистого/Pt-содержащего пирита была проведена геометрическая оптимизация по положению атомов и параметрам ячеек. Расчеты проводились с использованием алгоритма BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) (Fletcher, 1987) в элементарной ячейке (8×8×8 k-сетка, бинарные соединения) или в суперячейке 2×2×2 (gamma k-точек, чистый и Pt-содержащий пирит) с порогом сходимости 10<sup>-3</sup> Ry/au для сил и 10<sup>-4</sup> Ry для

энергии. Определение парциальных зарядов атомов проводили вышеописанным способом.

Сводные кристаллографические данные и результаты расчета зарядов Pt методами QTAIM и DDEC6 без геометрической оптимизации представлены в табл. 9.

Таблица 9. Исходные кристаллографические данные и результаты расчетов парциального заряда Pt (без оптимизации геометрии)

Фаза	Минеральный аналог	Кристаллическая система	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки <sup>1</sup>						Источник	Рассчитанный заряд Pt	
				a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, \circ$	$\beta, \circ$	$\gamma, \circ$		Bader	DDEC6
<i>PtChal<sub>2</sub></i>												
PtO <sub>2</sub>		триг.	$P\bar{3}m1$	3.1	3.1	4.29	90	90	120	(Müller and Roy, 1968)	+1.60	+1.14
PtS <sub>2</sub>		триг.	$P\bar{3}m1$	3.5432	3.5432	5.0388	90	90	120	(Furusest et al., 1965)	+0.64	+0.47
PtSe <sub>2</sub>	судовиковит	триг.	$P\bar{3}m1$	3.7278	3.7278	5.0813	90	90	120	(Furusest et al., 1965)	+0.20	+0.25
PtTe <sub>2</sub>	мончеит	триг.	$P\bar{3}m1$	4.026	4.026	5.221	90	90	120	(Jobic et al., 1992)	-0.40	-0.017
<i>PtPn<sub>2</sub></i>												
PtAs <sub>2</sub>	сперрилит	куб.	$Pa\bar{3}$	5.9665	5.9665	5.9665	90	90	90	(Furusest et al., 1965a)	-0.30	+0.069
PtSb <sub>2</sub>	геверсит	куб.	$Pa\bar{3}$	6.4423	6.4423	6.4423	90	90	90	(Brese and Von Schnering, 1994)	-1.27	-0.20
PtBi <sub>2</sub>	инсизваит	куб.	$Pa\bar{3}$	6.7014	6.7014	6.7014	90	90	90	(Brese and Von Schnering, 1994)	-0.78	-0.26
<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>												
PtSn	нигглиит	гекс.	$P6_3mc$	4.103	4.103	5.428	90	90	120	(Wyckoff, 1963)	-0.85	-0.26
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>		гекс.	$P6_3/mmc$	4.334	4.334	12.960	90	90	120	(Charlton et al., 1970)	-1.03	-0.37
PtSn <sub>2</sub>		куб.	$Fm\bar{3}m$	6.425	6.425	6.425	90	90	90	(Wyckoff, 1963)	-1.17	-0.47
<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>												
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>		орторомб.	$Cmmm$	8.031	7.440	3.948	90	90	90	(Schubert et al., 1960)	-0.51×8 -0.32×2	-0.17×4 -0.19×2 -0.09×4
PtGa		куб.	$P2_13$	4.90	4.90	4.90	90	90	90	(Hellner and Laves, 1947)	-0.68	-0.28
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>		триг.	$P\bar{3}m1$	4.22	4.22	5.17	90	90	120	(Hellner and Laves, 1947)	-0.94	-0.39
Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>		куб.	$Im\bar{3}m$	8.78604	8.78604	8.78604	90	90	90	(Tillard and Belin, 2011)	-1.09	-0.46
<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>												
PtIn		монокл.	$C2/m$	13.572	4.4299	7.5797	90	54.198	90	(Heinrich and Schubert, 1978)	-0.68×2 -0.72×4 -0.71×4	-0.36×6 -0.29×4
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>		триг.	$P\bar{3}m1$	4.53	4.53	5.51	90	90	120	(Jain and Bhan, 1975)	-0.98	-0.46
Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>		куб.	$Im\bar{3}m$	9.4274	9.4274	9.4274	90	90	90	(Friedrich and Kohler, 2002)	-1.09	-0.49
<i>Other</i>												
PtTe		триг.	$R\bar{3}m$	3.963	3.963	19.98	90	90	120	(Cenzual et al., 1990)	-0.33	-0.08
PtS	куперит	тетрагон.	$PA_2/mmc$	3.4701	3.4701	6.1092	90	90	90	(Kjekshus, 1996)	+0.44	+0.23
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		тетрагон.	$PA/mmm$	7.024	7.024	4.174	90	90	90	(Ohba et al., 1983)	+0.66	+0.30

### 3.3 Результаты

Для исследования зарядового состояния Pt, все модельные Pt-содержащие фазы (21 фаза) были условно разделены на 6 групп:

- 1) дихалькогениды  $PtChal_2$ : PtO<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>;
- 2) дипниктиды  $PtPn_2$ : PtAs<sub>2</sub>, PtSb<sub>2</sub> и PtBi<sub>2</sub>;
- 3) интерметаллиды  $Pt_xSn_y$ : PtSn, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> и PtSn<sub>2</sub>;
- 4) интерметаллиды  $Pt_xGa_y$ : PtGa, Pt<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>, Pt<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> и Pt<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>;
- 5) интерметаллиды  $Pt_xIn_y$ : PtIn, Pt<sub>2</sub>In<sub>3</sub> и Pt<sub>3</sub>In<sub>7</sub>; и
- 6) *Other*: PtTe, PtS, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и Pt.

В группах  $PtChal_2$  и  $PtPn_2$  соединения отличаются типом лиганда при сохранении стехиометрии, а в группах  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$  и  $Pt_xIn_y$  отличительной чертой является соотношение лиганд/Pt ( $n(L)/n(Pt)$ ) при сохранении типа лиганда.

#### 3.3.1 Парциальные атомные заряды

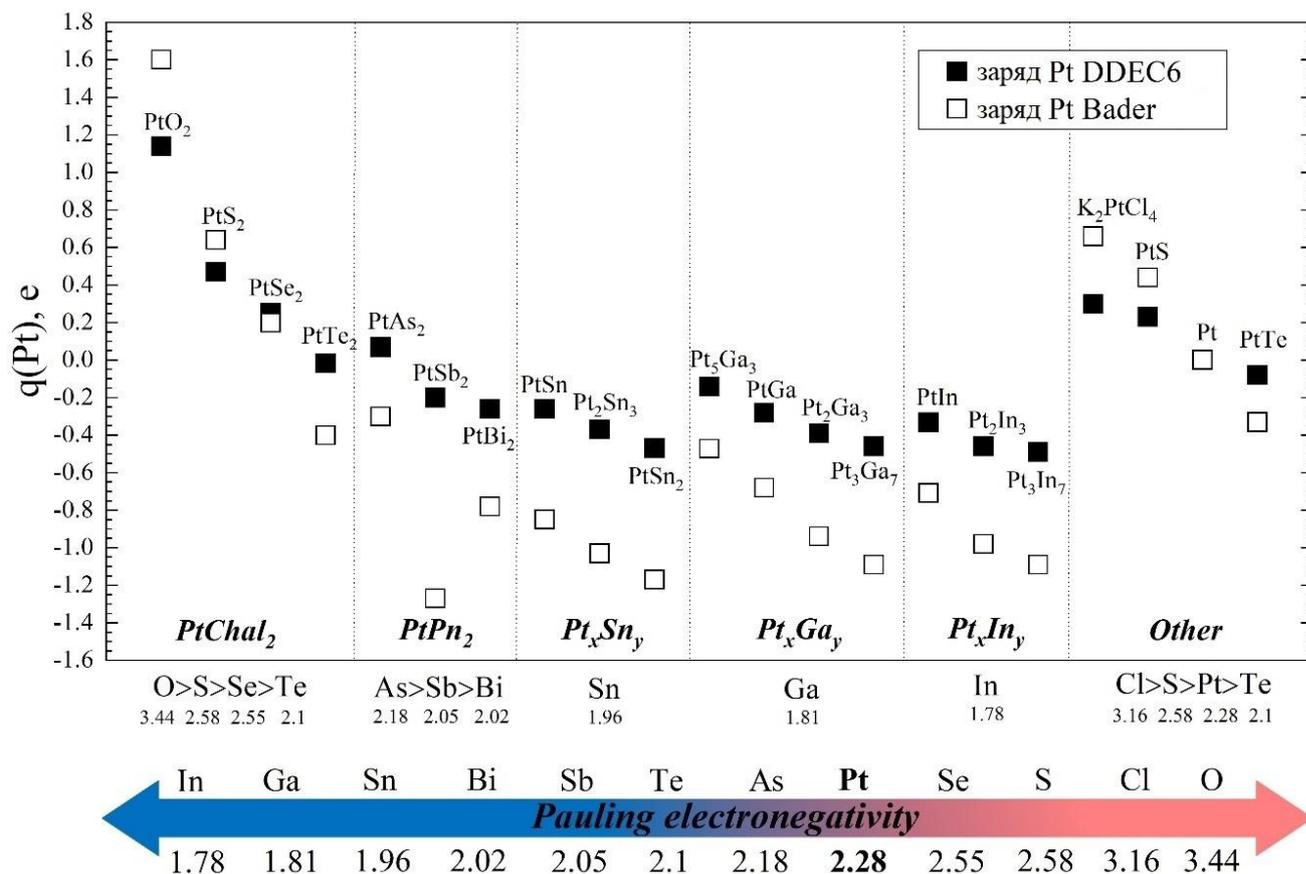
Полученные величины парциальных атомных зарядов Pt, рассчитанные до и после геометрической оптимизации кристаллической структуры (релаксация по положениям атомов и параметрам ячейки), показывают, что релаксация кристаллической структуры не приводит к значительным изменениям. Например, заряды Pt, рассчитанные методом DDEC6 для оптимизированных структур и структур без оптимизации геометрии, составили, соответственно: +0.48 и +0.47 для PtS<sub>2</sub>, -0.26 и -0.26 для PtSn, -0.47 и -0.46 для Pt<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, -0.22 и -0.20 для PtSb<sub>2</sub>, -0.37 и -0.39 для Pt<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>. Ввиду небольшой разницы в расчетных значениях, в дальнейшем все результаты будут приведены только для кристаллических структур без геометрической оптимизации. Полученные парциальные заряды приведены в табл. 10 и показаны на рис. 56.

Влияние электроотрицательности лиганда (ЭО) по Полингу ( $\chi$ ) на парциальные заряды Bader и DDEC6 в целом одинаково внутри выделенных групп модельных соединений: парциальный заряд на Pt уменьшается (становится более отрицательным) с уменьшением ЭО лиганда. Исключение составляют парциальные заряды Bader Pt в группе  $PtPn_2$ : предположительно, заряд Pt должен уменьшаться в ряду PtAs<sub>2</sub> – PtSb<sub>2</sub> – PtBi<sub>2</sub> ( $\chi(As) = 2.18 > \chi(Sb) = 2.05 \approx \chi(Bi) = 2.02$ ), однако наибольший отрицательный парциальный атомный заряд соответствует фазе PtSb<sub>2</sub>. Поэтому далее, при

рассмотрении корреляций между парциальным зарядом Pt и особенностями спектров XANES, будут использованы только заряды, рассчитанные методом DDEC6. Аналогичные данные для парциальных зарядов Bader приведены в Приложении Б3-Б4.

**Таблица 10.** Результаты DFT расчетов величин парциального заряда Pt для модельных соединений (без оптимизации геометрии)

Фаза	Минеральный аналог	Кристаллическая система	Рассчитанный парциальный заряд Pt, e		Электроотрицательность лиганда по Полингу
			Bader	DDEC6	
<i>PtChal<sub>2</sub></i>					
PtO <sub>2</sub>		триг.	+1.60	+1.14	3.44
PtS <sub>2</sub>		триг.	+0.64	+0.47	2.58
PtSe <sub>2</sub>	судовиковит	триг.	+0.20	+0.25	2.55
PtTe <sub>2</sub>	мончеит	триг.	-0.40	-0.017	2.1
<i>PtPn<sub>2</sub></i>					
PtAs <sub>2</sub>	сперрилит	куб.	-0.30	+0.069	2.18
PtSb <sub>2</sub>	геверсит	куб.	-1.27	-0.20	2.05
PtBi <sub>2</sub>	инсизваит	куб.	-0.78	-0.26	2.02
<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>					
PtSn	нигглиит	гекс.	-0.85	-0.26	
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>		гекс.	-1.03	-0.37	1.96
PtSn <sub>2</sub>		куб.	-1.17	-0.47	
<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>					
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>		орторомб.	-0.51×8 -0.32×2	-0.17×4 -0.19×2 -0.09×4	
PtGa		куб.	-0.68	-0.28	1.81
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>		триг.	-0.94	-0.39	
Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>		куб.	-1.09	-0.46	
<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>					
PtIn		монокл.	-0.68×2 -0.72×4 -0.71×4	-0.36×6 -0.29×4	
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>		триг.	-0.98	-0.46	1.78
Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>		куб.	-1.09	-0.49	
<i>Other</i>					
PtTe		триг.	-0.33	-0.08	2.1
PtS	куперит	тетрагон.	+0.44	+0.23	2.58
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		тетрагон.	+0.66	+0.30	3.16 (для Cl)



**Рисунок 56.** Парциальные атомные заряды Pt, рассчитанные методами DDEC6 и QTAIM, для разных групп соединений. Вещества в каждой группе упорядочены таким образом, чтобы заряд DDEC6 уменьшался вправо. Символы показывают парциальный заряд Pt, рассчитанный с использованием методов QTAIM (пустые квадраты) и DDEC6 (залитые квадраты). Электроотрицательность лигандов в каждой группе соединений указана под осью X. Шкала электроотрицательности, включающая в себя все присутствующие типы лигандов, приведена снизу (Cotton and Wilkinson, 1972).

В интерметаллических соединениях  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$  и  $Pt_xIn_y$  парциальный заряд Pt уменьшается с увеличением числа атомов лиганда, приходящихся на атом Pt (отношение  $n(L)/n(Pt)$ ). Уменьшение парциального заряда Pt, вызванное увеличением отношения  $n(L)/n(Pt)$ , можно объяснить электронодонорными свойствами лигандов, ЭО которых ниже, чем ЭО Pt: чем больше количество лигандов-доноров электронов, тем больше электронная плотность смещается в сторону Pt, что приводит к уменьшению парциального заряда Pt.

### 3.3.2 Анализ спектров XANES

Нормализованные спектры XANES, снятые на Pt  $L_{1,2,3^-}$  краях поглощения, представлены на рис. 57-59, соответственно. Параметры основных спектральных особенностей XANES области для Pt  $L_{3^-}$  края поглощения приведены в табл. 11.

Результаты разложения околокраевой части спектров Pt  $L_{1,2,3}$ - краев (параметры арктангенса и функций Лоренца), полученные при определении  $S_{W.L.}$ , в программах Athena и MATHCAD (для группы  $PtChal_2$ ), приведены в Приложении В.

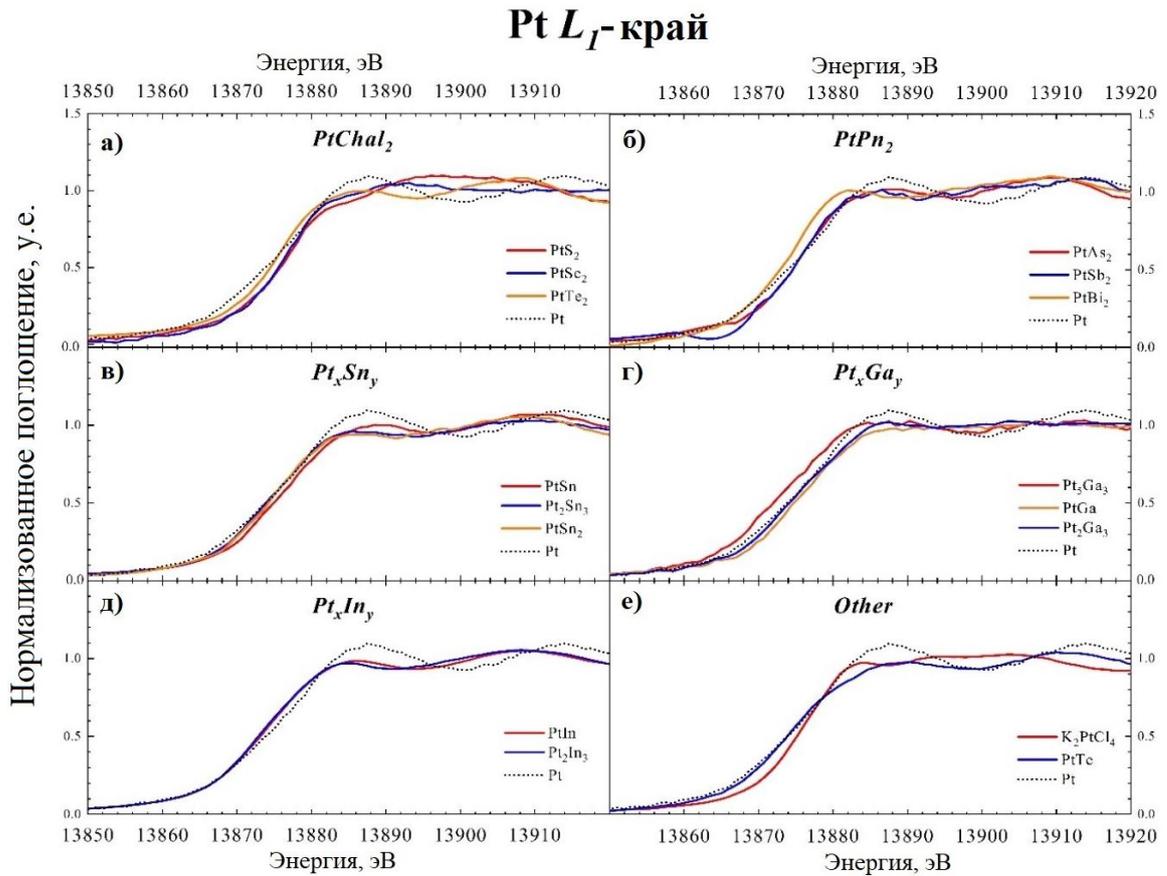
Из экспериментальных и теоретических исследований известно, что край поглощения обычно испытывает синий сдвиг (в сторону увеличения энергии) при росте положительного заряда поглощающего атома в соединении. Для большинства изученных в рамках данной работы соединений точность экспериментальных данных ( $\pm 0.5$  эВ) получилась сопоставима с влиянием химического состава на положение края поглощения и белой линии, в связи с чем для выявления корреляций между зарядовым состоянием Pt и параметрами спектра XANES правильнее будет использовать интенсивность и площадь белой линии.

Поглощение на Pt  $L_1$ - крае связано с дипольно-разрешенными переходами  $2s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}/6p_{3/2}$ , на Pt  $L_2$ - крае – с электронными переходами  $2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$ , а на Pt  $L_3$ - крае – с переходами  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}/5d_{5/2}$ . Интенсивность и площадь белой линии чувствительны к количеству незанятых состояний на соответствующих валентных орбиталях выше уровня Ферми: чем ниже интенсивность (площадь) белой линии, тем ниже плотность незанятых электронных состояний валентных орбиталей Pt; чем выше интенсивность (площадь) белой линии, тем больше количество существующих вакансий, что может быть связано с потерей валентных электронов, локализованных на соответствующих  $6p$  (Pt  $L_1$  - край) или  $5d$  (Pt  $L_{2,3}$ - край поглощения) орбиталях.

Интенсивность белой линии заметно увеличивается от Pt  $L_1$ -края к Pt  $L_3$ -краю поглощения, что согласуется с правилами отбора (Mott, 1949; Mansour et al., 1984). Спектры, снятые на Pt  $L_1$ - крае, имеют сглаженный вид, невыраженную белую линию и низкое отношение сигнал/шум (рис. 57), что усложняет их обработку и увеличивает погрешность определения параметров XANES. Кроме того, в некоторых случаях ( $Pt_3In_7$ ,  $Pt_5Ga_7$ ) получить какие-либо параметры спектральных особенностей не удалось. Спектры Pt  $L_2$ - края поглощения (рис. 58) также отличаются своей сглаженностью, но в меньшей мере по сравнению со спектрами, снятыми на Pt  $L_1$ - крае. Напротив, спектры, снятые на Pt  $L_3$ - крае поглощения (рис. 59), имеют высокое отношение сигнал/шум и ярко выраженную белую линию.

Спектры XANES, снятые на  $L_2$ - и  $L_3$ - краях поглощения Pt, связаны с электронными переходами в незанятые  $5d$ -состояния Pt и в основном относятся к

переходам  $j=5/2$ . Поэтому вероятность перехода и, как следствие, интенсивность белой линии на Pt  $L_3$ - крае выше (переходы в состояния  $d_{3/2}$  и  $d_{5/2}$ ), чем на Pt  $L_2$ - крае (переходы в состояние  $d_{3/2}$ ; Mott, 1949). В связи с вышесказанным, для изучения зарядового состояния Pt наиболее информативными являются спектры Pt  $L_3$ - края поглощения и основные результаты будут рассмотрены именно для этого случая, а спектры Pt  $L_{1,2}$ - краев поглощения будут использованы при необходимости как вспомогательные (приведены в Приложениях Б3 и Б4).



**Рисунок 57.** Нормализованные спектры XANES, зарегистрированные на Pt  $L_1$ -крае поглощения, для групп: а)  $PtChal_2$ , б)  $PtPn_2$ , в)  $Pt_xSn_y$ , д)  $Pt_xGa_y$ , е)  $Pt_xIn_y$ , ф) *Other*.

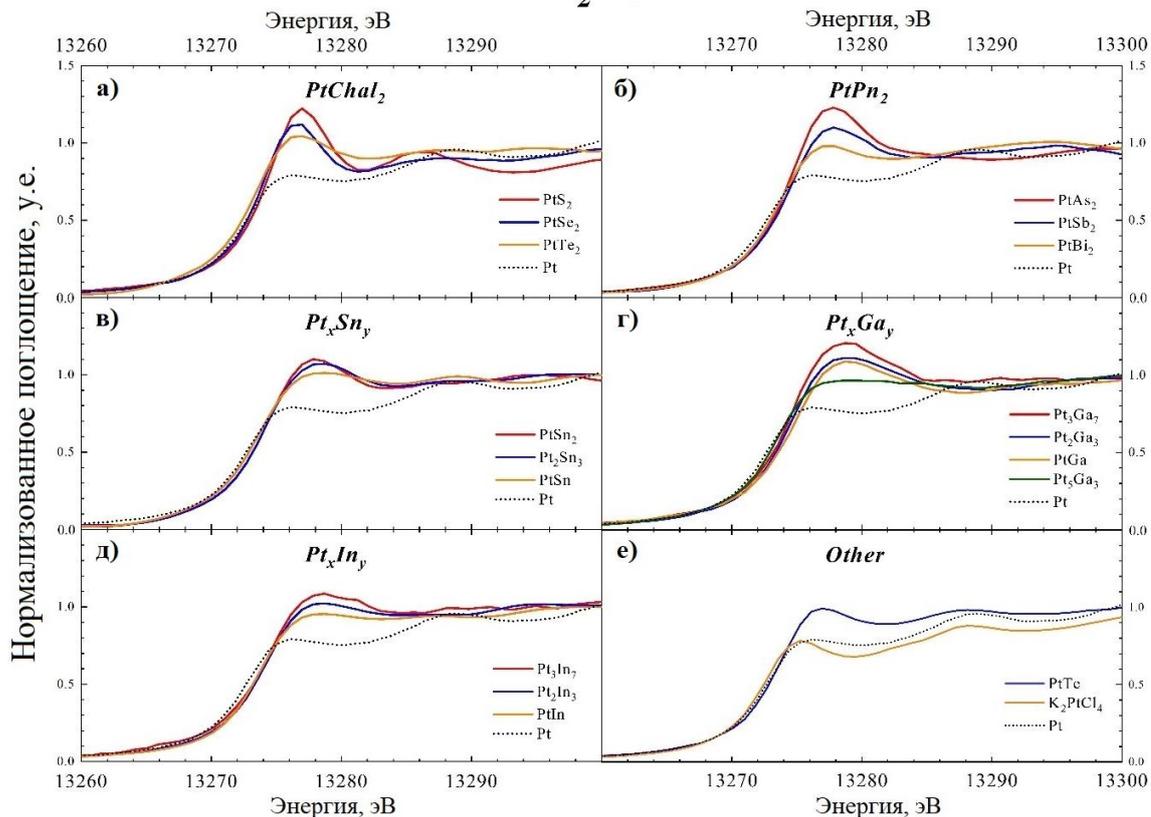
Pt  $L_2$ -край

Рисунок 58. Нормализованные спектры XANES, зарегистрированные на Pt  $L_2$ -крае поглощения, для групп: а)  $PtChal_2$ , б)  $PtPn_2$ , в)  $Pt_xSn_y$ , д)  $Pt_xGa_y$ , е)  $Pt_xIn_y$ , ф) *Other*.

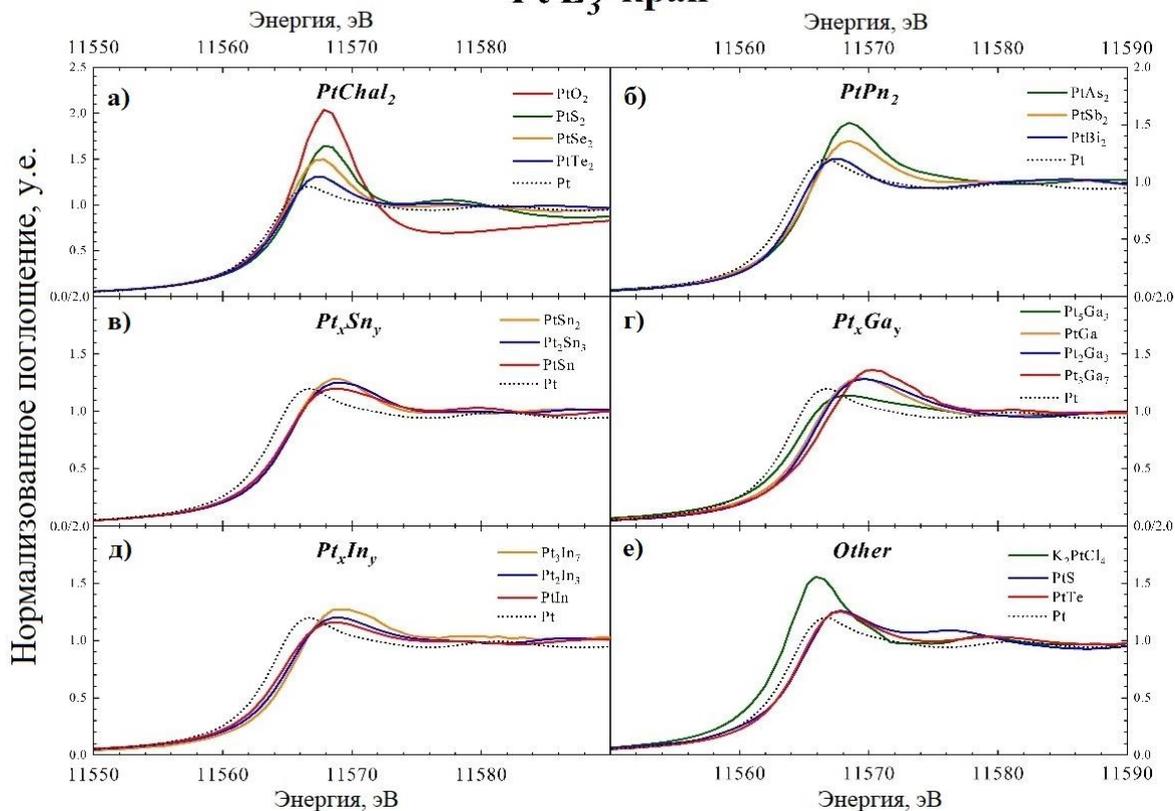
Pt  $L_3$ -край

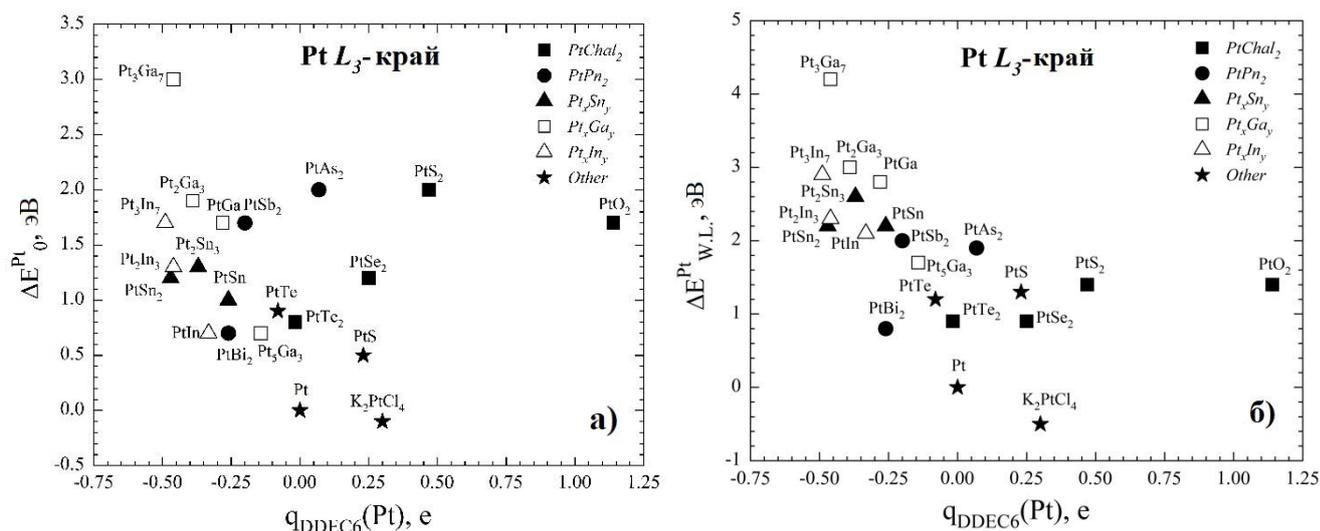
Рисунок 59. Нормализованные спектры XANES, зарегистрированные на Pt  $L_3$ -крае поглощения, для групп: а)  $PtChal_2$ , б)  $PtPn_2$ , в)  $Pt_xSn_y$ , д)  $Pt_xGa_y$ , е)  $Pt_xIn_y$ , ф) *Other*.

