

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Полевик Анастасия Юрьевна

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

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., член-корр. РАН, в.н.с. Кузнецов А.Н.

Москва – 2026

Оглавление

1.	Введение	5
2.	Обзор литературы	11
2.1.	Бинарные интерметаллиды структурного типа AuCu_3 и родственных ему... ..	11
2.1.1.	Структурный тип AuCu_3	11
2.1.2.	Структурный тип AuCu	12
2.1.3.	Структурные типы TiAl_3 и ZrAl_3	12
2.1.4.	Структурный тип Pt_3Ga	13
2.1.5.	Структурный тип Pt_7Cu	14
2.1.6.	Структурный тип BiF_3	15
2.1.7.	Бинарные интерметаллиды на основе металлов 10 группы, кристаллизующиеся в структурном типе AuCu_3 или родственных ему	16
2.1.8.	Электронная структура бинарных интерметаллидов структурного типа AuCu_3 и близких ему	18
2.2.	Тройные соединения, содержащие гетерометаллический фрагмент типа AuCu_3	19
2.2.1.	Тройные интерметаллиды, построенные путем чередования фрагментов типа AuCu_3 и PtHg_2	19
2.2.2.	Смешанные халькогениды никеля (палладия) – р-элемента	21
2.2.3.	Кристаллическая структура Pd_5AlI_2	23
2.2.4.	Смешанные пниктиды и селениды Pd(Pt) -непереходного металла	24
2.2.5.	Кристаллическая структура $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$	25
2.3.	Тройные пниктиды и тетрелиды состава AB_2X_2 со структурой производной от BaAl_4	26
2.3.1.	Структурный тип BaAl_4	27
2.3.2.	Структурный тип CaGa_4	28
2.3.3.	Структурный тип ThCr_2Si_2 (CeAl_2Ga_2)	28
2.3.4.	Структурный тип CaBe_2Ge_2	30
2.3.5.	Структурный тип BaNiSn_3 , взаимосвязь структурного типа BaAl_4 и его тройных производных	31
2.3.6.	Структурный тип CeMg_2Si_2	32
2.3.7.	Структурный тип BaPd_2As_2	33
2.3.8.	Тройные пниктиды и тетрелиды со стехиометрией AB_2X_2 в системах R-M-X	35
2.3.9.	Транспортные и магнитные свойства соединений со структурой, производной от BaAl_4	38
2.4.	Соединения со структурой срастания, содержащие блоки, производные от структур AuCu_3 и BaAl_4	40

2.4.1. Структурный тип $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$	40
2.4.2. Структурный тип $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$	43
2.4.3. Структурный тип $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$	44
2.4.4. Структурный тип SmNi_3Ge_3	45
2.4.5. Сравнение структур срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2	46
2.4.6. Структура минерала халькоталлита	48
2.4.7. Структурный тип CaNi_5Ge_3	49
2.4.8. Структурный тип BaCu_6P_2	50
2.5. Тройные фосфид-платиниды	51
2.5.1. Структурный тип AlB_2 и производные от него состава RPtP	53
2.5.2. Структурный тип LaIrSi	55
2.5.3. Структурный тип $\text{Sm}_2\text{Pt}_6\text{P}_3$	56
2.5.4. Структурный тип DyPt_8P_2	57
2.5.5. Структурный тип BaAu_3Ge	59
2.5.6. Структурный тип SrPt_6P_2	60
2.5.7. Структурные типы BaPt_4As_6 и BaPt_2P_3	60
2.5.8. Структурный тип $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$	62
2.5.9. Структурные типы CePd_4P_2 и $\text{Ce}_2\text{Pt}_8\text{P}$	63
2.5.10. Общие структурные черты тройных фосфид-платинидов	64
2.6. Постановка задачи	65
3. Экспериментальная часть	68
3.1. Исходные материалы и вещества	68
3.2. Синтез и рост кристаллов	69
3.2.1. Рост кристаллов методом из раствора в расплаве	70
3.2.2. Прямой высокотемпературный ампульный синтез	71
3.2.3. Рост кристаллов в системах R-Pt-M-P и Eu-Pt-Mn-Ge	71
3.2.4. Синтез поликристаллических образцов в системах R-Pt-M-P	74
3.2.5. Синтез образцов новых тройных соединений	76
3.3. Методы анализа	77
3.3.1. Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА)	77
3.3.2. Рентгеноструктурный анализ (РСА)	78
3.3.3. Рентгенофазовый анализ (РФА)	78
3.3.4. Магнитные измерения	79
3.3.5. Квантовохимические расчеты	79
4. Результаты и обсуждение	81
4.1. Новые четверные фосфид-платиниды в системах R-Pt-M-P	81

4.1.1. Поиск и рост кристаллов четверных фосфид-платинидов со структурой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в системах Eu-Pt-M-P	81
4.1.2. Поиск и рост кристаллов четверных фосфид-платинидов со структурой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в системах Ca-Pt-M-P	90
4.1.3. Поиск новых соединений в системе Eu-Pt-Mn-Ge	97
4.1.4. Синтез поликристаллических образцов в системах Eu/Ca-Pt-M-P	97
4.1.5. Уточнение структуры фосфид-платинидов $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Eu}$) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{4-x}$	103
4.1.6. Новый четверной фосфид-платинид $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$	104
4.1.7. Особенности строения новых четверных фосфид-платинидов – аналогов $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$	108
4.1.8. Электронное строение четверных фосфид-платинидов структурного типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и родственного им $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$	113
4.1.9. Магнитные свойства четверных фосфид-платинидов $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$), $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$	124
4.1.10. Новые четверные фосфид-платиниды в системах Ca/Eu-Pt-Cu-P	132
4.1.11. Поиск новых четверных фосфид-платинидов в системах R-Pt-M-P, где $\text{R} = \text{Sr}, \text{Ba}$	142
4.1.12. Кристаллическая структура, электронное строение и магнитные свойства новых четверных фосфид-платинидов $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$)	147
4.1.13. Результаты поиска и синтеза четверных фосфид-платинидов в системах R-Pt-Ni-P, где $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$	151
4.1.14. Кристаллическое и электронное строение, а также магнитные свойства новых четверных фосфид-платинидов $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$	154
4.2. Новые тройные фосфид-платиниды и тетрелид-платиниды.....	161
4.2.1. Новый тройной фосфид CaPt_4P_6	161
4.2.2. Новые фосфид-платиниды $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 с клатратоподобной структурой	165
4.2.3. Кристаллическая структура, электронное строение и магнитные свойства новых тройных тетрелид-платинидов $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$	174
4.2.4. Тройные плюмбид-платиниды $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4	184
4.2.5. Кристаллическая структура EuPt_5Ge_3	193
4.3. Особенности фазообразования и строения новых тройных и четверных соединений	196
5. Заключение и выводы.....	200
5.1. Заключение.....	200
5.2. Основные результаты и выводы	201
6. Список литературы.....	203
7. Приложение.....	218
Благодарности	256

1. Введение

Актуальность темы исследования.

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

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

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

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

Таким образом, **целью данной работы** является разработка научных основ получения новых соединений заданного состава, основанных на устойчивых ИМ

фрагментах, установление фундаментальных особенностей кристаллического и электронного строения таких соединений, определение магнитных свойств новых соединений, выявление взаимосвязи между составом, структурой и проявляемыми магнитными свойствами, выработка рекомендаций по функционализации и практическому применению таких соединений.

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

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

В работе в качестве методов синтеза и исследования были использованы:

- синтез поликристаллических образцов методами высокотемпературного ампульного синтеза и дугового сплавления;
- синтез монокристаллов методом роста кристаллов из раствора в расплаве с использованием металлических флюсов;
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы;
- сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ;

- измерение в широком диапазоне температур магнитных свойств;
- квантовохимические расчёты электронной структуры.

Научная новизна работы.

В данной работе был впервые синтезирован и исследован ряд тройных и четверных соединений в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Sr, Ba, Eu; M = 3d-металлы, Al, Ga, In, Ag, Cd), была разработана и оптимизирована методика роста кристаллов соединений со структурой срастания и методика получения однофазных образцов. Было получено и структурно охарактеризовано 37 новых тройных и четверных соединений, богатых платиной. Результатом успешной реализации концепции дизайна гетероструктур (структур срастания) явились 18 новых фосфид-платинидов, относящихся к структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ или производным от него. Впервые были выявлены корреляции между геометрическими характеристиками гетерометаллических фрагментов и возможностью образования фаз со структурой срастания. Были впервые определены магнитные характеристики новых соединений с внедрением заданного магнитного элемента в тот или иной блок срастания, и имеющих одну или две магнитные подсистемы. Таким образом, впервые установлены принципы образования соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и взаимосвязь состав-структура-магнитные свойства на примере отдельных представителей семейства соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 .

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

Практическая и теоретическая значимость работы.

Полученные в работе результаты расширяют представления о химии интерметаллических соединений, содержащих два или три разных по природе металла в разных блоках срастания. Данные о кристаллическом и электронном строении описанных

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

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанные методики роста кристаллов из расплава металлических флюсов позволяют не только осуществлять поисковый синтез новых соединений в системах R-Pt-M-P (R = Eu, Ca, Sr; X = Al, Ga, In, 3*d*-металл), но и направленно получать фазы типа Eu₂Pt₇AlP_{4-x}.
2. Установленные по данным рентгеновской дифракции кристаллические структуры новых соединений представляют собой либо успешную реализацию концепции срастания устойчивых структурных фрагментов, либо сложные трёхмерные каркасы, в основном, из атомов Pt и *p*-элементов, в полостях которых могут располагаться атомы Ca, Sr, Ba или Eu.
3. Особенностью электронной структуры полученных соединений, установленной по данным квантовохимических расчётов, является наличие доминирующих вкладов состояний Pt вблизи уровня Ферми, которые могут смешиваться с меньшими по величине вкладами от состояний 3*d*-металлов, при наличии таковых в структуре.
4. Ключевым фактором, влияющим на возможность образования соединений со структурой срастания типа Eu₂Pt₇AlP_{4-x}, является наличие прототипов обоих блоков срастания, второстепенный фактор - выявленная взаимосвязь между геометрическими характеристиками бинарных и тройных фрагментов и возможностью подстройки структурных блоков друг под друга.

5. Выявленная взаимосвязь между составом, структурой и магнитными свойствами позволяет установить, что характер магнитного упорядочения напрямую зависит от комбинации элементов R и M, а при наличии двух магнитных подрешёток (Eu и 3d-металл) наблюдаются эффекты, связанные с их взаимодействием.

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

Публикации и апробация работы.

По теме диссертационной работы опубликовано 9 научных статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук. Результаты работы были представлены на 20 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Личный вклад автора.

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

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

им. А.М. Прохорова РАН». Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации всех полученных данных.

Объём и структура работы.

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

2. Обзор литературы

2.1. Бинарные интерметаллиды структурного типа AuCu_3 и родственных ему

Обширный класс неорганических соединений представляют интерметаллиды (ИМ) / интерметаллические соединения (ИМС), на сегодняшний день их число составляет более 20000 соединений, которые кристаллизуются в более чем 2000 структурных типах [1]. Структурный тип AuCu_3 входит в десятку самых распространенных мотивов строения ИМ. По количеству представителей он занимает шестое место среди тройных соединений и третье место среди бинарных соединений и среди всех ИМ и ИМС [2, 3].

2.1.1. Структурный тип AuCu_3

Структурный тип AuCu_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) представляет собой упорядоченный вариант структуры типа Cu (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, кубическая плотнейшая упаковка) [4]. Атомы Au и Cu образуют такую же кубическую плотнейшую упаковку, как и в гранецетрированной кристаллической решётке меди, однако в структуре бинарного интерметаллида AuCu_3 есть две неэквивалентные кристаллографические позиции. Атомы Au занимают позицию $1a$ (0; 0; 0), тем самым располагаясь в вершинах куба, тогда как атомы Cu, находящиеся в центрах граней, занимают позицию $3c$ (0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$). Таким образом, структура состоит из центрированных кубооктаэдров, в центре которых находится один тип атомов, а в вершинах – другой (Рис. 1). В первой координационной сфере атомов Au находятся только 12 атомов Cu, в то время как каждый атом Cu окружен 4 атомами Au, которые лежат с ним в одной плоскости bc , и 8 атомами Cu, образующими переднюю и заднюю плоские квадратные грани кубооктаэдра. Соответственно, каждый атом имеет одинаковое идеальное кубооктаэдрическое окружение с КЧ = 12. Кубооктаэдры в структуре соединены друг с другом посредством общих квадратных граней. Все связывающие расстояния одинаковы как между атомами одного вида, так и между гетероатомами.

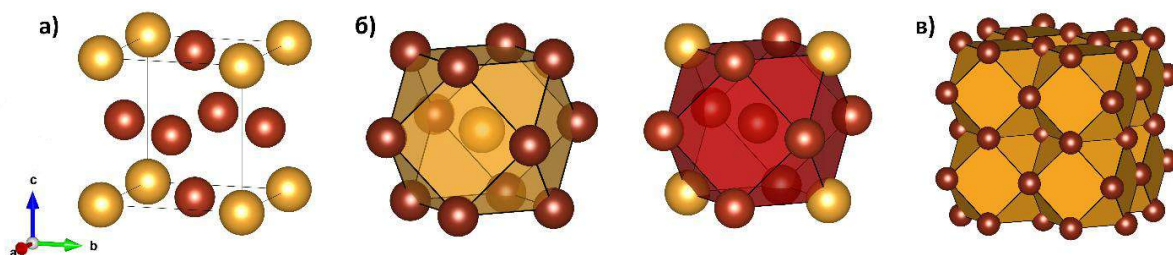


Рисунок 1. а) Элементарная ячейка интерметаллида AuCu_3 ; б) два способа выделения кубооктаэдров в структуре AuCu_3 ; в) упаковка кубооктаэдров в структуре AuCu_3 . Атомы Au показаны жёлтым цветом, Cu - красным.

2.1.2. Структурный тип AuCu

Структурный тип AuCu также является производным от структуры типа Cu, однако он кристаллизуется уже не в кубической, а в тетрагональной сингонии (пр. гр. $C4/mmm$) [4, 5]. Структуру можно описать, как плотноупакованные слои из атомов Cu и Au в c -укладке. Атомы Cu занимают позицию $1a$ (0; 0; 0), по-прежнему располагаясь в вершинах ячейки, атомы Au же центрируют ячейку, находясь в позиции $1d$ ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$). Структура также, как и структура AuCu₃ состоит из центрированных кубооктаэдров, соединенных посредством общих квадратных граней, но теперь эти полиэдры образованы не атомами одного вида вокруг атомов другого вида. Тогда как экваториальную плоскость кубооктаэдра занимают атомы одного вида, верхняя и нижняя грань кубооктаэдров образована атомами другого вида, как показано на рисунке 2. Таким образом, координационные числа по-прежнему равны 12, координационный полиэдр – кубооктаэдр, однако в случае атомов Cu полиэдр имеет состав $\{CuAu_8Cu_4\}$, а в случае атомов Au – $\{AuCu_8Au_4\}$. Полученные кубооктаэдры уже не являются идеальными, расстояния между атомами одного вида и гетероатомами различаются, что и приводит к искажению.

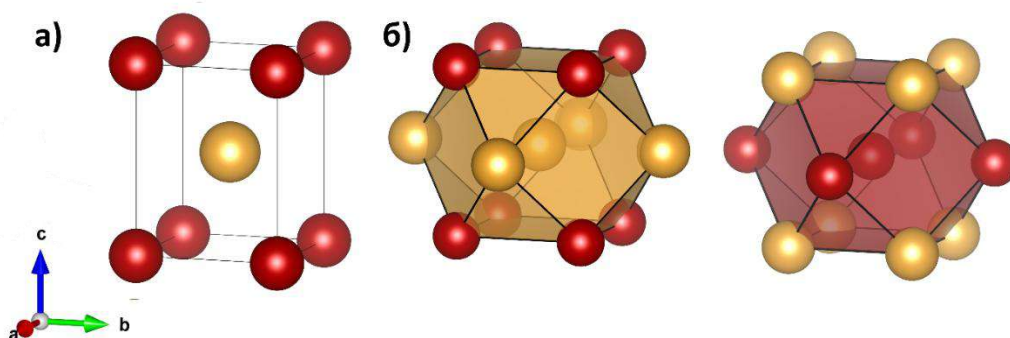


Рисунок 2. а) Элементарная ячейка интерметаллида AuCu; б) два способа выделения кубооктаэдров в структуре AuCu. Атомы Au показаны жёлтым цветом, атомы Cu - красным.

2.1.3. Структурные типы TiAl₃ и ZrAl₃

Если рассматривать центрированный кубооктаэдр в качестве основного структурного элемента, то сходство со структурным типом AuCu₃ проявляется и в других бинарных структурных типах, например, TiAl₃, ZrAl₃, Pt₃Ga, Pt₇Cu и др. Однако в таких соединениях кубооктаэдры, являющиеся основными структурными единицами, могут быть уже не идеальными, а искаженными (сжатыми или вытянутыми), а также может различаться мотив их упаковки. В следующих разделах будут описаны лишь некоторые из них, дополнительные данные о структурных типах, близких к AuCu₃ или родственных ему, можно найти в работе [6].

Родственными для структурного типа AuCu_3 являются два типа: TiAl_3 [7,8] и ZrAl_3 [8]. Оба типа структур относятся к тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$). В структуре TiAl_3 есть три кристаллографически независимые позиции: $\text{Al1} - 4d (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$; $\text{Al2} - 2b (0; 0; \frac{1}{2})$; $\text{Ti} - 2a (0; 0; 0)$, в структуре ZrAl_3 их уже четыре: : $\text{Al1} - 4e (0; 0; 0.37498)$; $\text{Al2} - 4d (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$; $\text{Al3} - 4c (0; \frac{1}{2}; 0)$; $\text{Zr} - 4e (0; 0; 0.11886)$.

В структурах обоих ИМ содержатся слои из кубооктаэдров, координационное окружение атомов такое же, как и в соединениях типа AuCu_3 , но при этом все кубооктаэдры тетрагонально искажены, а именно вытянуты вдоль оси c , причём в случае ZrAl_3 деформация полиэдров более слабая, чем в модификации TiAl_3 . Основное отличие в строении интерметаллидов TiAl_3 и ZrAl_3 заключается в способе укладки слоёв из кубооктаэдров $\{\text{MAl}_{12}\}$, как это показано на рисунке 3. В структурном типе ZrAl_3 каждый второй слой кубооктаэдров смещён относительно первого на $\frac{1}{2}$ параметра по осям a и b , таким образом, он соединяется с первым по рёбрам квадратных граней, а каждый третий слой укладывается аналогично второму, соединяясь с предыдущим посредством общих квадратных граней. Каждый четвёртый слой ложится точно над первым. Упаковка кубооктаэдров является четырёхслойной, поскольку кубооктаэдры искажены таким образом, что третий и четвёртый слои кубооктаэдров повернуты на 180° по отношению ко второму и первому соответственно. В структурном типе TiAl_3 упаковка из кубооктаэдров является двухслойной, каждый второй слой кубооктаэдров смещён относительно первого на $\frac{1}{2}$ параметра по осям a и b .

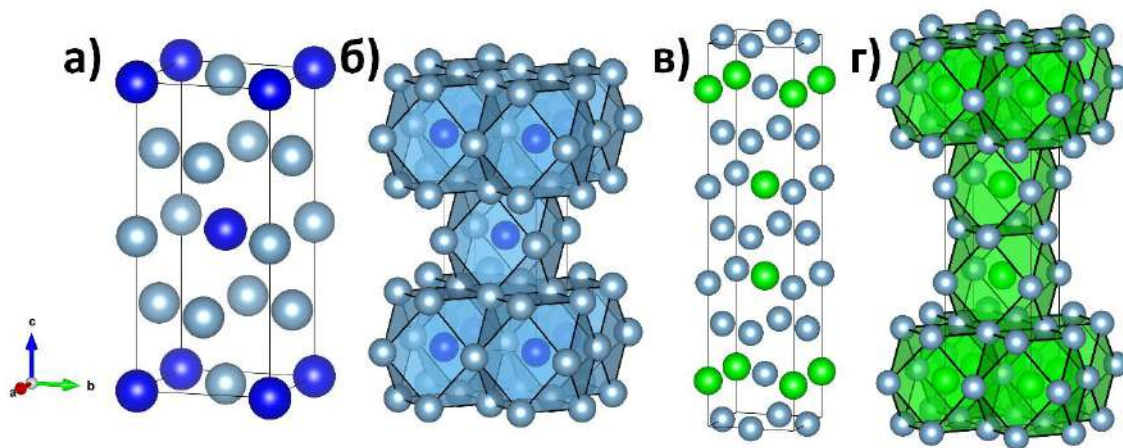


Рисунок 3. а) Элементарная ячейка интерметаллида TiAl_3 ; б) упаковка кубооктаэдров $\{\text{TiAl}_{12}\}$ в структуре TiAl_3 ; в) элементарная ячейка интерметаллида ZrAl_3 ; г) упаковка кубооктаэдров $\{\text{ZrAl}_{12}\}$ в структуре ZrAl_3 . Атомы Al показаны голубым цветом, Ti – синим, Zr – зелёным.

2.1.4. Структурный тип Pt_3Ga

Структурный тип Pt_3Ga (пр. гр. $P4/mbm$) является тетрагональным вариантом структуры AuCu_3 [9]. В нём также содержатся слои из кубооктаэдров, но сами кубооктаэдры

уже не идеальные, а искажённые. Кубооктаэдры в структуре соединены друг с другом посредством общих граней, а слои кубооктаэдров находятся точно друг над другом. На рисунке 4 представлена элементарная ячейка Pt_3Ga в полиэдрическом представлении в двух различных проекциях.

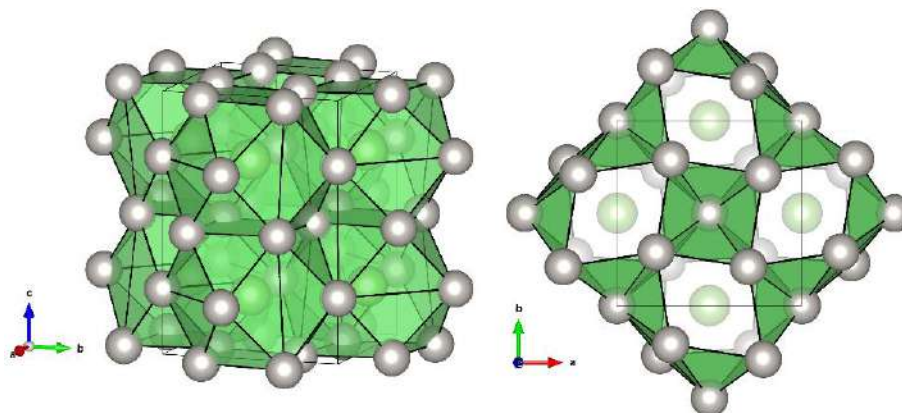


Рисунок 4. Элементарная ячейка интерметаллида Pt_3Ga в полиэдрическом представлении в двух проекциях. Атомы Ga показаны зелёным цветом, Pt – серым.

Удвоение параметра c ячейки по сравнению с AuCu_3 происходит из-за небольшого поворота слоёв из атомов платины в плоскостях $z = 0$ и $z = \frac{1}{2}$ относительно друг друга и относительно слоёв из атомов платины, лежащих в плоскостях $z = \frac{1}{4}$ и $z = \frac{3}{4}$, вокруг оси четвёртого порядка, которая проходит через центр элементарной ячейки вдоль оси c . Таким образом, верхняя и нижняя грани кубооктаэдров повернуты относительно друг друга на небольшой угол, что и вызывает искажение. В этом структурном типе кристаллизуются низкотемпературные модификации двух интерметаллидов: Pt_3Al и Pt_3Ga [10].

2.1.5. Структурный тип Pt_7Cu

Есть ещё один структурный тип, имеющий явное сходство с AuCu_3 , но при этом отличающийся не только строением, но и стехиометрией, — это тип Pt_7Cu (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [11], в котором помимо самого родоначальника структурного типа кристаллизуются ещё два интерметаллида на основе металлов 10 группы: Pt_7Mg [12], Pt_7Sb [13].

Структуру Pt_7Cu можно описать, как состоящую из кубооктаэдров $\{\text{CuPt}_{12}\}$, чередующихся с кубооктаэдрами $\{\text{PtPt}_{12}\}$, построенными только из атомов платины. Как показано на рисунке 5, разные виды кубооктаэдров в структуре расположены в шахматном порядке. Между собой кубооктаэдры одного вида соединяются посредством общих вершин, а разных видов — с помощью общих квадратных граней. Все кубооктаэдры в структуре одинаково идеальные, все связывающие расстояния также равны между собой.

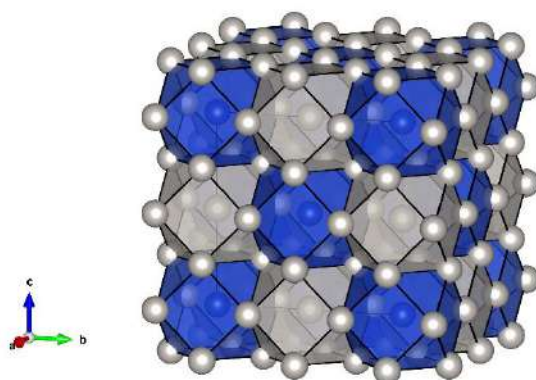


Рисунок 5. Структура Pt_7Cu в полиэдрическом представлении. Атомы Cu показаны синим цветом, Pt – серым.

2.1.6. Структурный тип BiF_3

Структурный тип BiF_3 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) хотя и не содержит фрагментов из кубооктаэдров, но всё же имеет сходство с типом $AuCu_3$ [14]. Оба соединения имеют одинаковую стехиометрию, а также структуру BiF_3 можно представить в виде полиэдров $\{BiF_{14}\}$, в которых можно проследить определенное сходство с кубооктаэдрами в структуре $AuCu_3$.

Структуру типа BiF_3 можно рассматривать как объёмно-центрированную кубическую решётку с надстройкой в виде попеременного заполнения центрирующих позиций атомами висмута и фтора (Рис. 6, б). Каждый атом в структуре имеет кубическое окружение ($KЧ = 8$). Кубы $\{BiF_8\}$ и $\{FF_8\}$ чередуются в шахматном порядке и соединены между собой посредством общих квадратных граней. Таким образом, каждый куб $\{BiF_8\}$ связан с шестью кубами $\{FF_8\}$ и наоборот.

Эту же структуру можно описывать и как состоящую из полиэдров с $KЧ = 14$ (Рис. 6, в). Четырнадцативершинники из атомов фтора представляют собой ромбододекаэдры $\{BiF_{14}\}$, строение которых можно описать как сильно сжатые кубооктаэдры из атомов фтора с «шапками» на двух противоположных гранях, в центре которых находятся атомы висмута.

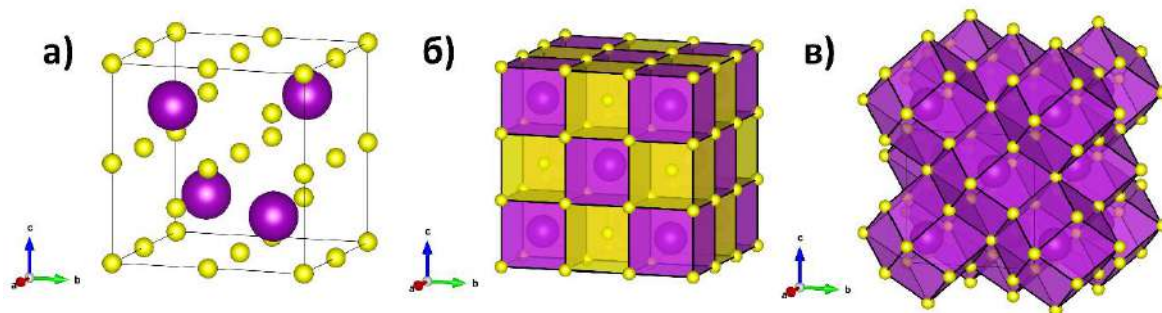


Рисунок 6. а) Элементарная ячейка BiF_3 ; б) структура BiF_3 в представлении из кубов $\{BiF_8\}$ и $\{FF_8\}$; в) структура BiF_3 в представлении из ромбододекаэдров $\{BiF_{14}\}$. Атомы Bi показаны фиолетовым цветом, а F – серым.

Среди бинарных интерметаллидов на основе металлов 10 группы в этом структурном типе кристаллизуются два: высокотемпературная модификация Ni_3Sb (низкотемпературная кристаллизуется в типе Cu_3Ti) [15] и высокотемпературная модификация Ni_3Sn [15] (фаза высокого давления кристаллизуется в типе AuCu_3 [16]).

2.1.7. Бинарные интерметаллиды на основе металлов 10 группы, кристаллизующиеся в структурном типе AuCu_3 или родственных ему

В структурном типе AuCu_3 и родственных ему кристаллизуется множество бинарных интерметаллидов, образованных элементом 10 группы и p -, d -элементом или Mg. Параметры элементарных ячеек этих интерметаллидов представлены в таблице 1. В качестве основных источников информации об образовании интерметаллидов в бинарных системах использовались база бинарных соединений Полинга [17], базы PDF [18], ICSD [19] и SpringerMaterials [20].

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек бинарных интерметаллидов на основе металлов 10 группы, кристаллизующихся в структурном типе AuCu_3 или близких ему.

		Металлы 10 группы		
		Ni	Pd	Pt
13 группа	Al	$\text{Ni}_3\text{Al} (\text{AuCu}_3)$	-	$\text{Pt}_3\text{Al} (\text{AuCu}_3) \text{ ht} /$ $\text{Pt}_3\text{Al} (\text{Pt}_3\text{Ga})$
		$a = 3.569 \text{ \AA}$		$a = 3.867 \text{ \AA} /$ $a = 5.459 \text{ \AA} \ c = 7.806 \text{ \AA}$
	Ga	$\text{Ni}_3\text{Ga} (\text{AuCu}_3)$	-	$\text{Pt}_3\text{Ga} (\text{AuCu}_3) \text{ ht} /$ $\text{Pt}_3\text{Ga} (\text{Pt}_3\text{Ga})$
		$a = 3.582 \text{ \AA}$		$a = 3.892 \text{ \AA} /$ $a = 5.472 \text{ \AA} \ c = 7.886 \text{ \AA}$
	In	$\text{Ni}_3\text{In} (\text{AuCu}_3) \text{ hp}$	$\text{Pd}_3\text{In} (\text{ZrAl}_3) /$ $\text{Pd}_3\text{In} (\text{TiAl}_3)$	$\text{Pt}_3\text{In} (\text{AuCu}_3)$
		$a = 3.762 \text{ \AA}$	$a = 4.062 \text{ \AA} \ c = 15.203 \text{ \AA}$ $/ a = 4.100 \text{ \AA} \ c = 7.476 \text{ \AA}$	$a = 3.993 \text{ \AA}$
	Tl	-	$\text{Pd}_3\text{Tl} (\text{ZrAl}_3) /$ $\text{Pd}_3\text{Tl} (\text{TiAl}_3) \text{ ht}$	-
			$a = 4.117 \text{ \AA} \ c = 15.274 \text{ \AA}$ $/ a = 4.146 \text{ \AA} \ c = 7.497 \text{ \AA}$	
14 группа	Si	$\text{Ni}_3\text{Si} (\text{AuCu}_3)$	-	-
		$a = 3.506 \text{ \AA}$		
	Ge	$\text{Ni}_3\text{Ge} (\text{AuCu}_3)$	-	-
		$a = 3.572 \text{ \AA}$		
	Sn	$\text{Ni}_3\text{Sn} (\text{AuCu}_3) \text{ hp} /$ $\text{Ni}_3\text{Sn} (\text{BiF}_3) \text{ ht}$	$\text{Pd}_3\text{Sn} (\text{AuCu}_3)$	$\text{Pt}_3\text{Sn} (\text{AuCu}_3)$
		$a = 3.738 \text{ \AA} /$ $a = 5.980 \text{ \AA}$	$a = 3.967 \text{ \AA}$	$a = 4.004 \text{ \AA}$
	Pb	-	$\text{Pd}_3\text{Pb} (\text{AuCu}_3)$	$\text{Pt}_3\text{Pb} (\text{AuCu}_3)$
			$a = 4.035 \text{ \AA}$	$a = 4.058 \text{ \AA}$

15 группа	Sb	Ni ₃ Sb (BiF ₃) <i>ht</i>	-	Pt ₃ Sb (ZrAl ₃) / Pt ₇ Sb (Pt ₇ Cu)
		<i>a</i> = 5.960 Å		<i>a</i> = 3.940 Å <i>c</i> = 16.960 Å / <i>a</i> = 7.948 Å
2 группа	Mg	-	-	Pt ₃ Mg (AuCu ₃) / Pt ₇ Mg (Pt ₇ Cu)
				<i>a</i> = 3.906 Å / <i>a</i> = 7.824 Å
d-металлы (4 период)	Sc	-	Pd ₃ Sc (AuCu ₃)	Pt ₃ Sc (AuCu ₃)
			<i>a</i> = 3.981 Å	<i>a</i> = 3.954 Å
	Ti	-	Pd ₃ Ti (AuCu ₃)	Pt ₃ Ti (AuCu ₃)
			<i>a</i> = 3.820 Å	<i>a</i> = 3.897 Å
	V	Ni ₃ V (TiAl ₃)	Pd ₃ V (TiAl ₃)	Pt ₃ V (TiAl ₃) / Pt ₃ V (AuCu ₃) <i>ht</i>
		<i>a</i> = 3.540 Å <i>c</i> = 7.220 Å	<i>a</i> = 3.850 Å <i>c</i> = 7.750 Å	<i>a</i> = 3.839 Å <i>c</i> = 7.796 Å / <i>a</i> = 3.877 Å
	Cr	-	-	Pt ₃ Cr (AuCu ₃)
				<i>a</i> = 3.873 Å
	Mn	Ni ₃ Mn (AuCu ₃)	Pd ₃ Mn (ZrAl ₃)	Pt ₃ Mn (AuCu ₃)
		<i>a</i> = 3.593 Å	<i>a</i> = 3.903 Å <i>c</i> = 15.626 Å	<i>a</i> = 3.900 Å
	Fe	Ni ₃ Fe (AuCu ₃)	Pd ₃ Fe (AuCu ₃)	Pt ₃ Fe (AuCu ₃)
		<i>a</i> = 3.555 Å	<i>a</i> = 3.850 Å	<i>a</i> = 3.872 Å
	Co	-	-	Pt ₃ Co (AuCu ₃)
				<i>a</i> = 3.831 Å
	Ni	-	-	Pt ₃ Ni (Cu)
				<i>a</i> = 3.850 Å
	Cu	-	-	Pt ₇ Cu (Pt ₇ Cu)
				<i>a</i> = 7.757 Å
	Zn	-	-	Pt ₃ Zn (AuCu ₃)
				<i>a</i> = 3.893 Å
d-металлы (5 период)	Y	-	Pd ₃ Y (AuCu ₃)	Pt ₃ Y (AuCu ₃)
			<i>a</i> = 4.068 Å	<i>a</i> = 4.075 Å
	Cd	-	-	Pt ₃ Cd (AuCu ₃)
				<i>a</i> = 3.977 Å

ht – высокотемпературная кристаллическая модификация

hp – кристаллическая модификация высокого давления

На основе данных, представленных в Таблице 1, можно сделать несколько выводов:

- 1) Наиболее представлен структурный тип AuCu₃, в нём кристаллизуется большая часть известных бинарных ИМ в рассматриваемых системах, таким образом, существование соединения этого структурного типа, по большому счёту, не зависит от числа электронов в паре металл 10 группы – *p*- или *d*-металл.
- 2) Существует значительная часть соединений, имеющих несколько полиморфных модификаций, относящихся к разным структурным типам.
- 3) Больше всего ИМ, структуру которых можно описать как состоящую из кубооктаэдров, представлено для платины.

- 4) Среди бинарных ИМ на основе никеля значительную часть составляют соединения в системах Ni - *p*-элемент, на основе палладия – число соединений с *p*-элементами сравнимо с числом соединений с *d*-металлами, на основе платины – больше соединений с *d*-металлами.
- 5) В ряду соединений в системах Pt - *3d*-металл, существует «полный набор» бинарных ИМ с кубооктаэдрическими фрагментами.

Стоит отметить, что в структурном типе AuCu₃ кристаллизуется, помимо указанных в Таблице 1, очень большое количество и других бинарных интерметаллидов на основе металлов 10 группы и *f*-элементов: Pd₃Ln со всем рядом лантанидов, кроме Pm, а также с Np и Pu, и Pt₃Ln с большей частью ряда лантанидов, кроме La, Ce, Eu, Nd, Pm, а также с одним из актинидов - Pu. К этому структурному типу помимо интерметаллидов на основе металлов 10 группы, относятся и некоторые другие, образованные переходными металлами: Mn₃Pt, Fe₃Pt, Fe₃Pd, Fe₃Ge, Fe₃Sn, Co₃Al, Co₃Ti, Co₃U, Zn₃Ti, Zn₃Nb и т. п.

Таким образом, пара металлов, образующих ИМ с такой структурой, может быть практически любой по своей природе, кроме случая, когда оба металла непереходные. Чаще всего, при образовании кубооктаэдров в интерметаллидах со структурой AuCu₃ или близкой к ней, атомы, имеющие больший радиус, стремятся расположиться в центре кубооктаэдра, тогда как атомы с меньшим радиусом занимают положение в вершинах кубооктаэдров.

2.1.8. Электронная структура бинарных интерметаллидов структурного типа AuCu₃ и близких ему

Для большинства бинарных интерметаллидов на основе металлов 10 группы, относящихся к структурному типу AuCu₃ и близким к нему, вблизи уровня Ферми наблюдается доминирующий вклад от *d*-состояний металлов 10 группы, которые практически заполнены. Плотность состояний на уровне Ферми для всех соединений хоть и далека от максимальной плотности *d*-состояний, но всегда отлична от нуля, что указывает на металлическую проводимость. Топологический анализ функции электронной локализации (ELF) или индикатора электронной локализуемости (ELI-D) показывает, что интерметаллиды никеля и палладия имеют домены локализации, соответствующие четырехцентровым взаимодействиям 3Ni+M и 3Pd+M (обозначены на Рис. 7 буквой А). ИМ на основе платины также имеют домены А-типа, но в их электронной структуре присутствуют и домены, обозначенные на рисунке 7 буквой В, соответствующие парным взаимодействиям Pt-Pt. Таким образом, в соединениях на основе платины многоцентровые взаимодействия 3Pt+M поддерживаются локализованными связями Pt-Pt [21].

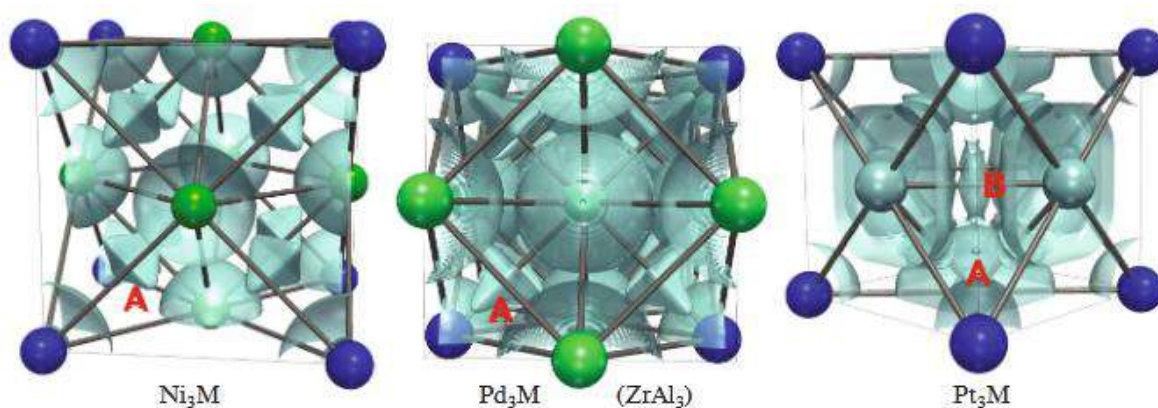


Рисунок 7. Топология ELI-D для интерметаллидов TM_3 , где Т = элемент 10 группы. На рисунке буквой А обозначены домены 4-центровых взаимодействий $3\text{T}+\text{M}$, буквой В – парные взаимодействия Pt-Pt. Изображение взято из источника [21].

2.2. Тройные соединения, содержащие гетерометаллический фрагмент типа AuCu_3

Все бинарные интерметаллиды, описанные выше, могут выступать в качестве структурных прототипов интерметаллических блоков в более сложных соединениях. На сегодняшний день известно, что фрагменты с геометрией типа AuCu_3 или близкой к ней могут выступать в роли строительных блоков в большом числе упорядоченных тройных и четверных интерметаллидов и производных от них, причём блоки типа AuCu_3 могут сочетаться с бинарными блоками совершенно разных структурных типов: в качестве второго фрагмента могут выступать как интерметаллические блоки, так и металл-неметаллические, в том числе другие бинарные или тройные интерметаллиды. Условно такие соединения можно разделить на четыре большие группы: тройные интерметаллиды с фрагментами типа AuCu_3 ; тройные смешанные пниктиды и селениды Pd(Pt) -непереходного металла; тройные смешанные халькогениды Ni(Pd) - p -элемента; тройные и четверные соединения, представляющие собой структуры срастания бинарного блока типа AuCu_3 с более сложным тройным.

2.2.1. Тройные интерметаллиды, построенные путем чередования фрагментов типа AuCu_3 и PtHg_2

Среди тройных интерметаллидов, содержащих в своей структуре гетерометаллические фрагменты типа AuCu_3 можно выделить несколько структурных типов, которые будут рассмотрены ниже: CoHoGa_5 , CoHo_2Ga_8 , ZrNi_2Al_5 , CePt_2In_7 и другие.

Соединение CoHoGa_5 (пр. гр. $P4/mmm$) можно представить как структуру срастания кубооктаэдров $\{\text{HoGa}_{12}\}$ типа AuCu_3 и призм $\{\text{CoGa}_8\}$ типа PtHg_2 , которые соединяются посредством общих граней Ga_4 . Соединение CoHo_2Ga_8 представляет собой второй гомолог, в котором гетерометаллический блок типа AuCu_3 удвоен вдоль оси c (Рис. 8) [22].

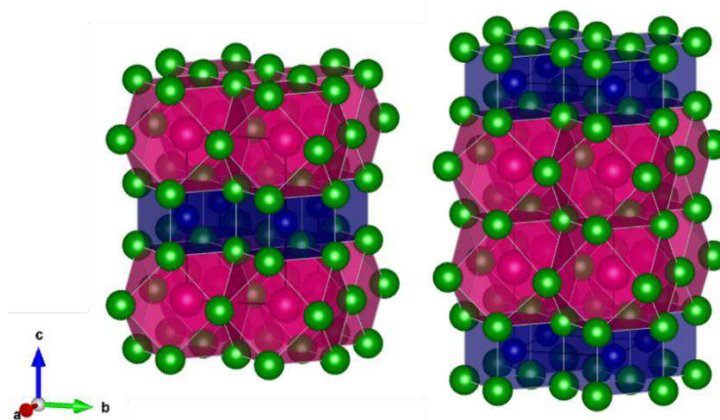


Рисунок 8. Кристаллические структуры соединений CoHoGa_5 и CoHo_2Ga_8 в полиэдрическом представлении. Атомы Co показаны синим цветом, Ho – розовым, Ga – зелёным.

Существует еще один структурный тип, в котором удвоен уже не гетерометаллический блок типа AuCu_3 , а блок типа PtHg_2 , как показано на рисунке 9. Родоначальником этого структурного типа стало соединение CePt_2In_7 (пр. гр. $I4/mmm$) [23]. Два слоя типа PtHg_2 располагаются не точно друг над другом, а один сдвинут относительно другого на $\frac{1}{2}$ параметра по осям a и b .

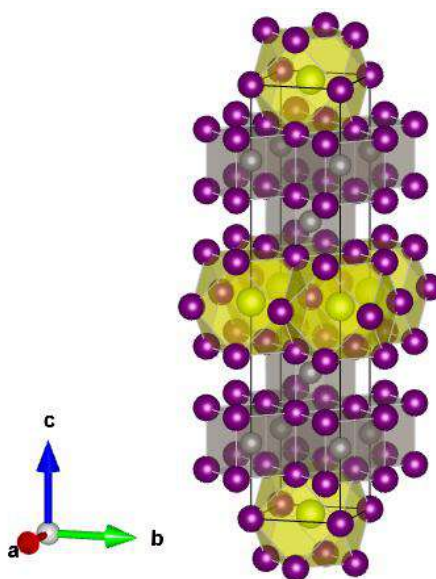


Рисунок 9. Структура CePt_2In_7 в полиэдрическом представлении. Атомы Ce показаны жёлтым цветом, Pt - серым, In - фиолетовым.

Родство описанных выше трёх структурных типов можно передать с помощью условных выражений: CoHoGa_5 (HoGa_3 (типа AuCu_3) + CoGa_2 (типа PtHg_2)), CoHo_2Ga_8 ($2 \cdot \text{HoGa}_3$ (типа AuCu_3) + CoGa_2 (типа PtHg_2)), CePt_2In_7 (CeIn_3 (типа AuCu_3) + $2 \cdot \text{PtIn}_2$ (типа PtHg_2)).

Эти три соединения являются представителями ряда с общей формулой $\text{R}_m\text{T}_n\text{X}_{3m+2n}$ (R - РЗЭ, T – переходный элемент, X – элемент 13 группы), где m – число

гетерометаллических блоков типа AuCu_3 , а n – число блоков типа PtHg_2 . Целый гомологический ряд можно обнаружить в системе Ce-Pd-In , в которой есть не только второй гомолог Ce_2PdIn_8 , но и ещё два соединения: $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ (третий гомолог, $3*\text{CeIn}_3$ (типа AuCu_3) + PdIn_2 (типа PtHg_2)), $\text{Ce}_5\text{Pd}_2\text{In}_{19}$ ($3*\text{CeIn}_3$ (типа AuCu_3) + PdIn_2 (типа PtHg_2) + $2*\text{CeIn}_3$ (типа AuCu_3) + PdIn_2 (типа PtHg_2)) [24].

Чередование блоков типа AuCu_3 с блоками типа PtHg_2 присутствует также и в соединении ZrNi_2Al_5 (пр. гр. $I4/mmm$) [25]. Отличие в структуре от рассмотренных выше интерметаллидов заключается в том, что слои из кубооктаэдров $\{\text{ZrAl}_{12}\}$ смещены относительно друг друга на $\frac{1}{2}$ параметра по осям a и b таким образом, как представлено на рисунке 10, и через один чередуются со слоями из призм $\{\text{NiAl}_8\}$ вдоль оси c . В этом структурном типе кристаллизуется целый ряд соединений RPt_5Al_2 ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu}$), а также RPd_5Al_2 ($R = \text{Y, Ce-Nd, Sm, Gd-Lu}$). В этих соединениях Al располагается в позиции Ni в соединении ZrNi_2Al_5 , а Pd или Pt – в позиции Al [26].

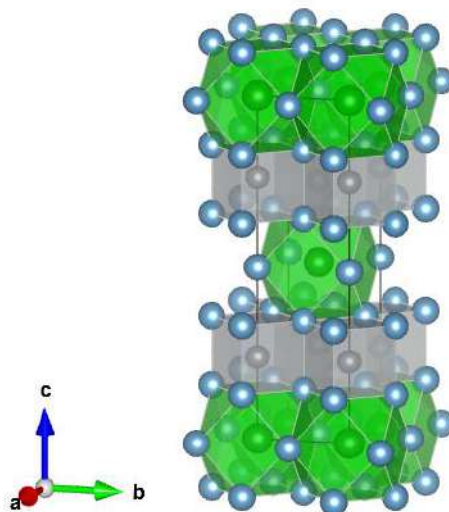


Рисунок 10. Кристаллическая структура ZrNi_2Al_5 в полиэдрическом представлении. Атомы Zr показаны зелёным цветом, Ni – серым, Al – голубым.

2.2.2. Смешанные халькогениды никеля (палладия) – р-элемента

Одним из самых широко изученных на сегодняшний день семейств, содержащих гетерометаллические фрагменты типа AuCu_3 , является семейство смешанных блочных халькогенидов никеля с p -металлами $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$ и $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$ (M = металлы 13-15 группы, $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$) [27-34]. В этих соединениях кубооктаэдрические фрагменты $\{\text{MNi}_{12}\}$ соединяются с никель-халькогенидными фрагментами типа антифлюорита Li_2O и/или дефектного типа Cu_2Sb , образуя четыре возможных варианта структуры (Рис. 11). Кубооктаэдрические блоки образуют гетерометаллические слои, которые могут чередоваться вдоль оси c с Ni-Ch блоками либо только типа Cu_2Sb , образуя структуру типа 1, либо с блоками обоих типов Li_2O и Cu_2Sb , образуя структуру типа 2. Наличие фрагментов

типа Li_2O наблюдается только в серосодержащих фазах и только в сочетании с фрагментами типа Cu_2Sb . Кроме того, кубооктаэдрические слои в структуре могут быть удвоены вдоль оси c , тогда комбинация таких удвоенных гетерометаллических фрагментов с блоками типа Cu_2Sb или типов Cu_2Sb и Li_2O , обеспечивает существование еще двух типов структуры – тип 3 и тип 4, соответственно [21]. Таким образом, можно выделить 4 структурных типа: $\text{Ni}_{7-x}\text{MS}_2$; $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$); $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{S}_2$; $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$ ($\text{Ch} = \text{Se}$). Стоит отметить, что смешанные теллуриды никеля с удвоенным гетерометаллическим блоком пока неизвестны.

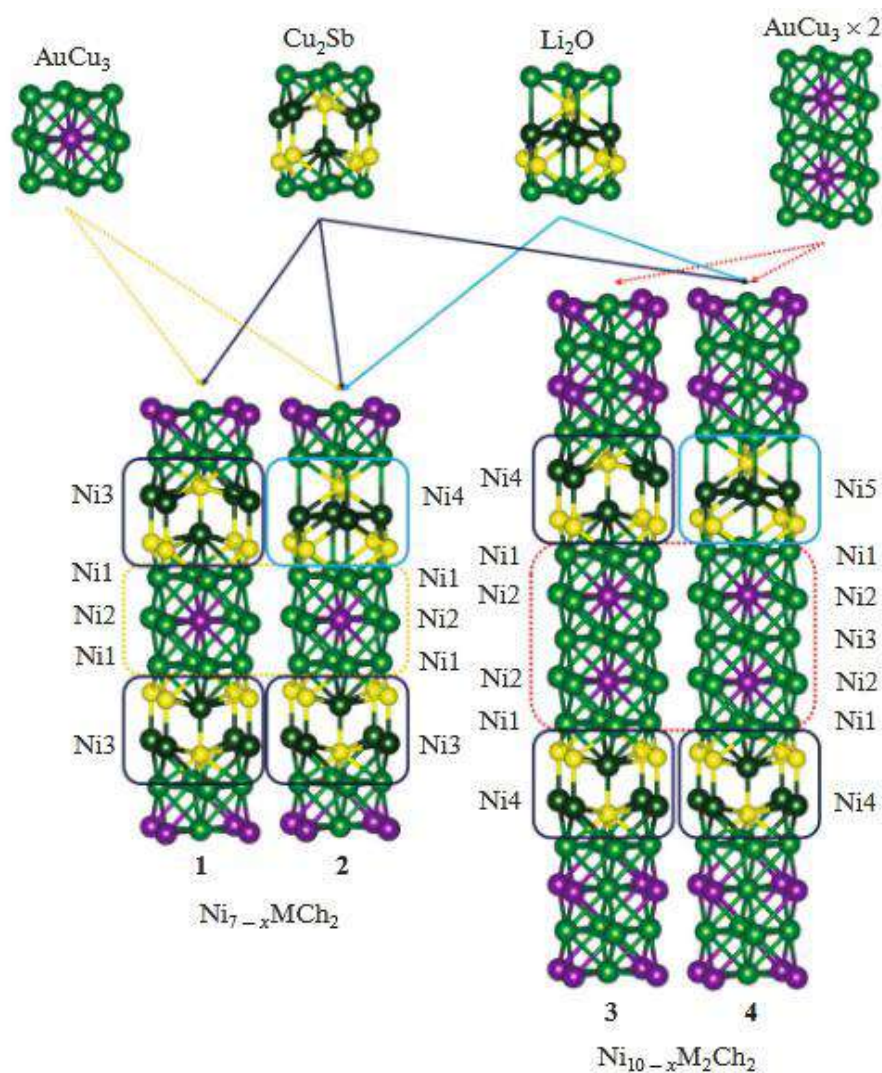


Рисунок 11. Гетерометаллические и металл-халькогенидные блоки, выделенные в структурах тройных халькогенидов, и элементарные ячейки четырёх типов структур представителей данных семейств $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$ и $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$. Атомы Ni показаны зелёным цветом, M – фиолетовым, Ch – жёлтым. Изображение взято из источника [21].

При образовании блочной структуры происходит взаимная «подстройка» гетерометаллических и никель-халькогенидных блоков. В частности, для гетерометаллических фрагментов эта подстройка выражается в тетрагональном искажении блоков типа AuCu_3 , а именно в растяжении или сжатии кубооктаэдров из атомов никеля. В результате длины гетерометаллических связей становятся различными. При подстройке

блоков также возникает нестехиометрия в никель-халькогенидном блоке, причем значение x несколько отличается для разных непериодических металлов.

С точки зрения электронной структуры все соединения устроены схожим образом. В них происходит частичный перенос плотности заряда от элемента, центрирующего кубооктаэдр, к атомам Ni, образующим их, и от Ni к атомам Ch в никель-халькогенидных блоках. Большинство соединений по данным расчётов проявляют металлический тип проводимости, парамагнетизм Паули и анизотропию зонной структуры по разным кристаллографическим направлениям. Основные вклады вблизи уровня Ферми вносят состояния переходных металлов в гетерометаллическом блоке. В структурах присутствуют многоцентровые делокализованные связи в гетерометаллическом блоке, которые соответствуют таким же в интерметаллиде структурного типа AuCu_3 , а в никель-халькогенидных фрагментах присутствуют парные связи [21].

Единственное соединение, содержащее другой переходный металл вместо никеля, которое является изоструктурным фазам семейства $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$, обнаружено для палладия. Структура $\text{Pd}_{6.52}\text{SnTe}_2$ [35] идентична структуре $\text{Ni}_{5.78}\text{SnTe}_2$ (Рис. 11, тип 2) [27].

Следует также отметить, что в кристаллических структурах $\text{Pd}_{6.52}\text{SnTe}_2$ и $\text{Ni}_{5.78}\text{SnTe}_2$ обнаружено возникновение двумерных структурных модуляций, вызванных упорядочением атомов d -металла в частично заселённой позиции в металл-халькогенидном блоке [35, 36], причём характер модуляций в структуре $\text{Ni}_{5.78}\text{SnTe}_2$ аналогичен модуляциям в структуре $\text{Ni}_{1.43}\text{Te}$, где также присутствуют позиции никеля с частичной заселённостью.

2.2.3. Кристаллическая структура Pd_5AlI_2

Помимо представленных выше существует ещё одно соединение на основе палладия – это соединение Pd_5AlI_2 , которое кристаллизуется в собственном структурном типе (пр. гр. $I4/mmm$) [37]. Это соединение является единственным галогенидом среди тройных ИМ и их производных, содержащих фрагмент структурного типа AuCu_3 . Его структура состоит из слоёв из кубооктаэдров, образованных атомами Pd и центрированными атомами Al, распространяющихся в плоскости ab , на «концах» кубооктаэдров располагаются атомы I, которые образуют между собой ван-дер-ваальсовы контакты вдоль оси c (Рис. 12). Если сравнивать кристаллическую структуру этого соединения с описанными выше смешанными халькогенидами, то можно заметить, что если удалить все атомы никеля из частично заселённой позиции в металл-халькогенидном блоке структуры $\text{Ni}_{7-x}\text{MTe}_2$, а атомы теллура заменить на атомы йода, то получится описываемая структура Pd_5AlI_2 .

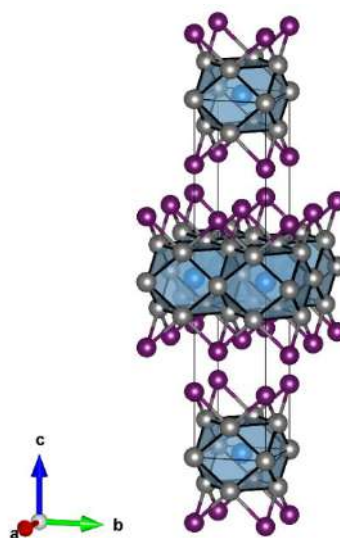


Рисунок 12. Кристаллическая структура Pd_5AlIn_2 с выделенными кубооктаэдрами $\{\text{AlPd}_{12}\}$.

2.2.4. Смешанные пниктиды и селениды Pd(Pt)-непереходного металла

Смешанные пниктиды и селениды Pd(Pt) - непереходного металла представлены большим числом соединений состава T_5MQ ($\text{T} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sn}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Sb}, \text{Hg}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{Q} = \text{P}, \text{As}$) [38-47], несколькими селенидами Pd_5MSe ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{In}$) [39, 46, 48, 49], двумя представителями состава $\text{T}_8\text{M}_2\text{Q}$ ($\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ [39]; $\text{Pt}_8\text{In}_2\text{As}$ [40]) а также селенидом $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$ [50].

Соединения состава T_5MQ имеют структуру Pd_5TlAs . Данное соединение кристаллизуется в примитивной тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$). Его структура образована путём чередования вдоль оси c двумерных гетерометаллических слоёв из кубооктаэдров $\{\text{TlPd}_{12}\}$ с квадратными двумерными сетками из атомов мышьяка. Геометрия палладий-арсенидного блока соответствует структуре CsCl [38], а атомы мышьяка имеют призматическое окружение из атомов палладия $\{\text{AsPd}_8\}$.

Так же, как и в случае смешанных халькогенидов никеля, для некоторых соединений T_5MQ существуют вторые гомологи - соединения с удвоенным вдоль оси c гетерометаллическим блоком, которые можно описать общей формулой $\text{T}_8\text{M}_2\text{Q}$. Первым подобным соединением стал селенид $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$, - родоначальник структурного типа [39]. Кристаллические структуры двух структурных типов Pd_5TlAs и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ на примере соединений в системе Pd-In-Se представлены на рисунке 13.

Выделяемые в структурах кубооктаэдры тетрагонально искажены, в данной структуре растянуты вдоль оси c . Причем искажение, как гетерометаллического блока, так и блока типа CsCl возникает при «подстройке» блоков друг под друга.

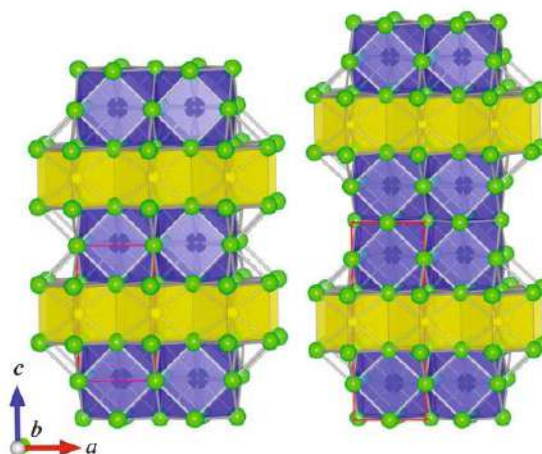


Рисунок 13. Структуры Pd_5InSe (слева) и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ (справа), представленные в виде полиэдров. Атомы In показаны синим цветом, Pd – зелёным, Se – жёлтым. Изображение взято из источника [39].

Электронная структура смешанных селенидов и пниктидов очень похожа на структуру смешанных халькогенидов никеля. Для соединений на основе Pd и Pt наблюдается перенос зарядовой плотности с атомов M на Pd или Pt; однако в призмах почти не происходит переноса заряда в случае селенидов, а для фосфидов и арсенидов наблюдается небольшая степень переноса заряда от пниктогена к Pd или Pt, что согласуется с относительными электроотрицательностями указанных элементов. Природа связей в гетерометаллических фрагментах тройных соединений многоцентровая, что также можно наблюдать и в прототипах структурных блоков. Стоит отметить, что в соединениях на основе платины многоцентровые связи $3\text{Pt}+\text{M}$ дополняются локализованными связями Pt–Pt [21].

Стоит также отметить сходство в строении между соединениями Pd_5TlAs и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ и описанными ранее тройными интерметаллидами структурных типов CoHoGa_5 и CoHo_2Ga_8 . Все эти структурные типы могут быть описаны как структуры срастания кубооктаэдров с призмами. Однако основное различие между ними заключается в способе сочленения этих координационных полиэдров друг с другом. В структурах CoHoGa_5 и CoHo_2Ga_8 кубооктаэдры и призмы имеют общие грани Ga_4 , тогда как в структурах типа Pd_5TlAs и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ полиэдры имеют только общие рёбра Pd–Pd.

2.2.5. Кристаллическая структура $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$

Помимо соединений Pd_5InSe и $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ в системе Pd–In–Se известен смешанный селенид со стехиометрией $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$ [50]. Это соединение кристаллизуется в уникальном структурном типе с тетрагональной сингонией (пр. гр. $I4/m$). В его структуре также присутствуют кубооктаэдры $\{\text{InPd}_{12}\}$ типа AuCu_3 . $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$ сильно отличается от соединений, полученных в этой системе с такими же структурными единицами, тем, что

имеет открытую структуру, в которой атомы селена являются терминальными и образуют одномерные каналы вдоль оси c (Рис. 14). В данной структуре кубооктаэдрам $\{\text{InPd}_{12}\}$ нет необходимости подстраиваться под различные другие структурные единицы, поэтому они практически не искажаются, оставаясь близкими к идеальным.

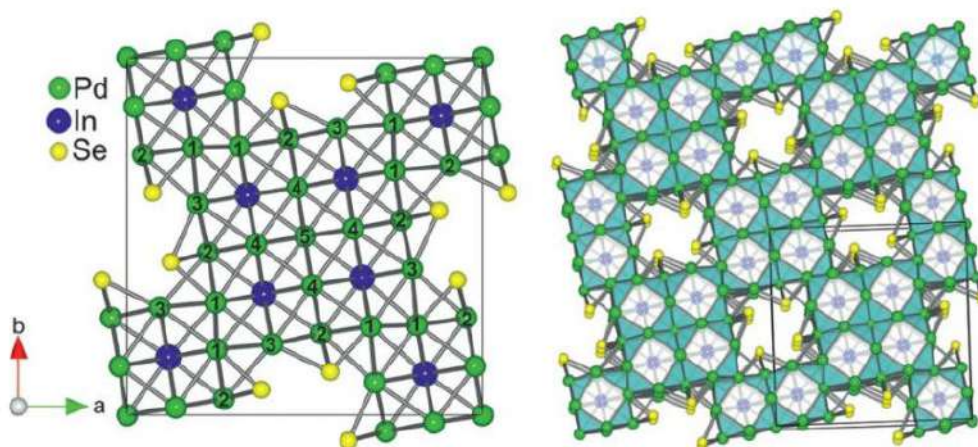


Рисунок 14. Кристаллическая структура $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$ и ее проекция на плоскость ab . Изображение взято из источника [50].

2.3. Тройные пниктиды и тетрелиды состава AB_2X_2 со структурой производной от BaAl_4

Помимо того, что блоки типа AuCu_3 могут срастаться с другими бинарными блоками различной природы и стехиометрий, в литературе известно несколько примеров, когда кубооктаэдрические фрагменты срастаются с более сложными тройными блоками. В качестве прототипов таких блоков чаще всего выступают тройные пниктиды или тетрелиды состава AB_2X_2 , структура которых является производной от широко распространённого среди ИМС и их производных структурного типа BaAl_4 .

Структурный тип BaAl_4 и его производные является одним из наиболее распространённых из всех известных структурных мотивов (более 4000 соединений принадлежит к этому семейству по данным структурной базы ICDD). В его структуре есть две кристаллографически независимые позиции алюминия, имеющие различное координационное окружение, которые могут быть заняты атомами разных по природе элементов [51]. Так, подобно структуре перовскита, где сочетание 6- и 12-координационного окружения из атомов кислорода позволяет размещать ионы металлов с более ковалентной и ионной связью, соответственно, для получения огромного количества тройных смешанных оксидов, наличие двух явно различных кристаллографических позиций приводит к многочисленным тройным комбинациям элементов, которые могут образовать структуру типа BaAl_4 [52]. Так, в данном разделе будет подробно рассмотрено и

обсуждено кристаллическое строение соединений типа BaAl_4 и его наиболее распространённых производных.

2.3.1. Структурный тип BaAl_4

Структурный тип BaAl_4 (пр. гр. $I4/mmm$) [53], в отличие от многих других бинарных структур, не поддаётся описанию в терминах плотнейших упаковок. В его структуре можно выделить три кристаллографически независимые позиции. Позиция $2a$ (0; 0; 0) занята атомами Ba, в оставшихся двух позициях $4e$ (0; 0; 0.38) и $4d$ (0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$) располагаются атомы Al1 и Al2, соответственно. Атомы Al2 образуют квадратную решётку, тогда как атомы Al1 располагаются попеременно выше и ниже отверстий этой квадратной решётки. Таким образом, атомы Al2 находятся в центре тетраэдров, образованных атомами Al1 (Рис. 15, в). Тетраэдры соединяются между собой посредством общих рёбер, тем самым образуя слой в плоскости ab . Между этими слоями из тетраэдров в структуре располагаются атомы Ba. В окружение атомов Al1 помимо 4 атомов Al2 из квадратной решётки входит еще один атом Al1, который располагается вдоль направления $\{001\}$, таким образом, КЧ Al1 оказывается равным 5, а получающийся координационный полиэдр представляет собой квадратную пирамиду (Рис. 15, б) [51].

Другим описанием этой структуры является вариант, когда в качестве основного «строительного» блока в этой структуре выделяют тетрагонально гексагональные призмы из атомов алюминия, в центре которых находятся атомы бария, как показано на рисунке 15 (г). Эти полиэдры образуют двухслойную упаковку, причём каждый следующий слой сдвинут на $\frac{1}{2}$ параметров a и b относительно предыдущего. В слой между собой полиэдры связаны гексагональными гранями, тогда как между собой слои соединяются посредством общих ромбических граней.

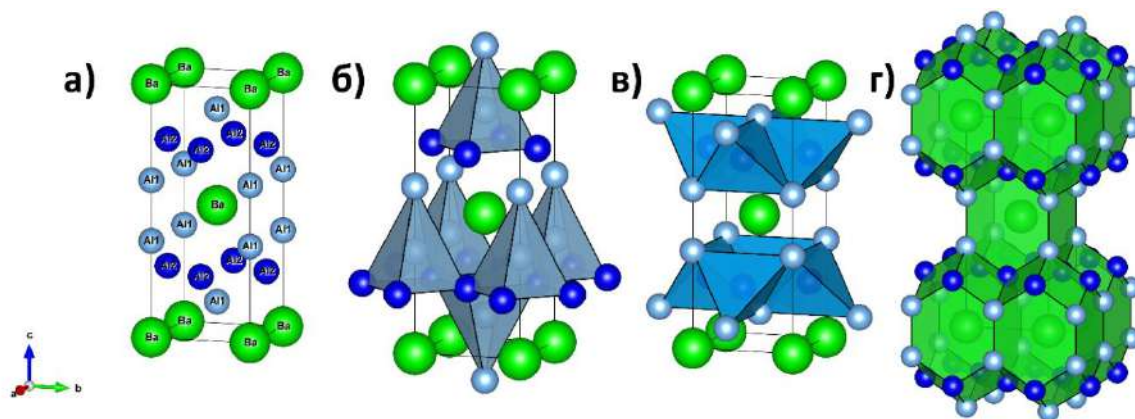


Рисунок 15. а) Элементарная ячейка интерметаллида BaAl_4 ; б) квадратные пирамиды вокруг атомов Al1; в) слои из тетраэдров, центрированных атомами Al2; г) структура BaAl_4 в представлении из полиэдров $\{\text{BaAl}_{18}\}$.

2.3.2. Структурный тип CaGa_4

Структурный тип CaGa_4 (пр. гр. $C2/m$) представляет собой один из вариантов моноклинного искажения структуры типа BaAl_4 [54]. Его элементарная ячейка получается из объёмно-центрированной тетрагональной ячейки типа BaAl_4 путём поворота осей a и b на 45° в базовой плоскости. Такое моноклинное искажение приводит к неравенству периодов a и b в полученной ячейке, а угол между осью c и новой осью a незначительно отличается от 90° . В структуре по-прежнему три независимых кристаллографических позиции: $\text{Ca } 2a$, $\text{Ga1 } 4i$ и $\text{Ga2 } 4h$. Координационное окружение также качественно не меняется. Сравнивая эту структуру с типом BaAl_4 , мы видим, что кальций остается в том же положении, атомы галлия в тетраэдрических узлах смещены очень незначительно, в то время как атомы галлия в пирамидальных узлах смещены чуть сильнее (Рис. 16). В структуре CaGa_4 также можно выделить тетрагонально гексагональные призмы из атомов галлия, центрированные атомами кальция, однако эти сложные полиэдры теперь претерпевают небольшое искажение, как показано на рисунке 16 (в).

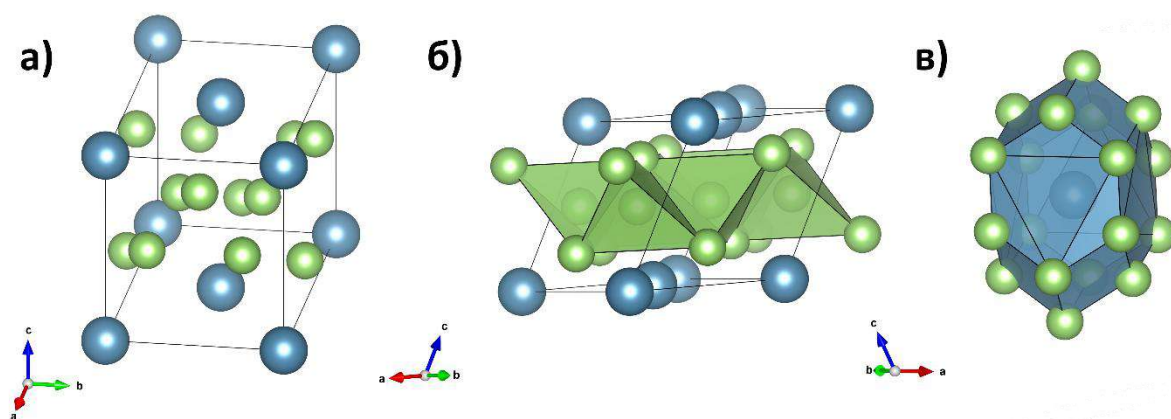


Рисунок 16. а) Элементарная ячейка интерметаллида CaGa_4 ; б) слой из тетраэдров $\{\text{GaGa}_4\}$; в) 18-вершинный полиэдр $\{\text{CaGa}_{18}\}$. Атомы Ga показаны зелёным цветом, Ca – голубым.