**Таблица 11.** Результаты обработки спектров XANES, зарегистрированных на Pt  $L_3$ - крае поглощения. Обработка спектров осуществлялась в программе Athena

Фаза	Pt $L_3$ - край поглощения				Заряд Pt, рассчитанный по методу DDEC6, e
	$E_0$ , эВ	$E_{W.L.}$ , эВ	$I_{W.L.}$ , у.е.	$S_{W.L.}$ , эВ	
			<i>PtChal<sub>2</sub></i>		
PtO <sub>2</sub>	11,565.6	11,567.8	2.03	13.61	+1.14
PtS <sub>2</sub>	11,565.9	11,567.8	1.64	8.24	+0.47
PtSe <sub>2</sub>	11,565.1	11,567.3	1.50	6.03	+0.25
PtTe <sub>2</sub>	11,564.7	11,567.3	1.30	5.45	-0.017
			<i>PtPn<sub>2</sub></i>		
PtAs <sub>2</sub>	11,565.9	11,568.3	1.51	6.97	+0.069
PtSb <sub>2</sub>	11,565.6	11,568.4	1.35	5.97	-0.20
PtBi <sub>2</sub>	11,564.6	11,567.2	1.20	3.92	-0.26
			<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>		
PtSn	11,564.9	11,568.6	1.20	5.25	-0.26
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	11,565.2	11,569.0	1.25	5.46	-0.37
PtSn <sub>2</sub>	11,565.1	11,568.6	1.28	5.25	-0.47
			<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>		
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	11,564.6	11,568.1	1.13	5.42	-0.17×4 -0.19×2 -0.09×4
PtGa	11,565.6	11,569.2	1.29	6.43	-0.28
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	11,565.8	11,569.4	1.28	6.76	-0.39
Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	11,566.9	11,570.6	1.36	6.84	-0.46
			<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>		
PtIn	11,564.6	11,568.5	1.15	4.10	-0.36×6 -0.29×4
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	11,565.2	11,568.7	1.20	4.83	-0.46
Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	11,565.6	11,569.3	1.27	5.24	-0.49
			<i>Other</i>		
Pt	11,563.9	11,566.4	1.20	4.82	0
PtTe	11,564.8	11,567.6	1.25	5.12	-0.08
PtS	11,564.4	11,567.7	1.26	6.25	+0.23
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	11,563.8	11,565.9	1.55	6.88	+0.30

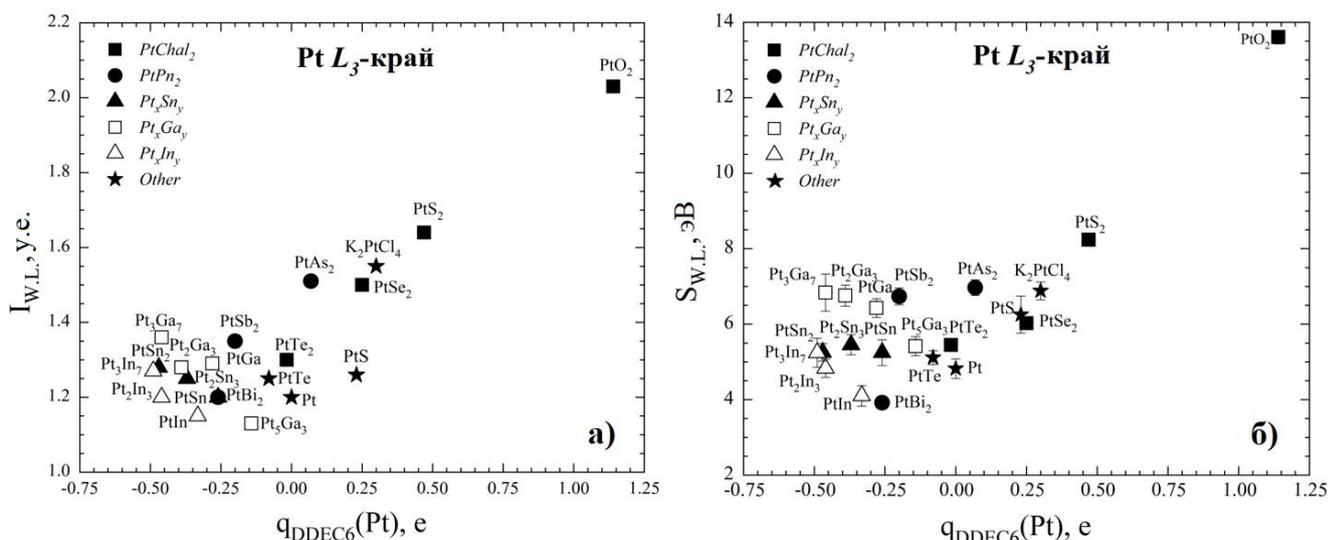
### 3.3.3 Корреляции между зарядом Pt и особенностями XANES спектра

На рис. 60 показано изменение параметров XANES на Pt  $L_3$ - крае поглощения в зависимости от парциального атомного заряда DDEC6 Pt. Для представления результатов в виде рисунков, для энергии края поглощения и энергии белой линии использованы величины, взятые относительно чистой Pt :  $\Delta E_0^{Pt} = E_0^{PtL_n} - E_0^{Pt}$  и  $\Delta E_{W.L.}^{Pt} = E_{W.L.}^{PtL_n} - E_{W.L.}^{Pt}$ , соответственно. Как было отмечено выше, для большинства изученных в рамках данной работы соединений точность экспериментальных данных ( $\pm 0.5$  эВ) получилась сопоставима с влиянием химического состава на положение края поглощения и белой линии. Поэтому даже в случае Pt  $L_3$ -края поглощения энергия края поглощения и энергия белой линии явным образом не зависят от парциального заряда Pt при рассмотрении всей совокупности соединений вместе.



**Рисунок 60.** Взаимосвязь а) величины сдвига положения края поглощения и б) величины сдвига положения белой линии с зарядом DDEC6 Pt для Pt  $L_3$ - края поглощения.

Интенсивность и площадь белой линии более чувствительны к изменению зарядового состояния Pt. Как показано на рис. 61, интенсивность и площадь белой линии увеличиваются с ростом парциального заряда Pt. Несмотря на это, когда все соединения рассматриваются вместе, корреляция слабая ( $R^2_{Adj.} = 0.70$  для интенсивности белой линии,  $R^2_{Adj.} = 0.73$  – для площади). Низкие коэффициенты корреляции можно объяснить разнонаправленностью трендов, наблюдаемых для разных групп соединений. Поэтому ниже анализируются корреляционные зависимости для каждой группы соединений отдельно.

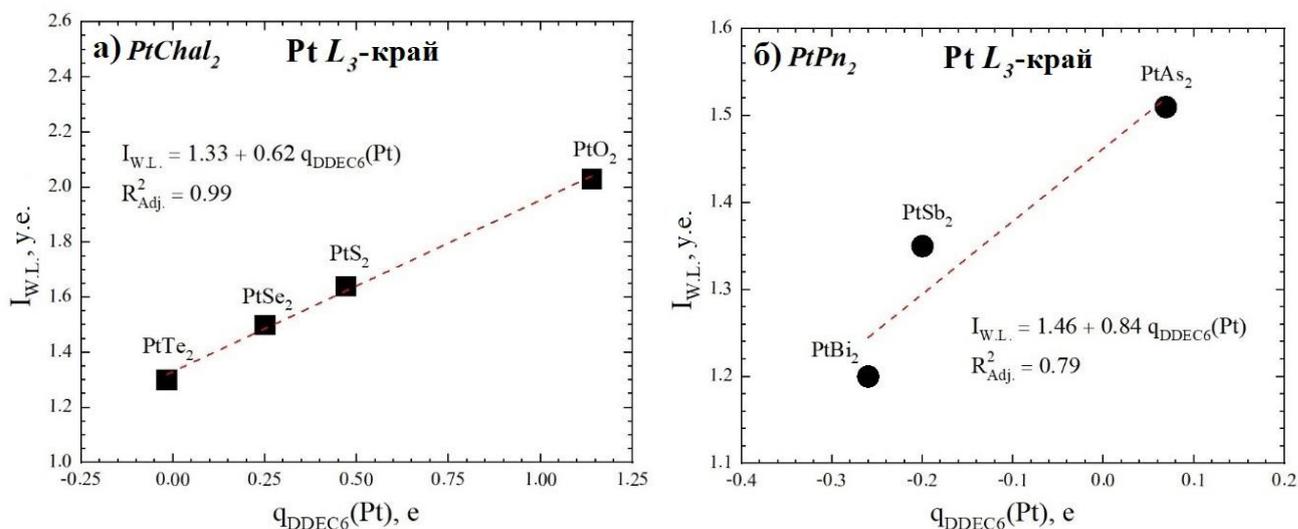


**Рисунок 61.** Взаимосвязь а) интенсивности белой линии ( $I_{W.L.}$ ) и б) площади белой линии ( $S_{W.L.}$ ) с зарядом DDEC6 Pt для Pt  $L_3$ - края поглощения.

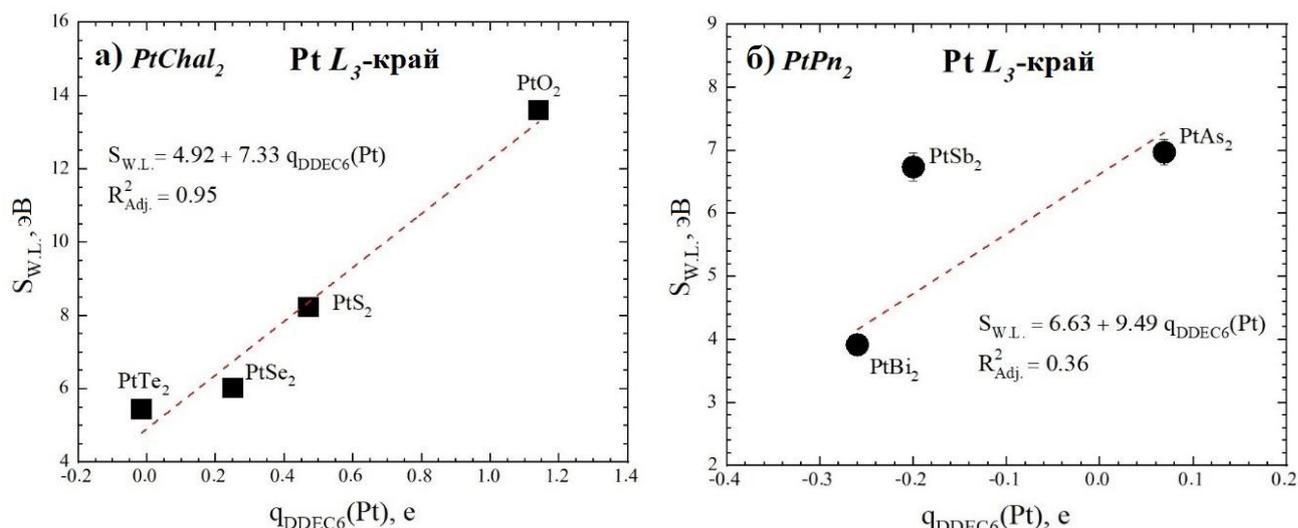
В группах  $PtChal_2$  и  $PtPn_2$  парциальный заряд Pt положительно коррелирует с интенсивностью (рис. 62а, б) и площадью белой линии (рис. 63а, б). Например, в группе  $PtChal_2$  интенсивность белой линии (у.е.)/площадь (эВ) увеличивается от 1.30 у.е./5.45 эВ до 1.64 у.е./8.24 эВ с ростом парциального заряда DDEC6 Pt от -0.02 е до +0.47 е между  $PtTe_2$  и  $PtS_2$ . Дальнейшее увеличение заряда Pt до +1.14 е в  $PtO_2$  приводит к увеличению интенсивности/площади белой линии до 2.03 у.е./13.61 эВ. Эти изменения сопровождаются небольшим увеличением энергии края поглощения и белой линии, вызванным ростом парциального заряда Pt вследствие увеличения ЭО лиганда. Например,  $E_0$  (положение края поглощения) увеличивается с 11,564.7 эВ ( $PtTe_2$ ) до 11,565.9 эВ ( $PtS_2$ ) и с 11,564.6 эВ ( $PtBi_2$ ) до 11,565.9 эВ ( $PtAs_2$ ). Аналогичные тенденции наблюдаются для Pt  $L_{1,2}$ - краев поглощения. Положительная корреляция между параметрами XANES области для  $L_{1,2,3}$ - краев поглощения Pt и парциальным зарядом атома Pt согласуется с влиянием ЭО лиганда на заряд Pt: рост ЭО лиганда вызывает увеличение плотности незанятых состояний на валентных орбиталях атома Pt, вследствие чего увеличивается вероятность электронных переходов на валентные орбитали и интенсивность и площадь белой линии растут. Потеря 5d (Pt  $L_{2,3}$ - края) и гибридных  $6sp$  (Pt  $L_1$ - край) валентных электронов приводит к увеличению парциального положительного заряда на Pt и, таким образом, для испускания фотоэлектрона требуется более высокое значение падающей энергии ( $E_0$  увеличивается).

В случае отдельных групп интерметаллидов (группы  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$  и  $Pt_xIn_y$ ), в каждой из которых меняется соотношение лиганд/Pt, изменения в интенсивности и площади белой линии с изменениями парциального заряда Pt носят менее выраженный характер по сравнению с группами  $PtChal_2$  и  $PtPn_2$  (диапазон величин параметров XANES у групп с интерметаллидами уже, чем у групп  $PtChal_2$  и  $PtPn_2$ ). Однако это не мешает увидеть «обратную» корреляцию между интенсивностью/площадью белой линии Pt  $L_3$ -края поглощения и парциальным атомным зарядом Pt (рис. 64-65). В группах  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$  и  $Pt_xIn_y$  интенсивность белой линии уменьшается по мере увеличения парциального заряда Pt, вызванного увеличением числа лигандов. Такой же тренд наблюдается для площади белой линии в группах  $Pt_xGa_y$  и  $Pt_xIn_y$ : увеличение парциального заряда Pt сопряжено уменьшением площади белой линии (рис. 64а, б). Кроме того, положение края поглощения и белой линии  $Pt_xSn_y$  и  $Pt_xIn_y$  демонстрируют небольшой красный сдвиг (в сторону меньшей энергии) с увеличением парциального заряда Pt. Эти наблюдения противоречат выводу о том, что при увеличении общего положительного заряда на Pt (увеличением плотности незанятых состояний на валентных орбиталях) интенсивность и площадь белой линии должны возрастать. Данные особенности групп интерметаллидов можно объяснить, если рассматривать спектры, снятые на  $L_{1,2,3}$ -краях Pt, совместно. Интенсивность и площадь белой линии на Pt  $L_2$ - краю следуют «обратной»

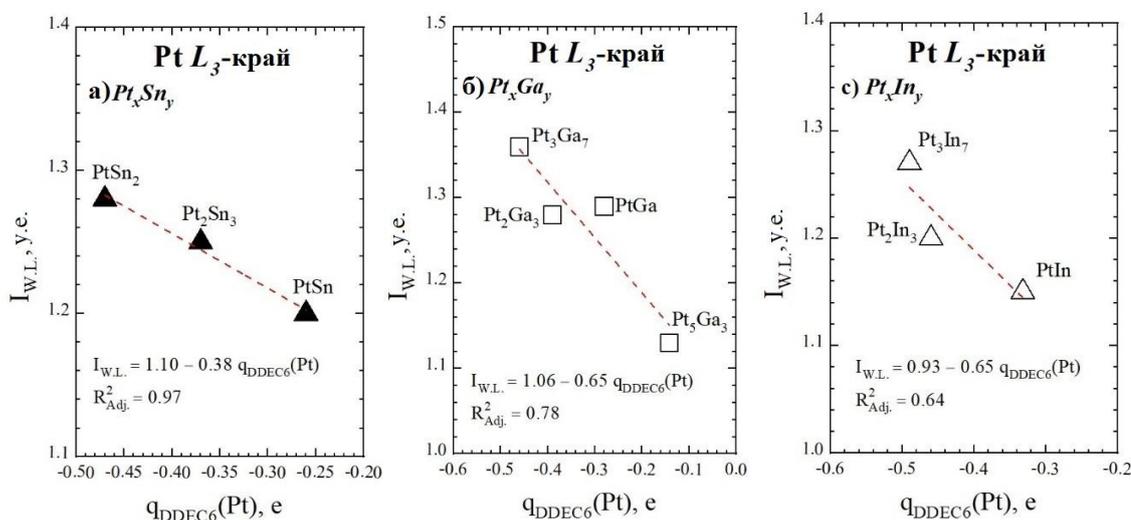
тенденции, которая наблюдается и для Pt  $L_3$ - края: данные параметры уменьшаются по мере увеличения парциального заряда Pt (Приложение Б4). Изменения в белой линии на Pt  $L_{2,3}$ - краях отражают  $2p \rightarrow 5d$  электронные переходы: увеличение количества лигандов – доноров электронов приводит к потере  $5d$ -электронов Pt. В то же время интенсивность и площадь белой линии на Pt  $L_1$ - крае, соответствующие  $2s \rightarrow 6p$  электронному переходу, показывают «нормальный» тренд в группах  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$  (Приложение Б3). Например, интенсивность (у.е.)/площадь белой линии (эВ) уменьшается с 1.01 ед./4.24 эВ до 0.94 ед./3.16 эВ, в то время как отношение лиганда/Pt увеличивается от PtSn к PtSn<sub>2</sub> (количество лигандов – доноров электронов на один атом Pt увеличивается вдвое). Аналогичное уменьшение площади белой линии в группе  $Pt_xGa_y$  составляет от 3.49 эВ (Pt<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>) до 1.80 эВ (Pt<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>). Уменьшение плотности незанятых состояний на  $6p$  орбиталях (или рост электронной плотности на гибридных  $6sp$  орбиталях Pt), которое отслеживается по уменьшению интенсивности и площади белой линии Pt  $L_1$ - края, может компенсировать потерю  $d$ -электронов и дать «нормальный» тренд суммарной электронной плотности на атоме Pt в зависимости от количества электронодонорных лигандов. Однако интенсивность белой линии на  $L_1$ - крае мала, что делает невозможным количественно интерпретировать распределение заряда.



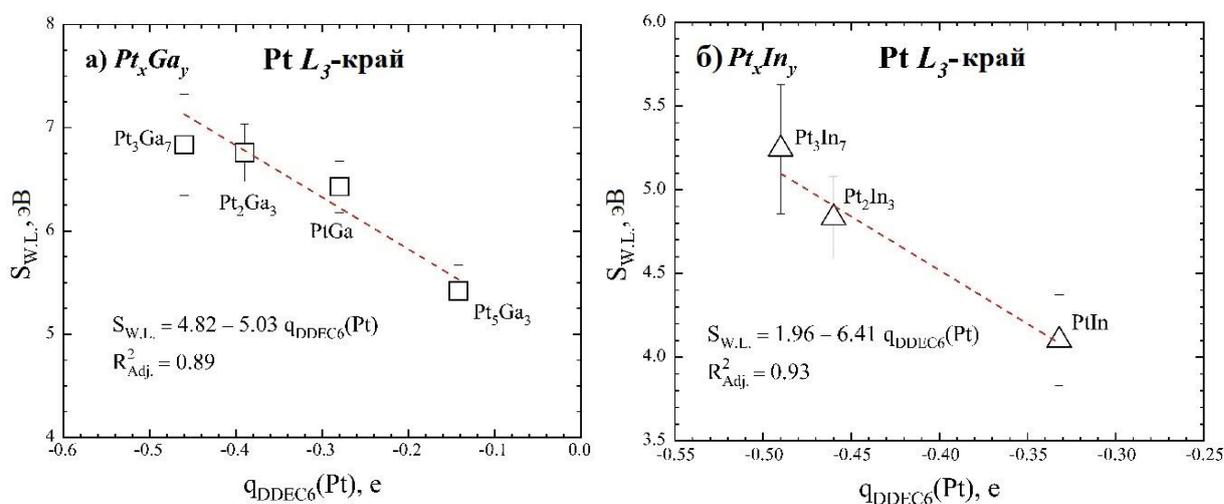
**Рисунок 62.** Связь интенсивности белой линии ( $I_{W.L.}$ ) с зарядом DDEC6 Pt для Pt  $L_3$ - края поглощения в группах а)  $PtChal_2$  и б)  $PtPn_2$ .



**Рисунок 63.** Связь площади белой линии ( $S_{W.L.}$ ) с зарядом DDEC6 Pt для Pt  $L_3$ - края поглощения в группах а)  $PtChal_2$  и б)  $PtPn_2$ .



**Рисунок 64.** Связь интенсивности белой линии ( $I_{W.L.}$ ) с зарядом DDEC6 Pt для Pt  $L_3$ - края поглощения в группах а)  $Pt_xSn_y$ , б)  $Pt_xGa_y$  и в)  $Pt_xIn_y$ .



**Рисунок 65.** Связь площади белой линии ( $S_{W.L.}$ ) с зарядом DDEC6 Pt для Pt  $L_3$ - края поглощения в группах а)  $Pt_xGa_y$  и б)  $Pt_xIn_y$ .

### 3.4 Обсуждение результатов

Связь парциального атомного заряда Pt с ЭО лиганда показана на рис 66а. Все исследованные соединения следуют общей тенденции увеличения парциального заряда Pt с увеличением электроотрицательности лиганда. Тенденции описываются уравнениями:

$$q_{\text{DDEC6}}(\text{Pt}) = 0.70 \cdot \chi - 1.58 \quad \text{PtL} \quad (1)$$

$$q_{\text{DDEC6}}(\text{Pt}) = -5.41 + 3.47 \cdot \chi - 0.46 \cdot \chi^2 \quad \text{PtL}_2 \quad (2)$$

Эти уравнения можно использовать для прогнозирования зарядового состояния Pt в бинарных соединениях с использованием ЭО лиганда. Парциальный заряд Pt в группе PtL<sub>2</sub> возрастает гораздо более резко с увеличением ЭО лиганда, чем парциальный заряд Pt в группе PtL. Разница в наклоне трендов вызвана более эффективным переносом заряда к Pt или от Pt с увеличением количества лигандов – доноров электронов ( $q(\text{Pt}) < 0$ ) или акцепторов ( $q(\text{Pt}) > 0$ ) в PtL<sub>2</sub> группе. Когда ЭО лиганда близка к таковой для Pt, парциальный заряд Pt не зависит от числа лигандов и для всех соединений близок к нулю (PtTe и PtTe<sub>2</sub>). Рис. 66а показывает, что «формальные» заряды не всегда адекватно описывают зарядовое состояние металла в соединении. Например, «формальная» степень окисления Pt в PtTe<sub>2</sub> (мончеит) и PtAs<sub>2</sub> (сперрилит) составляет +4, тогда как в PtS (куперит) «формальная» степень окисления Pt составляет +2. Однако из рис. 66а следует, что рассчитанный парциальный заряд атома, расположенного на Pt в Pt<sup>2+</sup>S, значительно превышает парциальный заряд Pt в Pt<sup>4+</sup>Te<sub>2</sub> и Pt<sup>4+</sup>As<sub>2</sub>. Причина этих расхождений заключается в разной степени ионности кристаллов. Подход «формальных» степеней окисления хорошо работает для ионных кристаллов и не подходит для ковалентной связи.

Рис. 66б показывает, что характер влияния отношения лиганда/Pt на зарядовое состояние Pt зависит от ЭО лиганда. Для преимущественно ковалентного связывания (ЭО Pt и лиганда близки) наклон слабо зависит от количества лигандов (случай PtTe<sub>y</sub>). Для лигандов – акцепторов электронов ( $\chi(\text{L}) > \chi(\text{Pt})$ ) общая валентная электронная плотность смещается от Pt в сторону лигандов, а наклон зависимости  $q(\text{Pt})$  от  $n(\text{L})/n(\text{Pt})$  положительный (случай PtS<sub>y</sub>). Когда  $\chi(\text{L}) < \chi(\text{Pt})$ , наклон отрицательный, поскольку большее количество лигандов – доноров электронов дает больше валентных электронов, локализованных на Pt (случай интерметаллических соединений).

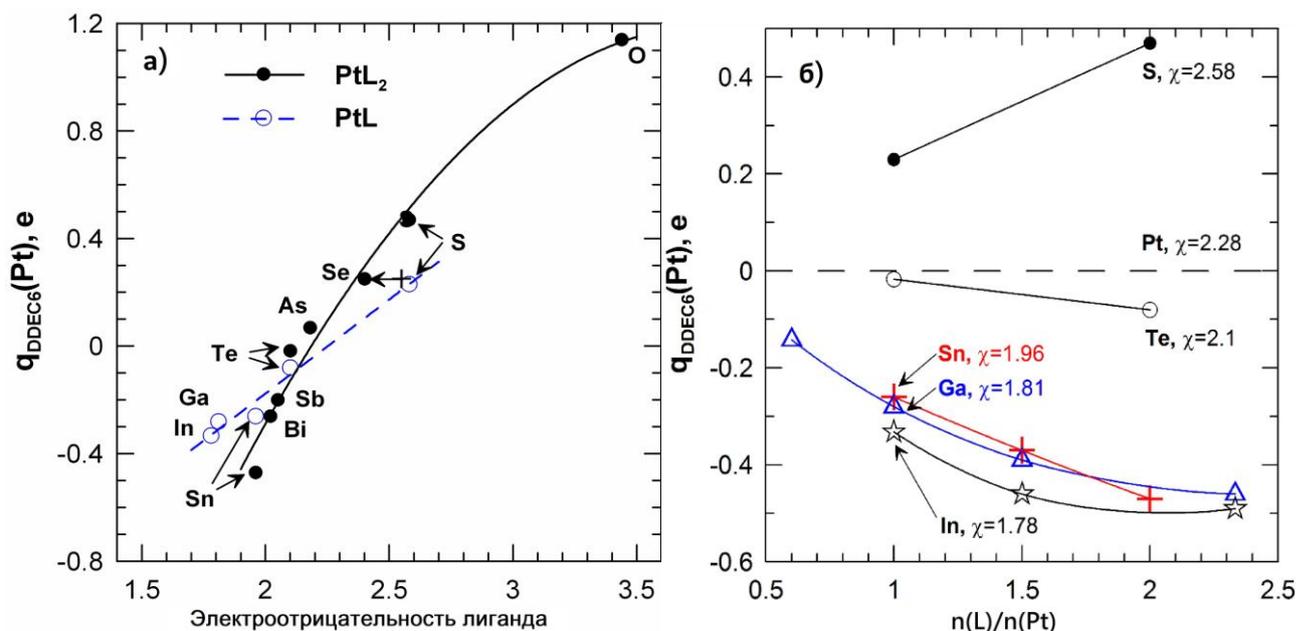


Рисунок 66. Парциальный атомный заряд DDEC6 Pt как а) функция электроотрицательности (по Полингу) лиганда для соединений с общей формулой  $PtL_2$  и  $PtL$ , б) функция отношения числа атомов лиганда к числу атомов Pt ( $n(L)/n(Pt)$ ) для соединений  $PtS_y$ ,  $PtTe_y$ ,  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$  и  $Pt_xIn_y$ . Символы соответствуют расчетным значениям, линии – аппроксимирующей функции. На рисунке а) величина электроотрицательности Se была изменена с 2.55 (крест, Cotton and Wilkinson, 1972) до 2.4 (круг, Pauling, 1960). На рисунке б) для каждой группы соединений указан тип лиганда и соответствующая ему электроотрицательность  $\chi$ .

Анализ парциальных атомных зарядов, приведенный в предыдущем разделе, показывает общие тенденции зарядового состояния Pt в зависимости от химического состава соединения. Детали распределения электронной плотности можно получить из результатов рентгеновской спектроскопии поглощения. В ходе работы были зарегистрированы спектры на Pt  $L_{1,2,3}$ -краях поглощения. Эти края поглощения связаны с  $2s \rightarrow 6p$  (Pt  $L_1$ - край) и  $2p \rightarrow 5d$  (Pt  $L_{2,3}$ - край) электронными переходами (Приложение Г). Соответственно, параметры снятых спектров – интенсивность и площадь белой линии связаны с плотностью  $5d$ - и гибридных  $6sp$ - состояний Pt. Lytle et al. (1979) обнаружили, что интенсивность и площадь белой линии на  $L_3$ -крае пропорциональны количеству вакансий в  $d$ -состояниях. Авторы сравнили площадь белой линии на  $L_3$ -крае поглощения металлических Au, Pt, Ir и их соединений. Было установлено, что площадь белой линии увеличивается с увеличением разницы в ЭО между поглощающим атомом и лигандом. В работе Mansour et al. (1984) был предложен метод количественной оценки вакантных  $d$ -состояний на основе анализа спектров поглощения  $L_{2,3}$ -края. В предложенном подходе полный коэффициент поглощения рентгеновского излучения включает вклады, возникающие из-за перехода на незанятые  $d$ -состояния и вклады, возникающие вследствие других переходов. Последнему вкладу трудно дать

количественную оценку, поэтому метод Mansour et al. (1984) определяет изменение площади белой линии (и количества вакантных  $d$ -состояний) относительно чистого металла. Общее количество дырок (вакансий) на  $d$ -орбиталях оценивается с использованием относительной площади белой линии на краю  $L_2$  (орбитали  $d_{3/2}$ ) и разницы между масштабированными областями на  $L_3$  и  $L_2$ -краях (орбитали  $d_{5/2}$ ).

В рамках данной работы решалась проблема по выявлению эмпирических корреляций между параметрами Pt  $L_{1,2,3}$ - спектров поглощения, рассчитанными парциальными атомными зарядами Pt и ЭО лиганда.

На рис. 67 показаны данные по интенсивности белой линии на Pt  $L_{1,2,3}$ - краях поглощения для всех модельных фаз. В группах  $PtChal_2$  и  $PtPn_2$  интенсивность белой линии на всех краях поглощения увеличивается с увеличением ЭО лиганда. Это «нормальное» поведение спектральных особенностей, поскольку оно подразумевает увеличение количества вакансий на валентных  $5d$  и  $6p$  орбиталях Pt с увеличением ЭО лиганда. Группы интерметаллидов  $Pt_xSn_y$ ,  $Pt_xGa_y$ ,  $Pt_xIn_y$  демонстрируют аномальное поведение: интенсивность белой линии на Pt  $L_{2,3}$ -краях (количество вакансий (дырок) на  $d$ -орбиталях) увеличивается с увеличением количества лигандов-доноров электронов. Аналогичное поведение наблюдалось в сплавах Au-Cu (см. Kuhn and Sham, 1994). Было обнаружено, что происходит потеря  $d$ -электронов на Au с увеличением концентрации Cu, несмотря на более высокую ЭО Au ( $\chi(Au) = 2.54$ ,  $\chi(Cu) = 1.90$ ). Объединив данные, полученные с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и мессбауэровской спектроскопии, авторы установили, что уменьшение количества  $d$ -электронов на Au компенсируется увеличением электронной плотности на гибридных  $sp$  орбиталях. В результате полная электронная плотность в позиции Au увеличивается с увеличением концентрации Cu (донора электронов) в соответствии с правилом ЭО. Kuhn и Sham (1994) описали перераспределение заряда при легировании в системе Au-Cu в рамках модели компенсации заряда, оценили потерю  $5d$ -электронов Au, происходящую параллельно с увеличением числа сопряженных  $s-p$  электронов. Полученные в рамках настоящей работы результаты показывают, что схема компенсации заряда может быть применена и к Pt-содержащим соединениям. Как видно на рис. 67, в группах интерметаллидов  $Pt_xSn_y$  и  $Pt_xGa_y$  увеличение интенсивности белой линии на Pt  $L_{2,3}$ - краях (переходы в  $5d$ -состояния) сопровождается уменьшением интенсивности белой линии  $L_1$ - края

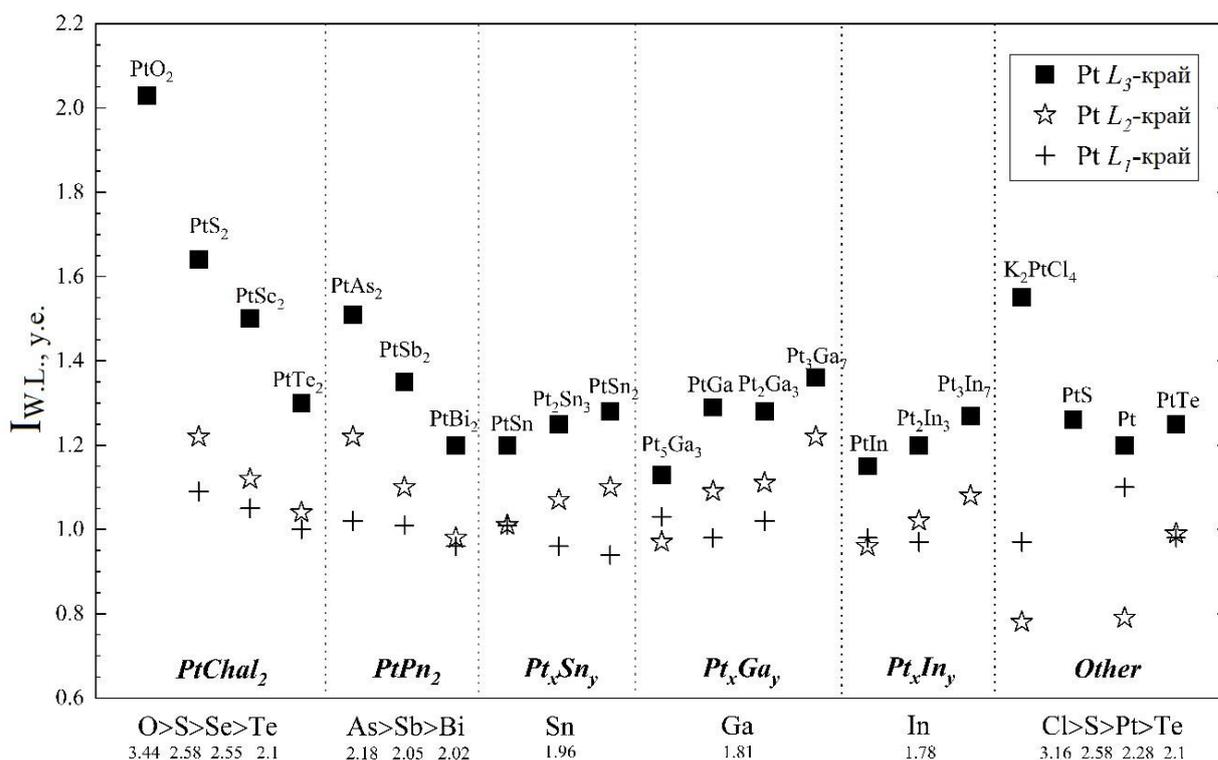
(переходы в *br*-состояния). Следовательно, как и в системе Au-Cu, увеличение полной электронной плотности в позиции Pt может объясняться увеличением электронной плотности на *bsp* орбиталях.

Параметры белой линии, полученные в настоящей работе, можно сравнить со значениями, опубликованными другими авторами. Lytle et al. (1979) определили разницу площади белой линии Pt  $L_3$ -края между PtO<sub>2</sub> и Pt как  $\Delta A(\text{PtO}_2) = 8.4$  эВ. Нами было получено значение  $\Delta A(\text{PtO}_2) = 8.8$  эВ. Значения хорошо согласуются, несмотря на использование разных методов расчета: в работе Lytle et al. (1979) интегрировалась область под нормализованными спектрами вблизи белой линии, тогда как в рамках настоящей работы значение площади было получено путем разложения белой линии на функции арктангенса и Лоренца (площадь белой линии соответствовала площади функции Лоренца).

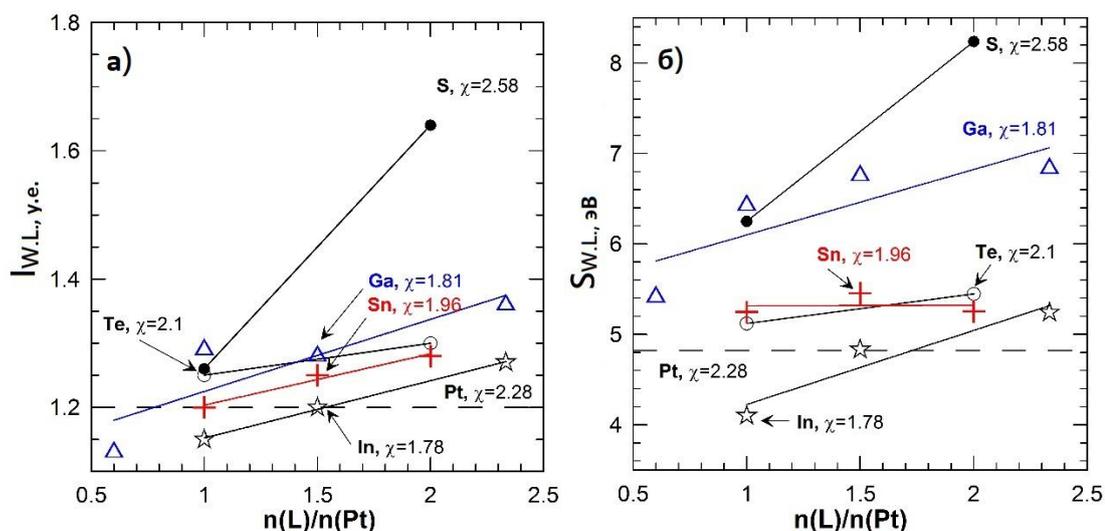
При попытке воспроизвести расчеты Lytle et al. (1979) по определению разницы между полными (без разложения) площадями под белыми линиями PtO<sub>2</sub> и Pt (пределы интегрирования  $-10 \div +10$  эВ от края поглощения, Приложение В2) получилось значение  $\Delta A(\text{PtO}_2) = 3.7$  эВ. Разногласия можно объяснить различиями в методе нормализации, пределах интегрирования и методе интегрирования.

По причине хорошего соответствия между значением  $\Delta A(\text{PtO}_2)$ , полученным разложением белой линии на функции арктангенса и Лоренца (настоящая работа), и значением  $\Delta A(\text{PtO}_2)$ , полученным Lytle et al. (1979), а также простоте вычисления, использование лоренциана для расчета площади белой линии является наилучшим выбором для целей настоящей работы – поиска эмпирических корреляций между парциальным зарядом Pt и спектральными особенностями XANES.

На рис. 68а, б показано влияние стехиометрии соединения на параметры белой линии. На рисунке интенсивность белой линии Pt  $L_3$ - края (а) и площадь (б) представлены как функция отношения числа атомов лиганда к числу атомов Pt. Для всех исследованных систем (Pt-S, Pt-Te, Pt-Ga, Pt-Sn, Pt-In) увеличение количества атомов лиганда, приходящихся на атом Pt, приводит к увеличению параметров белой линии, что соответствует потере  $5d$  электронов. «Аномальные» положительные тенденции на рис. 68а, б для лигандов-доноров электронов ( $\chi(L) < \chi(\text{Pt})$ ) не соответствуют «нормальным» отрицательным тенденциям для парциального заряда атома Pt. Как было отмечено выше, это несоответствие можно объяснить моделью компенсации заряда.



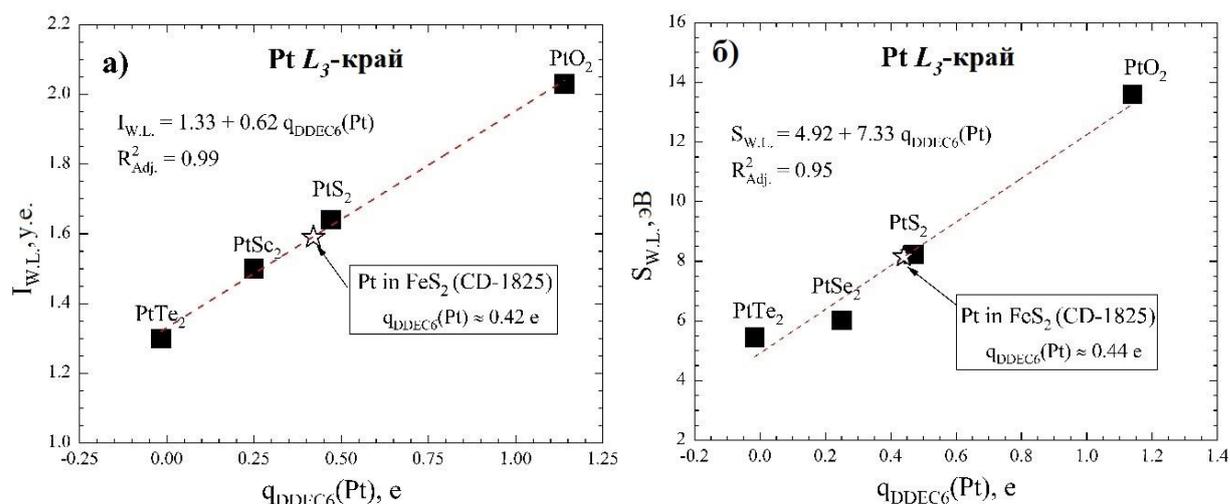
**Рисунок 67.** Нормализованная интенсивность белой линии для Pt  $L_{1,2,3}$ - краев поглощения. Электроотрицательность лигандов указана под рисунком.



**Рисунок 68.** Нормализованная интенсивность белой линии для Pt  $L_3$ - края поглощения (а) и площадь белой линии, определяемая как площадь функции Лоренца (б). Отношение числа атомов лиганда к числу атомов Pt ( $n(L)/n(Pt)$ ) отражено по оси абсцисс. Символы соответствуют расчетным значениям, линии – аппроксимирующей функциям. Для каждой группы соединений указан тип лиганда и соответствующая ему электроотрицательность  $\chi$ .

Полученные в рамках работы корреляционные зависимости между интенсивностью и площадью белой линии и парциальным зарядом DDEC6 Pt для группы  $PtChal_2$  использованы для прогнозирования парциального заряда Pt в синтетических кристаллах Pt-содержащего пирита.

В работе Filimonova et al. (2019) установлено, что Pt может замещать Fe в структуре пирита с образованием твердого раствора  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{S}_2$ . Для оценки парциального заряда Pt нами были определены параметры белой линии спектра Pt-содержащего пирита (0.24 мас.% Pt), взятого из работы Filimonova et al. (2019). Парциальный атомный заряд Pt в данном образце, рассчитанный по полученным в рамках настоящей работы корреляционным зависимостям, оказался равен +0.42 e (+0.44 e) в случае интенсивности (площади) белой линии (рис. 69).



**Рисунок 69.** График, показывающий рассчитанный заряд DDEC6 Pt в Pt-содержащем пирите (звезда) с использованием полученной линейной корреляции между интенсивностью белой линии (а), площадью (б) и зарядом DDEC6 Pt для группы  $\text{PtChal}_2$ .

С целью проверки экспериментальных данных, была проведена геометрическая оптимизация  $2 \times 2 \times 2$  суперячейки Pt-содержащего пирита в рамках DFT по методике, описанной в разделе 3.2.2 настоящей главы, и рассчитан заряд DDEC6 Pt для релаксированной структуры. Результаты расчетов по геометрии Pt-содержащего пирита, приведенные в табл. 12, хорошо согласуются с результатами EXAFS-анализа (из Filimonova et al. (2019)): разница в межатомных расстояниях из DFT расчетов и EXAFS анализа для ближайших трех оболочек Pt составляет менее 2 %. Заряд DDEC6 Pt в моделируемой структуре пирита составляет +0.43 e, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Следует отметить, что положительный заряд ближайших к Pt атомов Fe, находящихся во 2-й координационной сфере, близок к заряду Fe в чистом FeS<sub>2</sub>.

Полученные результаты подтверждают заключение Filimonova et al. (2019) о том, что состояние «невидимой» Pt в пирите может отличаться от PtS<sub>2</sub>. Согласно результатам расчетов методом DFT (табл. 12) и корреляциям, полученным для дихалькогенидов (рис.

69), парциальный заряд Pt в PtS<sub>2</sub> (+0.47 e) отличается от парциального заряда Pt в твердом растворе пирита (+0.43 e). Эта небольшая, но заметная разница, находящаяся за пределами погрешности метода, означает, что локальное атомное окружение Pt в PtS<sub>2</sub> и пирите неэквивалентно.

**Таблица 12.** Результаты определения зарядового состояния атомов в чистом и Pt-содержащем пирите

	Параметры суперячейки		Длина связи (R), Å			Заряд DDEC6 Pt
	a, Å	$\alpha$ , °	M-S (N=6) M=Fe, Pt	M-S (N=8)	M-Fe (N=12)	
				<i>FeS<sub>2</sub></i>		
PDF-4+ 2018, #00- 042-1340	10.8358	90	2.2644	3.4463 и 3.6132 (N=6 и 2)	3.8310	-
DFT	10.8126	90	2.2532	3.463 и 3.575 (N=6 и 2)	3.823	+0.16 (Fe) -0.08 (S)
				<i>Pt-содержащий FeS<sub>2</sub></i>		
DFT	10.8283	90	2.387	3.501 и 3.571 (N=6 и 2), средн. <sup>1</sup> – 3.519	3.830 и 3.842 (N=6 и 6), средн. <sup>1</sup> – 3.836	+0.43 (Pt) +0.18 (Fe) -0.11 (S)
Данные EXAFS анализа <sup>2</sup>	-	-	2.35±0.01	3.47±0.08	3.81±0.02	+0.42 (Pt, I <sub>w.L.</sub> ) +0.44 (Pt, S <sub>w.L.</sub> )

<sup>1</sup> средн. = усредненная величина по двум координационным сферам;

<sup>2</sup> Данные EXAFS анализа взяты из работы Filimonova et al. (2019). Парциальный атомный заряд Pt определен из корреляций между интенсивностью (I<sub>w.L.</sub>) и площадью (S<sub>w.L.</sub>) белой линии и зарядом Pt в группе PtChal<sub>2</sub> (рис. 69).

## Выводы

1. В рамках работы были изучены фазовые отношения в системе Pt-Vi-Te в температурном интервале 350-550°C, показаны границы устойчивости бинарных соединений и показано отсутствие тройных соединений. Добавление Te понижает температуру эвтектоидного распада фазы  $Pt_2Vi_3$  более чем на 200°C. По мере понижения температуры от 550 к 350°C фаза  $ss-PtVi_2$  претерпевает  $\gamma \leftrightarrow \beta$  полиморфный переход и начинает растворять Te, а область гомогенности фазы  $ss-Pt_2Vi_3$  становится уже. Вследствие этого происходит смещение областей трехфазных равновесий  $ss-PtVi - ss-Pt_2Vi_3 - ss-PtVi_2$  и  $ss-PtVi_2 - ss-Pt_2Vi_3 - ss-PtTe_2$  и становится заметной область двухфазного равновесия  $ss-PtVi - ss-PtVi_2$ . Кроме того, с понижением температуры уменьшается доля расплава Vi и увеличивается количество стабильных теллуридов висмута, за счет чего в богатой Vi области сечения меняются фазовые отношения: уходит трехфазное равновесие  $Vi_4Te_5 - ss-PtTe_2 - Vi(L)$  и появляются равновесия  $Vi_{54}Te_{46} - ss-PtTe_2 - Vi(L)$  (при 450°C) или  $Vi_{62.5}Te_{37.5} - ss-PtTe_2 - Vi(L)$  (при 350°C) и  $Vi_4Te_5 - ss-PtTe_2 - Vi_{46}Te_{54}$  (при 350 и 450°C).

2. Попытки получения фазы  $PtViTe$  со структурой масловита в рамках изучения трехкомпонентной системы Pt-Vi-Te не увенчались успехом. Фаза, химический состав которой соответствовал таковому для масловита, имела структуру, схожую со структурой мончеита  $PtTe_2$ . Добавление в систему Pd не оказало стабилизирующего влияния на образование фазы со структурой масловита. Вероятно, это связано с тем, что природный масловит стабилизируется другими физико-химическими условиями системы (например, повышенным давлением или пониженной температурой), либо на самом деле масловит является не отдельным минеральным видом, а насыщенной Te (и Pd) разновидностью инсизваита ( $PtVi_2$ ).

3. На основании изученных фазовых отношений разработаны методики получения кристаллов  $PtTe_2$ , легированных Vi. Показано, что испарением Te можно получить кристаллы беспримесного  $PtTe_2$  и содержащего до 1 ат.% Vi, а переносом в жидком Vi в условии стационарного температурного градиента можно получить кристаллы состава  $Pt_{32.0 \pm 0.2}Vi_{38.2 \pm 3.7}Te_{29.8 \pm 5.0}$ .

4. Комбинацией квантово-химических расчетов парциального заряда Pt (методы QTAIM и DDEC6) и анализа спектров XANES бинарных соединений с

халькогенами, пниктогенами и некоторыми металлами изучено зарядовое состояние Pt и его влияние на параметры XANES спектра. Квантово-химические расчеты были использованы для выявления общих тенденций между парциальным зарядом Pt и ЭО лиганда. Анализ спектральных особенностей XANES позволил определить влияние типа лиганда и стехиометрии соединения на перенос заряда между электронными оболочками. Парциальный заряд Pt увеличивается с увеличением ЭО лиганда, но наклон корреляционных линий зависит от стехиометрии фазы: парциальный заряд Pt резко возрастает с ростом ЭО лиганда для соединений с формулой  $PtL_2$  и слабее для соединений  $PtL$ . Спектроскопия XANES показала, что количество  $5d$  ( $L_{2,3}$ - край поглощения) и  $6p$  ( $L_1$ - край) электронов в позиции Pt уменьшается с увеличением ЭО лиганда в группах халькогенов и пниктогенов, что согласуется с правилом ЭО. Однако изменения параметров белой линии на краю Pt  $L_3$ - в зависимости от стехиометрии вещества в ряде случаев следуют тенденции, противоположной правилу ЭО. Во всех исследованных соединениях увеличение количества атомов лиганда, приходящихся на атом Pt, приводило к увеличению интенсивности и площади белой линии. Эти изменения указывают на увеличение количества вакансий  $d$ -оболочки с увеличением количества лигандов, в том числе лигандов – доноров электронов (Te, Sn, Ga, In), для которых ожидается обратная тенденция. Эти результаты можно объяснить моделью компенсации заряда (например, Watson, 1971; Kuhn and Sham, 1994). Потеря  $d$ -электронов Pt в соединениях с низкой ЭО лиганда ( $\chi(Pt) > \chi(L)$ ) компенсируется увеличением электронной плотности на гибридных  $sp$ -орбиталях, что отслеживается по изменению параметров спектров Pt  $L_1$ -края. В результате общая электронная плотность в позиции Pt подчиняется правилу ЭО. По установленным корреляциям между парциальным атомным зарядом Pt в халькогенидах и параметрами XANES спектра был определен заряд Pt в кристаллах синтетического Pt-содержащего пирита. Установленные корреляции параметров спектральных особенностей и парциального атомного заряда Pt могут служить простым инструментом для определения состояний (зарядового состояния и геометрии на атомном уровне) Pt в природных минералах различного состава и их синтетических аналогов.

**Список работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Ученым советом МГУ для защиты по специальности**

1. Chareev D.A., **Evstigneeva (Chareeva) P.**, Phuyal B, Man G.J., Rensmo H., Vasiliev A.N., Abdel-Hafiez M. Growth of Transition-Metal Dichalcogenides by Solvent Evaporation Technique // *Crystal Growth & Design*. 2020. 20(10). P. 6930-6938. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00980 [**SJR – 0.65, авторских листов – 0.91, доля участия – 0.25**]
2. **Evstigneeva (Chareeva) P.V.**, Trigub A.L., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Tagirov B.R. The Charge State of Pt in Binary Compounds and Synthetic Minerals Determined by X-Ray Absorption Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations // *Minerals*. 2021. 11(1). Art. No. 79. DOI: 10.3390/min11010079 [**SJR – 0.5, авторских листов – 2.06, доля участия – 0.5**]
3. Чареев Д.А., Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., **Чареева П.В.** Синтез и термодинамические функции дителлурида платины в низкотемпературной области // *Неорганические материалы*. 2023. 59(8). С. 859-865. DOI: 10.31857/S0002337X23080031 [**РИНЦ – 1.137, авторских листов – 0.46, доля участия – 0.25**]. Переводная версия: D.A. Chareev, A.V. Tyurin, N.A. Polotnyanko and P.V. Chareeva. Synthesis and Low-Temperature Thermodynamic Functions of Platinum Ditelluride // *Inorganic Materials*. 2023. 59(8). P. 825-831. DOI: 0.1134/S0020168523080034 [**SJR – 0.23, авторских листов – 0.47, доля участия – 0.25**]

## Список цитируемой литературы

- Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. Исследование диаграммы состояния системы  $\text{Vi-Te}$  // Журн. неорганической химии. 1958. Т. 3. № 3. С. 659–667.
- Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов / ред. Т.Г. Петров, О.Ю. Пунин. Л.: Недра, 1977. — 600 с.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов / под ред. И.Я. Некрасова. М.: «МИР», 1981. — 565 с.
- Додин Д.А., Золоев К.К., Коротеев В.А., Чернышёв Н.М. Платина России: состояние и перспективы // Платина России / Сб. Науч. трудов. Красноярск, 2011. Т. VII. С. 12–51.
- Журавлев Н.Н., Жданов Г.С., Смирнова Е.М. Исследование сплавов висмута с платиной в области от 10 до 50 ат.% платины // Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 13. № 4. С. 536–545.
- Завьялов Е.Н., Бегизов В.Д., Нечелюстов Г.Н. Новые данные о хедлиите // Доклады академии наук СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1439–1441
- Завьялов Е.Н. О конституции теллуридов висмута // Труды минералогического музея. Выпуск 29. Новые данные о минералах СССР. 1981, 184 с. (59–70)
- Коваленкер В.А., Бегизов В.Д., Евстигнеева Т.Л., и др. Масловит  $\text{PtViTe}$ , новый минерал с Октябрьского медно-никелевого месторождения // Геология рудных месторождений. 1979. Т. 21. № 3. С. 94–104.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, Т.1.; М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, Т.2.; М.: Машиностроение, 1997. — 1024.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. — 448 с.
- Межуева А.А., Каримова О.В., Упорова Н.С., Иванова Л.А., Ширяев А.А., Чареева П.В. Влияние примеси теллура на термические свойства синтетического аналога минерала инсизвайта  $\text{PtVi}_2$  // Новое в познании процессов рудообразования: Двенадцатая Российская молодежная научно-практическая Школа, Москва, 27 ноября – 01 декабря 2023 г. Сборник материалов – Электрон. дан. – М.: ИГЕМ РАН, 2023. С. 131–143
- Рыбкин С.Г., Лукашенко Е.Е., Сидоренко Ю.А., Речкова И.П. // Изв. Акад. наук СССР, Серия: Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 5. С. 715–717

- Рыбкин С.Г., Крапивко А.А. Система Pt-Te в области 28-66.7 ат. % Te // Изв. Ак. наук СССР, Серия: Неорганические материалы. 1992. Т. 28, № 7. С. 1534–1536
- Служеникин С.Ф., Криволицкая Н.А. Пясино-Вологчанский интрузив: геологическое строение и платино-медно-никелевые руды (Норильский район) // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57(5). С. 424–444. DOI: 10.7868/S0016777015050056
- Чареев, Д.А. Общие принципы синтеза кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте // Кристаллография. 2016. Т. 61, № 3. С. 475–481
- Чареева П.В., Пузанова И.Г., Некрасов А.Н., Бадмаева С.А., Зябченков В.О., Никольский М.С., Межуева А.А., Ковальчук Е.В., Чареев Д.А. Фазовые отношения в системах Pt-Bi-Te, Pd-Bi-Te и Ni-Bi-Te при 450 и 550°C // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2024). [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – М.: ГЕОХИ РАН, 2024. С. 134
- Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S., Shevelkov A.V., and Amirslanov I.R. Phase Diagrams in Materials Science of Topological Insulators Based on Metal Chalcogenides // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62(13). P. 1703–1729. DOI: 10.1134/S0036023617130034
- Bader R.F.W, MacDougall P.J., Lau C.D.H. Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 1594–1605. DOI: 10.1021/ja00318a009
- Bader R.F.W. A Quantum Theory of Molecular Structure and its Applications / Chemical Reviews. – 1991. – Т. 91. – С. 893-928.
- Bader R.F.W., Matta C.F. Atomic charges are measurable quantum expectation values: a rebuttal of criticisms of QTAIM charges // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108. P. 8385–8394. DOI: 10.1021/jp0482666
- Balch D.M. On tellurbismuth from Dahlenega, Georgia // Am. J. Sci. 1863. Vol. 35. P. 99-101
- Barkov A.Y., Laflamme J.H.G., Cabri L.J., Martin R.F. Platinumgroup minerals from the wellgreen ni cu pge deposit, yukon, Canada // The Canadian Mineralogist. 2002. Vol. 40. P. 651–669. DOI:10.2113/gscanmin.40.2.651
- Bhan S., Gödecke T., Schubert K. Konstitution einiger mischungen des platins mit b-elementen (b=Sn, Sb, Te) // J. Less-Common Met. 1969. Vol. 19. P. 121–140. DOI: doi.org/10.1016/0022-5088(69)90027-7
- Bhatt Y.C. and Schubert K. Kristallstruktur von Pt<sub>4</sub>PbBi<sub>7</sub> und PtBi<sub>2</sub>·h<sub>3</sub> // Zeitschrift für Metallkunde. 1980. Vol. 71(8). P. 550–553. DOI: 10.1515/ijmr-1980-710810
- Bhatt Y.C. and Schubert K. Kristallstruktur von PtBi<sub>2</sub>·r // Zeitschrift für Metallkunde. 1980a. Vol. 71(9). P. 581–583. DOI: 10.1515/ijmr-1980-710906

- Biswas T. and Schubert K. Strukturuntersuchungen in den mischungen Pt-Tl-Pb und Pt-Pb-Bi // Journal of the Less-Common Metals. 1969. Vol. 19(3). P. 223–243. DOI: 10.1016/0022-5088(69)90099-X
- Bos J.-W.G., Zandbergen H.W., Lee M.-H., Ong N.P., and Cava R.J. Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  // Physical review B. 2007. Vol. 75(19). P. 1–9 (195203). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.195203
- Bos J.-W.G., Faucheux F., Downie R.A., and Marchinkova A. Phase Stability, Structures and Thermoelectric Properties of the  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  // Journal of Solid State Chemistry. 2012. Vol. 193. P. 13–18. DOI: 10.1063/1.4731502
- Bos J.-W.G., Faucheux F., Downie R.A., and Marchinkova A. Phase Stability, Structures and Thermoelectric Properties of the  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  Infinitely Adaptive Series // Materials of AIP Conference Proceeding: 9<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectric. 1449. 2012. P. 83–86.
- Brekbrick R.F. Characterization of phases in the 50-60 at.% Te region of Bi-Te system by X-ray powder diffraction patterns // Journal of Applied Crystallography. 1968. Vol. 1. P. 241–246. DOI: 10.1107/S0021889868005406
- Brebrick R.F. Homogeneity ranges and  $\text{Te}_2$ -pressure along the three-phase curves for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and a 55-58 at. % Te, peritectic phase. J. Appl. Cryst. 1968, 1, pp. 241–246
- Brese M.E., Von Schnering H.G. Bonding trends in pyrites and a reinvestigation of the structures of  $\text{PdAs}_2$ ,  $\text{PdSb}_2$  and  $\text{PdB}_2$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. Vol. 620. P. 393–404. DOI: 10.1002/zaac.19946200302
- Brown A., Lewis B. The systems bismuth-tellurium and antimony -tellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite // J. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23. P. 1597–1604. DOI: 10.1016/0022-3697(62)90242-1
- Bzowski A., Yiu Y.M., Sham T.K. Charge redistribution in Au-metalloid intermetallics: A Au  $L_{2,3}$ -edge x-ray-absorption study // Physical review B. 1995. Vol. 51(15). P. 9515–9520. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.9515
- Blöhl P.E. Projector augmented-wave method // Physical review B. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979. DOI: 10.1103/physrevb.50.17953
- Cabri, L.J. The platinum-group minerals. In *The Geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*; Cabri, L.J.; Ottawa, 2002; pp. 13–129
- Cabri L.J. and Harris D.C. The new mineral insizwaite ( $\text{PtBi}_2$ ) and new data on niggliite ( $\text{PtSn}$ ) // Mineralogical Magazine. 1972. Vol. 38. P. 794–800. DOI: 10.1180/minmag.1972.038.299.03
- Cabri L. J., Harri, D.C., Gait R. I. Michenerite ( $\text{PdBiTe}$ ) redefined and froodite ( $\text{PdB}_2$ ) confirmed from the Sudbury area // Canadian Mineralogist. 1973. Vol. 11. P. 903–912

- Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The Mineralogy of the Platinum-Group Elements from Some Copper-Nickel Deposits of the Sudbury Area, Ontario // *Economic Geology*. 1976. Vol. 71(7). P.1159–1195
- Cabri L.J., Oberthür T., Keays R.R. Origin and depositional history of platinum-group minerals in placers – A critical review of facts and fiction // *Ore Geology Reviews*. 2022. Vol. 144. Art. No. 104733. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.104733
- Cawthorn R.G., Lee C.A., Schouwstra R.P., Mellowship P. Relationship between PGE and PGM in the Bushveld Complex // *The Canadian Mineralogist*. 2002. Vol. 40(2). P. 311–328. DOI: 10.2113/gscanmin.40.2.311
- Cenzual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. Overlooked trigonal symmetry in structures reported with monoclinic centred Bravais lattices; trigonal description of  $\text{Li}_8\text{Pb}_3$ ,  $\text{PtTe}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Te}_4$ ,  $\text{Pt}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{LiFe}_6\text{Ge}_4$ ,  $\text{LiFe}_6\text{Ge}_5$ ,  $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$  and  $\text{La}_{3.266}\text{Mn}_{1.1}\text{S}_6$  // *Z. Kristallogr.* 1990. Vol. 193. P. 217–242. DOI: 10.1524/zkri.1990.193.3-4.217
- Chareev D.A., Evstigneeva P., Dibya Phuyal, Man G. J., Håkan Rensmo, Vasiliev A.N., Abdel-Hafiez M.. Growth of Transition-Metal Dichalcogenides by Solvent Evaporation Technique // *Crystal Growth & Design*. 2020. Vol. 20(10). P. 6930–6938. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00980
- Charlton J.S., Cordey Hayes M., Harris I.R.J. A study of the  $^{119}\text{Sn}$  mössbauer isomer shifts in some platinum-tin and gold-tin alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1970. Vol. 20(2). P. 105–112. DOI: 10.1016/0022-5088(70)90094-9
- Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. Vol. 603(1-2). P. 95–98. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.167
- Childs J.D., Hall S.R. The crystal structure of michenerite,  $\text{PdBiTe}$  // *Canadian Mineralogist*. 1973. Vol. 12. P. 61–65
- Ciobanu C.L., Pring A., Cook N.J., Self P., Jefferson D., Dima G.I., Melnikov V. Chemical-structural in the tetradymite group: A HRTEM study // *American Mineralogist*. 2009. Vol. 94. P. 517–534. DOI: 10.2138/am.2009.2906
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Wagner T., Stanley C.J. Minerals of the system Bi-Te-Se-S related to the tetradymite archetype: review of classification and compositional variation // *The Canadian Mineralogist*. 2007. Vol. 45. P. 665–708. DOI: 10.2113/gscanmin.45.4.665
- Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced inorganic chemistry*, 3rd ed.; Interscience: New York, 1972; pp. 1396
- Dey S., Jain V.K. Platinum group metal chalcogenides // *Platinum Metals Rev.* 2004. Vol. 48. P. 16–29

- Distler V.V., Sluzhenikin S.F., Cabri L.J., Krivolutskaya N.A., Turovtsev D.M., Golovanova T.A., Mokhov A.V., Knauf V.V., Oleshkevich O.I. Platinum ores of the Noril'sk layered intrusions: magmatic and fluid concentration of noble metals // *Geology of Ore Deposits*. 2019. Vol. 41(3). P. 214–237
- Ellner M. On the crystal parameters of some representatives of the NiAs family containing platinum group metals and gold // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2004. Vol. 219. P. 537–542. DOI: 10.1524/zkri.219.9.537.44044
- Feutelais Y., Legendre B., Rodier N., Agafonov V.N. A study of the phases in the bismuth-tellurium system // *Materials Research Bulletin*. 1993. Vol. 28. P. 591–596. DOI: doi.org/10.1016/0025-5408(93)90055-I
- Fiechter S., Kühne H. M. Crystal Growth of  $RuX_2$  (X= S, Se, Te) by chemical vapour transport and high temperature solution growth // *Journal of crystal growth*. 1987. Vol. 83(4). P. 517–522. DOI: doi.org/10.1016/0022-0248(87)90246-6
- Filimonova O.N., Nickolsky M.S., Trigub A.L., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.R. The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals // *Economic Geology*. 2019. Vol. 114(8). P. 1649–1663. DOI: 10.5382/econgeo.4686
- Fleisher M. New mineral names // *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 433–437
- Fletcher R. Practical methods of optimization (2nd ed.) // John Wiley, Sons, New York. – 1987
- Fogarty R.M., Rowe R., Matthews R.P., Clough M.T., Ashworth C.R., Brandt A., Corbett P.J., Palgrave R.G., Smith E.F., Bourne R.A., Chamberlain T.W., Thompson P.B.J., Hunt P.A., Lovelock K.R.J. Atomic charges of sulfur in ionic liquids: experiments and calculations // *Faraday Discuss*. 2018. Vol. 206. P. 183–201. DOI: 10.1039/C7FD00155J
- Fogarty R.M., Matthews R.P., Ashworth C.R., Brandt-Talbot A., Palgrave R.G., Bourne R.A., Vander Hoogerstraete T., Hunt P.A., Lovelock K.R.J. Experimental validation of calculated atomic charges in ionic liquids // *Journal of Chemical Physics*. 2018. Vol. 148. Art. No. 193817. DOI: 10.1063/1.5011662
- Friedrich H.A., Kohler J. Refinement of the crystal structure of triplatinum heptaindium,  $Pt_3In_7$  // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2002. Vol. 217. P. 24. DOI: 10.1524/ncrs.2002.217.jg.24
- Furusest S., Selte K., Kjekshus A. Redetermined Crystal structures of  $NiTe_2$ ,  $PdTe_2$ ,  $PtS_2$ ,  $PtSe_2$ , and  $PtTe_2$  // *Acta Chemica Scandinavica*. 1965. Vol. 19. P. 257–258. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-0257
- Furusest S., Selte K., Kjekshus A. Redetermined crystal structure of  $PdAs_2$ ,  $PdSb_2$ ,  $PtP_2$ ,  $PtAs_2$ ,  $PtSb_2$ ,  $\alpha$ - $PtBi_2$  and  $AuSb_2$  // *Acta Chemica Scandinavica*. 1965a. Vol. 19. P. 735–741. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-0735

- Gervilla F., Papunen H., Kojonen K., Johanson B. Platinum, palladium, and gold-rich arsenide ores from the Kylmakoski Ni– Cu deposit (Vammala Nickel Belt, SW Finland) // *Mineralogy and Petrology*. 1998. Vol. 64. P. 163–185. DOI: 10.1007/bf01226568
- Gervilla F., García-Guinea J. Mineralogía de la platina enviada desde el Virreinato de Nueva Granada a finales del siglo XVIII // *Macla: revista de la sociedad española de mineralogía*. 2017. Vol. 22. P. 57–58
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbeaccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. Vol. 21. Art. No. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- Gierlotka W. A new thermodynamic description of the binary Bi-Te system using the associate solution and the Wagner-Schottky models // *Calphad*. 2018. Vol. 63. P. 6–11. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.08.005
- Gimpl M.L., Nelson C.E. and Fuschillo N. The Pt-Te system // *Trans. ASM*. 1963. Vol. 56 (2). P. 209–213
- Glatz A.C. An Evaluation of the Bismuth-Tellurium Phase System // *J. Electrochemical Society*. 1965. Vol. 112(12). P. 1204–1207. DOI: 10.1149/1.2423400
- Godel B., Barnes S.-J., Maier W.D. Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky reef (bushveld complex, South Africa): implications for the formation of the reef // *Journal of Petrology*. 2007. Vol. 48. P. 1569–1604. DOI:10.1093/petrology/egm030
- Grønvold F., Haraldsen H., Kjekshus A. On the Sulfides, Selenides and Tellurides of Platinum // *Acta Chemical Scandinavica*. 1960. Vol. 14. P. 1879–1893
- Guo C., Huang L., Li Ch., Shang Sh., Du Zh. Thermodynamic Modeling of the Pt-Te and Pt-Sb-Te Systems // *Journal of Electronic Materials*. 2015. Vol. 44(8). P. 2638–2650. DOI: 10.1007/s11664-015-3676-x
- Hansen M., and Anderko K. *Constitution of Binary Alloys*, 2<sup>nd</sup> edn. McGraw-Hill, New York, 1958, 608p.
- Harney D.M.W., Merkle R.K.W. Pt-Pd minerals from the upper zone of the Eastern Bushveld Complex, South Africa // *Canadian Mineralogist*. 1990. Vol. 28. P. 619–628
- Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S.Z., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Refinement of the phase diagram of the Bi-Te system and the Thermodynamic properties of lower bismuth tellurides //

- Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. 2021. Vol. 73(5). P. 1511–1521. DOI: 10.1007/s11837-021-04621-1
- Heinrich S., Schubert K. Kristallstruktur von Pt<sub>1+</sub>In // Journal of the Less Common Metals. 1978. Vol. 57. P1–P7. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90169-8
- Hellner E., Laves F. Kristallchemie des In und Ga in legierungen mit einigen übergangselementen (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au) // Zeitschrift für Naturforschung A. 1947. Vol. 2(3). P. 177–184. DOI: 10.1515/zna-1947-0310
- Helmy H.M., Ballhaus C., Botcharnikov R., Buhre S. How and when do Pt- and Pd-semimetal minerals crystallize from saturated sulfide liquids? // Frontiers in Earth Science. 2024. Vol. 11. Art. No. 1275208. DOI: 10.3389/feart.2023.1275208
- Helmy H.M., Botcharnikov R. Experimental determination of the phase relations of Pt and Pd antimonides and bismuthinides in the Fe-Ni-Cu sulfide systems between 1100 and 700°C // American Mineralogist. 2020. Vol. 105 (3). P. 344–352. DOI:10.2138/am-2020-7154
- Heycock C.T., Neville F.H. On the lowering of the freezing points of cadmium, bismuth, and lead when alloyed with other metals // Journal of the Chemical Society. 1892. Vol. 61. P. 888–914. DOI: 10.1039/CT8926100888
- Holwell D., McDonald I. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel, northern Bushveld Complex: a combined PGM and LA-ICP-MS study // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2007. Vol. 154. P. 171–190. DOI:10.1007/s00410-007-0185-9
- Howe J. L. The Eighth Group of the Periodic System and Some of its Problems // Science. 1900. Vol. 11(287). P. 1012–1020
- Huo S. Platinum in Chemistry: An Adventure from Phosphorescent Materials to Catalytic C–H Functionalization // The Chemical Record. 2018. Vol. 18(11). P. 1583–1595. DOI: 10.1002/tcr.201800019
- Hutchinson D., McDonald I. Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulfides from Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa // Mineralium Deposita. 2008. Vol. 43(6). P. 695–711. DOI: 10.1007/s00126-008-0190-6
- Jain K.C., Bhan. S. Constitution and structure of platinum-indium alloys // Transactions of the Indian Institute of Metals. 1975. Vol. 25. P. 100–102
- Jobic S., Brec R., Rouxel J. Anionic polymeric bonds in transition metal ditellurides // Journal of Solid State Chemistry. 1992. Vol. 96. P. 169–180. DOI: 10.1016/S0022-4596(05)80309-3
- Kaiser M., Baranov A.I., Ruck M. Bi<sub>2</sub>Pt(*hP9*) by Low-Temperature Reduction of Bi<sub>13</sub>Pt<sub>3</sub>I<sub>7</sub>: Reinvestigation of the Crystal Structure and Chemical Bonding Analysis // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2014. Vol. 640(11). P. 2742–2746. DOI: 10.1002/zaac.201400331

- Kaur R., Kumar A., Czyzycki M., Migliori A., Karydas A.G., Puri, S. A study of the influence of chemical environment on the  $L_i$  ( $i = 1-3$ ) subshell X-ray intensity ratios and the  $L_3$  absorption-edge energy for some compounds of  ${}^{66}\text{Dy}$  using synchrotron radiation // *X-Ray Spectrometry*. 2019. Vol. 48(2). P. 126–137. DOI: 10.1002/xrs.3002
- Kim W.-S. Isothermal section of the Pt-Sb-Te system at 800°C // *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 284. P. 218–221. DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00948-7
- Kim W.-S. Re-investigation of the Phase Constitution of the System Pt-Te // *Metals and Materials*. 1996. Vol. 2(1). P. 9–14. DOI: 10.1007/BF03025941
- Kifune K., Tachizawa T., Kanaya H., Kubota Y., Matsunaga T. Boundaries of the homologous phases in Sb-Te and Bi-Te binary alloy systems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645. P. 382–387. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.077
- Kifune K., Wakiyama T., Kanaya H., Kubota Y., Matsunaga T. Boundaries of the X Phase in Sb-Te and Bi-Te Binary Alloy Systems // *Crystals*. 2019. Vol. 9. Art. No. 447. DOI: 10.3390/cryst9090447
- Kingston G.A., El-Dosuky B.T. A Contribution on the Platinum-Group Mineralogy of the Merensky Reef at the Rustenburg Platinum Mine // *Economic Geology*. 1982. P. 1367–1384
- Kjekshus A. On the homogeneity range of the PtS phase // *Acta Chemica Scandinavica*. 1966. Vol. 20(2). P. 577–579. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.20-0577
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59(3). P. 1758–1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- Kullerud, G. Experimental techniques in dry sulfide research. In *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*; Ulmer, G.C.; Springer-Verlag: New York, 1971; pp. 288–315.
- Kumar B., Tiwary C.S., M.-K. Paek, Paliwal M. Thermodynamic modelling of the ternary Bi-Ga-Te system for potential application in thermoelectric materials // *Calphad*. 2021. Vol. 74. Art. No. 102326. DOI: doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102326
- Kuhn M., Sham T.K. Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys // *Physical Review B*. 1994. Vol. 49(3). P. 1647–1661. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.1647
- Li L., Morrill M.R., Shou H., Barton D.G., Ferrari D., Davis R.J., Agrawal P.K., Jones Ch.W., Sholl D.S. On the relationship between Mo K-edge energies and DFT computed partial charges // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117. P. 2769–2773. DOI: 10.1021/jp309078a
- Li C., Naldrett A.J. Platinum-Group Minerals From The Deep Copper Zone Of The Strathcona Deposit, Sudbury, Ontario // *Canadian Mineralogist*. 1993. Vol. 31. P. 31–44
- Limas N.G., Manz T.A. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 45727–45747. DOI: 10.1039/C6RA05507A

- Lytle F.W., Wei P.S.P., Gregor R.B., Via G.H., Sinfeit J.H. Effect of chemical environment on magnitude of X-ray absorption resonance at  $L_{III}$  edges. Studies on metallic elements, compounds, and catalysts // *The Journal of Chemical Physics*. 1979. Vol. 70(11). P. 4849–4855. DOI: 10.1063/1.437376
- Maier W.D., Peltonen P., McDonald I., Barnes S.J., Barnes S.-J., Hatton C., Viljoen F. The concentration of platinum-group elements and gold in southern African and Karelian kimberlite-hosted mantle xenoliths: Implications for the noble metal content of the Earth's mantle // *Chemical Geology*. 2012. Vol. 302-303. P. 119–135. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.06.014
- Mansour A.N., Cook J.W.Jr., Sayers D.E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the  $L_{2,3}$  X-ray absorption edge spectra // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88. P. 2330–2334. DOI: 10.1021/j150655a029
- Manz T.A., Sholl D.S. Chemically meaningful atomic charges that reproduce the electrostatic potential in periodic and nonperiodic materials // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. Vol. 6(8). P. 2455–2468. DOI: 10.1021/ct100125x
- Manz T.A., Sholl D.S. Improved atoms-in-molecule charge partitioning functional for simultaneously reproducing the electrostatic potential and chemical states in periodic and non-periodic materials // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. Vol. 8. P. 2844–2867. DOI: 10.1021/ct3002199
- Manz T.A., Limas N.G. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology // *RSC Advance*. 2016. Vol. 6. P. 47771–47801. DOI: 10.1039/C6RA04656H
- Mao C., Tan M., Zhang L., Wu D., Bai W. Liu L. Experimental reinvestigation and thermodynamic description of Bi-Te binary system // *Calphad*. 2018. Vol. 60. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.calphad.2017.11.007
- Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. *Binary Alloy Phase Diagrams*. V.2. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. — 1913 p.
- McDonald I. Platinum-group element and sulphide mineralogy in ultramafic complexes at western Andriamena, Madagascar // *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. Sect. B)*. 2008. Vol. 117(1). P. B1–B10. DOI: 10.1179/174327508x309678
- McDonald A.M., Cabri L.J., Tamura N., Melcher F., Vymazalová A. Driekopite, ideally PtBi, a new mineral species from the Driekop, platinum pipe, Republic of South Africa // *The Canadian Journal of Mineralogy and Petrology*. 2023. Vol. 61(3). P. 537–547. DOI: 10.3749/2300005
- McGuire M. A., Pai Y.-Y., Brahlek M., Okamoto S., Moore R. G. Electronic and topological properties of the van der Waals layered superconductor PtTe // *Physical Review B*. 2022. Vol. 105(18). P. 184514. DOI: 10.1103/PhysRevB.105.184514

- Mochuki T., Matsushita Y., Sato Y., Fujisawa Y., Igarashi K., Machida T., Sakata H., Hirata K. Crystal Structure of Pt-doped IrTe<sub>2</sub> Superconductor // *Physics Procedia*. 2014. Vol. 58. P. 90–93. DOI: 10.1016/j.phpro.2014.09.030
- Mott N.F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals // *Proceedings of the Physical Society A*. 1949. Vol. 62(7). P. 416–422. DOI: 10.1088/0370-1298/62/7/303
- Müller O., Roy R. Formation and stability of the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, β-PtO<sub>2</sub> and RhO<sub>2</sub> // *Journal of the Less Common Metals*. 1968. Vol. 16. P. 129–146. DOI: 10.1016/0022-5088(68)90070-2
- Nishimura S., Dao A.T.N., Mott D., Ebitani K., Maenosono S. X-ray absorption near-edge structure and x-ray photoelectron spectroscopy studies of interfacial charge transfer in gold–silver–gold double-shell nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116(7). P. 4511–4516. DOI: 10.1021/jp212031h
- Noddack I., Noddack W. Die Geochemie des Reniums // *Die Geochemie des Rheniums. Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 1931. Vol. 154A(1). P. 207–244. DOI: 10.1515/zpch-1931-15414
- Noh H.-J., Koh H., Oh S.-J., Park J.-H., Kim H.-D., Rameau J.D., Valla T., Kidd T.E., Johnson P.D., Hu Y., Li Q. Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> observed by angle-resolved photoemission spectroscopy // *A letters Journal Exploring The Frontiers of Physics*. 2008. Vol. 81. Art. No. 57006. DOI: 10.1209/0295-5075/81/57006
- Oberthür T., Weiser T., Amanor J., Chryssoulis S.L. Mineralogical siting and distribution of gold in quartz veins and sulfide ores of the Ashanti mine and other deposits in the Ashanti belt of Ghana: genetic implications // *Mineralium Deposita*. 1997. Vol. 32. P. 2–15. DOI: 10.1007/s001260050068
- Ohba S., Sato S., Saito Y., Ohshima K.-I., Harada J. Electron-density distribution in crystals of potassium tetrachloro-platinate (ii) and influence of X-ray diffuse scattering // *Acta Crystallographica*. 1983. Vol. B39. P. 49–53. DOI: 10.1107/S0108768183002013
- Okamoto H. The Bi-Pt (Bismuth-Platinum) System // *Journal of Phase Equilibra*. 1991. Vol. 12(2). P. 207–210. DOI: 10.1007/BF02645718
- Okamoto H. Comment on Pt-Te (Platinum-Tellurium) // *Journal of Phase Equilibra*. 1994. Vol. 15(4). P. 456–457. DOI: doi.org/10.1007/BF02647582
- Okamoto H., Tanner L.E. in: Massalski T.B. (Ed.) *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., 1990.
- Otero-de-la-Roza A., Blanco M.A., Martín Pendás A., Luaña V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities // *Computer Physics Communications*. 2009. Vol. 180. P. 157–166. DOI: 10.1016/j.cpc.2008.07.018

- Otero-de-la-Roza A., Johnson E.R., Martín Pendás A., Luaña V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids // *Computer Physics Communications*. 2014. Vol. 185. P. 1007–1018. DOI: 10.1016/j.cpc.2013.10.026
- Ozawa T, Shimazaki H. Pilsinite re-defined and wehrilite discredited // *Proc. Japan Acad.* 1982. Vol. 58 (B). P. 291–294. DOI: 10.2183/pjab.58.291
- Pauling, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, 3rd ed.; Cornell University Press: New York, 1960; p. 644
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77(18). P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Predel B. Bi-Te (Bismuth-Tellurium) In: Madelung O. (Ed.) B-Ba – C-Zr. *Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, Vol. 5b. Springer, Berlin, Heidelberg. 1992
- Rao C.R.M., Reddi G.S. Platinum Group metals (PGM): Occurrence, use and recent trends in their determination // *Trends in analytical chemistry*. 2000. Vol. 19(9). P. 565–585. DOI: 10.1016/S0165-9936(00)00031-5
- Ravel B., Newville M. On ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. Vol. 12(4). P. 537–541. DOI: 10.1107/S0909049505012719
- Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint // *Chemical Reviews*. 1988. Vol. 88(6). P. 899–926. DOI: 10.1021/cr00088a005
- Rudnick R., Gao S., 2003. Composition of the continental crust – Chapter 3.01 in Volume 3 «The Crust» in book: «*Treatise on Geochemistry*», H.D. Holland, K.K. Turekian (eds.). Elsevier–Pergamon, Oxford, 2003
- Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 182. P. 44–56. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.10.012
- Schubert K., Bhan S., Burkhardt W., Gohle R., Meissner H.G., Pötzschke M., Stolz E. Einige strukturelle ergebnisse an metallischen phasen (5) // *Naturwissenschaften*. 1960. Vol. 47. P. 303. DOI: 10.1007/BF00600960
- Scott D.A. The La Tolita-Tumaco culture: master metalsmiths in gold and platinum // *Latin American Antiquity*. 2011. Vol. 22(01). P. 65–95. DOI: 10.7183/1045-6635.22.1.65
- Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Zemskov V.S., Kuznetsov F.A. Homologous series of layered tetradymite-like compounds in Bi-Te and GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> systems // *Journal of Structural Chemistry*. 2000. Vol. 41(1). P. 81–87. DOI: doi.org/10.1007/BF02684732

- Shimazaki H., Ozawa T.C. Tsumoite, BiTe, a new mineral from the Tsumo mine, Japan // *American Mineralogist*. 1978. Vol. 63. P. 1162–1165
- SOURCEFORGE (program computing DDEC atomic charges). Available online: <http://ddec.sourceforge.net> (accessed on 25 02 2020)
- Spiridonov E.M., Kulagov E.A., Serova A.A., Kulikova I.M., Korotaeva N.N., Sereda E.V., Tushentsova I.N., Belyakov S.N., Zhukov N.N. Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh Mineralogy in Noril'sk Sulfide Ores // *Geol. Rudn. Mest.* 2015. Vol. 54 (5). P. 445–476. DOI: [doi.org/10.1134/S1075701515050062](https://doi.org/10.1134/S1075701515050062)
- Spiridonov E.M., Belyakov S.N., Korotaeva N.N., Egorov K.V., Ivanova Yu.A., Naumov D. I., Serova A.A. Menshikovite Pd<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>As<sub>3</sub> and Associating Minerals of Sulfide Ores at the Eastern Flank of the Oktyabrsky Deposit (Norilsk Ore Field) // *Moscow University Geology Bulletin*. 2020. Vol. 75. P. 472–480. DOI: [10.3103/S0145875220050099](https://doi.org/10.3103/S0145875220050099)
- SpringerMaterials [сайт]. URL: <https://materials.springer.com/> (дата обращения: 04.03.2018).
- Stasova M.M. Crystal structure of bismuth selenides and bismuth and antimony tellurides // *Journal of Structural Chemistry*. 1967. Vol. 8(4). P. 584–589
- Subbotin V.V., Vymazalová A., Laufek F., Savchenko Y.E., Stanley C.J., Gabov D.A., Plášil J. Mitrofanovite, Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, a new mineral from the East Chuavry deposit, Fedorovo-Pana intrusion, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2019. 83(4). P. 523–530. DOI: [10.1180/mgm.2018.150](https://doi.org/10.1180/mgm.2018.150)
- Tarkian M. Compositional Variations and Reflectance of the Common Platinum-Group Minerals // *Mineralogy and Petrology*. 1987. Vol. 36. P. 169–190. DOI: [10.1007/BF01163258](https://doi.org/10.1007/BF01163258)
- Tarkian M., Stumpfl E.F. Platinum Mineralogy of the Driekop Mine, South Africa // *Mineral Deposita*. 1975. Vol. 10. P. 71–85
- Tarkian M., Stumpfl E.F. (Pt,Pd)(Bi,Sb), a new mineral // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1973. Vol. 7/8. P. 313–322
- Thompson R.M. The telluride minerals and their occurrence in Canada // *American Mineralogist*. 1949. Vol. 34. P. 342–382
- Thormann L., Buchspies B., Mbohwa C., Kaltschmitt M. PGE Production in Southern Africa, Part I: Production and Market Trends // *Minerals*. 2017. Vol. 7(11). Art. No. 224. DOI: [10.3390/min7110224](https://doi.org/10.3390/min7110224)
- Tillard M., Belin C. The new intermetallic compound Ga<sub>5</sub>Pt: structure from a twinned crystal // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 518–525. DOI: [10.1016/j.intermet.2010.11.031](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.031)
- Viljoen F., Ramakoloi N., Rose D. Mineral chemistry of (Pt, Pd)-bismuthotelluride minerals in the Platreef at Zwartfontein, Akanani project, Northern Bushveld complex, South Africa // *The Canadian Mineralogist*. 2015. Vol. 53. P. 1109–1127. DOI: [10.3749/canmin.1500047](https://doi.org/10.3749/canmin.1500047)

- Vydrov O.A., Van Voorhis T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 133. Art. No. 244103. DOI: 10.1063/1.3521275
- Vymazalová A., Chareev D.A. Experimental aspects of Platinum-group minerals. – Chapter 10 in book: «Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time»; S.K. Mondal and W.L. Griffin (eds.). Elsevier, 2018
- Warren H.V., Peacock M.A. Hedleyite, a new bismuth telluride from British Columbia, with notes on wehrlite and some bismuth-tellurium alloys. *Univ. Toronto Stud.: Geol. Ser.* 1945. 49. Pp.55–69
- Wasson J.T., Ouyang X., Wang J., Eric J. Chemical classification of iron meteorites: XI. Multi-element studies of 38 new irons and the high abundance of ungrouped irons from Antarctica // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 3. P. 735–744. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90016-1
- Watson, R.E.; Hudis, J.; Perlman, M.L. Charge flow and d compensation in gold alloys // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 4. P. 4139–4144. DOI: 10.1103/PhysRevB.4.4139
- Wyckoff, R.W.G. *Crystal Structure*, Vol. 1, 2nd ed.; Interscience: New York, 1963; pp. 239–444.
- Xu, C. Q., Xing, X. Z., Xu, X., Li, B., Chen, B., Che, L. Q., Xin Lu, Jianhui Dai, Shi, Z. X. Synthesis, physical properties, and band structure of the layered bismuthide PtBi<sub>2</sub> // *Physical Review B*. 2016. Vol. 94(16). Art. No. 165119. DOI: doi:10.1103/physrevb.94.165119
- Yamana K., Kihara K., Matsumoto T. Bismuth Tellurides: BiTe and Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> // *Acta Crystallography and Crystal Chemistry*. 1979. Vol. 35. P. 147–149. DOI: 10.1107/S0567740879002788
- Yan M., Huang H., Zhang K., Wang E., Yao W., Deng K., Wan G., Zhang H., Arita M., Yang H., Sun Zh., Yao H., Wu Y., Fan Sh., Duan W., Zhou Sh. Lorentz-violating type-II Dirac fermions in transition metal dichalcogenide PtTe<sub>2</sub> // *Nature Communication*. 2017. Vol. 8. Art. No. 257. DOI: 10.1038/s41467-017-00280-6
- Yudovskaya M.; Kinnaird J.; Naldrett A. J.; Mokhov A. V.; McDonald I.; Reinke C. Facies variation in pge mineralization in the central platreef of the bushveld complex, south Africa // *The Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49(6). P. 1349–1384. DOI: 10.3749/canmin.49.6.1349
- Zaccarini F., Garuti G., Fiorentini M.L., Locmelis M., Kollegger P., Thalhammer O. A. Mineralogical hosts of platinum group elements (PGE) and rhenium in the magmatic Ni-Fe-Cu sulfide deposits of the Ivrea Verbano Zone (Italy): an electron microprobe study // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*. 2014. Vol. 191. P. 169–187
- Zhuravlev N.N. and Kertes L. Structure of Superconductors. XI. Investigation of Alloys of Bismuth with Platinum, Ruthenium, Osmium and Iridium // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1957. Vol. 5(6). P. 1313–1318
- Zientek, M.L., Loferski, P.J., Parks, H.L., Schulte, R.F., and Seal, R.R., II, 2017, Platinum-group elements, chap. N of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds.,

Critical mineral resources of the United States— Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. N1–N91. DOI: 10.3133/pp1802N

Zhu W.G., Zhong H., Hu R.Zh., Liu B.G., He D.F., Song X.Y., Deng H.L. Platinum-group minerals and tellurides from the PGE-bearing Xinjie layered intrusion in the Emeishan Large Igneous Province, SW China // Mineralogy and Petroogy. 2010. Vol. 98. P. 167–180

## Приложение А

### Приложение А1. Сводная информация по составу исходной шихты и результатам РСМА и РФА полученных образцов

**Таблица А1.** Сводная таблица по составу исходной шихты синтезированных образцов, температуре синтеза и результатам РСМА для системы Bi-Te

Фаза	№ образца	Состав шихты, ат.%		Температура синтеза, °С	Результаты РСМА, ат.% (усредненные значения)
		Bi	Te		
Bi <sub>80</sub> Te <sub>20</sub>	9252	79.7	20.3	350	Bi <sub>61.46</sub> Te <sub>38.54</sub> Bi <sub>97.24</sub> Te <sub>2.76</sub>
Bi <sub>72.5</sub> Te <sub>27.5</sub>	9251	72.5	27.5	350	Bi <sub>61.31</sub> Te <sub>38.69</sub> Bi <sub>96.57</sub> Te <sub>3.43</sub> Bi <sub>60.69</sub> Te <sub>39.31</sub>
Bi <sub>7</sub> Te <sub>3</sub>	9261	70.0	30.0	350	Bi <sub>61.22</sub> Te <sub>38.78</sub> Bi <sub>96.1</sub> Te <sub>3.90</sub> Bi <sub>2</sub> Te в структуре распада
	9262			450	Bi <sub>53.16</sub> Te <sub>46.84</sub> Распад: Bi <sub>97.99</sub> Te <sub>2.01</sub> Bi <sub>59.08</sub> Te <sub>40.92</sub>
Bi <sub>2</sub> Te	9238	66.7	33.3	350	Bi <sub>61.66</sub> Te <sub>38.34</sub> Bi <sub>98.18</sub> Te <sub>1.82</sub>
	9264			450	Bi <sub>53.65</sub> Te <sub>46.35</sub> Распад: Bi <sub>97.55</sub> Te <sub>2.45</sub> Bi <sub>56.27</sub> Te <sub>43.73</sub>
*Bi <sub>62.5</sub> Te <sub>37.5</sub>	9244	62.5	37.5	350	Bi <sub>61.62</sub> Te <sub>38.38</sub> Распад: Bi <sub>97.30</sub> Te <sub>2.70</sub> Bi <sub>70.63</sub> Te <sub>29.37</sub>
	9266			450	Bi <sub>53.15</sub> Te <sub>46.85</sub> Распад: Bi <sub>97.30</sub> Te <sub>2.70</sub> Bi <sub>56.34</sub> Te <sub>43.66</sub>
*Bi <sub>60</sub> Te <sub>40</sub>	9245	60.0	40.0	350	Bi <sub>61.49</sub> Te <sub>38.51</sub> Bi <sub>98.92</sub> Te <sub>1.08</sub>
	9268			450	Bi <sub>53.21</sub> Te <sub>46.79</sub> Распад: Bi <sub>98.11</sub> Te <sub>1.89</sub> Состав кристаллов в эвтектике не измеряли
Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	9269	57.2	42.9	350	Bi <sub>60.67</sub> Te <sub>39.33</sub> Bi <sub>57.22</sub> Te <sub>42.78</sub> Небольшие вкрапления висмута в зерне Bi <sub>57.22</sub> Te <sub>42.78</sub>
	9271			450	Bi <sub>53.62</sub> Te <sub>46.38</sub> Bi <sub>96.58</sub> Te <sub>3.42</sub>
*Bi <sub>56</sub> Te <sub>44</sub>	9246	56.0	44.0	350	Bi <sub>55.10</sub> Te <sub>44.90</sub> Bi <sub>57.71</sub> Te <sub>42.29</sub>
	9273			450	Bi <sub>98.25</sub> Te <sub>1.75</sub> Bi <sub>53.98</sub> Te <sub>46.02</sub>
*Bi <sub>55</sub> Te <sub>45</sub>	9247	55.0	45.0	350	Bi <sub>54.97</sub> Te <sub>45.03</sub>
	9275			450	Bi <sub>53.57</sub> Te <sub>46.43</sub> Bi <sub>98.52</sub> Te <sub>1.48</sub> (вкрапления)
*Bi <sub>54</sub> Te <sub>46</sub>	9248	54.0	46.0	350	Bi <sub>54.74</sub> Te <sub>45.26</sub>