2.3.3. Структурный тип ThCr_2Si_2 (CeAl_2Ga_2)

Первоначальное описание структуры ThCr_2Si_2 и нескольких родственных ей изоструктурных соединений с различными переходными металлами появилось в 1965 году [55], тем не менее ещё в 1964 году другая научная группа опубликовала данные о первых представителях этого семейства структурных типов – соединениях CeGa_2Al_2 , $\text{CeBe}_{1.2}\text{Al}_{2.8}$ и CeCuAl_3 [56]. В связи с этим в более ранних публикациях данный структурный тип нередко обозначают как «структурный тип CeAl_2Ga_2 ». Никто тогда не мог предположить, что эта структура станет одной из наиболее характерных для тройных интерметаллидов. Так, по данным статистики на 2015 год этот структурный мотив занимал 5 место по

распространённости среди тройных ИМ и 11 место – среди всех известных на тот момент ИМ [2,3].

Структурный тип ThCr_2Si_2 (пр. гр. $I4/mmm$) является производным от структуры типа BaAl_4 , в которой две позиции алюминия замещены на разные атомы. Так позицию Al1 (4d) занимают атомы Cr, а позицию Al2 (4e) – атомы Si (Рис. 17, а). Из-за наличия слоёв из тетраэдров подобные структуры принято описывать как слоистые. Так, в соединениях AB_2X_2 , кристаллизующихся в структурном типе ThCr_2Si_2 , слои имеют следующую особенность: атомы элемента В (Cr) образуют квадратную решётку, а атомы элемента X (Si) располагаются попеременно выше и ниже отверстий квадратной решётки. Атомы В находятся в центре тетраэдров, образованных атомами X. Тетраэдры $\{\text{BX}_4\}$ соединены между собой посредством общих рёбер вдоль плоскости ab и, таким образом, образуют антифлюоритоподобный слой (Рис. 17, б). Между слоями из тетраэдров в структуре располагаются слои из атомов А. Ближайшее окружение атома А (Th) составляет квадратная призма из 8 атомов X (Si) или 8 атомов В (Cr).

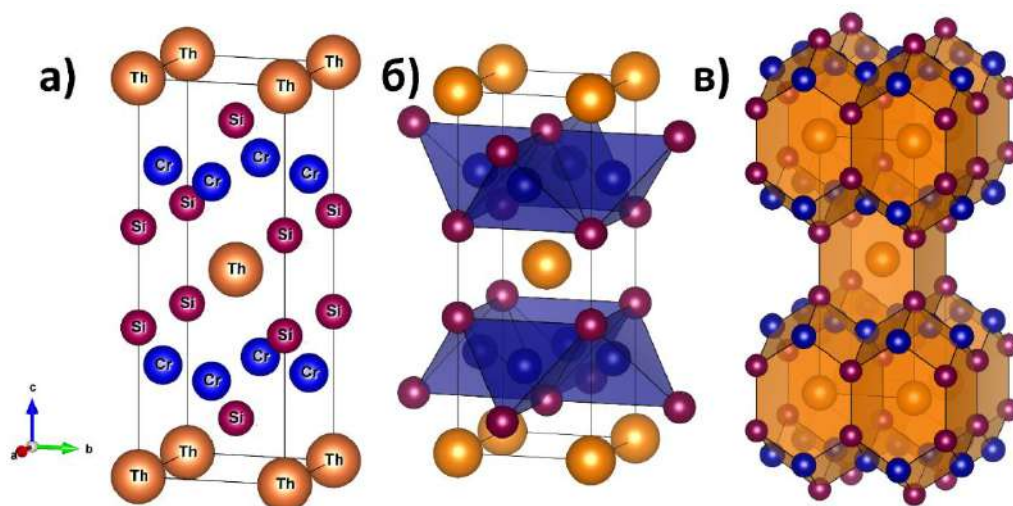


Рисунок 17. а) Элементарная ячейка интерметаллида ThCr_2Si_2 ; б) слои из тетраэдров $\{\text{CrSi}_4\}$ в структуре; в) 18-вершинные полиэдры $\{\text{ThCr}_8\text{Si}_{10}\}$.

Подобно тому, как структуру BaAl_4 можно описывать с помощью сложных 18-вершинных полиэдров $\{\text{BaAl}_{18}\}$, в структуре ThCr_2Si_2 также можно выделить подобные полиэдры, центрированные атомами Th, $\{\text{ThCr}_8\text{Si}_{10}\}$, как это показано на рисунке 17 (в). Важной особенностью таких полиэдров является то, что они остаются симметричными относительно их экваториальной плоскости.

В структурах, относящихся к структурному типу ThCr_2Si_2 , часто наблюдается нестехиометрия, чаще всего в виде неполного заполнения позиции переходных металлов. Так, впервые она была обнаружена в соединениях $\text{ACu}_{1.75}\text{P}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [57]. Позднее был обнаружен дефицит не только меди, но и, например, никеля в ряде изоструктурных пниктидов [58-62]. Авторы высказали предположение, что дефицит Ni может быть

вызван необходимостью стабилизации электронной структуры путем удаления избытка валентных электронов [60]. Образование вакансий Ni приводит к ослаблению связи Ni–P, но усилению связи P–P. Обоснование того, что образование вакансий позволяет стабилизировать структуру за счёт уменьшения числа валентных электронов и усиления межслоевых связей, представляется разумным, поскольку нестехиометрия наблюдалась в пниктидах типа ThCr_2Si_2 , содержащих Cu и Ni, но никогда в изоструктурных тетрелидах. Интересно, что нестехиометрия может наблюдаться не только в позиции переходного металла, так, например, было обнаружено образование вакансий в кристаллической структуре $\text{CeRh}_2\text{Sb}_{1.76}$ [63].

Интересной особенностью подобных интерметаллидов состава AB_2X_2 является возможность существования «инвертированных» структур, в которых образуются соответственно не антифлюоритоподобные слои, а флюоритоподобные. Чаще всего, позицию $2a$ занимает электроположительный металл, позицию $4d$ – переходный металл, а позицию $4e$ – p -элемент. Однако, с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции было обнаружено, что в соединении CaZn_2Al_2 Al и Zn занимают позиции $4d$ и $4e$, соответственно, а значит получается «инвертированная» структура ThCr_2Si_2 [64, 65]. Подробный структурный анализ ряда соединений $\text{AT}_{2-x}\text{X}_{2+x}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$; $\text{T} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}$; $1.2 \leq x \leq 1.8$) показал, что распределение атомов T и X по позициям $4d$ и $4e$ в основном зависит от электроотрицательности [66]. В структурах с $\text{X} = \text{Al}$ d -элемент всегда занимал позицию $4e$ («обратная» структура), тогда как в структурах с $\text{X} = \text{Ga}$ для $\text{T} = \text{Ag}$ наблюдалось нормальное распределение типа ThCr_2Si_2 , а для более электроотрицательного Au — «обратная» структура (тип CaZn_2Al_2). Такое легкое перераспределение элементов T и X между позициями $4d$ и $4e$ приводит к довольно существенным диапазонам гомогенности в $\text{AT}_{2-x}\text{X}_{2+x}$ [52]. Кроме того, в некоторых случаях смешивание элементов T и X в этих позициях может быть довольно сильным, стирая границы, позволяющие отличить структуру типа ThCr_2Si_2 от ее прототипа BaAl_4 .

2.3.4. Структурный тип CaBe_2Ge_2

Структурный тип CaBe_2Ge_2 (пр. гр. $P4/nmm$) также является производным от типа BaAl_4 . В его структуре аналогично происходит замещение двух позиций алюминия на разные атомы, но, помимо этого, каждая из двух позиций еще и расщепляется на две. Тем самым, получается 5 независимых кристаллографических позиций: Ca – $2c$ ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; 0.249); Be1 – $2a$ ($\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}$; 0); Be2 – $2c$ ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; 0.608); Ge1 – $2b$ ($\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$); Ge2 – $2c$ ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; 0.868) [67, 68].

В структуре CaBe_2Ge_2 присутствуют два вида слоев B_2X_2 . Один такой же, как в структуре ThCr_2Si_2 , а в другом расположение атомов отличается: теперь атомы X (Ge)

формируют квадратную решётку, а атомы В (Be) находятся попеременно над и под отверстиями квадратной решётки. Эти два слоя не тождественны, но изомерны [67, 68]. Таким образом, в структуре CaBe_2Ge_2 присутствуют одновременно два вида слоёв из тетраэдров: флюоритоподобный и антифлюоритоподобный (Рис. 18, б). Между слоями из тетраэдров в структурах обоих соединений располагаются слои из атомов А. Окружение атомов А (Ca) составляет квадратная антипризма из 8 атомов В (Be) или 8 атомов X (Ge).

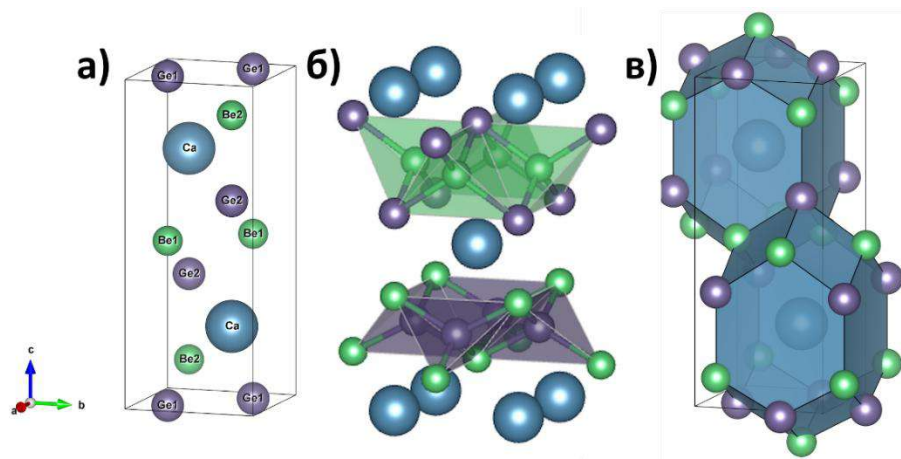


Рисунок 18. а) Элементарная ячейка интерметаллида CaBe_2Ge_2 ; б) два вида слоёв из тетраэдров $\{\text{BeGe}_4\}$ и $\{\text{GeBe}_4\}$ в структуре; в) 18-вершинные полиэдры $\{\text{CaGe}_9\text{Be}_9\}$.

Эту структуру также можно описывать посредством 18-вершинных полиэдров, центрированных атомами Ca, как показано на рисунке 18 (в). Теперь эти полиэдры имеют состав $\{\text{CaGe}_9\text{Be}_9\}$ и уже не симметричны относительно собственной экваториальной плоскости, наоборот, происходит четкое чередование слоёв из атомов Ge и Be.

2.3.5. Структурный тип BaNiSn_3 , взаимосвязь структурного типа BaAl_4 и его тройных производных

Существует еще один структурный тип, который является производным от BaAl_4 , - BaNiSn_3 , в котором две позиции алюминия также замещены на атомы двух других металлов, но при этом атомы Sn занимают не только позицию $4d$, но и половину позиций $4e$ в прототипе BaAl_4 , понижая, тем самым симметрию пространственной группы до $I4mm$ [69]. В структуре BaNiSn_3 атомы Sn образуют квадраты $\{\text{Sn}_4\}$, которые соединены двумерно через свои грани, образуя бесконечно плоские четырёхугольные сетки. Над и под этими квадратами чередуются атомы Ni и дополнительные атомы Sn, при этом атомы разных видов расположены по разные стороны относительно квадратных сеток. Таким образом, слои состоят из тетраэдров состава $\{\text{SnSn}_2\text{Ni}_2\}$, слои разделены слоем щелочноземельного металла (Рис. 19, б). В этой структуре также можно выделить 18-вершинные полиэдры, однако, в отличие от ранее описываемых тройных производных структуры BaAl_4 , они будут

несимметричны относительно собственной экваториальной плоскости, а также сильно искажены, как это показано на рисунке 19 (в).

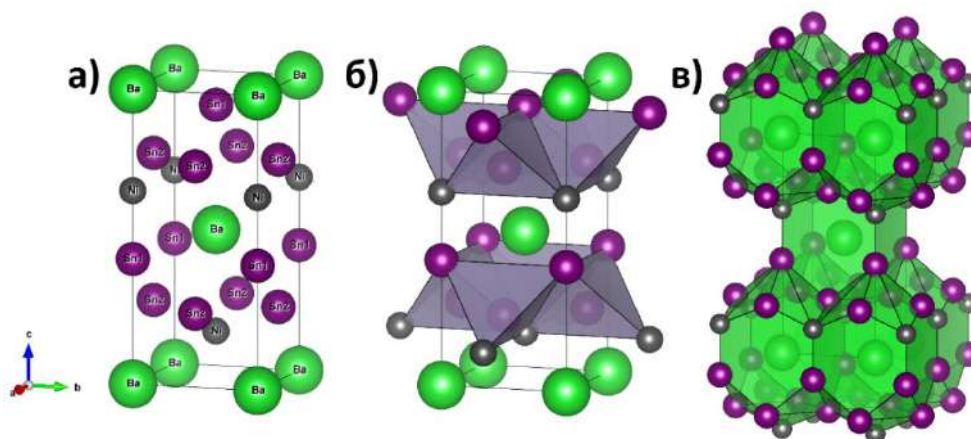


Рисунок 19. а) Элементарная ячейка интерметаллида BaNiSn₃; б) слои из тетраэдров {SnSn₂Ni₂} в структуре; в) 18-вершинные полиэдры {BaNi₅Sn₁₃}.

Более подробно проследить родство между тремя описанными структурными типами и их прародителем – структурой BaAl₄, можно на рисунке 20. Все три тройных структурных типа получены из прототипа путём замещения исходных позиций алюминия в структуре атомами двух различных элементов, а также путём расщепления этих позиций на две.

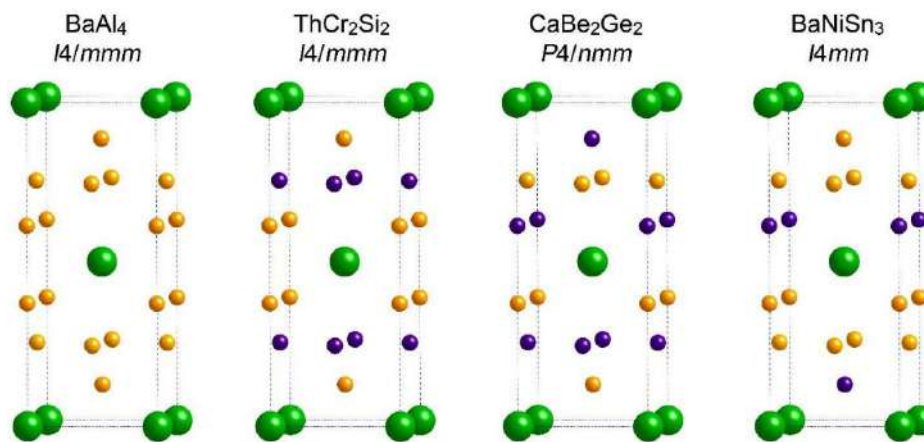


Рисунок 20. Взаимосвязь между структурным типом BaAl₄ и его тройными производными (ThCr₂Si₂, CaBe₂Ge₂, BaNiSn₃). Электроположительные металлы показаны зелёным цветом, переходные металлы - фиолетовым, *p*-элементы - жёлтым. Изображение взято из источника [52].

2.3.6. Структурный тип CeMg₂Si₂

Ещё один распространённый структурный тип, в котором кристаллизуются соединения со стехиометрией AB₂X₂, — это структурный тип CeMg₂Si₂ (пр. гр. *P4/mmm*) [70]. Как показано на рисунке 21 в его структуре атомы В (Mg) больше не находятся в тетраэдрическом окружении из четырёх атомов Х (Si). Атомы кремния теперь образуют плоский прямоугольник, параллельный оси *c*, в центре которого находятся атомы магния.

Атом А (Ce), с другой стороны, имеет ту же координацию, что и атомы А в структуре типа ThCr_2Si_2 , то есть он окружён восемью атомами Х (Si) или восемью атомами В (Mg) в квадратно-призматическом расположении [71].

Существует и другое описание данной структуры, CeMg_2Si_2 представляет собой «стекинг» или «упаковочный» вариант структуры ThCr_2Si_2 . В его структуре можно выделить 16-вершинные полиэдры $\{\text{CeMg}_8\text{Si}_8\}$, образованные атомами Mg и Si вокруг атомов Ce (Рис. 21, в), практически аналогичные 18-вершинным тетрагонально гексагональным призмам из атомов хрома и кремния, центрированные атомами тория, только без «крышечек» из атомов. Главное отличие состоит в упаковке этих полиэдров, если в структуре ThCr_2Si_2 слои из полиэдров были сдвинуты относительно друг друга на половину параметров a и b , то в структуре CeMg_2Si_2 слои из этих полиэдров располагаются точно друг над другом без смещения.

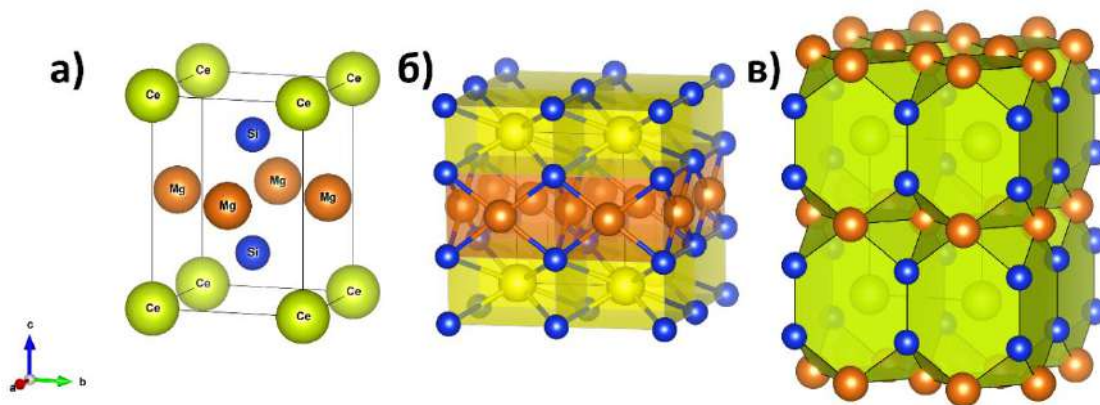


Рисунок 21. а) Элементарная ячейка интерметаллида CeMg_2Si_2 ; б) структура в полиэдрическом представлении; в) упаковка 16-вершинных полиэдров $\{\text{CeMg}_8\text{Si}_8\}$.

2.3.7. Структурный тип BaPd_2As_2

Соединение BaPd_2As_2 имеет три полиморфные модификации, которые кристаллизуются в следующих структурных типах: CeMg_2Si_2 (пр. гр. $P4/mmm$), ThCr_2Si_2 (пр. гр. $I4/mmm$) и в собственном структурном типе BaPd_2As_2 (пр. гр. $I4/mmm$) [72,73].

В структуре собственной модификации BaPd_2As_2 присутствуют как фрагменты типа CeMg_2Si_2 , так и фрагменты типа CaGe_2Be_2 . Элементарную ячейку в полиэдрическом виде можно представить двумя способами: используя полиэдры, построенные только из атомов мышьяка или только из атомов палладия (Рис. 22, а).

Если рассматривать полиэдры из атомов мышьяка, то можно выделить прямоугольники $\{\text{PdAs}_4\}$, связанные между собой посредством общих рёбер, а также квадратные пирамиды $\{\text{PdAs}_5\}$, которые соединяются между собой и с прямоугольниками с помощью общих вершин. Окружение атомов бария составляет квадратная антипризма из 8

атомов мышьяка, причём эти полиэдры $\{\text{BaAs}_8\}$ с квадратными пирамидами имеют общие грани As_4 , а с прямоугольниками общие рёбра.

Выделяя полиэдры, построенные из атомов палладия, можно заметить тетраэдры $\{\text{AsPd}_4\}$, связанные между собой в слой посредством общих рёбер, а также квадратные пирамиды $\{\text{AsPd}_5\}$, которые соединяются между собой и с тетраэдрами с помощью общих вершин. В таком представлении окружение бария снова составляет квадратная антипризма, но уже из атомов палладия. С тетраэдрами антипризмы соединяются посредством общих рёбер, а с пирамидами имеют общие треугольные грани Pd_3 .

Таким образом, координационные полиэдры в строительных блоках, по существу, сохраняются по сравнению с прототипами структурных блоков типов CeMg_2Si_2 или CaBe_2Ge_2 , поэтому структуру BaPd_2As_2 можно представить как структуру срастания блоков CaBe_2Ge_2 и CeMg_2Si_2 .

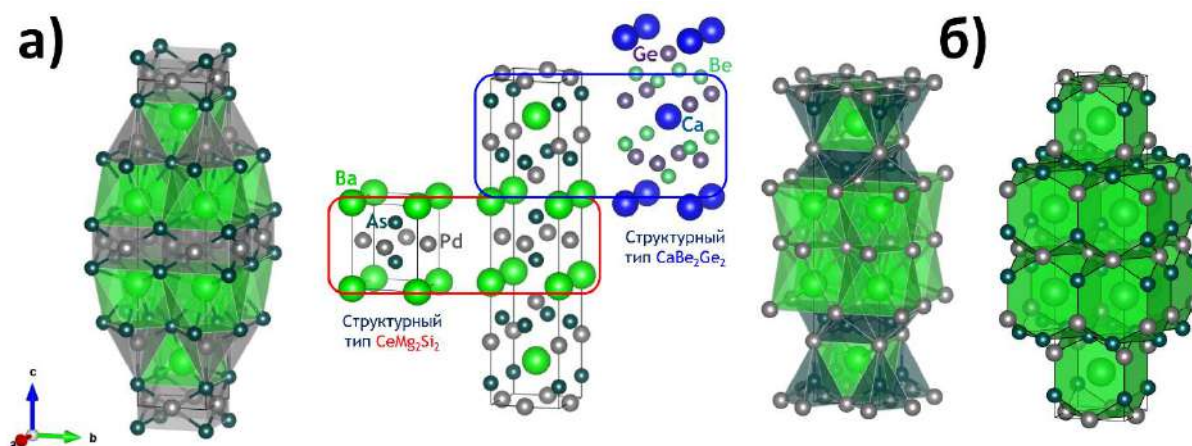


Рисунок 22. а) Кристаллическая структура BaPd_2As_2 в двух различных полиэдрических представлениях и элементарная ячейка BaPd_2As_2 , представленная как структура срастания блоков типа CaBe_2Ge_2 и CeMg_2Si_2 ; б) упаковка 16-вершинных полиэдров $\{\text{BaPd}_8\text{As}_8\}$. Атомы Ba показаны салатovým цветом, As - синим, Pd - серым.

По существу, структуру BaPd_2As_2 также можно описывать как «стекинг» или «упаковочный» вариант, но уже не структуры ThCr_2Si_2 , а CaBe_2Ge_2 . В его структуре можно выделить 16-вершинные полиэдры $\{\text{BaPd}_8\text{As}_8\}$, образованные атомами Pd и As вокруг атомов Ba (Рис. 22, в), аналогичные полиэдрам в структуре CaBe_2Ge_2 . Их особенностью является несимметричность относительно экваториальной плоскости полиэдров. Упаковка таких полиэдров в структуре BaPd_2As_2 является четырёхслойной в отличие от двухслойной в CaBe_2Ge_2 . Каждый второй слой полиэдров смещён относительно первого на $\frac{1}{2}$ параметра по осям a и b , а каждый третий слой укладывается аналогично второму, соединяясь с предыдущим посредством общих квадратных граней. Каждый четвёртый слой ложится точно над первым.

2.3.8. Тройные пниктиды и тетрелиды со стехиометрией AB_2X_2 в системах R-M-X

В системах R-M-X, где R = ЩЗМ или РЗЭ, M = металл 10 группы, X = P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, существуют целые ряды соединений со стехиометрией 1:2:2. Большая часть из них относится к структурному типу $ThCr_2Si_2$, который является самым распространённым структурным типом среди подобных соединений, другие же относятся к ещё трём достаточно распространённым структурным типам $CaBe_2Ge_2$ и $BaPd_2As_2$ и $LaPt_2Ge_2$. Последний является моноклинным вариантом структуры $CaBe_2Ge_2$. Все эти соединения представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Известные тройные пниктиды и тетрелиды со стехиометрией AB_2X_2 в системах R-M-X и их отнесение к структурным типам.

<i>Тройные фосфиды</i>				
		Ni	Pd	Pt
ЩЗМ	Ca	$CaNi_2P_2$	$CaPd_2P_2$	$CaPt_2P_{1.43}$
	Sr	$SrNi_2P_2$ ht / $SrNi_2P_2$ rt (сверхстр-па $ThCr_2Si_2$)	$SrPd_2P_2$	-
	Ba	$BaNi_2P_2$	$BaPd_2P_2$ ($CeMg_2Si_2$)	-
РЗЭ	La	$LaNi_2P_2$ / $LaNi_{1.70}P_2$	$LaPd_2P_2$	$LaPt_2P_{1.44}$
	Ce	$CeNi_2P_2$ / $CeNi_{2-x}P_2$	$CePd_2P_2$	$CePt_2P_{2-x}$
	Pr	$PrNi_2P_2$ / $PrNi_{2-x}P_2$	$PrPd_2P_2$	$PrPt_2P_{2-x}$
	Nd	$NdNi_2P_2$	$NdPd_2P_2$	$NdPt_2P_{2-x}$
	Sm	$SmNi_2P_2$	$SmPd_2P_2$	$SmPt_2P_{1.50}$
	Eu	$EuNi_2P_2$	$EuPd_2P_2$	$EuPt_2P_{1.62}$
	Gd	$GdNi_2P_2$	$GdPd_2P_2$	-
	Tb	$TbNi_2P_2$	$TbPd_2P_2$	-
	Dy	$DyNi_2P_2$	$DyPd_2P_2$	-
	Ho	$HoNi_2P_2$	$HoPd_2P_2$	-
	Er	$ErNi_2P_2$	$ErPd_2P_2$	-
	Tm	$TmNi_2P_2$	-	-
	Yb	$YbNi_2P_2$	$YbPd_2P_2$	-
Ссылки		[74-77]	[78,73]	[79,80]
<i>Тройные арсениды</i>				
		Ni	Pd	Pt
ЩЗМ	Ca	$CaNi_2As_2$	$CaPd_2As_2$	-
	Sr	$SrNi_2As_2$	$SrPd_2As_2$	$SrPt_2As_2$ hp ($LaPt_2Ge_2$) / $SrPt_2As_2$ ($SrPt_2As_2$)
	Ba	$BaNi_2As_2$	$BaPd_2As_2$ ($CeMg_2Si_2$) / $BaPd_2As_2$ / $BaPd_2As_2$	$BaPt_2As_2$
РЗЭ	La	$LaNi_2As_2$ / $LaNi_2As_2$ ht	$LaPd_2As_2$	-
	Ce	$CeNi_2As_2$ / $CeNi_2As_2$ ht	$CePd_{1.76}As_2$	-
	Pr	$PrNi_2As_2$ / $PrNi_2As_2$ ht	$PrPd_2As_2$	-
	Nd	$NdNi_2As_2$ / $NdNi_2As_2$ ht	$NdPd_2As_2$	-
	Sm	$SmNi_2As_2$ / $SmNi_2As_2$ ht	$SmPd_2As_2$	-
	Eu	$EuNi_2As_2$	$EuPd_2As_2$	$EuPt_2As_2$ ($SrPt_2As_2$) / $EuPt_2As_2$ ht
	Gd	$GdNi_2As_2$	-	-
Ссылки		[81-83]	[84, 73, 85]	[86]

<i>Тройные антимониды</i>				
		Ni	Pd	Pt
ЩЗМ	Sr	$\text{SrNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	SrPd_2Sb_2 / SrPd_2Sb_2 ht	SrPt_2Sb_2 (SrPt_2As_2) / SrPt_2Sb_2
	Ba	-	BaPd_2Sb_2	BaPt_2Sb_2 (искаж. CaBe_2Ge_2)
РЗЭ	La	LaNi_2Sb_2 / $\text{LaNi}_{1.51}\text{Sb}_2$	LaPd_2Sb_2	-
	Ce	$\text{CeNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	CePd_2Sb_2	-
	Pr	$\text{PrNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Nd	NdNi_2Sb_2 / $\text{NdNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Sm	$\text{SmNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Eu	$\text{EuNi}_{1.78}\text{Sb}_2$ / EuNi_2Sb_2 ht	EuPd_2Sb_2	EuPt_2Sb_2 (SrPt_2As_2)
	Gd	GdNi_2Sb_2 / GdNi_2Sb_2 / $\text{GdNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Tb	$\text{TbNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Dy	$\text{DyNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Ho	$\text{HoNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
	Er	$\text{ErNi}_{2-x}\text{Sb}_2$	-	-
Ссылки		[87-89, 83]	[84,90]	[86, 91-93]
<i>Тройные висмутиды</i>				
		Ni	Pd	Pt
ЩЗМ	Sr	-	SrPd_2Bi_2 ht / SrPd_2Bi_2 (SrPd_2Bi_2)	-
	Ba	-	BaPd_2Bi_2 (SrPd_2Bi_2)	BaPt_2Bi_2 (искаж. CaBe_2Ge_2)
РЗЭ	La	$\text{LaNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Ce	$\text{CeNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Pr	$\text{PrNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Nd	$\text{NdNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Sm	$\text{SmNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Eu	-	EuPd_2Bi_2	-
	Gd	$\text{GdNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Tb	$\text{TbNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
	Dy	$\text{DyNi}_{2-x}\text{Bi}_2$	-	-
Ссылки		[88]	[84, 94]	[95]
<i>Тройные силициды</i>				
		Ni	Pd	Pt
ЩЗМ	Ca	CaNi_2Si_2	CaPd_2Si_2	-
	Sr	-	SrPd_2Si_2	SrPt_2Si_2
	Ba	BaNi_2Si_2 (BaNi_2Si_2)	-	-
РЗЭ	La	LaNi_2Si_2	LaPd_2Si_2	LaPt_2Si_2 / LaPt_2Si_2
	Ce	CeNi_2Si_2	CePd_2Si_2	CePt_2Si_2
	Pr	PrNi_2Si_2	PrPd_2Si_2	PrPt_2Si_2
	Nd	NdNi_2Si_2	NdPd_2Si_2	NdPt_2Si_2 / NdPt_2Si_2
	Sm	SmNi_2Si_2	SmPd_2Si_2	SmPt_2Si_2
	Eu	EuNi_2Si_2	EuPd_2Si_2	EuPt_2Si_2
	Gd	GdNi_2Si_2	GdPd_2Si_2	GdPt_2Si_2 / GdPt_2Si_2
	Tb	TbNi_2Si_2	TbPd_2Si_2	TbPt_2Si_2
	Dy	DyNi_2Si_2	DyPd_2Si_2	GdPt_2Si_2 / DyPt_2Si_2
	Ho	HoNi_2Si_2	HoPd_2Si_2	HoPt_2Si_2

	Er	ErNi₂Si₂	ErPd₂Si₂	ErPt₂Si₂ / ErPt₂Si₂
	Tm	TmNi₂Si₂	TmPd₂Si₂	TmPt₂Si₂
	Yb	YbNi₂Si₂	YbPd₂Si₂	YbPt₂Si₂
	Lu	LuNi₂Si₂	LuPd₂Si₂	LuPt₂Si₂ / LuPt₂Si₂
Ссылки		[96-98]	[99]	[100-105]
Тройные германиды				
		Ni	Pd	Pt
ЩЗМ	Ca	CaNi₂Ge₂	CaPd₂Ge₂	CaPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Sr	SrNi₂Ge₂	SrPd₂Ge₂	SrPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Ba	BaNi₂Ge₂ / BaNi₂Ge₂ (BaNi₂Ge₂)	BaPd₂Ge₂	BaPt₂Ge₂ (BaCu₂Sb₂)
РЗЭ	La	LaNi₂Ge₂	LaPd₂Ge₂	LaPt₂Ge₂ / LaPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Ce	CeNi₂Ge₂	CePd₂Ge₂	CePt₂Ge₂ / CePt₂Ge₂
	Pr	PrNi₂Ge₂	PrPd₂Ge₂	PrPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Nd	NdNi₂Ge₂	NdPd₂Ge₂	NdPt₂Ge₂ / NdPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Sm	SmNi₂Ge₂	SmPd₂Ge₂	SmPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Eu	EuNi₂Ge₂	-	EuPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Gd	GdNi₂Ge₂	GdPd₂Ge₂	GdPt₂Ge₂ / GdPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Tb	TbNi₂Ge₂	TbPd₂Ge₂	TbPt₂Ge₂ (LaPt₂Ge₂)
	Dy	DyNi₂Ge₂	DyPd₂Ge₂	DyPt₂Ge₂
	Ho	HoNi₂Ge₂	HoPd₂Ge₂	-
	Er	ErNi₂Ge₂	-	-
	Tm	TmNi₂Ge₂	-	-
	Yb	YbNi₂Ge₂	YbPd₂Ge₂	-
	Lu	LuNi₂Ge₂	-	-
Ссылки		[96, 106, 107]	[108-117]	[115, 118-120, 110]
Тройные станиды				
		Ni	Pd	Pt
РЗЭ	La	LaNi₂Sn₂ / LaNi₂Sn₂ (LaPt₂Ge₂)	-	LaPt₂Sn₂ (LaPt₂Ge₂)
	Ce	CeNi₂Sn₂ / CeNi₂Sn₂ / CeNi₂Sn₂ (LaPt₂Ge₂)	CePd₂Sn₂	CePt₂Sn₂ / CePt₂Sn₂ (LaPt₂Ge₂)
	Pr	PrNi₂Sn₂	-	-
	Nd	NdNi₂Sn₂	-	-
	Sm	SmNi₂Sn₂	-	-
	Eu	-	EuPd₂Sn₂	EuPt₂Sn₂
	Gd	GdNi₂Sn₂	-	-
Ссылки		[121-125]	[124, 126]	[124, 126-127]

*синим цветом показаны соединения, относящиеся к структурному типу ThCr₂Si₂, красным – к CaBe₂Ge₂, зелёным – к BaPd₂As₂.

Системный анализ тройных пинктидов и тетрелидов, представленных в Таблице 2, демонстрирует универсальность формирования стехиометрии AB₂X₂ для данных классов соединений. При этом заметна неравномерность изученности подгрупп: фосфиды, арсениды и силициды представлены наиболее полно, тогда как антимониды, висмутиды и станниды исследованы значительно слабее. Стоит отметить, что в системах R-M-Pb на

данный момент не известны соединения состава AB_2X_2 , из близких стехиометрий существуют только фазы состава R_2M_2Pb структурных типа Mo_2FeB_2 или U_2Pt_2Sn и $RMPb$, относящиеся к структурному типу $ZrNiAl$.

Существенные различия наблюдаются и по элементу В (металлу 10 группы): фазы с никелем наиболее многочисленны и присутствуют почти во всех системах, соединения с палладием также широко представлены, но уступают никелевым, а платиносодержащие фазы наименее распространены — особенно это касается антимонидов и висмутидов. Между щёлочноземельными и редкоземельными металлами тоже есть расхождения: ЩЗМ чаще образуют фазы с Ni и Pd, тогда как РЗЭ демонстрируют более равномерное распределение по всем элементам В и Х. Кроме того, в некоторых соединениях присутствует нестехиометрия, а для ряда соединений существует несколько различных полиморфных модификации. Все это указывает на достаточную структурную гибкость рассмотренных фаз.

2.3.9. Транспортные и магнитные свойства соединений со структурой, производной от $BaAl_4$

Последние несколько десятилетий исследователей привлекает структурный тип $ThCr_2Si_2$, что, прежде всего, обусловлено открытием высокотемпературной сверхпроводимости в ряде железосодержащих соединений на основе допированного $BaFe_2As_2$ [52]. Особенностью этих сверхпроводников является их несколько нетрадиционный характер — сверхпроводимость в них конкурирует с магнитным упорядочением. Среди соединений состава AB_2X_2 в системах R-M-X (R = ЩЗМ или РЗЭ, M = металл 10 группы, X = P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn) также есть несколько примеров сверхпроводящих фаз: $BaNi_2P_2$ ($T_C = 3$ K), $SrPd_2Ge_2$ ($T_C = 3$ K), $BaNi_2As_2$ ($T_C = 0.7$ K), $SrNi_2As_2$ ($T_C = 0.6$ K), $SrPt_2As_2$ ($T_C = 5.2$ K), $SrNi_2P_2$ ($T_C = 1.4$ K), $BaNi_2P_2$ ($T_C = 2.4$ K), $SrPt_2Sb_2$ ($T_C = 2.1$ K), $CaPd_2Ge_2$ ($T_C = 1.7$ K) и другие [52, 108].

Помимо проявления сверхпроводимости, для многих соединений со стехиометрией 1:2:2 характерно наличие магнитного упорядочения. Чаще всего, такое магнитное поведение характерно, конечно, для фаз на основе «магнитных» 3d-металлов, таких как Mn, Co, Cr и Fe, но в литературе есть и примеры, где бы антиферромагнитно упорядочивались бы атомы редкоземельного элемента в тройных пниктидах на основе никеля: $TbNi_2P_2$ ($T_N = 10.2$ K) [128], $CeNi_2As_2$ ($T_N = 4.8$ K) [129], $EuNi_2Sb_2$ ($T_N = 5.8$ K) [130] и т.д.

Помимо этого, магнитные свойства изучены и для $CaPt_2P_{1.43}$ и $EuPt_2P_{1.62}$, относящихся к структурному типу $BaPd_2As_2$. Измерения сопротивления порошков для $CaPt_2P_{1.43}$ показали, что соединение является металлическим проводником в диапазоне от

комнатной температуры до 500 °С. Для определения формальной степени окисления Eu, для соединения $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ проводились магнитные измерения в диапазоне от комнатной температуры до 4.5 К. Измерения показывают, что $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля 17 К. Формальная степень окисления европия в этом соединении составляет +2, а при температурах выше T_N тройной пниктид становится парамагнетиком Кюри-Вейса ($\Theta_p = +5$ К) [79].

Что касается соединений RNi_2As_2 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$), то в обеих модификациях (высокотемпературной типа CaBe_2Ge_2 и низкотемпературной типа ThCr_2Si_2) все соединения обладают металлической проводимостью. Магнитная восприимчивость для этих соединений слабо зависит от температуры. Парамагнитный участок магнитной восприимчивости строго подчиняется закону Кюри-Вейса выше 30 К, за исключением соединения SmNi_2As_2 . Полученные магнитные моменты, приведенные в литературе, хорошо согласуются с $\mu = g J(J+1)$ для свободного иона Ln^{3+} , за исключением двухвалентного европия. Поведение при низких температурах в основном характеризуется возникновением магнитного упорядочения. В случае PrNi_2As_2 (обе формы) тип магнитного порядка представляется метамагнитным: $T_N = 11$ и 9.5 К. CeNi_2As_2 и EuNi_2As_2 (низкотемпературные) являются антиферромагнетиками с температурами Нееля 5.2 К и 14 К соответственно, а SmNi_2As_2 в высокотемпературной форме является ферромагнетиком с температурой Кюри 9 К [131].

Обе модификации антимонида никеля-европия, EuNi_2Sb_2 типа CaBe_2Ge_2 и $\text{EuNi}_2\text{Sb}_{1.78}$ типа ThCr_2Si_2 , демонстрируют сходное поведение при высоких температурах, где существует температурная зависимость Кюри-Вейса, которая указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами двухвалентного европия, хотя сильнее оно проявляется для варианта типа CaBe_2Ge_2 . При низких температурах различное окружение европия приводит к разному упорядочению. Так структура типа CaBe_2Ge_2 антиферромагнитно упорядочивается вблизи $T_N = 6.9$ К, а затем претерпевает фазовый переход первого рода при $T_M = 4.6$ К. Модификация типа ThCr_2Si_2 демонстрирует более простое поведение с антиферромагнитным упорядочением при $T_N = 5.6$ К. Важно отметить, что для обоих соединений приложенное магнитное поле уменьшает температуру упорядочения и вызывает метамагнитные фазовые переходы, в то время как приложенное давление вызывает повышение температуры упорядочения [89]. Другие соединения в системах R-Ni-Sb, в большинстве своём, также являются антиферромагнетиками.

Таким образом, соединения типа BaAl_4 и производные от него фазы демонстрируют богатый спектр электронных и магнитных свойств: от сверхпроводимости до разнообразных типов магнитного упорядочения.

2.4. Соединения со структурой срастания, содержащие блоки, производные от структур AuCu_3 и BaAl_4

Как уже отмечалось ранее, блоки типа AuCu_3 могут срастаться не только с другими бинарными блоками с разнообразными структурами, но и с более сложными тройными блоками, образуя сложные тройные или четверные фазы со структурой линейного срастания. В литературных данных встречается всего несколько подобных соединений, причём во всех них в качестве второго фрагмента выступают блоки состава AB_2X_2 , структура которых является производной от структуры BaAl_4 . Сочетание таких тройных фрагментов с кубооктаэдрическими фрагментами типа AuCu_3 или близких к нему, даёт несколько структурных типов, представляющих несколько тройных и одну четверную структуру срастания, в каждом из которых кристаллизуется всего одно-два соединения. Такие соединения и будут подробно описаны в данном разделе.

2.4.1. Структурный тип $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$

Сложный фосфид-платинид $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ [132] является на сегодняшний день единственным структурно охарактеризованным четверным соединением, содержащим фрагмент типа AuCu_3 на основе металла 10 группы и *p*-металла. $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$), в его структуре блоки $\{\text{Pt}_3\text{Al}\}$ типа AuCu_3 срастаются с трёхэлементными блоками $\{\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}\}$ типа CaBe_2Ge_2 (Рис. 23). Для обоих блоков существуют реальные прототипы: интерметаллид Pt_3Al (стр. тип AuCu_3) и смешанный фосфид $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ (стр. тип BaPd_2As_2) [79].

Если представлять структуру в полиэдрическом виде, как показано на рисунке 23, то можно увидеть бесконечные слои вдоль плоскости *ab* из связанных посредством общих граней кубооктаэдров $\{\text{AlPt}_{12}\}$ и флюоритоподобные слои из тетраэдров $\{\text{PPt}_4\}$, соединённых между собой в слой с помощью общих рёбер. Частично заселённая позиция фосфора соответствует атомам фосфора, центрирующим эти тетраэдры.

Слои из кубооктаэдров и тетраэдров соединены с помощью квадратных пирамид $\{\text{PPt}_5\}$, между которыми располагаются атомы Eu. Квадратные пирамиды соединяются между собой в слой только посредством общих вершин квадратных граней, с кубооктаэдрами имеют общие рёбра, а с тетраэдрами флюоритоподобного слоя – общие вершины. Ближайшее координационное окружение атомов европия составляют атомы платины, входящие в состав квадратных пирамид. Координационный полиэдр, образованный атомами платины, в центре которого находятся атомы европия, представляет собой квадратную антипризму.

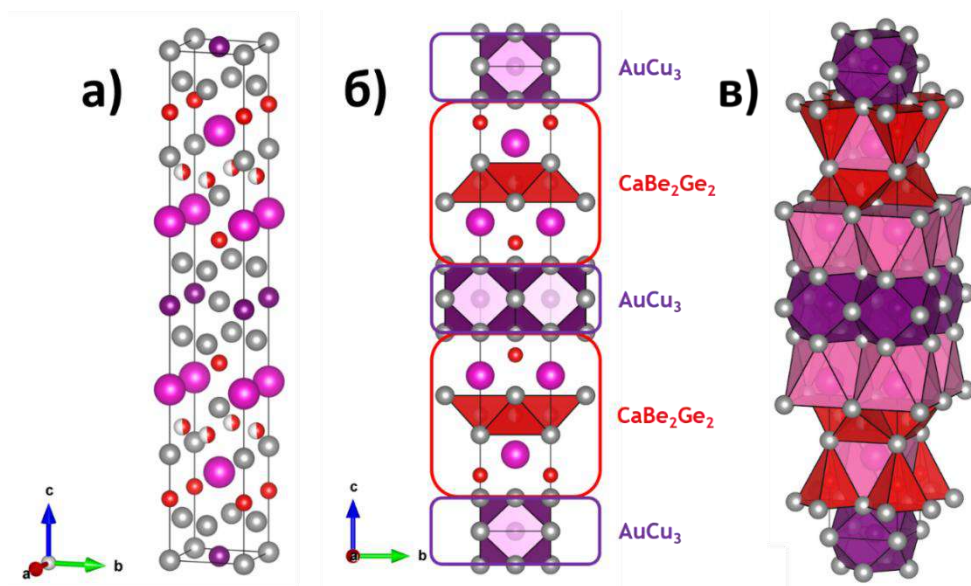


Рисунок 23. а) Элементарная ячейка $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$; б) выделение блоков срастания в структуре; в) кристаллическая структура в полиэдрическом представлении. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Al - фиолетовым, P - красным.

В работе [132] указано, что первоначально соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ было получено в виде кристаллов в форме пластинок в системе Eu-Pt-P из расплава свинца, причем алюминий вошел в структуру из материала тигля (корунда). Позднее четверной фосфид-платинид был получен и в виде объемного образца путём высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ в корундовых тиглях под атмосферой аргона при температуре 1050 °С. Суммарная продолжительность отжигов составляла 2-3 недели, в перерывах между отжигами образец несколько раз гомогенизировался путём перетирания.

Исходя из структуры полученного соединения, научной группой профессора А. Мевиса было предложено, что алюминий может быть заменён другими металлами, и было получено изоструктурное соединение состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.3}\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{3.3}$. В этом соединении позиция в центре кубооктаэдра совместно заселена атомами магния и платины. Также упоминается, что существуют и другие четверные пниктиды, изоструктурные соединению $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ (в системах Eu-Pt-Fe-P, Eu-Pt-Mn-P, Eu-Pt-Zn-P, Ca-Pt-Sc-P и Ca-Pt-Al-P), но при этом ни их структуры, ни состав достоверно не установлены, получены только поликристаллические образцы, которые не являются однофазными [132].

Интересно, что тройные блоки в четверных соединениях представляют собой фрагменты типа CaBe_2Ge_2 , однако прототипы блоков, то есть смешанные фосфиды $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ и $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.43}$, кристаллизуются в структурном типе BaPd_2As_2 [79], «стекинг-варианте» структуры CaBe_2Ge_2 . Структуру четверного пниктида $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ можно представить, как структуру $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, в которой один из слоёв из атомов платины замещён на слой из кубооктаэдров $\{\text{AlPt}_{12}\}$, как показано на рисунке 24. Тройной блок как будто

раздвигается посередине и между полученными фрагментами встраиваются слои из кубооктаэдров.

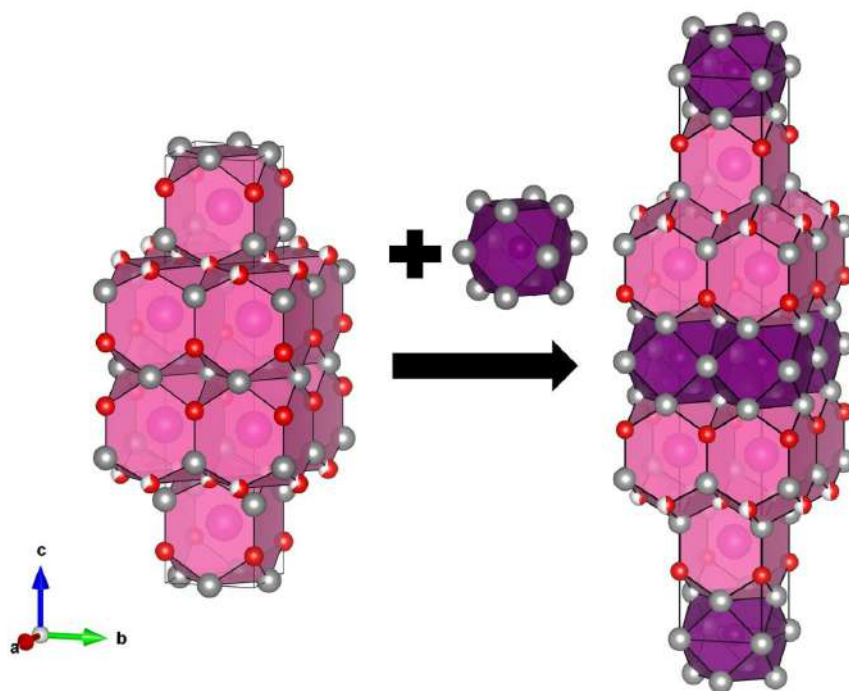


Рисунок 24. Кристаллические структуры (слева направо) $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, Pt_3Al и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в полиэдрическом представлении. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Al - фиолетовым, P - красным.

При формировании четверного соединения со структурой срастания происходит подстройка структурных блоков друг под друга. В кристаллической структуре интерметаллида Pt_3Al типа AuCu_3 все кубооктаэдры являются идеальными, а все расстояния Pt-Al одинаковы и составляют 2.73 Å. В интерметаллическом блоке $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ кубооктаэдр несколько искажается, и расстояния Pt-Al составляют 2.77 и 2.86 Å. Это происходит потому, что при подстройке блоков кубооктаэдру нужно немного расшириться по осям a и b и сжаться вдоль оси c : параметр a в интерметаллиде равен 3.867 Å, тогда как параметр a четверного соединения составляет 4.046 Å, а высота интерметаллического блока по оси c равна 3.786 Å. Таким образом, получается сжатый вдоль оси c кубооктаэдр, степень деформации которого составляет $3.786/4.046 = 0.936$ ($\approx 6\%$). Тройной блок в $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ также искажается по сравнению со своим прототипом. Параметры фазы $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ типа BaPd_2As_2 : $a = 4.143$ Å, $c = 19.120$ Å. Параметры же тройного блока составляют: $a = 4.046$ Å, высота блока вдоль оси c равна 9.639 Å ($\cdot 2 = 19.278$ Å). Таким образом, тройной блок при образовании четверного пниктида несколько растягивается вдоль оси c , при этом сужаясь вдоль осей a и b .

2.4.2. Структурный тип $U_3Co_4Ge_7$

Кристаллическая структура $U_3Co_4Ge_7$ (Рис. 25) [133] тесно связана со структурой $Eu_2Pt_7AlP_{4-x}$ ($x = 1.05$). Обе структуры кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$ и имеют аналогичные атомные позиции, однако есть и некоторые различия. Во-первых, $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ является четверным соединением, а также в нём большее содержание переходного металла, чем в тройном германиде. Во-вторых, в четверном пниктиде есть частично заселённая позиция фосфора, тогда как аналогичное положение в тройном германиде заселено полностью.

Элементарную ячейку структуры $U_3Co_4Ge_7$ можно рассматривать как состоящую из двух блоков: $\{UGe_3\}$ типа $AuCu_3$ и $\{UCo_2Ge_2\}$ типа $CaBe_2Ge_2$. Если представлять эту структуру в виде полиэдров, то так же, как и в структуре четверного фосфид-платинида, можно обнаружить слои из кубооктаэдров $\{UGe_{12}\}$, слои из тетраэдров $\{CoGe_4\}$ и соединяющие эти слои пирамиды $\{CoGe_5\}$, между которыми располагаются атомы урана (Рис. 25). Но есть одно отличие: квадратные пирамиды соединяются с кубооктаэдрами уже не посредством общих рёбер, как это было в случае структуры $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, а с помощью общей квадратной грани Pt_4 . Если в структуре четверного соединения один блок располагался ровно над другим, то теперь они оказываются сдвинуты друг относительно друга на половину параметров a и b . Тем самым получается, что, хотя эти два соединения похожи и имеют аналогичные атомные позиции, они всё же относятся к разным структурным типам.

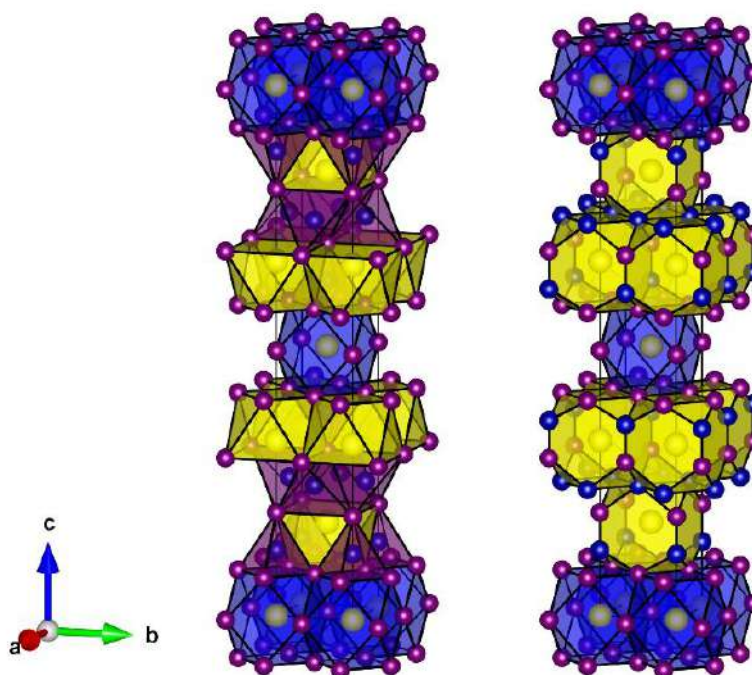


Рисунок 25. Кристаллическая структура $U_3Co_4Ge_7$ в двух различных полиэдрических представлениях. Атомы U показаны жёлтым цветом, Co - синим, Ge - фиолетовым.

Прототип тройного блока, то есть соединение UCo_2Ge_2 имеет две модификации: высокотемпературную типа CaBe_2Ge_2 и низкотемпературную типа ThCr_2Si_2 [134]. Прототипом же интерметаллического блока является реальный интерметаллид UGe_3 , кристаллизующийся в структурном типе AuCu_3 [135].

Параметры основания тройной структуры срастания составляют: $a = b = 4.109 \text{ \AA}$. Высота кубооктаэров равна $4.430 \text{ \AA}$, а расстояния U-Ge составляют 3.02 и $2.91 \text{ \AA}$, тогда как параметр a интерметаллида UGe_3 меньше и равен $4.205 \text{ \AA}$, а расстояния U-Ge составляют $2.97 \text{ \AA}$. Таким образом, кубооктаэдры в структуре $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$ растягиваются вдоль оси c , при этом сужаясь вдоль осей a и b , чтобы подстроиться под тройной блок. Параметры фазы-прототипа UCo_2Ge_2 структурного типа CaBe_2Ge_2 составляют: $a = b = 4.043 \text{ \AA}$, $c = 9.295 \text{ \AA}$, тогда как высота тройного блока в структуре $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$ равна $9.31 \text{ \AA}$. Следовательно, при подстройке блоков тройной блок растягивается по всем осям.

2.4.3. Структурный тип $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$

Существует еще одно соединение, идентичное по своей структуре фосфиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, — это тройной антимонид $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$. Авторы диссертации [136] утверждают, что это соединение было получено случайно при исследовании системы Eu-Ni-Sb на предмет существования в ней тройных антимонидов, кристаллизующихся в структурных типах CaBe_2Ge_2 и ThCr_2Si_2 . В одном из образцов, который был получен высокотемпературным ампульным методом с использованием свинца в качестве флюса, были обнаружены кристаллы, состав которых отличался от искомого. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов показал, что полученное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$) и имеет состав $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$. Воспроизвести этот тройной антимонид авторам не удалось.

Кристаллическую структуру $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$ (Рис. 26) можно рассматривать как структуру срастания двух блоков: $\{\text{Ni}_3\text{Sb}\}$ типа AuCu_3 и $\{\text{EuNi}_2\text{Sb}_2\}$ типа CaBe_2Ge_2 . Строение тройного антимонида и фосфида $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ практически идентично. Существенными отличиями является только то, что все позиции заселены полностью, а бинарный блок типа AuCu_3 сильно сжат вдоль оси c .

Важно отметить, что прототипом тройного блока является соединение EuNi_2Sb_2 типа CaBe_2Ge_2 , причём оно является высокотемпературной модификацией, низкотемпературная модификация кристаллизуется в структурном типе ThCr_2Si_2 и имеет состав $\text{EuNi}_2\text{Sb}_{1.78}$ [89]. Прототипом бинарного блока является интерметаллид Ni_3Sb , кристаллизующийся в

структурном типе BiF_3 [15]. В его структуре также можно выделить фрагменты сильно искажённых (сжатых) кубооктаэдров.

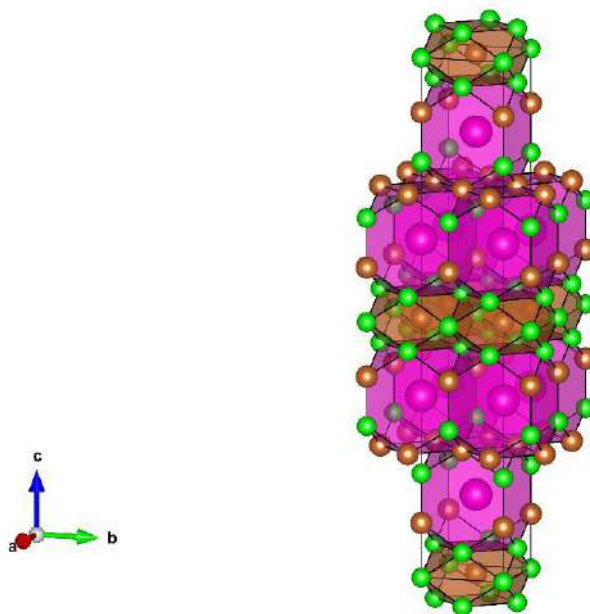


Рисунок 26. Кристаллическая структура $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$ в полиэдрическом представлении. Атомы Ni показаны зелёным цветом, Eu - розовым, Sb - коричневым.

В структуре интерметаллида Ni_3Sb высота кубооктаэдрического фрагмента составляет всего $2.98 \text{ \AA}$, а ширина основания $4.21 \text{ \AA}$, тогда как высота интерметаллического блока в тройной структуре срастания равна $2.71 \text{ \AA}$, а ширина - $4.39 \text{ \AA}$. Это свидетельствует о том, что при подстройке блоков кубооктаэдры вынуждены еще сильнее сжиматься вдоль оси c и растягиваться вдоль осей a и b . Параметры тройного антимонида EuNi_2Sb_2 типа CaBe_2Ge_2 : $a = 4.480 \text{ \AA}$, $c = 10.169 \text{ \AA}$, тогда как высота тройного блока составляет $10.44 \text{ \AA}$. Всё это свидетельствует о том, что тройной блок также искажается, а именно растягивается вдоль оси c и сжимается вдоль осей a и b .

2.4.4. Структурный тип SmNi_3Ge_3

Существует еще один структурный тип SmNi_3Ge_3 (пр. гр. $I4/mmm$) [137], структуру которого можно описывать как структуру линейного срастания. В его кристаллической структуре также можно выделить фрагменты из сильно искажённых кубооктаэдров $\{\text{GeNi}_8\text{Ge}_4\}$ (Рис. 27, справа), и тогда структура SmNi_3Ge_3 идентична структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Хотя правильнее вместо кубооктаэдров выделять в структуре практически идеальные кубы $\{\text{GeNi}_8\}$, как показано слева на рисунке 27. Тройной блок, так же, как и в описанных ранее соединениях, можно отнести к типу CaBe_2Ge_2 . Бинарный блок, содержащий кубооктаэдрические фрагменты, отличается от стандартного кубооктаэдра типа AuCu_3 , тем, что атомы Ge не просто центрируют кубооктаэдр, а занимают всю его экваториальную плоскость, а значит блок типа AuCu_3 в этой структуре оказывается замещен

на блок типа AuCu , который, как было описано ранее, также является производным от структуры Cu , как и AuCu_3 .

Проводить аналогию между тройным германидом и описанными выше пниктидами можно, поскольку все эти соединения имеют близкую структуру, кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$) и имеют практически идентичные координаты атомов, несильно различающиеся лишь в нескольких позициях Вайкоффа параметром координаты z (Таблица 3).

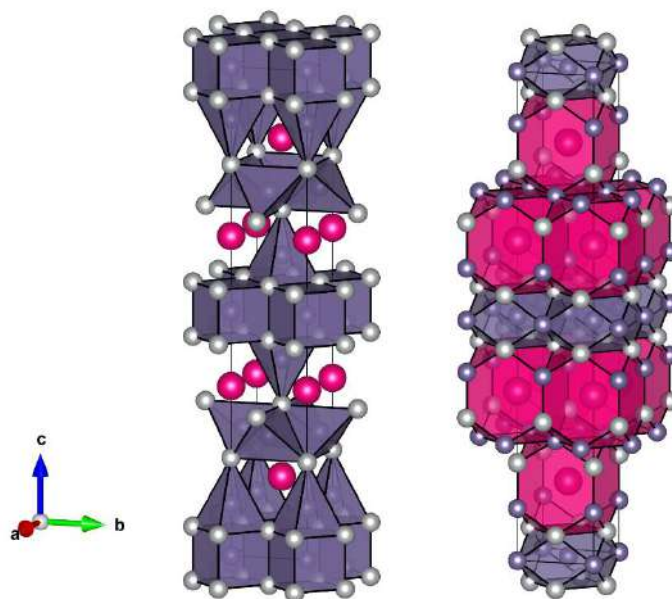


Рисунок 27. Кристаллическая структура SmNi_3Ge_3 в полиэдрических представлениях: кубы $\{\text{GeNi}_8\}$ в структуре (слева); кубооктаэдры $\{\text{GeNi}_8\text{Ge}_4\}$ и шестнадцативершинники $\{\text{SmNi}_8\text{Ge}_8\}$ в структуре (справа). Атомы Sm показаны розовым цветом, Ni - серым, Ge - фиолетовым.

2.4.5. Сравнение структур срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2

Все четыре соединения: $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$, $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$ и SmNi_3Ge_3 , похожи между собой, но при этом являются не строго изотипичными. Все они кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$, имеют схожие параметры кристаллических решеток и могут быть описаны как структуры срастания блоков типа AuCu_3 (или AuCu) и CaBe_2Ge_2 . В Таблицах 3 и 4 представлены параметры элементарных ячеек и координаты атомов для четырёх соединений, описанных выше.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек соединений, представляющих собой структуры срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 .

	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$	$\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$	$\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$	SmNi_3Ge_3
Пр. гр.	$I4/mmm$			
Z	2	2	2	4
a , Å	4.046	4.110	4.391	4.066
c , Å	26.850	27.500	26.299	25.137
V , Å ³	439.54	464.53	507.2	415.55

Большое разнообразие такого типа структуры позволяет формировать множество различных слоёв из тетраэдров (флюоритоподобных слоёв): $[\text{Co}_2\text{Ge}_2]$, $[\text{Ni}_2\text{Ge}_2]$, $[\text{Ni}_2\text{Sb}_2]$ и $[\text{Pt}_2\text{P}_2]$, которые могут быть разделены интерметаллическими слоями.

Кубооктаэдры построены из атомов в позициях Вайкоффа $8g$ и $2b$, а центрируют кубооктаэдры атомы в позиции $2a$. Слои из тетраэдров построены из атомов в позициях Вайкоффа $4e$ и $4d$ (Рис. 28).

Таблица 4. Координаты атомов для соединений, представляющих собой структуры срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 .

Позиция Вайкоффа	x	y	z	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$	$\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$	$\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$	SmNi_3Ge_3
$8g$ (z)	0	0.5	-	Pt3 (0.0705)	Ge2 (0.0806)	Ni2 (0.0516)	Ni1 (0.0553)
$4e$ (z)	0	0	-	0.495 P2 (0.1195)	Co1 (0.1173)	Sb1 (0.1034)	Ge1 (0.1063)
$4e$ (z)	0	0	-	Pt1 (0.2074)	Ge3 (0.2031)	Ni1 (0.2002)	Ni2 (0.1999)
$4e$ (z)	0	0	-	Eu (0.3348)	U2 (0.3298)	Eu (0.3500)	Sm (0.3465)
$4d$	0	0.5	0.25	P1	Co2	Sb2	Ge2
$2b$	0	0	0.5	Al	Ge1	Sb3	Ge4
$2a$	0	0	0	Pt2	U1	Ni3	Ge3

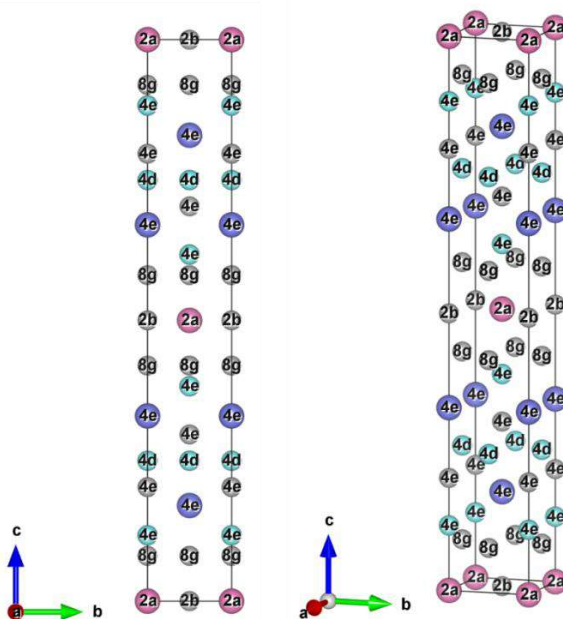


Рисунок 28. Элементарная ячейка структуры срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 с обозначением позиций Вайкоффа в двух проекциях.

Таким образом, оба тройных соединения $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$ являются структурными аналогами четверного фосфида $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и отличаются от него только несколькими особенностями:

- 1) Все позиции в тройных соединениях являются полностью заселёнными, тогда как одна из позиций фосфора в четверном фосфид-платиниде заселена частично.

- 2) Кубооктаэдры типа AuCu_3 в тройных структурах срастания центрированы одним из элементов, присутствующих и в тройном блоке (U - в $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$, Sb - в $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$), тогда как в четверной структуре кубооктаэдр центрирован новым четвёртым элементом.
- 3) Прототипы тройного блока EuNi_2Sb_2 и UCo_2Ge_2 кристаллизуются в структурном типе CaBe_2Ge_2 , а фосфид $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ кристаллизуется в более сложном структурном типе BaPd_2As_2 , который можно рассматривать как структуру срастания блоков CaBe_2Ge_2 и CeMg_2Si_2 .
- 4) При формировании структур срастания происходит подстройка структурных блоков друг под друга. В случае $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$ оба блока искажаются, растягиваясь вдоль оси c . В структурах же $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$ оба блока также искажаются относительно бинарного и тройного прототипов структурных блоков: интерметаллический блок сжимается вдоль оси c , а тройной – растягивается вдоль оси c .

2.4.6. Структура минерала халькоталлита

Стоит отметить, что похожее на структуры срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 строение имеет редкий минерал халькоталлит (Рис. 29). Его общую формулу можно записать следующим образом: $(\text{Tl}, \text{K})_2(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag})_{6.35}\text{SbS}_4$ [138]. Часто его структуру (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4/mmm$) описывают как слоистую, в которой половина сульфидных слоёв содержит только атомы меди и вакансии, а вторая половина содержит одновременно сурьму и медь. Эти слои закономерно чередуются и соединяются атомами Tl (K).

Наглядно представить строение минерала можно с помощью полиэдров. В структуре присутствуют кубооктаэдры $\{\text{SbCu}_{12}\}$, в которых есть частичная заселённость одной из позиций меди (атомы меди, лежащие в одной плоскости с атомами сурьмы). Кубооктаэдры соединены в слой посредством общих граней. Атомы Tl(K) в структуре минерала окружены 8 атомами серы, образуя квадратные призмы $\{\text{Tl}(\text{K})\text{S}_8\}$. В слой такие призмы соединены с помощью общих граней. Между слоями призм находится антифлюоритоподобный слой из тетраэдров $\{\text{CuS}_4\}$, связанных посредством общих ребер. Таким образом, эту структуру также можно представлять, как структуру срастания бинарного блока типа AuCu_3 с тройным состава AB_2X_2 , однако в данном случае уже не типа CaBe_2Ge_2 , а типа ThCr_2Si_2 , поскольку сложный шестнадцативершинник $\{\text{TlCu}_8\text{S}_8\}$ симметричен относительно собственной экваториальной плоскости, как это видно из рисунка 29 (справа). В этом и состоит основное отличие структуры данного минерала от структур $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$.

Помимо этого, в структуре халькоталлита тройной блок является очень сильно растянутым вдоль оси c , а полиэдром $Tl(K)$ является уже не квадратная антипризма, а призма.

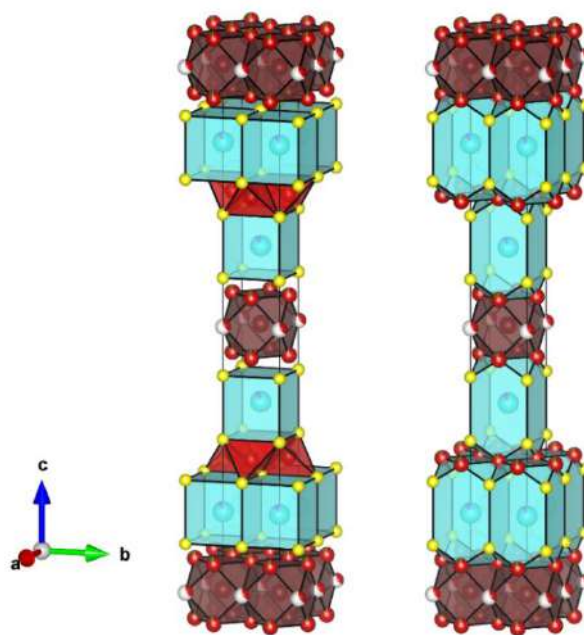


Рисунок 29. Кристаллическая структура минерала халькоталлита в двух различных полиэдрических представлениях. Атомы $Tl(K)$ показаны голубым цветом, Cu - красным, Sb - коричневым, S - жёлтым.