	9283 (9291?)			450	$\text{Bi}_{53.48}\text{Te}_{46.52}$ $\text{Bi}_{98.39}\text{Te}_{1.61}$ (вкрапления)
BiTe	9240	50.0	50.0	350	Образец не пришел к равновесию
	9277			450	$\text{Bi}_{50.31}\text{Te}_{49.69}$
* $\text{Bi}_{48}\text{Te}_{52}$	9249	48.0	52.0	350	Образец не пришел к равновесию
	9280			450	$\text{Bi}_{47.76}\text{Te}_{52.24}$
	9281			550	-
$\text{Bi}_6\text{Te}_7$	9241	46.1	53.9	350	$\text{Bi}_{49.77}\text{Te}_{50.23}$ $\text{Bi}_{43.07}\text{Te}_{56.93}$ $\text{Bi}_{46.99}\text{Te}_{53.01}$
	9278			450	$\text{Bi}_{47.59}\text{Te}_{52.41}$
	9279			550	9278, сглаженные пики на РФА
* $\text{Bi}_{46}\text{Te}_{54}$	9250	46.0	54.0	350	Образец не пришел к равновесию
	9284			450	$\text{Bi}_{45.28}\text{Te}_{54.72}$
	9285			550	9284
$\text{Bi}_4\text{Te}_5$	9287	44.45	55.55	350	$\text{Bi}_{50.31}\text{Te}_{49.69}$ $\text{Bi}_{39.17}\text{Te}_{60.83}$ $\text{Bi}_{43.35}\text{Te}_{56.65}$ $\text{Bi}_{45.22}\text{Te}_{54.78}$
	9242			450	$\text{Bi}_{44.27}\text{Te}_{55.73}$
	9286			550	9286
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	9288	40.0	60.0	350	$\text{Bi}_{39.16}\text{Te}_{60.84}$
	9289			450	$\text{Bi}_{39.74}\text{Te}_{60.26}$
	9290			550	9289

**Таблица А2.** Состав исходной шихты и результаты РСМА и РФА, полученные для образцов системы Pt-Bi-Te при 550°C

№ образца	Состав шихты, ат.%			Результаты РСМА, ат.%	Результаты РФА
	Pt	Bi	Te		
40	10.0	45.4	44.7	$\text{Pt}_{0.1}\text{Bi}_{98.6}\text{Te}_{1.3}$ $\text{Pt}_{0.0}\text{Bi}_{50.9}\text{Te}_{49.1}$ $\text{Pt}_{32.8}\text{Bi}_{16.3}\text{Te}_{50.9}$	PtTe <sub>2</sub> BiTe Bi
42	50.1	34.9	15.0	$\text{Pt}_{100}\text{Bi}_{0.0}\text{Te}_{0.0}$ $\text{Pt}_{34.5}\text{Bi}_{29.6}\text{Te}_{35.9}$ $\text{Pt}_{51.4}\text{Bi}_{46.4}\text{Te}_{2.3}$	Pt PtTe <sub>2</sub> PtBi Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
44	25.0	24.8	50.2	$\text{Pt}_{32.5}\text{Bi}_{13.1}\text{Te}_{54.5}$ $\text{Pt}_{0.7}\text{Bi}_{98.1}\text{Te}_{1.2}$ $\text{Pt}_{1.9}\text{Bi}_{48.7}\text{Te}_{49.5}$	PtTe <sub>2</sub> BiTe
80	17.1	17.1	65.8	$\text{Pt}_{0.6}\text{Bi}_{38.3}\text{Te}_{61.0}$ $\text{Pt}_{32.7}\text{Bi}_{11.1}\text{Te}_{66.2}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ PtTe <sub>2</sub>
82	14.9	5.1	80.0	$\text{Pt}_{0.1}\text{Bi}_{35.8}\text{Te}_{64.2}$ $\text{Pt}_{32.6}\text{Bi}_{0.6}\text{Te}_{66.8}$ $\text{Pt}_{0.2}\text{Bi}_{10.9}\text{Te}_{98.9}$	PtTe <sub>2</sub> $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ Te
84	15.0	31.0	54.1	$\text{Pt}_{1.4}\text{Bi}_{43.2}\text{Te}_{55.5}$ $\text{Pt}_{33.5}\text{Bi}_{10.4}\text{Te}_{56.1}$	PtTe <sub>2</sub> $\text{Bi}_4\text{Te}_5$
86	59.9	10.0	30.2	$\text{Pt}_{42.6}\text{Bi}_{12.7}\text{Te}_{44.7}$	PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
88	59.2	30.2	10.6	$\text{Pt}_{98.4}\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_{0.2}$ $\text{Pt}_{52.4}\text{Bi}_{45.5}\text{Te}_{2.2}$ $\text{Pt}_{36.0}\text{Bi}_{28.7}\text{Te}_{35.3}$	Pt PtTe <sub>2</sub> PtBi Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
90	24.8	55.2	20.0	$\text{Pt}_{9.1}\text{Bi}_{83.0}\text{Te}_{7.9}$	PtTe <sub>2</sub>

				$Pt_{33.5}Bi_{39.8}Te_{26.7}$	Bi BiTe очень мало
92	24.7	65.3	10.0	$Pt_{34.9}Bi_{49.8}Te_{15.3}$ $Pt_{2.0}Bi_{97.8}Te_{0.3}$	PtTe <sub>2</sub> Bi $\gamma$ PtBi <sub>2</sub> очень мало
94	24.9	45.2	29.9	$Pt_{2.4}Bi_{95.6}Te_{2.0}$ $Pt_{34.2}Bi_{30.0}Te_{35.8}$	Bi PtTe <sub>2</sub> BiTe очень мало
96	41.4	44.2	14.4	$Pt_{51.0}Bi_{48.4}Te_{0.6}$ $Pt_{33.8}Bi_{32.5}Te_{33.7}$	PtBi PtTe <sub>2</sub>
100	42.2	13.1	44.7	$Pt_{99.0}Bi_{1.0}Te_{0.0}$ $Pt_{38.6}Bi_{11.9}Te_{49.5}$ $Pt_{43.1}Bi_{7.1}Te_{49.7}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
124	5.0	75.2	19.8	$Pt_{0.7}Bi_{98.3}Te_{1.0}$ $Pt_{33.6}Bi_{28.7}Te_{37.7}$ $Pt_{0.7}Bi_{61.4}Te_{38.0}$	PtTe <sub>2</sub> Bi BiTe
134	4.0	90.9	5.1	$Pt_{1.2}Bi_{95.5}Te_{3.3}$ $Pt_{30.3}Bi_{43.3}Te_{26.4}$	PtTe <sub>2</sub> Bi
136	27.5	7.6	64.9	$Pt_{0.6}Bi_{37.9}Te_{61.5}$ $Pt_{31.0}Bi_{1.1}Te_{67.9}$	PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
140	5.0	59.9	35.1	$Pt_{1.3}Bi_{95.7}Te_{3.1}$ $Pt_{31.2}Bi_{18.4}Te_{50.5}$ $Pt_{0.9}Bi_{51.1}Te_{48.0}$	PtTe <sub>2</sub> Bi BiTe
142	22.7	31.7	45.6	$Pt_{3.2}Bi_{94.6}Te_{2.3}$ $Pt_{32.5}Bi_{16.9}Te_{50.7}$ $Pt_{1.3}Bi_{48.4}Te_{50.3}$	PtTe <sub>2</sub> BiTe
144	32.9	16.7	50.4	$Pt_{31.4}Bi_{16.1}Te_{52.5}$	PtTe <sub>2</sub>
146	3.5	48.0	48.5	$Pt_{0.4}Bi_{43.8}Te_{55.8}$ $Pt_{0.8}Bi_{47.7}Te_{51.5}$ (в структуре распада) $Pt_{1.2}Bi_{98.4}Te_{0.4}$ $Pt_{32.9}Bi_{12.2}Te_{54.9}$	PtTe <sub>2</sub> Bi мало Bi <sub>4</sub> Te <sub>5</sub>
171	47.3	2.8	49.9	$Pt_{98.8}Bi_{0.7}Te_{0.6}$ $Pt_{42.1}Bi_{2.9}Te_{55.0}$ $Pt_{49.5}Bi_{3.4}Te_{47.1}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe Pt
172	35.5	61.7	2.8	$Pt_{38.9}Bi_{57.5}Te_{3.5}$ $Pt_{36.1}Bi_{63.9}Te_{0.0}$	$\gamma$ PtBi <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>
333	42	3	55	$Pt_{43.0}Bi_{2.8}Te_{54.2}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe
334	53	2.2	44.8	$Pt_{49.2}Bi_{1.8}Te_{49.0}$ $Pt_{91.4}Bi_{3.2}Te_{5.4}$	PtTe Pt
335	42.8	6.1	51.1	$Pt_{42.1}Bi_{6.4}Te_{51.6}$ $Pt_{36.7}Bi_{10.4}Te_{52.9}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe
336	38.4	5	56.6	$Pt_{37.5}Bi_{5.1}Te_{57.4}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
337	47.3	2.8	49.9	$Pt_{50.1}Bi_{1.7}Te_{48.2}$ $Pt_{42.6}Bi_{2.4}Te_{55.0}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe
338	44.9	15	40.1	$Pt_{53.6}Bi_{43.3}Te_{3.1}$ $Pt_{42.2}Bi_{9.8}Te_{48.0}$ $Pt_{40.7}Bi_{16.2}Te_{43.1}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
339	44.9	8.1	47	$Pt_{52.8}Bi_{33.1}Te_{14.1}$ $Pt_{40.6}Bi_{9.3}Te_{50.1}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
340	37.4	12.5	50.1	$Pt_{51.6}Bi_{42.9}Te_{5.5}$ $Pt_{41.9}Bi_{15.3}Te_{42.8}$ $Pt_{43.1}Bi_{6.9}Te_{50.0}$	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
341	33	62.1	5	$Pt_{34.6}Bi_{57.0}Te_{8.4}$ $Pt_{36.0}Bi_{63.5}Te_{0.5}$	$\gamma$ PtBi <sub>2</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> ?
342	24.5	67	8.5	$Pt_{33.2}Bi_{66.8}Te_{0.0}$ $Pt_{34.2}Bi_{53.0}Te_{12.8}$	PtTe <sub>2</sub> Bi

				$Pt_{0.1}Bi_{99.8}Te_{0.1}$	
343	5	75.2	19.8	$Pt_{1.8}Bi_{96.0}Te_{2.2}$ $Pt_{1.3}Bi_{58.2}Te_{40.5}$ $Pt_{33.1}Bi_{27.0}Te_{39.9}$	$PtTe_2$ Bi BiTe
4909	45.6	23.0	31.4	$Pt_{51.3}Bi_{44.9}Te_{3.7}$ $Pt_{35.1}Bi_{23.6}Te_{41.3}$ $Pt_{42.3}Bi_{15.7}Te_{42.0}$	$Pt_3Te_4$ $PtTe_2$ Pt
4910	40.2	13.0	46.8	$Pt_{42.6}Bi_{8.6}Te_{48.8}$ $Pt_{34.4}Bi_{17.1}Te_{48.5}$ $Pt_{39.5}Bi_{12.3}Te_{48.2}$	$Pt_3Te_4$ $Pt_2Te_3$ $PtTe_2$
9390	41.0	21.6	37.3	$Pt_{42.1}Bi_{12.8}Te_{45.1}$ $Pt_{42.7}Bi_{17.8}Te_{39.4}$ $Pt_{50.7}Bi_{44.2}Te_{5.1}$	PtBi $Pt_3Te_4$ $PtTe_2$
9391	51.8	27.4	20.7	$Pt_{34.9}Bi_{33.2}Te_{31.9}$ $Pt_{48.6}Bi_{42.6}Te_{8.8}$ $Pt_{43.0}Bi_{18.7}Te_{38.4}$	Pt PtBi $Pt_3Te_4$ $Pt_2Te_3$ $PtTe_2$
9392	41.1	17.1	41.8	$Pt_{41.9}Bi_{13.2}Te_{44.9}$ $Pt_{32.9}Bi_{25.4}Te_{41.7}$	$Pt_3Te_4$ $PtTe_2$
9393	41.0	10.1	48.9	$Pt_{42.3}Bi_{8.4}Te_{49.3}$	$Pt_3Te_4$ $Pt_2Te_3$ $PtTe_2$
9394	37.6	33.4	29.0	$Pt_{34.1}Bi_{32.4}Te_{33.5}$ $Pt_{38.9}Bi_{36.2}Te_{25.0}$	Чуть-чуть Pt PtBi Основная фаза $PtTe_2$ $Pt_3Te_4$ или $Pt_2Te_3$
9395	53.9	6.7	39.4	$Pt_{99.8}Bi_{0.1}Te_{0.1}$ $Pt_{49.1}Bi_{6.0}Te_{44.9}$	Pt PtTe
9397	38.7	54.0	7.3	$Pt_{37.5}Bi_{53.5}Te_{9.0}$	$Pt_2Bi_3$ PtBi
9398	41.0	13.9	45.1	$Pt_{41.8}Bi_{11.5}Te_{46.7}$ $Pt_{33.9}Bi_{17.4}Te_{48.7}$	$Pt_3Te_4$ $Pt_2Te_3$ $PtTe_2$
9399	38.8	57.2	4.1	$Pt_{38.8}Bi_{57.1}Te_{4.1}$	$Pt_2Bi_3$
9411	49.2	7.5	43.3	$Pt_{49.3}Bi_{6.3}Te_{44.4}$ $Pt_{43.8}Bi_{13.6}Te_{42.6}$	PtTe $Pt_3Te_4$ Pt
9412	51.3	10.4	38.3	$Pt_{66.8}Bi_{10.0}Te_{23.2}$ $Pt_{43.4}Bi_{5.5}Te_{51.1}$ $Pt_{42.7}Bi_{15.2}Te_{42.1}$ $Pt_{49.3}Bi_{5.1}Te_{45.6}$	PtTe $Pt_3Te_4$ Pt
9413	51.5	14.9	33.6	$Pt_{52.2}Bi_{15.9}Te_{31.9}$ $Pt_{42.5}Bi_{17.3}Te_{40.2}$ $Pt_{42.5}Bi_{9.4}Te_{48.2}$ $Pt_{52.2}Bi_{15.9}Te_{31.9}$	PtBi $Pt_3Te_4$ Pt
9414	40.6	31.0	28.4	$Pt_{49.5}Bi_{46.5}Te_{4.0}$ $Pt_{42.3}Bi_{19.1}Te_{38.6}$ $Pt_{34.1}Bi_{30.5}Te_{35.4}$	PtBi $Pt_3Te_4$ $PtTe_2$
9415	46.2	32.6	21.2	$Pt_{49.8}Bi_{46.1}Te_{4.1}$ $Pt_{42.1}Bi_{19.4}Te_{38.5}$	PtBi $Pt_3Te_4$
9416	39.0	35.7	25.3	$Pt_{49.5}Bi_{44.8}Te_{5.7}$ $Pt_{34.0}Bi_{30.3}Te_{35.7}$	PtBi $PtTe_2$
9417	38.9	48.4	12.7	$Pt_{36.1}Bi_{48.5}Te_{15.4}$ $Pt_{33.9}Bi_{39.6}Te_{26.5}$ $Pt_{49.8}Bi_{49.9}Te_{0.3}$	PtBi $PtTe_2$ $Pt_2Bi_3$
9418	37.7	44.9	17.3	$Pt_{33.1}Bi_{35.8}Te_{31.1}$ $Pt_{49.9}Bi_{49.4}Te_{0.7}$	PtBi $PtTe_2$
9419	35.4	15.4	49.2	$Pt_{32.4}Bi_{25.5}Te_{42.1}$ $Pt_{34.1}Bi_{8.1}Te_{57.8}$ $Pt_{33.6}Bi_{16.7}Te_{49.7}$	$PtTe_2$ $Pt_2Te_3$

9420	36.6	18.7	44.7	Pt <sub>35.9</sub> Bi <sub>11.2</sub> Te <sub>52.9</sub> Pt <sub>33.0</sub> Bi <sub>24.5</sub> Te <sub>42.5</sub>	PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
9421	37.5	22.5	40.0	Pt <sub>39.4</sub> Bi <sub>13.4</sub> Te <sub>47.2</sub> Pt <sub>33.7</sub> Bi <sub>28.9</sub> Te <sub>37.4</sub>	PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
9422	34.9	43.0	22.1	Pt <sub>35.5</sub> Bi <sub>47.3</sub> Te <sub>17.2</sub> Pt <sub>32.4</sub> Bi <sub>32.2</sub> Te <sub>35.4</sub>	Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
9423	36.1	52.2	11.7	Pt <sub>36.0</sub> Bi <sub>51.2</sub> Te <sub>12.8</sub> Pt <sub>34.4</sub> Bi <sub>44.9</sub> Te <sub>20.7</sub>	Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>
9424	36.1	55.8	8.0	Pt <sub>36.1</sub> Bi <sub>54.6</sub> Te <sub>9.3</sub> Pt <sub>36.9</sub> Bi <sub>57.1</sub> Te <sub>6.0</sub>	Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>
9425	17.4	81.5	1.1	Pt <sub>33.8</sub> Bi <sub>66.2</sub> Te <sub>0.0</sub> Pt <sub>2.2</sub> Bi <sub>97.8</sub> Te <sub>0.0</sub> Pt <sub>13.7</sub> Bi <sub>86.3</sub> Te <sub>0.0</sub>	-
10231	56.1	33.0	10.9	Pt <sub>50.5</sub> Bi <sub>45.2</sub> Te <sub>4.3</sub> Pt <sub>97.7</sub> Bi <sub>0</sub> Te <sub>2.3</sub> Две фазы? Pt <sub>46.9</sub> Bi <sub>33.4</sub> Te <sub>19.7</sub>	Pt PtBi Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>

**Таблица А3.** Состав исходной шихты и результаты РСМА и РФА, полученные для образцов системы Pt-Bi-Te при 450°C

№ образца	Состав шихты, ат. %			Результаты РСМА, ат. %	Результаты РФА
	Pt	Bi	Te		
9012	25.0	24.8	50.2	Pt <sub>32.8</sub> Bi <sub>11.4</sub> Te <sub>55.8</sub> Pt <sub>1.5</sub> Bi <sub>47.7</sub> Te <sub>55.8</sub>	PtTe <sub>2</sub> BiTe
9013	50.1	34.9	15.0	Pt <sub>98.6</sub> Bi <sub>1.4</sub> Te <sub>0.1</sub> Pt <sub>33.5</sub> Bi <sub>32.0</sub> Te <sub>34.5</sub> Pt <sub>51.2</sub> Bi <sub>48.8</sub> Te <sub>0.0</sub>	PtTe <sub>2</sub> PtBi
9014	10.0	45.4	44.7	Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>98.2</sub> Te <sub>1.8</sub> Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>53.4</sub> Te <sub>46.6</sub> Pt <sub>32.9</sub> Bi <sub>14.5</sub> Te <sub>52.6</sub>	BiTe PtTe <sub>2</sub>
9019	17.1	17.1	65.8	Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>39.7</sub> Te <sub>60.3</sub> Pt <sub>32.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> Te <sub>66.9</sub>	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
9020	14.9	5.1	80.0	Pt <sub>0.1</sub> Bi <sub>38.8</sub> Te <sub>61.1</sub> Pt <sub>32.9</sub> Bi <sub>0.0</sub> Te <sub>67.1</sub> Pt <sub>0.1</sub> Bi <sub>6.7</sub> Te <sub>99.1</sub> Pt <sub>0.1</sub> Bi <sub>10.7</sub> Te <sub>89.3</sub>	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub> Te
9021	15.0	31.0	54.1	Pt <sub>0.1</sub> Bi <sub>45.8</sub> Te <sub>54.2</sub> Pt <sub>32.7</sub> Bi <sub>10.9</sub> Te <sub>56.4</sub>	Bi <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> PtTe <sub>2</sub>
9022	59.9	10.0	30.2	Pt <sub>100.0</sub> Bi <sub>0.0</sub> Te <sub>0.0</sub> Pt <sub>34.9</sub> Bi <sub>18.7</sub> Te <sub>46.5</sub> Pt <sub>39.4</sub> Bi <sub>10.3</sub> Te <sub>50.3</sub>	Pt PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ?
9023	59.2	30.2	10.6	Pt <sub>33.6</sub> Bi <sub>28.5</sub> Te <sub>37.8</sub> Pt <sub>52.0</sub> Bi <sub>45.7</sub> Te <sub>2.3</sub>	PtTe <sub>2</sub> PtBi
9024	24.8	55.2	20.0	Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>99.4</sub> Te <sub>0.6</sub> Pt <sub>32.8</sub> Bi <sub>41.7</sub> Te <sub>25.4</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub>
9025	24.7	65.3	10.0	Pt <sub>33.0</sub> Bi <sub>51.7</sub> Te <sub>15.3</sub> Pt <sub>32.9</sub> Bi <sub>59.7</sub> Te <sub>7.4</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> βPtBi <sub>2</sub>
9026	24.9	45.2	29.9	Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>98.1</sub> Te <sub>1.9</sub> Pt <sub>32.8</sub> Bi <sub>29.8</sub> Te <sub>37.4</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub>
9027	41.4	44.2	14.4	Pt <sub>99.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> Te <sub>0.0</sub> Pt <sub>50.5</sub> Bi <sub>48.9</sub> Te <sub>0.6</sub> Pt <sub>35.1</sub> Bi <sub>43.9</sub> Te <sub>20.9</sub>	PtTe <sub>2</sub> PtBi
9028	42.2	13.1	44.7	Pt <sub>100.0</sub> Bi <sub>0.0</sub> Te <sub>0.0</sub> Pt <sub>34.4</sub> Bi <sub>20.5</sub> Te <sub>45.1</sub>	PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> (очень мало)
9065	5.0	14.8	80.2	Pt <sub>0.3</sub> Bi <sub>7.7</sub> Te <sub>92.0</sub> Pt <sub>31.2</sub> Bi <sub>1.8</sub> Te <sub>67.0</sub> Pt <sub>0.1</sub> Bi <sub>38.0</sub> Te <sub>61.9</sub>	Te Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>

9066	27.5	7.6	64.9	Pt <sub>31.9</sub> Bi <sub>1.4</sub> Te <sub>66.8</sub> Pt <sub>0.6</sub> Bi <sub>38.5</sub> Te <sub>60.9</sub>	PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
9067	3.5	48.0	48.5	Pt <sub>0.8</sub> Bi <sub>49.6</sub> Te <sub>49.7</sub> Pt <sub>31.8</sub> Bi <sub>16.3</sub> Te <sub>51.9</sub>	BiTe PtTe <sub>2</sub>
9069	5.0	59.9	35.1	Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>98.3</sub> Te <sub>1.7</sub> Pt <sub>0.0</sub> Bi <sub>52.1</sub> Te <sub>48.0</sub> Pt <sub>31.7</sub> Bi <sub>18.3</sub> Te <sub>50.0</sub>	Bi BiTe PtTe <sub>2</sub>
9070	5.0	75.2	19.8	Pt <sub>1.5</sub> Bi <sub>96.6</sub> Te <sub>1.9</sub> Pt <sub>33.2</sub> Bi <sub>28.9</sub> Te <sub>37.9</sub> Pt <sub>0.1</sub> Bi <sub>58.0</sub> Te <sub>41.9</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> BiTe
9071	22.7	31.7	45.6	Pt <sub>6.3</sub> Bi <sub>89.8</sub> Te <sub>3.9</sub> Pt <sub>0.5</sub> Bi <sub>51.3</sub> Te <sub>48.2</sub> Pt <sub>32.2</sub> Bi <sub>21.0</sub> Te <sub>46.8</sub>	Bi BiTe PtTe <sub>2</sub>
9072	32.2	57.5	10.3	Pt <sub>33.3</sub> Bi <sub>49.1</sub> Te <sub>17.6</sub> Pt <sub>32.3</sub> Bi <sub>60.9</sub> Te <sub>6.8</sub>	PtTe <sub>2</sub> βPtBi <sub>2</sub>
9073	39.7	55.0	5.3	Pt <sub>48.5</sub> Bi <sub>51.3</sub> Te <sub>0.3</sub> Pt <sub>35.9</sub> Bi <sub>52.9</sub> Te <sub>11.2</sub> Pt <sub>35.4</sub> Bi <sub>61.8</sub> Te <sub>2.8</sub>	PtBi Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> βPtBi <sub>2</sub>
9074	4.0	90.9	5.1	Pt <sub>0.6</sub> Bi <sub>98.4</sub> Te <sub>1.0</sub> Pt <sub>32.2</sub> Bi <sub>43.7</sub> Te <sub>24.2</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub>
9103	42.0	3.0	55.0	Pt <sub>33.5</sub> Bi <sub>1.8</sub> Te <sub>64.7</sub> Pt <sub>49.3</sub> Bi <sub>2.8</sub> Te <sub>47.9</sub> Pt <sub>42.6</sub> Bi <sub>4.3</sub> Te <sub>53.1</sub> Pt <sub>78.94</sub> Bi <sub>9.83</sub> Te <sub>11.23</sub> Pt <sub>54.94</sub> Bi <sub>20.16</sub> Te <sub>24.91</sub> Pt <sub>58.82</sub> Bi <sub>4.50</sub> Te <sub>36.68</sub>	PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> неравновесные продукты?
9104	53.0	2.2	44.8	Pt <sub>49.1</sub> Bi <sub>0.3</sub> Te <sub>50.6</sub> Pt <sub>48.6</sub> Bi <sub>4.7</sub> Te <sub>46.8</sub> Pt <sub>87.5</sub> Bi <sub>7.5</sub> Te <sub>4.9</sub> Pt <sub>62.8</sub> Bi <sub>3.6</sub> Te <sub>33.6</sub>	PtTe Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt неравновесные продукты?
9108	33.2	33.3	33.5	Pt <sub>1.2</sub> Bi <sub>97.7</sub> Te <sub>1.1</sub> Pt <sub>32.6</sub> Bi <sub>31.7</sub> Te <sub>35.7</sub>	PtTe <sub>2</sub>
9109	32.9	16.7	50.4	Pt <sub>32.4</sub> Bi <sub>14.1</sub> Te <sub>53.6</sub>	PtTe <sub>2</sub>
9110	33.0	62.1	5.0	Pt <sub>33.9</sub> Bi <sub>61.3</sub> Te <sub>4.8</sub>	βPtBi <sub>2</sub> Bi
9116	24.7	69.9	5.4	Pt <sub>4.1</sub> Bi <sub>95.5</sub> Te <sub>0.4</sub> Pt <sub>36.3</sub> Bi <sub>47.3</sub> Te <sub>16.4</sub> Pt <sub>35.3</sub> Bi <sub>38.1</sub> Te <sub>26.6</sub> Pt <sub>37.3</sub> Bi <sub>60.8</sub> Te <sub>1.9</sub>	Bi βPtBi <sub>2</sub> PtTe <sub>2</sub>
9117	24.5	67.0	8.5	Pt <sub>2.9</sub> Bi <sub>96.9</sub> Te <sub>0.2</sub> Pt <sub>36.4</sub> Bi <sub>47.4</sub> Te <sub>16.2</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> βPtBi <sub>2</sub>
9118	25.1	72.4	2.5	Pt <sub>2.3</sub> Bi <sub>96.8</sub> Te <sub>0.9</sub> Pt <sub>37.5</sub> Bi <sub>60.8</sub> Te <sub>1.6</sub>	Bi βPtBi <sub>2</sub>
9119	42.8	6.1	51.1	Pt <sub>43.5</sub> Bi <sub>6.1</sub> Te <sub>50.3</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
9120	38.4	5.0	56.6	Pt <sub>40.3</sub> Bi <sub>4.1</sub> Te <sub>55.6</sub> Pt <sub>33.9</sub> Bi <sub>6.6</sub> Te <sub>59.5</sub>	Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
9121	47.3	2.8	49.9	Pt <sub>42.8</sub> Bi <sub>2.6</sub> Te <sub>54.7</sub> Pt <sub>49.7</sub> Bi <sub>3.8</sub> Te <sub>46.5</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe
9126	2.8	58.4	38.8	Pt <sub>1.4</sub> Bi <sub>96.8</sub> Te <sub>1.8</sub> Pt <sub>0.7</sub> Bi <sub>53.1</sub> Te <sub>46.2</sub> Pt <sub>0.5</sub> Bi <sub>56.6</sub> Te <sub>42.8</sub>	BiTe PtTe <sub>2</sub> Bi
9127	35.5	61.7	2.8	Pt <sub>49.7</sub> Bi <sub>49.8</sub> Te <sub>0.5</sub> Pt <sub>36.4</sub> Bi <sub>60.8</sub> Te <sub>2.9</sub>	PtBi βPtBi <sub>2</sub>
9128	44.9	15.0	40.1	Pt <sub>52.3</sub> Bi <sub>36.2</sub> Te <sub>11.5</sub> Pt <sub>58.6</sub> Bi <sub>31.5</sub> Te <sub>9.9</sub> Pt <sub>43.6</sub> Bi <sub>11.3</sub> Te <sub>45.1</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Чуть-чуть Pt Чуть-чуть PtBi

9129	44.9	8.1	47.0	Pt <sub>47.8</sub> Bi <sub>8.2</sub> Te <sub>44.0</sub> Pt <sub>43.3</sub> Bi <sub>8.0</sub> Te <sub>48.7</sub> Pt <sub>58.4</sub> Bi <sub>29.3</sub> Te <sub>12.3</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe Чуть-чуть Pt Чуть-чуть PtBi
9130	37.4	12.5	50.1	Pt <sub>42.0</sub> Bi <sub>9.9</sub> Te <sub>48.1</sub> Pt <sub>34.6</sub> Bi <sub>14.8</sub> Te <sub>50.7</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
9187	55.4	33.4	11.1	Структура распада, зерна фаз меньше зоны возбуждения	PtBi Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
4467	5.7	36.8	57.5	Pt <sub>0.3</sub> Bi <sub>37.9</sub> Te <sub>61.8</sub>	PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Te <sub>5</sub>
4468	14.9	61.4	23.7	Pt <sub>2.3</sub> Bi <sub>95.7</sub> Te <sub>2.0</sub> Pt <sub>1.9</sub> Bi <sub>58.1</sub> Te <sub>40.0</sub> Pt <sub>33.7</sub> Bi <sub>33.0</sub> Te <sub>33.3</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub>
4469	15.0	64.3	20.7	Pt <sub>1.3</sub> Bi <sub>97.1</sub> Te <sub>1.6</sub> Pt <sub>33.6</sub> Bi <sub>34.1</sub> Te <sub>32.3</sub> Pt <sub>1.3</sub> Bi <sub>63.4</sub> Te <sub>35.3</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te
4470	14.8	68.7	16.5	Pt <sub>1.5</sub> Bi <sub>96.0</sub> Te <sub>2.5</sub> Pt <sub>0.7</sub> Bi <sub>70.0</sub> Te <sub>29.3</sub> Pt <sub>33.5</sub> Bi <sub>33.7</sub> Te <sub>32.8</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te
4473	37.7	11.0	51.3	Pt <sub>54.9</sub> Bi <sub>34.1</sub> Te <sub>11.0</sub> Pt <sub>43.2</sub> Bi <sub>12.1</sub> Te <sub>44.7</sub> Pt <sub>31.1</sub> Bi <sub>9.9</sub> Te <sub>59.0</sub>	9128 Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
4474	49.8	6.7	43.5	Pt <sub>49.0</sub> Bi <sub>4.2</sub> Te <sub>46.8</sub> Pt <sub>95.8</sub> Bi <sub>4.2</sub> Te <sub>0.0</sub> Pt <sub>42.3</sub> Bi <sub>5.9</sub> Te <sub>51.8</sub> Pt <sub>55.9</sub> Bi <sub>35.9</sub> Te <sub>8.3</sub>	PtTe Pt Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
4906	8.7	40.0	51.3	Pt <sub>0.8</sub> Bi <sub>45.3</sub> Te <sub>53.9</sub> Pt <sub>31.9</sub> Bi <sub>13.5</sub> Te <sub>54.6</sub>	PtTe <sub>2</sub> BiTe
4907	3.3	45.6	51.2	Pt <sub>0.4</sub> Bi <sub>45.9</sub> Te <sub>53.7</sub> Pt <sub>31.3</sub> Bi <sub>16.4</sub> Te <sub>52.3</sub>	PtTe <sub>2</sub> BiTe
4908	8.0	35.4	56.7	Pt <sub>30.7</sub> Bi <sub>9.0</sub> Te <sub>60.3</sub> Pt <sub>0.6</sub> Bi <sub>41.3</sub> Te <sub>58.1</sub>	PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Te <sub>5</sub>
9400	41.0	21.6	37.3	Pt <sub>41.5</sub> Bi <sub>15.2</sub> Te <sub>43.4</sub> Pt <sub>50.2</sub> Bi <sub>44.5</sub> Te <sub>5.4</sub> Pt <sub>35.4</sub> Bi <sub>27.0</sub> Te <sub>37.6</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Чуть-чуть PtBi
9401	51.8	27.4	20.7	Pt <sub>51.3</sub> Bi <sub>43.9</sub> Te <sub>4.8</sub> Pt <sub>37.1</sub> Bi <sub>31.9</sub> Te <sub>31.0</sub> Pt <sub>41.9</sub> Bi <sub>17.9</sub> Te <sub>40.3</sub>	Pt PtBi PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
9402	41.1	17.1	41.8	Pt <sub>41.1</sub> Bi <sub>12.9</sub> Te <sub>46.0</sub> Pt <sub>32.8</sub> Bi <sub>24.8</sub> Te <sub>42.4</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
9403	41.0	10.1	48.9	Pt <sub>41.1</sub> Bi <sub>8.1</sub> Te <sub>50.8</sub> Pt <sub>32.0</sub> Bi <sub>13.3</sub> Te <sub>54.7</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
9404	37.6	33.4	29.0	Pt <sub>33.5</sub> Bi <sub>32.1</sub> Te <sub>34.4</sub> Pt <sub>49.9</sub> Bi <sub>43.6</sub> Te <sub>6.5</sub> Pt <sub>42.8</sub> Bi <sub>18.5</sub> Te <sub>38.7</sub>	Pt Много PtTe <sub>2</sub> PtBi Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
9405	53.9	6.7	39.4	Pt <sub>48.1</sub> Bi <sub>5.9</sub> Te <sub>46.0</sub> Pt <sub>99.5</sub> Bi <sub>0.4</sub> Te <sub>0.1</sub>	PtTe Чуть-чуть Pt
9407	38.7	54.0	7.3	Pt <sub>37.2</sub> Bi <sub>54.4</sub> Te <sub>8.4</sub>	PtBi Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>
9408	41.0	13.9	45.1	Pt <sub>37.9</sub> Bi <sub>12.1</sub> Te <sub>50.0</sub> Pt <sub>33.1</sub> Bi <sub>21.0</sub> Te <sub>45.9</sub> Pt <sub>41.4</sub> Bi <sub>11.1</sub> Te <sub>47.5</sub>	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>

9409	38.6	57.6	3.8	$Pt_{36.4}Bi_{55.9}Te_{7.7}$ $Pt_{49.9}Bi_{50.1}Te_{0.0}$	PtBi $\beta PtBi_2$ $Pt_2Bi_3$
------	------	------	-----	--	--------------------------------------

**Таблица А4.** Состав исходной шихты и результаты РСМА и РФА, полученные для образцов системы Pt-Bi-Te при 350°C

№ образца	Состав шихты, ат.%			Результаты РСМА, ат.%	Результаты РФА
	Pt	Bi	Te		
9041	10.0	45.4	44.7	$Pt_{32.0}Bi_{17.2}Te_{50.8}$ $Pt_{0.0}Bi_{53.3}Te_{46.7}$	PtTe <sub>2</sub> BiTe Bi (отсутств. 1 пик)
9043	50.1	34.9	15.0	$Pt_{100.0}Bi_{0.0}Te_{0.0}$ $Pt_{33.7}Bi_{30.5}Te_{35.8}$ $Pt_{49.9}Bi_{50.1}Te_{0.0}$	PtTe <sub>2</sub> PtBi
9045	25.0	24.8	50.2	$Pt_{2.0}Bi_{46.1}Te_{51.9}$ $Pt_{32.3}Bi_{12.7}Te_{55.0}$	BiTe PtTe <sub>2</sub>
9081	17.1	17.1	65.8	$Pt_{0.5}Bi_{0.6}Te_{98.9}$ $Pt_{0.2}Bi_{37.8}Te_{62.0}$ $Pt_{31.4}Bi_{1.7}Te_{66.9}$	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
9083	14.9	5.1	80.0	$Pt_{1.1}Bi_{36.4}Te_{62.6}$ $Pt_{31.8}Bi_{0.4}Te_{67.7}$ $Pt_{0.2}Bi_{0.5}Te_{99.4}$	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub> Te
9085	15.0	31.0	54.1	$Pt_{0.1}Bi_{44.4}Te_{55.4}$ $Pt_{31.8}Bi_{10.6}Te_{57.6}$	BiTe PtTe <sub>2</sub>
9087	59.9	10.0	30.2	$Pt_{99.1}Bi_{0.7}Te_{0.2}$ $Pt_{34.5}Bi_{16.4}Te_{49.1}$ $Pt_{40.5}Bi_{11.1}Te_{48.5}$	PtTe <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Pt
9089	59.2	30.2	10.6	$Pt_{99.6}Bi_{0.0}Te_{0.5}$ $Pt_{31.9}Bi_{30.6}Te_{37.5}$ $Pt_{49.1}Bi_{50.5}Te_{0.4}$	PtTe <sub>2</sub> PtBi Pt
9091	24.8	55.2	20.0	$Pt_{0.1}Bi_{98.6}Te_{1.3}$ $Pt_{31.5}Bi_{43.4}Te_{25.1}$	Bi PtTe <sub>2</sub>
9093	24.7	65.3	10.0	$Pt_{2.3}Bi_{96.2}Te_{1.5}$ $Pt_{32.6}Bi_{51.2}Te_{16.2}$ $Pt_{32.8}Bi_{59.2}Te_{8.0}$	Bi PtTe <sub>2</sub> PtBi <sub>2</sub>
9095	24.9	45.2	29.9	$Pt_{0.0}Bi_{98.4}Te_{1.6}$ $Pt_{32.1}Bi_{32.5}Te_{35.4}$	Bi PtTe <sub>2</sub>
9097	41.4	44.2	14.4	$Pt_{33.2}Bi_{41.8}Te_{25.0}$ $Pt_{48.8}Bi_{51.0}Te_{0.3}$	PtTe <sub>2</sub> PtBi
9099	42.2	13.1	44.7	$Pt_{32.3}Bi_{14.6}Te_{53.0}$ $Pt_{99.9}Bi_{0.1}Te_{0.0}$	PtTe <sub>2</sub>
9131	4.0	48.1	48.0	$Pt_{33.6}Bi_{6.7}Te_{59.7}$ $Pt_{1.1}Bi_{42.9}Te_{56.0}$	PtTe <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ?
9133	33.0	62.1	5.0	$Pt_{35.9}Bi_{59.5}Te_{4.6}$	PtBi <sub>2</sub>
9135	4.0	90.9	5.1	$Pt_{2.0}Bi_{95.7}Te_{2.3}$ $Pt_{34.6}Bi_{39.7}Te_{25.7}$	Bi PtTe <sub>2</sub>
9137	27.5	7.6	64.9	$Pt_{2.0}Bi_{38.8}Te_{59.2}$ $Pt_{33.6}Bi_{1.1}Te_{65.4}$	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> PtTe <sub>2</sub>
9138	24.5	67.0	8.5	$Pt_{35.5}Bi_{47.5}Te_{17.0}$ $Pt_{2.2}Bi_{97.5}Te_{0.3}$	Bi PtTe <sub>2</sub> PtBi <sub>2</sub>
9139	5.0	59.9	35.1	$Pt_{1.1}Bi_{59.4}Te_{39.5}$ $Pt_{32.2}Bi_{21.9}Te_{46.0}$ $Pt_{1.7}Bi_{96.0}Te_{2.3}$	Bi PtTe <sub>2</sub> Bi/Te (Bi <sub>2</sub> Te?)

9141	39.7	55.0	5.3	Pt <sub>47.1</sub> Bi <sub>51.9</sub> Te <sub>1.1</sub> Pt <sub>37.4</sub> Bi <sub>51.0</sub> Te <sub>11.7</sub>	PtBi Pt <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> βPtBi <sub>2</sub>
9143	22.7	31.7	45.6	Pt <sub>33.8</sub> Bi <sub>19.1</sub> Te <sub>47.0</sub> Pt <sub>1.3</sub> Bi <sub>52.5</sub> Te <sub>46.2</sub>	PtTe <sub>2</sub>
9145	32.9	16.7	50.4	Pt <sub>34.1</sub> Bi <sub>15.9</sub> Te <sub>50.0</sub>	PtTe <sub>2</sub>
9147	3.5	48.0	48.5	Pt <sub>0.7</sub> Bi <sub>50.2</sub> Te <sub>49.2</sub>	PtTe <sub>2</sub> BiTe
9148	25.1	72.4	2.5	Pt <sub>33.4</sub> Bi <sub>62.8</sub> Te <sub>3.8</sub>	Bi PtBi <sub>2</sub>
9149	5.0	75.2	19.8	Pt <sub>1.2</sub> Bi <sub>97.0</sub> Te <sub>1.8</sub> Pt <sub>33.5</sub> Bi <sub>29.5</sub> Te <sub>37.0</sub> Pt <sub>1.3</sub> Bi <sub>61.2</sub> Te <sub>37.5</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> Bi-Te (Bi <sub>2</sub> Te?)
9150	24.7	69.9	5.4	Pt <sub>35.3</sub> Bi <sub>44.0</sub> Te <sub>20.7</sub> Pt <sub>35.3</sub> Bi <sub>62.4</sub> Te <sub>2.3</sub> Pt <sub>2.5</sub> Bi <sub>97.5</sub> Te <sub>0.0</sub>	Bi PtTe <sub>2</sub> PtBi <sub>2</sub>

**Таблица А5.** Состав исходной шихты и результаты РСМА и РФА, полученные для образцов системы Pt-Pd-Bi-Te при 350°C

№ образца	Состав шихты, ат. %	Результаты РСМА, ат. %	Результаты РФА
9387	Pt 22.6 Pd 9.0 Bi 45.1 Te 22.3	Pt <sub>25.2±2.4</sub> Pd <sub>7.5±2.9</sub> Bi <sub>30.1±1.9</sub> Te <sub>37.0±1.7</sub> Pt <sub>11.2±1.8</sub> Pd <sub>21.8±2.1</sub> Bi <sub>36.8±0.8</sub> Te <sub>30.3±1.3</sub> (скорее всего относится к фазе под строкой 1) - Pt <sub>31.6</sub> Pd <sub>1.3</sub> Bi <sub>29.0</sub> Te <sub>38.1</sub>	PdBiTe/βPtBi <sub>2</sub> PtTe <sub>2</sub>
9388	Pt 17.6 Pd 16.3 Bi 39.6 Te 26.6	Pt <sub>22.2±1.4</sub> Pd <sub>11.2±2.1</sub> Bi <sub>27.1±1.7</sub> Te <sub>39.4±1.9</sub> Pt <sub>8.8±1.5</sub> Pd <sub>25.0±1.2</sub> Bi <sub>33.9±1.9</sub> Te <sub>32.2±2.4</sub> Две странные точки внутри одного зерна: Pt <sub>1.8</sub> Pd <sub>31.5</sub> Bi <sub>30.6</sub> Te <sub>36.1</sub> Pt <sub>0.1</sub> Pd <sub>45.4</sub> Bi <sub>28.5</sub> Te <sub>26.0</sub>	PdBiTe/βPtBi <sub>2</sub> PtTe <sub>2</sub>
10086	Pt 9.1 Pd 24.5 Bi 31.3 Te 35.2	Pt <sub>25.3±1.9</sub> Pd <sub>7.1±2.8</sub> Bi <sub>17.5±4.8</sub> Te <sub>50.1±4.6</sub> Pt <sub>5.3±2.3</sub> Pd <sub>27.7±3.5</sub> Bi <sub>31.4±2.0</sub> Te <sub>35.6±2.4</sub>	PtTe <sub>2</sub> PdBiTe
10087	Pt 9.3 Pd 24.4 Bi 35.1 Te 31.2	Pt <sub>8.4±1.5</sub> Pd <sub>25.2±1.9</sub> Bi <sub>33.6±2.9</sub> Te <sub>32.8±2.7</sub> Pt <sub>26.3</sub> Pd <sub>5.7</sub> Bi <sub>19.9</sub> Te <sub>48.1</sub>	PtTe <sub>2</sub> PdBiTe PdTe (?)
10088	Pt 18.0 Pd 15.8 Bi 39.6 Te 26.5	Pt <sub>30.5±0.7</sub> Pd <sub>3.1±0.4</sub> Bi <sub>43.3±1.1</sub> Te <sub>23.1±0.1</sub> Pt <sub>28.0±2.2</sub> Pd <sub>5.3±2.0</sub> Bi <sub>38.0±4.5</sub> Te <sub>28.6±4.1</sub> Pt <sub>2.1±1.1</sub> Pd <sub>34.5±1.8</sub> Bi <sub>62.1±2.9</sub> Te <sub>1.4±1.7</sub>	PtTe <sub>2</sub> αPdBi <sub>2</sub> βPtBi <sub>2</sub> Bi(?)
10089	Pt 12.5 Pd 21.3 Bi 36.0 Te 30.3	Pt <sub>0.9±0.8</sub> Pd <sub>46.9±2.4</sub> Bi <sub>30.5±2.3</sub> Te <sub>21.8±1.1</sub> Pt <sub>21.7±2.4</sub> Pd <sub>10.2±0.9</sub> Bi <sub>28.7±1.7</sub> Te <sub>39.4±0.2</sub> Pt <sub>9.6±1.8</sub> Pd <sub>22.9±2.0</sub> Bi <sub>35.8±1.5</sub> Te <sub>31.7±1.8</sub> Выбивающиеся точки: (от 3 строки) Pt <sub>8.1</sub> Pd <sub>26.7</sub> Bi <sub>34.6</sub> Te <sub>30.5</sub> (от 2 строки) Pt <sub>26.0</sub> Pd <sub>6.1</sub> Bi <sub>24.4</sub> Te <sub>43.5</sub>	PdBiTe PtTe <sub>2</sub> PdBi
10090	Pt 14.4 Pd 19.3 Bi 39.8 Te 26.5	Pt <sub>29.3±1.1</sub> Pd <sub>3.0±0.5</sub> Bi <sub>29.1±3.2</sub> Te <sub>38.6±2.5</sub> Pt <sub>24.5±1.8</sub> Pd <sub>8.0±1.3</sub> Bi <sub>31.6±4.2</sub> Te <sub>35.9±3.6</sub> Pt <sub>26.6</sub> Pd <sub>6.5</sub> Bi <sub>23.5</sub> Te <sub>43.4</sub> Pt <sub>10.9</sub> Pd <sub>23.3</sub> Bi <sub>37.9</sub> Te <sub>27.9</sub>	PdBiTe/βPtBi <sub>2</sub> PtTe <sub>2</sub> PdTe?

**Таблица А6.** Состав исходной шихты и результаты РСМА и РФА, полученные для образцов системы Pt-Pd-Bi-Te при 450°C

№ образца	Состав шихты, ат. %	Результаты РСМА, ат. %	Результаты РФА
9176	Pt 22.6 Pd 9.0 Bi 45.1 Te 22.3	$Pt_{5.7\pm 1.6}Pd_{29.4\pm 1.7}Bi_{62.9\pm 1.1}Te_{2.0\pm 0.3}$ $Pt_{34.0\pm 1.2}Pd_{0.7\pm 1.0}Bi_{35.3\pm 1.3}Te_{30.0\pm 0.9}$ $Pt_{9.6}Pd_{0.6}Bi_{82.6}Te_{7.3}$	$\alpha PdBi_2$ $PtTe_2$ Bi
9177	Pt 17.6 Pd 16.3 Bi 39.6 Te 26.6	$Pt_{32.5\pm 0.2}Pd_{2.3\pm 0.2}Bi_{29.3\pm 1.4}Te_{35.9\pm 1.3}$ $Pt_{3.0\pm 1.5}Pd_{42.4\pm 0.6}Bi_{38.2\pm 1.3}Te_{16.4\pm 0.7}$ $Pt_{12.6\pm 1.6}Pd_{20.0\pm 2.5}Bi_{40.2\pm 3.4}Te_{27.2\pm 2.3}$ $Pt_{2.7\pm 1.6}Pd_{31.8\pm 0.5}Bi_{61.8\pm 1.7}Te_{3.7\pm 0.5}$	$\alpha PdBi_2$ $PtTe_2$ $PdBiTe/\beta PtBi_2$
10010	Pt 9.1 Pd 24.5 Bi 31.3 Te 35.2	$Pt_{7.6\pm 3.4}Pd_{26.6\pm 2.3}Bi_{31.8\pm 4.9}Te_{34.1\pm 4.2}$ $Pt_{16.4\pm 0.1}Pd_{16.6\pm 1.8}Bi_{24.0\pm 5.3}Te_{43.0\pm 7.0}$ $Pt_{25.4}Pd_{5.4}Bi_{20.9}Te_{48.4}$	$PdBiTe$ $PtTe_2$
10011	Pt 9.3 Pd 24.4 Bi 35.1 Te 31.2	$Pt_{9.5\pm 1.4}Pd_{23.9\pm 1.6}Bi_{35.5\pm 2.3}Te_{31.1\pm 2.3}$ $Pt_{24.3}Pd_{12.2}Bi_{26.7}Te_{36.9}$	$PdBiTe$ $PtTe_2$
10012	Pt 18.0 Pd 15.8 Bi 39.6 Te 26.5	$Pt_{1.5\pm 3.6}Pd_{34.5\pm 3.9}Bi_{57.8\pm 0.3}Te_{6.2\pm 1.3}$ (в структуре распада) $Pt_{23.4\pm 1.6}Pd_{10.1\pm 2.4}Bi_{33.4\pm 2.9}Te_{33.1\pm 2.8}$ $Pt_{0.7\pm 1.5}Pd_{2.1\pm 0.4}Bi_{95.2\pm 3.0}Te_{2.0\pm 0.4}$	$\alpha PdBi_2$ $PtTe_2$ $\beta PtBi_2$ Bi $Bi_4Te_3$ (?)
10013	Pt 12.5 Pd 21.3 Bi 36.0 Te 30.3	$Pt_{10.6\pm 2.2}Pd_{23.4\pm 2.3}Bi_{35.4\pm 2.2}Te_{30.5\pm 2.1}$ $Pt_{22.7}Pd_{10.1}Bi_{29.3}Te_{38.0}$	$PdBiTe/\beta PtBi_2$ $PtTe_2$ Pt (?)
10014	Pt 14.4 Pd 19.3 Bi 39.8 Te 26.5	$Pt_{1.3\pm 1.2}Pd_{1.7\pm 2.6}Bi_{94.2\pm 7.0}Te_{2.7\pm 3.8}$ $Pt_{1.3\pm 1.0}Pd_{33.2\pm 2.9}Bi_{61.0\pm 7.6}Te_{4.5\pm 4.2}$ (в структуре распада) $Pt_{23.4\pm 1.5}Pd_{9.2\pm 2.3}Bi_{32.8\pm 8.8}Te_{34.6\pm 6.6}$ $Pt_{10.2\pm 2.9}Pd_{22.8\pm 1.7}Bi_{36.7\pm 2.9}Te_{30.2\pm 4.0}$ Зерно состава $Pt_{3.0}Pd_{44.1}Bi_{33.4}Te_{19.5}$	Bi $\alpha PdBi_2$ $PtTe_2$ $PdBiTe$ PdBi

## Приложение А2. Данные порошковой рентгеновской дифрактометрии некоторых образцов

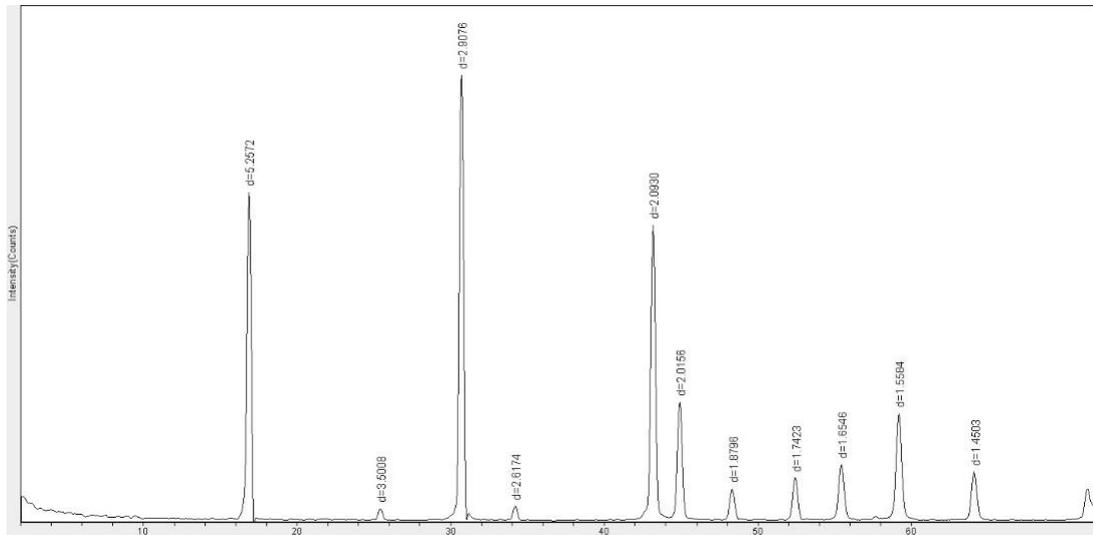


Рисунок А1. Дифрактограмма беспримесной фазы PtTe<sub>2</sub>.

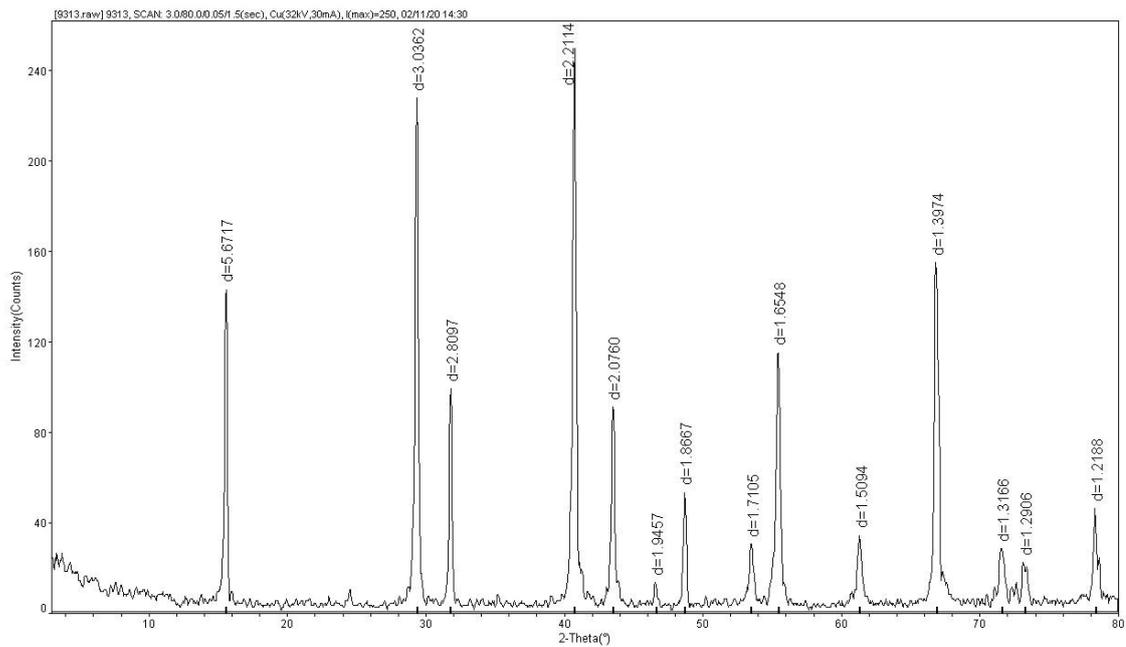


Рисунок А2. Дифрактограмма беспримесной фазы Pt<sub>2</sub>Vi<sub>3</sub>.







## Приложение Б2. Псевдопотенциалы для DFT расчетов

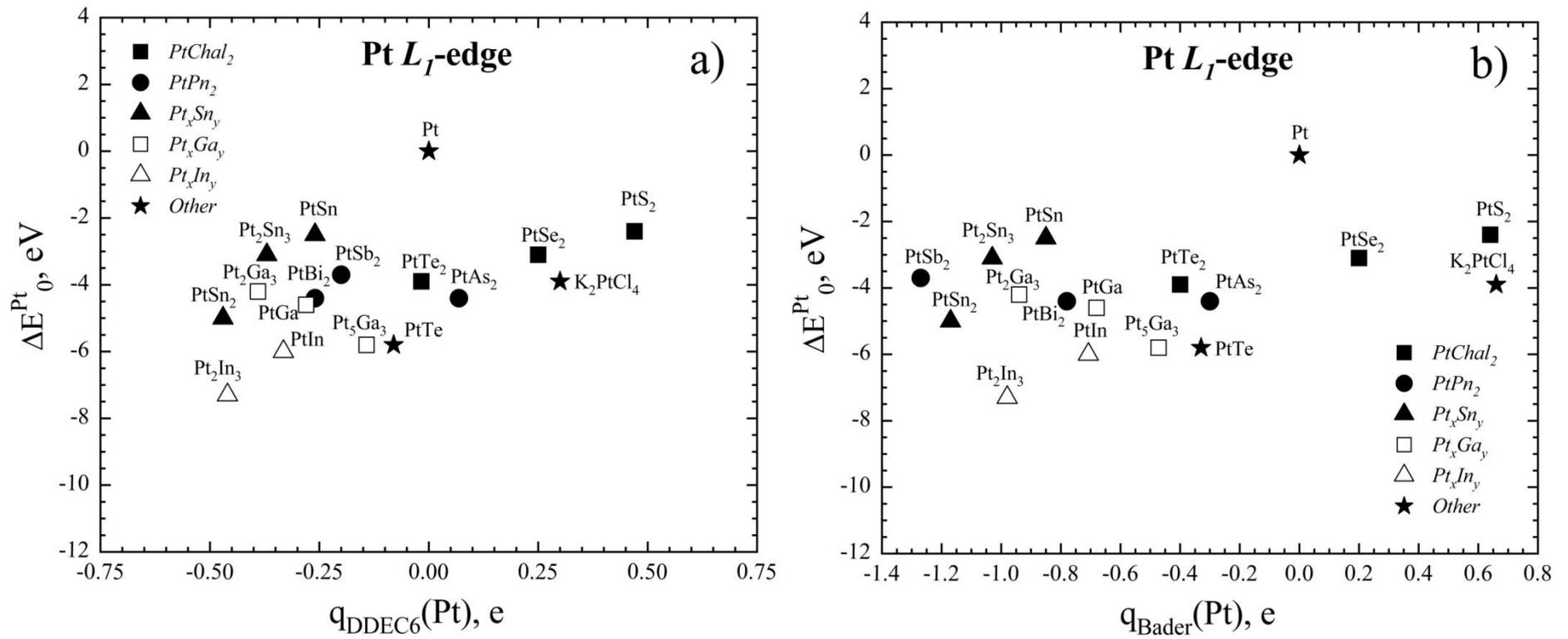
**Таблица Б4.** Псевдопотенциалы и электронная конфигурация элементов, используемые для DFT расчетов.