Интересным является тот факт, что этот минерал считается прототипом и первым представителем целой группы высокотемпературных сверхпроводников, относящихся к классу соединений типа “32225”: $Sr_3Sc_2O_5Fe_2As_2$, $Sr_3Fe_2O_5Cu_2S_2$, $Sr_3Sc_2O_5Cu_2S_2$ и т. д. [139].

2.4.7. Структурный тип $CaNi_5Ge_3$

Ещё одно интересное соединение со структурой срастания было описано в работе [140]. Авторы исследовали систему $Ca-Ni-Ge$ и получили соединение $CaNi_5Ge_3$, кристаллизующееся в новом собственном структурном типе (пр. гр. $P4/mbm$). Авторы, синтезировавшие данный интерметаллид, утверждают, что соединение $CaNi_5Ge_3$ может быть получено с использованием дугового сплавления с последующим отжигом при $950^\circ C$.

Структура $CaNi_5Ge_3$ может быть получена путём чередования вдоль оси c блоков $\{Ni_3Ge\}$ типа $AuCu_3$ с блоками $\{CaNi_2Ge_2\}$ типа $ThCr_2Si_2$ (Рис. 30, б). Важными отличиями от ранее описываемых соединений со структурой срастания является, во-первых, то, что вместо блока типа $CaBe_2Ge_2$ в этой структуре присутствует родственный ему более симметричный $ThCr_2Si_2$, а во-вторых, тройной блок уже не является удвоенным.

Таким образом, структура является двухслойной. Первый слой составляют сильно сжатые по оси c кубооктаэдры $\{GeNi_{12}\}$, которые соединены друг с другом посредством общих ромбических граней. Вторым слоем выступают сложные многогранники, образованные из 8 атомов Ni и 8 атомов Ge , центрированные атомами Ca . Такое окружение

дублирует окружение атома кальция в структуре прототипа блока CaNi_2Ge_2 . Между собой эти многогранники соединяются посредством общих шестиугольных граней. Слой образуется соединением многогранников с помощью шестиугольных граней $\{\text{Ni}_2\text{Ge}_4\}$. Оба слоя находятся точно друг под другом и соединяются посредством общих квадратных граней. Между собой слои кубооктаэдров германия и шестигранников кальция соединяются посредством общих квадратных граней.

Как видно на рисунке 30 (в) элементарная ячейка CaNi_5Ge_3 является удвоенной по параметрам a и b относительно AuCu_3 . Это связано с тем, что атомы Ge, расположенные внутри кубооктаэдров, занимают не центр кубооктаэдра, а слегка смещены. То есть, сам слой из атомов германия оказывается несколько повёрнут по оси c .

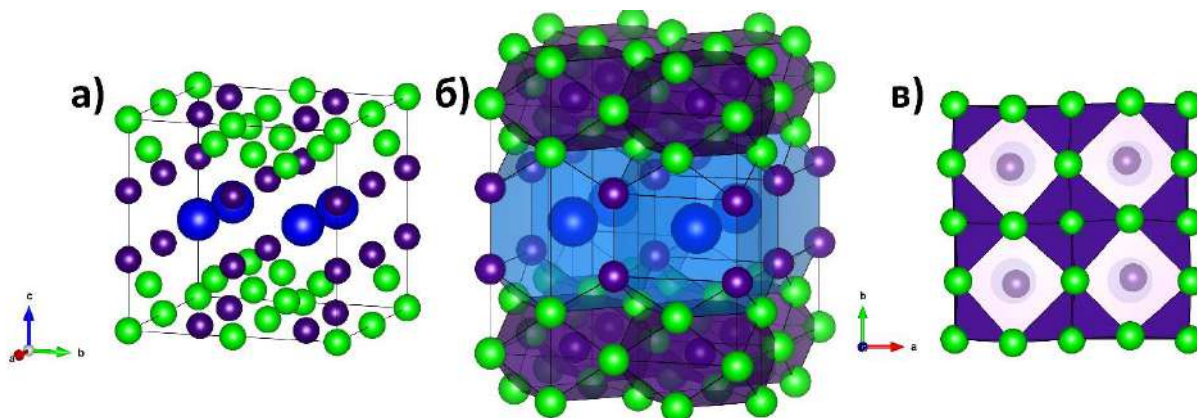


Рисунок 30. а) Элементарная ячейка интерметаллида CaNi_5Ge_3 ; б) Кристаллическая структура в полиэдрическом представлении; в) другая проекция кристаллической структуры CaNi_5Ge_3 . Атомы Ca показаны синим цветом, Ni - зелёным, Ge - фиолетовым.

При образовании структуры срастания происходит подстройка блоков друг под друга. При этом кубооктаэдры $\{\text{GeNi}_{12}\}$ сжимаются. В структуре интерметаллида Ni_3Ge высота кубооктаэдрического фрагмента, так же, как и ширина, составляет $3.57 \text{ \AA}$, в CaNi_5Ge_3 высота бинарного блока составляет $2.82 \text{ \AA}$, тогда как ширина равна $4.04 \text{ \AA}$. Поэтому степень сжатия достигает порядка 30%. Что же касается тройного блока, то он практически не изменяется, лишь на несколько сотых $\text{ \AA}$ растягиваясь вдоль осей a и b .

Соединение CaNi_5Ge_3 является температурно-независимым парамагнетиком в пределах от 10 К до 300 К. В измеренном температурном интервале признаков сверхпроводимости не наблюдается.

2.4.8. Структурный тип BaCu_6P_2

Существует и еще одно семейство соединений, структура которого также может быть описана как структура срастания с участием кубооктаэдрических фрагментов. Так, в 1995 году А. Мевис и его группа получили фосфид BaCu_6P_2 [141]. В его структуре блоки типа

ThCr_2Si_2 срастаются с блоками типа Cu (Рис. 31). Помимо фосфида авторами также был обнаружен и изоструктурный арсенид BaCu_6As_2 .

В структуре BaCu_6P_2 можно выделить два блока или два слоя из полиэдров. Первый образован 16 вершинными многогранниками, соединенными через гексагональные грани, окружение Ba в которых можно описать, как 8 атомов Cu (квадратная призма) + 8 атомов P (квадратная призма). Этот блок соответствует блоку типа ThCr_2Si_2 . Второй слой сформирован из сплюснутых кубооктаэдров, соединенных между собой через общие ромбические грани. Атом Cu окружен 12 такими же атомами, таким образом, данная структура может быть описана как тетрагональное искажение структуры меди. Два блока соединены между собой через общие квадратные грани и располагаются ровно друг над другом.

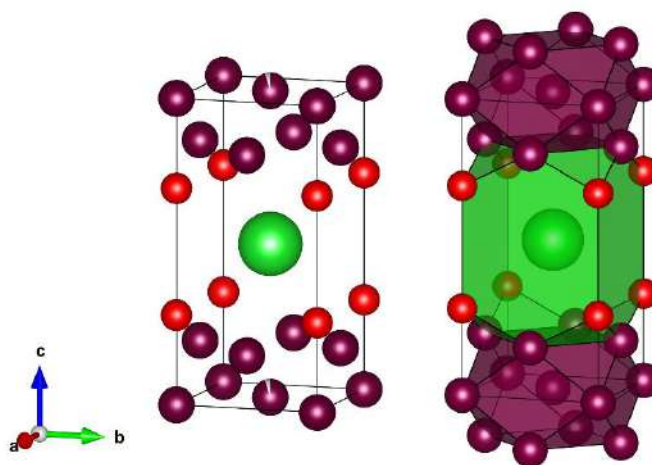


Рисунок 31. Элементарная ячейка BaCu_6P_2 (слева) и его кристаллическая структура в полиэдрическом представлении (справа). Атомы Ba показаны зелёным цветом, Cu - бордовым, P - красным.

Помимо тройных соединений авторам [141] также удалось получить несколько четверных соединений, в которых позиция меди, расположенная в центре кубооктаэдров, частично замещалась на атомы другого металла: $\text{BaCu}_{5.6}\text{Ag}_{0.4}\text{P}_2$ и $\text{BaCu}_{5.2}\text{Au}_{0.8}\text{P}_2$. Тем самым, им удалось заменить блок типа Cu на блок типа AuCu_3 . Также были предприняты попытки получить аналогичные соединения стронция и сурьмы, которые не увенчались успехом. Также не удалось и полностью заменить все атомы меди атомами серебра или золота.

2.5. Тройные фосфид-платиниды

На сегодняшний день известно множество тройных фосфид-платинидов различного строения. Поскольку одними из основных объектов данной научной работы являются сложные четверные фосфид-платиниды, то данный раздел будет посвящен известным тройным соединениям, существующим в системах R-Pt-P, где R = Ca, Sr, Ba, Ln. Основные

структурные типы и примеры соединений, в них кристаллизующихся, представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Известные тройные фосфид-платиниды щелочноземельных и редкоземельных элементов и их отнесение к структурным типам.

Структурный тип	Соединение	Ссылка	Структурный тип	Соединение	Ссылка
AlB₂	EuPt _{0.65} P _{1.35}	[142]	BaPd₂As₂	CaPt ₂ P _{1.43}	[79]
	EuPt _{0.80} P _{1.20}	[142]		LaPt ₂ P _{1.44}	[80]
	CaPt _{0.65} P _{1.35}	[142]		CePt ₂ P _{2-x}	[80]
	CaPt _{0.85} P _{1.15}	[142]		PrPt ₂ P _{2-x}	[80]
	SrPt _{0.75} P _{1.25}	[143]		NdPt ₂ P _{2-x}	[80]
TiNiSi	LaPtP	[144]		SmPt ₂ P _{1.50}	[80]
LaIrSi (SrSi₂)	BaPtP	[143]		EuPt ₂ P _{1.62}	[79]
CaPtP	CaPtP	[142]	BaAu₃Ge	CaPt ₃ P	[145]
SrPtSb	SmPtP	[146]		LaPt ₃ P	[145]
	GdPtP	[146]		CePt ₃ P	[147]
	TbPtP	[146]		SrPt ₃ P	[145]
	DyPtP	[146]		EuPt ₃ P	[148]
	TmPtP	[146]	BaPt₄As₆	SrPt ₄ P ₆	[149]
	YbPtP	[146]	CePd₄P₂	CePt ₄ P ₂	[150]
	LuPtP	[146]	SrPt₆P₂	EuPt ₆ P ₂	[148]
ZrBeSi	EuPtP	[151,152]		SrPt ₆ P ₂	[153]
DyPt₈P₂	CaPt ₈ P ₂	[154]	BaPt₂P₃	BaPt ₂ P ₃	[149]
	DyPt ₈ P ₂	[155]	SrPt₁₀P₄	SrPt ₁₀ P ₄	[156]
	LaPt ₈ P ₂	[154]	Sm₂Pt₆P₃	Sm ₂ Pt ₆ P ₃	[157]
Ce₂Pt₈P	Ce ₂ Pt ₈ P	[158]	Pd₅TlAs	Yb _{0.96} Pt ₅ P	[159]

Как видно из таблицы 5 фосфид-платиниды демонстрируют большое разнообразие стехиометрий, однако в большинстве случаев основным элементом в соединении является именно Pt (её больше всего в составе). Также можно заметить, что многие соединения являются уникальными и кристаллизуются в собственных структурных типах.

Помимо обычных тройных фосфид-платинидов встречаются так называемые псевдочетверные соединения, в которых какая-либо позиция в кристаллической структуре совместно заселена атомами двух различных элементов (чаще всего совместное заселение характерно либо для ЩЗМ или РЗМ, либо для Р и As). Подобное замещение характерно для соединений со стехиометрией 1:1:1. Например, Eu_{0.2}Gd_{0.8}PtP (тип SrPtSb) [152], Eu_{0.8}Gd_{0.2}PtP и Eu_{0.5}Sr_{0.5}PtP (тип EuPtP) [152]. Структуры, где часть атомов Р заменена на другой пниктоген (в основном, это As) также встречаются. Например, EuPtAs_{0.3}P_{0.7} (тип BeZrSi) [160]. Некоторые структурные типы были описаны ранее, например, BaPd₂As₂, структурные же особенности остальных будут подробно рассмотрены далее.

2.5.1. Структурный тип AlB_2 и производные от него состава $RPtP$

Среди тройных фосфид-платинидов соединения со стехиометрией 1:1:1 образуют достаточно большое семейство. Самым часто встречающимся является структурный тип $SrPtSb$. Однако, стоит заметить, что даже те структурные типы, которые являются собственными (например, $CaPtP$) так или иначе, все равно являются тройными производными от структуры широко распространённого интерметаллида AlB_2 .

Интерметаллид AlB_2 кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6/mmm$). В его структуре атомы В образуют графитоподобные слои (плоские сетки из правильных шестиугольников, напоминающие «соты»), которые располагаются друг над другом без смещения (Рис. 32, а,б,в). Атомы Al находятся между образовавшимися слоями над и под серединой каждого шестичленного цикла, таким образом, координационным полиэдром алюминия является гексагональная призма ($KЧ = 12$). В целом, структуру AlB_2 можно описывать и в терминах плотнейших упаковок: атомы алюминия образуют простую гексагональную упаковку – позиция $1a$ (0; 0; 0), в которой атомы бора занимают все тригонально-призматические пустоты – позиция $2d$ ($\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}$; $\frac{1}{2}$) [161].

Структурный тип AlB_2 является прародителем (прототипом) для многих более сложных структур, так, на его основе получено 46 структурных типов бинарных и тройных ИМС с составами RX_2 , RT_2 , RTX , R_2TX_3 и др. ($R = \text{ЩЗМ}$ или $PЗМ$; $T = \text{переходный металл}$; $X = p\text{-элемент}$) [161]. Структурное сходство таких соединений проявляется в том, что атомы переходного металла (Т) и атомы p -элемента (Х) упорядоченно занимают позиции бора в структуре типа AlB_2 ; при этом характерными структурными мотивами выступают плоские или изогнутые шестичленные кольца, состоящие из $\{X_6\}$, $\{T_6\}$, $\{T_3X_3\}$ или $\{T_2X_4\}$, которые разделены атомами R. Далее будут описаны только те структурные типы, в которых кристаллизуются тройные фосфид-платиниды.

Структурный тип $SrPtSb$ (пр. гр. $P\bar{6}m2$) представляет собой простейший вариант тройного упорядочения структуры типа AlB_2 [143]. В его структуре каждый плоский шестиугольник сформирован упорядоченно из трёх атомов Pt и трёх атомов Sb, чередующихся между собой, как это показано на рисунке 32 (г). Таким образом, каждый атом платины имеет тригонально-плоскостную координацию атомами сурьмы, и наоборот. Среди тройных фосфид-платинидов в структурном типе $SrPtSb$ кристаллизуется целый ряд соединений $RPtP$, где $R = PЗЭ$ (Таблица 5).

Структурный тип $ZrBeSi$ (пр. гр. $P6_3/mmc$) можно рассматривать как тройной упорядоченный вариант Ni_2In , также являющийся производным от AlB_2 [162]. В его структуре также можно найти плоские шестиугольники $\{Be_3Si_3\}$ их чередующихся атомов бериллия и кремния. Между «графитоподобными» слоями располагаются атомы Zr.

Главное отличие от структуры SrPtSb состоит в том, что каждый второй слой шестиугольников повернут на 60° относительно соседнего, что приводит к удвоению параметра c элементарной ячейки (Рис. 32, д). В этом структурном типе кристаллизуется EuPtP [151].

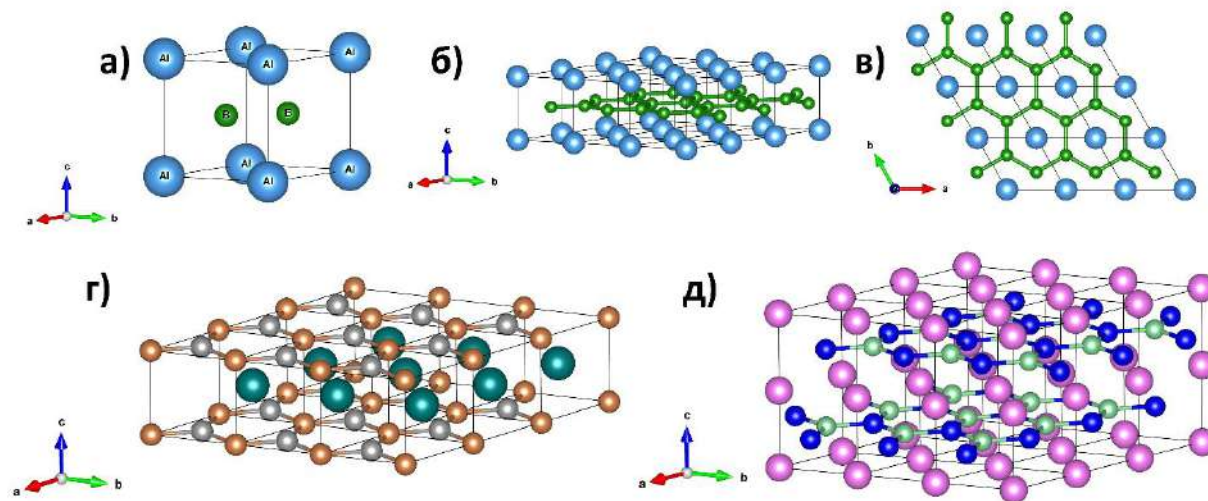


Рисунок 32. а) Элементарная ячейка AlB_2 ; б) графитоподобные слои в структуре AlB_2 ; в) проекция на плоскость ab структуры AlB_2 ; г) кристаллическая структура SrPtSb ; д) кристаллическая структура ZrBeSi . Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt – серым, Sb – коричневым, Zr – розовым, Be – бледно-зелёным, Si – синим.

Структурный тип CaPtP (пр. гр. $Pb2_1m$) является одним из представителей «ромбической ветки» производных от AlB_2 [142, 161]. Однако, если в структуре AlB_2 шестиугольники в «графитоподобных» плоских слоях правильные и состоят из одного типа атомов, в структуре же CaPtP шестиугольники образованы уже двумя типами атомов (Pt и P), как это показано на рисунке 33. Все позиции существенно смещены относительно позиций в подрешётке, что приводит к сильно искажённой тригонально-плоскостной координации атомов платины и фосфора. Кроме того, атомы платины сильно смещаются друг к другу, в результате чего расстояние Pt1—Pt2 составляет всего $2.85 \text{ \AA}$, что лишь немного больше, чем в гранецентрированной кубической (ГЦК) Pt. Таким образом, в структуре CaPtP образуется два различных типа колец $\{\text{Pt}_3\text{P}_3\}$: просто искажённые шестиугольники и шестиугольники, приближённые к пятиугольникам из-за наличия пар атомов Pt, связанных между собой электростатическим взаимодействием. Следовательно, некоторые атомы Ca лежат в центре пятиугольных призм и имеют КЧ = 10 (6 атомов Pt и 4 атома P), другие же атомы Ca находятся в центрах шестиугольных призм с искажёнными (относительно AlB_2) основаниями, состоящих из 6 атомов Pt и 6 атомов P, и имеют КЧ = 12.

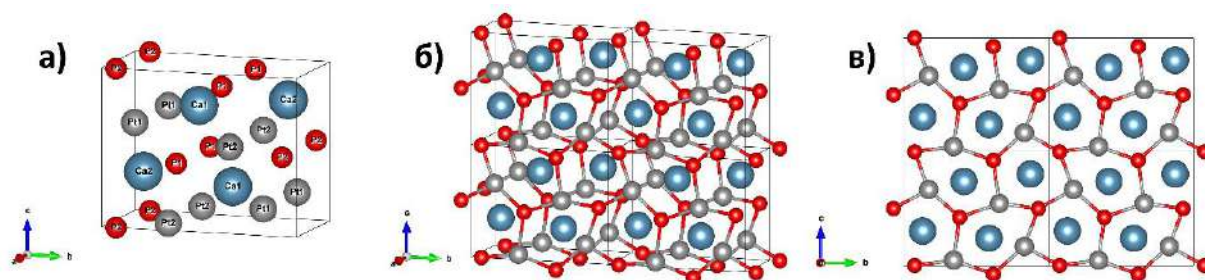


Рисунок 33. а) Элементарная ячейка CaPtP; б) «графитоподобные» слои в структуре CaPtP; в) проекция на плоскость *bc* структуры CaPtP.

Самая крупная группа ромбически искажённых соединений, родственных AlB_2 , — это соединения со структурой типа KHg_2 (пр. гр. *Imam*) [163] и её сверхструктуры, самой распространённой из которых является TiNiSi (Рис. 34). В структуре этого бинарного соединения атомы ртути образуют сильно изогнутую сеть наклонённых шестиугольников, а атомы К располагаются между полученными шестиугольниками. Из-за сильного наклона шестиугольников возникают межслоевые связи, что приводит к зигзагообразному расположению атомов калия перпендикулярно шестиугольникам. В результате каждый атом Hg имеет слегка искажённую тетраэдрическую координацию соседними атомами ртути. Поскольку межслоевые расстояния Hg—Hg очень близки к внутрислоевым, между наклонёнными гексагональными слоями формируются квадраты $\{\text{Hg}_4\}$. В структурном типе TiNiSi (пр. гр. *Pm3n*) упорядочение атомов никеля и кремния достигается за счёт смещения от центра в объёмно-центрированной решётке подъячейки типа KHg_2 . В этом структурном типе кристаллизуется LaPtP [144].

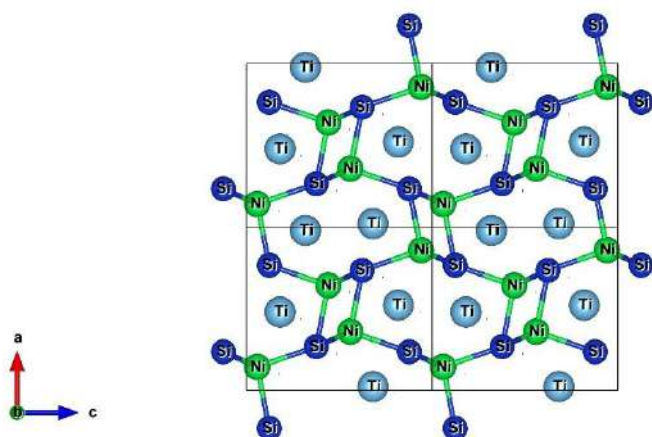


Рисунок 34. Кристаллическая структура TiNiSi .

2.5.2. Структурный тип LaIrSi

Структурный тип LaIrSi (пр. гр. $P2_13$) представляет собой кубическую слоистую структуру, основанную на трёхмерной кремниевой решётке фазы Цинтля SrSi_2 , с упорядоченным замещением Si на атомы Ir [164]. В каждом слое решётку формируют атомы

Ir и Si, а La встраивается в пустоты в ней (Рис. 35). Каждый атом Ir окружён тремя атомами Si, и наоборот. Расстояние Ir-Si сопоставимо с суммой ковалентных радиусов атомов, что свидетельствует о значительной доле ковалентности связи, благодаря чему и формируются трёхмерные слои [165].

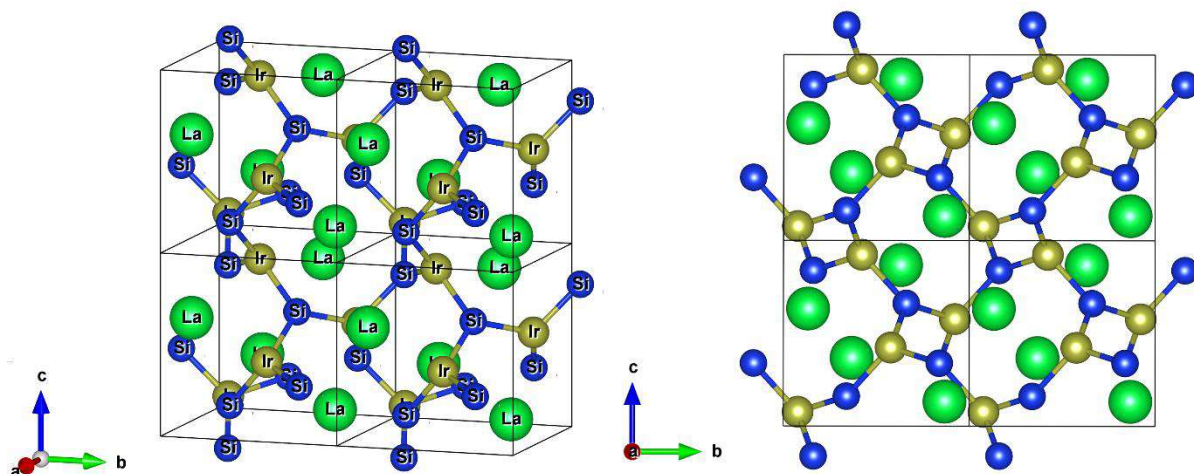


Рисунок 35. Кристаллическая структура LaIrSi в двух различных проекциях.

В структуре LaIrSi можно найти определенные сходства со структурой AlB_2 и ее производными, поскольку в ней также можно выделить плоские «сотоподобные» слои, между которыми располагаются атомы редкоземельного металла. Однако если в AlB_2 «сотами» являются правильные шестиугольники, то в LaIrSi чередуются квадраты и искажённые восьмиугольники из атомов Si и Ir. В данном структурном типе среди тройных фосфид-платинидов со стехиометрией 1:1:1 кристаллизуется соединение BaPtP [143].

2.5.3. Структурный тип $Sm_2Pt_6P_3$

Как видно из таблицы 5 целый ряд соединений состава RPt_2P_{2-x} кристаллизуется в структурном типе $BaPd_2As_2$, являющимся «стекингвым» производным от структурного типа $CaBe_2Ge_2$. Его структура была подробно изложена в разделах 2.3.4. и 2.3.7. Существует еще один структурный тип, в котором также встречаются упорядоченные фрагменты типа $BaAl_4$, - это $Sm_2Pt_6P_3$ (пр. гр. $I4_1/amd$) [157].

Основной «строительной единицей» в структуре этого соединения является блок состава $\{Sm_2Pt_6P_3\}$, который практически полностью соответствует аналогичному фрагменту структуры типа $CaBe_2Ge_2$ за исключением одного существенного отличия – в тетраэдрическом слое $\{Pt_4\}$ половина из позиций атомов P отсутствует, причём отсутствуют упорядоченно. Вследствие этого тетраэдры соединяются уже не по рёбрам, а по вершинам. Из-за этого меняется и координация атомов платины, теперь их окружает не квадратная пирамида из атомов фосфора, а всего три атома P в тригонально-плоскостной геометрии. Окружение другой позиций атомов фосфора по-прежнему представляет собой

квадратную пирамиду. Таким образом, тетраэдры $\{PPt_4\}$ и пирамиды $\{PPt_5\}$ соединяются между собой и друг с другом через общие вершины, образуя трёхмерную сеть, в пустотах которой располагаются атомы Sm, как это показано на рисунке 36 (слева). Если рассматривать окружение атома самария, то теперь они окружены не сложным 16-вершинным полиэдром, как это было в структуре $CaBe_2Ge_2$, а 14-вершинным полиэдром (Рис. 36, справа), он получается из-за отсутствия двух атомов фосфора в тетраэдрическом слое. Элементарная ячейка $Sm_2Pt_6P_3$ содержит четыре таких сложных блока $\{Sm_2Pt_6P_3\}$, которые повёрнуты друг относительно друга на 90° вокруг оси c и сдвинуты на половину параметра b . Благодаря такой организации параллельно плоскости ab формируются двойные слои из атомов Pt.

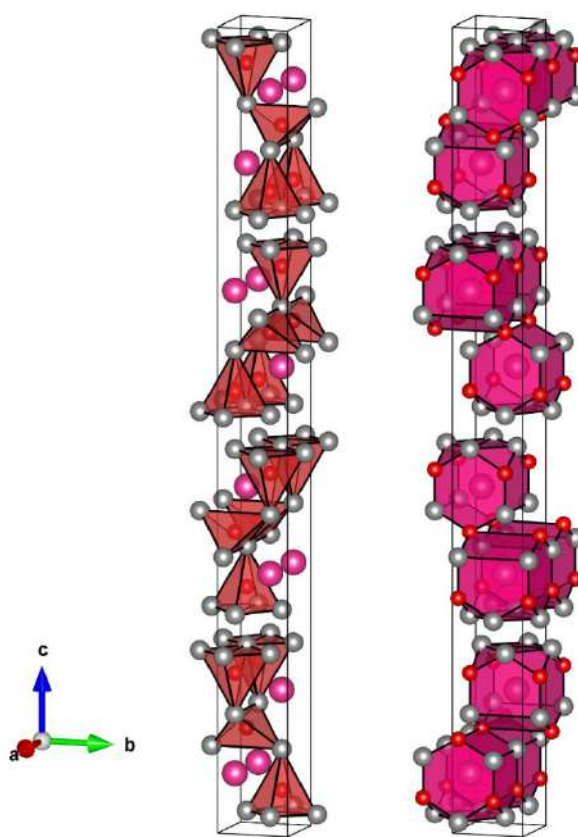


Рисунок 36. Тетраэдры $\{PPt_4\}$ и квадратные пирамиды $\{PPt_5\}$ (слева), 14-вершинные полиэдры (справа) в структуре $Sm_2Pt_6P_3$. Атомы Sm показаны розовым цветом, Pt - серым, P - красным.

2.5.4. Структурный тип $DyPt_8P_2$

Структурный тип $DyPt_8P_2$ (пр. гр. $I2/m$), хотя и не является производным от структуры типа $BaAl_4$, но тем не менее, имеет с ним определённое сходство [155]. Основу его структуры составляют двойные слои из атомов Pt, располагающиеся вдоль плоскости ac , чередующиеся вдоль оси b со слоями из других атомов. В двойных слоях атомы Pt можно представить соединёнными в слегка искажённые квадраты, причем второй слой смещен относительно первого на половину диагонали полученных «квадратов». При

рассмотрении большего количества слоёв получается гранецентрированное расположение атомов, близкое к кубическому, как и в металле Pt.

Вокруг каждого атома Dy находится 4 атома Р, образующих искажённые квадраты $\{DyP_4\}$, почти параллельные плоскости ab и соединённые между собой общими рёбрами Р-Р вдоль оси b , формируя бесконечные «ленты», идущие через всю структуру. Сверху и снизу «ленты» $\{DyP_4\}$ ограничены двойными слоями Pt, а с двух других сторон – единичными атомами Pt, не участвующими в образовании двойных слоёв. Всего в ближайшем окружении атомов Dy находится 16 атомов: 12 атомов Pt и 4 атома Р. Координационный полиэдр Dy можно описать в виде двух призм $\{Pt_4P_4\}$ и $\{Pt_8\}$, повернутых относительно друг друга на 45° и несколько наклоненных друг к другу (Рис. 37, справа). Вдоль плоскости ac полиэдры между собой никак не связаны. Интересно, что эти 16-вершинные многогранники по своей форме и строению напоминают 16-вершинные полиэдры, наблюдаемые в структурах, производных от $BaAl_4$.

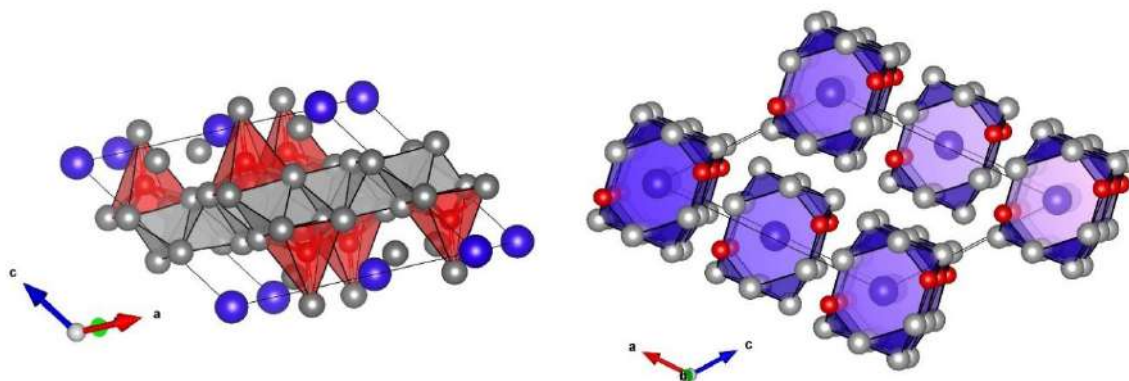


Рисунок 37. Кристаллическая структура $DyPt_8P_2$ в полиэдрическом представлении (слева) и 16-вершинные полиэдры из атомов Р и Pt вокруг атомов Dy в структуре $DyPt_8P_2$ (справа). Атомы Dy показаны фиолетовым цветом, Pt – серым, Р – красным.

Структуру $DyPt_8P_2$ можно описать и иным способом, как представлено на рисунке 37, слева. Каждый атом Р окружен пятью атомами Pt, образующими искажённую квадратную пирамиду $\{PPt_5\}$ с атомом Р в центре, причём атом Pt, не входящий в двойные слои, является вершиной. Пирамиды соединены между собой общими вершинами оснований. Вдоль других осей связи между пирамидами отсутствуют. В пустотах между цепочками из пирамид (вершины пирамид в цепочках смотрят друг на друга) расположены атомы Dy. Можно выделить и другие полиэдры из Pt и Р. Если вокруг Р построить четырёхугольные пирамиды из атомов Pt, тогда оставшиеся атомы Pt образуют слой из тетраэдров. Наличие такого тетраэдрического слоя также роднит структуру $DyPt_8P_2$ со структурой $BaAl_4$.

2.5.5. Структурный тип BaAu_3Ge

Структурный тип BaAu_3Ge (пр.гр. $P4/nmm$) содержит в себе блоки сразу нескольких различных структур-прародителей: с точки зрения геометрии решётки и координационных многогранников родственной структурой можно считать CeMg_2Si_2 , производный от типа BaAl_4 ; другим же вариантом считается представление структуры в качестве тетрагонально заполненного варианта кубической структуры типа AuCu_3 [166].

В структуре BaAu_3Ge атомы Au образуют квадратную сетку, в «отверстиях» над и под которой находятся атомы Au и Ge. Вместе Au и Ge образуют октаэдры $\{\text{GeAu}_5\}$ с чередующимся положением Ge в них (в отличие от октаэдров $\{\text{Mg}_4\text{Si}_2\}$, где все блоки ориентированы одинаково), соединённые между собой общими вершинами с атомами Au в плоскости ab . Ge имеет в своём окружении 5 атомов Au, образуя квадратную пирамиду $\{\text{GeAu}_5\}$ (Рис. 38). Ba расположен в пустотах между октаэдрическими блоками и имеет в своём ближайшем окружении 4 атома Ge, составляющих искаженный тетраэдр, и 12 атомов Au, составляющих кубооктаэдр, напоминающие аналогичные в структуре типа AuCu_3 .

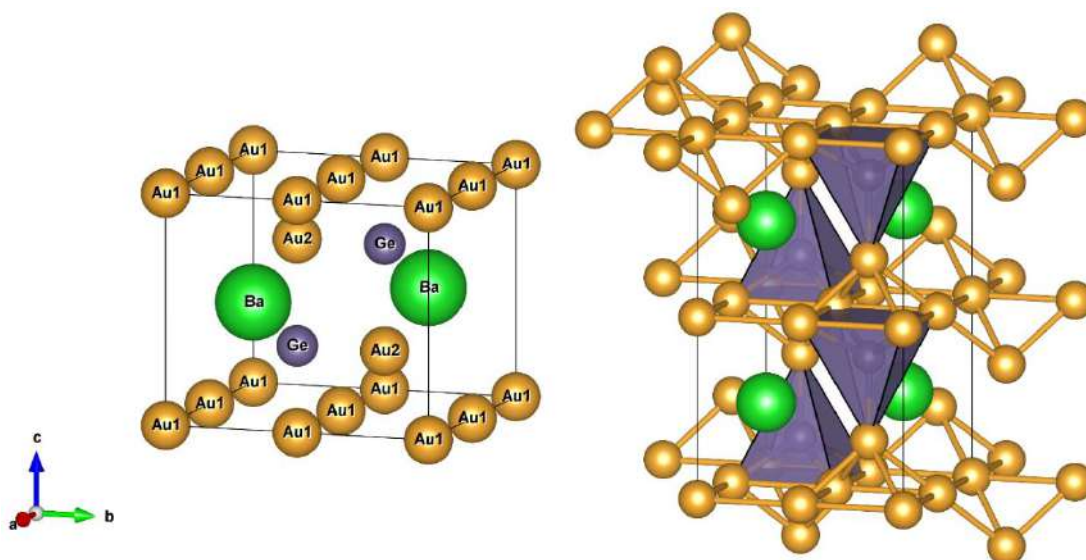


Рисунок 38. Элементарная ячейка BaAu_3Ge (слева) и его кристаллическая структура в полиэдрическом представлении (справа).

Интересно, что фосфид-платиниды, кристаллизующиеся в этом структурном типе образуют целое уникальное семейство соединений APt_3P , где $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$, которые проявляют сверхпроводимость при $T_c = 8.4 \text{ K}, 6.6 \text{ K}$ и 1.5 K , соответственно [145]. Однако, в отличие от всех сверхпроводящих аналогов, в CePt_3P сверхпроводимость не наблюдается вплоть до температуры 0.5 K . Вместо этого в CePt_3P выявлено сосуществование трёх эффектов: антиферромагнитного упорядочения, эффекта Кондо и эффекта влияния кристаллического электрического поля [147]. Ниже температуры магнитного упорядочения $T_N = 3.0 \text{ K}$ наблюдается индуцированный полем спин-флоп-переход (переориентация спинов), при этом температура Кондо имеет величину, сопоставимую с T_N .

2.5.6. Структурный тип SrPt_6P_2

Соединение SrPt_6P_2 кристаллизуется в собственном структурном типе (пр. гр. $P\bar{6}3$) [153]. Структуру этого сложного фосфид-платинида можно описать как гранецентрированную кубическую решётку (ГЦК) из атомов Sr, в тетраэдрических пустотах которой расположены атомы P. Стоит отметить, что атомы P смещены от идеального положения в центре тетраэдров к треугольной грани полиэдров $\{\text{PPt}_6\}$, образованных вокруг P атомами Pt и представляющих слегка искаженные тригональные призмы, в которых треугольники $\{\text{Pt}_3\}$ в основаниях призм слегка повёрнуты относительно друг друга. Искражённые призмы $\{\text{PPt}_6\}$ соединены между собой общими вершинами, образуя зигзагообразную сеть, проходящую через всю структуру SrPt_6P_2 . Также можно заметить, что многогранники $\{\text{PPt}_6\}$, соединённые общими углами, образуют восьмичленное трёхмерное кольцо $\{\text{Pt}_4\text{P}_4\}$, причём каждая призма $\{\text{PPt}_6\}$ является общей для восьми соседних колец. Эти кольца из искажённых призм придают структуре SrPt_6P_2 некоторое сходство с искажённой структурой перовскита. Атомы Sr находятся в пустотах между фрагментами колец $\{\text{Pt}_4\text{P}_4\}$, причём атомы Sr занимают только половину этих пустот. Таким образом, координационный полиэдр Sr — сильно искажённый кубооктаэдр, состоящий только из атомов Pt.

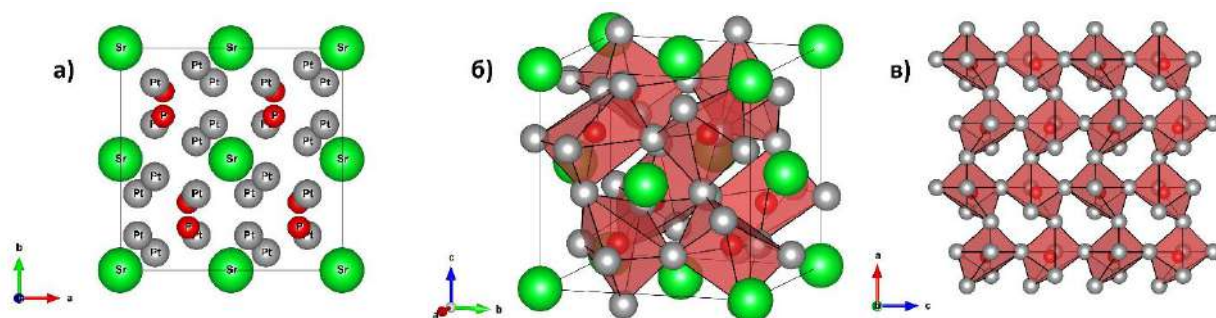


Рисунок 39. а) Элементарная ячейка SrPt_6P_2 ; б) кристаллическая структура SrPt_6P_2 в полиэдрическом представлении; в) кольца из искажённых призм $\{\text{PPt}_6\}$.

Стоит отметить, что соединение SrPt_6P_2 переходит в сверхпроводящее состояние при 0.6 K [153].

2.5.7. Структурные типы BaPt_4As_6 и BaPt_2P_3

Оба структурных типа BaPt_4As_6 и BaPt_2P_3 являются тройными производными от структуры пирита [149]. Структуру BaPt_4As_6 (пр. гр. $C2/c$) можно представить как производную от PtAs_2 (типа пирита, пр. гр. $P\bar{6}3$), в которой один атом бария на формульную единицу занимает позицию пары As_2 . Причём замена одной из пар As_2 атомами ЦЗМ вызывает переориентацию остальных пар, а также небольшое уменьшение расстояний Pt – As и As – As, связанное с обеспечением более плотной упаковки.

Элементарную решётку PtAs_2 образуют атомы Pt, создавая кубическую гранецентрированную решётку, а все пустоты занимают гантели из атомов As, имеющие различную ориентацию, причём середина гантели P_2 находится ровно в середине октаэдра из атомов платины $\{\text{Pt}_6\}$. Это структура идеального пирита. Атомы Ba, замещая некоторые гантели As_2 , искажают подрешётку из атомов Pt, поэтому октаэдры вокруг Ba и гантель As_2 становятся слегка искажёнными, а атом Ba немного смещён относительно центра внутри октаэдров из атомов Pt (Рис. 40).

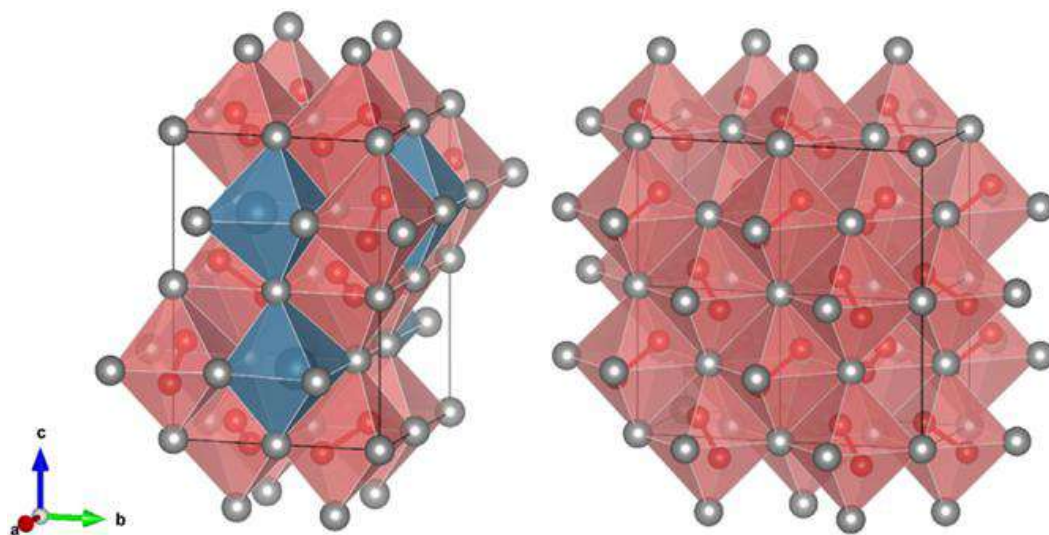


Рисунок 40. Полиэдрическое представление из октаэдров, образованных атомами платины структуры BaPt_4As_6 (слева) и PtAs_2 (справа). Атомы Ba показаны голубым цветом, Pt — серым, As — красным.

Соединение BaPt_2P_3 (пр. гр. $I2_1/c$) образует собственный структурный тип, также родственный типу пирита. Его структура построена из слоёв $\{\text{Ba}_2\text{Pt}\}$ и $\{\text{Pt}_3\text{P}_6\}$ [149], и теперь ни один атом Pt уже не имеет октаэдрического окружения атомами P, как в структуре PtP_2 типа пирита. Все атомы Pt более или менее плоско координированы четырьмя атомами P каждый (Рис. 41). Атомы P1 и P3 в качестве ближайших соседей имеют по одному атому P и трём атомам Pt, расположенных в сильно искажённой тетраэдрической конфигурации, координационное же окружение атомов P2 составляют 1 атом P, 2 атома Pt и 2 атома Ba. Особенность данной структуры заключается в том, что атомы P участвуют в формировании внутренней координационной сферы вокруг атомов Ba, в результате чего образуется полиэдр неправильной формы, состоящий из 5 атомов P и 4 атомов Pt.

В то время как в соединениях структурного типа BaPt_4As_6 расположение субъчеек типа пирита в элементарной ячейке ещё относительно легко распознать, то в случае структуры BaPt_2P_3 ситуация несколько сложнее. Структуру этого тройного соединения можно получить следующим образом: взять 3 ячейки PtP_2 на высоте $\frac{1}{2}$; удалить все «гантели» P_2 в этой плоскости; часть атомов Pt в этой плоскости заменить атомами Ba; переориентировать эти атомы Ba, а также «гантели» P_2 на высотах 0 и 1. В результате

образуется относительно рыхлая слоистая структура, в которой чередуются слои, примерно соответствующие атомной конфигурации PtP_2 , со слоями, построенными исключительно из атомов Ba и Pt.

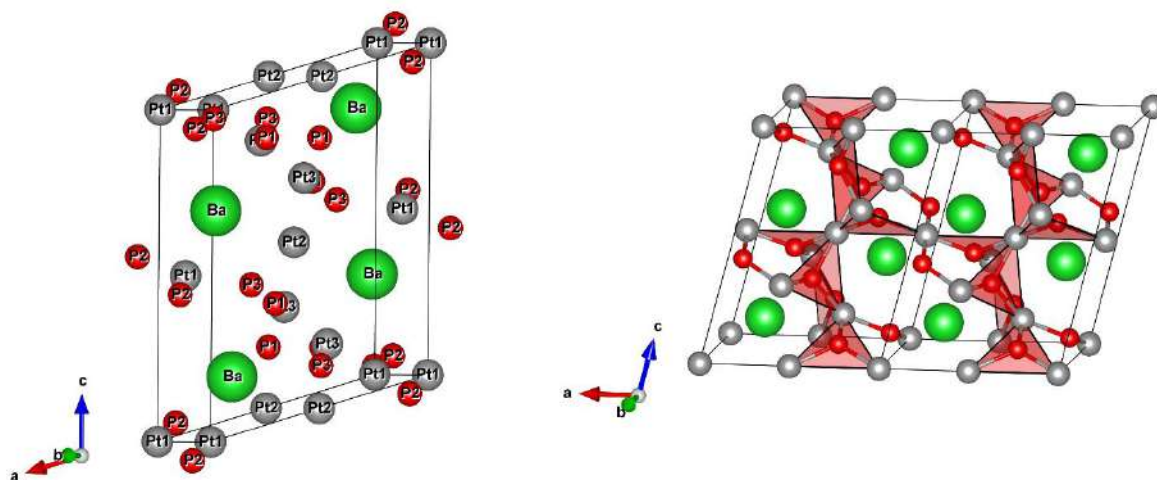


Рисунок 41. Элементарная ячейка BaPt_2P_3 (слева) и кристаллическая структура в полиэдрическом представлении (справа).

2.5.8. Структурный тип $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$

Структурный тип $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$) [156]. В качестве основной структурной единицы можно рассматривать сильно искажённый октаэдр (или тригональную призму) $\{\text{PPt}_6\}$. Его кристаллическую структуру, в целом, можно описывать с помощью двух типов слоёв, переплетённых друг с другом, которые совместно образуют достаточно сложную трёхмерную архитектуру, которая представлена на рисунке 42. Первый слой состоит из искажённых тригонально призматических полиэдров $\{\text{PPt}_6\}$, которые, соединяясь по рёбрам, формируют «сотоподобную сеть». Атомы Sr занимают центры этой сетки. Второй слой образован сетью сильно искажённых октаэдров $\{\text{PPt}_6\}$, которые, соединяясь по рёбрам, образуют пары. Пары же, в свою очередь, соединяясь по вершинам, формируют сеть, где расстояние Pt–Pt между соседними октаэдрами $\{\text{PPt}_6\}$ слишком мало для размещения атома Sr.

Стоит отметить, что похожие фрагменты наблюдаются и в структурах SrPt_3P и SrPt_6P_2 . Искражённые октаэдры $\{\text{PPt}_6\}$ напоминают искажённые антиперовскитные блоки в SrPt_3P . Однако в SrPt_3P октаэдры соединяются по вершинам и расположены антиполярно, тогда как в $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$ они организованы иначе: сначала соединяются по рёбрам в $\{\text{Pt}_{10}\text{P}_2\}$, а затем по вершинам. Тригональные призматические фрагменты $\{\text{PPt}_6\}$ очень похожи на те, что обнаружены в SrPt_6P_2 , но менее искажены. Это позволяет реализовать соединение по рёбрам в $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$, в отличие от соединения по вершинам в SrPt_6P_2 .

Интересно, что соединение $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$ демонстрирует наличие объёмной сверхпроводимости с критической температурой $T_{\text{кр}} = 1.4 \text{ К}$.

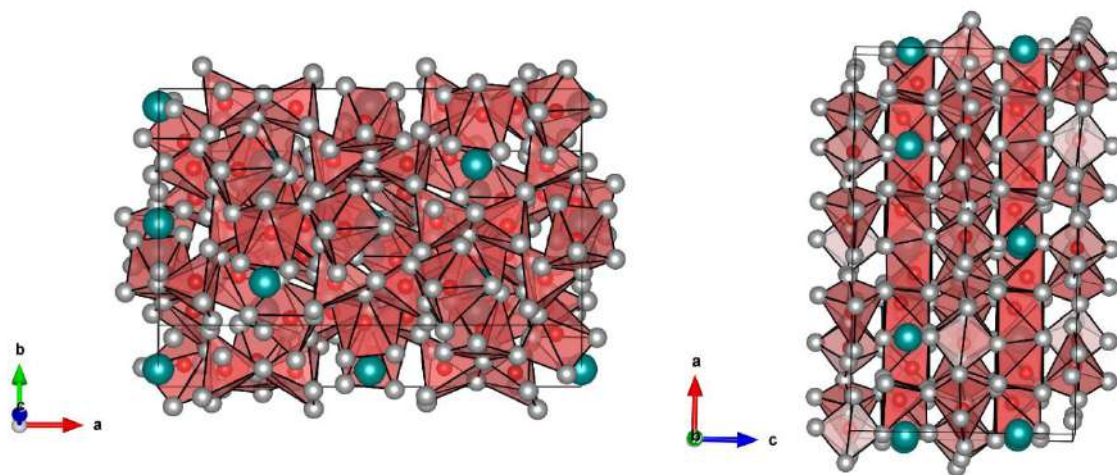


Рисунок 42. Кристаллическая структура $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$ в полиэдрическом представлении в двух различных проекциях. Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, P - красным.

2.5.9. Структурные типы CePd_4P_2 и $\text{Ce}_2\text{Pt}_8\text{P}$

Соединение CePt_4P_2 [150] кристаллизуется в структурном типе CePd_4P_2 (пр. гр. $Pnma$) [167]. В его структуре атомы Pt образуют два типа полиэдров вокруг атомов P: тетрагональные пирамиды $\{\text{PPt}_5\}$ и искажённые тетраэдры $\{\text{PPt}_4\}$ (Рис. 43, а). Эти полиэдры соединяются через вершины в слои, которые укладываются вдоль направления (001), формируя, таким образом, двумерный полианион $\{\text{Pt}_4\text{P}_2\}^{2-}$. Атомы Ce располагаются в пустотах этого полианиона. Следует отметить, что полиэдры $\{\text{PPt}_5\}$ и $\{\text{PPt}_4\}$ очень похожи на те, которые можно выделить в сложном фосфид-платиниде $\text{EuPt}_2\text{P}_{2-x}$ структурного типа BaPd_2As_2 .

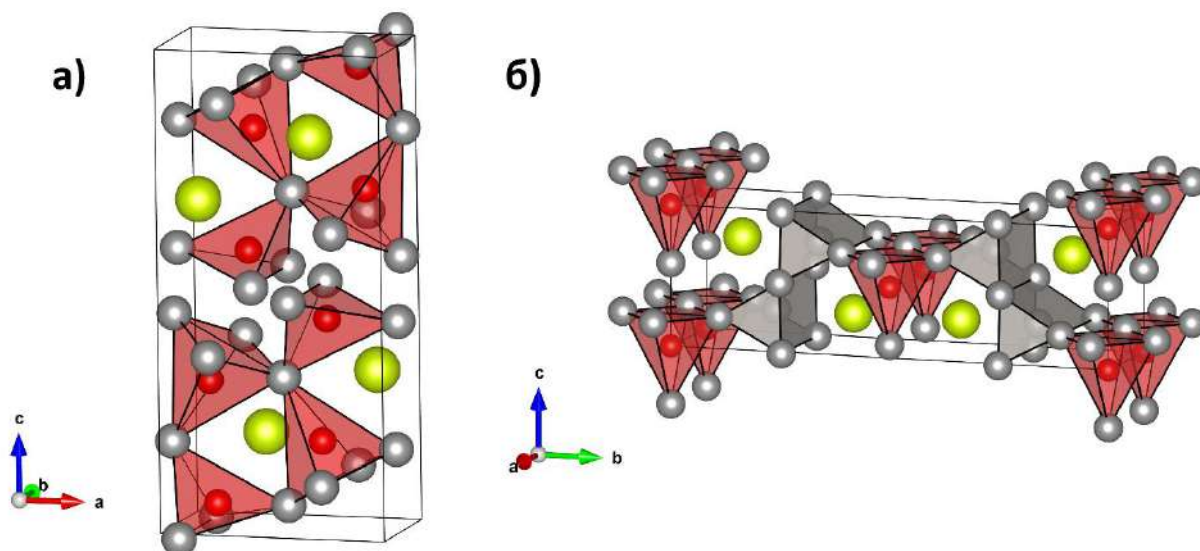


Рисунок 43. а) Кристаллическая структура CePt_4P_2 ; б) кристаллическая структура $\text{Ce}_2\text{Pt}_8\text{P}$. Атомы Ce показаны жёлтым цветом, Pt – серым, P – красным.

В системе Ce-Pt-P есть еще одно соединение с уникальной структурой – $\text{Ce}_2\text{Pt}_8\text{P}$ [158]. Это соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии (пр. гр. $Amm2$) и

образует свой собственный структурный тип. Его структуру лучше всего описывать как каркасную, построенную из тригональных призм $\{\text{PtPt}_6\}$ и тетрагональных пирамид $\{\text{PPt}_5\}$, причём атомы церия располагаются в пустотах этого каркаса (Рис. 43, б). Призмы $\{\text{PtPt}_6\}$ соединяются посредством общих граней, образуя колонки, вытянутые вдоль направления (100). Эти колонки связаны между собой через атомы Pt в вершинах призм и формируют слои, параллельные плоскости (010). Другие вершины соединены с цепочками пирамид $\{\text{PPt}_5\}$.

Интересно, что аналогичные структурные блоки — тригональные призматические слои и тетрагональные пирамидальные цепочки — присутствуют также в структурных типах AmCu_5 [168] и CePt_3B [169], а, следовательно, структура $\text{Ce}_2\text{Pt}_8\text{P}$ может быть представлена как структура срастания фрагментов CePt_5 (типа AmCu_5) и CePt_3P (типа CePt_3B) вдоль оси b .

Аналогичные пирамиды $\{\text{PPt}_5\}$ также присутствуют в кристаллической структуре CePt_4P_2 [150], где тригональные пирамиды соединены с тетраэдрами PPt_4 через вершины, образуя слои.

2.5.10. Общие структурные черты тройных фосфид-платинидов

Тройные фосфид-платиниды в системах R-Pt-P , где $\text{R} = \text{ЩЗМ}$ или РЗМ , демонстрируют исключительное структурное разнообразие: от слоистых структур к сложным трёхмерным каркасам, причём преобладают фазы, богатые платиной. Переход от системы к системе часто приводит к новым структурным типам, что затрудняет направленный поиск и синтез, даже близкие по составу фазы (например, состава RPtP) могут кристаллизоваться в различных структурных типах (SrPtSb , CaPtP , ZrBeSi). Однако, у всех вышеописанных тройных фосфид-платинидов можно выделить общие структурные черты или мотивы. Например, многие тройные соединения могут быть описаны как слоистые, что роднит их не только между собой, но ещё и с описанными бинарными ИМ (AlB_2 или BaAl_4). Большинство соединений со стехиометрией 1:1:1 в качестве основного элемента структуры имеют «графитоподобные» слои из атомов Pt и P, между которыми располагаются атомы РЗМ или ЩЗМ . Для остальных стехиометрий самыми распространёнными полиэдрами являются тетраэдры, квадратные пирамиды, а также искажённые тригональные призмы и октаэдры, образованные атомами платины вокруг атомов фосфора. Важно подчеркнуть, что один и тот же базовый структурный элемент/полиэдр может соединяться разными способами (по рёбрам/вершинам/граням), приводя к кардинально различающимся структурам, что свидетельствует о невероятной гибкости структурных мотивов.

2.6. Постановка задачи

Основная цель данной работы заключается в направленном поиске и синтезе новых четверных соединений, которые представляют собой структуры срастания, особенностью которых является наличие одной или нескольких магнитных подрешёток. В качестве основных объектов исследования были выбраны соединения, которые должны представлять собой структуры срастания устойчивых гетерометаллических фрагментов типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 .

Проведённый анализ литературных данных показал, что на сегодняшний день соединений с указанными структурами по отдельности известны сотни, а вот соединений, где бы такие фрагменты или родственные им срастались, - совсем мало, при этом кристаллическое строение или хотя бы модель структуры установлены только для нескольких. Это, прежде всего, тройные соединения структурных типов $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$ [133] и $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{Sb}_5$ [136], а также четверные фосфид-платиниды типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ [132]. Следует отметить, что в приведённых структурных типах известно всего 1-2 соединения, а некоторые и вовсе были получены случайно в синтезе, который не удалось воспроизвести. При этом для известных соединений ни методы синтеза однофазных поликристаллических образцов, ни методы роста кристаллов, пригодных для измерения физических свойств, в литературе не приводятся. Очевидно, что методы синтеза должны быть близки к методам синтеза прототипов блоков срастания, однако при переходе к четырёхкомпонентным системам количество возможных побочных продуктов (в виде тех же самых прототипов блоков) при синтезе увеличивается, поэтому температурные и временные режимы, концентрация и природа флюсов, по всей видимости, должны отличаться от таковых для прототипов. Поэтому в данной работе предполагается широкий поисковый синтез, ограниченный только наличием определенных предпосылок к существованию соединений со структурой срастания.

В качестве отправной точки для поиска новых соединений был выбран структурный тип $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. В первую очередь, предполагается, что количество соединений этого структурного типа может быть существенно расширено и ожидается, что такие соединения могут быть получены с любым из *3d*-металлов или некоторых *p*-элементов вместо алюминия, а также с Ca и, возможно, Sr или Ba, вместо Eu.

Наличие у бинарного и тройного блоков данного соединения реальных прототипов – соединений, кристаллизующихся в структурных типах AuCu_3 и BaPd_2As_2 , обуславливает на начальном этапе выбор систем R-Pt-M-P, в которых проводился поиск, ограниченный теми системами, в которых существовали бы прототипы обоих блоков. В качестве элемента R, помимо Eu, выбраны Ca, Sr, Ba. В случае кальция существует прототип тройного блока:

соединение $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.44}$. Помимо этого авторы [132] упоминали, что подобные четверные соединения существуют в двух системах с кальцием вместо европия: Ca-Pt-Sc-P и Ca-Pt-Al-P . Очень часто в подобных системах стронций и барий выступают в качестве аналога кальция, находящегося с ними в одной группе, а стронций также может быть аналогом европия, имеющего в степени окисления +2 очень близкий радиус ($r(\text{Eu}^{2+}) = 1.25 \text{ \AA}$ (КЧ = 8); $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.26 \text{ \AA}$ (КЧ = 8)) [170]. При этом в тройных соединениях, существующих в системах R-Pt-P есть несколько пересечений по структурным типам у соединений, содержащих Sr или Eu. Поэтому в данной работе делается попытка получить четверные фосфид-платиниды в нескольких системах, содержащих стронций и барий. Это позволило бы подтвердить или опровергнуть идею о необходимости независимого существования примеров обоих блоков для формирования структур срастания. Изучение систем, где нет известных прототипов структурных блоков, также является важным, так как позволяет выявить взаимосвязь между структурой и возможностями стабилизации блоков в структурах срастания.

В ряду соединений в системах $\text{Pt} - 3d\text{-металл}$, существует полный набор бинарных ИМ структурного типа AuCu_3 или близких к нему, поэтому для систем Eu/Ca-Pt-X-P в качестве элемента М, замещающего алюминий в исходном соединении, был выбран весь ряд $3d\text{-металлов}$, а также галлий и индий, находящиеся в одной группе с алюминием. Поиск новых соединений в системах, содержащих стронций или барий вместо европия, имеет смысл проводить преимущественно для тех систем, в которых ранее уже удалось получить соединения типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. В основном, в качестве элемента М выбраны Al, Ga, In, Cr, Mn, Fe, Ni и Cu.

Срастание блоков типа CaBe_2Ge_2 и AuCu_3 , содержащих, соответственно, f - и d -металлы, вызывает особый интерес и с точки зрения магнетизма. Сам по себе структурный тип $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ представляет собой идеальную матрицу для изучения магнитных взаимодействий, позволяющую «включать» и «выключать» магнитные подрешётки. Если в исходном соединении $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ присутствует магнитная f -подсистема в тройном блоке, то замещение Al на $3d\text{-металл}$ (например, V, Cr, Mn, Fe, Co) в бинарном блоке формирует d -подсистему, которая может взаимодействовать с f -подсистемой. А если в полученном соединении провести замещение Eu^{2+} на близкие по размеру Ca^{2+} или Sr^{2+} , то таким образом «выключается» f -подсистема, что позволяет изолировать влияние d -магнетизма. Таким образом, осуществляя направленное замещение в рамках данного структурного типа можно не только изучать различные типы магнитных взаимодействий, но и тонко управлять ими (в том числе варьируя степень замещения желаемого элемента).

Для синтеза новых соединений выбраны высокотемпературные методики из литературы [132]. Однако для получения магнитно-чистых образцов может потребоваться модификация метода или разработка новой методики. Стоит отметить, что стехиометрия соединений изоструктурных $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в других системах может отличаться от него, поэтому для определения состава фаз необходимо получение кристаллов, пригодных для структурного анализа. Для синтеза новых фаз часто применяется методика роста кристаллов из различных флюсов, например, металлических или солевых. Очень часто этот метод используется для роста монокристаллов новых пниктидов как бинарных, так и более сложных. Выбор флюса и условий роста кристаллов очень важны особенно для поиска новых соединений в тех системах, где присутствуют легколетучие компоненты, такие как фосфор и мышьяк [171]. В системах R-M-Pn (R = Ca, Sr, Ba, PЗЭ; Pn = P, As, Sb, Bi) хорошо зарекомендовала себя методика роста кристаллов из расплава свинца или висмута [172-175]. Также эта методика хорошо подходит для роста кристаллов бинарных фосфидов [176]. Поэтому для соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, особенно таких, в составе которых присутствует фосфор, также целесообразно использовать этот флюс. Исследование магнитных свойств представляется возможным на крупных кристаллах или однофазных поликристаллических образцах, поэтому усилия будут сосредоточены на росте крупных кристаллов и на получении однофазных поликристаллических образцов.

Таким образом, планируется широкий направленный поиск соединений со структурой срастания в различных системах, перечисленных выше. На первом этапе поиск будет проводиться исходя из предположения, что структуры срастания могут образовываться в тех системах, где существуют прототипы структурных блоков. Затем по результатам первого этапа поиск будет расширен на близкие системы, где будет ожидатьсся появление положительных результатов, но не попадающих под системы, задействованные на первом этапе.

Кроме того, важной частью характеристики полученных соединений является проведение квантовохимических расчётов электронной структуры ИМС, которые позволят определить электронное строение соединений и электронные состояния атомов, входящих в их состав, охарактеризовать химическую связь в ИМС и их производных. Также значимым представляется сравнение электронной структуры полученных соединений с бинарными и тройными прототипами структурных блоков. Это помогло бы ответить на вопрос, насколько индивидуальные особенности прототипов переносятся в структуры срастания.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные материалы и вещества

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали следующие элементарные вещества, представленные в Таблице 6. Исходные вещества взвешивали на электронных весах Ohaus Adventurer с точностью до 0.0001 г. Типичная масса навесок составляла 0.3 – 1 г., но могла достигать до 2-2.5 г. при использовании больших количеств флюсов.

Таблица 6. Исходные вещества и их чистота.

Элемент	Форма	Чистота, %	Элемент	Форма	Чистота, %
<i>Al</i>	фольга	99.999	<i>Sc</i>	слиток	99.99
<i>Ga</i>	слиток	99.999	<i>Ti</i>	слиток	99.99
<i>In</i>	слиток / гранулы	99.999 / 99.9+	<i>V</i>	кусочки	99.9
<i>Si</i>	порошок	99.999	<i>Cr</i>	порошок	99
<i>Ge</i>	гранулы	99.99	<i>Mn</i>	порошок / пластинки	99.99 / 99.99
<i>Sn</i>	порошок / гранулы	99.9 / 99.8	<i>Fe</i>	порошок / стружка	осч. / 99.9
<i>Pb</i>	слиток	99.99	<i>Co</i>	порошок	99.9
<i>P</i>	порошок	99.9+	<i>Ni</i>	порошок	99.9
<i>Sb</i>	порошок	99+	<i>Cu</i>	фольга / порошок	99 / 99.7
<i>Bi</i>	гранулы	99.99	<i>Zn</i>	слиток	99.9
<i>Ca</i>	гранулы / слиток	99 / 98+	<i>Ag</i>	нити	99.99
<i>Sr</i>	слиток	98+	<i>Cd</i>	порошок	99.9
<i>Ba</i>	слиток	98+	<i>Pt</i>	слиток	99.97
<i>Eu</i>	слиток	98+			

Порошки металлических никеля, кобальта и меди предварительно очищали от оксидов прокаливанием в токе водорода, который был получен с помощью генератора водорода ГВЧ-6 посредством электролиза бидистиллированной воды, при температуре 550 °С в течение 3 часов в случае никеля, 2 часов в случае кобальта, 1 часа в случае меди.

Измельчение слитков стронция, кальция, бария и европия, а также подготовку навесок, содержащих эти элементы, и вскрытие некоторых образцов осуществляли в сухом перчаточном боксе для работы в бескислородной атмосфере, заполненном аргоном, с контролируемой концентрацией O₂ (<1 ppm) и H₂O (<0.1 ppm).

Перед использованием слитки свинца, европия, стронция и бария зачищали от оксидного слоя механически. Все слитки, кроме свинца, индия и галлия, для образцов

механически измельчали в мелкую стружку. Слитки свинца, платины, европия, индия и галлия измельчали на небольшие кусочки.

Ампулы для всех экспериментов, как по синтезу, так и по росту кристаллов, предварительно прокаливали несколько минут в пламени кислородной горелки под динамическим вакуумом или в печах при температуре 850 °С в течение 24 часов для того, чтобы избавиться от остаточной влаги кварца. Корундовые тигли, а также кварцевая вата, были прокалены в печах при температуре, соответствующей температуре дальнейшего синтеза, в течение 12 - 48 часов.

Для защиты образцов от контакта со стенками кварцевых ампул стехиометрические смеси исходных веществ и спёки, полученные после дугового сплавления, помещали во вкладыши из танталовой фольги или корундовые тигли. В ряде случаев для этой же цели использовали карбонизацию кварцевых ампул. Вкладыши или корундовые тигли затем помещали в кварцевые ампулы диаметром от 8 до 20 мм и длиной 80 - 150 мм, которые либо вакуумировали до остаточного давления $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и отпаивали в пламени кислородной горелки, либо трижды промывали чистым аргоном, а затем запаивали под давлением аргона 200 мм рт. ст. при комнатной температуре. При приготовлении навесок в большинстве случаев ЦЗЭ и РЗЭ брали с 5 % массовым избытком для уменьшения влияния потерь вещества при синтезе на состав образца.

Образцы отжигались в печах СНОЛ (Технотерм) с программируемым режимом нагрева (точность измерения температуры ± 1 °С). Продолжительность отжига варьировали для разных образцов от 5 суток и выше (но суммарно не более 1.5 месяцев). Температуры синтеза также варьировали. Времена и температурные режимы будут оговариваться отдельно. Нагрев образцов до температуры синтеза осуществляли за 8 - 12 часов. Охлаждение печей происходило в режиме выключенной печи, что составляет примерно 12 часов от температуры 1050 °С до комнатной, или в программируемом режиме с медленной скоростью охлаждения (не более 5 °С / час). После синтеза большую часть образцов вскрывали на воздухе. Для синтеза поликристаллических образцов применялось, как правило, несколько последовательных отжигов с промежуточной гомогенизацией путем перетирания в ступке и прессованием.

3.2. Синтез и рост кристаллов

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

3.2.1. Рост кристаллов методом из раствора в расплаве

Для получения кристаллов из расплава металлических флюсов образцы готовили следующим образом. В качестве металлических флюсов использовали Pb и In, который измельчали на небольшие кусочки, Bi и Sn в виде небольших гранул.

Навески элементарных веществ с определенным мольным соотношением компонентов, соответствующим искомому составу, а также флюс помещали в корундовый тигель, причем в большинстве экспериментов сначала в тигель помещали все компоненты кроме флюса, а затем сверху закладывали всю навеску флюса. В ряде экспериментов сначала в тигель помещали половину навески металлического флюса, затем всю навеску искомого состава, а затем оставшееся количество флюса, однако, в процессе работы стало ясно, что это не влияет на качество и количество кристаллов, поэтому от такого способа «укладки» компонентов отказались в пользу более простого. Массы компонентов брали из расчета на 0.5 г вещества с формулой искомого состава, а масса флюса в зависимости от остальных компонентов составляла 1-2 г. Навески флюсов брали из расчета 10-кратного мольного избытка по отношению к содержанию Eu или ЦЗМ или 20-кратного мольного избытка по отношению к содержанию 3d-металла. Тигли помещали в предварительно прокаленные кварцевые ампулы, закладывая их сверху слоем кварцевой ваты, толщина слоя которой составляла примерно 0.5 – 1 см. Ампулы с тиглями вакуумировали до остаточного давления $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и отпаивали в пламени кислородной горелки или же, в случаях необходимости проведения синтеза с использованием атмосферы аргона трижды промывали чистым аргоном, а затем запаивали под давлением аргона, равным 200 мм рт. ст. при комнатной температуре. Полученные ампулы отжигались в печах, а затем охлаждались со скоростью, не превышающей 10 °C / ч. Условия роста кристаллов, а именно время выдержки при высокой температуре, а также скорость охлаждения в процессе работы варьировались.

Металлические флюсы отделяли при помощи центрифугирования через кварцевую вату (лабораторная центрифуга Hettich EBA-200) при температуре 550 °C. Перед проведением центрифугирования ампулы нагревали до 550 °C за 1 час, а затем центрифугировали при этой температуре для отделения кристаллов от флюса в течение 1-2 минут (скорость вращения 1500-2000 оборотов в минуту). Некоторые кристаллы отмывали от остатков свинца после центрифугирования с помощью выдержки в течение часа в растворе 1M уксусной кислоты с 3% H₂O₂. Затем несколько раз промывали дистиллированной водой и сухим ацетоном.

3.2.2. Прямой высокотемпературный ампульный синтез

Синтез поликристаллических образцов, содержащих щёлочноземельные (ЩЗЭ) или европий, осуществляли следующим образом. Стехиометрические смеси исходных веществ в виде порошков или мелкой стружки прессовали в таблетки при помощи лабораторного пресса, полученные таблетки и элементы, находящиеся в форме гранул или кусочков, помещали во вкладыши из танталовой фольги или корундовые тигли для защиты навесок от контакта со стенками ампул. Во всех образцах европий, кальций, стронций и барий брали в 5% избытке по массе. Вкладыши или корундовые тигли затем помещали в кварцевые ампулы, которые затем трижды промывали чистым аргоном, а затем запаивали под давлением аргона 200 мм рт. ст. при комнатной температуре. В некоторых случаях атмосфера аргона не использовалась, и ампулы запаивали под вакуумом. Полученные образцы подвергались нескольким последовательным отжигам с промежуточным перетиранием и прессованием.

3.2.3. Рост кристаллов в системах R-Pt-M-P и Eu-Pt-Mn-Ge

Поиск новых соединений в системах R-Pt-M-P, где R = Eu, Ca, Sr, Ba; M = Al, Ga, In, 3d-металл, Ag, Cd, а также в системе Eu-Pt-Mn-Ge проводился с из раствора в расплаве металлических флюсов, в качестве которых, в основном, применяли Pb и Bi. В некоторых случаях были использованы другие флюсы, а именно Sn (в системе Ca-Pt-Mn-P) и In (в системе Eu-Pt-Mn-Ge).

В первоначальных экспериментах массы компонентов брали из расчета на 0.5 г веществ с формулой $R_2Pt_7MP_3$, а масса флюса в зависимости от остальных компонентов составляла 1-2 г. В дальнейшем, после определения структуры некоторых новых соединений, закладываемую стехиометрию изменяли в соответствии с установленной по данным рентгеноструктурного анализа формулой новых четверных фосфид-платинидов.

В части образцов ЩЗМ и РЗЭ был взят в 5% избытке по массе (или в 10% мольном избытке, чем необходимо из расчета на формулу $R_2Pt_7MP_3$) для уменьшения влияния потерь на стехиометрию образца, поскольку часть элемента R может испаряться и уходить из зоны реакции, однако в процессе работы было установлено, что использование атмосферы аргона позволяет существенно снизить испарение как европия, так и ЩЗМ, поэтому в дальнейших экспериментах по росту кристаллов избыток элемента R не закладывался.

Все эксперименты по росту кристаллов проводили с использованием корундовых или бериллиевых тиглей под атмосферой аргона. Синтез образцов проводился в ампулах длиной 9-10 см и диаметром 16 мм (толщина стенки 2 мм). Ампулы отжигались в печах при температуре 1050 °C x часов, а затем охлаждались со скоростью, не превышающей 10 °C /

ч. Время выдержки при высокой температуре и скорость охлаждения в процессе работы варьировались. Оптимальный режим: выдержка в течение 24 часов при температуре 1050 °С, охлаждение до 900°С со скоростью 1 °С в час, охлаждение до 600°С со скоростью 5 °С в час. Дальнейшее охлаждение происходило в режиме «выключенной печи». Составы и стехиометрии образцов, а также режимы отжига и охлаждения представлены в Таблице 7.

Таблица 7. Условия экспериментов по росту кристаллов в системах R-Pt-M-P, а также в системе R-Pt-Mn-Ge, режимы отжига и охлаждения.

№ образца	Состав и стехиометрия образца	Режим отжига
H71	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{40}$	1050 °С / 300 ч, охлаждение до 300°С / 5°С в час
H72	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{40}$	
H74	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{25}$	1050 °С / 120ч, охлаждение до 300°С / 5°С в час
H75	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{25}$	
H76	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{25}$	
H77	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{25}$	
H80	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Pb}_{25}$ (Pt порошок)	1050 °С / 90ч, охлаждение до 300°С / 10°С в час
H81	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3 + \text{Pb}_{25}$	
H86	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Pb}_{25}$ (Pt слиток)	1050 °С / 180 ч, охлаждение до 450°С / 5°С в час
H97	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3 + \text{Pb}_{20}$	1050 °С / 24 ч, охлаждение до 900°С / 1°С в час, 900 °С / 48 ч, охлаждение до 600°С / 5°С в час
H101	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CoP}_3 + \text{Pb}_{20}$	1050 °С / 120 ч, охлаждение до 450°С / 5°С в час
H102	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{InP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H103	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H104	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{20}$	1050 °С / 180 ч, охлаждение до 450°С / 5°С в час
H105	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$ (Cu фольга)	
H106	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{ScP}_3 + \text{Pb}_{20}$ (Sc кусочки)	1050 °С / 24 ч, охлаждение до 900°С / 1°С в час, 900 °С / 48 ч, охлаждение до 600°С / 5°С в час
H107	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{ZnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H108	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_4 + \text{Pb}_{20}$	
H109	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H121	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H122	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{NiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H123	$\text{Ba}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H124	$\text{Ba}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H131	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Sn}_{20}$	
H137	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H138	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	

H139	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{VP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H147	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$ (Cu порошок)	
H148	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H149	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ScP}_3 + \text{Pb}_{20}$ (Sc стружка)	
H162	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	1050 °C / 24 ч, охлаждение до 900°C / 1°C в час, охлаждение до 600°C / 5°C в час
H163	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CoP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H164	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{NiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H172	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H173	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H174	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CoP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H177	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H178	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CoP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H179	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H185	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H186	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{InP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H192	$\text{Eu}_2\text{Cu}_7\text{PtP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H199	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{VP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H200	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CdP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H201	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AgP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H210	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H211	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H212	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{NiP}_3 + \text{Bi}_{20}$	1050 °C / 24 ч, охлаждение до 900°C / 1°C в час, охлаждение до 600°C / 5°C в час
H213	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ScP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H214	$\text{Eu}_2\text{Pt}_5\text{Cu}_3\text{P}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H219	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H220	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{InP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H228	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{VP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H229	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H230	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnGe}_4 + \text{Pb}_{20}$	
H231	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnGe}_4 + \text{In}_{40}$	
H232	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H233	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H234	$\text{Ca}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H235	$\text{Ca}_2\text{Pt}_5\text{Cu}_3\text{P}_3 + \text{Pb}_{20}$	
H242	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H243	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Bi}_{20}$	
H244	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Al}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{40}$	1050 °C / 24 ч, охлаждение до 850°C / 2°C в час, охлаждение до 600°C / 5°C в час
H245	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Zn}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{40}$	
H_T1	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22} + \text{Bi}_{90}$	
H_T2	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22} + \text{Bi}_{90}$	
H_T4	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9 + \text{Bi}_{60}$	
H_T7	$\text{Sr}_6\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22} + \text{Bi}_{90}$	

H_T8	Ba ₆ Pt ₃₀ Ni ₁₇ P ₂₂ + Bi ₉₀	
H248	Ca ₂ Pt ₇ CrP ₃ + Bi ₂₀	1050 °C / 24 ч, охлаждение до 930°C / 2°C в час, охлаждение до 600°C / 5.5°C в час
H249	Sr ₄ Pt ₂₆ Al ₃ P ₉ + Bi ₆₀	1050 °C / 60 ч, охлаждение до 650°C / 2°C в час
H250	Sr ₄ Pt ₂₆ Cr ₃ P ₉ + Bi ₆₀	
H251	Sr ₄ Pt ₂₆ Mn ₃ P ₉ + Bi ₆₀	
H252	Sr ₄ Pt ₂₆ Cu ₃ P ₉ + Bi ₆₀	

3.2.4. Синтез поликристаллических образцов в системах R-Pt-M-P

Поликристаллические образцы получали методом прямого высокотемпературного ампульного синтеза при температуре 1050 °C. Состав и стехиометрия образцов, а также режимы отжига представлены в Таблице 8.

Таблица 8. Режимы отжига образцов в системах R-Pt-X-P.

№ образца	Состав и стехиометрия	Режим отжига		
		1 отжиг	2 отжиг	3 отжиг
H60	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	1050 °C / 180 ч	1050 °C / 300 ч	1050 °C / 180 ч
H61	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃			
H73	Sr _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	1050 °C / 300 ч, охлаждение до 300°C / 5°C в час	1050°C / 180 ч	-
H93	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 900 °C / 1 °C в час, 900 °C / 48 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 900 °C / 1 °C в час, 900 °C / 48 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1000 °C / 180 ч, охлаждение до 750 °C / 5 °C в час
H94	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃			-
H96	Ca _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 900 °C / 1 °C в час, 900 °C / 48 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1000 °C / 180 ч, охлаждение до 750 °C / 5 °C в час	-
H98	Eu _{2.1} Pt ₇ MnP ₃			-
H118	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP _{2.95}	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	-
H119	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃			-
H120	Eu _{2.1} Pt ₇ MnP ₃			-
H154	Eu _{2.1} Pt ₇ ZnP ₃			-
H171	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP _{2.84}	1050 °C / 24 ч, охлаждение до 900°C / 1°C в час, 900 °C / 48 ч, охлаждение до 600°C / 5°C в час	-	-

H175	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	-	-
H176	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.94}$		1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	-
H190	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3$	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	-	-
H191	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CuP}_3$		-	-
H203	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3$	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час
H204	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3$			-
H205	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3$			
H206	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3$			1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час
H215	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{AlP}_3$	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	-
H216	$\text{Eu}_{6.1}\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22}$	850 °C / 180 ч	-	-
H223	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3$	1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850°C / 180 ч, охлаждение до 600 °C / 5 °C в час	-	-
H239	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3$	1050 °C / 120 ч, охлаждение до 950 °C / 2 °C в час,	-	-
H240	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_{7.1}\text{Cr}_{0.9}\text{P}_3$		-	-
H246	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3$		-	-
H247	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3$		-	-
H_T3	$\text{Eu}_{6.1}\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22}$	1050 °C / 120 ч, охлаждение до 950 °C / 2 °C в час,	-	-
H_T5	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_4\text{Cu}_3\text{P}_3$			-

H_T6	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_4\text{Cu}_3\text{P}_3$	1050 °C / 60 ч, охлаждение до 950 °C / 2 °C в час	1050 °C / 120 ч, охлаждение до 950 °C / 2 °C в час	-
------	---	---	--	---

3.2.5. Синтез образцов новых тройных соединений

В ходе работы была предпринята попытка прямого высокотемпературного синтеза из простых веществ одного из трёх полученных тройных фосфидов - $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ (H116). Синтез проводился в корундовом тигле с использованием атмосферы аргона (давление аргона 200 мм рт. ст.). Режим отжига: 1050 °C / 48 ч, охлаждение до 850 °C со скоростью 5 °C / ч, 850 °C / 180 ч, охлаждение до 600 °C со скоростью 5 °C / ч.

Также методом роста кристаллов из раствора в расплаве свинца был синтезирован образец с закладываемым составом $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ (H159). Навеску свинца брали из расчёта 20-кратного мольного избытка по отношению к содержанию германия. Синтез проводили в корундовом тигле, который помещали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали и запаивали в пламени кислородной горелки. Режим отжига: 850 °C / 48 ч, охлаждение до 300 °C со средней скоростью 3 °C / ч.

Также проводился синтез однофазных поликристаллических образцов $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ (H155) и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ (H202). Стехиометрические смеси исходных простых веществ в виде порошков, спрессованных в таблетку, были предварительно сплавлены в компактной дуговой печи Edmund Buhler MAM-1 на водоохлаждаемой медной подушке в атмосфере высокочистого аргона с использованием Zr-геттера в течение 5-10 секунд, а затем ещё один или два раза переплавлены для лучшей гомогенизации образцов. Затем полученные спёки помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали и запаивали в пламени кислородной горелки. Для избежания потерь на испарение марганца закладывали 5% массовый избыток Mn. До и после сплавления масса образцов взвешивалась для контроля потери массы. В случае $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ масса навески до сплавления составляла 0.5030 г; после сплавления – 0.4956 г. Таким образом, потеря массы составила $\approx 1.5\%$. В случае $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ масса навески до сплавления составляла 0.4252 г; после сплавления – 0.4223 г. Таким образом, потеря массы составила $\approx 0.7\%$. После этого образцы были подвергнуты гомогенизирующему отжигу. Режим отжига: 1050 °C / 24 ч, охлаждение до 850 °C / 5 °C в час, 850 °C / 48 ч.

Прямым высокотемпературным ампульным синтезом были получены образцы H156 ($\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$) и H157 ($\text{Sr}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$). Для компенсации потенциальных потерь при испарении использовался 5-% массовый избыток европия и стронция по отношению к стехиометрическому соотношению. Полученные навески простых веществ прессовали в таблетки, помещали в карбонизированные кварцевые ампулы, а затем запаивали под атмосферой аргона (давление ≈ 250 мм.рт.ст.). Режим отжига: 850 °C / 240 часов.

Помимо этого, также проводился синтез поликристаллического образца состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ (H187) методом дугового сплавления. Кусочки Eu, Pt и Pb, взятые в соотношении 2 : 3 : 5 (использовался 5-процентный массовый избыток европия по отношению к заданному соотношению для компенсации потенциальных потерь при испарении), были сплавлены, а затем переплавлены несколько раз для достижения однородности. Масса навески до сплавления составляла 0.4989 г; после сплавления – 0.4248 г. Потеря массы составила практически 15%. После дуговой плавки полученный образец помещали в корундовый тигель, который затем помещали в кварцевую ампулу и запаивали под вакуумом. Режим отжига: 850 °C / 240 часов.

3.3. Методы анализа

3.3.1. Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА)

Локальный рентгеноспектральный анализ кристаллов выполнялся на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490 LV (ускоряющее напряжение 30 кВ, детектор вторично-эмитированных электронов и детектор обратно-рассеянных электронов), оборудованном системой энергодисперсионного рентгеновского анализа INCA Energy + (Oxford Instruments).

Для калибровки точечных спектров был использован элементарный кобальт, предоставленный аналитическими стандартами МАС. Количественный анализ проводился путём статистического усреднения результатов обработки точечных EDX-спектров.

ЛРСА выполняли следующим способом. Из образца отбирали несколько отдельных кристаллов или сростков кристаллов похожей формы при помощи оптического микроскопа. Поверхность кристаллов промывали с помощью этилового спирта. Для каждого образца было исследовано от 5 до 15 кристаллов. Для каждого из исследованных кристаллов было записано 3-10 точечных спектров. Кристаллы помещали на подложку таким образом, чтобы пучок электронов, испускаемый зондом, был перпендикулярен поверхности образца. Выбирались кристаллы с гладкой поверхностью, которые приклеивались к специальному токопроводящему углеродному скотчу.

В случае необходимости проведения ЛРСА поликристаллических образцов, образцы были запрессованы в таблетку. Также для ряда образцов было проведено элементное картирование и построены карты распределения элементов по поверхности.

Следует отметить, что при обработке спектров возникает проблема точного количественного анализа и определения соотношения элементов из-за перекрывания в спектрах Ma -линий платины (2.050 keV) с $\text{Ka}_{1,2}$ -линиями фосфора (2.013 keV); La -линий европия (5.846 keV) с Ka -линиями марганца (5.899 keV).

3.3.2. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Массивы данных для расшифровки кристаллических структур по данным дифракции на монокристаллах были получены с использованием автоматического дифрактометра Bruker Smart Apex II (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН), оснащённого координатным детектором APEX II типа CCD (Charge-Coupled Device), настраиваемым графитовым кристаллом-монокроматором, выделяющим K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) от рентгеновского источника (Mo) и низкотемпературной системой Oxford Cryosystems Cryostream, и автоматического дифрактометра Bruker D8 QUEST (кафедра физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова), оснащённого матричным пиксельным детектором PHOTONII (тип CPAD), многослойным зеркалом с боковой градацией (Goebel) и микрофокусной рентгеновской трубкой с Mo- K_{α} излучением ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Первичная обработка и интегрирование массивов данных были выполнены с помощью программного пакета Bruker SAINT (версия 8.40B) [177]. Данные были скорректированы с учётом эффектов Лоренца и поляризации. Коррекция поглощения была выполнена либо с использованием процедуры «multi-scan», реализованной в программе SADABS (версия 2016/2) [178], либо аналитически с учётом реальной формы кристалла. Решение и уточнение кристаллических структур были выполнены при помощи пакета программ SHELX-2018 и SHELX-2019 [179, 180]. Положения атомов были определены с использованием прямых методов и уточнены с использованием комбинации синтеза Фурье и обработки по методу наименьших квадратов в изотропном и анизотропном приближениях для всех атомов.

Уточнение кристаллических структур соединений по данным порошковой дифракции проводилось полнопрофильным методом Ритвельда, реализованном в пакете программ «TOPAS» версия 4.2 [181]. Для некоторых образцов описание профиля и уточнение параметров элементарной ячейки по данным порошковой рентгеновской дифракции проводили методом Ле-Бейля с использованием пакета программ Jana2006 [182].

3.3.3. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый анализ для большинства поликристаллических образцов проводился с использованием порошковых дифрактометров STOE STADI-P ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$ излучение, Ge монокроматор, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$); Huber G670 ($\text{Cu } K_{\alpha}$ излучение, Ge монокроматор, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$); Bruker D8 ADVANCE (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН), $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ – излучение, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, Ni - фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение (съемку осуществляли в низкофоновых кюветах с подложкой из

ориентированного металлического кремния); порошкового дифрактометра Aeris (Panalytical) с геометрией съемки на отражение, без монохроматора (съемку осуществляли в режиме постоянного вращения образца, $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ – излучение). Перед съемкой образцы тщательно измельчали в агатовой ступке. Анализ фазового состава образцов проводили с использованием пакета программ «WinXPow» [183] и базы PDF2 (ICDD) [18]. С помощью программы THEO пакета «WinXPow» были построены теоретические рентгенограммы некоторых соединений. Для индирования части полученных рентгенограмм была использована программа INDEX пакета «WinXPow».

3.3.4. Магнитные измерения

Магнитные измерения части объёмных образцов ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$, $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$, $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$) проводились на магнетометре Quantum Design PPMS-9 в диапазоне температур 2–300 К при постоянном магнитном поле 0.01 Тл (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН). Были внесены поправки на магнитный вклад держателя зонда. Полевые зависимости намагниченности регистрировались при температурах в диапазоне от 2 К до 300 К при напряжённости магнитного поля от -5 Тл до 5 Тл.

Магнитные измерения всех остальных объёмных образцов, а также все измерения образцов в виде монокристаллов проводили с использованием системы измерения магнитных свойств Quantum Design MPMS-XL5 (ИОФ имени А.М. Прохорова РАН). Монокристаллы были закреплены на специальном полиэтиленовом держателе для образцов, который ориентировали параллельно и перпендикулярно магнитному полю. Сигнал от держателя образцов измерялся независимо для каждой ориентации магнитного поля, и в каждом случае применялась соответствующая диамагнитная поправка. Температурная зависимость намагниченности регистрировалась в условиях охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC) в диапазоне температур 2–300 К в магнитных полях 0.01, 0.1, 1 и 5 Тл. Изотермические кривые полевой зависимости намагниченности $M(H)$ регистрировались в магнитных полях от -5 до 5 Тл при различных температурах в диапазоне 2–300 К.

3.3.5. Квантовохимические расчеты

Электронная структура соединений была рассчитана в рамках теории функционала электронной плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием программы VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [184]. В программе используется комбинация псевдопотенциалов для остовных оболочек и базисов плоских волн, дополненных проекторами, для валентного пространства (PAW) [185], что на сегодняшний день является самым эффективным методом расчета электронной структуры периодических кристаллов.

В расчетах использовали обменно-корреляционный функционал r^2 SCAN типа meta-GGA [186, 187], обеспечивающий более высокую точность расчетов, чем стандартные функционалы GGA-типа. Количество k -точек в первой зоне Бриллюэна выбиралось таким образом, чтобы обеспечить шаг между k -точками не более $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ [188], что является очень высокой плотностью k -точек для структур с симметрией, характерной для исследуемых соединений. Типичная отсечка по энергии для плоских волн составляла 550 эВ, что гарантирует полноту базиса во всех исследованных системах.

При расчётах в рамках программы VASP для существующих соединений были использованы экспериментальные значения параметров решётки и координат атомов, во всех случаях проводилась релаксация атомных координат для устранения кристаллографических факторов (напряжённость структуры). Для описания нестехиометрии использовались упорядоченные модели: например, для $R_2Pt_7MP_{4-x}$ заселённость позиции фосфора P2 была принята за 0.5 (что соответствует формуле $R_2Pt_7MP_3$). Для расчётов все ячейки считались не содержащими элементов симметрии, т. е. переводились в пр. гр. $P1$. В качестве критерия сходимости выступало соотношение: изменение энергии меньше 10^{-5} эВ.

Анализ функции электронной локализации ELF (Electron Localization Function) и зарядовой плотности проводился с использованием пакета Multiwfn 3.8. [189]. Информация о зарядах атомов оценивалась по схеме Бейдера, основанной на теории QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) [190]. Топология ELF была визуализирована с использованием пакета VESTA версий 3.5.7-3.5.9 [191]. Анализ гамильтоновской заселенности кристаллических орбиталей и индекса ковалентности (CONP, COBI) был выполнен с использованием пакетов LOBSTER 4.1.0-5.1.1 [192-195]. Диаграммы плотности состояний DOS (Density Of States) и энергодисперсионные кривые («спагетти-диаграммы») были построены с использованием пакета sumo 2.2.5 [196].

4. Результаты и обсуждение

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

В системах R-Pt-M-P ранее не было известно четверных соединений, помимо двух соединений со структурой срастания $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.3}\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{3.3}$, однако предполагалось, что существуют и другие четверные фосфид-платиниды, изоструктурные данным. В литературе приводились параметры таких фаз, рассчитанные по данным порошковой дифракции на неоднородных поликристаллических образцах, полученных в системах Eu-Pt-Fe-P, Eu-Pt-Mn-P, Eu-Pt-Zn-P, Ca-Pt-Sc-P и Ca-Pt-Al-P [132]. Таким образом, ни структуры данных соединений, ни их точный состав достоверно не установлены, поэтому в данной части работы перед нами стояла задача получить монокристаллы и, по возможности, однофазные порошкообразные образцы четверных соединений, а также осуществить направленный поиск их аналогов, соединений со структурой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в близких и родственных системах, расширив тем самым этот структурный тип. Поиск проводился в системах R-Pt-M-P, где в качестве элемента R были выбраны Eu, Ca, Sr и Ba. Элемент M выбирали из следующего списка: весь ряд 3d-металлов, Ag, Cd, Al, Ga и In, опираясь на полученные результаты и существование прототипов блоков срастания.

Большинство новых соединений, относящихся к этому структурному типу, было получено в виде монокристаллов методом роста кристаллов из раствора в расплаве металлических флюсов (Pb и Bi), также была синтезирована серия поликристаллических образцов. Помимо этого, в ряде систем были обнаружены новые, не известные ранее тройные и четверные соединения, большая часть из которых кристаллизуется в собственных структурных типах.

4.1.1. Поиск и рост кристаллов четверных фосфид-платинидов со структурой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в системах Eu-Pt-M-P

Поиск новых соединений в системах с европием проводили для всех 3d-металлов, а также для Ga, In, Ag и Cd. В качестве флюса, в основном, использовали свинец, реже – висмут, чаще всего в случаях, когда кристаллы искомой фазы либо не получались из расплава свинца, либо их поверхность была сильно загрязнена, либо их качество было недостаточным для проведения РСА. Состав полученных кристаллов был подтверждён методом ЛРСА. В Таблице 9 указаны стехиометрия образцов и состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА. Полные таблицы ЛРСА, а также микрофотографии кристаллов приведены в Приложении (Таблицы П1, П2).

Стоит отметить, что в тех случаях, когда кристаллы имели форму иголок или сильно вытянутых многогранников, их размер был слишком мал или их поверхность была сильно

загрязнена, результаты ЛРСА нельзя считать однозначными. Достоверно можно установить только качественный состав. Из-за формы кристаллов, иногда не имеющей плоской поверхности значительной площади, которую можно было бы ориентировать перпендикулярно электронному пучку, или появления в спектрах пиков свинца или висмута, загрязняющих поверхность, а также из-за перекрывания в спектрах $M\alpha$ -линий платины с $K\alpha_{1,2}$ -линиями фосфора, точный количественный состав кристаллов определить не всегда возможно. Также для большей части образцов содержание фосфора заметно занижено, что, скорее всего, связано, с тем, что фосфор на фоне остальных элементов является достаточно лёгким, а, следовательно, погрешность определения его содержания увеличивается, что в совокупности с неоднозначностью деконволюции пиков снижает достоверность количественной оценки

Таблица 9. Стехиометрия и составы образцов, в также состав кристаллов по данным ЛРСА в системах Eu-Pt-M-P.

№ образца	Состав и стехиометрия образца	Усреднённый состав кристаллов по данным ЛРСА	
		Четверные фазы	Тройные фазы
H173	Eu ₂ Pt ₇ GaP ₃ + Pb ₂₀	Eu _{2.00(3)} Pt _{6.7(1)} Ga _{0.95(3)} P _{1.5(1)}	-
H102	Eu _{2.1} Pt ₇ InP ₃ + Pb ₂₀	Eu _{2.0(2)} Pt _{7.1(1)} In _{1.1(1)} P _{2.0(3)}	Eu _{1.48(8)} Pt _{3.00(4)} Pb _{4.99(8)}
H106	Eu _{2.1} Pt ₇ ScP ₃ + Pb ₂₀ (Sc кусочки)	-	Eu _{1.0(1)} Pt _{1.9(1)} P _{0.9(1)}
H149	Eu ₂ Pt ₇ ScP ₃ + Pb ₂₀ (Sc стружка)	Eu _{2.0(1)} Pt _{6.3(2)} Sc _{1.0(1)} P _{1.3(2)}	Eu _{2.00(9)} Pt _{2.99(5)} Pb _{5.00(7)}
H121	Eu ₂ Pt ₇ TiP ₃ + Pb ₂₀	Eu _{2.0(1)} Pt _{6.8(1)} Ti _{1.1(1)} P _{2.2(2)}	-
H139	Eu ₂ Pt ₇ VP ₃ + Pb ₂₀	-	Eu _{1.00(2)} Pt _{1.58(8)} P _{0.66(7)} ; Eu _{1.00(2)} Pt _{3.28(7)} P _{0.54(8)}
H199	Eu ₂ Pt ₇ VP ₃ + Bi ₂₀	-	Eu _{1.00(2)} Pt _{1.96(6)} P _{1.03(7)}
H228	Eu ₂ Pt ₇ VP ₃ + Bi ₂₀	-	Eu _{1.00(1)} Pt _{1.97(4)} P _{0.94(6)}
H81	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP ₃ + Pb ₂₅	Eu _{2.0(2)} Pt _{5.2(1)} Cr _{1.4(1)} P _{5.2(2)}	-
H97	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP ₃ + Pb ₂₀	Eu _{2.1(1)} Pt _{5.6(1)} Cr _{1.0(1)} P _{1.0(2)}	-
H108	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP ₄ + Pb ₂₀	Eu _{2.0(1)} Pt _{5.5(3)} Cr _{2.2(1)} P _{2.5(3)}	Eu _{1.00(3)} Pt _{1.90(6)} P _{1.32(7)}
H80	Eu _{2.1} Pt ₇ MnP ₃ + Pb ₂₅ (Pt порошок)	-	-
H86	Eu _{2.1} Pt ₇ MnP ₃ + Pb ₂₅ (Pt слиток)	-	Pt _{4.61(3)} Mn _{2.06(5)} Si _{1.00(6)}
H172	Eu ₂ Pt ₇ MnP ₃ + Bi ₂₀	Eu _{2.00(6)} Pt _{7.25(9)} Mn _{1.01(8)} P _{2.35(7)}	-
H74	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃ + Pb ₂₅	Eu _{2.0(1)} Pt _{7.5(2)} Fe _{1.4(2)} P _{2.0(2)}	-
H242	Eu ₂ Pt ₇ FeP ₃ + Bi ₂₀	Eu _{2.0(1)} Pt _{7.0(1)} Fe _{1.2(1)} P _{2.2(1)}	-
H101	Eu _{2.1} Pt ₇ CoP ₃ + Pb ₂₀	Eu _{2.0(1)} Pt _{4.1(3)} Co _{1.6(1)} P _{5.5(2)} ; Eu _{2.0(1)} Pt _{2.5(1)} Co _{3.8(3)} P _{3.3(4)}	Eu _{1.0(1)} Pt _{1.9(2)} P _{1.3(2)}
H174	Eu ₂ Pt ₇ CoP ₃ + Pb ₂₀	Eu _{1.00(1)} Pt _{1.92(8)} Co _{0.07(1)} P _{1.13(9)}	-
H178	Eu ₂ Pt ₇ CoP ₃ + Bi ₂₀	-	Eu _{1.00(2)} Pt _{1.92(6)} P _{1.07(7)}

H122	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{NiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Eu}_{2.0(2)}\text{Pt}_{6.5(4)}\text{Ni}_{0.4(1)}\text{P}_{1.8(3)};$ $\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{4.74(8)}\text{Ni}_{2.78(3)}\text{P}_{3.65(6)}$ $(\text{Eu}_{6.0(1)}\text{Pt}_{28.5(5)}\text{Ni}_{16.7(3)}\text{P}_{21.9(4)})$	-
H105	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$ (Cu фольга)	$\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{4.9(1)}\text{Cu}_{1.0(1)}\text{P}_{1.8(2)}$	-
H147	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$ (Cu порошок)	$\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.6(2)}\text{Cu}_{2.2(1)}\text{P}_{2.1(2)}$	-
H179	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Eu}_{2.00(2)}\text{Pt}_{5.79(4)}\text{Cu}_{1.99(3)}\text{P}_{1.55(5)}$	-
H107	$\text{Eu}_{2.1}\text{Pt}_7\text{ZnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.7(2)}\text{Zn}_{1.2(1)}\text{P}_{1.5(1)}$	-
H200	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CdP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Eu}_{2.00(6)}\text{Pt}_{6.5(2)}\text{Cd}_{1.05(6)}\text{P}_{1.4(2)}$	-
H201	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AgP}_3 + \text{Pb}_{20}$	-	$\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Pt}_{1.98(8)}\text{P}_{0.99(9)}$

В большинстве исследованных систем Eu-Pt-M-P были получены кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, состав которых по данным локального рентгеноспектрального анализа близок к искомому соотношению элементов 2:7:1:3. Также в части образцов были обнаружены кристаллы, относящиеся к другим фазам.

Система Eu-Pt-In-P. В данной системе были получены кристаллы четверного фосфид-платинида, имеющие форму пластинок, со стехиометрией очень близкой к 2:7:1:3, однако были обнаружены и другие по форме кристаллы, которые относятся к новому тройному плюмбид-платиниду $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, его структура будет описана далее в разделе 4.2.4. Кристаллы, относящиеся к четверному соединению, исследовали на монокристалльном дифрактометре. Индексирование полученного массива давало параметры, близкие к искомой фазе, но из-за сильного двойникования на данный момент установлена только модель структуры.

Система Eu-Pt-Sc-P. Первоначально для роста кристаллов был использован скандий в виде небольших кусочков. Были получены кристаллы в форме пластинок, состав которых по данным ЛРСА похож на известное соединение $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, являющееся прототипом тройного блока [79]. Кристаллы четверного фосфида обнаружены не были, поэтому для данного образца, чтобы подтвердить или опровергнуть наличие четверной фазы, был проведен РФА. Образец представляет собой смесь нескольких фаз. Самые интенсивные отражения соответствуют Pb, который не удаётся полностью отделить при центрифугировании. Помимо этого, в образце присутствует фаза $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, а также фаза X, отражения которой были проиндексированы в объёмно-центрированной тетрагональной ячейке с параметрами $a = 4.0630(18) \text{ \AA}$, $c = 27.116(13) \text{ \AA}$ ($F(9) = 13.2 (0.019, 35)$). Рассчитанные параметры закономерно больше параметров фазы $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, что подтверждает, что искомая четверная фаза в этой системе существует.

Поскольку данные РФА указывали на то, что искомая фаза с высокой вероятностью существует, был проведён повторный рост кристаллов с использованием скандия в виде

мелкой стружки. В образце были получены кристаллы, габитус которых несколько различался. Одни представляли собой квадратные пластинки среднего размера 0.1 мм x 0.1 мм x 0.02 мм, и их состав был близок к искомому соотношению элементов 2:7:1:3. Кристаллов данного типа в образце было очень мало, а их размеры слишком малы для РСА, поэтому установить структуру данного соединения на основании рентгеновской дифракции монокристаллов не удалось. Другой тип кристаллов, обнаруженных в данном образце, имел форму вытянутых прямоугольных пластинок. Исходя из данных элементного анализа, эти кристаллы относятся к новому плюмбид-платиниду $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ (это же соединение наблюдалось в качестве побочного продукта при поиске в системе Eu-Pt-In-P).

Система Eu-Pt-V-P. В образце были получены кристаллы в форме пластинок. По совокупности данных ЛРСА и РСА в этой системе было получено несколько известных тройных фосфидов европия-платины EuPt_3P [148] и $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ [79]. Данные РФА образца после отделения от флюса также подтверждают, что искомый четверной пниктид получен не был. Фазовый состав образца: Pb, EuPt_3P , $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$. На рентгенограмме также присутствуют малоинтенсивные неидентифицируемые отражения. Использование висмута вместо свинца как флюса также не приводит к получению искомой фазы. В синтезированных образцах обнаружены кристаллы только прототипа тройного блока - $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$.

Система Eu-Pt-Cr-P. В образце Н81, который является первым в серии образцов в этой системе, были получены кристаллы четверного фосфида в форме длинных иголок, однако все они представляли собой сростки, из-за чего оказались непригодными для проведения РСА. Проведённый РФА образца после центрифугирования показывает, что образец представляет собой смесь нескольких фаз: Pb, Pt_3Cr , $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, также присутствует набор отражений, которые не удаётся приписать ни к одной из известных фаз. В рентгенограмме присутствует набор отражений, сходный с таковым для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, однако их интенсивность не превышает 20 %, поэтому достоверно проиндцировать их не представляется возможным. Из-за сильного двойникового провести рентгеноструктурный анализ для полученных кристаллов не удалось, поэтому для улучшения их качества был проведён повторный синтез с использованием оптимального режима (раздел 3.2.3.). Уменьшение средней скорости охлаждения с 10 до 1 °С/час позволило получить монокристаллы кристаллы, пригодные для проведения РСА. Однако они всё ещё представляли собой тонкие иголки, что не позволило провести точный количественный анализ образца. Поэтому данные ЛРСА только качественно подтверждают образование искомой фазы.

Для изучения влияния давления фосфора на стехиометрию соединения был синтезирован ещё один образец, в котором закладываемая стехиометрия по фосфору ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_4$) соответствует полной, а не частичной заселённости одной из позиций. Полученные кристаллы также представляют собой иголки, их состав не имел значимых отличий от состава кристаллов, полученных в образце с закладываемой стехиометрией $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$. Однако всё ещё наблюдалось сильное двойникование кристаллов, причём большая часть полученных кристаллов представляла собой сростки иголок, что делает невозможным определение структуры и уточнение заселённости позиции фосфора. Помимо четверной фазы в образце были получены кристаллы в форме пластинок, состав которых был близок к известному соединению $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, которое часто присутствует в образцах, полученных с использованием свинца в качестве флюса.

Стоит отметить, что авторы [132] проводили похожие эксперименты, варьируя количество фосфора при синтезе соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. При увеличении содержания фосфора за пределы целевого состава в полученных образцах всё чаще наблюдались кристаллы PtP_2 . Поэтому существование области гомогенности по фосфору для подобных соединений маловероятно, и нет оснований полагать, что полученные соединения не являются точечными фазами.

Система Eu-Pt-Mn-P. В образце Н80 кристаллы получены не были, а также большую часть свинца удалить центрифугированием не удалось. Для данного образца был проведён РФА. Стоит отметить, что анализ образцов Н80 и Н81 был сильно осложнён тем, что рентгенограммы характеризовались сильным уширением и слабой интенсивностью большей части рефлексов, а также наличием большого числа отражений. Это означает, что образцы представляют собой смеси нескольких фаз и отличаются низкой степенью кристалличности. Большую часть отражений нельзя однозначно отнести к каким-либо известным соединениям. Достоверно удалось установить только наличие Pb. В образце Н80 можно выделить группу линий, которая имеет сходство с фазой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, но отличается небольшим закономерным сдвигом линий, что может свидетельствовать о существовании искомой четверной фазы в этой системе.

При повторной попытке синтеза в образце были получены кристаллы в форме иголок, в составе которых был обнаружен кремний. По всей видимости, он появился в структуре при взаимодействии образца с кварцевой ватой, накрывающей тигель, через которую кристаллы отфильтровывали от флюса. Структура полученного нового соединения состава $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ будет описана далее в разделе 4.2.3.

В итоге задача по росту монокристаллов искомой фазы была решена с использованием в качестве флюса висмута вместо свинца, что позволило получить

достаточно крупные (около 0.5–1 мм в двух измерениях) кристаллы в виде квадратных пластинок нужного состава, близкого к $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$, которые оказались пригодными для РСА.

Система Eu-Pt-Fe-P. В этой системе использование свинца в качестве флюса привело к получению кристаллов искомого четверного состава. Эти кристаллы имели форму пластинок и оказались пригодными для проведения РСА. Однако при попытках проведения магнитных измерений на данных монокристаллах оказалось, что загрязнение их поверхности даже минимальными остатками свинцового флюса приводит к появлению примесной сверхпроводимости при температурах, близких к 2К, поскольку свинец является сверхпроводником с $T_{\text{кр}} = 4.2$ К. Поэтому решено было использовать другой металлический флюс, а именно висмут, который становится сверхпроводящим только при температуре ниже 0.53 мК, а значит наличие небольших примесей висмута на поверхности уже никак не отражается на кривых намагничивания.

Кристаллы, полученные из расплава висмута, по данным ЛРСА также имеют четверной состав, а усредненное соотношение элементов близко к $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3$. Кристаллы, полученные из этих двух флюсов, различаются только формой. В случае Pb все кристаллы были получены только в виде пластинок, тогда как кристаллы искомой фазы, выращенные из Bi, имеют форму не только пластинок, но и вытянутых «палочек».

Система Eu-Pt-Co-P. В этой системе большая часть полученных кристаллов имеет форму иголок, и лишь небольшая часть из них соответствует четверной фазе, однако состав лишь качественно подтверждает образование четверного фосфида. Ввиду того, что все они являются сrostками, полученные кристаллы оказались непригодны для проведения рентгеноструктурного анализа. Остальные же кристаллы, также имеющие форму иголок, соответствуют бинарному фосфиду кобальта Co_2P , состав пластинчатых кристаллов очень близок к известному соединению $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$.

Повторные попытки синтеза четверного соединения с использованием оптимального режима отжига и охлаждения (подробно описан в разделе 3.2.3), а также использование другого флюса – Bi, не приводят к получению искомой фазы. По данным ЛРСА полученные кристаллы относятся либо к известному тройному соединению $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$, либо к его аналогу примерного состава $\text{EuPt}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_{2-y}$, где небольшая часть платины (около 5 %) была бы замещена на кобальт.

Система Eu-Pt-Ni-P. В образце, полученном в данной системе, было обнаружено два вида кристаллов, имеющих разную форму. По данным ЛРСА оба типа кристаллов представляют собой четверные фазы двух разных составов: $\text{Eu}_{2.0(2)}\text{Pt}_{6.5(4)}\text{Ni}_{0.4(1)}\text{P}_{1.8(3)}$ и $\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{4.74(8)}\text{Ni}_{2.78(3)}\text{P}_{3.65(6)}$ ($\text{Eu}_{6.0(1)}\text{Pt}_{28.5(5)}\text{Ni}_{16.7(2)}\text{P}_{21.9(4)}$). Пластины являются аналогами

четверного фосфид-платинида, тогда как «запятые» кристаллизуются в псевдокубической элементарной ячейке. Их структура будет описана далее в разделе 4.1.14.

Система Eu-Pt-Cu-P. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что поверхность кристаллов, относящихся к искомому четверному соединению, загрязнена интерметаллидом Cu_3Pt . Поэтому был синтезирован дополнительный образец, в котором медь использовалась уже не в виде фольги, а в виде порошка, а охлаждение образца происходило с меньшей скоростью. Полученные пластинчатые кристаллы имели менее загрязненную поверхность, а их состав достаточно близок к искомому, за исключением содержания меди относительно других элементов, которое несколько завышено. Однако кристаллы всё ещё не пригодны для проведения РСА. При тестировании на монокристалльном дифрактометре индифференцирование полученного массива даёт параметры, близкие к фазе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, однако расшифровать структуру не удаётся.

Замена использованного флюса со свинца на висмут приводит к получению кристаллов в форме пластинок хорошего качества. Однако, по данным ЛРСА соотношение $\text{Eu}:\text{Cu}$ составляет 1:1 вместо ожидаемых 2:1 в случае получения соединения типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Таким образом, получены кристаллы нового соединения нецелевого состава. Тем не менее, состав, рассчитанный на основе данных EDX, хорошо согласуется с составом, полученным в результате рентгеновского эксперимента. Структура данного соединения будет описана далее в разделе 4.1.6.

В системе Eu-Pt-Cd-P согласно данным ЛРСА, удалось получить кристаллы искомого четверного состава, однако их поверхность очень сильно загрязнена свинцом, который, не удастся полностью отделить при центрифугировании, поэтому структуру данного соединения пока расшифровать не удастся. Таким образом, в системе Eu-Pt-Cd-P подтверждено образование искомого четверного фосфид-платинида, однако его точный состав и структура пока не установлены.

В трёх оставшихся системах Eu-Pt-M-P, где $M = \text{Ga}, \text{Ti}, \text{Zn}$ состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА, подтверждает образование четверных фаз в этих системах, причём стехиометрия очень близка к искомой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{\sim 3}$. Все пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы были исследованы при помощи рентгеновской дифракции. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Eu-Pt-M-P, где $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$, приведены в Таблице 10. Координаты атомов и значения параметров атомного смещения, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы ПЗ - П5).

Таблица 10. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Eu-Pt-M-P.

Формула	Eu₂Pt₇GaP_{3.06}(3)	Eu₂Pt₇InP_{2.98}(3)	Eu₂Pt₇TiP_{3.00}(4)	Eu₂Pt₇CrP_{2.80}(4)
Мол. масса, г/моль	1834.05	1877.28	1810.36	1809.50
Пр. гр.	<i>I4/mmm</i> (№139)			
<i>a</i> , Å	4.0379(9)	4.0654(13)	4.0413(14)	4.0268(3)
<i>c</i> , Å	26.828(7)	27.098(11)	26.931(14)	26.813(3)
<i>V</i> , Å ³	437.4(2)	447.9(3)	439.8(4)	434.78(8)
<i>Z</i>	2			
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	120(2)	100(2)
<i>d</i> _{выч} , г×см ³	13.911	13.921	13.670	13.813
<i>μ</i> , мм ⁻¹	129.042	125.599	126.180	127.940
Область сканирования, <i>θ</i> °	3.037 < <i>θ</i> < 27.963	3.007 < <i>θ</i> < 25.986	3.026 < <i>θ</i> < 28.932	1.519 < <i>θ</i> < 27.999
Общее число собранных отражений	1784	1540	1035	1941
Число независимых отражений	201	161	219	206
<i>R</i> _σ / <i>R</i> _{int}	0.0367/0.0689	0.0466/0.0845	0.0532/0.0572	0.0465/0.0716
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	201	157	219	202
Число уточняемых параметров	20	20	22	22
Макс.высоты разностных пикув, е×Å ⁻³	3.255/-3.589	3.254/-5.109	3.027/-4.784	2.972/-3.917
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> _{all}	0.0286/0.0286	0.0349/0.0353	0.0391/0.0391	0.0328/0.0343
<i>wR</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>wR</i> _{all}	0.0736/0.0736	0.0942/0.0946	0.0921/0.0921	0.0785/0.0792
GoF	1.367	1.206	1.281	1.030
CCDC	-	-	-	2477622

Таблица 10 (Продолжение). Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Eu-Pt-M-P.

Формула	Eu₂Pt₇MnP_{2.96}(2)	Eu₂Pt₇FeP_{3.02}(4)	Eu₂Pt_{7.07}(2)Ni_{0.93}(2)P_{2.98}(6)	Eu₂Pt₇ZnP_{3.34}(5)
Мол. масса, г/моль	1816.10	1814.59	1830.10	1838.36
Пр. гр.	<i>I4/mmm</i> (№139)			
<i>a</i> , Å	4.0453(7)	4.0359(6)	4.0366(13)	4.0477(2)
<i>c</i> , Å	26.745(4)	26.641(5)	26.807(15)	26.5566(16)
<i>V</i> , Å ³	437.67(17)	433.94(16)	434.8(4)	435.10(5)
<i>Z</i>	2			
<i>T</i> , К	113(2)	100(2)	120(2)	120(2)
<i>d</i> _{выч} , г×см ³	13.823	13.921	13.915	14.032
<i>μ</i> , мм ⁻¹	127.359	128.648	129.264	129.455
Область сканирования, θ°	3.047 < θ < 29.436	3.059 < θ < 28.920	3.040 < θ < 24.974	1.534 < θ < 25.987
Общее число собранных отражений	1497	2489	1409	1529
Число независимых отражений	230	220	149	163
<i>R</i> _σ / <i>R</i> _{int}	0.0857/0.0832	0.0292/0.0569	0.0426/0.0737	0.0293/0.0471
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	222	220	149	163
Число уточняемых параметров	20	22	23	22
Макс.высоты разностных пигов, е×Å ⁻³	1.804/-2.462	2.772/-4.131	3.974/-2.932	1.741/-5.768
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> _{all}	0.0262/0.0280	0.0276/0.0276	0.0327/0.0327	0.0298/0.0298
<i>wR</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>wR</i> _{all}	0.0527/0.0535	0.0741/0.0741	0.0816/0.0816	0.0764/0.0764
GoF	0.948	1.032	0.964	1.174
CCDC	2369212	2477651	-	-

Все восемь полученных четверных фосфид-платинидов относятся к структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Они построены путём чередования интерметаллических блоков типа AuCu_3 с тройными блоками типа CaBe_2Ge_2 . Прототипом тройного блока для всех представленных соединений является тройной фосфид $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ (структурный тип BaPd_2As_2). Что касается прототипов бинарных блоков, которые относились бы к структурному типу AuCu_3 или родственных ему, то в семи из восьми систем Pt-M они существуют, тогда как для системы Pt-Ni такого прототипа нет, но есть неупорядоченный интерметаллид состава Pt_3Ni , кристаллизующийся в структурном типе Cu. Стоит отметить, что у всех полученных соединений, также как и у родоначальника структурного типа, есть частичная заселённость одной из позиций фосфора, причём стехиометрия соединения по фосфору всегда равна приблизительно 3. В системе Eu-Pt-Ni-P полученный фосфид имеет одну особенность. Одна из позиций Вайкоффа $2b$ (атомы расположены в центре кубооктаэдра) совместно заселена атомами никеля и платины. Возможно, это связано как раз с отсутствием упорядоченного прототипа бинарного блока.

4.1.2. Поиск и рост кристаллов четверных фосфид-платинидов со структурой

$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в системах Ca-Pt-M-P

Поиск новых соединений, содержащих кальций вместо европия, проводился, в основном, для тех систем, в которых ранее уже удалось получить соединения типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ в системах Eu-Pt-M-P, или же в литературе имелись сведения о том, что подобные соединения могут существовать. Так в качестве элемента М были выбраны Al, Ga, In, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn. В Таблице 11 указаны составы и стехиометрия образцов, а также усреднённый состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА. Полные таблицы ЛРСА, а также микрофотографии кристаллов приведены в Приложении (Таблицы П6, П7).

Таблица 11. Стехиометрия и составы образцов, в также состав кристаллов по данным ЛРСА в системах Ca-Pt-M-P.

№ образца	Состав и стехиометрия образца	Усреднённый состав кристаллов по данным ЛРСА	
		Четверные фазы	Тройные фазы
H71	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{40}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.3(1)}\text{Al}_{1.2(1)}\text{P}_{1.4(1)}$	$\text{Ca}_{1.00(4)}\text{Pt}_{3.68(5)}\text{P}_{5.82(4)}$
H77	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{25}$	$\text{Ca}_{2.0(2)}\text{Pt}_{7.0(2)}\text{Al}_{1.2(1)}\text{P}_{1.8(3)}$	-
H185	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.00(3)}\text{Pt}_{5.27(3)}\text{Ga}_{0.77(1)}\text{P}_{1.14(6)}$	$\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.50(1)}\text{P}_{5.11(3)}$
H210	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.0(1)}\text{Ga}_{0.9(1)}\text{P}_{1.2(1)}$	-
H186	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{InP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.8(2)}\text{In}_{0.9(1)}\text{P}_{1.3(1)}$	-
H213	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ScP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.00(5)}\text{Pt}_{5.91(6)}\text{Fe}_{0.84(3)}\text{P}_{1.30(5)}$	$\text{Ca}_{1.00(6)}\text{Pt}_{3.88(9)}\text{P}_{5.59(3)}$; $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{0.92(4)}\text{P}_{0.79(2)}$

H137	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{3.5(1)}\text{Ti}_{0.8(1)}\text{P}_{1.9(1)}$	$\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{0.95(3)}\text{P}_{0.75(4)}$; $\text{Ca}_{1.2(1)}\text{Pt}_{4.0(1)}\text{P}_{5.1(2)}$
H103	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{CrP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{3.7(1)}\text{Cr}_{1.3(1)}\text{P}_{2.5(1)}$	-
H248	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{4.3(1)}\text{Cr}_{1.4(1)}\text{P}_{2.5(1)}$	-
H131	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Sn}_{20}$	-	-
H162	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{7.20(6)}\text{Mn}_{1.17(4)}\text{P}_{2.37(8)}$	-
H75	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{25}$	-	-
H109	$\text{Ca}_{2.1}\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.6(2)}\text{Fe}_{1.0(1)}\text{P}_{3.0(1)}$	-
H243	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{6.18(8)}\text{Fe}_{0.93(4)}\text{P}_{2.15(8)}$ (пластинки); $\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{5.00(6)}\text{Fe}_{1.32(4)}\text{P}_{2.40(6)}$ (иголки)	-
H163	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CoP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{8.5(4)}\text{Co}_{4.8(2)}\text{P}_{5.0(4)}$	$\text{Ca}_{1.0(1)}\text{Pt}_{3.2(1)}\text{P}_{0.5(1)}$; $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.38(4)}\text{P}_{5.10(3)}$
H164	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{NiP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{5.77(7)}\text{Ni}_{0.27(2)}\text{P}_{1.4(1)}$	$\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{2.58(2)}\text{P}_{0.33(4)}$
H212	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{NiP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Ca}_{1.00(3)}\text{Pt}_{1.74(7)}\text{Ni}_{0.12(1)}\text{P}_{1.09(5)}$	$\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{0.82(4)}\text{P}_{0.77(2)}$; $\text{Ca}_{1.00(1)}\text{Pt}_{2.91(3)}\text{P}_{0.65(4)}$
H148	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.0(1)}\text{Cu}_{1.5(2)}\text{P}_{2.0(2)}$	$\text{Ca}_{1.00(5)}\text{Pt}_{3.10(4)}\text{P}_{0.96(9)}$
H211	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(3)}\text{Pt}_{5.2(6)}\text{Cu}_{1.4(1)}\text{P}_{1.7(3)}$	-
H138	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.2(1)}\text{Zn}_{1.0(1)}\text{P}_{1.9(1)}$	-

Система Ca-Pt-Al-P. Поиск новых четверных фосфидов с кальцием был начат с системы Ca-Pt-Al-P. В самом первом образце были обнаружены кристаллы, имеющие форму пластинок, двух разных составов. Помимо кристаллов с искомым соотношением элементов, близким к 2:7:1:3, также присутствовали кристаллы, состав которых можно привести к округлённому виду CaPt_4P_6 . Такой тройной фосфид в литературе обнаружен не был, однако существует фаза SrPt_4P_6 [149], которой он мог быть изоструктурен. Структура CaPt_4P_6 будет описана далее в разделе 4.2.1.

Для подтверждения воспроизводимости синтеза был проведён повторный рост кристаллов в этой системе, который показал, что кристаллы четверного состава могут быть воспроизводимо получены, и методика роста кристаллов четверных фосфидов из раствора в расплаве свинца в системах с кальцием также пригодна.

Система Ca-Pt-Ga-P. В образце, полученном с использованием свинца в качестве флюса, были обнаружены кристаллы двух фаз: искомого четверного фосфид-платинида и нового соединения CaPt_4P_6 , структура которого нами уже была установлена. Кристаллы четверного соединения были протестированы на монокристалльном дифрактометре, определенные при индифференцировании параметры оказались параметрами нужной нам фазы, однако расшифровать структуру не удалось из-за низкой отражающей способности кристаллов. Поэтому был предпринят повторный синтез образца в этой системе уже с использованием висмута в качестве флюса. Усреднённый состав кристаллов, рассчитанный

по данным ЛРСА, очень близок к искомому 2:7:1:3, поверхность кристаллов чище, а сами кристаллы имеют форму более «аккуратных» пластинок.

Система Ca-Pt-Sc-P. Попытка синтеза четверного фосфид-платинида со скандием, расположенным в центре кубооктаэдра в структуре, привела к неожиданному результату. Искомая фаза не была получена, однако некоторые кристаллы имели четверной состав и содержали в себе железо, поэтому одной из полученных фаз в образце является $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{4-x}$. Вероятнее всего, железо оказалось в образце из напильника, который использовался для измельчения скандия. Твердость Sc гораздо выше твердости Fe, а, следовательно, навеска скандия изначально была загрязнена железом. Помимо этого, в образце также обнаружены кристаллы тройных соединений: CaPtP и CaPt_4P_6 .

Система Ca-Pt-Ti-P. Образец, полученный в данной системе, содержит в себе три типа кристаллов различного состава. Помимо искомой фазы по результатам ЛРСА и РСА были обнаружены также тройные фосфиды: CaPtP [142], являющийся известным соединением, и CaPt_4P_6 , который неоднократно встречается в подобных системах.

Система Ca-Pt-Mn-P. Поскольку в системе Eu-Pt-Mn-P метод роста кристаллов из расплава свинца не позволил получить кристаллы нужной четверной фазы, то для аналогичной системы с кальцием было решено использовать другой металлический флюс – олово, который также часто применяют для получения кристаллов различных пниктидов [171]. Центрифугирование не позволило отделить олово, поэтому образец отмывали концентрированной соляной кислотой. Были получены мелкие кристаллы, однако все они по результатам ЛРСА и РСА представляют собой бинарные фосфиды или станниды платины различного состава. Дальнейший поиск четверного соединения, содержащего марганец, проводился с использованием свинца в качестве флюса, что позволило синтезировать кристаллы искомого состава 2713.

Система Ca-Pt-Fe-P. При первой попытке получить монокристаллы искомого четверного соединения произошел сбой работы печей, поэтому кристаллы в данной системе получены не были. Для этого образца был проведён РФА. Он показывает, что искомая фаза образовалась, однако также присутствует фаза CaPt_4P_6 и отражения, соответствующие Pb. Часть малоинтенсивных отражений приписать к каким-либо фазам не удалось. По данным индиферирования параметры фазы $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{4-x}$ (пр. гр. $I4/mmm$) составляют $a = 4.0097(13) \text{ \AA}$, $c = 26.598(13) \text{ \AA}$ ($F(14) = 13.6(0.016, 63)$); фазы CaPt_4P_6 , изоструктурной SrPt_4P_6 (пр. гр. $C2/c$), - $a = 8.207(6) \text{ \AA}$, $b = 7.969(6) \text{ \AA}$, $c = 11.389(15) \text{ \AA}$, $\beta = 90.73(8)^\circ$ ($F(21) = 2.3(0.042, 223)$).

При повторной попытке роста кристаллов в этой системе с использованием медленного охлаждения были получены кристаллы в виде пластинок, пригодные для РСА, состав которых близок к искомому 2:7:1:3.

Для проведения магнитных измерений на монокристаллах четверных фосфид-платинидах в системах Ca-Pt-Cr-P и Ca-Pt-Fe-P понадобилось синтезировать два дополнительных образца с использованием уже не Pb, а Bi в качестве флюса, так же, как и в системе Eu-Pt-Fe-P, чтобы избавиться от примесной сверхпроводимости. Эксперименты показывают, что кристаллы нужных четверных соединений воспроизводимо получаются и из свинца, и из висмута, однако в системе Ca-Pt-Fe-P наблюдается та же особенность, что и в аналогичной системе с европием. Кристаллы, полученные из расплава висмута, принадлежат одной и той же четверной искомой фазе, но имеют разную морфологию: пластинки и иголки. По их усреднённым составам и по микрофотографиям монокристаллов видно, что морфология кристаллов сильно влияет на качество ЛРСА, поэтому элементный анализ «иголок» в большинстве случаев можно считать только полуколичественным.

Система Ca-Pt-Co-P. В этой системе наблюдается ситуация очень похожая на родственную ей европий-содержащую систему. Большая часть полученных кристаллов относится к известным тройным соединениям, и лишь небольшая часть из них соответствует четверной фазе, причем содержание кобальта в ней в несколько раз больше ожидаемого и закладываемого. Вероятнее всего, в этих системах существуют изоструктурные четверные фосфид-платиниды, богатые кобальтом. Определить структуру этих соединений пока не удастся из-за сильного двойникования кристаллов. Возможно, необходимо синтезировать образец с другим закладываемым соотношением элементов, увеличив содержание кобальта.

Система Ca-Pt-Ni-P. В этой системе большая часть полученных кристаллов относится к известному соединению CaPt_3P , и лишь небольшая часть из них соответствует четверной фазе, однако состав лишь качественно подтверждает образование четверного фосфида. Слишком маленькое содержание никеля по сравнению с кальцием и платиной косвенно указывает на то, что если искомая фаза и получена, то в ней должна наблюдаться та же особенность, что и в структуре аналогичной фазы с европием. То есть, низкое содержание никеля может быть связано с тем, что его позиция в структуре совместно заселена атомами никеля и платины. Из-за плохого качества кристаллов на данный момент удалось установить только модель структуры данного четверного фосфид-платинида.

Повторные попытки синтеза четверного соединения с использованием оптимального режима отжига и охлаждения, а также использование другого флюса – Bi, не приводят к получению искомой фазы. По данным ЛРСА полученные кристаллы относятся либо к

известным тройным соединениям CaPt_3P и CaPtP , либо к фазе примерного состава $\text{EuPt}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_{2-y}$, где небольшая часть платины была бы замещена на никель.

Система Ca-Pt-Cu-P. Образец, полученный в данной системе, содержит в себе два типа кристаллов разных составов: иголки соответствуют четверному фосфид-платиниду, тогда как пластинки, исходя из их состава, вероятнее всего, являются известным фосфидом CaPt_3P [145]. Соотношение Ca:Cu в полученных кристаллах составляет 2:1.5 (3:2), что косвенно указывает на то, что, возможно, получено четверное соединение совершенно другого состава. На это же намекает и их форма. Изменение флюса со свинца на висмут также приводит к получению кристаллов с соотношением Ca:Cu, отличным от закладываемого. Проведенный РСА показывает, что в этой системе получено новое четверное соединение, кристаллизующееся в гексагональной сингонии.

В двух оставшихся системах Ca-Pt-M-P, где $X = \text{In, Zn}$, состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА, подтверждает образование четверных фаз в этих системах, причём стехиометрия очень близка к искомой $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{-3}$.

Все пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы четверных фосфидов были исследованы при помощи монокристалльного дифрактометра. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных пниктидов в системах Ca-Pt-M-P, где $M = \text{Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn}$, приведены в Таблице 12. Координаты атомов и значения параметров атомного смещения, уточненные в изотропном и анизотропном приближении, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П8 – П10).

Все девять полученных новых четверных фосфид-платинидов также, как и их европиевые аналоги, кристаллизуются в структурном типе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Прототипом тройного блока для всех представленных соединений является тройной фосфид $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.44}$ (структурный тип BaPd_2As_2). Что касается прототипов бинарных блоков, которые относились бы к структурному типу AuCu_3 , то во всех системах Pt-M, кроме $M = \text{Ni}$, они известны. В случае системы Pt-Ni такого прототипа нет, но есть неупорядоченный интерметаллид состава Pt_3Ni , кристаллизующийся в структурном типе Cu. Стоит отметить, что получить четверные соединения удалось в тех системах, содержащих кальций вместо европия, в которых существуют такие же четверные фосфиды в системах Eu-Pt-M-P. В системах Ca-Pt-Cr-P и Ca-Pt-Ni-P полученные фосфид-платиниды имеют ту же особенность, какая наблюдалась в системе Eu-Pt-Ni-P: позиция Вайкоффа 2b (атомы в центре кубооктаэдра) совместно заселена атомами 3d-металла и платины.

Таблица 12. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Ca-Pt-M-P.

Формула	Ca₂Pt₇AlP_{3.00}(4)	Ca₂Pt₇GaP_{3.04}(7)	Ca₂Pt₇InP_{2.82}(4)	Ca₂Pt₇TiP_{3.24}(4)	Ca₂Pt_{7.12}(2)Cr_{0.88}(2)P_{2.92}(5)
Мол. масса, г/моль	1565.68		1647.96	1590.32	1605.82
Пр. гр.	<i>I4/mmm</i> (№139)				
<i>a</i> , Å	3.9893(6)	3.9915(8)	4.0222(5)	3.99610(10)	3.9940(3)
<i>c</i> , Å	26.832(5)	26.841(6)	27.003(4)	26.9074(17)	26.799(3)
<i>V</i> , Å ³	427.02(15)	427.64(19)	436.86(13)	429.68(3)	427.51(8)
<i>Z</i>	2				
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)	120(2)	120(2)
<i>d</i> _{выч} , г×см ³	12.177	12.451	12.570	12.292	12.475
<i>μ</i> , мм ⁻¹	115.984	119.736	115.845	116.049	118.792
Область сканирования, θ°	1.518 < θ < 28.964	3.036 < θ < 26.480	3.017 < θ < 27.991	1.514 < θ < 28.466	3.040 < θ < 25.836
Общее число собранных отражений	1067	1553	978	2741	1578
Число независимых отражений	220	164	197	205	163
<i>R</i> _σ / <i>R</i> _{int}	0.0329/0.0430	0.0610/0.1272	0.0736/0.1037	0.0314/0.0575	0.0325/0.0540
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	201	157	182	201	161
Число уточняемых параметров	23	22	20	22	23
Макс. высоты разностных пиков, е×Å ⁻³	1.802/-2.203	2.704/-2.870	3.446/-2.402	2.167/-1.464	1.526/-4.235
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> _{all}	0.0248/0.0285	0.0375/0.0389	0.0321/0.0354	0.0230/0.0233	0.0268/0.0271
<i>wR</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>wR</i> _{all}	0.0526/0.0541	0.0886/0.0905	0.0784/0.0797	0.0547/0.0548	0.0622/0.0624
GoF	1.069	1.113	0.912	1.171	1.184
CCDC	2207961	-	-	2207963	-

Таблица 12 (Продолжение). Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Ca-Pt-M-P.

Формула	Ca₂Pt₇MnP_{2.94(3)}	Ca₂Pt₇FeP_{3.00(6)}	Ca₂Pt_{7.34(3)}Ni_{0.66(3)}P_{3.00(6)}	Ca₂Pt₇ZnP_{2.78(2)}
Мол. масса, г/моль	1594.27	1594.55	1661.51	1600.51
Пр. гр.	<i>I4/mmm</i> (№139)			
<i>a</i> , Å	4.0027(5)	3.9862(6)	4.0002(18)	4.0020(2)
<i>c</i> , Å	26.735(5)	26.634(5)	27.014(16)	26.5549(17)
<i>V</i> , Å ³	428.34(14)	423.20(15)	432.3(5)	425.30(5)
<i>Z</i>	2			
<i>T</i> , К	113(2)	120(2)	100(2)	120(2)
<i>d</i> _{выч} , г×см ³	12.361	12.513	12.273	12.498
<i>μ</i> , мм ⁻¹	116.933	118.572	116.583	119.079
Область сканирования, θ°	3.048 < θ < 27.477	3.059 < θ < 28.992	5.152 < θ < 26.483	3.068 < θ < 28.960
Общее число собранных отражений	1415	2101	1163	1958
Число независимых отражений	196	219	159	217
<i>R</i> _σ / <i>R</i> _{int}	0.0572/0.0818	0.0325/0.0557	0.0694/0.1259	0.0381/0.0601
Число отражений с <i>I</i> >2σ(<i>I</i>)	182	214	149	213
Число уточняемых параметров	22	22	21	20
Макс. высоты разностных пиков, е×Å ⁻³	2.408/-2.105	3.829/-2.947	5.841/-2.619	1.946/-2.530
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> _{all}	0.0280/0.0299	0.0326/0.0334	0.0547/0.0568	0.0259/0.0262
<i>wR</i> ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] / <i>wR</i> _{all}	0.0673/0.0684	0.0851/0.0856	0.1383/0.1406	0.0584/0.0586
GoF	1.080	1.373	0.995	1.075
CCDC	2369211	-	-	2207962

4.1.3. Поиск новых соединений в системе Eu-Pt-Mn-Ge

Помимо того, что проводился обширный поиск новых соединений в системах R-Pt-M-P, который привёл к получению целого ряда новых соединений со структурой сростания, была осуществлена попытка получения четверных соединений, относящихся к структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, которые бы содержали германий вместо фосфора. Для проверки возможности существования таких соединений была выбрана система Eu-Pt-Mn-Ge, поскольку существует тройное соединение EuPt_2Ge_2 [197], которое может стать прототипом тройного блока структуры сростания, кристаллизующееся в структурном типе LaPt_2Ge_2 , который является моноклинным вариантом искажения структуры типа CaBe_2Ge_2 . В качестве элемента М, центрирующего кубооктаэдр в бинарном блоке, был выбран Mn.

Методом роста кристаллов из раствора в расплаве металлических флюсов было синтезировано два образца: H230 ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnGe}_4 + \text{Pb}_{20}$) и H231 ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnGe}_4 + \text{In}_{20}$). В качестве флюсов были выбраны свинец и индий, поскольку In часто используют для роста германидов, а с использованием Pb в данной работе удалось получить целый ряд искомых фосфид-платинидов. В обоих образцах были получены кристаллы: в случае образца H230 в виде тонких прямоугольных пластинок, а в случае образца H231 в виде пластинок и в виде объёмных кристаллов неопределённой формы. Полные таблицы ЛРСА, а также микрофотографии кристаллов приведены в Приложении (Таблица П11, Рис. П1).

Согласно данным ЛРСА в образце, где в качестве флюса использовали свинец, были получены кристаллы тройного соединения, усреднённый состав которых может быть описан следующей формулой: $\text{Eu}_{1.00(3)}\text{Pt}_{4.69(3)}\text{Ge}_{3.01(4)}$. По данным РСА было получено новое соединение EuPt_5Ge_3 . Его кристаллическая структура будет описана далее в разделе 4.2.5.

В образце H231, где в качестве флюса использовали In, были получены кристаллы четверных соединений, в состав которых вошёл флюс. Усреднённый состав, рассчитанный по данным ЛРСА отвечает формулам: $\text{Eu}_{1.0(1)}\text{Pt}_{3.3(4)}\text{Ge}_{1.8(2)}\text{In}_{6.2(5)}$ и $\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{0.98(1)}\text{Ge}_{3.03(3)}$. По всей видимости, получены кристаллы известного соединения EuPtGe_3 [198] и кристаллы соединения примерного состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{In}_{12.4}\text{Ge}_{3.6}$ ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{In}_{16-x}\text{Ge}_x$). Структуру последнего установить не удалось из-за плохого качества кристаллов.

4.1.4. Синтез поликристаллических образцов в системах Eu/Ca-Pt-M-P

Как было отмечено ранее, структурный тип $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ является идеальной матрицей для изучения магнитных взаимодействий, позволяющей «включать» и «выключать» магнитные подрешётки. Исследование магнитных свойств представляется возможным на крупных кристаллах, которые могут дать хороший сигнал, или однофазных

поликристаллических образцах. Поскольку, как показывают эксперименты по синтезу, вероятность получения крупных кристаллов с использованием металлических флюсов не очень большая, то в данной работе проводился прямой синтез образцов в системах Eu-Pt-M-P, где M = Al, Fe, Cr, Mn, Zn, а также в системах Ca-Pt-M-P, где M = Al, Cr, Mn, Fe.

Все образцы были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием атмосферы аргона. Синтез проводился в танталовых вкладышах или в корундовых тиглях, помещённых в кварцевые ампулы. Составы и стехиометрия образцов, а также результаты РФА представлены в Таблице 13. Обозначение «F₂₋₇₋₁₋₃» употребляется в тех случаях, когда в образцах, согласно данным РФА, присутствует фаза, отражения которой имеют закономерный сдвиг относительно рефлексов соединения Eu₂Pt₇AlP_{2.95}.