Element	Pseudopotential file	Number of valence electrons	Number of core electrons	Valence configuration
Pt	Pt.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	10	68	$6s^1 6p^0 5d^9$
O	O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	6	2	$2s^2 2p^4$
S	S.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	6	10	$3s^2 3p^4$
Se	Se.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF	6	28	$4s^2 4p^4$
Te	Te.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	16	36	$5s^2 5p^4 4d^{10}$
As	As.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF	5	28	$4s^2 4p^3$
Sb	Sb.pbe-n-kjpaw_psl.0.3.1.UPF	5	46	$5s^2 5p^3$
Bi	Bi.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	15	68	$6s^2 6p^3 5d^{10}$
Sn	Sn.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF	14	36	$5s^2 5p^2 4d^{10}$
Ga	Ga.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF	13	18	$4s^2 4p^1 3d^{10}$
In	In.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	13	36	$5s^2 5p^1 4d^{10}$
K	K.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	9	10	$3s^2 4s^1 3p^6 4p^0$
Cl	Cl.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	7	10	$3s^2 3p^5$
Fe	Fe.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF	16	10	$3s^2 4s^2 3p^6 4p^0 3d^6$



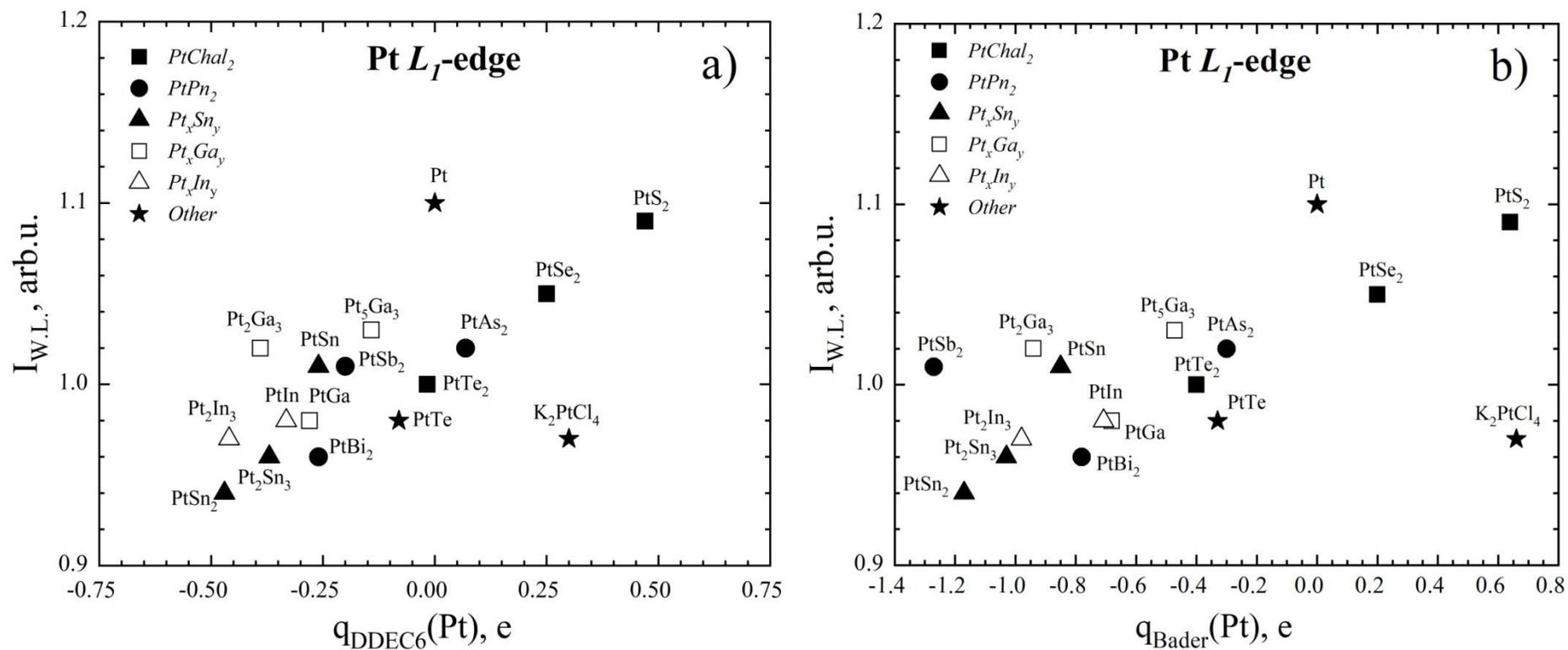
**Таблица Б6.** Результаты обработки XANES спектров, снятых на Pt  $L_1$ -крае поглощения, и рассчитанные парциальные заряды Pt.

Phase	$L_1$ -edge				Computed partial charges of Pt	
	$E_0$ , eV	$E_{W.L.}$ , eV	$I_{W.L.}$ , arb.u.	$S_{W.L.}$ , eV	Bader, e	DDEC6, e
			<i>PtChal<sub>2</sub></i>			
PtS <sub>2</sub>	13,877.5	13,896.1	1.09	13.23	+0.64	+0.47
PtSe <sub>2</sub>	13,876.8	13,890.6	1.05	3.12	+0.20	+0.25
PtTe <sub>2</sub>	13,876.0	13,886.5	1.0	4.54	-0.40	-0.017
			<i>PtPn<sub>2</sub></i>			
PtAs <sub>2</sub>	13,875.5	13,886.9	1.02	6.43	-0.30	+0.069
PtSb <sub>2</sub>	13,876.2	13,885.8	1.01	5.00	-1.27	-0.20
PtBi <sub>2</sub>	13,875.5	13,882.9	0.96	3.76	-0.78	-0.26
			<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>			
PtSn	13,877.4	13,888.7	1.01	4.24	-0.85	-0.26
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	13,876.8	13,885.4	0.96	3.25	-1.03	-0.37
PtSn <sub>2</sub>	13,874.9	13,886.4	0.94	3.16	-1.17	-0.47
			<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>			
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	13,874.1	13,887.3	1.03	3.49	-0.51×8 -0.32×2	-0.17×4 -0.19×2 -0.09×4
PtGa	13,875.3	13,887.8	0.98	1.83	-0.68	-0.28
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	13,875.7	13,887.1	1.02	1.80	-0.94	-0.39
			<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>			
PtIn	13,873.9	13,885.9	0.98	2.45	-0.68×2 -0.72×4 -0.71×4	-0.36×6 -0.29×4
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	13,872.6	13,884.4	0.97	2.05	-0.98	-0.46
			<i>Other</i>			
Pt	13,879.9	13,887.4	1.10	5.20	0	0
PtTe	13,874.1	13,889.1	0.98	2.15	-0.33	-0.08
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	13,876.0	13,883.9	0.97	1.94	+0.64	+0.30



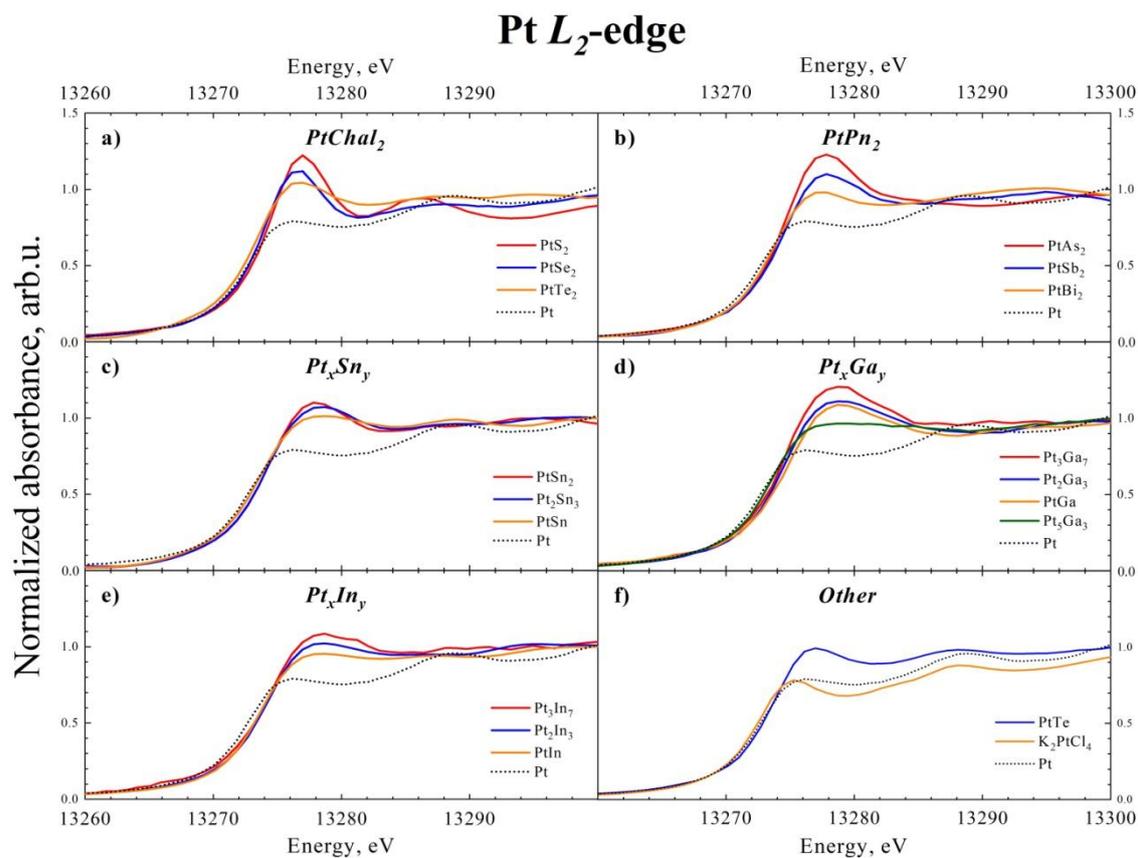
**Рисунок Б2.** Диаграмма рассеяния энергетический сдвиг края поглощения ( $\Delta E_0^{Pt} = E_0^{PtL_n} - E_0^{Pt}$ ) vs. частичный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_1$ - края поглощения.





**Рисунок Б4.** Диаграмма рассеяния интенсивность белой линии ( $I_{W.L.}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_1$ - края поглощения.

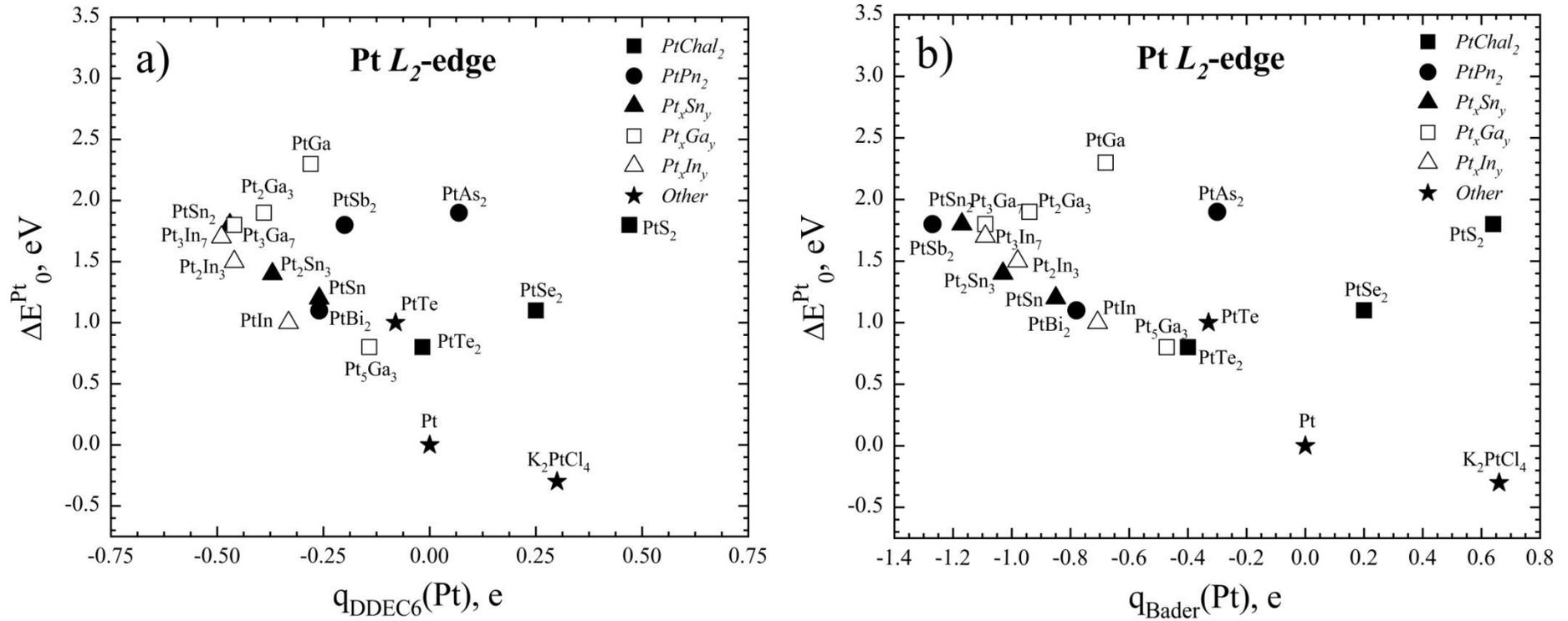


Приложение Б4. Pt  $L_1$ -край поглощения

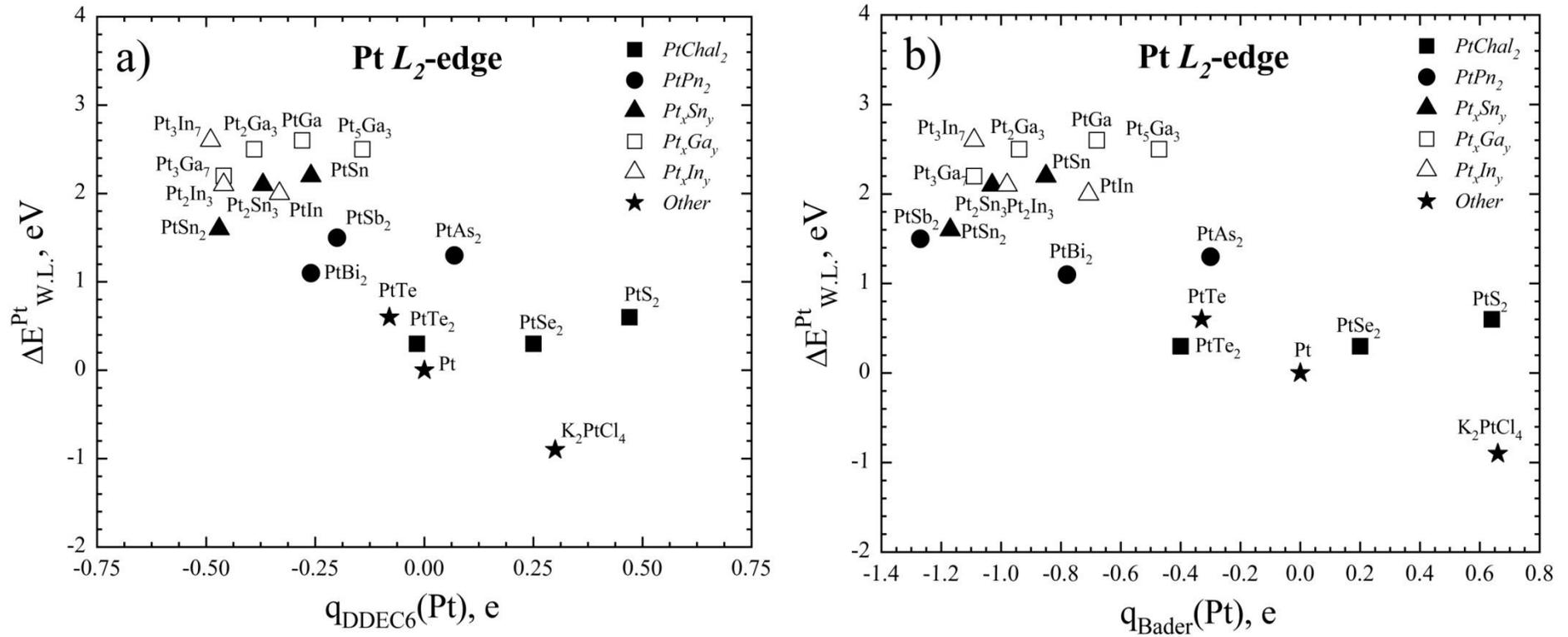
**Рисунок Бб.** Нормализованные XANES спектры, снятые на  $L_2$ -крае поглощения. а) *PtChal<sub>2</sub>*, б) *PtPn<sub>2</sub>*, в) *Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>*, д) *Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>*, е) *Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub>*, ф) *Other*.

**Таблица Б7.** Результаты обработки XANES спектров, снятых на Pt  $L_2$ -крае поглощения, и рассчитанные парциальные заряды Pt

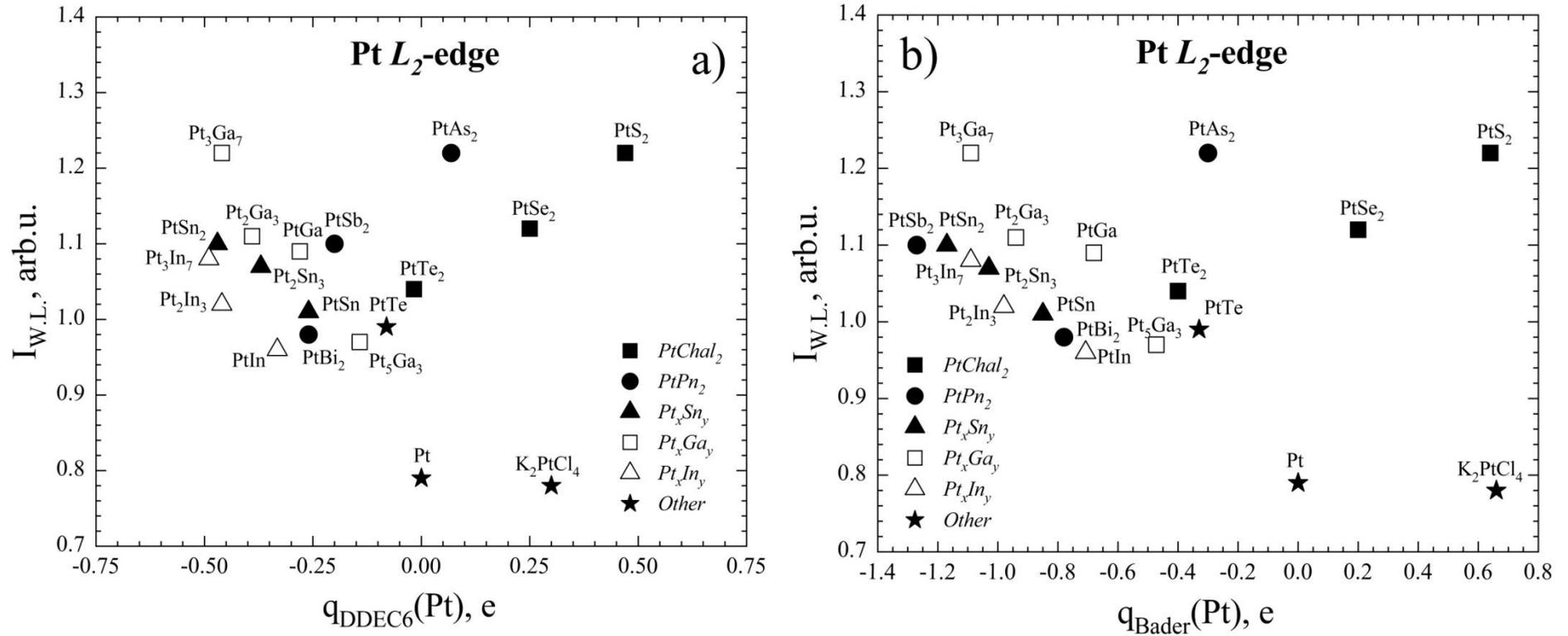
Phase	$L_2$ -edge				Computed partial charges of Pt	
	$E_0$ , eV	$E_{WL}$ , eV	$I_{WL}$ , arb.u.	$S_{WL}$ , eV	Bader, e	DDEC6, e
<i>PtChal<sub>2</sub></i>						
PtS <sub>2</sub>	13,274.4	13,276.9	1.22	4.37	+0.64	+0.47
PtSe <sub>2</sub>	13,273.7	13,276.6	1.12	3.36	+0.20	+0.25
PtTe <sub>2</sub>	13,273.4	13,276.6	1.04	2.39	-0.40	-0.017
<i>PtPn<sub>2</sub></i>						
PtAs <sub>2</sub>	13,274.5	13,277.6	1.22	4.48	-0.30	+0.069
PtSb <sub>2</sub>	13,274.4	13,277.8	1.10	3.47	-1.27	-0.20
PtBi <sub>2</sub>	13,273.7	13,277.4	0.98	1.44	-0.78	-0.26
<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>						
PtSn	13,273.8	13,278.5	1.01	2.61	-0.85	-0.26
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	13,274.0	13,278.4	1.07	2.85	-1.03	-0.37
PtSn <sub>2</sub>	13,274.4	13,277.9	1.10	3.09	-1.17	-0.47
<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>						
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	13,273.4	13,278.8	0.97	2.28	-0.51×8 -0.32×2	-0.17×4 -0.19×2 -0.09×4
PtGa	13,274.9	13,278.9	1.09	3.80	-0.68	-0.28
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	13,274.5	13,278.8	1.11	4.13	-0.94	-0.39
Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	13,274.4	13,278.5	1.22	5.13	-1.09	-0.46
<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>						
PtIn	13,273.6	13,278.3	0.96	1.28	-0.68×2 -0.72×4 -0.71×4	-0.36×6 -0.29×4
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	13,274.1	13,278.4	1.02	1.98	-0.98	-0.46
Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	13,274.3	13,278.9	1.08	2.88	-1.09	-0.49
<i>Other</i>						
Pt	13,272.6	13,276.3	0.79	0.95	0	0
PtTe	13,273.6	13,276.9	0.99	1.97	-0.33	-0.08
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	13,272.3	13,275.4	0.78	1.37	+0.64	+0.30



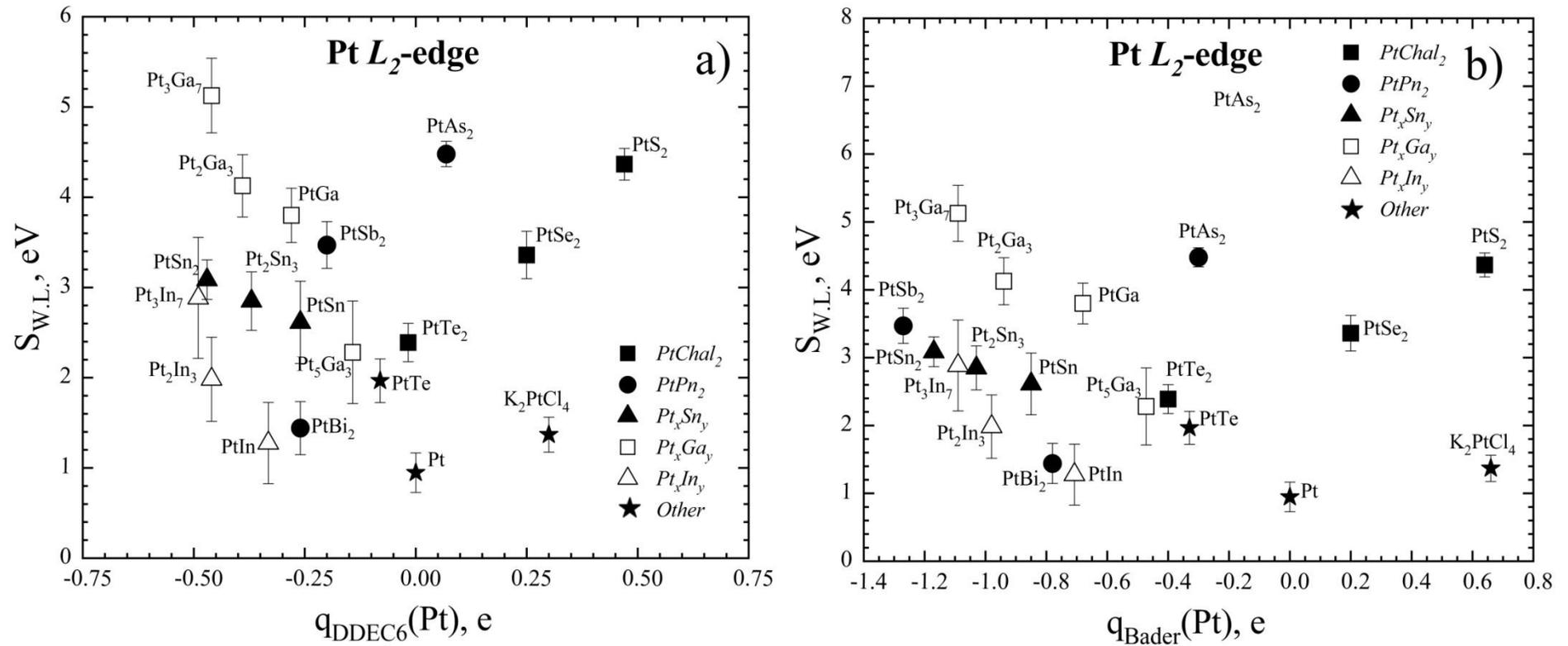
**Рисунок Б7.** Диаграмма рассеяния энергетический сдвиг края поглощения ( $\Delta E_0^{Pt} = E_0^{PtL_n} - E_0^{Pt}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_2$ - края поглощения.



**Рисунок Б8.** Диаграмма рассеяния энергетической сдвиг белой линии ( $\Delta E_{W.L.}^{Pt} = E_{W.L.}^{PtL_n} - E_{W.L.}^{Pt}$ ) vs. частичный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_2$ - края поглощения.

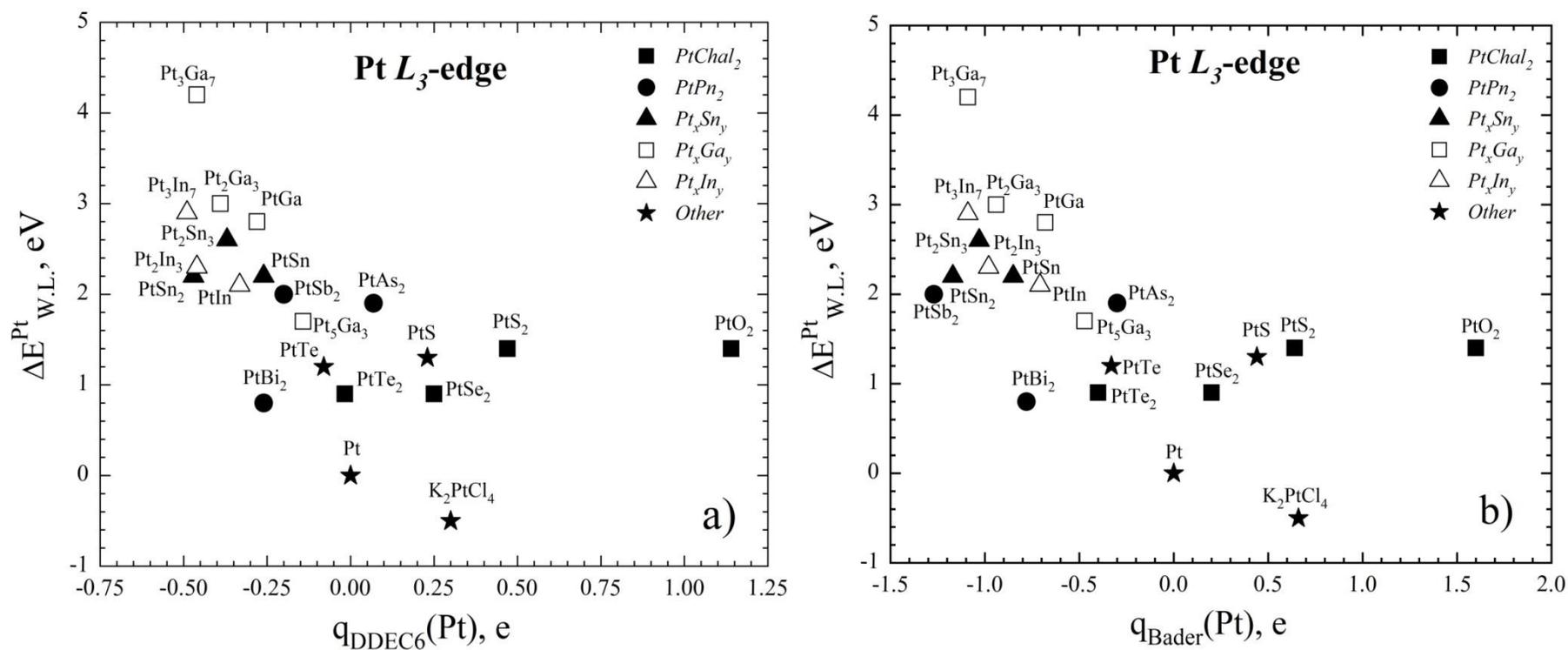


**Рисунок Б9.** Диаграмма рассеяния интенсивность белой линии ( $I_{W.L.}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_2$ - края поглощения.

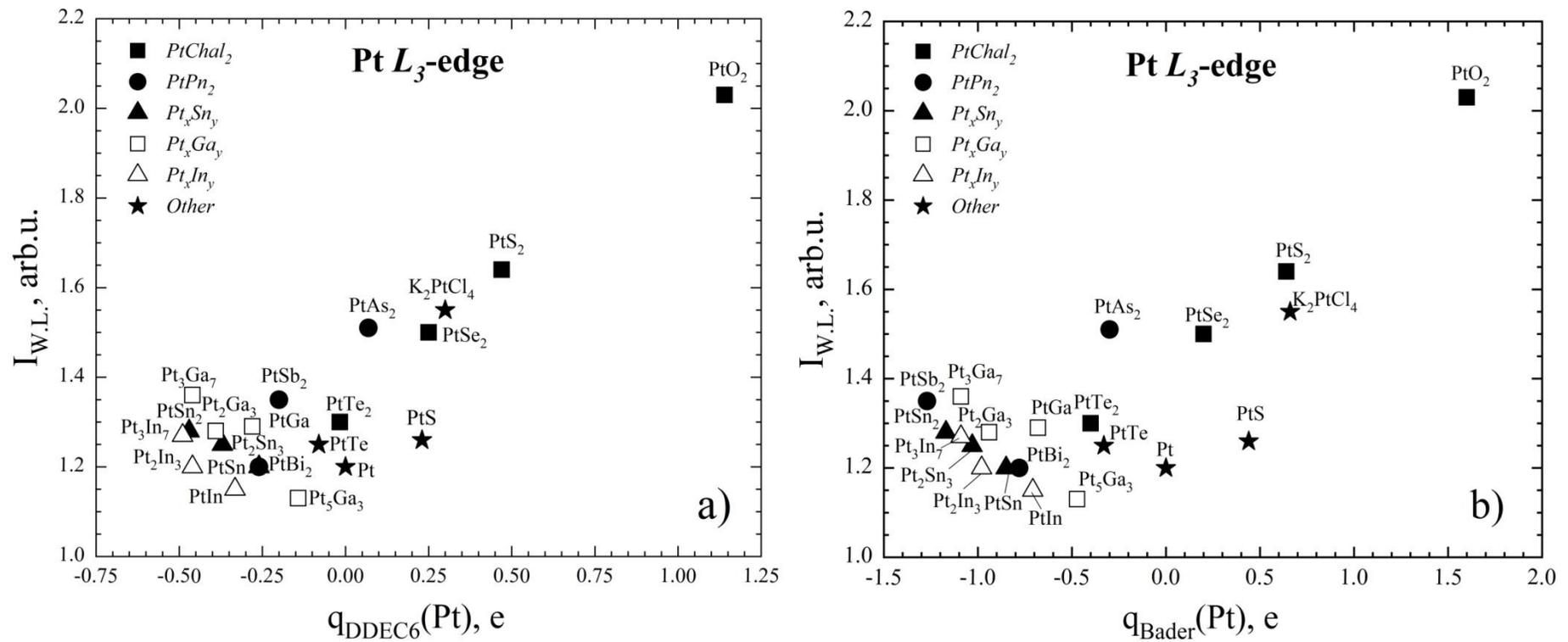


**Рисунок Б10.** Диаграмма рассеяния площадь белой линии ( $S_{W.L.}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_2$ - края поглощения.

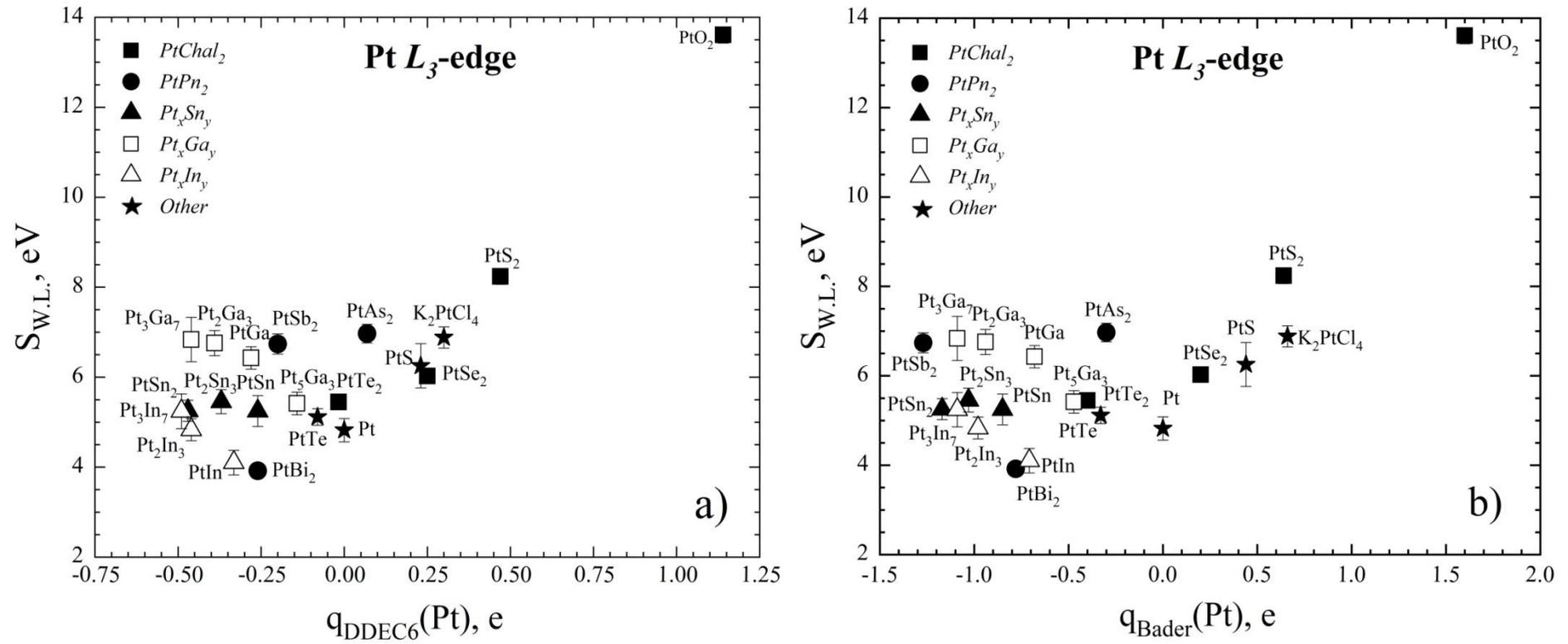




**Рисунок Б12.** Диаграмма рассеяния энергетический сдвиг белой линии ( $\Delta E_{W.L.}^{Pt} = E_{W.L.}^{PtL_n} - E_{W.L.}^{Pt}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_3$  - края поглощения.



**Рисунок Б13.** Диаграмма рассеяния интенсивность белой линии ( $I_{W.L.}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_3$ - края поглощения.



**Рисунок Б14.** Диаграмма рассеяния площадь белой линии ( $S_{W.L.}$ ) vs. парциальный заряд Pt, рассчитанный по а) методу DDEC6 и б) методу Bader для Pt  $L_3$ - края поглощения.

## Приложение В

### Приложение В1. Расчет площади белой линии Athena

**Таблица В1.** Параметры арктангенса и функции Лоренца, используемые для моделирования XANES спектров, снятых на Pt  $L_1$ - крае поглощения, и параметры, отражающие качество подгонки (R-factor и reduced  $\chi^2$ )

Phase	Function	Centroid (error), eV	Amplitude (error)	Width (error), eV	Fitting range relative to centroid of atan function [from: to], eV	R-factor $\cdot 10^4$	$\chi^2 \cdot 10^4$	Red. $\chi^2 \cdot 10^4$
<i>PtChal<sub>2</sub></i>								
PtS <sub>2</sub>	atan	13,877.5 (0.2)	0.880	3.405 (0.172)	[-30: 42.5]	8.8	414.6	5.602
	loren	13,896.4	13.227 (0.528)	31.397 (1.548)				
PtSe <sub>2</sub>	atan	13,876.8 (0.2)	1.000	3.447 (0.132)	[-30: 23.6]	9.6	237.6	4.484
	loren	13,890.7	3.117 (0.452)	17.230 (2.534)				
PtTe <sub>2</sub>	atan	13,876.0 (0.2)	0.92	4.066 (0.112)	[-30: 18.0]	2.6	47.2	1.575
	loren	13,886.3	4.536 (0.347)	16.087 (0.975)				
<i>PtPn<sub>2</sub></i>								
PtAs <sub>2</sub>	atan	13,875.5 (0.2)	0.90	4.044 (0.100)	[-30: 20.2]	1.7	33.9	1.092
	loren	13,886.8	6.425 (0.291)	19.259 (0.750)				
PtSb <sub>2</sub>	atan	13,876.2 (0.5)	0.9	4.107 (0.243)	[-30: 15.5]	6.6	104.8	4.556
	loren	13,885.9	5.045 (0.841)	15.751 (1.838)				
PtBi <sub>2</sub>	atan	13,875.5 (0.7)	0.97	3.959 (0.152)	[-30: 13.3]	9.8	157.6	4.502
	loren	13,882.3	2.622 (0.797)	9.749 (1.666)				
<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>								
PtSn	atan	13,877.4 (0.3)	0.93	4.836 (0.153)	[-30: 19.0]	3.1	60.2	2.076
	loren	13,888.5	4.236 (0.396)	15.244 (1.228)				
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	atan	13,876.8 (0.3)	0.94	5.149 (0.157)	[-30: 16.6]	2.7	43.6	1.677
	loren	13,885.3	3.252 (0.388)	13.659 (1.106)				
PtSn <sub>2</sub>	atan	13,874.86 (0.4)	0.91	4.469 (0.168)	[-30: 16.7]	4.8	69.1	2.658
	loren	13,886.2	3.164 (0.587)	14.373 (2.041)				
<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>								
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	atan	13,874.1 (0.3)	0.97	4.701 (0.181)	[-30: 24.2]	12.4	297.2	5.943

	loren	13,887.2	3.487 (0.464)	14.498 (1.879)				
PtGa	atan	13,875.34 (0.3)	1.00	4.727 (0.114)	[-30: 17.1]	6.5	99.7	2.320
	loren	13,887.6	1.825 (0.468)	11.990 (2.460)				
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	atan	13,876.5 (0.3)	1.01	4.751 (0.150)	[-30: 17.1]	10.9	192.4	4.373
	loren	13,887.5	1.797 (0.383)	8.997 (1.748)				
<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>								
PtIn	atan	13,874.15 (0.2)	0.95	4.367 (0.118)	[-30: 19.4]	5.5	105.0	2.560
	loren	13,885.7	2.450 (0.317)	10.997 (1.227)				
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	atan	13,872.6 (0.3)	0.95	4.394 (0.115)	[-30: 18.2]	6.3	97.0	2.425
	loren	13,884.3	2.049 (0.345)	9.587 (1.262)				
<i>Other</i>								
Pt	atan	13,879.9 (0.3)	0.945	5.070 (0.181)	[-30: 20.4]	10.2	262.8	5.153
	loren	13,887.4	5.197 (0.420)	12.489 (0.848)				
PtTe	atan	13,874.2 (0.2)	0.95	4.254 (0.140)	[-30: 25.1]	9.4	208.9	4.097
	loren	13,888.9	2.151 (0.327)	12.070 (1.889)				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	atan	13,876.0 (0.8)	0.95	3.579 (0.114)	[-30: 11.2]	11.1	109.0	2.659
	loren	13,883.7	1.940 (0.968)	8.332 (2.407)				

**Таблица В2.** Параметры арктангенса и функции Лоренца, используемые для моделирования XANES спектров, снятых на Pt  $L_{2-}$  крае поглощения, и параметры, отражающие качество подгонки (R-фактор и reduced  $\chi^2$ )

Phase	Function	Centroid (error), eV	Amplitude (error)	Width (error), eV	Fitting range relative to centroid of atan function [from: to], eV	R-factor $\cdot 10^4$	$\chi^2 \cdot 10^4$	Red. $\chi^2 \cdot 10^4$
<i>PtChal<sub>2</sub></i>								
PtS <sub>2</sub>	atan	13,274.3 (0.3)	0.78	2.119 (0.060)	[-30.0: 7.1]	2.5	25.9	0.739
	loren	13,276.8	4.366 (0.176)	4.680 (0.134)				
-----								
PtSe <sub>2</sub>	atan	13,273.7 (0.4)	0.78	1.857 (0.085)	[-30.0: 7.4]	7.9	74.4	2.068
	loren	13,276.5	3.360 (0.262)	4.510 (0.258)				
-----								
PtTe <sub>2</sub>	atan	13,273.4 (0.3)	0.91	2.128 (0.070)	[-30.0: 8.3]	1.7	16.7	1.041
	loren	13,276.5	2.389 (0.212)	5.279 (0.339)				
-----								
<i>PtPn<sub>2</sub></i>								
PtAs <sub>2</sub>	atan	13,274.5 (0.1)	0.90	1.893 (0.055)	[-30.0: 14.6]	0.9	17.7	0.682
	loren	13,277.5	4.479 (0.140)	6.041 (0.167)				
-----								
PtSb <sub>2</sub>	atan	13,274.4 (0.3)	0.89	2.106 (0.094)	[-30.0: 9.5]	1.6	23.1	1.360
	loren	13,277.6	3.470 (0.259)	6.257 (0.353)				
-----								
PtBi <sub>2</sub>	atan	13,273.7 (0.4)	0.92	1.902 (0.059)	[-30.0: 8.1]	4.1	35.5	1.316
	loren	13,277.1	1.441 (0.295)	4.736 (0.624)				
-----								
<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>								
PtSn	atan	13,273.8 (0.4)	0.92	1.981 (0.090)	[-30.0: 10.5]	2.1	25.9	1.439
	loren	13,278.2	2.613 (0.456)	8.060 (0.786)				
-----								
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	atan	13,274.1 (0.3)	0.91	1.932 (0.074)	[-30.0: 10.1]	1.8	22.3	1.312
	loren	13,278.2	2.849 (0.324)	6.432 (0.464)				
-----								
PtSn <sub>2</sub>	atan	13,274.4 (0.2)	0.90	2.018 (0.061)	[-30.0: 8.6]	1.3	14.0	0.826
	loren	13,277.7	3.086 (0.219)	5.851 (0.283)				
-----								
<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>								
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	atan	13,273.4 (0.5)	0.92	1.771 (0.100)	[-30.0: 15.9]	5.2	89.2	2.176
	loren	13,278.6	2.281 (0.568)	10.298 (1.134)				
-----								
PtGa	atan	13,274.9 (0.3)	0.89	2.117 (0.078)	[-30.0: 12.6]	3.0	46.1	1.124
	loren	13,278.7	3.799	7.449				

			(0.300)	(0.398)				
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	atan	13,274.5 (0.3)	0.90	1.776 (0.081)	[-30.0: 14.4]	3.2	59.0	1.439
	loren	13,278.6	4.126 (0.346)	8.118 (0.439)				
Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	atan	13,274.4 (0.4)	0.91	1.791 (0.101)	[-30.0: 11.3]	5.5	89.5	2.183
	loren	13,278.5	5.126 (0.413)	7.990 (0.431)				
Pt <sub>x</sub> In <sub>y</sub>								
PtIn	atan	13,273.6 (0.5)	0.93	1.810 (0.063)	[-30.0: 9.2]	4.1	37.9	1.223
	loren	13,278.1	1.276 (0.450)	5.990 (1.162)				
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	atan	13,274.1 (0.5)	0.95	1.915 (0.083)	[-30.0: 9.3]	5.7	62.9	1.906
	loren	13,278.2	1.983 (0.466)	6.446 (0.876)				
Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	atan	13,274.3 (0.6)	0.94	2.073 (0.109)	[-30.0: 9.5]	8.2	105.5	3.015
	loren	13,278.6	2.884 (0.670)	6.816 (0.895)				
Other								
Pt	atan	13,272.6 (0.3)	0.78	2.016 (0.055)	[-30.0: 7.5]	5.3	29.0	0.828
	loren	13,276.0	0.947 (0.219)	4.635 (0.706)				
PtTe	atan	13,273.6 (0.3)	0.90	2.001 (0.068)	[-30.0: 8.3]	5.0	43.9	1.219
	loren	13,276.6	1.966 (0.242)	5.262 (0.459)				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	atan	13,272.3 (0.4)	0.68	1.841 (0.060)	[-30.0: 7.0]	6.8	30.1	0.860
	loren	13,275.3	1.369 (0.194)	4.150 (0.402)				

**Таблица В3.** Параметры арктангенса и функции Лоренца, используемые для моделирования XANES спектров, снятых на Pt  $L_{3-}$  крае поглощения, и параметры, отражающие качество подгонки (R-фактор и reduced  $\chi^2$ )

Phase	Function	Centroid (error), eV	Amplitude (error)	Width (error), eV	Fitting range relative to centroid of atan function [from; to], eV	R-factor $\cdot 10^4$	$\chi^2 \cdot 10^4$	Red. $\chi^2 \cdot 10^4$
<i>PtChal<sub>2</sub></i>								
PtO <sub>2</sub>	atan	11,565.6 (0.3)	0.570	2.252 (0.109)	[-30.0; 10.1]	2.1	74.8	1.268
	loren	11,567.9	13.608 (0.181)	5.448 (0.060)				
PtS <sub>2</sub>	atan	11,565.8 (0.2)	0.86	2.336 (0.060)	[-30.0; 7.1]	1.3	35.2	0.734
	loren	11,567.9	8.239 (0.175)	5.441 (0.085)				
PtSe <sub>2</sub>	atan	11,565.1 (0.2)	0.94	2.271 (0.045)	[-30.0; 8.1]	1.5	32.6	0.666
	loren	11,567.4	6.026 (0.142)	5.125 (0.091)				
PtTe <sub>2</sub>	atan	11,564.7 (0.2)	0.95	2.258 (0.056)	[-30.0; 8.1]	0.5	12.4	0.377
	loren	11,567.1	5.448 (0.147)	6.196 (0.137)				
<i>PtPn<sub>2</sub></i>								
PtAs <sub>2</sub>	atan	11,565.8 (0.2)	0.98	2.078 (0.065)	[-30.0; 14.7]	1.4	50.2	1.092
	loren	11,568.4	6.970 (0.207)	6.329 (0.145)				
PtSb <sub>2</sub>	atan	11,565.6 (0.2)	0.94	2.264 (0.080)	[-30.0; 9.6]	0.8	21.2	0.642
	loren	11,568.1	6.737 (0.224)	7.230 (0.189)				
PtBi <sub>2</sub>	atan	11,564.6 (0.1)	0.94	2.080 (0.030)	[-30.0; 8.9]	0.5	8.7	0.224
	loren	11,567.1	3.918 (0.086)	5.671 (0.101)				
<i>Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub></i>								
PtSn	atan	11,564.9 (0.3)	0.95	2.043 (0.086)	[-30.0; 10.8]	1.4	32.9	0.998
	loren	11,568.5	5.247 (0.343)	8.620 (0.342)				
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	atan	11,565.2 (0.2)	0.945	1.997 (0.063)	[-30.0; 10.7]	1.0	24.3	0.737
	loren	11,568.7	5.455 (0.267)	7.776 (0.231)				
PtSn <sub>2</sub>	atan	11,565.1 (0.2)	0.94	2.129 (0.057)	[-30.0; 9.4]	1.0	21.6	0.696
	loren	11,568.5	5.254 (0.233)	6.767 (0.188)				
<i>Pt<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub></i>								
Pt <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	atan	11,564.6	0.95	2.049	[-30.0; 14.6]	1.6	42.9	0.740

		(0.2)		(0.069)				
	loren	11,567.8	5.417 (0.252)	10.616 (0.298)				
PtGa	atan	11,565.6 (0.2)	0.94	2.121 (0.065)	[-30.0: 12.9]	1.4	34.7	0.646
	loren	11,569.0	6.428 (0.249)	8.250 (0.200)				
Pt <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	atan	11,565.8 (0.2)	0.93	1.782 (0.064)	[-30.0: 15.1]	2.2	68.6	1.144
	loren	11,569.5	6.758 (0.280)	9.135 (0.204)				
Pt <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	atan	11,566.9 (0.4)	0.95	2.310 (0.092)	[-30.0: 11.6]	2.6	72.2	1.363
	loren	11,570.6	6.836 (0.492)	7.879 (0.290)				
<i>Pt<sub>x</sub>In<sub>y</sub></i>								
PtIn	atan	11,564.6 (0.2)	0.965	2.160 (0.059)	[-30.0: 10.6]	1.3	27.2	0.618
	loren	11,568.3	4.101 (0.273)	7.776 (0.296)				
Pt <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	atan	11,565.2 (0.2)	0.965	2.082 (0.066)	[-30.0: 10.3]	1.3	29.1	0.632
	loren	11,568.5	4.832 (0.245)	8.015 (0.273)				
Pt <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	atan	11,565.6 (0.3)	0.96	1.848 (0.082)	[-30.0: 9.7]	3.5	77.9	1.692
	loren	11,569.1	5.243 (0.386)	7.437 (0.325)				
<i>Other</i>								
Pt	atan	11,563.9 (0.2)	0.94	1.928 (0.106)	[-30.0: 10.7]	2.0	40.3	0.790
	loren	11,566.1	4.822 (0.260)	6.975 (0.348)				
PtTe	atan	11,564.8 (0.2)	0.95	1.986 (0.062)	[-30.0: 9.0]	1.4	27.4	0.528
	loren	11,567.4	5.115 (0.184)	7.007 (0.203)				
PtS	atan	11,564.4 (0.5)	0.925	2.085 (0.165)	[-30.0: 7.9]	2.9	32.4	0.954
	loren	11,567.5	6.254 (0.492)	7.905 (0.460)				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	atan	11,563.8 (0.3)	0.95	2.273 (0.085)	[-30.0: 7.9]	3.9	94.6	1.689
	loren	11,565.9	6.883 (0.237)	5.412 (0.150)				
1825	atan	11,565.8 (0.3)	0.88	2.173 (0.069)	[-30.0: 7.7]	1.2	18.0	0.530
	loren	11,568.6	8.159 (0.220)	5.876 (0.115)				

## Приложение В2. Расчет площади белой линии MATHCAD

**Таблица В4.** Входные данные для расчета площади белой линии через MATHCAD для Pt  $L_3$  -края поглощения. Таблица содержит параметры, взятые из Athena (пакет IFEFFIT): энергию края поглощения  $E_0$ , энергетический диапазон, используемый для подгонки в Athena, параметры аппроксимирующих функций – арктангенса и Лоренца

Phase	$E_0$ , eV	Fitting range relative to atan cent, eV		Atan			Loren		
		From	To	Cent., eV	Amp.	Width, eV	Cent., eV	Amp.	Width, eV
Pt	11,563.9	-30	10.7	11,563.9	0.94	1.928	11,566.05	4.822	6.975
PtO <sub>2</sub>	11,565.6	-30	10.1	11,565.6	0.57	2.252	11,567.9	13.608	5.448
PtS <sub>2</sub>	11,565.9	-30	7.1	11,565.8	0.86	2.336	11,567.9	8.239	5.441
PtSe <sub>2</sub>	11,565.1	-30	8.1	11,565.1	0.94	2.271	11,567.4	6.026	5.125
PtTe <sub>2</sub>	11,564.7	-30	8.1	11,564.7	0.95	2.258	11,567.05	5.448	6.196
1825	11,565.8	-30	7.7	11,565.76	0.88	2.173	11,568.6	8.159	5.876

**Таблица В5.** Результаты расчетов площади белой линии через MATHCAD для Pt  $L_3$  –края поглощения. Таблица содержит параметры, взятые из Athena (пакет IFEFFIT): энергию края поглощения  $E_0$  и результаты интегрирования, полученные в MATHCAD для четырех пределов интегрирования: от -10 до +10 эВ, от -10 до +13 эВ, от -10 до +15 эВ и от -10 до +to<sup>1</sup> (от -30 до +to<sup>1</sup> - для arctangent centroid) эВ относительно края поглощения и arctangent centroid

Phase	$E_0$ , eV	$E_{atan}$ , eV	Integration range relative to $E_0$ [From:To], eV				Integration range relative to $E_{atan}$ [From:To], eV			
			[-10:+10]	[-10:+13]	[-10:+15]	[-10:+to <sup>1</sup> ]	[-10:+10]	[-10:+13]	[-10:+15]	[-30:+to <sup>1</sup> ]
Pt	11,563.9	11,563.9	13.15	15.99	17.85	13.82	13.15	15.99	17.85	14.71
PtO <sub>2</sub>	11,565.6	11,565.6	16.89	18.89	20.14	16.96	16.89	18.89	20.14	17.99
PtS <sub>2</sub>	11,565.9	11,565.8	15.47	18.11	19.83	12.74	15.23	17.88	19.61	13.51
PtSe <sub>2</sub>	11,565.1	11,565.1	14.42	17.23	19.08	12.58	14.84	17.64	19.49	14.04
PtTe <sub>2</sub>	11,564.7	11,565.7	13.85	16.70	18.58	12.04	14.62	17.46	19.33	13.90
1825	11,565.8	11,565.76	15.40	18.16	19.95	13.12	15.23	18.00	19.79	13.93

<sup>1</sup>to – «То» from «Fitting range relative to atan centroid» column (Таблица В4)

**Таблица В6.** Результаты расчетов заряда Pt (DDEC6) в Pt-содержащем пирите, полученные с использованием результатов интегрирования площади  $PtChal_2$  в программе MATHCAD (табл. В4, В5). Таблица содержит диапазоны интегрирования, соответствующие уравнения аппроксимации и заряды DDEC6 Pt

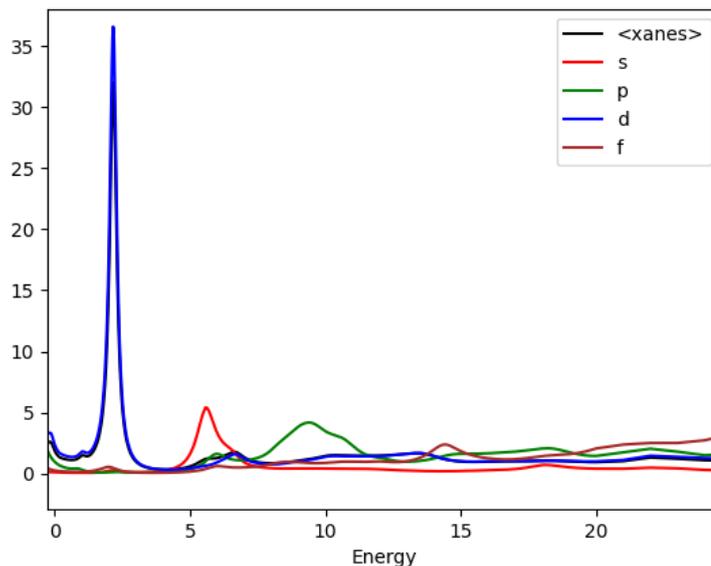
Integration range	Equation		$R^2_{Adi}$	DDEC6 charge of Pt, e
		$E_0$		
[-10:+10]	$S_{w.l.} = 13.93 + 2.67 q_{DDEC6}(Pt)$		0.97	+0.55
[-10:+13]	$S_{w.l.} = 16.86 + 1.89 q_{DDEC6}(Pt)$		0.91	+0.69
[-10:+15]	$S_{w.l.} = 18.80 + 1.31 q_{DDEC6}(Pt)$		0.76	+0.87
[-10:+to <sup>1</sup> ]	$S_{w.l.} = 11.54 + 4.41 q_{DDEC6}(Pt)$		0.88	+0.36
		$E_{atan}$		
[-10: +10]	$S_{w.l.} = 14.45 + 2.05 q_{DDEC6}(Pt)$		0.95	+0.38
[-10: +13]	$S_{w.l.} = 17.38 + 1.28 q_{DDEC6}(Pt)$		0.97	+0.48
[-10: +15]	$S_{w.l.} = 19.32 + 0.70 q_{DDEC6}(Pt)$		0.99	+0.67
[-30: +to <sup>1</sup> ]	$S_{w.l.} = 14.45 + 2.05 q_{DDEC6}(Pt)$		0.95	+0.21

<sup>1</sup>to – «То» из «Fitting range relative to atan centroid» столбца (табл. В4)

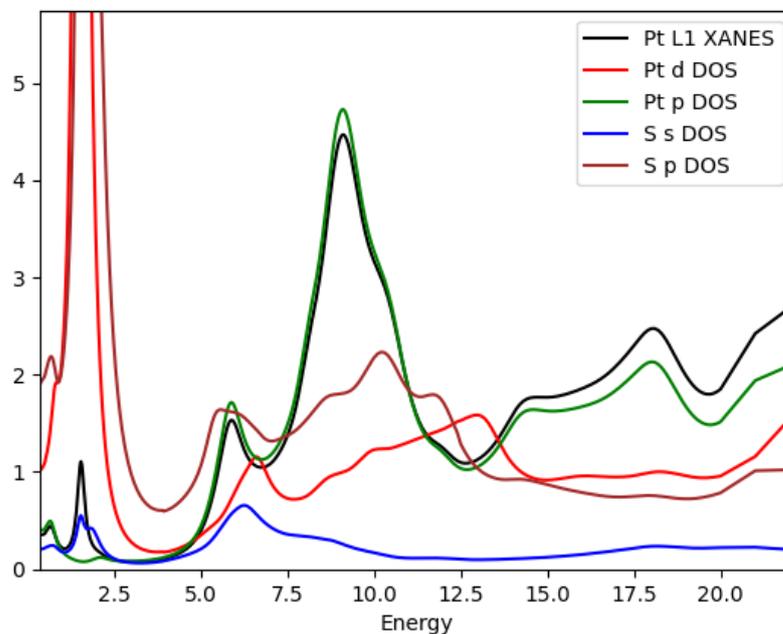
## Приложение Г

### Результаты расчетов FDMNES Pt $L_{1,2,3}$ - краевых спектров PtS<sub>2</sub>

Для подтверждения связи между спектральными особенностями XANES и электронными переходами в случае халькогенидов Pt мы провели моделирование спектров PtS<sub>2</sub> с помощью кода FDMNES ([1,2]). Результаты расчетов показаны на рис. Г1 (Pt  $L_{3}$ -край) и рис. Г2 (Pt  $L_{1}$ -край). Форма рассчитанного XANES спектра Pt  $L_{3}$ -края поглощения почти идеально повторяет форму  $d$ -состояний. Поскольку  $d$ -состояния Pt сильно локализованы на возбужденном атоме Pt, в случае XANES спектра Pt  $L_{3}$ -края поглощения (как и Pt  $L_{2}$ -края) влияние электронных состояний лигандов на параметры спектральных особенностей пренебрежимо мало. В случае XANES спектра Pt  $L_{1}$ -края поглощения (рис. Г2) наблюдается дипольный электронный переход из основного  $2s$ -состояния в сильно делокализованные  $6p$ -состояния. Из-за делокализованного характера  $p$ -состояний спектр XANES на Pt  $L_{1}$ -крае поглощения имеет очень гладкую форму. Форма спектров Pt  $L_{1}$ -края поглощения зависит от зарядовых состояний ближайших атомов вокруг Pt из-за значительного перекрытия  $6p$ -состояний Pt с атомными орбиталями лиганда. Расчет спектра XANES для Pt  $L_{1}$ -края (рис. Г2) показывает, что форма спектра XANES в основном зависит от  $p$ -состояний Pt, но первый небольшой пик при  $\sim 1.5$  эВ появляется из-за переходов из  $2s$  состояний Pt в гибридные Pt  $d$ - и  $S$   $p$ -состояния. Подводя итог результатам расчетов FDMNES, можно сказать, что форма спектра XANES Pt  $L_{2,3}$ -краев поглощения соответствует функции плотности состояний (DOS)  $d$ -состояний, тогда как форма спектра XANES Pt  $L_{1}$ -края связана с DOS  $p$ -состояний Pt с небольшим вкладом смешанных Pt  $d$ - и  $S$   $p$ -состояний (в случае PtS<sub>2</sub>).



**Рисунок Г1.** Рассчитанный XANES спектр фазы PtS<sub>2</sub> для Pt L<sub>3</sub>- края поглощения (черная кривая) и плотность *s*-, *p*-, *d*- и *f*-состояний Pt. Нулевая энергия соответствует уровню Ферми, состояния выше пусты. Ось Y задана в условных единицах программы FDMNES.



**Рисунок Г2.** Рассчитанный XANES спектр фазы PtS<sub>2</sub> для Pt L<sub>3</sub>- края поглощения (черная кривая), плотность Pt *d*- и *p*-состояний, плотность S *s*- и *p*-состояний. Ось Y задана в условных единицах программы FDMNES.

#### Список использованной литературы

- Joly, Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. Art No. 125120. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.125120.
- Guda, S.A.; Guda, A.A.; Soldatov, M.A.; Lomachenko, K.A.; Bugaev, A.L.; Lamberti, C.; Gawelda, W.; Bressler, C.; Smolentsev, G.; Soldatov, A. V.; et al. Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and Metal–Ligand Intersystem Crossing Transient // J. Chem. Theory Comput. 2015. Vol. 11. P. 4512–4521. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00327.