Таблица 13. Фазовый состав образцов в системах Eu-Pt-M-P (X = Al, Fe, Cr, Mn, Zn) и Ca-Pt-M-P (X = Al, Cr, Mn, Fe).

№ образца	Состав и стехиометрия	Состав по данным РФА
H60	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	После 2 отжига: EuPt ₃ P, Eu₂Pt₇AlP_{2.95} , EuPtP, Pt ₃ Al; После 3 отжига: EuPt ₃ P, Eu ₂ O ₃ , неидентифицированные отражения
H61	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , EuPt ₃ P, EuPt ₂ P _{1.62} После 3 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , Fe ₃ O ₄ , Eu _{1-x} O, неидентифицированные отражения
H93	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	После 2 отжига: EuPt ₃ P, Eu₂Pt₇AlP_{2.95} , EuPt ₂ P _{1.62} ; После 3 отжига: EuPt ₃ P, Eu₂Pt₇AlP_{2.95}
H94	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	После 2 отжига: неидентифицированные отражения
H96	Ca _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , CaPtP, CaPt ₂ P _{1.44} , Pt ₃ Al, PtP ₂ ; После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , Pt ₃ Al, неидентифицированные отражения
H98	Eu _{2.1} Pt ₇ MnP ₃	После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , EuPt ₃ P После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , неидентифицированные отражения
H118	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	После 2 отжига: Eu₂Pt₇AlP_{2.95} , EuPt ₃ P, Pt ₃ Al (мало)
H119	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , Fe ₂ O ₃ , неидентифицированные отражения
H120	Eu _{2.1} Pt ₇ MnP ₃	После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃
H154	Eu _{2.1} Pt ₇ ZnP ₃	После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃
H171	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP _{2.84}	После 1 отжига: EuPtP, EuPt ₃ P, F₂₋₇₋₁₋₃
H175	Ca _{2.1} Pt _{7.12} Cr _{0.88} P _{2.92}	После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ (следы), неидентифицированные отражения
H176	Ca _{2.1} Pt ₇ MnP _{2.94}	После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , CaPtP, CaPt ₂ P _{1.44} ; После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃
H203	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ , EuPt ₃ P, EuPt ₂ P _{1.62} ;

		<i>После 3 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ (следы), EuPt₃P, EuPt₂P_{1.62}, Pt₃Fe, неидентифицированные отражения</i>
H204	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP ₃	<i>После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, EuPt₃P, Pt₃Cr; После 3 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ (следы), EuPt₃P, EuPtP, Pt₃Cr, EuPt₂P_{1.62}, неидентифицированные отражения</i>
H205	Ca _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	<i>После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, CaPt₂P_{1.44}, Pt₃Fe, неидентифицированные отражения</i>
H206	Ca _{2.1} Pt ₇ CrP ₃	<i>После 2 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, CaPt₂P_{1.44}, неидентифицированные отражения После 3 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ (следы), CaPt₂P_{1.44}, неидентифицированные отражения</i>
H215	Eu _{2.1} Pt ₇ AlP ₃	<i>После 1 отжига: Eu₂Pt₇AlP_{2.95}, EuPt₃P, Pt₃Al; После 2 отжига: EuPt₃P, Eu₂Pt₇AlP_{2.95} (следы), неидентифицированные отражения</i>
H223	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	<i>После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, EuPt₃P, EuPt₂P_{1.62}, неидентифицированные отражения</i>
H239	Ca _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	<i>После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, неидентифицированные отражения</i>
H240	Ca _{2.1} Pt _{7.1} Cr _{0.9} P ₃	<i>После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃ (следы), неидентифицированные отражения</i>
H246	Eu _{2.1} Pt ₇ FeP ₃	<i>После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, EuPt₃P, EuPt₂P_{1.62}, Pt₃Fe</i>
H247	Eu _{2.1} Pt ₇ CrP ₃	<i>После 1 отжига: F₂₋₇₋₁₋₃, EuPt₃P, EuPt₂P_{1.62}, Pt₃Cr</i>

Всего было синтезировано девять серий образцов (в Таблице 13 серии разграничены двойной чертой). В части образцов для подтверждения образования фаз «F₂₋₇₋₁₋₃» и определения параметров элементарной ячейки рентгенограммы индицировали в пр. гр. *I4/mmm* в предположении об изоструктурности всех полученных фаз фосфид-платиниду Eu₂Pt₇AlP_{2.95}.

Серия 1: Н60 и Н61. Первые два отжига проводились с использованием танталовых вкладышей. Результаты РФА после второго отжига показывают, что искомая фаза в обоих образцах присутствует, однако в них содержится и множество других примесных фаз. В образце Н60 фаза Eu₂Pt₇AlP_{2.95} хоть и была получена, но не является основной. Самые интенсивные отражения принадлежат фазе EuPt₃P [148]. В образце Н61 основной является фаза «F₂₋₇₋₁₋₃», которая была проиндицирована с параметрами $a = 4.048(3) \text{ \AA}$, $c = 26.83(4) \text{ \AA}$. Помимо фаз, указанных в Таблице 13, на рентгенограмме также присутствуют малоинтенсивные отражения, идентифицировать которые не удалось.

Поскольку после двух отжигов, суммарное время которых составило 20 суток, образцы всё ещё были многофазными, то для доведения до однофазного состояния образцы были отправлены на дополнительный отжиг. Третий отжиг проводился в корундовых тиглях. Кварцевые ампулы, в которых осуществлялся синтез, в процессе отжига или

остывания растрескались (возможно, это произошло из-за спонтанной кристаллизации кварца – материала ампулы). Проведённый РФА показал, что оба образца по причине разрушения стенок ампулы окислились, наблюдается сильное уширение пиков и образование разнообразных оксидов. В образце Н60 основной фазой по-прежнему является EuPt_3P , присутствуют рефлексы оксида Eu_2O_3 , отражений, относящихся к фазе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, нет. В образце Н61 помимо искомой фазы « $\text{F}_{2-7-1-3}$ » присутствуют отражения, относящиеся к Fe_3O_4 и Eu_{1-x}O . Для предотвращения кристаллизации и растрескивания кварца при синтезе следующих серий образцов было сокращено время выдержки при высокой температуре, а также, чтобы избежать сильных перепадов температур, добавлена стадия медленного охлаждения со скоростью $5\text{ }^\circ\text{C}$ в час.

Серия 2: Н93 и Н94. Для предотвращения контакта образцов со стенками ампул использовались корундовые тигли. Два последовательных отжига проводились без промежуточного перетирания. Для образца Н94 снова наблюдалось растрескивание и кристаллизация кварца, которые, по всей видимости, связаны с контактом тиглей со стенками ампул. На рентгенограмме образца Н94 большая часть отражений имеет интенсивность 10-15 %, поэтому идентифицировать их не удаётся. Отражений, которые бы относились к фазе « $\text{F}_{2-7-1-3}$ », не наблюдается. В образце Н93 основными являются две фазы: $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и EuPt_3P . Однако присутствуют ещё и отражения, соответствующие тройному фосфиду $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$. Этот образец был подвергнут дополнительному отжигу. После третьего отжига в образце Н93 основной фазой является $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, примесей стало заметно меньше. На рентгенограмме присутствует несколько малоинтенсивных отражений, относящихся к фазе EuPt_3P . Однако, поскольку EuPt_3P является ферромагнетиком при температурах ниже 19 К [148], то наличие такой примеси препятствует исследованию магнитных свойств четверного фосфид-платинида.

Серия 3: Н96 и Н98. Синтез всех дальнейших образцов проводился с использованием танталовых вкладышей вместо корундовых тиглей для избегания растрескивания кварцевых ампул, а также была уменьшена скорость охлаждения образцов. Для образцов в этой серии было проведено два последовательных отжига с промежуточным перетиранием и прессованием образцов в таблетки. Рентгенограммы обоих образцов после первого отжига характеризовались уширением рефлексов. Образец Н96 также отличался большим количеством отражений. Хотя образец является многофазным, одной из основных фаз всё-таки является искомая « $\text{F}_{2-7-1-3}$ ». После второго отжига количество примесей стало заметно меньше, однако присутствуют малоинтенсивные отражения, которые не удалось приписать ни к одной из известных фаз. Фаза « $\text{F}_{2-7-1-3}$ » была проиндцирована с параметрами $a = 4.038(3)\text{ \AA}$, $c = 26.885(18)\text{ \AA}$. В образце Н98 после первого отжига основной фазой была

«F₂₋₇₋₁₋₃», в качестве примеси присутствовала фаза EuPt₃P. После второго отжига в образце уже не наблюдалась фаза EuPt₃P, помимо отражений, относящихся к искомой фазе (индицируется с параметрами $a = 4.0629(13) \text{ \AA}$, $c = 26.795(6) \text{ \AA}$), есть только малоинтенсивные отражения, которые не удаётся идентифицировать.

Серия 4: Н118 - Н120, Н154. Для этой серии образцов основное время выдержки пришлось на 850 °С, всего было проведено два последовательных отжига с промежуточной гомогенизацией образцов. В образце Н118 после двух отжигов основной является фаза Eu₂Pt₇AlP_{2.95}, однако по-прежнему одной из основных примесей является магнитная фаза EuPt₃P, что делает невозможным исследование магнитных свойств. На рентгенограмме образца Н119 все рефлексы уширены, большая часть из них малоинтенсивна. Помимо того, что искомая фаза не является основной, содержится примесь оксида железа. Что является основной фазой в этом образце, установить не удалось. В образцах Н120 и Н154 примесных фаз обнаружено не было, по результатам РФА образцы практически однофазны.

Серия 5: Н171. Этот образец подвергся короткому отжигу в течение 24 часов при температуре на 1050 °С, а затем медленному охлаждению до 900 °С и выдержке при этой температуре уже в течение 48 часов. По результатам РФА в образце хоть и присутствует нужная фаза «F₂₋₇₋₁₋₃», однако ее содержание мало, основными фазами являются известные тройные фосфиды EuPt₃P и EuPtP. Во всех следующих образцах основное время выдержки приходилось на 850 °С и было увеличено до 180 часов.

Серия 6: Н175, Н176. Эти образцы должны были быть подвергнуты двум последовательным отжигам с промежуточным перетиранием и прессованием. Причем из закладываемые составы были скорректированы относительно «стандартного» 2:7:1:3, были использованы формулы, полученные и рассчитанные по данным дифракции на монокристаллах. Образец, содержащий хром, частично окислился из-за растрескивания ампулы в процессе синтеза, по данным РФА искомая фаза содержится в нём в следовых количествах, но проведение дальнейших отжигов бессмысленно. В образце, содержащем марганец, после первого отжига искомая фаза являлась основной, но присутствовали примеси некоторых тройных фосфидов платины-кальция. После второго отжига наличие примесей уже не наблюдается, а, следовательно, образец близок к однофазному.

Таким образом, оптимальные условия и режим синтеза поликристаллических однофазных или близких к однофазным образцов следующие: использование танталовых «вкладышей» для защиты образцов от контакта с ампулой; использование атмосферы аргона для подавления летучести фосфора и Eu/ЩЗМ; 5% избыток по массе Eu/ЩЗМ для уменьшения влияния потерь на стехиометрию образца; проведение как минимум двух последовательных отжигов с промежуточным перетиранием и прессованием. Режим

каждого отжига: 1050 °C / 48 часов; охлаждение до 850 °C со скоростью 5°C / час; 850°C / 180 часов; охлаждение до 600°C со скоростью 5°C/час; охлаждение естественным образом до комнатной температуры. Суммарное время отжига составляет примерно 30 дней.

Серия 7: H203-H206. Эти 4 образца были синтезированы с использованием оптимальных условий и режима отжига. По результатам РФА после второго отжига во всех образцах присутствует искомая фаза «F₂₋₇₋₁₋₃», в образцах H203, H205, H206 она является основной, в H204 основная фаза – EuPt₃P. Стоит отметить, что для всех образцов наблюдали следы реакции с танталовым «вкладышем», причем в случае образца H205 это оказалось критичным, поскольку в процессе второго отжига таблетка рассыпалась, прореагировала с танталом, а масса того, что удалось проанализировать, составила меньше 0.1 грамма. Поэтому для всех образцов, кроме H205, было решено провести дополнительный отжиг. Для защиты навесок/таблеток использовали карбонизацию ампул, а отжиг проводился в вакуумированных ампулах. Согласно результатам РФА после третьего отжига количество искомой фазы «F₂₋₇₋₁₋₃» не увеличилось, как ожидалось, а наоборот, примесей стало гораздо больше, возможно, искомая нами фаза даже частично разложилась на прототипы блоков, содержание которых в образцах увеличилось. Появилось несколько высокоинтенсивных отражений, идентифицировать которые не удастся. Такой результат еще раз подтверждает необходимость использования атмосферы аргона и защиты образцов от контакта со стенками кварцевых ампул.

Серия 8: H215, H223. Образцы были синтезированы с использованием «оптимальной» методики, однако по результатам РФА хотя искомая фаза и присутствует на рентгенограммах, но в образцах при этом содержится очень много примесей, от которых, как показывает практика, избавиться с помощью увеличения длительности и количества отжигов не удастся.

Серия 9: H239, H240, H246, H247. При синтезе этой серии образцы были помещены в корундовые тигли, а не в танталовые «вкладыши», в связи с чем было увеличено время выдержки при температуре 1050 °C. После первого отжига в образце H239 основной фазой является искомая «F₂₋₇₋₁₋₃», однако на рентгенограмме присутствуют малоинтенсивные отражения, соответствующие неидентифицируемым примесям. В образце H240 отражения, соответствующие фазе «F₂₋₇₋₁₋₃», также присутствуют, однако они малоинтенсивны, основной фазой является та же неидентифицируемая примесь, которая обнаружена в образце H240.

Для образцов (H246, H247), синтезированных в системах Eu-Pt-Cr-P и Eu-Pt-Fe-P, в которых искомая четверная фаза является основной, не смотря на наличие в них примесей EuPt₃P, EuPt₂P_{1.62} и Pt₃M (M=Fe, Cr), было проведено уточнение профилей по Ле-Бейлю с

использованием пакета программ Jana2006. Уточнённые параметры элементарных ячеек в случае $M = \text{Fe}$ составляют: $a = 4.0489(1) \text{ \AA}$, $c = 26.7500(7) \text{ \AA}$ ($\text{GOF}=2.60$, $R_p=3.07$, $wR_p=4.45$), а в случае $M = \text{Cr}$: $a = 4.0475(2) \text{ \AA}$, $c = 26.998(2) \text{ \AA}$ ($\text{GOF}=2.41$, $R_p=3.62$, $wR_p=4.88$). Экспериментальные, расчётные и разностные профили для этих образцов представлены в Приложении (Рис. П2). Стоит отметить, что на рентгенограммах видны признаки сильного текстурирования и, возможно, некоторой аморфизации образцов.

4.1.5. Уточнение структуры фосфид-платинидов $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{4-x}$ ($R = \text{Ca}, \text{Eu}$) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{4-x}$

Кристаллическая структура трёх полученных в виде однофазных поликристаллических образцов в системах $R\text{-Pt-Mn-P}$ ($R = \text{Ca}, \text{Eu}$) и Eu-Pt-Zn-P четверных фосфид-платинидов на основе расшифровки структур по монокристалльным данным была также уточнена полнопрофильным методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. В остальных системах нам не удалось достичь фазовой чистоты даже после длительных отжигов. На рисунках 44 и 45 показаны экспериментальные, уточнённые и разностные профили. Описание профиля проводилось с использованием метода фундаментальных параметров. Исходной моделью структуры служила фаза $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Параметры уточнения представлены в Таблице 14. Координаты атомов и заселённости представлены в Приложении (Таблица П12).

Уточнение параметров атомного смещения в изотропном приближении проводилось во всех случаях, кроме как для образца в системе Eu-Pt-Mn-P . В последнем случае эти параметры не уточнялись, их значения фиксировались. В случае образца, полученного в системе Eu-Pt-Zn-P , заселенность позиции фосфора не уточнялась, ее значение было зафиксировано и установлено равным 0.67 на основе данных монокристалльного эксперимента. В целом, полученные параметры элементарных ячеек находятся в хорошем согласии с параметрами, полученными из монокристалльных экспериментов.

Таблица 14. Параметры уточнения структур $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{4-x}$ ($R = \text{Ca}, \text{Eu}$) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$.

Соединение	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.94}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$
Уточнённая формула	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.90(4)}$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.22(2)}$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$
T, K	293		
Пр. гр.	$I4/mmm$ (№139)		
a , Å	4.0619(1)	4.02455(9)	4.0603(1)
c , Å	26.7598(7)	26.7311(6)	26.6706(8)
V , Å ³	441.51(3)	432.96(2)	439.71(2)
Z	2		
2θ , °	16-93	4-82	5-98
ρ , г/см ³	13.6722(8)	12.274(8)	13.8844(8)
Молекулярная масса, г/моль	3635.240	3200.4	3676.635
R_{Bragg}	0.03268	0.00873	0.03194

R_p	0.0363	0.0417	0.0397
R_{wp}	0.0517	0.0529	0.0545
GoF	2.03	1.33	1.40

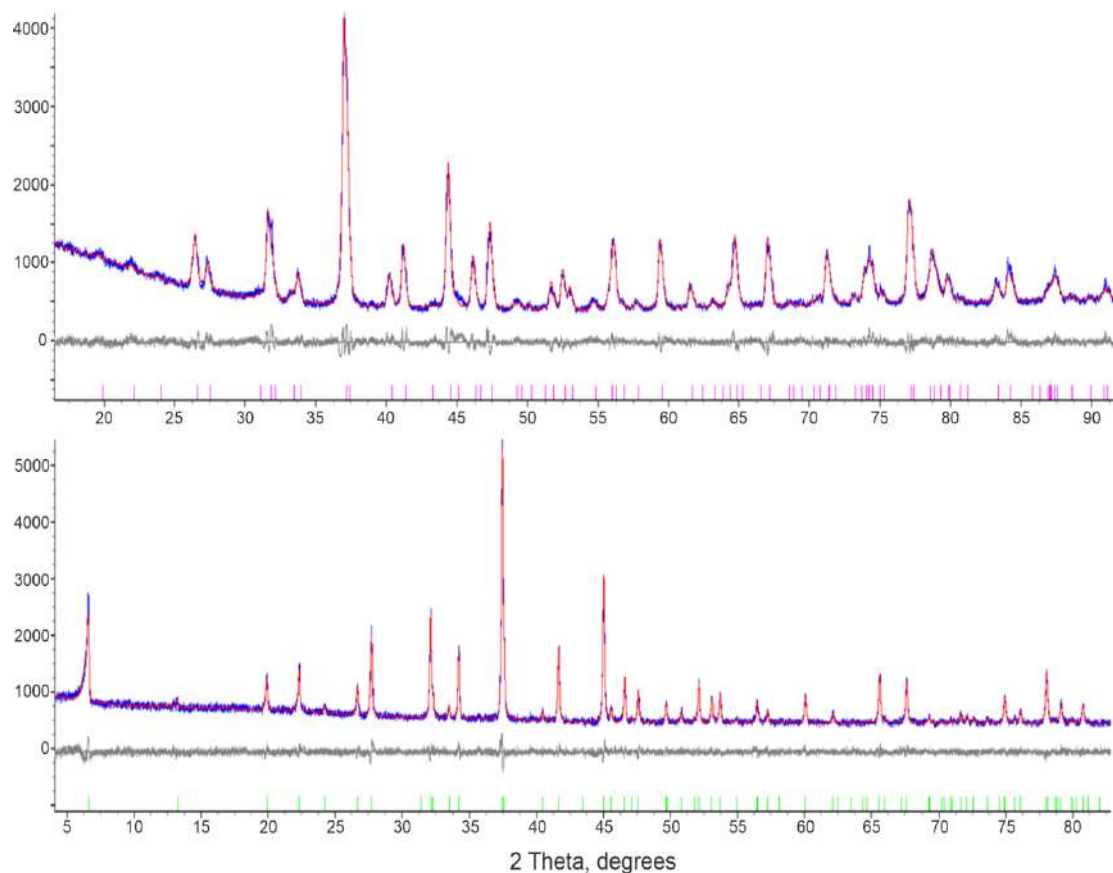


Рисунок 44. Экспериментальные, расчётные и разностные рентгенограммы для образцов $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.90}$ (сверху) и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.22}$ (снизу).

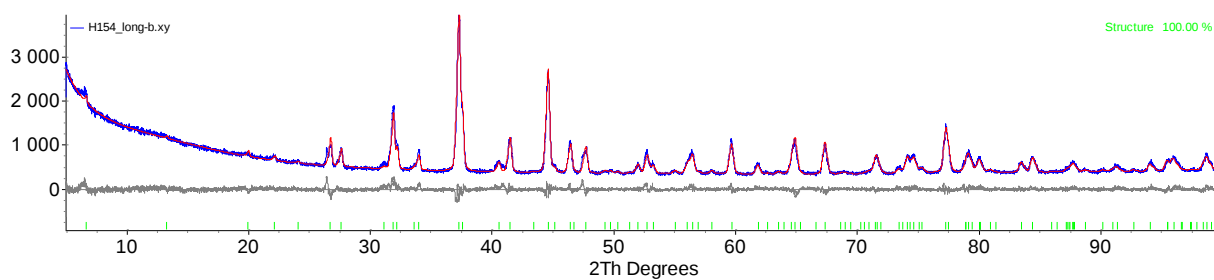


Рисунок 45. Экспериментальный, расчётный и разностный профили для образца $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.44}$.

4.1.6. Новый четверной фосфид-платинид $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$

Кристаллическая структура $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$.

Как уже описывалось ранее при проведении поискового синтеза новых четверных фосфид-платинидов, относящихся к структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в системе Eu-Pt-Cu-P было обнаружено, что усреднённый состав кристаллов, рассчитанный на основе данных ЛРСА, подтверждает образование четверной фазы в этой системе, однако соотношение

Eu:Cu, равное 1:1 вместо ожидаемых 2:1 в случае получения соединения искомого типа, указывает на то, что получены кристаллы нового соединения нецелевого состава.

На основании результатов РСА, подтверждённых данными ЛРСА, был получен новый четверной фосфид-платинид состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$. Это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$) и относится к новому уникальному структурному типу, который является производным от типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры представлены в Таблице 15. Элементарная ячейка показана на рисунке 46. Координаты атомов, значения изотропных и анизотропных параметров атомного смещения, а также основные межатомные расстояния представлены в Приложении (Таблицы П13 – П15).

Таблица 15. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3$.

Формула	$\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00(2)}$
Мол. масса, г/моль	1694.414
Пр. гр.	$I4/mmm$ (№ 139)
a , Å	3.99610(10)
c , Å	26.9074(17)
V , Å ³	429.68(3)
Z	2
T , К	120(2)
$d_{\text{выч}}$, г×см ³	13.102
μ , мм ⁻¹	116.924
Область сканирования, θ°	$1.614 < \theta < 28.909$
Общее число собранных отражений	2090
Число независимых отражений	221
R_σ/R_{int}	0.0454/0.0757
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	195
Число уточняемых параметров	20
Макс. высоты разностных пиков, $e \times \text{Å}^{-3}$	1.935/-3.376
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0322/0.0387
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0619/0.0641
GoF	1.171
CCDC	2477623

Структуру этого соединения можно представить как структуру срастания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в которой одна из позиций платины, расположенная в экваториальной плоскости кубооктаэдра в бинарном блоке, заменена атомами того же элемента, который находится в центре этого кубооктаэдра, то есть атомами меди. Таким образом, получается, что медь занимает всю экваториальную плоскость кубооктаэдра, а блок типа AuCu_3 заменяется блоком типа AuCu . Следовательно, структура $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ построена путем чередования вдоль оси c тройного блока типа CaBe_2Ge_2 с блоком типа AuCu , как показано на рисунке 46 (справа). Структуру обоих блоков можно описать с помощью полиэдров:

бинарный блок (показан синим цветом на рисунке 46) состоит из центрированных кубооктаэдров $\{\text{CuPt}_8\text{Cu}_4\}$, соединенных квадратными гранями, образующими слой в плоскости ab . Тройной блок (показан розовым цветом на рисунке 46) состоит из двух слоёв сложных 16-вершинных многогранников $\{\text{EuPt}_8\text{P}_8\}$, соединенных шестиугольными гранями в плоскости ab . Два слоя этих многогранников расположены не точно друг над другом; второй слой смещен на половину параметров a и b относительно первого. Оба блока соединены общей квадратной гранью, состоящей из атомов платины Pt2.

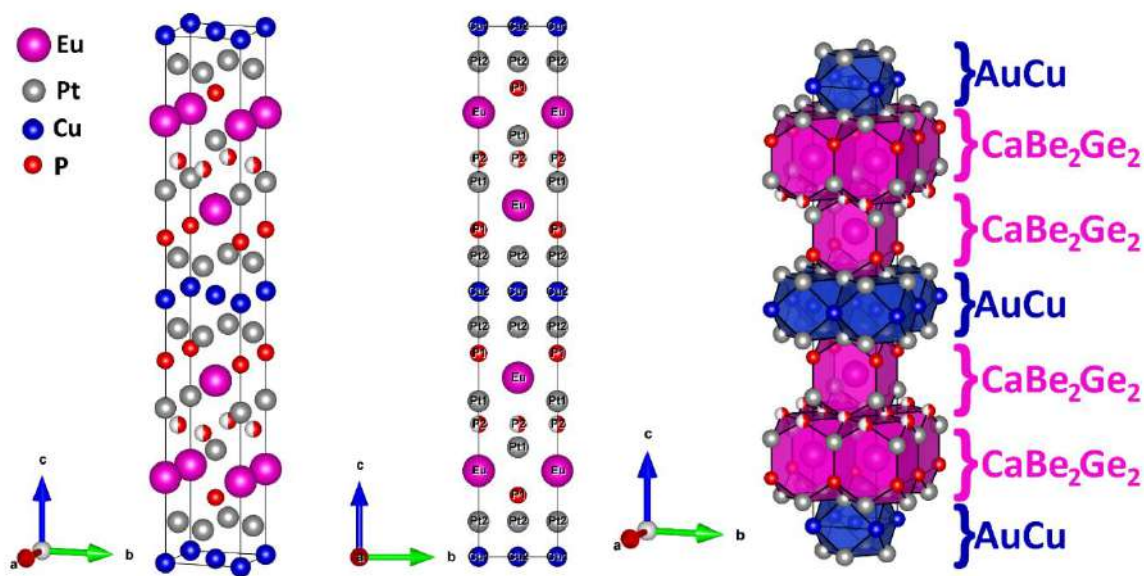


Рисунок 46. Элементарная ячейка соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ в двух проекциях (слева и по центру), полиэдрическое представление структуры (справа).

По аналогии со структурами типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ структуру полученного четверного фосфид-платинида наглядно можно описать с помощью полиэдров, образованных атомами платины (Рис. 47). В структуре есть 7 кристаллографически независимых позиций: 1 позиция Eu, 2 позиции Pt, 2 позиции Cu и 2 позиции P. Атомы Cu, как и следовало ожидать в структуре типа AuCu, окружены тетрагональными призмами $\{\text{CuPt}_8\}$, образованными атомами платины Pt2. В плоскости ab атомы Cu1 и Cu2 расположены в строгом шахматном порядке, поэтому полиэдры, центрированные этими атомами, идентичны. Расстояния Pt-Cu составляют 2.68 Å, в то время как расстояния Cu1-Cu2 немного больше, приблизительно 2.83 Å. Расстояния Pt2-Pt2 по осям a и b также составляют 2.83 Å, а по оси c – 3.59 Å, таким образом, тетрагональные призмы вытянуты вдоль оси c .

Атомы P1 расположены в центре квадратных пирамид, состоящих из атомов Pt, при этом атомы Pt1 расположены в вершинах пирамид, а атомы Pt2 образуют их квадратные грани. Квадратные пирамиды $\{\text{PPt}_5\}$ соединены друг с другом в слой через общие вершины квадратных граней. Полиэдры, образованные атомами Pt1 вокруг атомов P2, являются тетраэдрами. Соединяясь друг с другом общими ребрами в слой, распространяющийся в

плоскости ab , они образуют флюоритоподобный слой, характерный для всех структур, полученных из типа $BaAl_4$, которой и является $CaBe_2Ge_2$. Стоит отметить, что как и во всех родственных соединениях типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, эта позиция фосфора является частично заселенной, причем ее заселенность равно ровно 0.5. Квадратные пирамиды $\{PPt_5\}$ соединяются посредством общих квадратных граней с тетрагональными призмами $\{CuPt_8\}$ и с помощью общих вершин с тетраэдрами $\{PPt_4\}$. Расстояния P-Pt в структуре составляют от 2.31 до 2.43 Å, причем расстояния внутри тетраэдров меньше, чем в квадратных пирамидах. Ближайшим координационным окружением атомов Eu является квадратная антипризма $\{EuPt_8\}$ с расстояниями Eu-Pt равными приблизительно 3.06 и 3.25 Å. Аналогичные расстояния Eu-P короче и равны 3.08-3.09 Å.

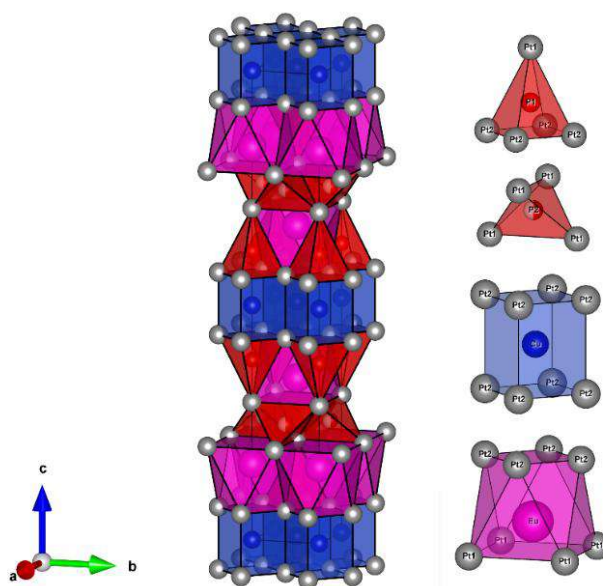


Рисунок 47. Кристаллическая структура $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$ в полиэдрическом представлении (слева) и типы полиэдров Eu, P и Cu (справа). Атомы Pt показаны серым цветом, Cu – синим, P – красным, Eu – розовым.

Синтез поликристаллических образцов в системе Eu-Pt-Cu-P: $Eu_2Pt_7CuP_3$ и $Eu_2Pt_6Cu_2P_3$.

После того, как было установлено, что в системе Eu-Pt-Cu-P с использованием метода роста кристаллов не получается фаза типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, было решено провести синтез поликристаллических образцов высокотемпературным ампульным методом из простых веществ с 5% мольных избытком европия в карбонизированных ампулах под атмосферой аргона (Н190 $Eu_{2.1}Pt_6Cu_2P_3$ и Н191 $Eu_{2.1}Pt_7CuP_3$). Был использован «оптимальный» режим отжига.

На полученных рентгенограммах видно, что оба образца плохо закристаллизованы, все отражения на дифрактограммах сильно уширены. По результатам РФА в образце Н190 искомая фаза с соотношением элементов 2:6:2:3 является основной, однако присутствуют и

малоинтенсивные отражения, возможно, относящиеся к гексагональной фазе состава $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$, а также неидентифицируемые примеси. В образце Н191 фаза $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3$, если и присутствует, то в следовых количествах, основными фазами являются EuPt_3P и EuPtP . На рентгенограмме также есть много отражений, идентифицировать которые не удаётся.

4.1.7. Особенности строения новых четверных фосфид-платинидов – аналогов

$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$

В данной работе было получено 18 новых четверных фосфид-платинидов, 17 из которых кристаллизуются в структурном типе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и представляют собой структуры срастания двух блоков: бинарного блока $\{\text{Pt}_3\text{M}\}$ типа AuCu_3 и тройного блока $\{\text{R}_2\text{Pt}_2\text{P}_{2-x}\}$ типа CaBe_2Ge_2 . В структурах трёх из них ($\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.34}\text{Ni}_{0.66}\text{P}_{3.00}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.07}\text{Ni}_{0.93}\text{P}_{2.98}$) была обнаружена одна особенность: совместная заселённость атомами Pt и элемента М позиции, расположенной в центре кубооктаэдра. В литературе известен пример подобной совместной заселённости позиции, центрирующей кубооктаэдр, — это соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.3}\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{3.3}$ [132]. В случае Ni-содержащих соединений основной причиной наличия этой особенности может быть отсутствие прототипа бинарного блока, а именно интерметаллида Pt_3Ni , который бы кристаллизовался в структурном типе AuCu_3 или родственных ему. Однако, существует целый ряд соединений $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x$, которые кристаллизуются в структурном типе Cu , включая соединение, где $x \approx 0.25$, что соответствует примерному составу Pt_3Ni . Помимо этого, Pt и Ni находятся в одной группе и схожи по своей природе. Поэтому возникновение совместно заселённой позиции в соединениях $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.34}\text{Ni}_{0.66}\text{P}_{3.00}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_{7.07}\text{Ni}_{0.93}\text{P}_{2.98}$ не является неожиданным. В случае же совместной заселённости позиции атомами Pt и Cr в соединении $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$, появление такой особенности непредвиденно, поскольку в структуре аналога этого соединения, содержащего европий, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$, ничего подобного не наблюдается. Однако в системе Pt-Cr, также как и в системе Pt-Ni, существует несколько соединений $\text{Pt}_{1-x}\text{Cr}_x$, которые кристаллизуются в структурном типе Cu . Кроме этого, также существует интерметаллид $\text{Cr}_{1.2}\text{Pt}_{2.8}$ типа AuCu_3 , в котором другая позиция совместно заселена атомами хрома и платины. Атомы, расположенные в этой позиции, также центрируют кубооктаэдры, но кубооктаэдры образованы атомами обоих элементов $\{(\text{Pt}/\text{Cr})\text{Pt}_8\text{Cr}_4\}$.

Помимо 17 фосфид-платинидов, кристаллизующихся в структурном типе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, было обнаружено ещё одно соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, структура которого является производной от этого же структурного типа и то же может быть представлена как структура срастания двух блоков: типа CaBe_2Ge_2 и AuCu . Как уже отмечалось ранее в

разделе 4.1.5., блок типа AuCu_3 оказывается заменён на блок типа AuCu , поскольку медь занимает не только позицию в центре кубооктаэдра, но также полностью замещает одну из позиций платины, тем самым в структуре образуется плоскость только из атомов Cu , которая распространяется вдоль осей a и b .

Все полученные в работе соединения, кристаллизующиеся в структурном типе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и родственном ему $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, представляют собой структуры срастания, которые построены путём чередования вдоль оси c гетерометаллических блоков типа AuCu_3 (AuCu) с тройными блоками типа CaBe_2Ge_2 . Для обоих блоков практически во всех случаях существуют прототипы соответствующих бинарных и тройных блоков. Важно, что при образовании фаз со структурой срастания происходит взаимная подстройка блоков, поэтому представляет интерес наличие и степень искажения геометрических характеристик гетерометаллических блоков по сравнению с соответствующими фрагментами бинарных интерметаллидов. Практически во всех случаях для сравнения в качестве бинарного прототипа были использованы соответствующие интерметаллиды Pt_3M . В случае, когда $\text{M} = \text{Ni}$, использовали параметры неупорядоченного соединения Pt_3Ni , кристаллизующегося в типе Cu . В случае $\text{M} = \text{Cu}$ в качестве возможного прототипа рассматривали Pt_7Cu , в структуре которого в шахматном порядке чередуются кубооктаэдры двух видов: $\{\text{PtPt}_{12}\}$ и $\{\text{CuPt}_{12}\}$. Также интересно сравнить параметры тройных блоков с параметрами тройных фосфид-платинидов и оценить, насколько сильно искажаются оба блока, в зависимости от сочетания элементов R и M . На рисунке 48 показано строение соединений со структурой срастания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. В Таблице 16 представлены основные геометрические характеристики блоков.

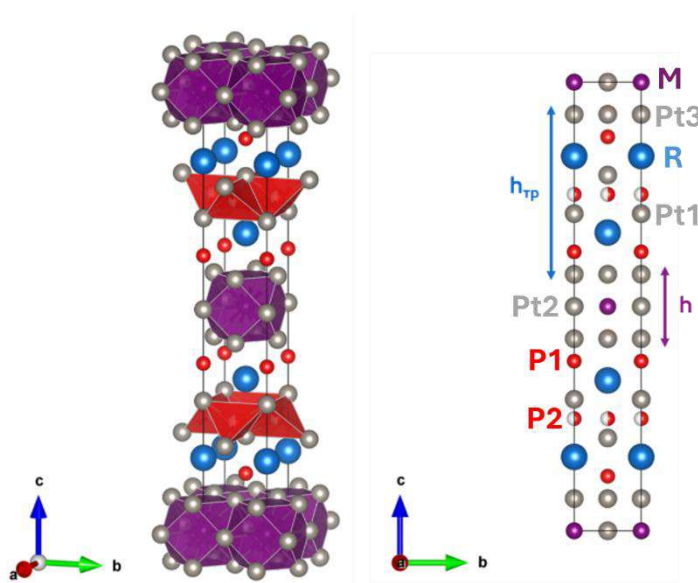


Рисунок 48. Кристаллическая структура $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ в полиэдрическом представлении (слева) и в проекции на плоскость cb с обозначением высот структурных блоков (справа). Атомы Eu/Ca показаны синим цветом, Pt - серым, M - фиолетовым, P – красным.

Таблица 16. Основные геометрические характеристики блоков в структурах $R_2Pt_7MP_{4-x}$.

[illegible]

Таблица 16 (Продолжение). Основные геометрические характеристики блоков в структурах $R_2Pt_7Mn_{4-x}$.

[illegible]

Исходя из геометрических характеристик блоков в полученных соединениях со структурой срастания, при формировании четверных фосфид-платинидов происходит подстройка структурных блоков друг под друга. В кристаллической структуре интерметаллидов Pt_3M типа $AuCu_3$ и Pt_7Cu все кубookтаэдры являются идеальными, и, соответственно, все расстояния Pt-M одинаковы и составляют $2.72 - 2.77 \text{ \AA}$ (в случае $M = In - 2.82 \text{ \AA}$). В интерметаллическом блоке четверных соединений кубookтаэдр несколько искажается, а расстояния Pt-M, в основном, увеличиваются, теперь они составляют $2.83 - 2.87 \text{ \AA}$ и $2.68 - 2.86 \text{ \AA}$ в случае соединений с европием и $2.82 - 2.84 \text{ \AA}$ и $2.76 - 2.87 \text{ \AA}$ в случае соединений с кальцием. Это происходит потому, что при подстройке блоков кубookтаэдру в большинстве случаев нужно немного расшириться по осям a и b и сжаться или расшириться вдоль оси c (в зависимости от соединения). Степень искажения кубookтаэдров в соединениях с европием составляет от 92 до 96 %, что несколько больше, чем в их аналогах, содержащих кальций (95 – 98 %). Вероятнее всего, искажение кубookтаэдров в структурах с кальцием выражено не так сильно, как в структурах с европием, поскольку разница в параметрах a бинарного и тройного прототипов блоков изначально меньше в случае кальция. По большей степени, можно утверждать, что чем меньше разница в параметрах a бинарного и тройного прототипов блоков, тем меньше искажение блоков, что закономерно. Следует отметить, что, в целом, степень искажения кубookтаэдрических фрагментов в структурах типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ не слишком велика и по абсолютной величине ни в одном из случаев не превышает 8 %.

Есть и совсем «крайние» случаи, так, например, наиболее искажённые кубookтаэдры обнаружены в соединении $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$, и это неудивительно, наличие плоского слоя меди обеспечивает наличие более коротких расстояний Pt-Cu, что и приводит к уменьшению высоты кубookтаэдра, и, как следствие, к такому сильному сжатию бинарного блока (примерно на 10%). В двух случаях (сочетания Ca/In и Ca/Ni) из 18 искажение происходит в другую сторону, то есть кубookтаэдр уже не сжатый вдоль оси c , а слегка растянутый. Стоит отметить, что это два случая, когда кубookтаэдр наиболее близок к идеальному. Такое маленькое искажение вызвано совсем небольшой разницей в параметрах между бинарным и тройным прототипами (около $0.1 \text{ \AA}$) в случае, когда $M = In$. В случае же, когда $M = Ni$ кубookтаэдр не сильно искажается из-за совместного заселения атомами платины и никеля позиции в центре кубookтаэдра, то есть из-за внедрения в эту позицию «крупной» платины вместо «маленького» никеля.

Тройной блок в полученных соединениях со структурой срастания также искажается по сравнению со своим прототипом. Это можно проследить по закономерному уменьшению параметров a и b по сравнению с параметрами прототипов. Что касается параметра c , то он

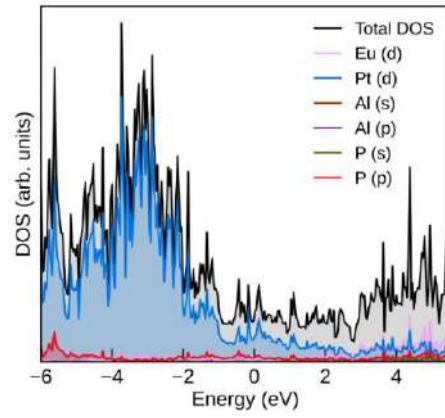
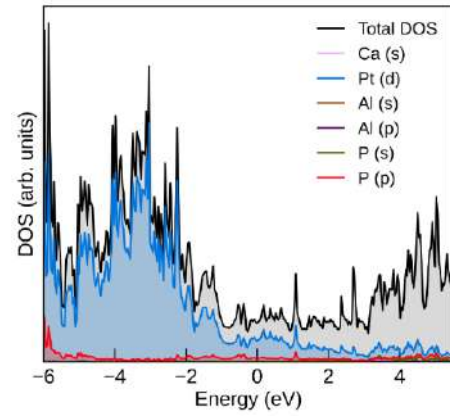
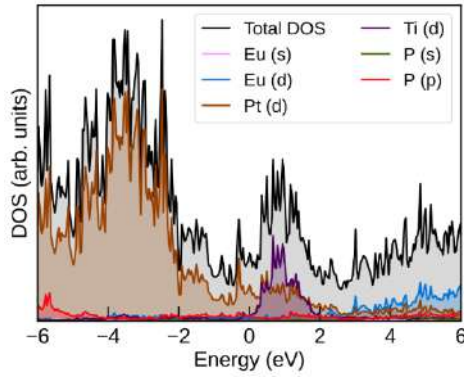
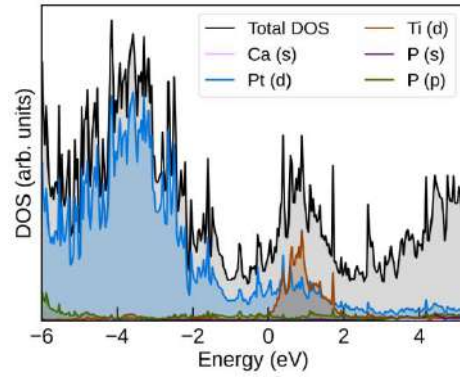
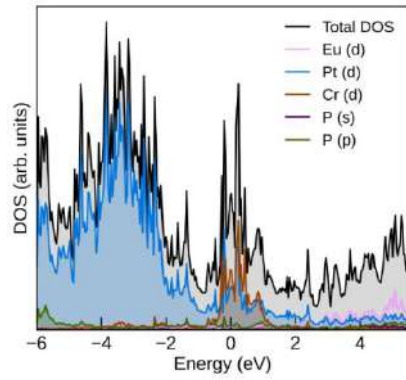
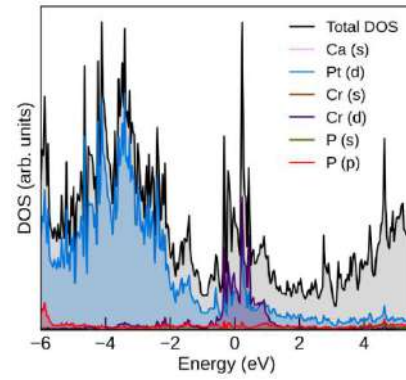
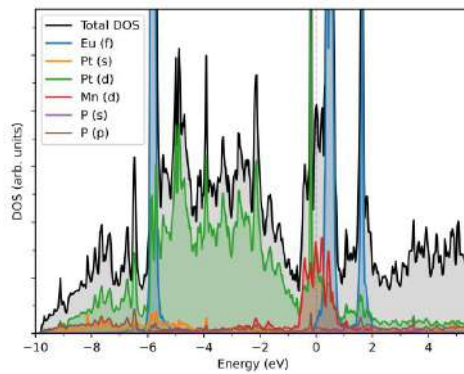
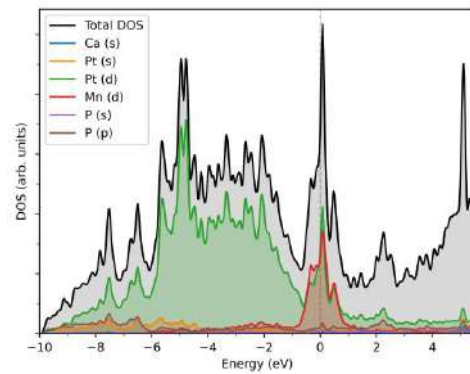
может как уменьшаться, так и увеличиваться. Таким образом, тройной блок при образовании четверных фосфид-платинидов, в большинстве случаев несколько растягивается вдоль оси c , при этом сужаясь вдоль осей a и b . Такое искажение тройного блока наблюдается практически во всех системах, кроме систем, содержащих в качестве элемента M индий, никель, цинк или марганец. Для этих семи соединений наблюдается уменьшение не только параметров a и b , но и параметра c , поэтому тройной блок сжимается вдоль всех трёх осей. Тем не менее, такое искажение по оси c не превышает 0.13 Å. Какие-либо закономерности изменения геометрических характеристик в зависимости от радиусов атомов M обнаружены не были.

Если сравнивать межатомные расстояния для Ca- и Eu-содержащих соединений, то можно заметить, что в пределах бинарного блока структур срастания они отличаются меньше, чем в пределах тройного блока. Так, для всего ряда соединений расстояния Pt3-P1 составляют 2.39-2.44 Å, а расстояния Pt2-Pt3 находятся в диапазоне от 2.75-2.80 Å, выбиваются из этого только расстояния в соединениях, содержащих индий (2.86 – 2.87 Å). Остальные расстояния (большая часть из которых находится в тройном блоке) закономерно меньше в случае Ca-содержащих соединений, и чуть длиннее в случае Eu-содержащих аналогов. Так, расстояния Pt1-P составляют 2.29-2.31 Å ($R=Ca$) и 2.31-2.36 Å ($R=Eu$); расстояния Pt3-Pt3 составляют 2.81-2.84 Å ($R=Ca$) и 2.84-2.88 Å ($R=Eu$). Расстояния Eu-Pt находятся в диапазонах от 3.06 до 3.09 Å и от 3.20 до 3.28 Å, тогда как аналогичные расстояния Ca-Pt составляют 3.03-3.05 Å и 3.16-3.24 Å. Расстояния Eu-P (3.03-3.04 Å и 3.09-3.13 Å) также закономерно длиннее, чем расстояния Ca-P (2.99-3.03 Å и 3.04-3.07 Å). Всё вышеперечисленное свидетельствует о том, что оба блока срастания являются достаточно гибкими.

4.1.8. Электронное строение четверных фосфид-платинидов структурного типа

$Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ и родственного им $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$

Для новых четверных фосфид-платинидов, а также прародителя структурного типа – $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, проводились квантовохимические расчёты зонной структуры. На рисунке 49 представлены общая (Total DOS) и парциальная (PDOS) плотности состояний вблизи уровня Ферми для четверных соединений типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$. Плотность состояний на уровне Ферми для всех представленных соединений имеет ненулевое значение, а, следовательно, они должны обладать металлическим типом проводимости.

**Eu₂Pt₇AlP₃****Ca₂Pt₇AlP₃****Eu₂Pt₇TiP₃****Ca₂Pt₇TiP₃****Eu₂Pt₇CrP₃****Ca₂Pt₇CrP₃****Eu₂Pt₇MnP₃****Ca₂Pt₇MnP₃**

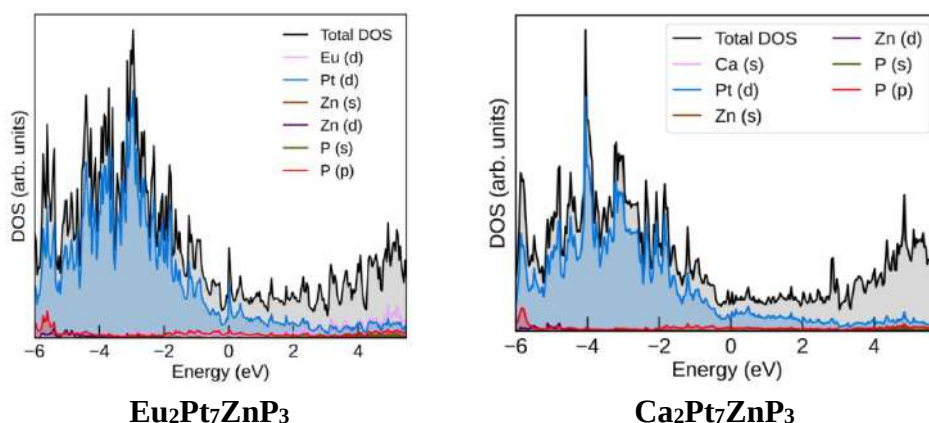


Рисунок 49. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для некоторых четверных фосфид-платинидов $R_2Pt_7MP_3$. Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Картины распределения плотности состояний для всех соединений демонстрируют определенные сходства. Как и ожидалось для таких богатых платиной соединений, основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят $5d$ -состояния Pt, которые практически заполнены. Вклады от $3p$ -состояний P смешиваются с состояниями Pt в том же самом диапазоне энергий, но их величина, конечно, значительно меньше. Однако, это может указывать на ковалентность связи Pt-P. Картины плотности состояний для соединений, содержащих кальций или европий, качественно похожи между собой. Если в качестве элемента М, атомы которого в структуре располагаются в центре кубооктаэдров, выступают такие $3d$ -металлы, как Ti, Fe, Mn, Cr, то основной вклад на уровне Ферми вносят не только d -состояния платины, но и $3d$ -состояния d -металлов. При этом каких-либо заметных вкладов от состояний Al, Zn или Ca ниже уровня Ферми мы не наблюдаем.

Если рассматривать соединения, содержащие титан, то пустые $3d$ -состояния Ti расположены чуть выше уровня Ферми, что согласуется с тем фактом, что они в основном вакантны. Тем не менее, меньший вклад от $3d$ -состояний Ti находится ниже энергии Ферми и смешивается с заполненными состояниями Pt. Если в качестве элемента М выступает металл середины $3d$ -ряда (Cr, Mn, Fe), то, как и ожидается, $3d$ -состояния элементов М заполнены лишь частично. Поскольку при этом они находятся на уровне Ферми, то это может привести к магнитному упорядочению.

Следует также отметить, что вблизи уровня Ферми вид зависимостей плотности состояний от энергии для четверных фаз похож на зависимость для Pt_3M типа $AuCu_3$, что свидетельствует о несколько большем вкладе в плотность состояний вблизи уровня Ферми интерметаллического блока.

Что касается соединения $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$, которое является производным от $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, то в этом случае картина плотности состояний близка к соединениям

$R_2Pt_7MP_3$. Расчёты предсказывают металлический тип проводимости (Рис. 50), основной вклад вблизи уровня Ферми вносят d -состояния Pt, гораздо меньший вклад вносят d -состояния Cu и p -состояния P. Состояния Cu, как и состояния Pt практически полностью заполнены.

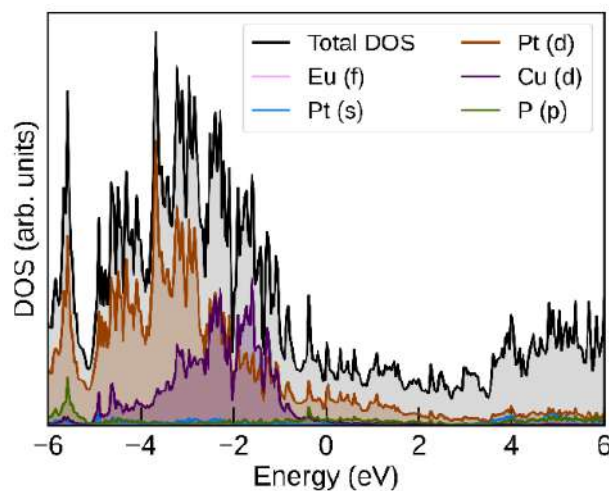
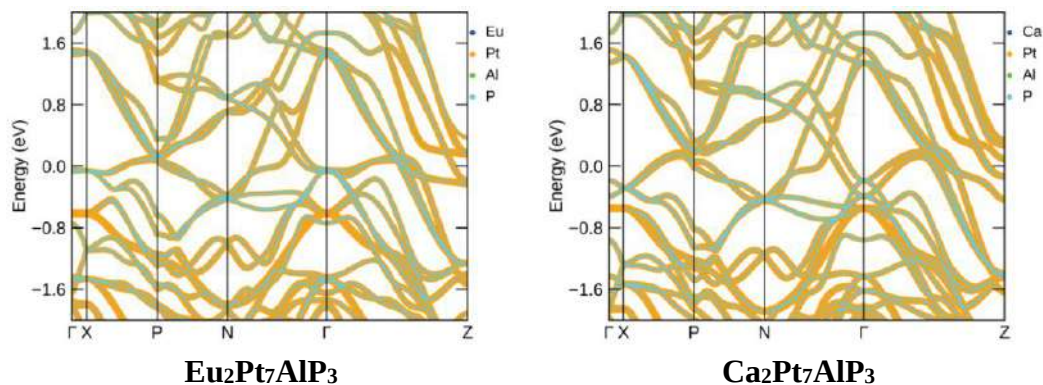


Рисунок 50. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для $Eu_2Pt_6Cu_2P_3$. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Расчёты зонной структуры вдоль траектории k -точек высокой симметрии (Рис. 51) в первой зоне Бриллюэна (энергодисперсионные кривые) подтверждают выводы, сделанные на основе анализа DOS. Все четверные фосфид-платиниды являются металлическими проводниками, так как многие зоны пересекают уровень Ферми. Яркой выраженной анизотропии проводимости не наблюдается. На уровне Ферми доминирующий вклад вносят либо только $5d$ -состояния платины, в случае соединений, где $M = Al, Zn$, либо $5d$ -состояния платины и $3d$ -состояния $3d$ -металла. Хотя цинк и является элементом ряда $3d$ -металлов, но его состояния не вносят какого-либо существенного вклада на уровне Ферми. Это происходит потому, что у цинка $3d$ -оболочка заполнена полностью.



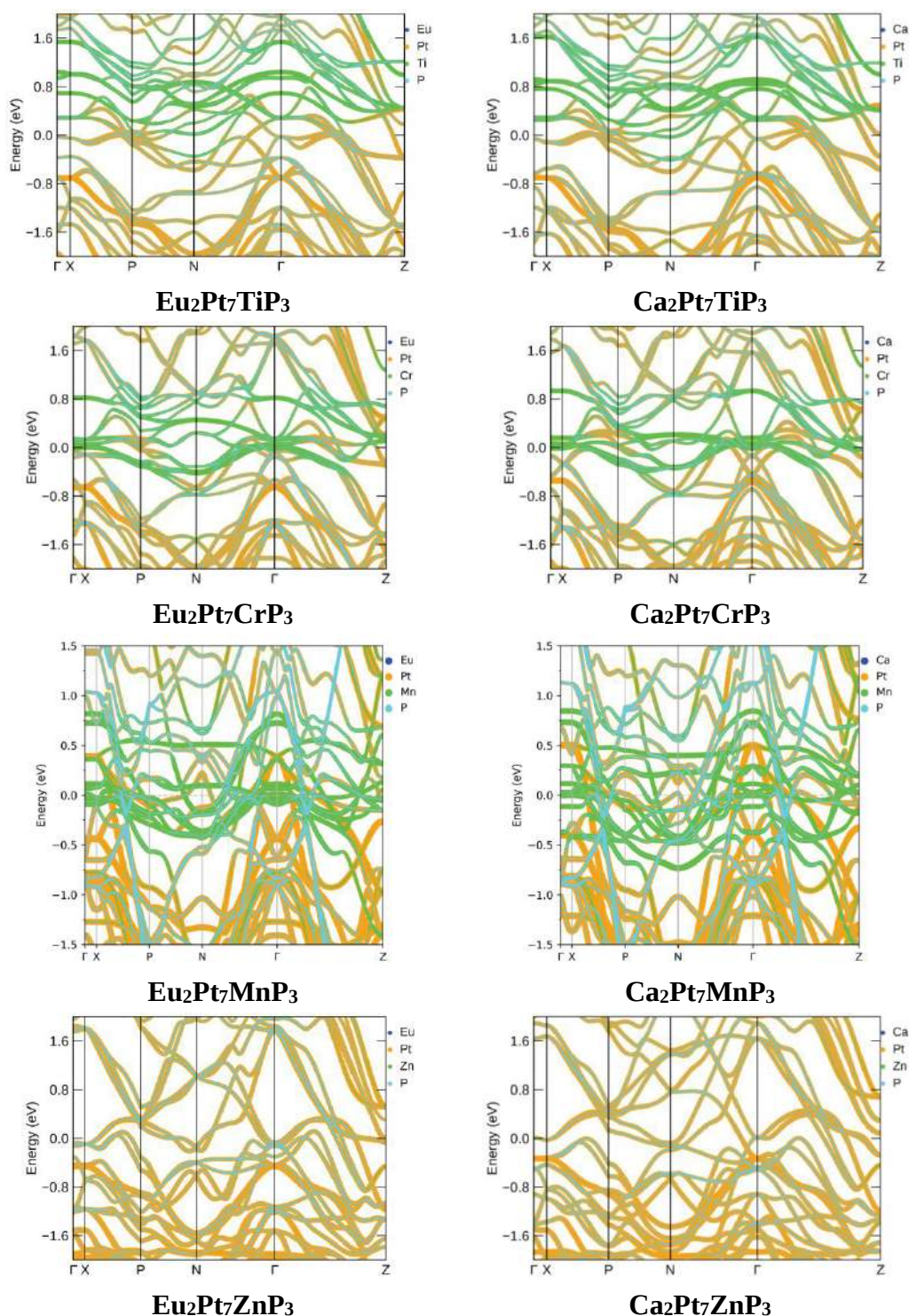


Рисунок 51. Энергодисперсионные кривые в k -пространстве для некоторых четверных фосфид-платинидов $R_2Pt_7MP_3$. Атомные вклады показаны соответствующими цветами, при этом толщина линий пропорциональна размеру вкладов.

Для некоторых соединений, содержащих Cr, Fe или Mn, были проведены спин-поляризованные расчёты. Так, например, для соединений $Ca_2Pt_7MnP_3$ и $Eu_2Pt_7MnP_3$ были проведены такие расчёты с различными ориентациями спинов, соответствующими ферромагнитному (ФМ) и антиферромагнитному (АФМ) упорядочению. Было обнаружено, что полностью ФМ-решение (ФМ-ФМ), АФМ-решение для Eu и ФМ для Mn (АФМ-ФМ), а также ФМ-решение для Eu и Mn с АФМ-взаимодействием между ними (ФМ-ФМ-АФМ)

очень близки по энергии (Рис. 52). $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$ демонстрирует практически идентичные характеристики плотности состояний и зонной структуры, за исключением очевидного отсутствия вклада $4f$ -состояний. Спин-поляризованные расчёты для него сошлись к решению, в котором спины Mn упорядочены ферромагнитно.

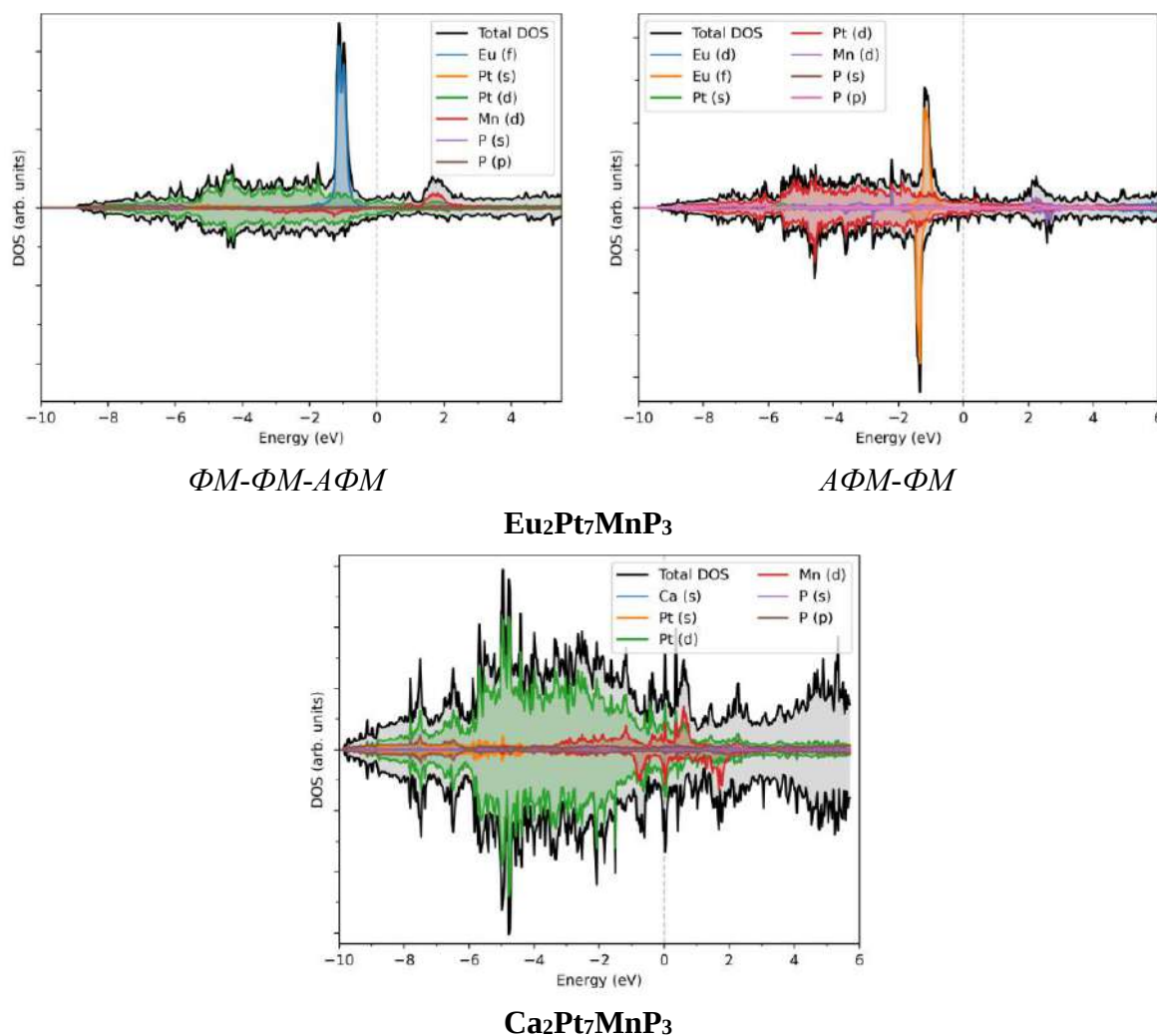


Рисунок 52. Спин-поляризованные расчёты общей и парциальной плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$. Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

На рисунке 53 представлены рассчитанные общие и парциальные плотности состояний с учётом спиновой поляризации для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3$. Согласно данным расчётов состояния европия и d -металла заполнены примерно наполовину, а состояния платины в основном заполнены. Состояния Eu и Cr/Fe ферромагнитно упорядочены, с антиферромагнитным обменом между подсистемами f - и d -металлов, в то время как платина не проявляет локализованных магнитных моментов.

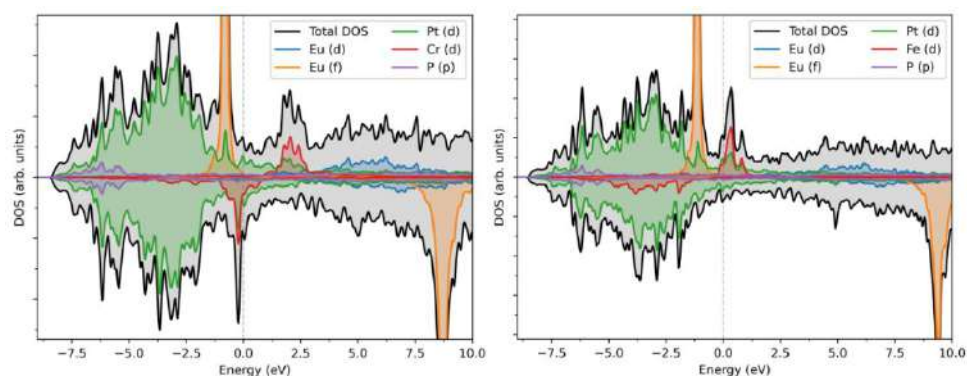


Рисунок 53. Спин-поляризованные расчёты общей и парциальной плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$).

Для оценки степени переноса электронов и ионности связей был произведен расчёт зарядов на атомах (заселённости атомных бассейнов) по схеме Бейдера (в рамках квантовой теории атомов в молекуле QTAIM). Рассчитанные атомные заряды представлены в Таблице 17.

Таблица 17. Рассчитанные по схеме Бейдера атомные заряды.

	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_3$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_3$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3$
Pt	-0.59	-0.63	-0.59	-0.68	-0.63	-0.58
	-0.54	-0.50	-0.40	-0.40	-0.33	-0.35
		-0.35	-0.34	-0.27	-0.27	-0.29
R	+1.37	+1.36	+1.36	+1.31	+1.36	+1.35
M	+1.27	+1.66	+1.12	+1.03	+0.80	+0.79
P	-0.24	-0.25	+0.21	+0.03	-0.14	+0.20
	-0.35	-0.34	+0.34	+0.23	-0.35	+0.35
	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_3$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$	$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_3$	$\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3$
Pt	-0.72	-0.70	-0.66	-0.76	-0.31	-0.64
	-0.67	-0.53	-0.40	-0.42	-0.27	-0.41
	-0.57	-0.48	-0.34	-0.34	-0.22	-0.33
R	+1.40	+1.40	+1.43	+1.39	+1.39	+1.36
M	+2.02	+1.58	+1.13	+1.00	+0.76	+0.30 / +0.36
P	-0.10	-0.12	-0.16	+0.01	-0.11	-0.17
	-0.25	-0.24	-0.35	+0.15	-0.23	-0.30

В четверных фосфид-платинидах $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$ платина является наиболее электроотрицательным элементом, поэтому в структурах её атомы имеют наиболее отрицательный заряд. Как видно из зарядов, происходит значительный перенос заряда от Eu/Ca, которые, исходя из эффективных зарядов, довольно близки к формальной степени окисления +2, в основном к атомам Pt и, в меньшей степени, к атомам P. В некоторых случаях атомы P несут минимальные положительные заряды. Атомы элементов M также имеют положительные заряды, и их степень окисления, исходя из эффективных зарядов, находится в диапазоне от 0 до +2 в зависимости от конкретного соединения. Самый

большой заряд на атоме М среди 3d-металлов наблюдается для соединений титана. Можно отметить, что при уменьшении радиуса элемента М атомный заряд также уменьшается. На основе распределения заряда и графиков плотности состояний можно предположить наличие в основном ковалентных каркасов, построенных на взаимодействиях Pt-P, Pt-Pt и Pt-M, где катионы Eu/Ca заполняют пустоты.

Что касается соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, то эффективные заряды европия и платины примерно такие же, как и в других соединениях $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$, единственным отличием является достаточно низкий, но всё ещё положительный заряд на атомах меди. Из этого можно предположить, что формальная степень окисления меди близка к 0.

Для более глубокого понимания схемы связывания и количественной оценки ее ключевых особенностей мы рассчитали гамильтоновские перекрывания кристаллических орбиталей (СОНР), которые, интегрированные до уровня Ферми для выбранной пары атомов (IpСОНР), могут служить мерой прочности соответствующей связи (Таблица 18). Учитывая, что абсолютные значения СОНР действительны только в пределах определенной зонной структуры, для сравнения связей между различными структурами мы анализируем их вклад в общую ковалентность для данного соединения. Графики СОНР для соответствующих пар атомов для соединений $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$ приведены на рисунке 54.

Таблица 18. Рассчитанные средние значения IpСОНР на связь и вклад в общую ковалентность для пар элементов в модельных соединениях $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$.

Соединение	Связь	Средние значения IpСОНР на связь*, эВ / вклад в общую ковалентность на связь, %	Суммарный IpСОНР, эВ	Суммарный вклад в общую ковалентность, %
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$	Eu-Pt	-0.14 ($\times 36$) / 0.13	-5.04	4.73
	Pt-Pt	-0.54 ($\times 32$) / 0.51	-17.28	16.23
	Pt-Cr	-0.41 ($\times 24$) / 0.38	-9.84	9.25
	Pt-P	-2.37 ($\times 28$) / 2.22	-66.36	62.34
	Eu-P	-0.33 ($\times 24$) / 0.31	-7.92	7.44
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3$	Eu-Pt	-0.14 ($\times 36$) / 0.14	-5.04	5.15
	Pt-Pt	-0.51 ($\times 32$) / 0.52	-16.32	16.68
	Pt-Fe	-0.46 ($\times 24$) / 0.47	-11.12	11.37
	Pt-P	-2.03 ($\times 28$) / 2.08	-56.96	58.22
	Eu-P	-0.35 ($\times 24$) / 0.36	-8.40	8.58
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$	Eu-Pt	-0.17 ($\times 36$) / 0.19	-6.12	6.81
	Pt-Pt	-0.48 ($\times 32$) / 0.53	-15.36	17.09
	Pt-Mn	-0.51 ($\times 24$) / 0.57	-12.24	13.62
	Pt-P	-1.85 ($\times 26$) / 2.06	-48.10	53.52
	Eu-P	-0.31 ($\times 26$) / 0.34	-8.06	8.97

$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$	Ca-Pt	$-0.06 (\times 36) / 0.008$	-2.16	2.77
	Pt-Pt	$-0.49 (\times 32) / 0.63$	-15.68	20.13
	Pt-Mn	$-0.48 (\times 24) / 0.62$	-11.52	14.79
	Pt-P	$-1.86 (\times 26) / 2.39$	-48.36	62.08
	Ca-P	$-0.007 (\times 26) / 0.001$	-0.18	0.23

*Число в скобках соответствует количеству контактов каждого типа.

Как видно из данных, представленных в таблице, основная часть ковалентности во всех четырёх соединениях обусловлена взаимодействиями Pt-P (приблизительно 54-62%). Эти взаимодействия не самые многочисленные, но они, безусловно, самые сильные. Взаимодействия Pt-Pt и Pt-M по отдельности значительно слабее, чем взаимодействия Pt-P, что согласуется с их делокализованной многоцентровой природой, однако их большое количество обуславливает их вклад в общую ковалентность в размере 30-35%. Наконец, следует отметить разницу между соединениями, содержащими Eu и Ca, возникающую из-за несколько более ковалентной природы взаимодействий на основе европия: взаимодействия Eu-Pt и Eu-P в сумме составляют около 16% от общей ковалентности, в то время как взаимодействия Ca-Pt/Ca-P составляют лишь около 3%. Повышенная ковалентность во взаимодействиях на основе европия по сравнению с взаимодействиями на основе кальция, как видно из анализа СОНР, также согласуется с несколько меньшей плотностью положительного заряда на атомах европия.

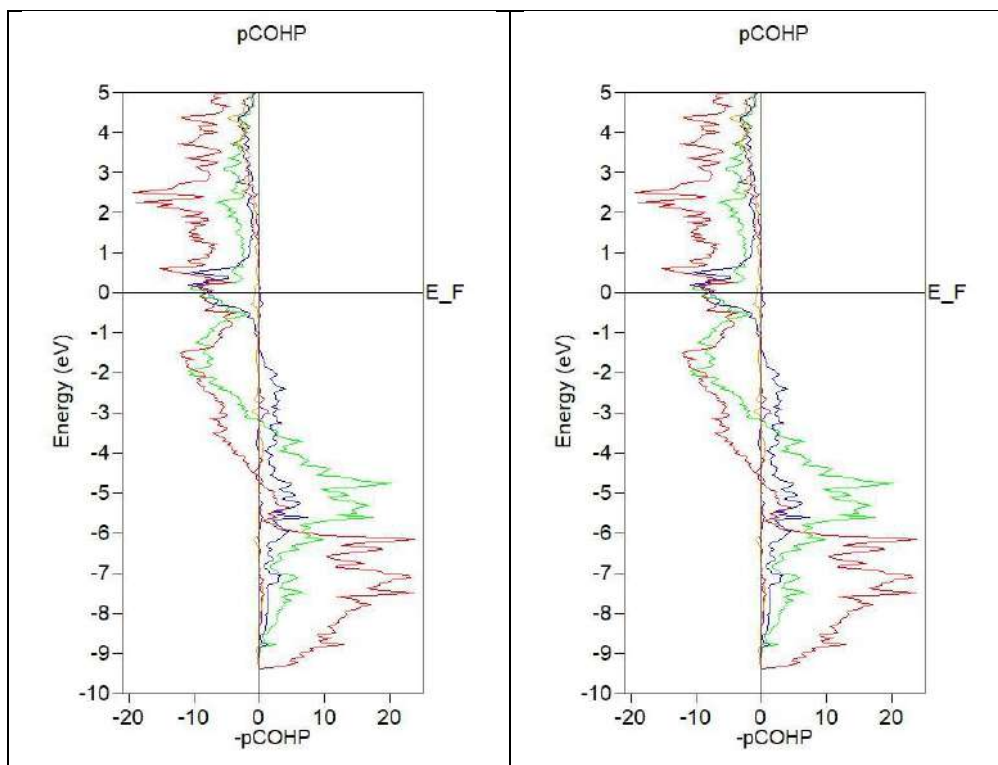


Рисунок 54. Графики pCOHP для $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$ (R=Eu (слева); Ca(справа)): фиолетовым цветом показаны для R-Pt, зелёным – Pt-Pt, синим - Pt-Mn, красным – Pt-P, жёлтым – R-P.

Анализ графиков pCOHP (Рис. 54) показывает, что в обоих соединениях все основные взаимодействия (Pt-P, Pt-M и Pt-Pt) демонстрируют значительный разрыхляющий

характер на уровне Ферми, проявляя заполненные разрыхляющие состояния. Взаимодействия Pt-M, по-видимому, лучше оптимизированы из трех, с меньшим количеством заполненных разрыхляющих состояний. Взаимодействия R-Pt, по-видимому, лучше оптимизированы, однако они довольно слабые, особенно для R=Ca, и играют ограниченную роль в стабилизации структуры.

Для соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$, а также прототипов бинарного и тройного блоков, был проведён анализ функции электронной локализации (ELF). Он показывает, что в интерметаллиде Pt_3Al (Рис. 55) присутствуют парные взаимодействия Pt-Al, но при этом нет многоцентровых взаимодействий $3\text{Pt}+\text{Al}$, которые обычно наблюдаются в подобных соединениях. Следует отметить, что для Pt_3Al ввиду значительного переноса электронов с Al на Pt валентная оболочка сильно поляризована и структурирована (Рис. 55, домен 3), и при низкой степени локализации она может маскировать собой домены многоцентровых взаимодействий.

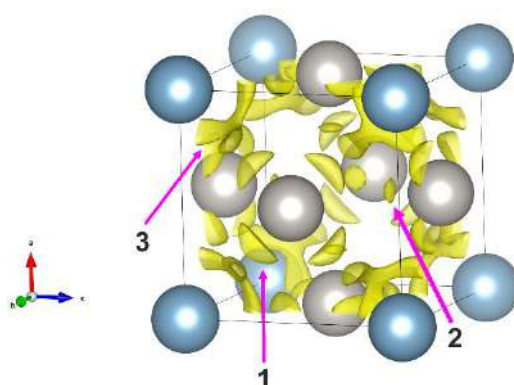


Рисунок 55. Исоповерхность ELF в Pt_3Al ($\eta = 0.39$). Цифрами обозначены: 1 – парные взаимодействия Pt-Al, 2 – неподелённые пары Pt, 3 – части валентной оболочки Al, которые могут маскировать многоцентровые связи. Атомы Pt показаны серым цветом, Al – голубым.

В тройном соединении EuPt_2P_2 присутствуют несколько типов доменов, отвечающих разным аттракторам. При высоких значениях параметра локализации хорошо видны парные связи Pt-P (Рис. 56, домен 1) и неподелённые пары фосфора (Рис. 56, домен 2). При понижении параметра мы также видим домены локализации между Pt и Eu. Однако, они расположены заметно ближе к платине, и, учитывая разницу в электроотрицательности между Pt и Eu, было бы некорректно трактовать эти домены как ковалентную связь. Скорее, их можно считать областями концентрации электронов возле Pt, т. е. «неподелёнными парами», возникающими вследствие переноса электронов с катионов европия на платину.

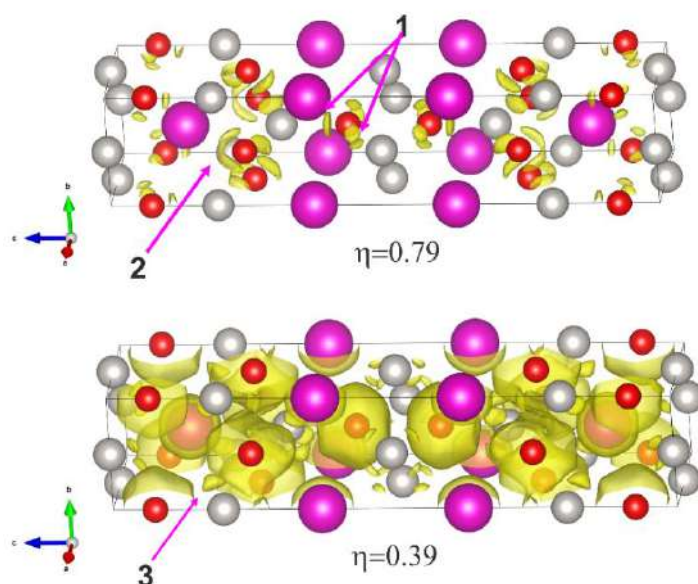


Рисунок 56. Изоповерхность ELF в EuPt_2P_2 (вверху $\eta = 0.79$, внизу $\eta = 0.39$). Цифрами обозначены: 1 – парные связи Pt-P; 2 – неподелённые пары P, 3 – неподелённые пары Pt. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt – серым, P – красным.

Анализ функции электронной локализации в четверном соединении показывает, что в данном сложном пниктиде сочетаются все ранее зафиксированные в фазах-прототипах особенности химической связи и типы доменов локализации (Рис. 57): парные связи Pt-P, парные связи Pt-Al, неподелённые пары P и Pt. То есть четверное соединение представляет собой истинную структуру срастания блоков Pt_3Al и EuPt_2P_2 .

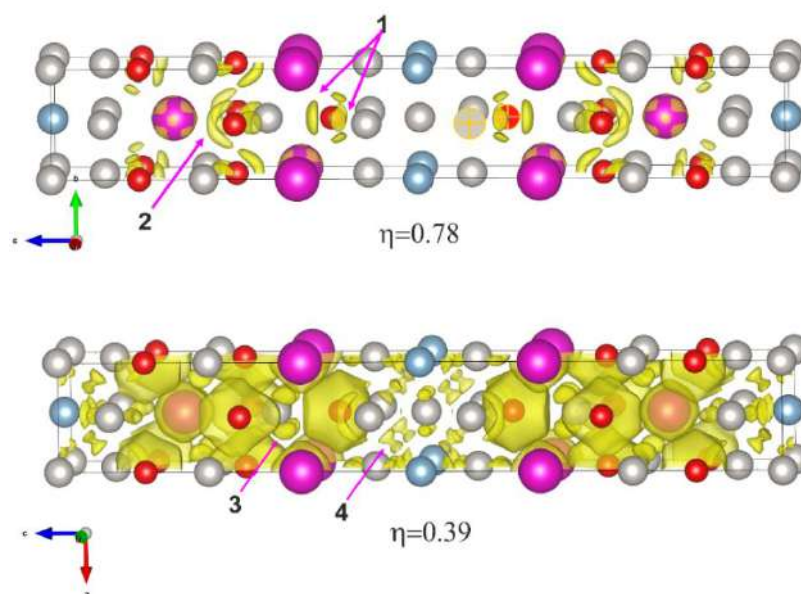


Рисунок 57. Изоповерхность ELF в $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$ (вверху $\eta = 0.78$, внизу $\eta = 0.39$). Цифрами обозначены: 1 – парные связи Pt-P; 2 – неподелённые пары P, 3 – неподелённые пары Pt, 4 – парные связи Pt-Al. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt – серым, P – красным, Al – голубым.

4.1.9. Магнитные свойства четверных фосфид-платинидов $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$), $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$

Для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ магнитные измерения проводились на поликристаллических однофазных образцах. Температурные зависимости намагниченности показаны на рисунке 58, а зависимости от поля при 2 К — на рисунке 59. Для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ при охлаждении от 300 К зависимость намагниченности характерна для парамагнетиков до $T \sim 150$ К, дальнейшее охлаждение выявляет переход в ферромагнитно-упорядоченное состояние при температуре $T_C \sim 135$ К. Для $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ характер перехода в магнитно-упорядоченное состояние, по-видимому, тот же, но его температура ниже, около 55 К. Аппроксимация высокотемпературной части температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейса даёт нам $C = 15.1 \text{ см}^3\text{К/моль}$ и $\theta = 134$ К, что подтверждает ферромагнитную природу соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$. Для $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ значения составляют $C = 5.1 \text{ см}^3\text{К/моль}$ и $\theta = 52$ К, что также указывает на ферромагнитное упорядочение.

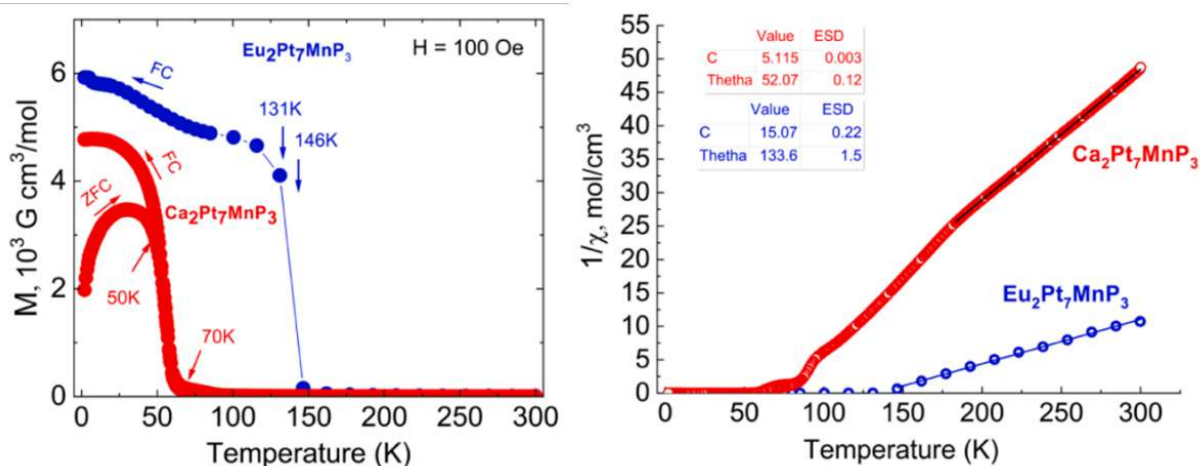


Рисунок 58. Температурные зависимости намагниченности (слева) и обратной магнитной восприимчивости (справа) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ в постоянном магнитном поле 100 Э.

Петли гистерезиса для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ показывают наличие значительной остаточной намагниченности ($10.1 \mu_B$) при 2 К и относительно высокого значения коэрцитивной силы (~ 350 мТл), что указывает на то, что это соединение является жёстким ферромагнетиком. Напротив, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ характеризуется очень слабой коэрцитивной силой (~ 10 мТл) и является мягким ферромагнетиком.

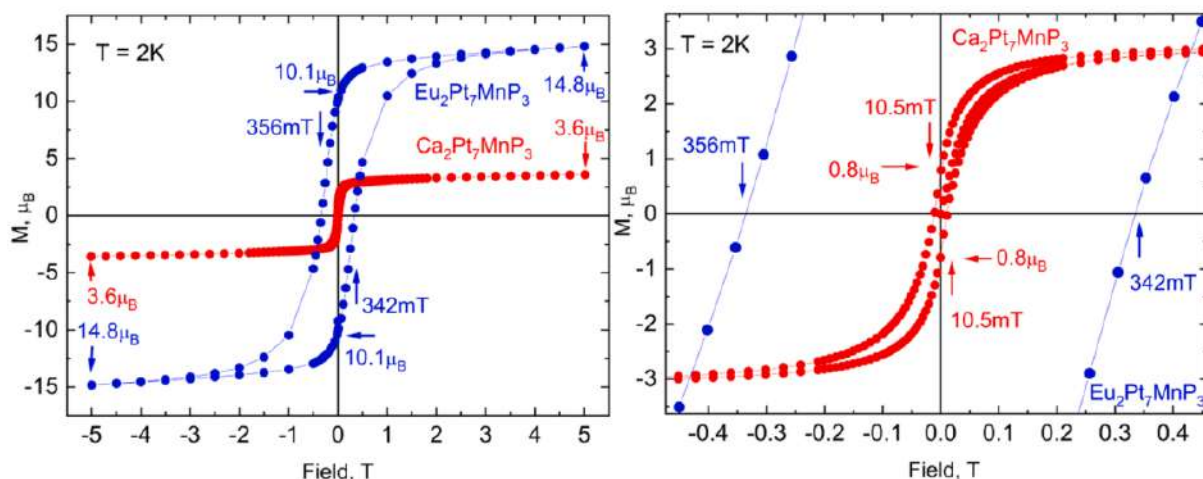


Рисунок 59. Петли гистерезиса для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ при 2 К. На левом графике показан полный диапазон полей, а на правом — увеличенная область вблизи нуля.

Наблюдаемое значение момента насыщения (M_s) около 15 μ_B для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ указывает на наличие антиферромагнитного взаимодействия между магнитными подрешетками Eu и Mn, каждая из которых сама по себе ферромагнитно упорядочена. Без такого взаимодействия ожидаемое значение M_s для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ составило бы около 20 μ_B . Если учесть магнитный момент Mn в $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$, то получается M_s около 11.2 μ_B на два атома Eu, или около 5.6 μ_B на атом Eu. Однако такие оценки являются приблизительными, поскольку эти системы склонны к проявлению нелинейного магнитного поведения [43]. Также важно отметить наблюдаемое смещение петли гистерезиса в сторону отрицательных значений поля для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$, которое может указывать на конкурирующие ферро- и антиферромагнитные взаимодействия в соединении и является проявлением эффекта обменного смещения [199], важнейшего свойства для спинтроники [200].

Для двух соединений, содержащих в себе две магнитные подрешетки, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$, магнитные измерения проводились на монокристаллах в двух ориентациях: параллельно ($\parallel$) и перпендикулярно ($\perp$) направлению внешнего магнитного поля. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 1000 Э (0.1 Тл) представлены на рисунке 60, а зависимости от поля при 2, 10, 100 и 300 К показаны на рисунке 61.

Для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$ при охлаждении от 300 К кривая намагниченности характерна для парамагнитного поведения до $T \sim 200$ К, а при дальнейшем охлаждении наблюдается переход в ферромагнитно упорядоченное состояние при температуре $T_C \sim 185$ К. Для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ характер перехода в магнитно упорядоченное состояние тот же, но с более низкой температурой перехода $T_C \sim 80$ К. Для обоих образцов наблюдается наличие сильно выраженной магнитной анизотропии, при этом намагниченность вдоль поля в 5–8 раз выше, чем в перпендикулярном направлении.

Аппроксимация высокотемпературной части зависимости обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри–Вейса (Рис. 60, вставки) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$ дает нам в случае ориентации кристалла вдоль поля $C = 16.89$ эме*К/моль и $\theta = 199$ К и перпендикулярно полю $C = 13.88$ эме*К/моль и $\theta = 173$ К, что подтверждает ферромагнитную природу упорядочения. Аналогичные значения для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ составляют $C = 13.39$ эме*К/моль и $\theta = 125.4$ К для параллельной ориентации и $C = 13.25$ эме*К/моль и $\theta = 83.1$ К для перпендикулярной ориентации. Расщепление между кривыми ZFC и FC ниже T_C и положительное значение парамагнитной температуры Кюри согласуются с ферромагнитным упорядочением при низких температурах.

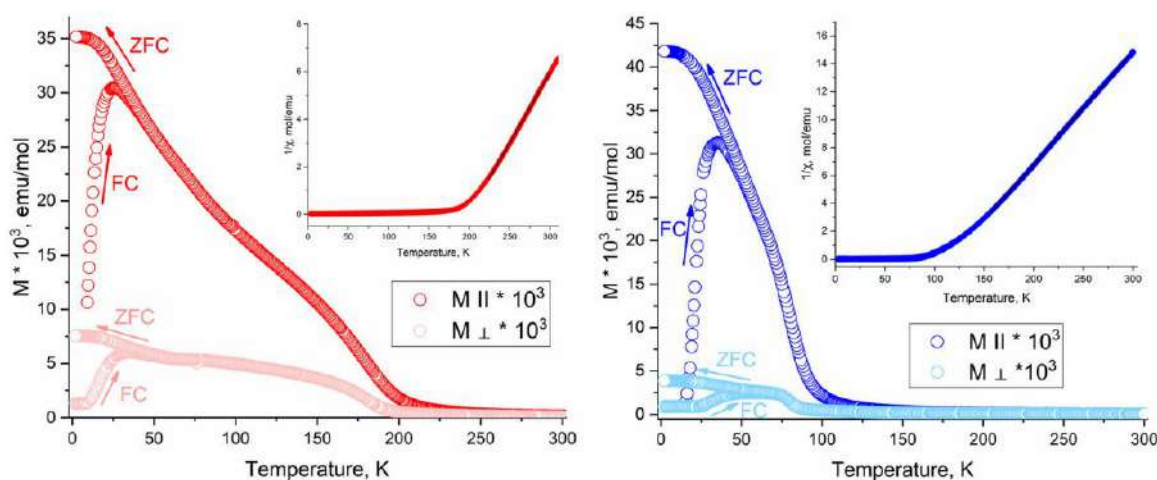


Рисунок 60. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости (вставки) в магнитном поле 0.1 Тл для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$ (слева) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ (справа).

Петли гистерезиса для обоих соединений (Рис. 61) показывают наличие значительной остаточной намагниченности (для $\parallel$ ориентации $9.4 \mu_B$ для $M = \text{Cr}$ и $8.5 \mu_B$ для $M = \text{Fe}$) при 2 К и относительно высокое значение коэрцитивной силы (> 480 мТл), что указывает на то, что эти соединения являются жёсткими ферромагнетиками. Примечательно, что значения коэрцитивной силы являются наибольшими для перпендикулярной ориентации кристаллов (около 2700 мТл для $M = \text{Cr}$ и около 920 мТл для $M = \text{Fe}$), при этом при параллельной ориентации коэрцитивная сила примерно в 2–2.5 раза ниже. Также, как видно из данных, соединение, содержащее Cr, является более жестким ферромагнетиком с высокой коэрцитивной силой и большей степенью анизотропии, в то время как соединение, содержащее Fe, демонстрирует более высокую степень анизотропии намагниченности.

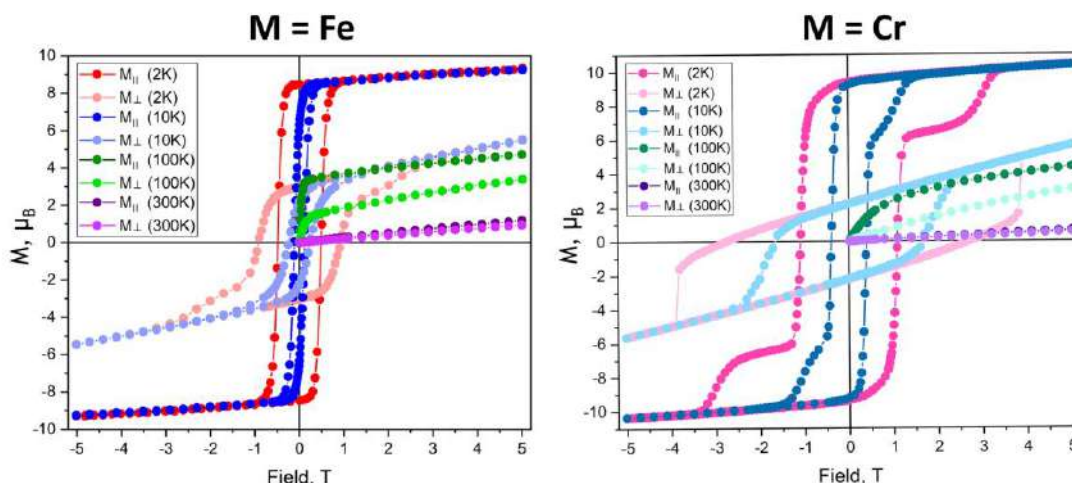


Рисунок 61. Петли гистерезиса для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80}$ (справа) и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.02}$ (слева) при 2, 10, 100 и 300 К.

Каждое из двух полученных соединений содержит две магнитные подсистемы: одну Eu и одну M ($M = \text{Cr}$ или Fe). Различие в петлях гистерезиса для двух разных ориентаций указывает на различные взаимодействия, происходящие в одном или другом направлении. Таким образом, полевые зависимости намагниченности близки к насыщению в случае параллельной ориентации, но явно не достигают насыщения в случае перпендикулярной ориентации. Следовательно, в структурах можно выделить лёгкую ось намагниченности, которая, вероятнее всего, совпадает с осями a и b . Магнитный момент насыщения в параллельной ориентации составляет $9.3 \mu_B$ ($M = \text{Fe}$) и $10.4 \mu_B$ ($M = \text{Cr}$), что указывает на антиферромагнитное взаимодействие между магнитными подрешетками Eu и M, каждая из которых сама по себе ферромагнитно упорядочена, поскольку насыщенный момент меньше, чем вклад чистого Eu^{2+} . Это согласуется с поведением, наблюдаемым для соединения, содержащего Mn.

Расчётные значения эффективных магнитных моментов для соединения, содержащего Fe, составляют $11.62 \mu_B$ ($\parallel$ ориентация) и $10.54 \mu_B$ ($\perp$ ориентация). Для европия теоретический эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) составляет $7.95 \mu_B$ на атом европия. Если из такого предположения оценивать $\mu_{\text{эфф}}$, приходящийся на атомы железа и хрома, считая, что системы невзаимодействующие, по формуле

$$\mu_{\text{эфф}}(M) = \sqrt{|\mu_{\text{эфф}}(\text{суммарный})^2 - 2 * \mu_{\text{теор}}(\text{Eu})^2|}, \text{ то для } M = \text{Fe } \mu_{\text{эфф}} \text{ составляет } 2.94 \mu_B,$$

что очень близко к магнитному моменту металлического железа. Для соединения, содержащего хром, значения эффективного магнитного момента составляют $10.35 \mu_B$ ($\parallel$ ориентация) и $10.29 \mu_B$ ($\perp$ ориентация). Следовательно, на атом хрома приходится около $4.39 \mu_B$, что чуть меньше магнитного момента Cr^0 ($\approx 4.9 \mu_B$). Аналогичная ситуация наблюдалась для $M = \text{Mn}$, где суммарный эффективный магнитный момент составляет 10.99

мВ, а значит на атом Mn приходится около 2.37 мВ, что соответствует низкоспинному состоянию марганца между 0 (1 неспаренный электрон) и +1 (2 неспаренных электрона). Стоит отметить, что при расчётах под корнем получается отрицательное значение, что косвенно указывает о том, что подрешётки взаимодействуют между собой, магнитный момент на атоме Eu может быть сильно меньше теоретического, и расчёт магнитных моментов по приведённой формуле является лишь оценочным. Однако, полученные формальные степени окисления (между 0 и +1) для всех трёх М хорошо согласуются с данными расчётов атомных зарядов по схеме Бейдера.

Магнитные измерения для $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.00}$ проводились на нескольких кристаллах, поскольку кристаллы были очень маленькие и давали слабый сигнал, что привело к большой погрешности при нормировке, а значит, представленные ниже данные можно рассматривать лишь как полуколичественные. На рисунке 62 представлены температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в постоянном магнитном поле 5 Тл, на рисунке 63 показаны полевые зависимости при температурах 2, 10, 30, 100 и 300 К.

Для обоих соединений при охлаждении от 300 К кривая намагниченности характерна для парамагнитного поведения до $T \sim 50$ К, а при дальнейшем охлаждении наблюдается переход, вероятно, в ферромагнитно упорядоченное состояние при температуре $T \sim 15-20$ К. Аппроксимация высокотемпературной части зависимости обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри–Вейса (Рис. 62, вставки) даёт нам для $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$ $C = 1.06$ эме*К/моль и $\theta = -113$ К, а для $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.00}$ – $C = 3.48$ эме*К/моль и $\theta = -86$ К. Отрицательные температуры Вейса указывают на наличие вклада антиферромагнитных взаимодействий. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента для Cr составляет 2.9 мВ, а для Fe – 5.3 мВ.

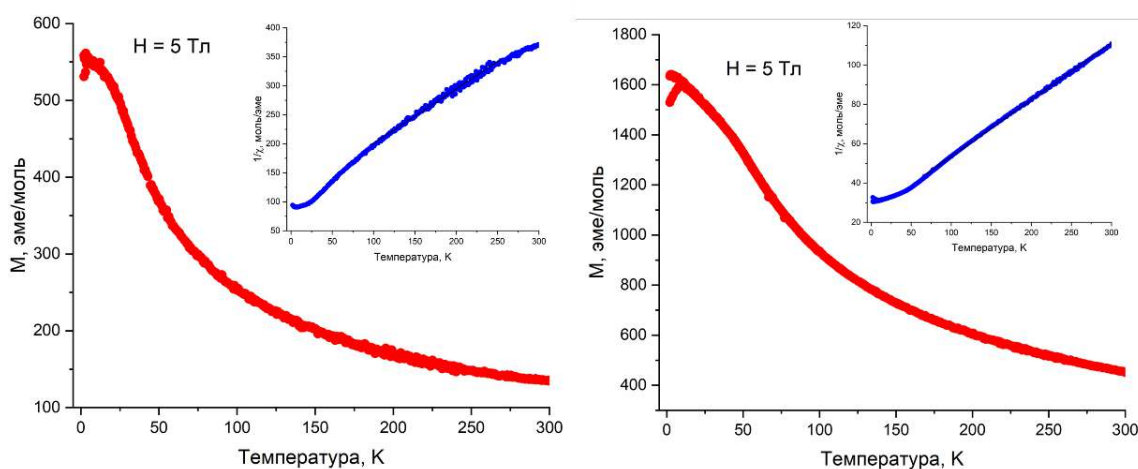


Рисунок 62. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости (вставки) в магнитном поле 5 Тл для $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$ (слева) и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.00}$ (справа).

Для обоих соединений при 2K наблюдается наличие узкого гистерезиса ($\sim 0.1 - 0.12$ Тл) на полевых зависимостях намагниченности. Однако, кривые не выходят на насыщение. Поэтому однозначно описать зависимости сложно, исходя из вида температурных зависимостей и наличия петли гистерезиса, можно сделать вывод и ферромагнитном поведении, но отсутствие выхода на насыщение и отрицательные температуры Вейса указывают на наличие антиферромагнитных взаимодействий. Вероятно, оба соединения являются мягкими ферромагнетиками.

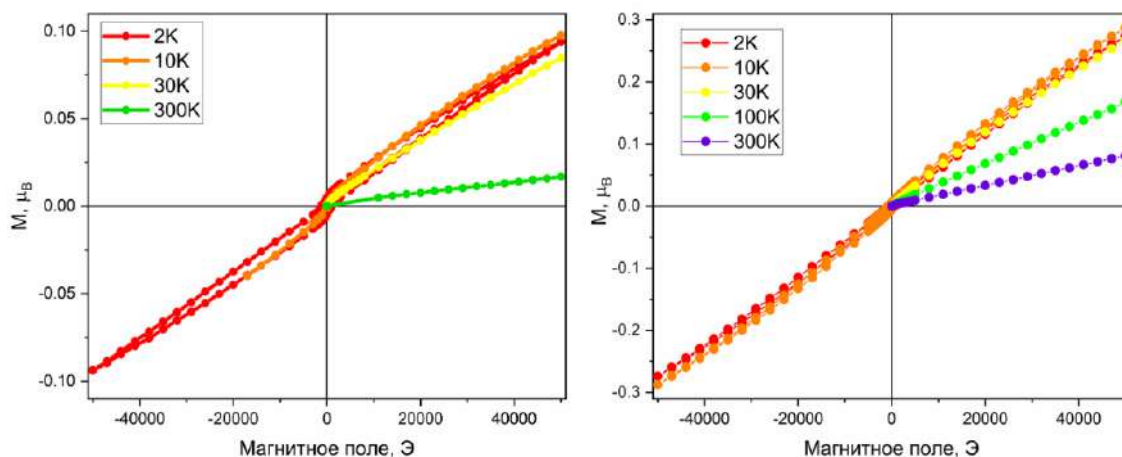


Рисунок 63. Полевые зависимости намагниченности при 2, 10, 100 и 300 К для $\text{Ca}_2\text{Pt}_{7.12}\text{Cr}_{0.88}\text{P}_{2.92}$ (слева) и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_{3.00}$ (справа).

Магнитные измерения для соединений, содержащих только одну магнитную подсистему – Eu, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$, $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$, проводились на монокристаллах в двух ориентациях. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в магнитном поле 5 Т, а также зависимости от поля при 2, 10, 100 и 300 К для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$ представлены на рисунке 64.

Судя по ходу температурной зависимости намагниченности, при температуре $T_C \approx 25$ К наблюдается переход из парамагнитного в ферромагнитно упорядоченное состояние, также наблюдается наличие сильно выраженной магнитной анизотропии, при этом намагниченность вдоль поля примерно в 2 раза выше, чем в перпендикулярном направлении. Аппроксимация высокотемпературной части зависимости обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри–Вейса (Рис. 64, слева, вставка) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$ даёт нам в случае ориентации кристалла вдоль поля $C = 7.56$ эме*К/моль и $\theta = 79.7$ К и перпендикулярно полю $C = 7.23$ эме*К/моль и $\theta = 71.2$ К, что подтверждает ферромагнитную природу упорядочения. Рассчитанный эффективный магнитный момент на один атом европия составляет ≈ 5.5 μ_B , что несколько ниже теоретического (7.95 μ_B).

Петли гистерезиса показывают наличие значительной остаточной намагниченности для || ориентации около 7 μ_B при 2 К и низкие значения коэрцитивной силы (≈ 60 мТл), что указывает на то, что это соединение является мягким ферромагнетиком. В

перпендикулярной ориентации хоть и наблюдается отклонение от прямой (как было бы для парамагнетика), но оно совсем небольшое. Таким образом, в структуре наблюдается наличие сильной магнитной анизотропии, есть лёгкая ось намагничивания (вдоль осей a или b), соответствующая $\parallel$ ориентации, при перпендикулярной ориентации упорядочение спинов, по всей видимости, затруднено.

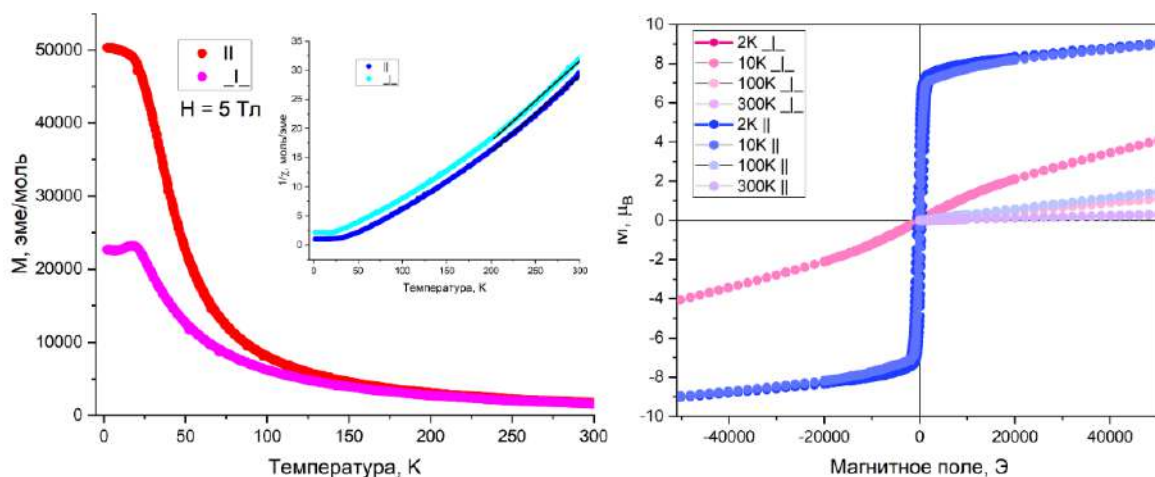


Рисунок 64. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости (вставка) в магнитном поле 5 Тл (слева), а также зависимости от поля при 2, 10, 100 и 300 К (справа) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$.

Таким образом, полевые зависимости намагниченности близки к насыщению в случае параллельной ориентации. Магнитный момент насыщения составляет примерно 9 μ_B (4.5 μ_B на один атом Eu), что, с одной стороны, сильно меньше примерно 14–15 μ_B , ожидаемых для Eu^{2+} , а с другой стороны, часто наблюдается в интерметаллических соединениях, содержащих европий.

Предельный случай магнитной анизотропии наблюдается в случае соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в магнитном поле 5 Тл, а также зависимости от поля при 2, 10, 30, 100 и 300 К представлены на рисунке 65.

Ход кривой температурной зависимости указывает наличие магнитного перехода при температуре около 25 К, причём, вероятнее всего, в антиферромагнитно упорядоченное состояние. Аппроксимация высокотемпературной части зависимости обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри–Вейса (Рис. 65, слева, вставка) даёт нам в случае ориентации кристалла вдоль поля $C = 20.28$ эме*К/моль и $\theta = 9.7$ К и перпендикулярно полю $C = 20.46$ эме*К/моль и $\theta = -2.8$ К. Рассчитанный эффективный магнитный момент на один атом европия составляет ≈ 9.0 μ_B , что несколько выше теоретического (7.95 μ_B) и может быть связано с изменением механизма обмена по сравнению с In-содержащим соединением.

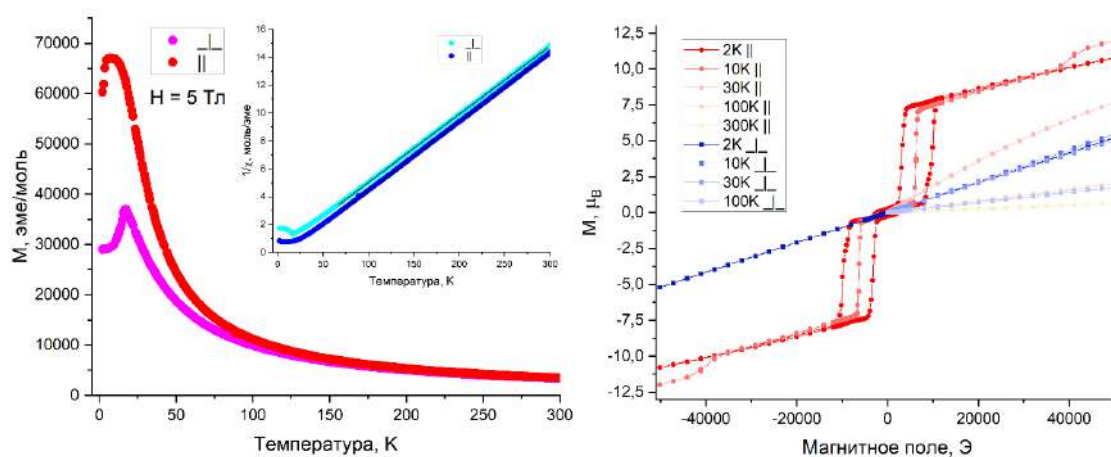


Рисунок 65. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости (вставка) в магнитном поле 5 Тл (слева), а также зависимости от поля при 2, 10, 30 100 и 300 К (справа) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$.

На полевой зависимости (Рис. 65, справа) при перпендикулярной ориентации гистерезиса нет, зависимость от поля представляет собой прямую, характерную для парамагнетиков, в случае же параллельной ориентации мы видим наличие гистерезиса свидетельствующее о наличии ферромагнитных взаимодействий в подсистеме европия, причём гистерезис «полноценно открывается» только в магнитном поле примерно 0.25 Тл и «схлопывается» примерно при 1.1 Тл, таким образом, мы можем говорить о наличии двух метамгнитных переходов, по всей видимости, из некомпенсированного антиферромагнитного состояния сначала в ферримгнитное, а затем в парамагнитное состояние. Магнитный момент насыщения в параллельной ориентации составляет $10.8 \mu_B$ ($5.4 \mu_B$ на атом европия).

Похожая картина наблюдается и для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в магнитном поле 1 Тл, а также зависимости от поля при 2, 10, 30, 100 и 300 К представлены на рисунке 65.

На температурной зависимости намагниченности есть два перехода примерно при 15 и 30 К, судя по ходу кривых, ниже температуры 30 К происходит из парамагнитного в антиферромагнитно упорядоченное состояние, причём переориентация спинов, по всей видимости, происходит немгновенно. Аппроксимация высокотемпературной части зависимости обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри–Вейса (Рис. 66, слева, вставка) при постоянном поле 1 Тл даёт нам в случае ориентации кристалла вдоль поля $C = 20.00 \text{ эме} \cdot \text{К/моль}$ и $\theta = 15.0 \text{ К}$ и перпендикулярно полю $C = 18.01 \text{ эме} \cdot \text{К/моль}$ и $\theta = 4.6 \text{ К}$. Рассчитанный эффективный магнитный момент на один атом европия составляет $\approx 8.94 \mu_B$. Полученные значения очень схожи со значениями, рассчитанными для соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$.

На полевой зависимости намагниченности также наблюдается предельный случай анизотропии. Однако появляется ещё один метаманитный переход, при полях от 0 до 5 Тл есть два гистерезиса при разных полях. Предположительно, существует несколько устойчивых ферромагнитно упорядоченных состояний, через которые спины последовательно проходят при увеличении поля. Магнитный момент насыщения в параллельной ориентации составляет 12.1 μ_B (6.05 μ_B на атом европия).

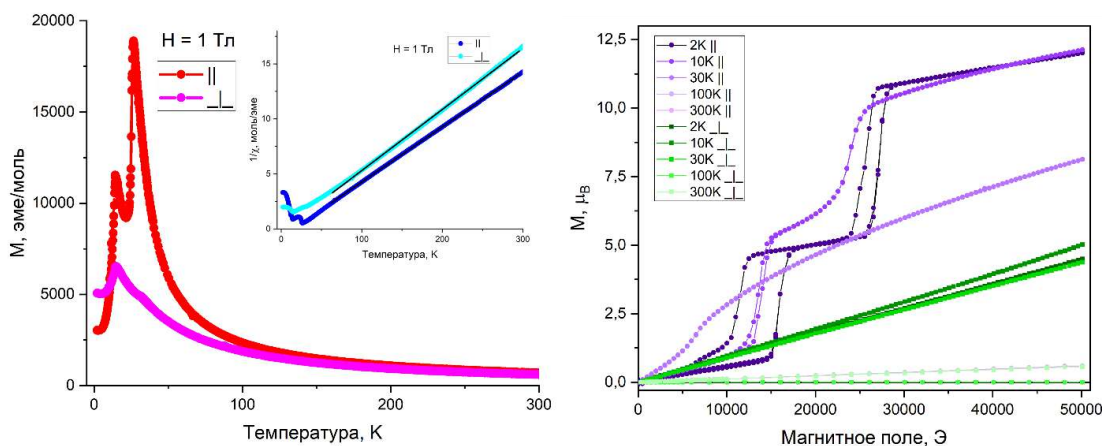


Рисунок 66. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости (вставка) в магнитном поле 1 Тл (слева), а также зависимости от поля при 2, 10, 30, 100 и 300 К (справа) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$.

4.1.10. Новые четверные фосфид-платиниды в системах Ca/Eu-Pt-Cu-P

Поскольку стехиометрия четверного соединения, полученного в системе Eu-Pt-Cu-P и структурно охарактеризованного нами, отличалась от закладываемого в сторону увеличения содержания меди, то было решено проверить, а можно ли еще больше позиций платины заместить на медь. С использованием метода роста кристаллов из раствора в расплаве был синтезирован образец с закладываемым составом $\text{Eu}_2\text{Pt}_5\text{Cu}_3\text{P}_3$ (H214), в качестве флюса использовали свинец. В образце были получены кристаллы в форме иголок. Состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА, - $\text{Eu}_{2.00(3)}\text{Pt}_{4.10(9)}\text{Cu}_{2.81(9)}\text{P}_{2.5(2)}$, является четверным и соотношение Eu:Cu близко к закладываемому 2:3, однако иная форма кристаллов (по сравнению с той, что обычно имеют кристаллы соединений структурного типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$) косвенно указывает на возможное формирование соединения с другой кристаллической структурой. Полные таблицы ЛРСА, а также микрофотографии кристаллов из всех образцов, синтезированных в системах Ca/Eu-Pt-Cu-P приведены в Приложении (Таблицы П16, П17). Полученные кристаллы были протестированы на монокристалльном дифрактометре. Согласно данным РСА, было получено новое соединение $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$, кристаллизующееся в гексагональной сингонии и относящееся к собственному новому структурному типу. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры представлены далее в Таблице 19. Элементарная ячейка показана

на рисунке 67. Координаты атомов, значения изотропных параметров атомного смещения, а также основные межатомные расстояния представлены в Приложении (Таблицы П18-П20).

Таблица 19. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$.

Формула	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93(2)}\text{Cu}_{8.07(2)}\text{P}_9$
Пр. гр.	$P\bar{6}2m$ (№ 189)
$a, \text{\AA}$	22.3881(7)
$c, \text{\AA}$	4.0439(2)
$V, \text{\AA}^3$	1755.36(14)
Z	3
T, K	100(2)
$d_{\text{выч}}, \text{г}\times\text{см}^3$	12.154
$\mu, \text{мм}^{-1}$	107.429
Область сканирования, θ°	$2.101 < \theta < 26.987$
Общее число собранных отражений	24912
Число независимых отражений	1522
R_σ/R_{int}	0.0243/0.0633
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1494
Число уточняемых параметров	123
Макс. высоты разностных пиков, $\text{е}\times\text{\AA}^{-3}$	2.853/-2.827
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0341/0.0347
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0906/0.0909
GoF	1.068

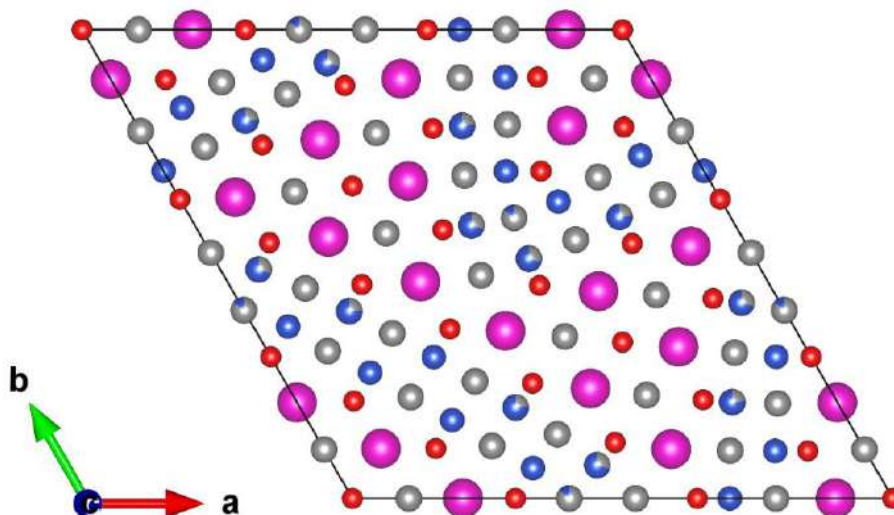


Рисунок 67. Элементарная ячейка $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.9}\text{Cu}_{8.1}\text{P}_9$. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Cu - синим, P - красным.

После того, как структура соединения с европием была установлена, уже с ее использованием в качестве структурной модели удалось решить структуру соединения, обнаруженного в системе Ca-Pt-Cu-P (образцы Н148 и Н211). Согласно данным РСА, в этой системе был получен четверной фосфид-платинид $\text{Ca}_6\text{Pt}_{16.95}\text{Cu}_{4.05}\text{P}_9$, изоструктурный $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$. Состав этого соединения подтверждается и данными ЛРСА. При

пересчёте усредненного состава на 6 атомов кальция получается следующие формулы: $\text{Ca}_{6.0(3)}\text{Pt}_{15.2(6)}\text{Cu}_{4.5(7)}\text{P}_{5.9(7)}$ (Н148) и $\text{Ca}_{6.0(3)}\text{Pt}_{14.0(6)}\text{Cu}_{3.7(1)}\text{P}_{5.1(4)}$ (Н211).

Структура полученных соединений представляет собой каркас из атомов Pt, Cu и P, в полостях которого располагаются атомы Eu и Ca, соответственно. Полученные фосфид-платиниды имеют одинаковый структурный мотив, но различные соотношения Pt:Cu, что приводит к различиям во фрагментах, образованных этими атомами. Для проверки возможности существования в системе Ca-Pt-Cu-P соединений, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, с более высоким содержанием меди было синтезировано два образца: Н234 ($\text{Ca}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3 + \text{Pb}_{20}$) и Н235 ($\text{Ca}_2\text{Pt}_5\text{Cu}_3\text{P}_3 + \text{Pb}_{20}$). В обоих образцах были получены кристаллы в виде иголок, большая часть из которых представляла собой сростки. Состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА: $\text{Ca}_{6.00(6)}\text{Pt}_{12.5(2)}\text{Cu}_{5.98(7)}\text{P}_{7.5(3)}$ (Н234) и $\text{Ca}_{6.0(2)}\text{Pt}_{11.8(5)}\text{Cu}_{8.2(3)}\text{P}_{7.8(4)}$ (Н235). Эти кристаллы были протестированы на монокристалльном дифрактометре. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур для всех трёх соединений, обнаруженных в системе Ca-Pt-Cu-P, представлены в Таблице 20. Координаты атомов, значения изотропных и анизотропных параметров атомного смещения, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П18-П20). Таким образом, было установлено, что в системе Ca-Pt-Cu-P существует целый ряд твердых растворов $\text{Ca}_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$, где $x = 4-9$.

Таблица 20. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур для всех трёх соединений, обнаруженных в системе Ca-Pt-Cu-P.

Формула	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{16.95(2)}\text{Cu}_{4.05(2)}\text{P}_9$	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{14.83(2)}\text{Cu}_{6.17(2)}\text{P}_9$	$\text{Ca}_6\text{Pt}_{13.19(2)}\text{Cu}_{7.81(2)}\text{P}_9$
Пр. гр.	$P\bar{6}2m$ (№ 189)		
a , Å	22.333(3)	22.276(3)	22.2677(7)
c , Å	4.0114(8)	4.0153(8)	4.0212(1)
V , Å ³	1732.7(6)	1725.6(6)	1726.78(12)
Z	3		
T , К	100(2)	130(2)	130(2)
$d_{\text{выч}}$, г×см ³	12.672	10.860	10.715
μ , мм ⁻¹	112.478	96.127	93.666
Область сканирования, θ°	$2.106 < \theta < 26.969$	$2.793 < \theta < 26.990$	$1.829 < \theta < 26.977$
Общее число отражений	13229	22027	14134
Число независимых отражений	1497	1491	1477
R_σ/R_{int}	0.0594/0.1126	0.0459/0.0913	0.0580/0.0858
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1413	1482	1417
Число уточняемых параметров	123	123	123

Макс. высоты разностных пиков, $e \times \text{\AA}^{-3}$	1.976/-1.883	2.595/-3.180	3.297/-3.046
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0349/0.0370	0.0273/0.0274	0.0327/0.0338
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0829/0.0846	0.0665/0.0665	0.0809/0.0818
GoF	1.026	1.073	0.919

Поскольку в Са-содержащей системе существует целый ряд соединений, а в Eu-содержащей всего одно с большим содержанием меди, то решено было проверить, существует ли в системе Eu-Pt-Cu-P соединение с меньшим содержанием меди, которое бы соответствовало «нижней» крайней точке существования твёрдых растворов. С использованием метода роста кристаллов из раствора в расплаве был синтезирован образец Н_Т4 с закладываемой стехиометрией $\text{Eu}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$, в качестве флюса был использован висмут. В образце были получены кристаллы, которые имеют форму пластинок. Состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА, - $\text{Eu}_{6.0(2)}\text{Pt}_{11.1(1)}\text{Cu}_{0.9(1)}\text{P}_{8.3(2)}$, хоть и является четверным, но сильно отклоняется от заложенной стехиометрии. Однако, если пересчитать состав на один атом европия, то получается формула $\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Pt}_{1.86(2)}\text{Cu}_{0.15(2)}\text{P}_{1.39(4)}$. Вероятнее всего, полученные кристаллы относятся к фосфид-платиниду $\text{EuPt}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_{1.62}$ структурного типа BaPd_2As_2 , в котором часть атомов платины заменена на атомы меди.

Помимо этого, была проведена попытка максимально увеличить содержание меди, для этой цели был синтезирован «инвертированный образец» с закладываемой стехиометрией $\text{Eu}_2\text{Cu}_7\text{PtP}_3$ (Н192). Синтез проводился с использованием метода роста кристаллов из расплава металлического висмута. В образце были обнаружены кристаллы, имеющие форму обломанных гексагональных пластинок. Их состав, согласно данным ЛРСА, - $\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Cu}_{3.8(1)}\text{Pt}_{0.15(1)}\text{P}_{2.2(1)}$. Вероятнее всего, было получено одно из двух известных соединений $\text{EuCu}_{3.8}\text{P}_2$ [201] или EuCu_4P_3 [202], в которых бы небольшая часть меди замещена на платину.

Кристаллическая структура $R_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$ ($R=\text{Ca}, \text{Eu}$).

Структуру новых четверных фосфид-платинидов $R_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$, как было отмечено ранее, можно рассматривать как каркас из атомов Pt, Cu и P, в полостях которого располагаются атомы Са/Eu. В структурах есть 24 кристаллографически независимые позиции: 4 позиции R, 7 позиции P, 7 позиции Pt и 1 позиции Cu, ещё 5 позиций в зависимости от соединения совместно или по отдельности занимают атомы Cu и Pt. К таким позициям относятся Pt_2/Cu_2 , Pt_3/Cu_3 , Pt_6/Cu_6 , Cu_4/Pt_4 и Cu_5/Pt_5 . Описывать структуру этого семейства соединений мы будем на примере самой богатой медью фазы $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$. Стоит отметить, что все атомы лежат на зеркальных плоскостях $z = 0$ и $z = \frac{1}{2}$ (Рис. 68), причём на одной из них располагаются только атомы платины и фосфора, а

на второй – атомы европия, меди и практически все позиции, которые могут быть совместно заселены атомами Cu и Pt.

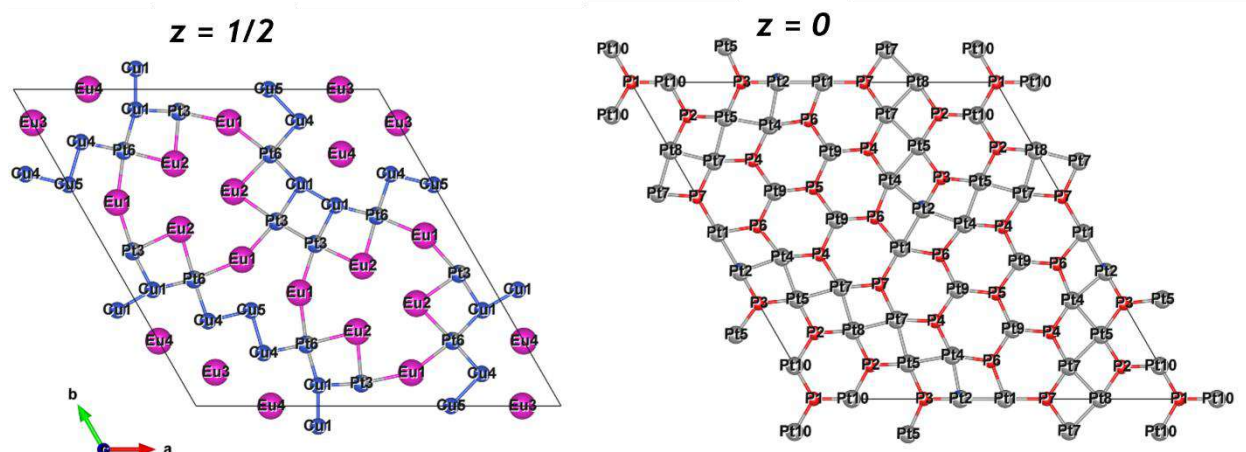


Рисунок 68. Слои, лежащие на плоскостях $z = 0$ и $z = 1/2$, в структуре $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Cu – синим, P – красным.

Достаточно наглядно описывать эту структуру можно с помощью условных полиэдров, образованных атомами Pt и Cu вокруг атомов Eu и P, как это показано на рисунке 69. Так, ближайшее окружение атомов Eu3 и Eu4 составляет слегка искаженная (в основании не равносторонний треугольник, а равнобедренный) тригональная призма из 6 атомов Pt. Эти призмы в структуре чередуются и соединяются между собой с помощью общих рёбер. В образовавшейся полости располагаются атомы P1. Их окружение составляют 3 атома Pt10, образующие равносторонний треугольник. Между фрагментов полученных призм располагаются атомы P2. Их окружают 3 атома Pt и 2 атома Cu, формирующие искаженную квадратную пирамиду $\{\text{P}\text{Pt}_3\text{Cu}_2\}$. Атомы P3 находятся внутри сложного семивершинника $\{\text{P}\text{Pt}_4\text{Cu}_3\}$, эти полиэдры соединены с призмами $\{\text{Eu}_4\text{Pt}_8\}$ посредством общих ребёр. Вокруг всех описанных полиэдров находится каркас из чередующихся атомов Pt и Cu, образующих «треугольную полость» вдоль оси c . Стоит отметить, что этот «каркас» из Pt и Cu напоминает кубооктаэдры, разрезанные пополам.

Атомы Eu1 располагаются в центре восьмивершинника из атомов Pt, а атомы Eu2 окружены искаженной квадратной антипризмой из 8 атомов платины. Между собой эти два типа полиэдров соединены общими треугольными гранями таким образом, что шесть полиэдров (три антипризмы и три восьмивершинника) образуют замкнутое «кольцо», внутри которого, а именно в полученной полости, располагаются атомы P5. Координационное окружение атомов P5 составляют 3 атома Pt9, образующие плоский треугольник. Полиэдры остальных атомов фосфора (P4, P6, P7) представляют собой искаженные квадратные пирамиды из атомов Pt и Cu.

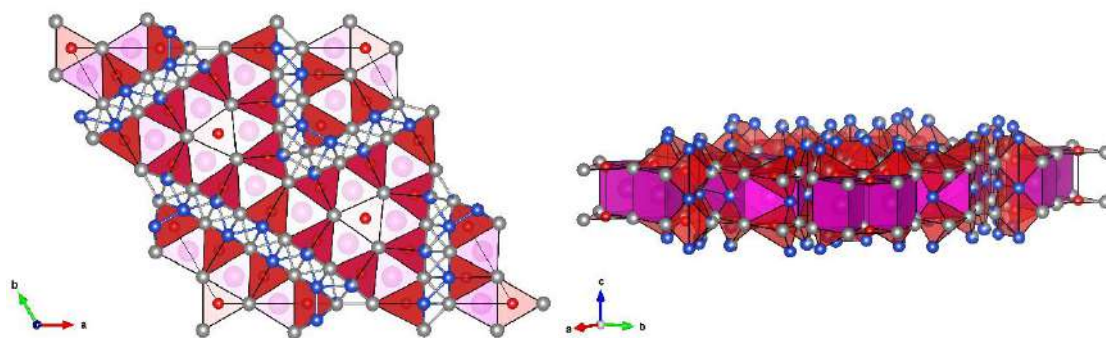


Рисунок 69. Кристаллическая структура $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$ в полиэдрическом представлении в двух проекциях. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Cu – синим, P – красным.

Что касается структур с кальцием, то тут совместная заселенность позиций наблюдается только в каркасе из атомов меди и платины, причем в той линии из двух, которая находится ближе к атомам R1 и R2 («внешняя» линия треугольного кольца). Стоит отметить, что при увеличении содержания меди параметры a и b элементарной ячейки уменьшаются, тогда как параметр c , наоборот, растёт.

Во всех полученных соединениях расстояния Pt/Cu-P составляют 2.23-2.56 Å, причём при увеличении содержания меди большая часть таких расстояний, особенно расстояния Pt-P, несколько удлиняются. Расстояния Pt-Pt, Pt-Cu и Cu-Cu находятся в диапазоне от 2.5 до 3.0 Å, при увеличении содержания меди эти расстояния закономерно уменьшаются. Расстояния Pt-R и Cu-R находятся в диапазоне 3.03-3.22 Å, тогда как расстояния R-P составляют 2.91-3.18 Å. Замена кальция на европий приводит к увеличению всех этих расстояний от R до остального каркаса.

Медь замещает платину только в слое $z = 1/2$, где помимо меди находятся только атомы R, поэтому есть вероятность, что более богатые платиной соединения, содержащие Eu, не существуют, поскольку радиус Eu сильно больше радиуса Ca, и замещение «маленькой» меди на «крупную» платину приведет к слишком коротким расстояниям Eu-Pt и Pt-Pt.

Магнитные свойства $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$.

Магнитные измерения для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$ проводились на монокристаллах в двух ориентациях: $\parallel$ - кристаллы располагались вдоль магнитного поля и $\perp$ - кристаллы перпендикулярно направлению поля. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в магнитном поле 5 Т, а также зависимости от поля при 2 и 300 К представлены на рисунке 70.

При охлаждении от 300 К кривая намагниченности характерна для парамагнитного поведения до $T \sim 20$ К, а при дальнейшем охлаждении наблюдается переход в ферромагнитно упорядоченное состояние при температуре $T_C \sim 12$ К. Наличие магнитной анизотропии, как таковой, не наблюдается, только при очень малых температурах.

Аппроксимация высокотемпературной части зависимости обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри–Вейса (Рис. 70, слева, вставка) даёт нам в случае ориентации кристалла вдоль поля $C = 28.37$ эме*К/моль и $\theta = 1.7$ К, что подтверждает ферромагнитную природу упорядочения. Рассчитанный эффективный магнитный момент на один атом европия составляет ≈ 6.1 μ_B , что несколько ниже теоретического (7.95 μ_B), но примерно совпадает, например, с $\mu_{\text{эфф}}$ для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$, описанного ранее в разделе 4.1.9.

Петли гистерезиса показывают наличие значительной остаточной намагниченности около 18.5 μ_B при 2 К и низкие значения коэрцитивной силы (≈ 0.1 Тл), что указывает на то, что это соединение является мягким ферромагнетиком. Полевые зависимости намагниченности при 2 К в поле 5 Тл не достигают насыщения. Максимальное значение намагниченности при 5 Тл составляет 18.5 μ_B (≈ 3.1 μ_B на один атом Eu).

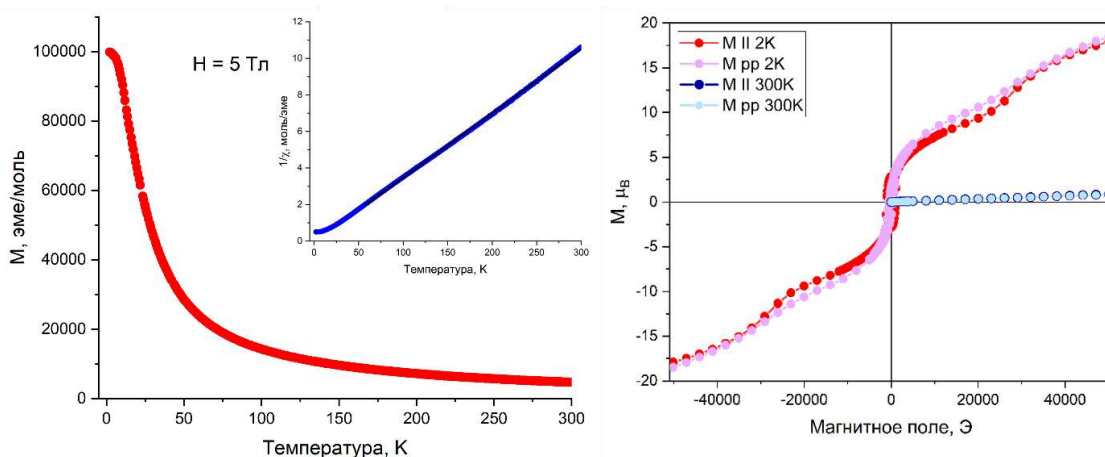


Рисунок 70. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости (вставка) в магнитном поле 5 Тл (слева), а также зависимости от поля при 2 и 300 К (справа) для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$.

Электронная структура соединений $R_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$ ($R = \text{Ca}, \text{Eu}$).

Для соединений семейства $R_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$ были проведены квантовохимические расчёты зонной структуры. Стоит отметить, что, поскольку соединения нестехиометричны, то расчёты проводили только для «крайних точек» твёрдого раствора, считая, что все совместные заселённые позиции заняты или только атомами платины или только атомами меди: $R_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$ ($R = \text{Ca}, \text{Eu}$) и $\text{Ca}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$. На рисунке 71 представлены общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для четверных соединений. Плотность состояний на уровне Ферми для всех трёх соединений имеет ненулевое значение, а, следовательно, они должны обладать металлическим типом проводимости.

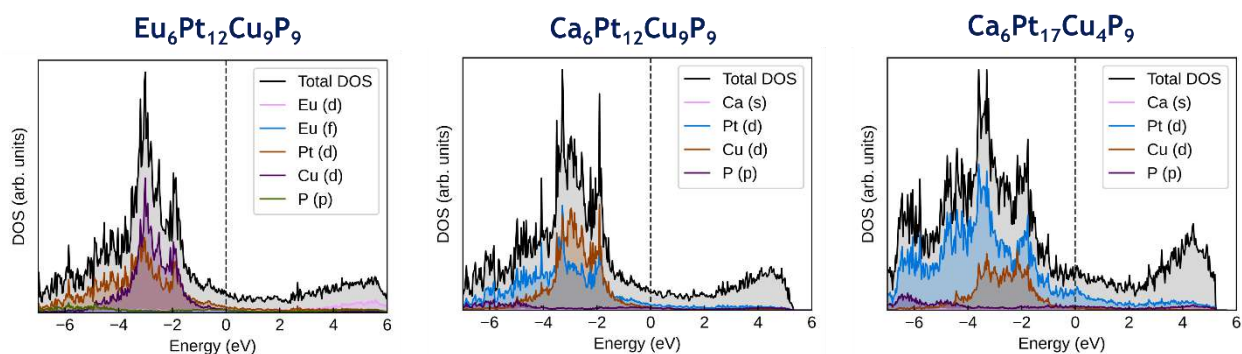


Рисунок 71. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для некоторых четверных фосфид-платинидов $R_6Pt_{21-x}Cu_xP_9$ ($R = Ca, Eu$), где $x = 4$ и 9 . Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде.

Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Картины распределения плотности состояний для Ca- и Eu-содержащих соединений очень похожи. Основной вклад вблизи уровня Ферми вносят d -состояния Pt и Cu, причём они практически полностью заполнены.

Расчёты зонной структуры вдоль траектории k -точек высокой симметрии (Рис. 72) в первой зоне Бриллюэна подтверждают выводы, сделанные на основе анализа DOS. Все четверные фосфид-платиниды являются металлическими проводниками. На уровне Ферми доминирующий вклад вносят только $5d$ -состояния платины и $3d$ -состояния меди.

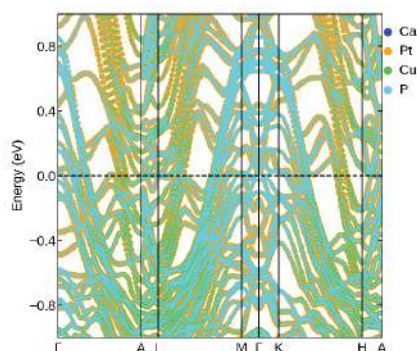


Рисунок 72. Энергодисперсионные кривые в k -пространстве для $Ca_6Pt_{12}Cu_9P_9$. Атомные вклады показаны соответствующими цветами, при этом толщина линий пропорциональна размеру вкладов.

Для соединения $Ca_6Pt_{12}Cu_9P_9$ был проведён анализ функции электронной локализации (ELF), который показывает, что в этом соединении присутствуют несколько типов доменов электронной локализации, отвечающие разным аттракторам (Рис. 73). Так, при высоких значениях параметра локализации хорошо видны парные взаимодействия Pt-Pt. При понижении параметра мы также видим домены локализации, соответствующие парному взаимодействию Pt-Pt. Связи Cu-Pt сливаются в единый максимум, однако можно предположить, что они скорее многоцентровые ($2Cu+Pt$), чем парные, как Pt-Pt.

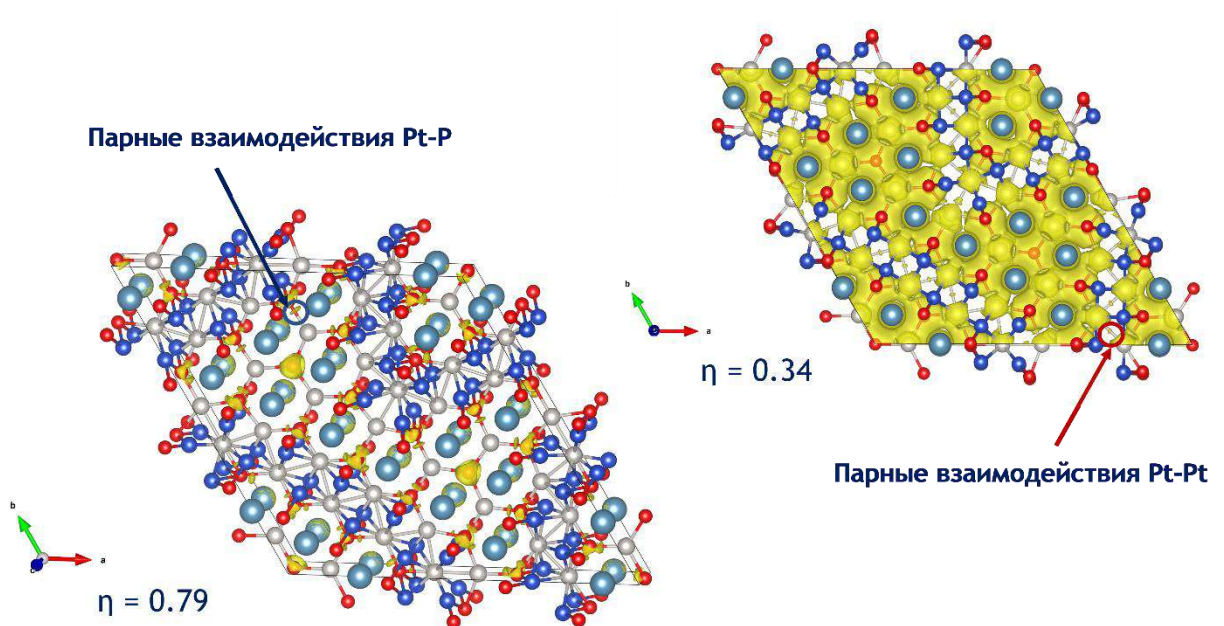


Рисунок 73. Изоповерхность ELF в $\text{Ca}_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$ ($\eta = 0.79$, $\eta = 0.34$). Атомы Ca показаны голубым цветом, Pt – серым, Cu – синим, P – красным.

Для оценки степени переноса электронов и ионности связей был произведен расчёт зарядов на атомах по схеме Бейдера. Для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$ атомные заряды составляют: +1.31 (Eu), -0.77 – -0.41 (Pt), +0.28 – +0.33 (Cu), -0.69 – -0.37 (P); для $\text{Ca}_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$: +1.38 (Ca), -0.82 – -0.43 (Pt), +0.27 – +0.32 (Cu), -0.69 – -0.26 (P); для $\text{Ca}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$: +1.37 (Ca), -0.87 – -0.27 (Pt), +0.36 – +0.39 (Cu), -0.71 – -0.13 (P). Мы наблюдаем значительный перенос заряда от атомов Eu/Ca, которые, исходя из эффективных зарядов, довольно близки к формальной степени окисления +2, в основном к атомам Pt и, в меньшей степени, к атомам P. Причём можно заметить, что замена европия на кальций практически не оказывает влияния на перераспределение зарядов. Атомы Cu имеют положительные заряды, причём, их значение не превышает +0.4, что свидетельствует о том, что Cu находится в состоянии близком к металлическому. Увеличение содержания Pt и уменьшение содержания Cu, соответственно, приводит к расширению диапазонов зарядов на атомах Pt и P, а также небольшому увеличению положительного заряда атомов Cu. Таким образом, происходит перераспределение заряда в каркасе, причём существеннее как раз в слое $z = \frac{1}{2}$, где и замещаются позиции меди на платину.

Синтез поликристаллических образцов в системах Eu/Ca-Pt-Cu-P.

Для проверки возможности получения фаз $\text{R}_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$ ($\text{R}=\text{Ca}$, Eu) в виде объёмных образцов было решено синтезировать поликристаллические образцы. Образцы Н_Т5 и Н_Т6 с закладываемыми стехиометриями $\text{Eu}_2\text{Pt}_4\text{Cu}_3\text{P}_3$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_4\text{Cu}_3\text{P}_3$, соответственно, были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ. Такие

стехиометрии были выбраны, поскольку существование «верхней» крайней точки твёрдых растворов (фазы, богатой медью, где $x \approx 9$) подтверждено для обеих систем.

Для обоих образцов было проведено два последовательных отжига с промежуточным перетирианием образца. Исходя из результатов РФА можно сделать вывод, что уже после первого отжига искомые фазы являются основными фазами в образце, что указывает на то, что четверные фазы всё-таки являются равновесными и могут быть получены в виде объёмных образцов. Однако, в образцах присутствуют примеси: в случае Н_Т5 - EuPtP , PtP_2 , $\text{EuCu}_{1.75}\text{P}_2$; в случае Н_Т6 - Cu_3P , $\text{CaCu}_{1.75}\text{P}_2$. Часть малоинтенсивных отражений идентифицировать не удалось.

После повторного отжига образца Н_Т5 искомая фаза в образце всё ещё присутствует, однако пики на рентгенограмме стали шире, увеличилось количество отражений, относящихся к примесным фазам, также в образце появилась фаза $\text{EuCu}_{3.8}\text{P}_2$. Это свидетельствует об уменьшении количества искомой фазы в образце и, возможно, при длительном отжиге происходит частичное разложение искомой фазы на более простые соединения. Отражения основной фазы в образце Н_Т5 после каждого отжига были проиндцированы в гексагональной сингонии (пр. гр. $R\bar{6}2m$) с параметрами $a = 22.430(5) \text{ \AA}$, $c = 4.0586(12) \text{ \AA}$ (FoM = 16.4) и $a = 22.446(9) \text{ \AA}$, $c = 4.0466(12) \text{ \AA}$ (FoM = 7.4) после первого и второго отжига, соответственно. В качестве начальных параметров использовали параметры соединения $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$, ранее полученные по данным рентгеновской дифракции на монокристалле. Ухудшение качества индцирования образца после второго отжига по сравнению с первым отжигом связано с ухудшением качества рентгенограммы. В образце Н_Т6 после повторного отжига искомая фаза всё ещё присутствует, часть пиков, соответствующих примесям, сильно уменьшились по интенсивности или вообще исчезла, ширина пиков стала меньше, однако появились новые пики, вероятнее всего, принадлежащие к фазе PtP_2 . Часть примесей идентифицировать не удалось. Отражения основной фазы в образце Н_Т6 после второго отжига также были проиндцированы в пространственной группе $R\bar{6}2m$ с параметрами $a = 22.315(3) \text{ \AA}$, $c = 4.0268(15) \text{ \AA}$ (FoM = 16.3). В качестве начальных параметров использовали параметры соединения $\text{Ca}_6\text{Pt}_{13.19}\text{Cu}_{7.81}\text{P}_9$, полученные по данным рентгеновской дифракции на монокристалле.

Стоит отметить, что параметры, полученные из индцирования рентгенограмм, больше, чем параметры, полученные экспериментально при анализе монокристалла. Это может косвенно указывать на то, что, содержание платины в полученных нами четверных соединениях больше, чем закладываемое, а поскольку радиус атомов платины больше, чем радиус атомов меди, то это и приводит к увеличению параметров элементарной ячейки. На факт образования фаз с большим содержанием платины, чем закладываемое, указывает так

же соотношение интенсивностей основных отражений, относящихся к искомой фазе. Как видно на рисунке 74, «ход интенсивностей» на экспериментальных рентгенограммах больше похож на теоретическую рентгенограмму фаз, богатых платиной. Таким образом, в обоих образцах подтверждено наличие искомых фаз, однако установить точное соотношение Pt:Cu пока не представляется возможным из-за наличия примесей и неидентифицируемых отражений.

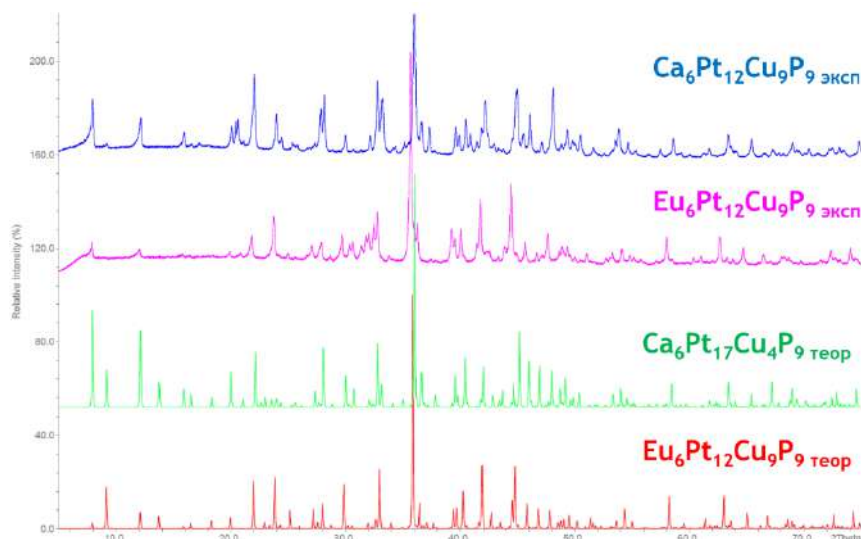


Рисунок 74. Теоретические и экспериментальные рентгенограммы образцов $R_6Pt_{12}Cu_9P_9$ ($R = Ca, Eu$).

4.1.11. Поиск новых четверных фосфид-платинидов в системах R-Pt-M-P, где R = Sr, Ba

Поиск новых четверных фосфид-платинидов типа $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ проводился не только в системах Ca/Eu-Pt-M-P, в которых существуют прототипы тройных блоков – соединения RPt_2P_{2-x} типа $BaPd_2As_2$, но и в системах R-Pt-M-P, где R = Sr или Ba. Основной поиск производился высокотемпературным ампульным методом с использованием свинца или висмута в качестве флюса. Времена отжига и режимы в процессе работы варьировались. Стоит отметить, что поиск новых соединений в системах со стронцием и барием проходил поэтапно, менялся используемый флюс, а также закладываемые стехиометрии образцов. В Таблице 21 указаны составы и стехиометрия образцов, а также усреднённый состав кристаллов, рассчитанный по данным ЛРСА. Полные таблицы ЛРСА, а также микрофотографии кристаллов приведены в Приложении (Таблицы П21, П22). Стоит отметить, что данные элементного анализа можно считать только полуколичественными, поскольку практически все кристаллы представляют из себя тонкие иголки или сростки иголок. Такая форма кристаллов приводит к огромному разбросу в значениях атомных процентов и большой погрешностью.

Таблица 21. Стехиометрия и составы образцов, а также состав кристаллов по данным ЛРСА в системах Sr-Pt-M-P (M = Al, Ga, In, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn) и Ba-Pt-M-P (M = Al, Fe).

№ этапа	№ образца	Состав и stechиометрия образца	Усреднённый состав кристаллов по данным ЛРСА	
			Четверные фазы	Тройные фазы
1	H72	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{40}$	$\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{5.4(1)}\text{Al}_{1.5(2)}\text{P}_{1.4(1)}$	$\text{Sr}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.76(7)}\text{P}_{5.25(7)}$
	H76	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{25}$	$\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{5.4(1)}\text{Al}_{0.9(1)}\text{P}_{1.0(1)}$	-
	H104	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{4.8(1)}\text{Fe}_{0.6(1)}\text{P}_{1.9(1)}$	$\text{Sr}_{5.0(1)}\text{Pt}_{12.1(2)}\text{P}_{9.1(1)}$
	H123	$\text{Ba}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Pb}_{20}$	-	$\text{Ba}_{1.00(1)}\text{Pt}_{3.04(1)}\text{P}_{1.97(1)}$
	H124	$\text{Ba}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Ba}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.1(2)}\text{Fe}_{0.8(1)}\text{P}_{3.1(2)};$ $\text{Ba}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.4(1)}\text{Pb}_{2.1(1)}\text{P}_{1.5(1)}$	-
2	H177	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{20.5(3)}\text{Al}_{3.2(5)}\text{P}_{4.3(4)}$	-
	H219	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3 + \text{Bi}_{20}$	$\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{18.8(4)}\text{Fe}_{4.1(2)}\text{P}_{6.5(4)}$	-
3	H220	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{InP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{20.3(4)}\text{In}_{4.6(2)}\text{P}_{6.1(4)}$	-
	H229	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{22.5(4)}\text{Ga}_{3.6(3)}\text{P}_{3.5(4)}$	-
	H232	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{22.6(5)}\text{Cu}_{15.2(4)}\text{P}_{8.7(9)}$	$\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{1.1(1)}\text{P}_{0.9(2)}$
	H233	$\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3 + \text{Pb}_{20}$	$\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{20.6(3)}\text{Mn}_{4.4(2)}\text{P}_{6.3(6)}$	-
4	H244	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Al}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{40}$	$\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{20.9(5)}\text{Al}_{3.5(4)}\text{P}_{6.3(3)}$	-
	H245	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Zn}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{40}$	$\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{15.9(2)}\text{Zn}_{1.1(1)}\text{P}_{4.1(3)}$	-
5	H249	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Al}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{60}$	$\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{23.7(6)}\text{Al}_{4.1(3)}\text{P}_{4.4(4)}$	-
	H250	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Cr}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{60}$	$\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{16.9(4)}\text{Cr}_{1.4(2)}\text{P}_{3.6(4)}$	$\text{Sr}_{1.00(3)}\text{Pt}_{7.01(3)}\text{P}_{3.35(1)}$
	H251	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Mn}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{60}$	$\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{25.4(7)}\text{Mn}_{6.3(2)}\text{P}_{5.7(6)}$	-
	H252	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Cu}_3\text{P}_9 + \text{Bi}_{60}$	-	-

1 этап.

В качестве элемента М на первом этапе было решено использовать один *p*-элемент и один *d*-элемент, такие, с которыми достаточно легко удалось получить необходимые четверные фосфиды в системах с Са и Eu. Так были выбраны Al и Fe. Закладываемая стехиометрия составляла $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$. В качестве флюса использовался свинец.

Система Sr-Pt-Al-P. В первом образце, синтезированном в этой системе, было получено два вида кристаллов: пластинки, соответствующие четверному соединению, и иголки, состав которых близок к известному тройному фосфиду SrPt_4P_6 [149]. Стоит отметить, что состав четверной фазы далёк от искомой и, соответственно, закладываемой стехиометрии. Данные кристаллы были протестированы с помощью монокристалльного дифрактометра, однако определить их структуру не удалось. Установлено только, что полученное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами: $a = 18.9768(4) \text{ \AA}$, $c = 3.96411(9) \text{ \AA}$. Это подтверждает, что четверной фосфид-платинид не является аналогом фазы $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, поскольку имеет не только другой состав, но и другие параметры кристаллической решётки.

Помимо образца, полученного методом роста кристаллов из раствора в расплаве, был синтезирован такой же образец H73 с закладываемой стехиометрией $\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$, но уже

прямым методом, без использования флюса. Было проведено два последовательных отжига. В процессе второго отжига произошло растрескивание ампулы, что привело к нарушению герметичности образца, а, следовательно, к частичному его окислению. Полученная рентгенограмма характеризуется уширением рефлексов, а также большим количеством отражений. Искомая фаза «F₂₋₇₋₁₋₃» обнаружена не была.

Также в этой системе был проведён повторный синтез, который показал, что методика роста кристаллов с использованием свинца в качестве флюса воспроизводима, так как были получены кристаллы четверного соединения, близкие по составу к тем, что были получены в этой системе ранее. Однако качество кристаллов не улучшилось, поэтому они всё ещё не пригодны для проведения РСА.

Система Sr-Pt-Fe-P. В этой системе было получено два вида кристаллов. Первые – в форме иголок, их состав несколько отличается, но все же близок к составу кристаллов, полученных в системе Sr-Pt-Al-P. Вторые – пластинки, их состав не похож ни на один известный фосфид стронция-платины. Пригодными для РСА оказались только кристаллы в виде пластинок. Структура тройного фосфида Sr₅Pt₁₂P₉ будет описана далее в разделе 4.2.2.

Система Ba-Pt-Al-P. В образце были получены достаточно крупные кристаллы разных форм: вытянутые тонкие пластинки, пластинки, «палочки». Но все они оказались тройным фосфидом бария, усреднённый состав которого близок к формуле BaPt₃P₂. Полученные кристаллы были исследованы на монокристалльном дифрактометре. Структура нового тройного фосфида платины-бария представлена далее в разделе 4.2.2.

Система Ba-Pt-Fe-P. В этой системе были получены два вида кристаллов, отличающихся формой, причём по данным ЛРСА оба соответствуют четверным соединениям. Первый вид представляет собой сростки «палочек» и содержит в качестве четвертого элемента, помимо бария, платины и фосфора, железо. Другой же вид – кристаллы в форме объёмных пластинок – по данным элементного анализа содержит в себе свинец. Исходя из усреднённого состава кристаллов, можно с большой вероятностью утверждать, что в данном образце также образовалась фаза искомого типа структуры в системе Ba-Pt-Fe-P, однако при тестировании кристаллов на монокристалльном дифрактометре оказалось, что они представляют собой, по всей видимости, сростки, поэтому определить структуру не удалось. Состав же второго четверного фосфида, содержащего свинец, сильнее отличается от закладываемого и искомого 2:7:1:3 (соотношение Ba:Pb составляет $\approx 1:1$, а не 1:2), поэтому, вероятнее всего, это соединение кристаллизуется в каком-то другом структурном типе.

2 этап.

По результатам первого этапа стало понятно, что в Sr-содержащих системах существуют четверные фосфид-платиниды, отличные от искоемых $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. Для определения их структуры необходимы кристаллы хорошего качества, пригодные для проведения РСА. Так, было решено провести повторный синтез в тех же системах Sr-Pt-Al-P и Sr-Pt-Fe-P, но вместо свинца использовать висмут в качестве флюса.

В обоих образцах были получены кристаллы в виде иголок, состав которых был похож на состав кристаллов, выращенных из свинца. Большая часть кристаллов в обоих образцах представляла собой сrostки кристаллов, поэтому решить структуры полученных соединений не удалось, была установлена лишь их модель.

3 этап.

Дальнейший поиск было решено проводить в других системах, расширив набор элементов М. Так, были выбраны Ga и In, как аналоги алюминия, а также Mn и Cu. Рост кристаллов проводили с использованием свинца в качестве флюса.

Во всех синтезированных образцах были обнаружены кристаллы четверных соединений, имеющие форму иголок, причем в трёх системах (исключение составила система с Cu) состав кристаллов был очень похож на составы, наблюдаемые нами ранее в образцах, содержащих железо и алюминий. Образцы были протестированы на монокристалльном дифрактометре. Кристаллы, содержащие марганец, оказались слишком тонкими, поэтому определить даже параметры элементарной ячейки полученного соединения не удалось. А вот кристаллы, обнаруженные в системах Sr-Pt-Ga-P и Sr-Pt-In-P, оказались пригодными для рентгеноструктурного анализа. Таким образом, было установлено, что в данных системах получены новые четверные фосфид-платиниды состава $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.6}\text{In}_3\text{P}_9$ и $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.8}\text{Ga}_3\text{P}_9$, кристаллизующиеся в собственном структурном типе. После того, как структуры этих двух соединений были определены, используя полученные структуры в качестве модели, удалось расшифровать структуру соединения, полученного в системе Sr-Pt-Fe-P.

Кристаллы, полученные в образце H232 ($\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{CuP}_3 + \text{Pb}_{20}$), также имеют форму иголок, однако их состав, рассчитанный по данным ЛРСА, сильно отличается как от закладываемого, так и от составов кристаллов, полученных в родственных системах. Соотношение Sr:Cu составляет практически 1:4, что сильно больше ожидаемых 1:2 или 4:3. Стоит отметить, что состав также не похож и на составы соединений, обнаруженных нами в системах Ca/Eu-Pt-Cu-P. Решить структуру не удаётся из-за сильного двойникования и маленькой толщины кристаллов.

4 этап.

На следующем этапе было решено изменить закладываемую стехиометрию с «2-7-1-3» на «4-26-3-9». Была предпринята попытка повторного синтеза образца, содержащего алюминий, из предположения о том, что правильная стехиометрия может повлиять на качество кристаллов. Помимо этого, было решено задействовать ещё одну систему – Sr-Pt-Zn-P. В качестве флюса был использован висмут, причём его брали в 10-кратном избытке по отношению к содержанию стронция. Сбой работы печек, произошедший на этапе медленного охлаждения привёл к тому, что флюс в образцах очень плохо отделялся с помощью центрифугирования. Поверхность всех кристаллов, полученных в обоих образцах, сильно загрязнена флюсом. Состав кристаллов, полученных в образце H244, рассчитанный по данным ЛРСА, может соответствовать действительности, и доказывает, что в этом образце, вероятнее всего, получены кристаллы искомого соединения $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{Al}_3\text{P}_9$. Что касается кристаллов, обнаруженных в образце H245, они, как и ожидалось, имеют форму иголок, но их в образце не очень много и найти кристалл, имеющий чистую и плоскую поверхность, не удалось, поэтому ЛРСА даже не полуколичественный, а только подтверждает наличие в кристаллах всех четырех элементов.

5 этап.

На этом этапе было решено предпринять ещё одну попытку синтеза кристаллов Al-, Mn- и Cu- содержащего соединений (для улучшения качества кристаллов), а также провести поиск еще в одной системе – Sr-Pt-Cr-P. Была использована целевая стехиометрия $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{M}_3\text{P}_9$, а количество флюса (Bi) было увеличено в 1.5 раза, поскольку, как показывают эксперименты в этих системах, 10-кратного избытка по отношению к Sr было недостаточно.

В трёх образцах (H249-H251) удалось получить кристаллы в форме иголок, их состав является четверным. Вероятнее всего, эти кристаллы относятся к искомым нами соединениям. Судя по их виду, качество удалось улучшить, в образцах есть отдельные кристаллы, не представляющие собой сростки. Что касается образца, содержащего Cu, то никаких кристаллов в нём не было обнаружено. Это может свидетельствовать о том, что, если в этой системе и существует какой-то четверной фосфид-платинид, то, по всей видимости, его стехиометрия далека от «4-26-3-9», поэтому в этом образце они и не были получены.

4.1.12. Кристаллическая структура, электронное строение и магнитные свойства новых четверных фосфид-платинидов $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$)

Кристаллическая структура $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$).

Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах Sr-Pt-M-P, где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$, приведены в Таблице 22. Координаты атомов и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном и анизотропном приближении, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П23 – П25). Элементарная ячейка приведена на рисунке 75. Все полученные соединения являются изоструктурными, кристаллизуются в новом собственном структурном типе и образуют новое семейство соединений с кубооктаэдрическими фрагментами типа AuCu_3 .

Таблица 22. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$).

Формула	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.51(2)}\text{Fe}_3\text{P}_9$	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.78(1)}\text{Ga}_3\text{P}_9$	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.57(1)}\text{In}_3\text{P}_9$
Пр. гр.	$P4_2/mnm$ (№ 136)		
$a, \text{\AA}$	18.997(3)	18.9228(14)	19.2257(2)
$c, \text{\AA}$	7.8895(16)	7.9159(10)	7.9868(1)
$V, \text{\AA}^3$	2847.3(10)	2834.5(6)	2954.14(7)
Z	4		
T, K	120(2)	100(2)	100(2)
Излучение	Mo- K_α	Mo- K_α	Cu- K_α
$d_{\text{выч}}, \text{г} \times \text{см}^3$	13.236	13.279	13.164
$\mu, \text{мм}^{-1}$	131.629	132.313	246.725
Область сканирования, θ°	$2.144 < \theta < 24.994$	$2.407 < \theta < 27.998$	$4.600 < \theta < 74.982$
Общее число собранных отражений	18310	15872	16650
Число независимых отражений	1390	1896	1629
R_σ/R_{int}	0.0648/0.1001	0.0551/0.0967	0.0180/0.0336
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1233	1492	1492
Число уточняемых параметров	133	126	133
Макс. высоты разностных пиков, $\text{e} \times \text{\AA}^{-3}$	5.853/-3.882	2.917/-2.667	1.841/-3.335
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0645/0.0699	0.0376/0.0497	0.0252/0.0277
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.1716/0.1761	0.0813/0.0879	0.0678/0.0692
GoF	1.096	1.048	1.041

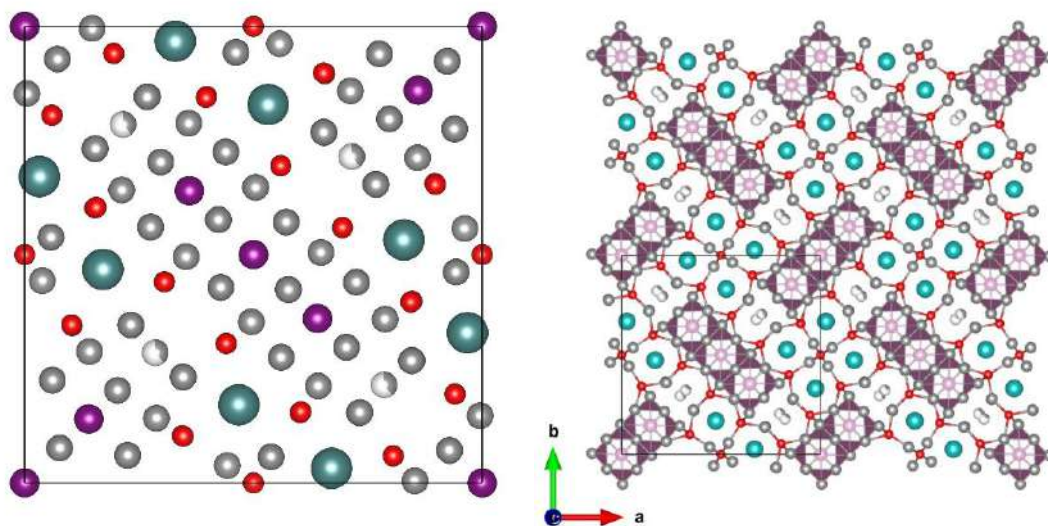


Рисунок 75. Элементарная ячейка соединений $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ (слева) и несколько ячеек с обозначенными кубookтаэдрами $\{\text{MPt}_{12}\}$ (справа). Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, M - фиолетовым, P – красным.

В структуре фосфид-платинидов $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ присутствуют утроенные фрагменты типа AuCu_3 . Однако ключевым отличием в строении данных соединений от ранее описанных семейств соединений со структурой срастания является то, что кубookтаэдрические фрагменты не распространяются в плоскости ab , как это было в структурах срастания, а являются островными. Между утроенными фрагментами типа AuCu_3 формируется каркас из атомов Pt и P, в полостях которого расположены атомы Sr.

Наглядно описать структуру данных соединений можно с помощью условных полиэдров из атомов, центрированных атомами M и P (Рис. 76). Как уже было отмечено ранее вокруг атомов элемента M формируется искаженный кубookтаэдр $\{\text{MPt}_{12}\}$. Такие кубookтаэдры соединяются по три штуки, формируя «столбики» вдоль оси c , причём те полиэдры, которые располагаются по краям, искажаются сильнее, чем центральный. Ближайшее окружение атомов фосфора в случае трёх позиций из пяти (P2, P3, P5) составляют искажённые квадратные пирамиды $\{\text{PPt}_5\}$. В окружение атомов P4 и P1 входят по 4 атома Pt, причём, если P4 образует с атомами платины квадратную пирамиду, являясь ее вершиной, то вокруг атомов P1 формируется сильно вытянутый по оси c тетраэдр из атомов Pt. Полученные полиэдры фосфора соединяются между собой в каркас с помощью общих вершин, а с кубookтаэдрами имеют общие рёбра. В полученных каналах располагаются атомы стронция, а также разупорядоченная позиция Pt.

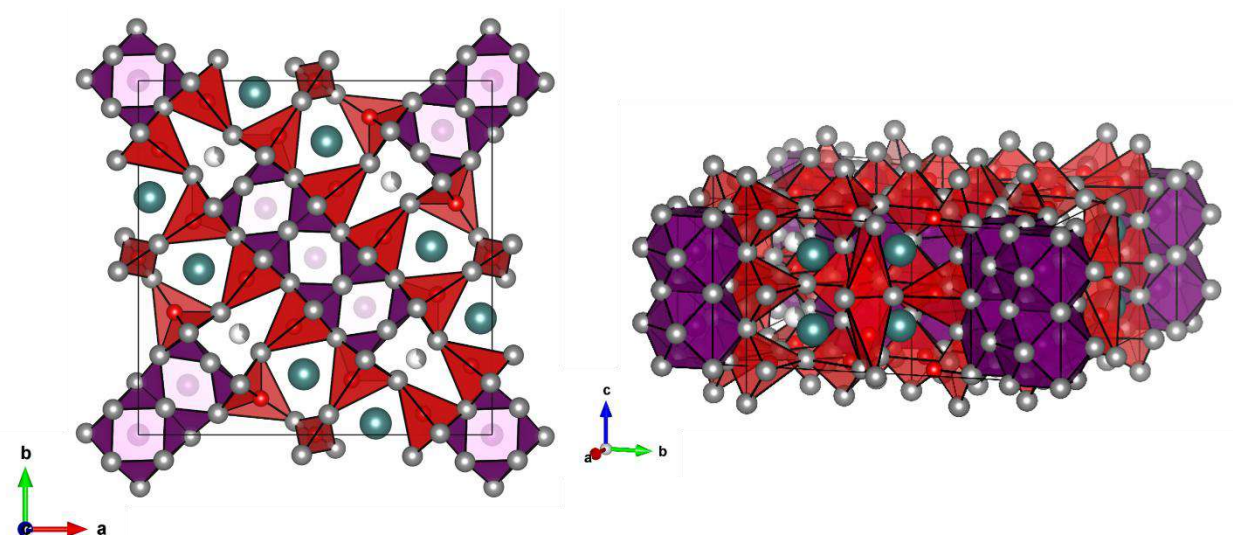


Рисунок 76. Элементарная ячейка $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ в полиэдрическом представлении в двух проекциях. Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, М - фиолетовым, Р – красным.

Атомы Sr находятся в 16-вершинниках нерегулярной геометрии, в состав которых входят 9 атомов Pt и 7 атомов Р (Рис. 77). По своей геометрии и топологии данные полиэдры проявляют значительное сходство с координационными окружениями, характерными для структур, являющихся производными от BaAl_4 , что в какой-то степени роднит эти структуры с семейством соединений со структурой срастания типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$.

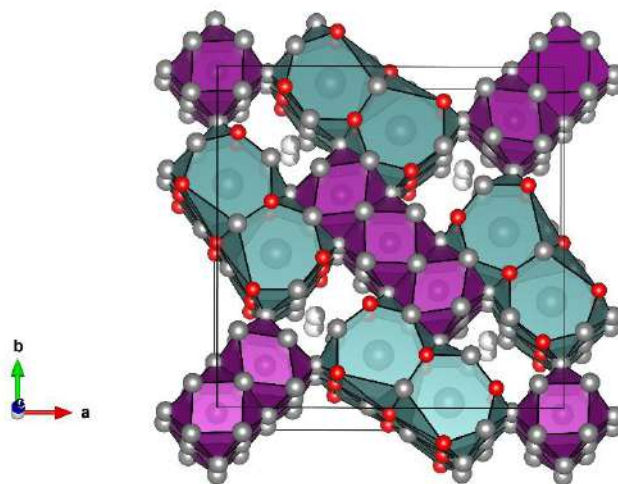


Рисунок 77. Элементарная ячейка $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ в представлении из полиэдров $\{\text{MPt}_{12}\}$ и $\{\text{SrPt}_9\text{P}_7\}$. Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, М - фиолетовым, Р – красным.

Электронное строение $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$.

Для соединений $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.57}\text{In}_3\text{P}_9$ и $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.51}\text{Fe}_3\text{P}_9$ были проведены квантовохимические расчёты зонной структуры. Стоит отметить, что, поскольку соединения нестехиометричны, то расчёты проводили без учёта разупорядоченной позиции. Была использована упорядоченная модель $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{M}_3\text{P}_9$. На рисунке 77 представлены общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми. Расчёты предсказывают для данных

соединений металлический тип проводимости. Основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят $5d$ -состояния Pt, которые практически заполнены. Вклады от $3p$ -состояний P смешиваются с состояниями Pt в диапазоне энергий -5 - -8 эВ, но их величина, конечно, значительно меньше. Если в качестве элемента М, атомы которого в структуре располагаются в центре кубооктаэдров, выступает железо, то основной вклад на уровне Ферми вносят не только d -состояния платины, но и $3d$ -состояния Fe, которые заполнены примерно на половину, что указывает на наличие магнитного упорядочения.

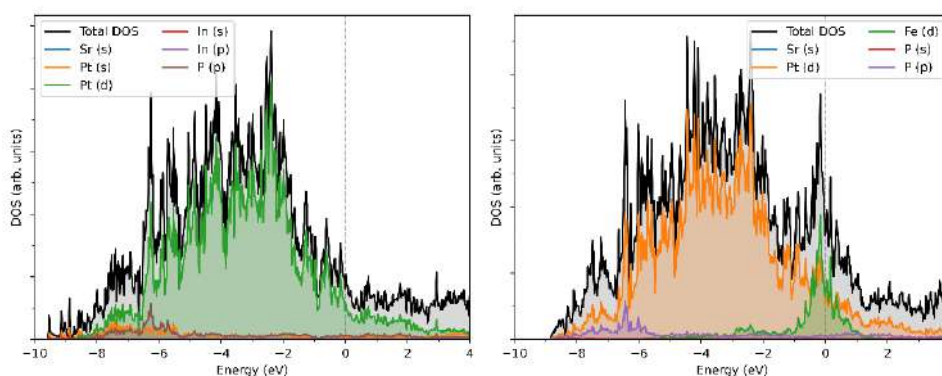


Рисунок 78. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{In}_3\text{P}_9$ (слева) и $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Fe}_3\text{P}_9$ (справа). Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Для оценки степени переноса электронов и ионности связей был произведен расчёт зарядов на атомах по схеме Бейдера. Для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{In}_3\text{P}_9$ атомные заряды составляют: $+1.46$ (Sr), -0.57 – -0.22 , -0.04 (Pt), $+1.09$ (In), -0.33 , -0.27 , -0.08 , $+0.10$ (P); для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{Fe}_3\text{P}_9$: $+1.45$ (Sr), -0.57 – -0.25 , -0.04 (Pt), $+0.79$ (Fe), -0.35 , -0.22 , -0.03 , $+0.16$ (P). Мы наблюдаем значительный перенос заряда от атомов Sr, которые, исходя из эффективных зарядов, довольно близки к формальной степени окисления $+2$, в основном к атомам Pt и, в меньшей степени, к атомам P, которые несут отрицательный заряд. Небольшая часть атомов P заряжена очень слабо положительно. Атомы элементов М также имеют положительные заряды, и их степень окисления, исходя из эффективных зарядов, находится в диапазоне от 0 до $+1$. Заряд на атомах индия больше, чем на атомах железа, что связано с его большим радиусом и меньшим значением электроотрицательности. При замене индия на железо происходит минимальное перераспределение заряда в остальном каркасе, которое чуть сильнее отражается на зарядах фосфора. В целом, картина распределения зарядов в соединениях $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26}\text{M}_3\text{P}_9$ очень похожа на $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_3$, что неудивительно, поскольку эти два класса соединений содержат одинаковые фрагменты интерметаллидов.

Магнитные свойства $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.5}\text{Fe}_3\text{P}_9$.

Магнитные измерения для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.5}\text{Fe}_3\text{P}_9$ проводились на монокристаллах в двух ориентациях: $\parallel$ и $\perp$. Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле

0.1 Тл, а также зависимости от поля при 2, 10, 50, 100 и 300 К представлены на рисунке 79. При охлаждении от 300 К кривая намагниченности в случае параллельной ориентации кристалла характерна для парамагнитного поведения до $T \sim 100$ К, а при дальнейшем охлаждении наблюдается переход в ферромагнитно упорядоченное состояние при температуре $T_C \sim 50$ К. В случае же ориентации кристалла, перпендикулярно полю, на температурной зависимости намагниченности появляется ещё один метамгнитный переход при $T \sim 270$ К. На полевой зависимости при перпендикулярной ориентации гистерезиса нет, зависимость от поля представляет собой прямую, характерную для парамагнетиков, в случае же параллельной ориентации мы видим наличие очень широкого гистерезиса. При 2К значение коэрцитивной силы составляет примерно 3.5 Тл, что позволяет характеризовать это соединение как магнитотвёрдый ферромагнетик.

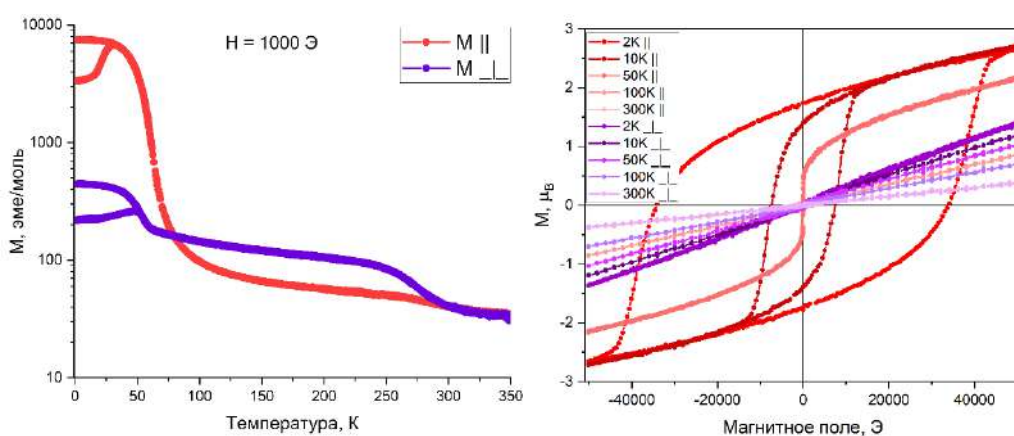


Рисунок 79. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 1000 Э (0.1 Тл) (слева), а также зависимости от поля при 2, 10, 50, 100 и 300 К (справа) для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.5}\text{Fe}_3\text{P}_9$.

4.1.13. Результаты поиска и синтеза четверных фосфид-платинидов в системах

R-Pt-Ni-P, где R = Ca, Sr, Ba, Eu

Помимо соединения, относящегося к структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в системе Eu-Pt-Ni-P также были обнаружены кристаллы другой фазы. По совокупности данных ЛРСА и РСА было установлено, что в этой системе был получен еще один четверной пниктид состава $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$, который кристаллизуется в тетрагональной сингонии. После определения кристаллической структуры этого соединения кристаллы были повторно выращены уже с правильно заданным соотношением элементов и с использованием висмута в качестве флюса. Кроме того, был проведен целенаправленный поиск его аналогов, содержащих Ca, Sr или Ba вместо Eu.

Так, методом роста кристаллов из раствора в расплаве была синтезирована серия образцов (образцы Н_Т1, Н_Т2, Н_Т7, Н_Т8) в системах R-Pt-Ni-P, где R = Eu, Ca, Sr, Ba с закладываемой стехиометрией $\text{R}_6\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22}$. Во всех образцах были получены объемные

кристаллы сложной формы. В случае образцов Т1 и Т2 кристаллы по форме напоминают шар со срезанными частями. Стоит отметить, что их поверхность сильно загрязнена остатками Bi , поскольку его не удастся полностью удалить при помощи центрифугирования. По данным ЛРСА кристаллы, полученные во всех четырёх образцах, являются четверными. В случае образцов Т1, Т2 и Т7, содержащих европий, кальций и стронций, соответственно, рассчитанный состав кристаллов оказался близок к закладываемой стехиометрии: $\text{Eu}_{6.0(1)}\text{Pt}_{26.2(2)}\text{Ni}_{21.5(5)}\text{P}_{18.1(2)}$, $\text{Ca}_{6.0(1)}\text{Pt}_{21.4(3)}\text{Ni}_{17.2(2)}\text{P}_{19.3(3)}$ и $\text{Sr}_{6.0(1)}\text{Pt}_{25.1(5)}\text{Ni}_{18.7(8)}\text{P}_{21.3(5)}$. Полные таблицы ЛРСА и микрофотографии кристаллов приведены в Приложении (Таблица П26, П27). Следовательно, в этих системах, вероятнее всего, удалось воспроизвести искомую фазу, а также получить ее аналоги, содержащие Ca и Sr вместо Eu . Полученные кристаллы были исследованы на монокристалльном дифрактометре, и структура соединений была определена.

В случае кристаллов, полученных в системе Ba-Pt-Ni-P (образец Н_Т8), согласно данным ЛРСА реальный состав кристаллов из расчета на 6 атомов бария составляет $\text{Ba}_{6.00(4)}\text{Pt}_{25.06(7)}\text{Ni}_{9.0(1)}\text{P}_{22.0(2)}$, что очень сильно отклоняется от заложенной стехиометрии, особенно по никелю. Судя по всему, получено какое-то новое четверное соединение, не являющееся аналогом фаз $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$. Это может быть связано с тем, что радиус Ba существенно больше радиусов Eu и его аналогов, поэтому в системе Ba-Pt-Ni-P невозможно образование такой фазы. Кристаллы оказались непригодными для проведения РСА.

Синтез поликристаллических образцов и уточнение структуры.

Для проведения магнитных измерений необходим однофазный поликристаллический образец, поэтому был проведён прямой высокотемпературный ампульный синтез из простых веществ (Н216 $\text{Eu}_{6.1}\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{17}\text{P}_{22}$). Синтез проводился в карбонизированной ампуле с использованием атмосферы аргона при температуре 850 °С. По данным РФА образец является однофазным. Структура данного соединения была уточнена методом Ритвельда. На рисунке 80 показаны экспериментальный, уточнённый и разностный профили. Описание профиля проводилось с использованием метода фундаментальных параметров. Параметры уточнения представлены в Таблице 23. Координаты атомов и заселённости представлены в Приложении (Таблица П28).

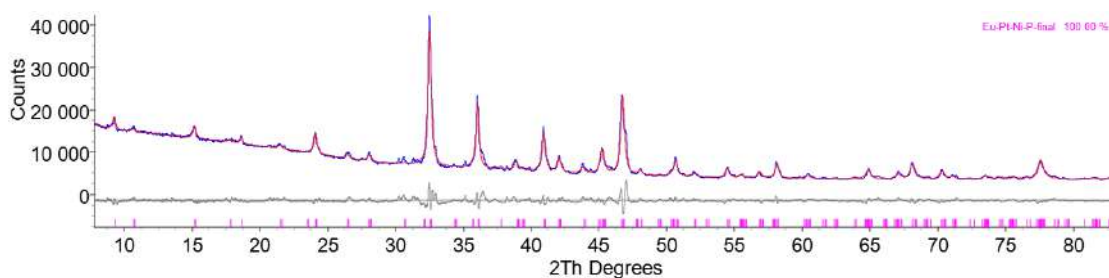


Рисунок 80. Экспериментальный, уточнённый и разностный профили $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$.

Таблица 23. Параметры уточнения структуры $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$.

Соединение	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$
Уточнённая формула	$\text{Eu}_6\text{Pt}_{29.0(2)}\text{Ni}_{17.9(1)}\text{P}_{22}$
T, K	293
Пр. гр.	$I4/mmm$ (№139)
a , Å	11.6248(7)
c , Å	16.5039(7)
V , Å ³	2230.3(3)
Z	2
2θ , °	5-85
ρ , г/см ³	12.347(11)
R_{Bragg}	0.02015
R_p	0.0312
R_{wp}	0.0469
GoF	4.12

Для сравнения и подтверждения того, что данное соединение может быть получено не только в виде кристаллов, но и в объёмном виде, был синтезирован дополнительный образец (образец Н_Т3). Температура отжига была увеличена до 1050 °С. По данным РФА искомая фаза в образце является основной, но присутствуют некоторые примеси в следовых количествах: $\text{EuNi}_{11}\text{P}_5$, NiP_2 .

Стоит отметить, что первоначально кристаллы нового четверного фосфид-платинида состава $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$ были получены в процессе поискового синтеза в системе Eu-Pt-Ni-P с использованием свинца в качестве флюса (образец Н122). Тогда по совокупности данных ЛРСА и РСА было установлено, что это соединение кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 16.3695(9)$ Å). По результатам РФА образец Н216 был похож на однофазный, однако при попытках уточнить структуру данного соединения методом Ритвельда было обнаружено, что профиль очень плохо описывается в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ ($R_p/R_{wp}/R_B = 0.0407/0.0627/0.0346$, $\text{GOF} = 5.51$). Так, некоторые отражения имели плечи или компоненты, присутствующие на разностной кривой, как если бы они были расщеплены. Это указывает на то, что симметрия должна быть ниже. Помимо этого, первоначально структуры всех трёх соединений были решены в группе $Fm\bar{3}m$, тогда же было обнаружено, что соединение, содержащее Sr, очень плохо решается в кубической ячейке, поскольку погрешность в определении параметра была очень высокой. Для сравнения: Ca $a = 16.2379(7)$ Å, Eu $a = 16.3695(9)$ Å и Sr $a = 16.361(3)$ Å. Этот факт снова натолкнул на мысль о понижении симметрии, что и было сделано.

Структуры трёх соединений были решены в пространственной группе $I4/mmm$. Уточнение поликристаллического образца в тетрагональной ячейке позволило в разы лучше описать профиль, в связи со всем вышеперечисленным финальным решением стало всё-таки использование описания структуры в тетрагональной сингонии, а не в кубической.

4.1.14. Кристаллическое и электронное строение, а также магнитные свойства новых четверных фосфид-платинидов $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$

Кристаллическая структура $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$.

На основании результатов экспериментов по дифракции на монокристаллах, подтвержденных данными ЛРСА, было обнаружено три новых четверных фосфид-платинида: $Ca_6Pt_{27.1}Ni_{19.8}P_{22}$, $Sr_6Pt_{27.7}Ni_{19.2}P_{22}$ и $Eu_6Pt_{28.8}Ni_{18.1}P_{22}$. Эти соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$) и относятся к собственному новому структурному типу, который является производным от $Ce_3Pt_{23}Ge_{11}$ [203, 204]. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах R-Pt-Ni-P, где R = Ca, Sr, Eu, приведены в Таблице 24. Координаты атомов и значения изотропных и анизотропных параметров атомного смещения, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П29 – П31). Элементарная ячейка приведена на рисунке 81.

Таблица 24. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур новых четверных фосфид-платинидов в системах R-Pt-Ni-P, где R = Ca, Sr, Eu.

Формула	$Ca_6Pt_{27.1}Ni_{19.8}P_{22}$	$Sr_6Pt_{27.7}Ni_{19.2}P_{22}$	$Eu_6Pt_{28.8}Ni_{18.1}P_{22}$
Мол. масса, г/моль	7371.1	7736.9	8271.8
Пр. гр.	$I4/mmm$		
a , Å	11.4716(4)	11.5784(5)	11.5882(5)
c , Å	16.2458(7)	16.2339(10)	16.3586(9)
V , Å ³	2137.91(17)	2176.3(2)	2196.7(2)
Z	2		
T, K	100(2)	100(2)	100(2)
$d_{\text{выч}}$, г×см ³	11.472	11.807	12.506
μ , мм ⁻¹	98.560	104.752	107.977
Область сканирования, θ°	$2.173 < \theta < 27.454$	$2.160 < \theta < 28.488$	$2.154 < \theta < 28.495$
Общее число собранных отражений	4564	10383	10116
Число независимых отражений	736	828	836
R_σ/R_{int}	0.0421/0.0569	0.0562/0.1114	0.0563/0.0779
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	700	709	807
Число уточняемых параметров	66	67	67
Макс. высоты разностных пиков, $e \times \text{Å}^{-3}$	2.049/-2.458	2.497/-1.836	1.672/-3.077
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0386/0.0406	0.0305/0.0391	0.0273/0.0282
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0861/0.0871	0.0634/0.0659	0.0606/0.0610
GoF	1.179	1.100	1.114

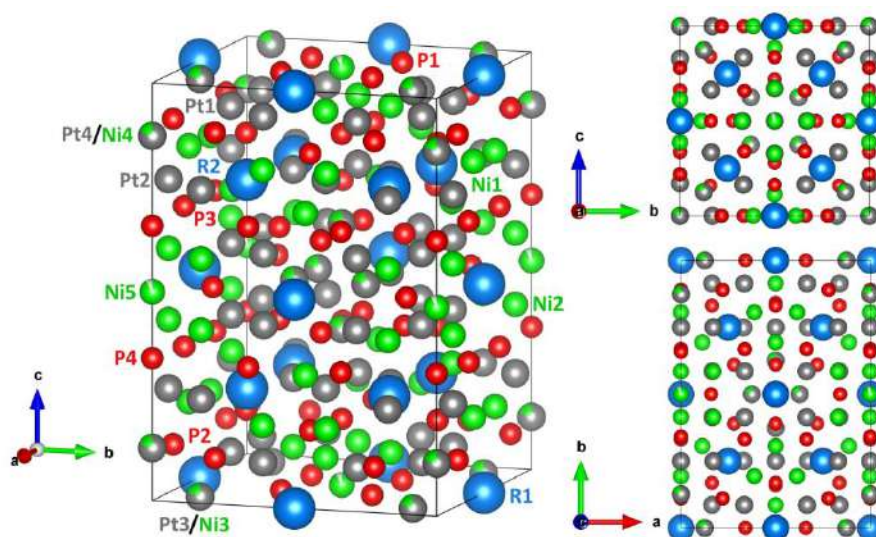


Рисунок 81. Элементарная ячейка $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ в трёх различных проекциях. Атомы R показаны голубым цветом, Pt - серым, Ni- зелёным, P – красным.

Большие значения параметров элементарной ячейки и значительное количество кристаллографически независимых позиций делают архитектуру соединений довольно сложной. Удобно представлять структуру в терминах «вложенных полиэдров». В данном случае в качестве структурной единицы мы возьмем кубookтаэдр, образованный атомами R (Рис. 82), в результате чего в структуре образуются два типа таких «суперкубookтаэдров», заполненных различными полиэдрами, создавая таким образом сложную трёхмерную структуру из вложенных полиэдров. Кубookтаэдры соединены общими квадратными гранями во всех трёх направлениях. Различные типы кубookтаэдров чередуются в шахматном порядке. Пустоты между кубookтаэдрами также имеют высокосимметричную форму – октаэдра (на рисунке 82 показаны бордовым цветом), внутри них также находятся полиэдры. Следует отметить, что суперкубookтаэдры несколько искажены (сжаты или вытянутыми вдоль оси c), тем не менее, во всех случаях их искажение составляет менее 1 %.

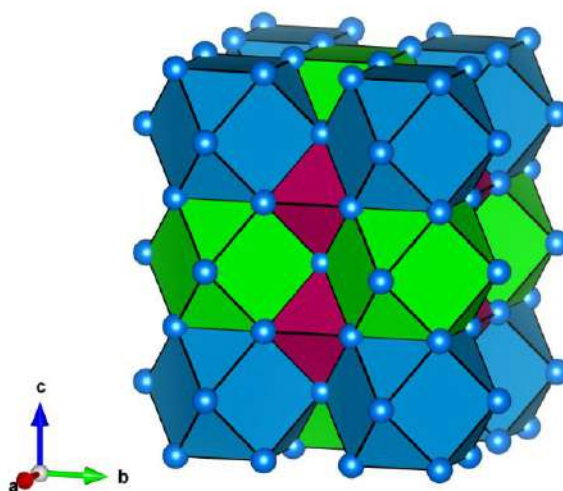


Рисунок 82. Структура $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ в полиэдрическом представлении.

Внутри кубооктаэдров первого типа (на рисунке 82 и 83 показаны синим цветом) находятся только атомы Pt3/Ni3, Pt4/Ni4 и P2. В центре этого полиэдра расположен октаэдр, образованный атомами платины. Обе позиции совместно заняты атомами платины и никеля, при этом октаэдр слегка вытянут вдоль оси *c*. Каждая из его вершин соединена с квадратом из атомов платины Pt2 или Pt1, расположенным в середине квадратной грани кубооктаэдра, образуя таким образом шесть квадратных пирамид из атомов платины {PtPt₄}. Атомы фосфора P2 расположены над каждой гранью октаэдра, образуя между собой слегка искаженный куб.

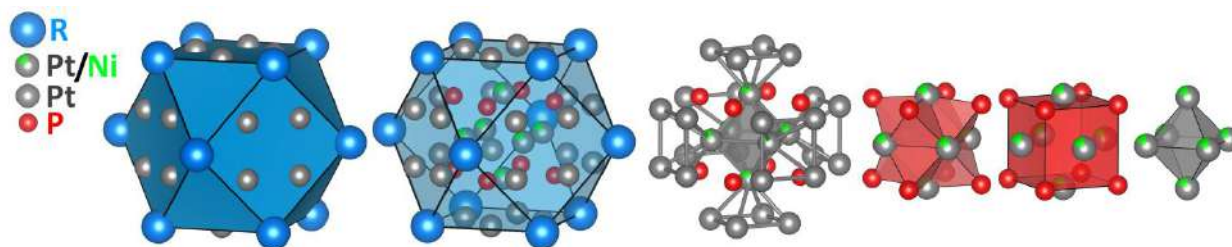


Рисунок 83. Атомы платины и фосфора, расположенные внутри кубооктаэдра первого типа, и их полиэдры.

Внутренняя часть суперкубооктаэдров второго типа (на рисунке 82 и 84 показаны зелёным цветом), помимо атомов платины Pt2 и Pt1 в центрах квадратных граней кубооктаэдра, состоит из атомов Ni5, Ni2, P1 и P4. В самом центре кубооктаэдров этого типа находятся атомы Ni5. Эта позиция частично занята (примерно 83-88%, в зависимости от R). Атомы Ni5 окружены восемью атомами Ni2, образующими квадратную призму {NiNi₈} с различной степенью искажения. Над каждой гранью этого искаженного куба расположены атомы P1 и P4, образующие октаэдр {NiP₆} вокруг Ni5. Эти же атомы фосфора, вместе с квадратными фрагментами атомов платины Pt2 и Pt1, расположенными на гранях кубооктаэдров, образуют квадратные пирамиды {PPt₄}.

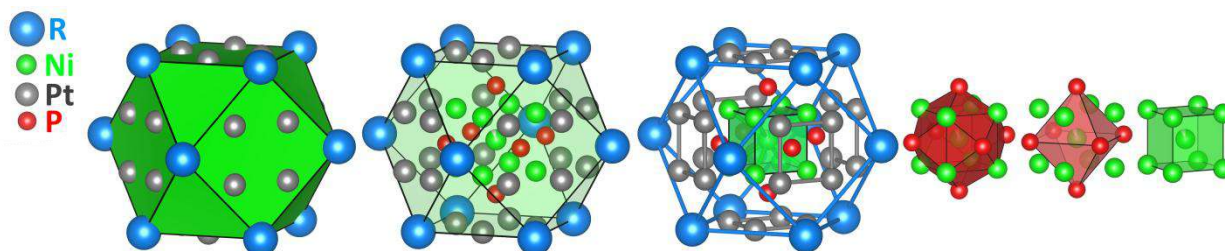


Рисунок 84. Атомы никеля, платины и фосфора, расположенные внутри кубооктаэдра второго типа, и их полиэдры.

Между фрагментами суперкубооктаэдров образуются, так называемые, «октаэдрические пустоты» (на рисунках 82 и 85 показаны бордовым цветом), внутри которых расположены атомы Ni1 и P3. Октаэдры, образованные атомами R, центрированы тетраэдрами, образованными атомами Ni1. Над каждой гранью тетраэдров расположены атомы P3, находящиеся в середине четырех из восьми граней октаэдров, образованных

атомами R (в шахматном порядке). Таким образом, на каждой грани тетраэдра расположены тригональные пирамиды $\{PNi_3\}$. Сами атомы фосфора также образуют тетраэдры.

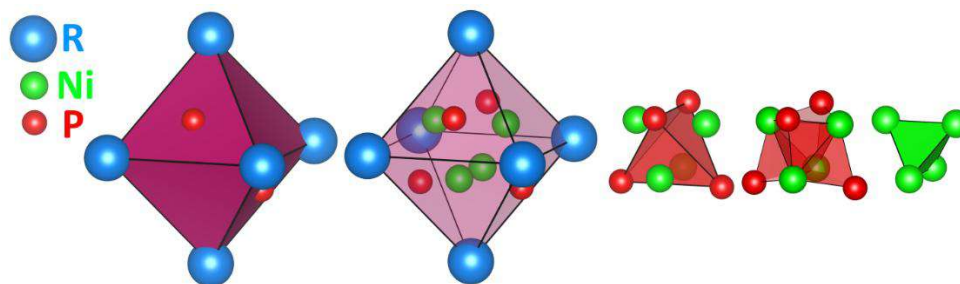


Рисунок 85. «Октаэдрические пустоты» в сетке из кубооктаэдров, образованных атомами R и полиэдры, расположенные в этих октаэдрах.

Несмотря на то, что эти соединения являются четверными фосфид-платинидами, их структура, как уже было отмечено, является производной от структуры типа $Ce_3Pt_{23}Ge_{11}$, а точнее представляют собой ее искаженный вариант. Ключевые различия между структурами заключаются в наличии дополнительной позиции никеля (Ni_5 с приблизительно степенью заполнения 83-88%) в центрах квадратных призм, образованных никелем, упорядоченное заполнение позиций Pt из прототипной структуры никелем и платиной, а также совместная заселённость некоторых позиций атомами Ni и Pt. платиной.

Представление структур $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ в виде вложенных полиэдров, образующих суперкубооктаэдры, позволяет нам представить структуры наиболее логичным образом и при этом обеспечить хотя бы поверхностную связь с родственными соединениями с «собственными» кубооктаэдрическими фрагментами, а именно с соединениями семейства $R_2Pt_7MP_{4-x}$. Основные межатомные расстояния в структурах $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ в большинстве случаев находятся в разумном согласии. Например, расстояния от атома R до Pt и P в случае структур срастания находятся в диапазоне 3.03 - 3.10 Å и 3.01 – 3.09 Å, соответственно, тогда как в случае соединений $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ соответствующие расстояния R-Pt составляют 3.00 – 3.05 Å. Стоит отметить, что структурные различия между этими двумя семействами соединений оправдывают гораздо большие расстояния R-P для каркасных структур (3.30-3.35 Å). Стоит отметить, что в обоих типах структур отсутствуют расстояния связывания R-M. Что касается расстояний Pt-Pt, то они находятся в одном диапазоне (2.77-2.93 Å) в обоих типах структур, в то время как расстояния Pt-P значительно различаются. В случае структур $R_2Pt_7MP_{4-x}$ эти расстояния короче (2.24–2.43 Å), чем в случае соединений $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ (2.32–2.56 Å). Расстояния между Pt и M также различаются. В структурах срастания эти расстояния совпадают с расстояниями Pt-Pt, что обусловлено структурой этих соединений и наличием только одной позиции для элемента M в структуре (в центре кубооктаэдров). В описанных в этом разделе соединениях элемент M (Ni) уже является

«структурообразующим» элементом и занимает пять позиций, что приводит к небольшому уменьшению расстояний Pt-Ni, которые варьируются от 2.63 до 2.70 Å.

Электронное строение соединений $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$.

Для всех трёх полученных соединений были проведены квантовохимические расчёты электронной структуры. Для описания частичной и совместной заселённости, приблизительно соответствующей экспериментальным стехиометриям без создания сверхъядеек, использовались упорядоченные модели: для соединения, содержащего Ca, это привело к формуле $Ca_6Pt_{27}Ni_{20}P_{22}$, а для соединений, содержащих стронций и европий, — к формуле $R_6Pt_{28.5}Ni_{18.5}P_{22}$. Общая и парциальная плотности состояния представлены на рисунке 86.

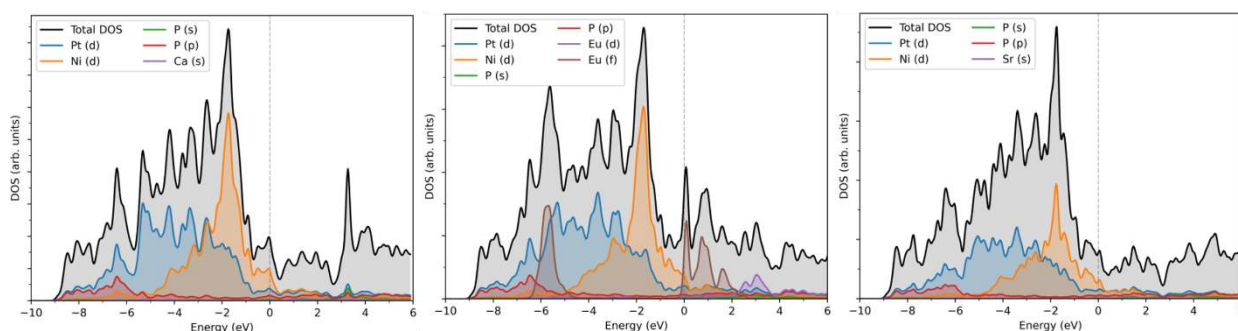


Рисунок 86. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$ ($R = Ca, Eu, Sr$). Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Картины распределения электронной плотности довольно похожи для всех трёх соединений, причем в состояниях непосредственно ниже уровня Ферми преобладают смешанные вклады 5d состояний Pt и 3d-состояний Ni. 3p-состояния P частично заполнены, и их максимумы находятся около -7 эВ, что указывает на потенциальное смешивание с состояниями Ni и Pt. s-состояния Ca и Sr практически пусты и не наблюдаются вблизи уровня Ферми, в отличие от 4f-состояний Eu, которые расщепляются на заполненные (от -7 до -5 эВ) и пустые (от 0 до 2 эВ). Заполненные 4f-состояния Eu находятся в том же энергетическом диапазоне, что и 5d-состояния Pt, что указывает на потенциальную возможность их смешивания.

Для анализа схемы связывания в этих соединениях и получения представления о наиболее важных взаимодействиях, ответственных за их образование, был проведён анализ гамильтоновских перекрытий кристаллических орбиталей (СОНР). Значение СОНР для выбранной пары атомов, интегрированное до уровня Ферми (IrСОНР), в пределах данной зонной структуры может быть принято в качестве меры ковалентности/энергии связи. Результаты таких расчетов суммированы в таблице 25.

Таблица 25. Рассчитанные средние значения $I_p\text{CONP}$ на связь и вклад в общую ковалентность для пар элементов в модельных соединениях $R_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$.

Соединение	Связь	Диапазон расстояний, Å	Средние значения $I_p\text{CONP}$ на связь*, эВ / вклад в общую ковалентность на связь, %	Суммарный $I_p\text{CONP}$, эВ	Суммарный вклад в общую ковалентность, %
$\text{Ca}_6\text{Pt}_{27}\text{Ni}_{20}\text{P}_{22}$	Ca-Pt	3.01 (96)	-0.08 / 0.01	-7.68	1.2
	Pt-Pt	2.78-2.83 (76)	-0.39 / 0.06	-29.64	4.6
	Pt-Ni	2.62-2.69 (96)	-0.32 / 0.05	-30.72	4.8
		2.82-2.83 (40)	-0.25 / 0.04	-10.00	1.5
	Ni-P	2.31-2.39 (128)	-1.35 / 0.21	-172.80	26.9
		2.49-2.61 (36)	-0.85 / 0.13	-30.60	4.8
	Pt-P	2.32-2.34 (96)	-2.38 / 0.37	-228.48	35.6
		2.46-2.51 (72)	-1.67 / 0.26	-120.24	18.7
$\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.5}\text{Ni}_{18.5}\text{P}_{22}$	Ni-Ni	2.42 (16)	-0.33 / 0.05	-5.28	0.8
		2.59-2.60 (24)	-0.15 / 0.03	-3.60	0.6
		2.76-2.83 (28)	-0.11 / 0.02	-3.08	0.5
	Eu-Pt	3.03-3.04 (96)	-0.45 / 0.07	-43.20	6.6
	Pt-Pt	2.80-2.92 (96)	-0.33 / 0.05	-31.68	4.8
	Pt-Ni	2.66-2.71 (96)	-0.29 / 0.04	-27.84	4.2
		2.81-2.89 (22)	-0.25 / 0.04	-5.50	0.8
$\text{Sr}_6\text{Pt}_{28.5}\text{Ni}_{18.5}\text{P}_{22}$	Ni-P	2.31-2.39 (128)	-1.31 / 0.20	-167.68	25.6
		2.55-2.65 (24)	-0.80 / 0.12	-19.20	2.9
	Pt-P	2.32-2.37 (96)	-2.25 / 0.34	-216.00	33.0
		2.47-2.55(84)	-1.57 / 0.24	-131.88	20.2
	Ni-Ni	2.45 (16)	-0.31 / 0.04	-4.96	0.7
		2.61-2.69 (32)	-0.15 / 0.02	-4.80	0.7
		2.89-2.91(17)	-0.07 / 0.01	-1.19	0.2
$\text{Sr}_6\text{Pt}_{28.5}\text{Ni}_{18.5}\text{P}_{22}$	Sr-Pt	3.01-3.04 (96)	-0.11 / 0.02	-10.56	1.6
	Pt-Pt	2.78-2.83 (96)	-0.41 / 0.06	-39.36	6.1
	Pt-Ni	2.64-2.70 (96)	-0.32 / 0.05	-30.72	4.7
		2.81-2.88 (22)	-0.27 / 0.05	-5.94	0.9
	Ni-P	2.31-2.39 (128)	-1.37 / 0.21	-175.36	26.9
		2.55-2.64 (24)	-0.81 / 0.12	-19.44	3.0
	Pt-P	2.32-2.36 (96)	-2.32 / 0.35	-222.72	34.1
		2.46-2.54 (84)	-1.62 / 0.25	-136.08	20.8
$\text{Sr}_6\text{Pt}_{28.5}\text{Ni}_{18.5}\text{P}_{22}$	Ni-Ni	2.45 (16)	-0.33 / 0.05	-5.28	0.8
		2.60-2.67 (32)	-0.17 / 0.03	-5.44	0.8
		2.88-2.90 (17)	-0.09 / 0.01	-1.53	0.3

*Число в скобках соответствует количеству контактов каждого типа.

Во всех трёх соединениях основной вклад в общую энергию ковалентной связи вносят взаимодействия Pt-P и Ni-P, которые в сумме составляют более 80% от общей ковалентности: в соединении, содержащем Ca, взаимодействия Pt-P обеспечивают около

54% от общей ковалентности, а Ni-P — еще около 32%. В соединении, содержащем Sr, эти значения составляют около 55 и 30 %, а в соединении, содержащем Eu, — около 53 и 29 % соответственно. Металл-металлические взаимодействия между d-металлами играют меньшую роль в общей энергии связи, составляя около 9-10% от общей ковалентности: в соединении, содержащем Ca, взаимодействия Pt-Pt составляют чуть менее 5%, а взаимодействия Pt-Ni — 6.3 %, в соединении, содержащем Sr, — около 9.3 %. Взаимодействия Ni-Ni составляют по 6% каждое, а в случае, содержащем Eu, — около 5% каждое. Взаимодействия Ni-Ni, несмотря на свою многочисленность, вносят незначительный вклад в общую ковалентность (менее 2%). То же самое справедливо для взаимодействий Ca-Pt и Sr-Pt. Однако взаимодействия Eu-Pt составляют почти 7% от общей ковалентности, что подтверждает предположения о потенциальных взаимодействиях, сделанные на основе DOS.

Магнитные свойства $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$.

Магнитные измерения были проведены на однофазных поликристаллических образцах $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости показаны на рисунке 87, а зависимости от поля при 2 и 10 К — на рисунке 88. Как видно из графиков, при охлаждении от 300 К зависимость намагниченности характерна для парамагнетиков до $T \sim 15$ К, дальнейшее охлаждение выявляет переход в ферромагнитно упорядоченное состояние при температуре $T_C \sim 5$ К. Аппроксимация высокотемпературной части температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса ($\chi = C/(T-\theta)$) дает нам $C = 48.8 \text{ см}^3\text{К/моль}$ и $\theta = 4.3$ К, что подтверждает наличие ферромагнитных взаимодействий.

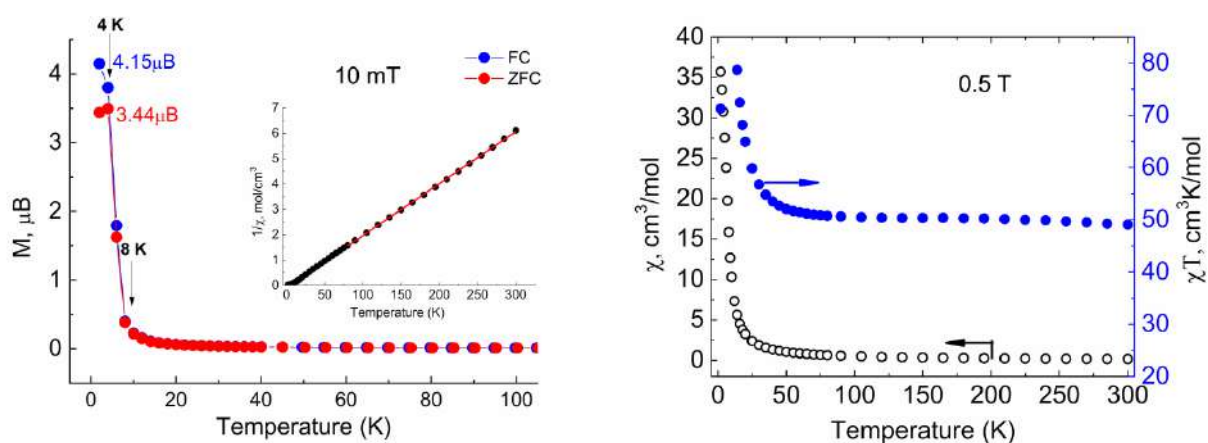


Рисунок 87. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в постоянном магнитном поле 10 мТл (слева) и температурные зависимости магнитной восприимчивости (○) и χT (•) для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$ в постоянном поле 0.5 Тл (справа).

Магнитный момент насыщения при 2 К составляет примерно 39 μ_B на формульную единицу или около 6.5 μ_B на атом Eu (при этом 7 μ_B является идеальным случаем для Eu^{2+}).

Наличие очень узкого гистерезиса с низким значением коэрцитивной силы (~ 0.6 мТл) указывает на то, что это соединение является низкотемпературным магнитно-мягким ферромагнетиком. При 10 К петля гистерезиса схлопывается. Эффективный магнитный момент на атом европия, рассчитанный из значения C , составляет $8.06 \mu_B$, что очень близко к спиновому моменту $7.95 \mu_B$ для Eu^{2+} с $S=7/2$.

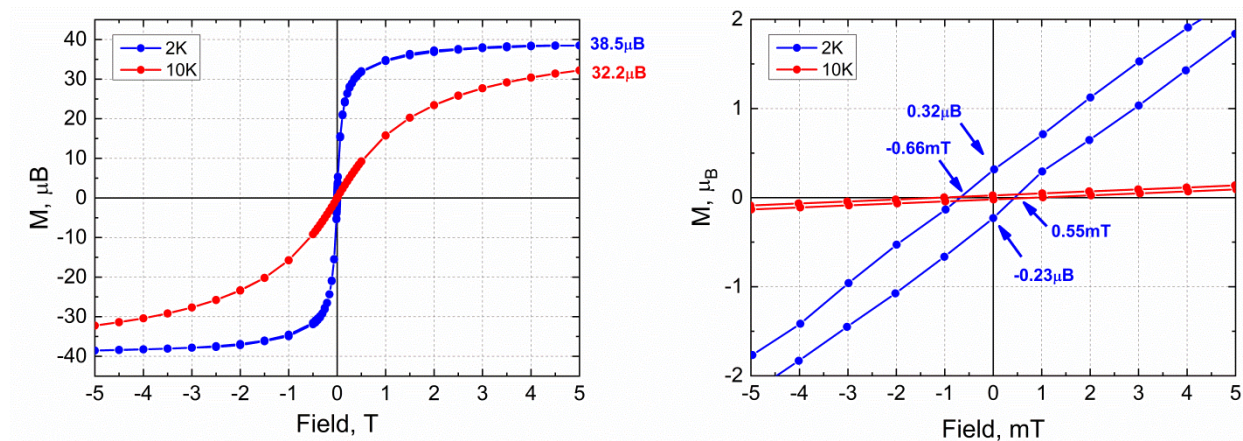


Рисунок 88. Петли гистерезиса для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{28.8}\text{Ni}_{18.1}\text{P}_{22}$ при 2 и 10 К. На левом графике показан полный диапазон полей, а на правом — увеличенная область вблизи нуля.

Всё вышеперечисленное позволяет предположить, что локализованные катионы Eu^{2+} упорядочиваются ферромагнитно. Учитывая, что кратчайшие расстояния Eu-Eu в структуре превышают $5 \text{ \AA}$, и соединение обладает металлической проводимостью, вероятно, что катионы взаимодействуют через электроны проводимости остальных элементов каркаса. Вклад никеля отсутствует, поскольку Ni в интерметаллических и богатых металлами соединениях, когда его $3d$ -состояния почти полностью заполнены, часто ведет себя как эффективный d^{10} атом.

4.2. Новые тройные фосфид-платиниды и тетрелид-платиниды

4.2.1. Новый тройной фосфид CaPt_4P_6

Согласно данным ЛРСА, состав кристаллов тройной фазы, которая была обнаружена в нескольких образцах в ходе работы в системах Ca-Pt-M-P , где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}$, с хорошей точностью соответствует формуле CaPt_4P_6 . Структура данного соединения была определена методом рентгеновской дифракции на монокристалле, полученном с использованием свинцового флюса в системе Ca-Pt-Ti-P . Было установлено, что соединение CaPt_4P_6 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$) и относится к структурному типу BaPt_4As_6 [149]. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры представлены в Таблице 26. Координаты атомов, значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П32-П33).

Согласно литературным данным, до настоящего времени было известно лишь три соединения, кристаллизующихся в этом структурном типе: SrPt_4P_6 , SrPt_4As_6 и BaPt_4As_6 [149]. Их кристаллическая структура описана в обзоре литературы (раздел 2.5.7). Таким образом, полученный нами фосфид представляет собой первое Ca-содержащее соединение.

Стоит отметить, что три других представителя структурного типа BaPt_4As_6 , содержащих Sr и Ba, были получены путём прямого высокотемпературного ампульного синтеза из элементов в атмосфере аргона при 1000–1050 °С с использованием небольшого избытка щелочноземельного металла [149]. Фаза CaPt_4P_6 также наблюдалась нами в качестве одного из продуктов прямого высокотемпературного синтеза объёмных образцов, а также в качестве примеси при синтезе образцов в нескольких системах Ca-Pt-M-P.

Таблица 26. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры CaPt_4P_6 .

Формула	CaPt_4P_6
Мол. масса, г/моль	1006.26
Пр. гр.	$C2/c$
a , Å	8.1361(3)
b , Å	7.9489(3)
c , Å	11.3803(5)
β	90.860(2)
V , Å ³	735.92(5)
Z	4
T , К	130(2)
$d_{\text{выч}}$, г×см ³	9.082
μ , мм ⁻¹	77.699
Область сканирования, θ°	$3.581 < \theta < 26.480$
Общее число собранных отражений	4065
Число независимых отражений	755
R_σ/R_{int}	0.0405/0.0546
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	736
Число уточняемых параметров	55
Макс. высоты разностных пиков, $e \times \text{Å}^{-3}$	2.179/-1.542
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0240/0.0246
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0618/0.0622
GoF	0.911

В структуре CaPt_4P_6 можно выделить искаженные тригональные пирамиды $\{\text{PPt}_3\}$, в вершине которых находится атом фосфора (Рис. 89, слева). Подобные полиэдры наблюдаются и в структуре PtP_2 (Рис. 89, справа) [205]. Тригональные пирамиды соединены через атомы платины, расположенные в вершинах. Расстояния Pt–P находятся в диапазоне 2.33–2.40 Å. Для сравнения, в PtP_2 эти расстояния составляют 2.39 Å. Также в структуре есть и связи P – P, их длина составляет 2.17 – 2.22 Å (в PtP_2 расстояния P – P равны 2.22 Å).

Таким образом, замена одной из пар P_2 атомами Ca вызывает переориентацию остальных пар P_2 , а также небольшое уменьшение расстояний Pt – P и P – P, связанное с обеспечением более плотной упаковки.

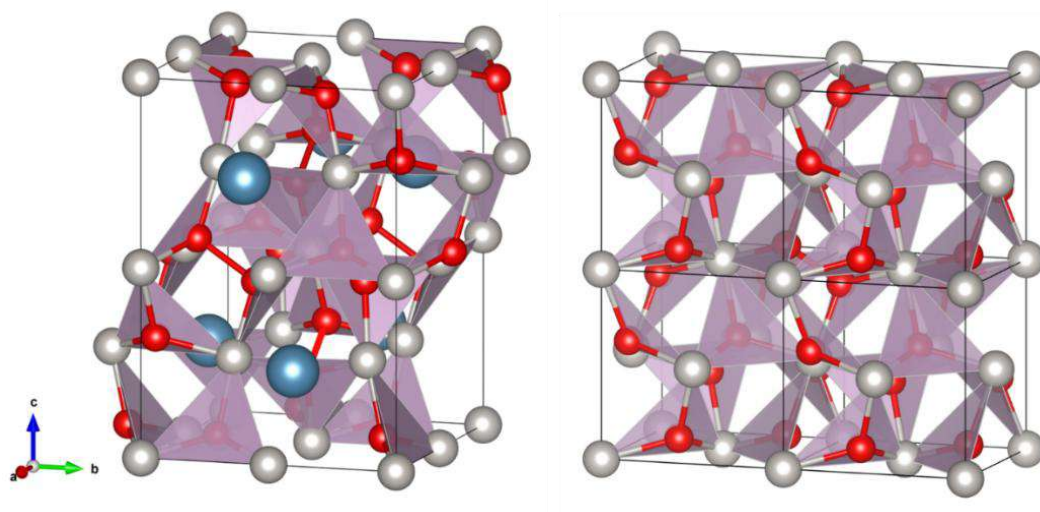


Рисунок 89. Кристаллические структуры $CaPt_4P_6$ (слева) и PtP_2 (справа) в полиэдрическом представлении. Атомы Ca показаны голубым цветом, Pt – серым, P – красным.

В бинарном фосфиде PtP_2 атомы платины находятся в идеальном октаэдрическом окружении атомов фосфора. В структуре $CaPt_4P_6$ атомы платины занимают три кристаллографически независимых позиции, и только одна из них сохраняет своё окружение: атомы Pt_2 расположены в центрах слегка искаженных октаэдров, образованных атомами фосфора, атомы Pt_1 и Pt_3 также имеют октаэдрическую координацию, но теперь осевые позиции занимают атомами Ca, что приводит к расширению и сильному искажению октаэдров. Искраженные октаэдры соединены друг с другом в каркасе через общие вершины. Расстояния Ca–Pt варьируются от 2.79 до 2.94 Å.

Электронная структура $CaPt_4P_6$.

На рисунке 90 показаны общая плотность состояний и вклады различных атомов в плотность состояний вблизи уровня Ферми, а также энергодисперсионные кривые в k -пространстве для структуры $CaPt_4P_6$. Как видно из графика DOS, это соединение является узкозонным полупроводником с непрямой запрещённой зоной. Рассчитанное значение ширины запрещённой зоны составляет 0.43 эВ. Верх валентной зоны (VBM) и низ зоны проводимости (CBM) образованы $5d$ -состояниями Pt и $3p$ -состояниями P. При этом атомы Ca не вносят вклад в состояния вблизи уровня Ферми, а, значит, вероятно они существуют в виде катионов Ca^{2+} . Расчёты зонной структуры вдоль траектории k -точек высокой симметрии (Рис. 90, справа) подтверждают, что тройной фосфид является непрямозонным полупроводником (VBM между точками Γ и Y и CBM в точке V).

Интересно то, что соединение PtP_2 , производным от которого и является тройной фосфид CaPt_4P_6 , также является полупроводником с шириной запрещённой зоны ≈ 0.8 эВ [113]. Таким образом, введение ЩЗМ в структуру приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны.

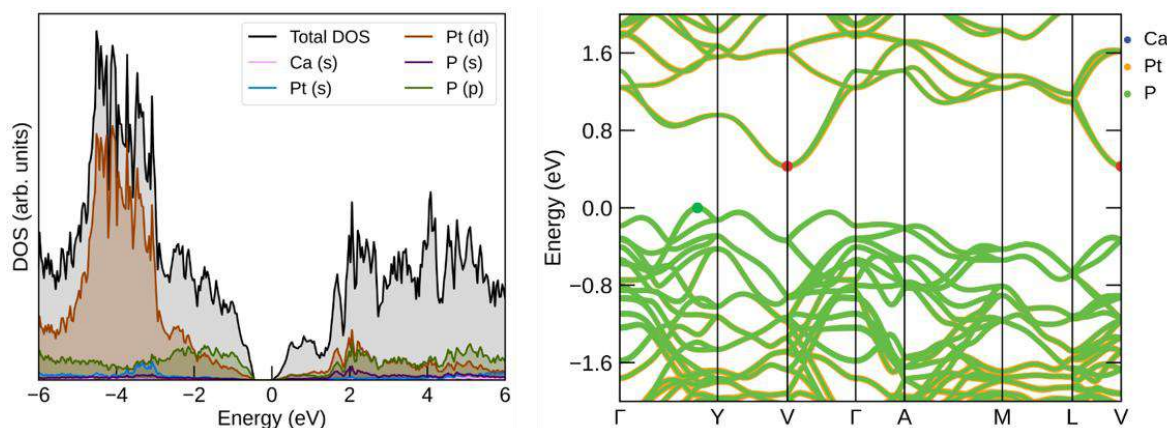


Рисунок 90. Общая и парциальные плотности состояний вблизи уровня Ферми (слева) и дисперсионные кривые в k -пространстве (справа) для CaPt_4P_6 . Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии. Зеленая точка обозначает VBM, а красная точка CBM.

Для более глубокого понимания связей был проведен анализ как в прямом пространстве (плотность заряда, ELF), так и в орбитальном пространстве (СОНР). Атомные заряды, рассчитанные по схеме Бейдера, составляют: Ca – +1.46; Pt – -0.37 (x12), -0.06 (x4); P – -0.03 - -0.07. Распределение плотности заряда указывает на значительный перенос заряда от катионов кальция к остальным атомам, особенно к атомам платины, которые несут заметный отрицательный заряд. Это атомы Pt1 и Pt3, которые окружены четырьмя атомами фосфора и двумя атомами Ca. Атомы Pt2, в окружение которых входят только атомы фосфора, практически не заряжены. Атомы фосфора лишь слегка отрицательно заряжены. Распределение плотности заряда позволяет предположить достаточно сильную ковалентность между атомами P, полярные взаимодействия смешанной ковалентной и ионной природы между Pt и P и отсутствие ковалентности между Ca и Pt.

Эта картина дополнительно подтверждается интегрированными значениями гамильтоновских перекрываний кристаллических орбиталей (IpСОНР), которые можно считать определенной мерой прочности ковалентной связи. Для пары атомов Pt-P значения IpСОНР составляют -2.19-2.57 эВ, для P-P – -4.73-4.81 эВ, для Ca-Pt – -0.12-0.21 эВ. Это демонстрирует наличие сильной ковалентной связи между атомами фосфора в гантелях P_2 . Эти взаимодействия являются самыми сильными, однако очевидно, что взаимодействия Pt-P также, по крайней мере частично, имеют ковалентную природу, хотя в среднем их энергия почти вдвое ниже.

Исследования электронной структуры с использованием топологического анализа функции локализации электронов (ELF) идеально подтверждают эту картину. Для CaPt_4P_6 мы наблюдаем два типа максимумов, которые можно отнести к ковалентным связям: тип 1 и тип 2 (Рис. 91). Первый соответствует ковалентной связи в гантелях P_2 , второй — полярным связям Pt-P . Таким образом, это соединение основано на взаимодействиях Pt-P и P-P с катионами Ca в пустотах полученного каркаса.

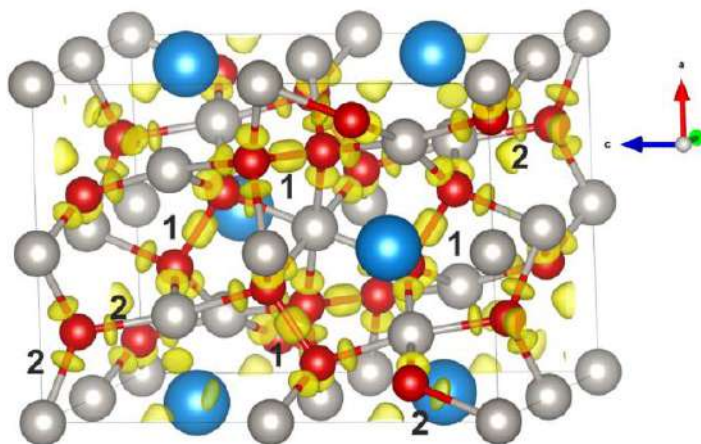


Рисунок 91. Рассчитанные изоповерхности ELF для CaPt_4P_6 ($\eta = 0.85$). Атомы Ca показаны голубым цветом, Pt - серым, P – красным.

Таким образом, соединение CaPt_4P_6 является довольно уникальным представителем своей тройной системы, поскольку содержит более 50 атомных % фосфора, и в его структуре присутствуют связи P-P , что приводит к тому, что в полученном соединении отсутствуют взаимодействия Pt-Pt , а каркас основан на взаимодействиях Pt-P и P-P . Кроме того, следует отметить, что в других соединениях, описанных в системе Ca-Pt-P , первая координационная сфера атомов Ca включает как атомы P , так и атомы Pt , тогда как в структуре CaPt_4P_6 ближайшее окружение атомов Ca составляют только атомы Pt . Кроме того, в других соединениях отсутствуют очень короткие (меньше суммы ковалентных радиусов, равной 3.12 Å) расстояния Ca-Pt , которые присутствуют в новом тройном фосфиде.

4.2.2. Новые фосфид-платиниды $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 с клатратоподобной структурой

В ходе поиска соединений со структурами срастания в системах Sr-Pt-Fe-P и Ba-Pt-Al-P были обнаружены кристаллы двух новых тройных фосфид-платинидов: $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 , соответственно. Согласно результатам РСА, подтверждённым данными ЛРСА, структура как $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, так и BaPt_3P_2 может быть представлена как трёхмерный каркас из атомов платины и фосфора, где атомы стронция или бария находятся в пустотах (Рис. 92). Эти тройные фосфиды не являются изотипными и, помимо общих мотивов структур, имеют значительные различия в деталях. Оба соединения кристаллизуются в собственных

структурных типах и не имеют аналогов в литературе. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур представлены в Таблице 27. Координаты атомов, значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, а также основные межатомные расстояния для обоих соединений приведены в Приложении (Таблицы П34-36).

Стоит отметить, что была предпринята попытка прямого высокотемпературного синтеза из простых веществ одного из двух тройных фосфидов - $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$. Однако РФА образца не выявил следов целевого соединения. Основным тройным продуктом было известное соединение SrPt_4P_6 [149].

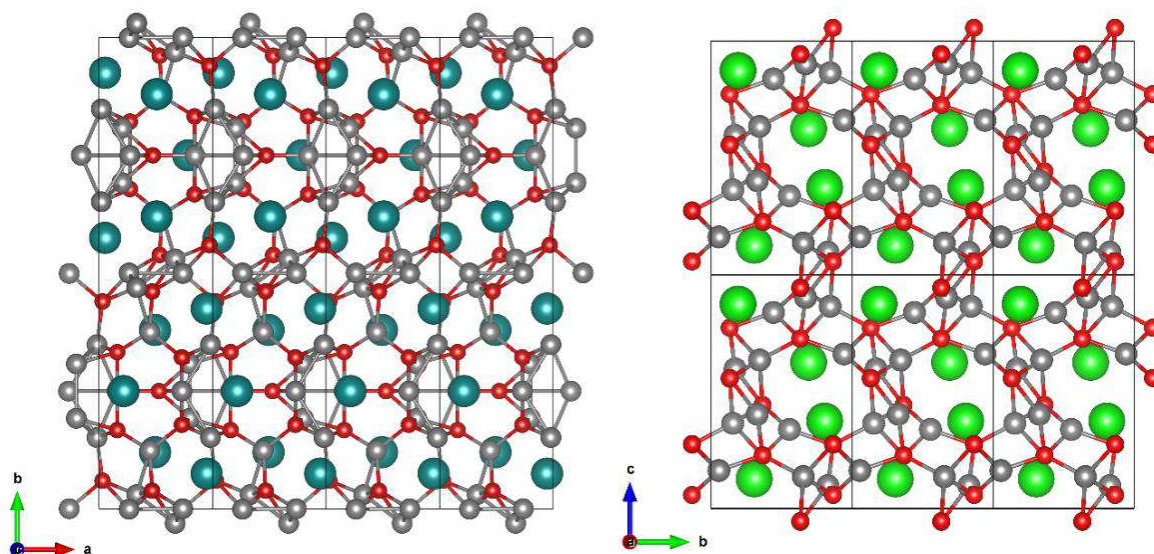


Рисунок 92. Каркасы из атомов платины и фосфора в структурах $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ (слева) и BaPt_3P_2 (справа). Атомы Sr показаны изумрудно-зелёным цветом, Pt - серым, P – красным, Ba - светло-зелёным.

Таблица 27. Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 .

Формула	$\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$	BaPt_3P_2
Мол. масса, г/моль	3057.91	784.55
Пр. гр.	$P2_1/m$ (№ 11)	$P2_12_12_1$ (№ 19)
a , Å	6.1472(3)	6.3605(6)
b , Å	25.1713(13)	6.8541(7)
c , Å	6.4635(3)	11.3493(12)
β	99.604(2)	-
V , Å ³	986.10(8)	494.78(9)
Z	2	4
T , К	120(2)	117(2)
$d_{\text{выч}}$, г×см ³	10.299	10.532
μ , мм ⁻¹	98.832	92.866
Область сканирования, θ°	$3.237 < \theta < 26.500$	$3.472 < \theta < 29.000$
Общее число собранных отражений	9566	7292

Число независимых отражений	2055	1312
$R_{\sigma}/R_{\text{int}}$	0.0489/0.0641	0.0410/0.0581
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1946	1283
Число уточняемых параметров	126	58
Макс. высоты разностных пиков, $\text{e} \times \text{\AA}^{-3}$	2.330/-2.333	1.809/-1.540
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0326 / 0.0345	0.0231/0.0239
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0775/0.0786	0.0497/0.0501
GoF	1.057	1.049

Кристаллическая структура $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$.

Структуру $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, как было отмечено ранее, можно рассматривать как каркас из атомов Pt и P, в полостях которого находятся атомы Sr. В двух направлениях в структуре можно выделить протяжённые каналы (или полости), внутри которых располагаются атомы стронция. Структура может быть описана и с помощью условных полиэдров: четырёх- и пятивершинников, образованные атомами платины, внутри которых находятся атомы фосфора {PPt₄} и {PPt₅} (Рис. 93).

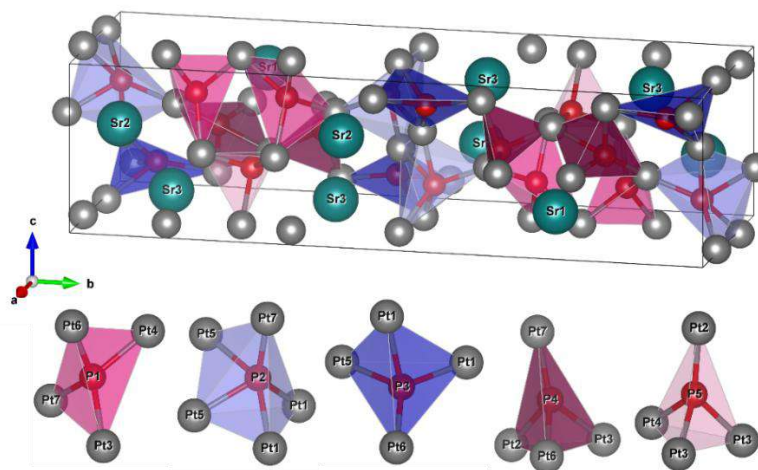


Рисунок 93. Элементарная ячейка тройного фосфида $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ в полиэдрическом представлении и типы полиэдров фосфора. Атомы Sr показаны изумрудно-зелёным цветом, Pt - серым, P – красным.

Условно в структуре можно выделить два типа слоёв, направленных вдоль плоскости ac (Рис. 94). Первый (полиэдры выделены розовым цветом на рисунках) состоит из трёх различных полиэдров {PPt₄} — искаженных тетраэдров из атомов Pt, центрированных атомами P1, P4 и P5. Расстояния между атомами платины и фосфора в полиэдрах этого слоя варьируются от 2.25 до 2.35 Å, что сопоставимо или даже короче суммы ковалентных радиусов Pt и P (~2.34 Å). Исканенные тетраэдры связаны друг с другом через общие вершины. Расположение этих многогранников в слое образует одномерные каналы, направленные вдоль оси a , которые заняты атомами стронция Sr1 (Рис. 94). Атомы Sr в этих каналах смещены ближе к полиэдрам, центрированным атомами P4 ($\text{Sr1-P4} \approx 3.14 \text{ \AA}$, Sr1-P1 или $\text{Sr1-P5} \approx 3.50 \text{ \AA}$). Второй слой (полиэдры выделены синим цветом на рисунках)

образован двумя типами многогранников: четырехвершинниками $\{PPt_4\}$, центрированным атомами P3, и пятивершинниками $\{PPt_5\}$, центрированным атомами P2. Пятивершинники можно рассматривать как сильно искаженные тригональные бипирамиды, которые связаны в слой через общие рёбра. Расстояния Pt-P в этом типе полиэдров составляют от 2.29 до 2.43 Å. В четырехвершинниках центрирующий атом P сильно смещен к одной из граней. Расстояния от центрального атома фосфора до трёх из четырех атомов платины составляют 2.34–2.38 Å, а до четвертого атома платины — 2.45 Å. В слое полиэдры $\{PPt_4\}$ не соединены напрямую друг с другом, а связаны с пятивершинниками через общие рёбра и вершины. Полиэдры из двух разных слоёв соединены друг с другом через общие вершины. На стыке двух слоев образуются каналы другого типа, в которых расположены атомы стронция Sr2 и Sr3 (Рис. 94).

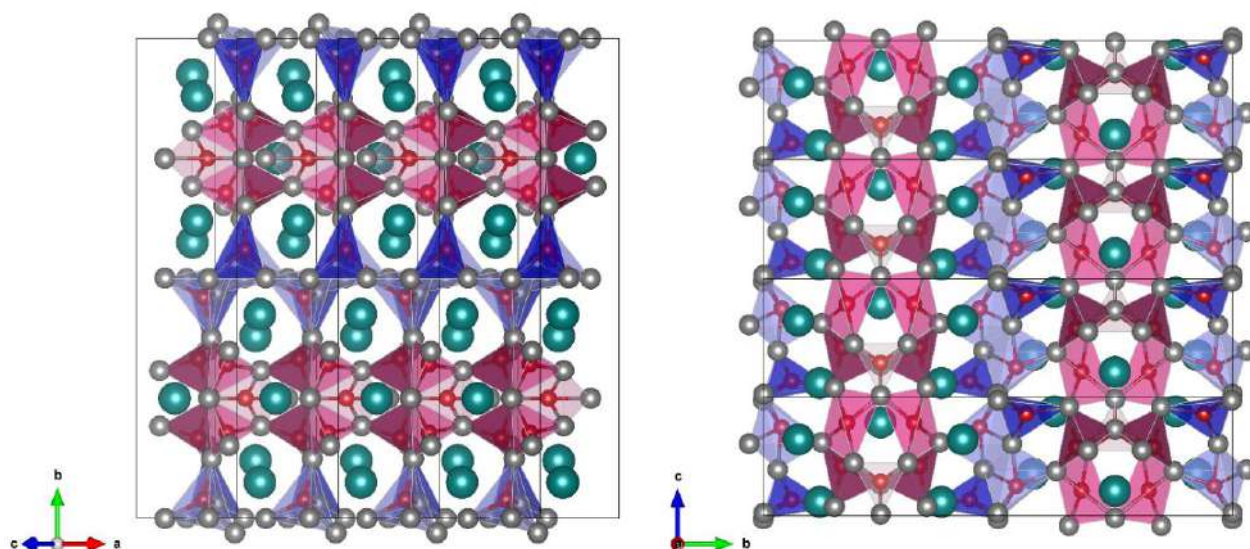


Рисунок 94. Атомы стронция Sr2 и Sr3 в каналах между двумя видами слоев (слева), атомы стронция Sr1, расположенные в каналах в слое из полиэдров фосфора, обозначенных розовым цветом (справа). Атомы Sr показаны изумрудно-зелёным цветом, Pt – серым, P – красным.

В структуре $Sr_5Pt_{12}P_9$ все атомы Sr2 и Sr3 окружены 15 атомами (7 атомов P и 8 атомов Pt), а атомы Sr1 окружены 17 атомами (7 атомов P и 10 атомов Pt). В этих координационных полиэдрах расстояния Sr-P варьируются от 3.13 до 3.49 Å, а Sr-Pt — от 3.24 до 3.70 Å.

Кристаллическая структура $BaPt_3P_2$.

В отличие от структуры $Sr_5Pt_{12}P_9$, в $BaPt_3P_2$ отсутствуют четырехвершинники, и трёхмерный каркас этого соединения построен исключительно из полиэдров $\{PPt_5\}$, причём в структуре можно выделить два типа таких полиэдров. Первый (полиэдры выделены фиолетовым цветом на рисунках) представляет собой сильно искажённую квадратную пирамиду, центрированную атомом P1. Четыре из пяти расстояний между атомами Pt и P находятся в диапазоне от 2.25 до 2.42 Å, а одно достигает 2.64 Å. Полиэдры этого типа

соединены друг с другом общими рёбрами, образуя цепочку в структуре, направленную вдоль оси *a*. Второй тип полиэдров (выделены синим цветом на рисунках) также представляет собой пятивершинник {PPt₅}, однако атом Р2 больше не центрирует этот полиэдр, а расположен на одной из его граней, поэтому три расстояния Pt–Р составляют 2.25–2.26 Å, а два других — 2.48 и 2.59 Å соответственно. Эти полиэдры также соединены через общие рёбра в цепочку, направленную вдоль оси *b* (Рис. 95).

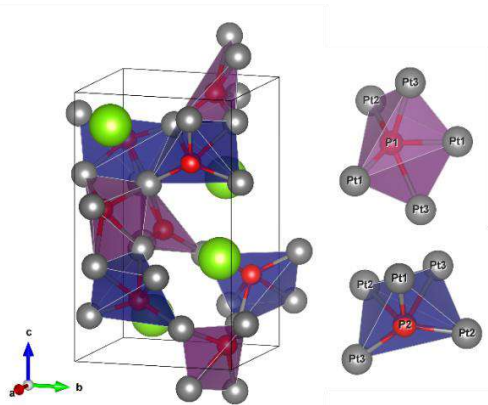


Рисунок 95. Элементарная ячейка тройного фосфида BaPt₃P₂ в полиэдрическом представлении и типы полиэдров фосфора. Атомы Pt показаны серым цветом, Р – красным, Ва - светло-зелёным.

В структуре два разных вида полиэдров соединены друг с другом посредством общих рёбер. Два типа цепочек из пятивершинников образуют подобие сетки, в полостях которой располагаются атомы Ва (Рис. 96). Форма полости, в которой расположены атомы бария, довольно сложна. Ближайшее окружение каждого атома бария составляют 15 атомов: 9 атомов Pt и 6 атомов Р. Расстояния Ва–Р находятся в диапазоне 3.22–3.58 Å, а Ва–Pt — в диапазоне 3.33–3.85 Å.

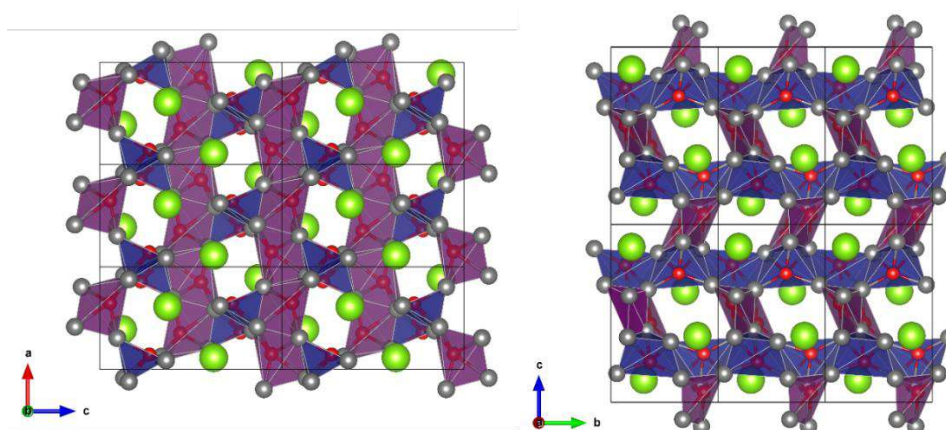


Рисунок 96. Атомы бария в полостях каркаса, образованного двумя видами цепочек из полиэдров {PPt₅} в двух проекциях в структуре BaPt₃P₂. Атомы Pt показаны серым цветом, Р – красным, Ва - светло-зелёным.

Рассматривая координацию ЩЗМ в обоих соединениях, мы видим схожую тенденцию. В то время как типичные расстояния Sr–Р в бинарных соединениях составляют

приблизительно 3.1–3.2 Å, а Sr–Pt — приблизительно 3.2–3.3 Å [206]. В структуре $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ только одно расстояние Sr1–P из трёх, три расстояния Sr2–P из пяти и два расстояния Sr3–P из пяти попадают в пределы 3.2 Å, и все они длиннее 3.1 Å. Аналогично, пара относительно коротких расстояний Sr–Pt около 3.15 Å компенсируются гораздо более длинными контактами (3.40–3.57 Å). Таким образом, вероятно, что только сильно асимметричное окружение катионов Sr, вызванное их смещением от центра полостей, позволяет нам наблюдать межатомные расстояния, равные тем, которые наблюдаются в более традиционных структурах, в то время как, в среднем, расстояния между атомами стронция и атомами каркаса больше, чем те, которые типичны для бинарных соединений. Эта ситуация еще более выражена для BaPt_3P_2 , где как расстояния Ba–Pt, так и Ba–P больше, чем те, которые наблюдаются в бинарных соединениях: среднее расстояние Ba–Pt составляет 3.53 Å (против примерно 3.3 Å в бинарных соединениях, таких как BaPt_2), а среднее расстояние Ba–P составляет 3.48 Å (против примерно 3.2 Å в бинарных соединениях) [206]. Порядок расстояний от катиона до каркаса, а также общий структурный мотив, где Pt и P образуют трёхмерные каркасы с довольно большими клетками, можно рассматривать как связь структур $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 с некоторыми нетрадиционными клатратами [207]. Однако полиэдры в обоих наших соединениях менее правильные, а форма полости более искажена, чем, например, в нетрадиционных клатратах таких как RM_2P_4 (R = Sr, Ba; M = Ni, Cu, Pd) [208–211] или EuNi_2P_4 [212].

Электронная структура $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 .

На рисунке 97 представлены общая (Total DOS) и парциальная (PDOS) плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 . Как видно из графиков, электронные структуры обоих соединений демонстрируют определенное сходство, главным образом в виде доминирующих вкладов от *5d*-состояний Pt в плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вторым по величине является вклад от *3p*-состояний P, но он довольно мал по сравнению с вкладом платины, а атомы Sr не вносят заметного вклада. Картина очень похожа для BaPt_3P_2 , с одним ключевым отличием: соединение, содержащее барий, имеет щель на уровне Ферми и, в отличие от $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, который обладает металлическим типом проводимости, является узкозонным полупроводником с рассчитанной шириной запрещённой зоны 0.24 эВ. Как видно из графика DOS, как верхняя граница валентной зоны (или максимум валентной зоны, VBM), так и нижняя граница зоны проводимости (или минимум зоны проводимости, CBM) формируются *5d* состояниями Pt и *3p* состояниями P.

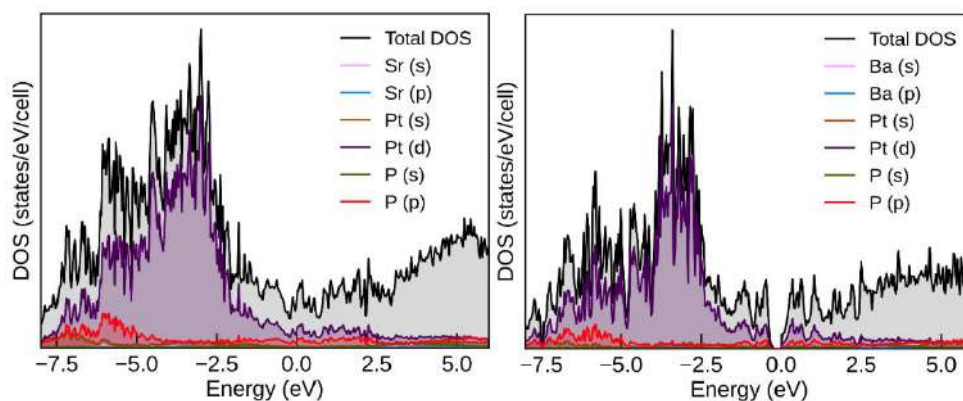


Рисунок 97. Общая и частичная плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ (слева) и BaPt_3P_2 (справа). Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Расчёты зонной структуры вдоль траектории k -точек высокой симметрии (Рис. 98) подтверждают выводы, сделанные на основе DOS-анализа. $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ является металлическим проводником, так как многие зоны пересекают уровень Ферми. В случае BaPt_3P_2 имеется явная щель между валентной зоной и зоной проводимости. Соединение является непрямозонным полупроводником с VBM между точками U и X и CBM между точками Γ и Y.

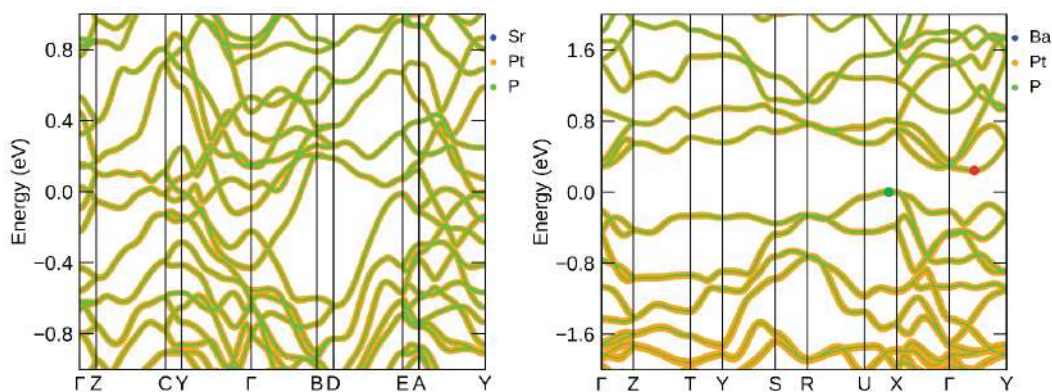


Рисунок 98. Энергодисперсионные кривые в k -пространстве для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ (слева) и BaPt_3P_2 (справа). Атомные вклады показаны соответствующими цветами, при этом толщина линий пропорциональна размеру вкладов. Зеленая точка обозначает VBM, а красная точка CBM. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

Рассчитанные по схеме Бейдера атомные заряды для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ составляют: +1.40 – 1.45 (Sr), -0.40 – -0.55 (Pt), -0.08 – -0.22 (P); а для BaPt_3P_2 : +1.47 (Ba), -0.33 – -0.48 (Pt), -0.06 – -0.09 (P). Распределение плотности заряда указывает на значительный перенос заряда от катионов ЩЗМ к каркасу, особенно к атомам Pt, которые несут заметный отрицательный заряд. С другой стороны, атомы фосфора лишь слегка отрицательно заряжены. Это может указывать на ионное/электростатическое взаимодействие между катионами и каркасом и заметную ковалентность между платиной и фосфором внутри каркасов.

Чтобы лучше понять характер связей в каркасах был проведён топологический анализ функции электронной локализации (ELF), что позволило выявить бассейны Ω_1 , соответствующие ковалентным парным взаимодействиям между атомами Pt и P внутри каркаса (Рис. 99) при достаточно высоких значениях (0.77 - 0.80) параметра локализации η , что подтверждает ковалентный характер каркасов обоих соединений. Также наблюдаются несвязывающие электроны вблизи четырёхсвязанных атомов фосфора, которые можно считать неподелёнными парами (LP на Рис. 99). При снижении значения η вплоть до 0.25, мы не наблюдаем никаких других неядерных аттракторов, таких как локализованные связи Pt - Pt, поэтому, кроме довольно коротких расстояний Pt - Pt (~ 2.73 Å), нет прямого доказательства наличия связей Pt - Pt. Следует отметить, что изоповерхности становятся очень загромождёнными и трудно анализируемыми ниже параметра локализации $\eta \sim 0.38$, а Pt - Pt - взаимодействия обычно выявляются вблизи $\eta \sim 0.3$.

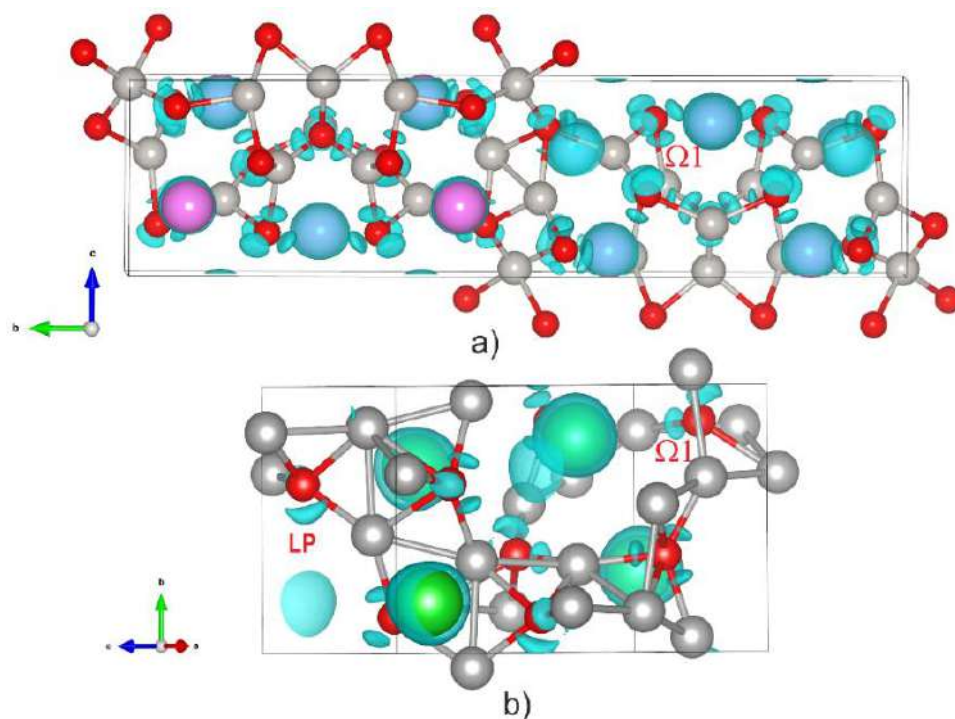


Рисунок 99. Рассчитанные изоповерхности ELF: а) $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ ($\eta = 0.77$) и б) BaPt_3P_2 ($\eta = 0.80$). Атомы Sr показаны розовым цветом, Ba – зелёным, Pt - серым, P - красным.

Чтобы подтвердить или опровергнуть наличие связей Pt-Pt был проведен анализ связей на основе расчётов СОНР. Для каждой пары атомов вычисляется интегральный парциальный СОНР (IpСОНР) до уровня Ферми, представляющий собой вклад соответствующих взаимодействий в энергию зонной структуры. Также рассчитывали индекс связи кристаллических орбиталей (COBI, ICOBI), который можно интерпретировать аналогично порядку химической связи. Результаты расчётов представлены в Таблице 28.

Таблица 28. Рассчитанные характеристики связи (среднее значение $I_p\text{CONP}$ (эВ), COBI) для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 .

<i>Связь</i>	$\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$		BaPt_3P_2	
	<i>$I_p\text{CONP}$</i>	<i>ICOBI</i>	<i>$I_p\text{CONP}$</i>	<i>ICOBI</i>
Pt - P	-2.21	0.33	-2.43	0.42
Pt - Pt	-0.38	0.08	-0.38	0.11
ЩЗМ - P	-0.009	0.001	-0.002	0.001
ЩЗМ - Pt	-0.019	0.013	-0.010	0.009

Анализ $I_p\text{CONP}$ показывает, что в обоих соединениях Pt - P являются наиболее сильными ковалентными взаимодействиями и вносят наибольший вклад в энергию и стабильность структуры. При этом связи Pt - Pt, хотя и со значительно более низкой энергией, всё-таки могут быть обнаружены при анализе. Учитывая также количество связей Pt-P, которое превышает количество Pt-Pt контактов, очевидно, что Pt-P-взаимодействия являются доминирующими взаимодействиями в обоих соединениях. Однако интегрированные значения COBI (ICOBI), которые отражают порядок ковалентной связи и имеют значение 1.0 для одиночной ковалентной связи, значительно ниже этого значения в обеих структурах. Значения ICOBI для связи Pt - P в $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 составляют около 30-40% от идеальной одинарной связи, что может указывать на некоторое снижение ковалентности и дополнительный ионный или металлический вклад. Этот эффект несколько более выражен для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, в то время как BaPt_3P_2 демонстрирует тенденцию к более сильной ковалентности и более высокому порядку связи. Разница не такая большая, однако, возможно, более высокая ковалентность в BaPt_3P_2 является причиной того, что он проявляет полупроводниковые свойства, а $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ является металлом. Кроме того, как $I_p\text{CONP}$, так и ICOBI исключают любую ковалентность во взаимодействиях катионов щёлочноземельных металлов с их окружением.

Таким образом, с помощью высокотемпературного ампульного метода с использованием свинца в качестве флюса нам удалось получить для новых фосфид-платинидов $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 . Причём оба соединения относятся к собственным структурным типам и представляют собой трёхмерные каркасы из атомов Pt и P, полости в которых заняты катионами ЩЗМ. Тот факт, что нам удалось открыть новые тройные соединения с уникальными структурами в системах, которые казались хорошо изученными, подтверждает структурную гибкость и потенциал для дальнейшего расширения семейства фосфид-платинидов с высоким содержанием металла.

4.2.3. Кристаллическая структура, электронное строение и магнитные свойства новых тройных тетрелид-платинидов Pt_5Mn_2Si и Pt_5Mn_2Ge

Кристаллы нового тройного соединения были обнаружены в одном из образцов, синтезированных в системе Eu-Pt-Mn-P. Вероятнее всего, это соединение первоначально образовалось при взаимодействии образца с кварцевой ватой, которой был накрыт сверху корундовый тигель. Полученный силицид-платинид Pt_5Mn_2Si кристаллизуется в орторомбической сингонии и относится к структурному типу Rh_5Ga_2As . Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры представлены в Таблице 29. Координаты атомов и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П37, П38).

После того как структура нового соединения была установлена с помощью рентгеновской дифракции на монокристалле, а состав подтвержден с помощью ЛРСА, был проведен прямой синтез поликристаллического образца с составом Pt_5Mn_2Si . Синтез осуществляли путём дугового сплавления с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре 1050 °С. По данным РФА образец является однофазным. Кристаллическая структура Pt_5Mn_2Si была уточнена полнопрофильным методом Ритвельда по данным порошковой дифракции при помощи пакета программ «TOPAS». На рисунке 100 показаны экспериментальный, уточненный и разностный профили. Исходной структурной моделью служили данные, полученные в монокристалльном эксперименте. Параметры уточнения представлены в Таблице 29, координаты атомов приведены в Приложении (Таблица П39). Уточнение параметров атомного смещения не проводилось, их значения устанавливались, как равные единице.

Помимо этого также проводился поиск аналога соединения Pt_5Mn_2Si в системе Pt-Mn-Ge. Методом роста кристаллов из раствора в расплаве с использованием свинца в качестве флюса был синтезирован образец состава Pt_5Mn_2Ge . Однако, кристаллы искомого соединения получены не были. По данным ЛРСА в образце обнаружены только кристаллы бинарных платинидов и германидов.

Прямой высокотемпературный ампульный синтез Pt_5Mn_2Ge приводит к получению искомой фазы, однако согласно РФА и уточнении методом Ритвельда, образец после отжига помимо целевой фазы содержит небольшое количество примеси, которая также была включена в уточнение структуры. Примесь имеет состав Pt_2MnGe , кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) и относится к структурному типу Cu_2MnAl [213]. Согласно литературным данным, данное соединение ранее не было получено, поэтому в качестве исходной модели были использованы параметры соединения Pt_2MnGa [214].

Содержание этой примеси не превышает 2.5 %. Уточненные параметры элементарной ячейки составили: $a = 6.159(1) \text{ \AA}$, $V = 233.6(1) \text{ \AA}^3$. Координаты атомов: Pt 8c 0.25 0.25 0.25; Mn 4b 0.5 0.5 0.5; Ge 4a 0 0 0. На рисунке 101 показаны экспериментальный, уточненный и разностный профили. Параметры уточнения представлены в Таблице 29. Координаты атомов, а также основные межатомные расстояния для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ приведены в Приложении (Таблицы П39, П40).

Таблица 29. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$, параметры уточнения структур $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Формула	$\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$		$\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$
Тип образца	монокристалл	поликрист.	поликрист.
Мол. масса, г/моль	1113.42	1113.35	1157.88
Пр. гр.	<i>Pbam</i> (№55)		
a , $\text{\AA}$	5.4355(3)	5.4558(2)	5.3791(5)
b , $\text{\AA}$	10.5955(7)	10.6290(4)	10.982(1)
c , $\text{\AA}$	4.0024(3)	4.0272(2)	4.0201(3)
V , $\text{\AA}^3$	230.51(3)	233.53(2)	237.49(4)
Z	2		
T , К	100(2)	293	293
$d_{\text{выч}}$, $\text{г}\times\text{см}^3$	16.042	15.833(1)	16.192(3)
μ , мм^{-1}	156.482	-	-
Область сканирования, θ°	$3.846 < \theta < 26.987$	$15 < 2\theta < 97$	$10 < 2\theta < 90$
Общее число собранных отражений	1813	137	-
Число независимых отражений	286	-	-
$R_\sigma/R_{\text{int}}//R_{\text{Bragg}}$	0.0480/0.0630	0.0277	0.0096
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	283	-	-
Число уточняемых параметров	28	45	-
Макс. высоты разностных пиков, $\text{e}\times\text{\AA}^{-3}$	2.965/-2.892	-	-
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}} // R_p$	0.0305/0.0308	0.0499	0.0325
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}} // R_{\text{wp}}$	0.0761/0.0766	0.0655	0.0580
GoF	1.074	1.59	3.16

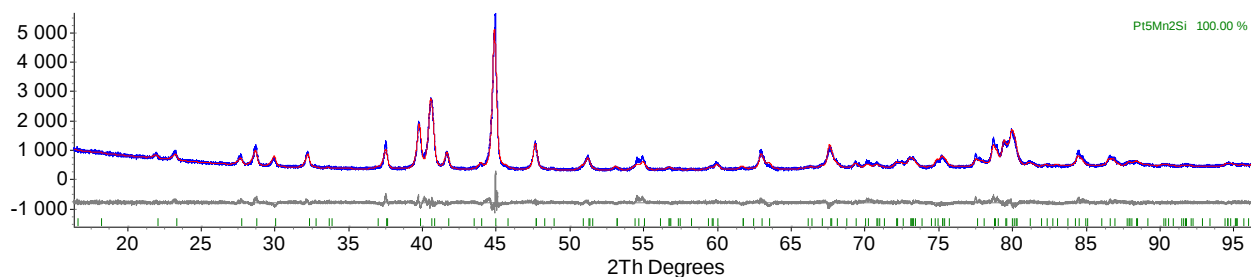


Рисунок 100. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы для образца $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$.

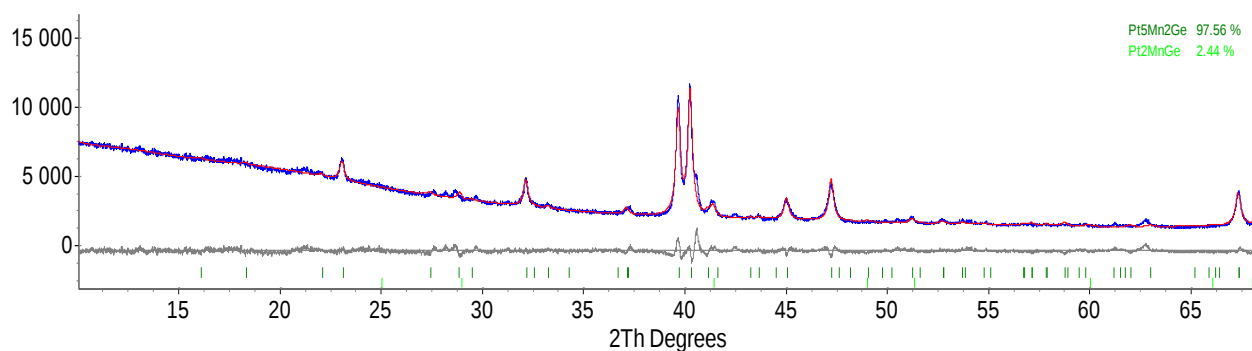


Рисунок 101. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы для образца $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

При замене кремния на германий объём элементарной ячейки увеличивается, что, естественно, обусловлено увеличением радиуса р-элемента. Однако параметры изменяются не изотропно. В случае Ge-содержащей фазы параметр a уменьшается, параметр b увеличивается, а параметр c практически не изменяется.

Кристаллическая структура $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Полученные соединения кристаллизуются в ромбической сингонии и относятся к структурному типу $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$, структура которого является производной от типа Rh_5Ge_3 , где одна из двух позиций Ge (4h) занята атомами Ga, а другая (2c) — атомами As [215]. В нашем случае позиция 4 h занята Mn, а 2c — атомами Si или Ge. Этот структурный тип является малопредставительным, в нем кристаллизуются около десятка бинарных соединений и всего два тройных соединения: $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$ и $\text{Rh}_5\text{Ti}_{2.5}\text{Al}_{0.5}$ [216].

Структуры содержат 5 кристаллографически независимых позиции: 3 позиции Pt и по одной позиции Mn и Si/Ge. Каждый атом Mn и Si/Ge имеет в ближайшем окружении только атомы Pt. Атомы Si/Ge находятся в слегка искажённом кубическом (тетрагонально-призматическом) окружении из атомов Pt, в то время как окружение атомов Mn представляет собой десятивершинник $\{\text{MnPt}_{10}\}$, как показано на рисунке 102. Полиэдры, образованные атомами платины вокруг атомов Si/Ge в структуре, соединены между собой посредством общих граней и вершин. Полиэдры $\{\text{MnPt}_{10}\}$ соединены друг с другом общими гранями и рёбрами, а с полиэдрами $\{\text{Si/GePt}_8\}$ — через общие грани. В структуре $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ расстояния Pt–Ge находятся в диапазоне 2.64–2.77 Å, а расстояния Pt–Mn составляют 2.41–3.00 Å. В структуре $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ расстояния Si–Pt варьируются от 2.49 до 2.72 Å, а расстояния Mn–Pt составляют 2.65–2.80 Å. Таким образом, расстояния Pt–элемент р-блока слегка увеличиваются при переходе от Si-содержащего соединения к Ge-содержащему. Расстояния Pt–Mn, с другой стороны, изменяются более значительно, и диапазон расстояний теперь составляет почти 0.6 против 0.15 Å в соединении $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$.

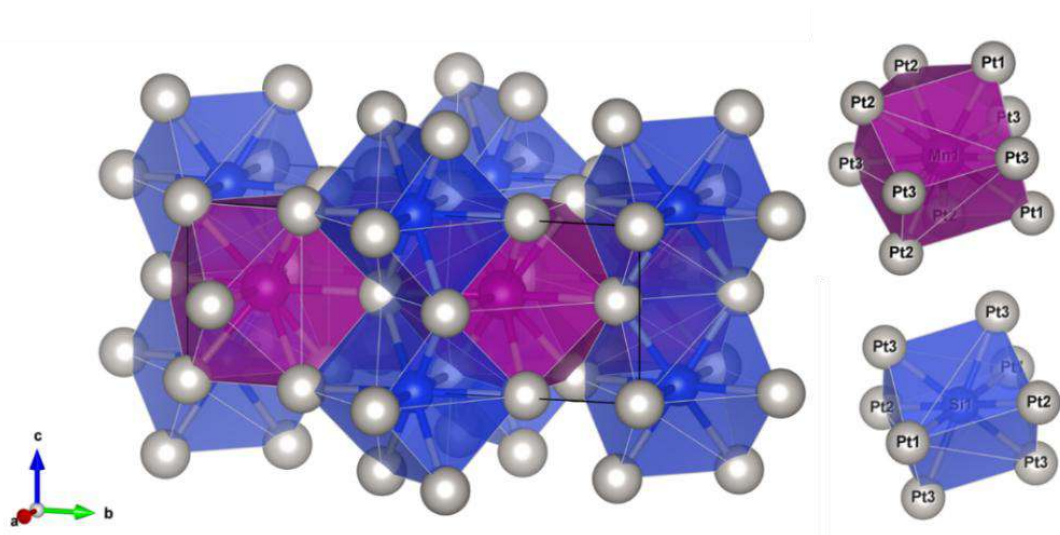


Рисунок 102. Элементарная ячейка $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ в полиэдрическом представлении и типы полиэдров марганца и кремния. Атомы Pt показаны серым цветом, Mn – фиолетовым, Si – синим.

Если рассмотреть окружение атомов платины, то все три независимых кристаллографических положения имеют различное окружение (если учитывать только атомы р-элемента и марганца). Атомы Pt1 расположены в плоскости из 4 атомов марганца, а по обе стороны от этой плоскости находится по одному атому Si/Ge, таким образом, получающийся многогранник представляет собой сильно вытянутый искажённый октаэдр ($4\text{Mn} + 2 \text{Si/Ge}$). Атомы Pt2 расположены в квадратных пирамидах ($4\text{Mn} + 1 \text{Si/Ge}$), причем атомы платины сильно смещены к основанию этой пирамиды, образованной атомами марганца. Атомы Pt3 окружены 4 атомами Mn и 2 атомами Si/Ge, образуя гексаэдр сложной формы. Если помимо атомов марганца и германия включить в рассмотрение атомы платины, расположенные на расстоянии менее $3 \text{ \AA}$ от других атомов платины, то координационные полиэдры для всех трёх различных атомов платины могут быть описаны как искажённые кубookтаэдры (Рис. 103). Кубookтаэдры, образованные вокруг атомов Pt1 и Pt3, включают 6 атомов Pt, 4 атома Mn и 2 атома Si/Ge. Состав кубookтаэдров, образованных вокруг атомов Pt2, можно представить как $\{\text{PtPt}_7\text{Mn}_4\text{Si/Ge}\}$. Вдоль оси c эти кубookтаэдры соединены общими гранями, образуя «стопки», вдоль оси a — через атомы Si/Ge в вершинах. Расстояния от атомов Pt1 до других атомов платины (Pt2 и Pt3) в этих многогранниках в структуре $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ составляют примерно $2.80\text{--}2.84 \text{ \AA}$, в структуре $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ несколько короче — $2.70\text{--}2.85 \text{ \AA}$.

Похожее представление структуры получается, если ее описывать как состоящую только из искаженных кубookтаэдров $\{\text{Si/GePt}_8\text{Mn}_4\}$, центрированных атомами р-элементов. Такой кубookтаэдр можно сформировать, добавив 4 атома Mn к тетрагональной призме $\{\text{Si/GePt}_8\}$. Полученные полиэдры также соединены в «стопки» общими

квадратными гранями и, помимо этого, теперь связаны друг с другом через атомы платины в вершинах (Рис. 103).

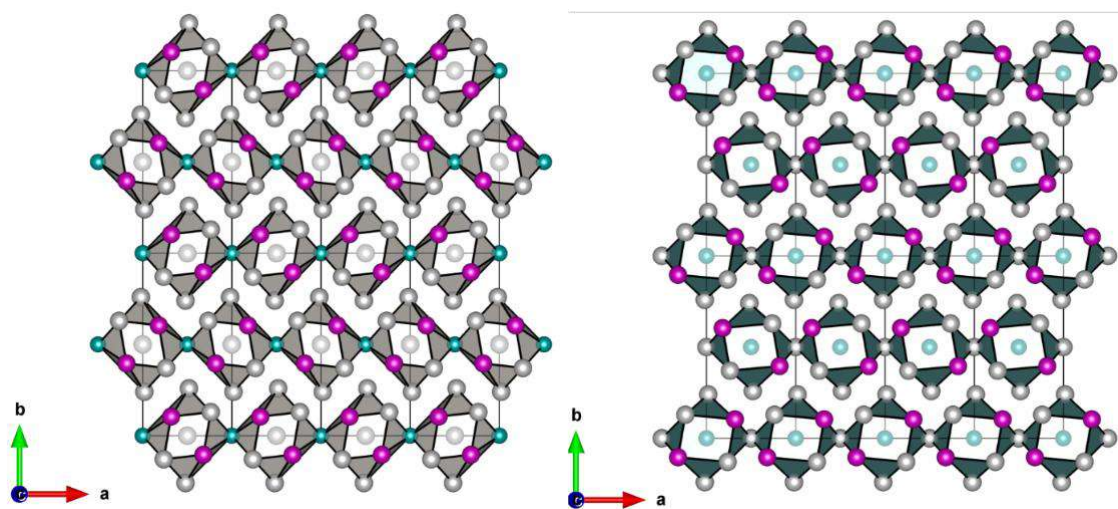


Рисунок 103. Упаковка кубооктаэдров $\{\text{PtPt}_6\text{Mn}_4(\text{Ge/Si})_2\}$ (слева) и $\{\text{Ge/SiPt}_8\text{Mn}_4\}$ (справа) в структурах $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si/Ge}$. Атомы Pt показаны серым цветом, Mn – фиолетовым, Ge/Si – темно-зелёным.

Электронное строение $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

На рисунке 104 представлены общая (Total DOS) и парциальная (PDOS) плотности состояний вблизи уровня Ферми, а также дисперсионная кривая в k -пространстве для структуры $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$. Рассчитанные общая и парциальные плотности состояний (DOS) вблизи уровня Ферми представлены для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ на рисунке 105. Картины в целом схожи между собой и очень похожи на ту, что наблюдается для $\text{Rh}_5\text{Ga}_2\text{As}$ [215]. Вклад в проводимость на уровне Ферми вносят все атомы, однако доминируют $5d$ -состояния платины и $3d$ -состояния марганца. В энергетическом диапазоне ниже уровня Ферми преобладают $5d$ -состояния Pt, большинство из которых заполнено. $3d$ состояния Mn расщеплены почти пополам уровнем Ферми, причем те, которые заполнены, смешиваются с $5d$ состояниями Pt, что указывает на локализованную связь Pt-Mn. p -состояния Si/Ge вносят вклад преимущественно в области более низких энергий, ниже -6 эВ, их вклад вблизи уровня Ферми кажется относительно небольшим. Относительно высокая плотность состояний на уровне Ферми и отсутствие истинной запрещенной зоны указывают на металлическую проводимость соединения, а наполовину заполненные $3d$ -состояния Mn свидетельствуют о потенциальном магнитном упорядочении.

Расчёты зонной структуры вдоль траектории k -точек высокой симметрии подтверждают выводы, сделанные на основе DOS-анализа. $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ является металлическим проводником, так как многие зоны пересекают уровень Ферми. Область вблизи уровня Ферми заполнена довольно плотно, и признаков значительной пространственной анизотропии распределения энергий электронов не наблюдается. Как и

на графиках DOS, мы видим, что в этой области доминируют 5d-состояния Pt, причём значительный вклад вносят 3d-состояния Mn. Мы также можем наблюдать небольшие вклады от 4p-состояний Si как ниже, так и выше уровня Ферми.

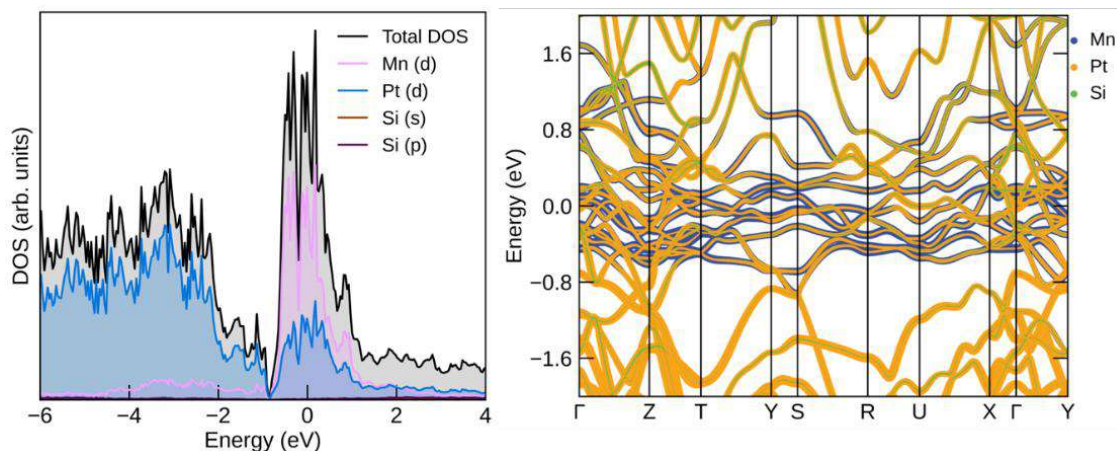


Рисунок 104. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми (слева) и дисперсионные кривые в k-пространстве (справа) для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$. Вклады от различных состояний разных атомов выделены цветами, обозначенными в легенде. Уровень Ферми находится на нулевой энергии.

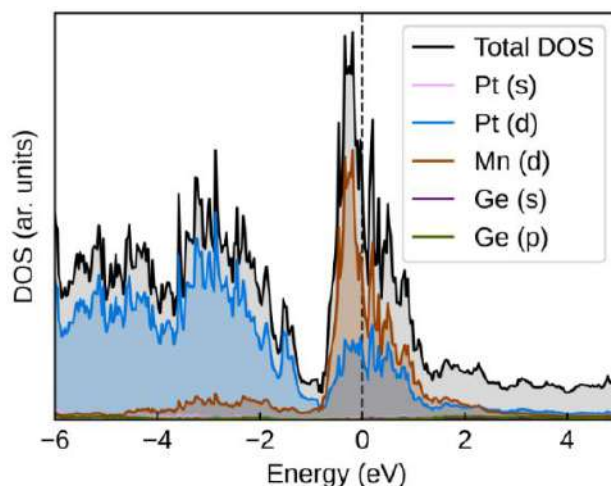


Рисунок 105. Общая и парциальная плотности состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Рассчитанные по схеме Бейдера атомные заряды составляют: -0.53 (Pt), +0.78 (Mn), +1.23 (Si) в случае $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$; -0.53 (Pt), +0.92 (Mn), +0.81 (Ge) в случае $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$. Это свидетельствует о некоторой степени переноса заряда от Mn и p-элемента к Pt и позволяет нам формально охарактеризовать эти соединения как платиниды, а не интуитивные «силицид» или «германид», хотя степень переноса электронов гораздо меньше той, которая требуется, чтобы считать это соединение ионным. Напротив, исходя из смешивания состояний в DOS и анализа плотности заряда, мы ожидаем, что это соединение будет обладать значительной степенью ковалентности в связях.

Для более глубокого понимания характера химической связи, для соединения $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ был проведен анализ связей как в орбитальном, так и в прямом пространстве. В первом случае, опираясь на результаты расчетов методом PAW, мы проанализировали IpCONP для различных пар атомов с целью определения основных взаимодействий в соединении. Анализ показывает, что Pt–Si и Pt–Mn являются двумя наиболее выраженными парными взаимодействиями, что хорошо согласуется с соответствующими межатомными расстояниями, при этом среднее значение IpCONP (интегрированное до уровня Ферми) составляет -1.72 и -0.68 эВ на связь соответственно, а Pt–Pt занимает третье место со средним $\text{IpCONP} - 0.44$ эВ на связь. Анализ кривых CONP для этих пар атомов указывает на то, что взаимодействия Pt–Si являются наиболее оптимизированными из трёх, поскольку взаимодействия Pt–Mn и Pt–Pt характеризуются более заметным заполнением антисвязывающих состояний.

Анализ связей в прямом пространстве был проведен путем изучения топологии ELI-D по аналогии с анализом хорошо известной функции локализации электронов (ELF), где при сканировании диапазона параметра Y от более высоких (более высокая локализация) к более низким (более низкая локализация) значениям можно наблюдать атомные оболочки, одиночные пары или дескрипторы ковалентных связей. На изоповерхностях ELI-D мы сначала наблюдаем парные взаимодействия Pt–Si при $Y \sim 1,19$ и ниже ($\Omega 1$, Рис. 106), поскольку они, по-видимому, являются наиболее локализованными связями. Плотность электронов, интегрированная по бассейнам связи $\Omega 1$, даёт нам около 1.17 е на бассейн, из которых около 0.72 е приходится на Pt и около 0.45 е — на Si, что позволяет классифицировать это как полярное ковалентное парное взаимодействие, хотя заполненность бассейна значительно ниже, чем у классической $2s-2e$ связи. Спускаясь по шкале Y , мы затем наблюдаем дескрипторы взаимодействий Pt–Mn ниже $Y \sim 0,92$ ($\Omega 2$, Рис. 106). Электронная плотность этого бассейна составляет около 0.45 е, из которых около 0.32 е приходится на Pt, а около 0.13 е — на Mn. И снова мы можем описать это как парное взаимодействие, хотя и менее локализованное и, вероятно, более слабое, чем Pt–Si. Наблюдать взаимодействия Pt–Pt в топологии ELI-D не удастся, вероятно, из-за их низкой степени локализации и в целом меньшей энергии, что подтверждается соответствующими значениями IpCONP . Тем не менее, исходя из того, что мы наблюдаем, каркас основан на доминирующих парных полярных ковалентных взаимодействиях, что является интересной особенностью для интерметаллидов на основе Pt.

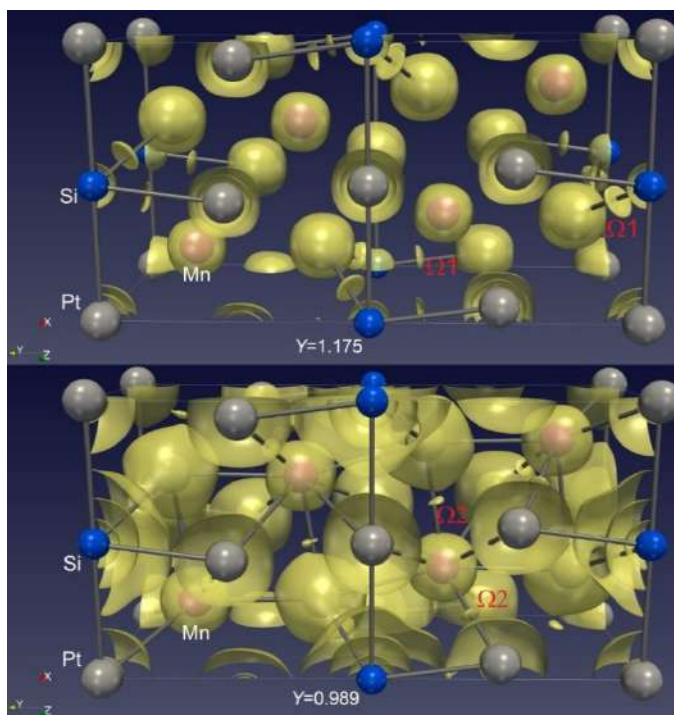


Рисунок 106. Рассчитанная топология ELI-D для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$.

Магнитные свойства $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Магнитные измерения для обоих образцов проводились на объёмных образцах. Для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ измерения проводились при приложенном постоянном магнитном поле 50 Э в диапазоне температур от 2 до 300 К. Температурная зависимость намагниченности (M) показана на рисунке 107. При охлаждении образца на кривой отчетливо наблюдается появление одного магнитного перехода при температуре ≈ 80 К. Выше этой температуры образец ведет себя как парамагнетик, что позволило аппроксимировать высокотемпературную часть (150–300 К) экспериментальных данных по обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейса. Наилучшее приближение было получено с помощью следующего набора параметров: $C = 6.35 (\pm 0.39) \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ и $\theta = -71 (\pm 18) \text{ К}$. Отрицательная температура θ указывает на антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными центрами в соединении. Значение постоянной Кюри в пределах погрешности близко к $6.08 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, что соответствует ожидаемому значению для двух невзаимодействующих ионов Mn^{1+} в высокоспиновой конфигурации.

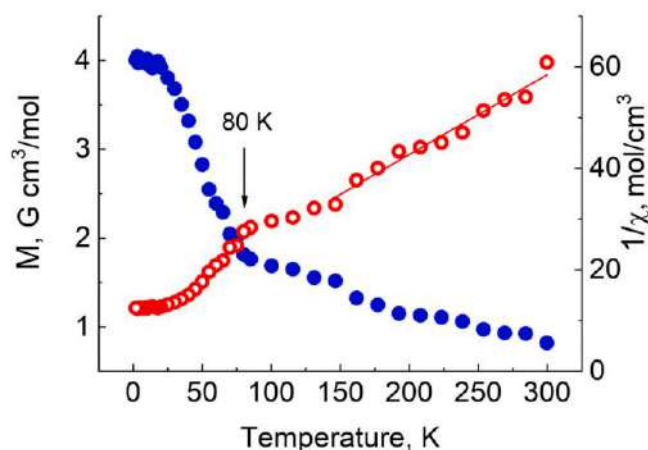


Рисунок 107. Температурные зависимости намагниченности и обратной восприимчивости в постоянном магнитном поле 50 Э для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$.

В случае $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ измерения проводили в диапазоне 2–300 К и при полях от –5 до 5 Тл. Температурная зависимость намагниченности, измеренная при постоянном магнитном поле 1 Тл (Рис. 108), свидетельствует о наличии магнитного перехода при температуре около 100 К. Выше этой температуры образец ведет себя как парамагнетик. Форма кривой указывает на антиферромагнитный обмен. Аппроксимация высокотемпературной части температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейса (χ дает значения $C = 1.153(\pm 0.001)$ $\text{cm}^3\text{K}/\text{моль}$ и θ около $-38.7(\pm 0.3)$ К. Отрицательная температура θ подтверждает наличие антиферромагнитного обмена между парамагнитными центрами в соединении. Разделение кривых ZFC и FC при очень низких (ниже 10 К) температурах может указывать на появление ферромагнитного обмена; однако, учитывая наличие примеси, содержащей около 2.5% Mn, обнаруженной при уточнении методом Ритвельда, мы не можем однозначно отнести этот эффект к исследуемому соединению.

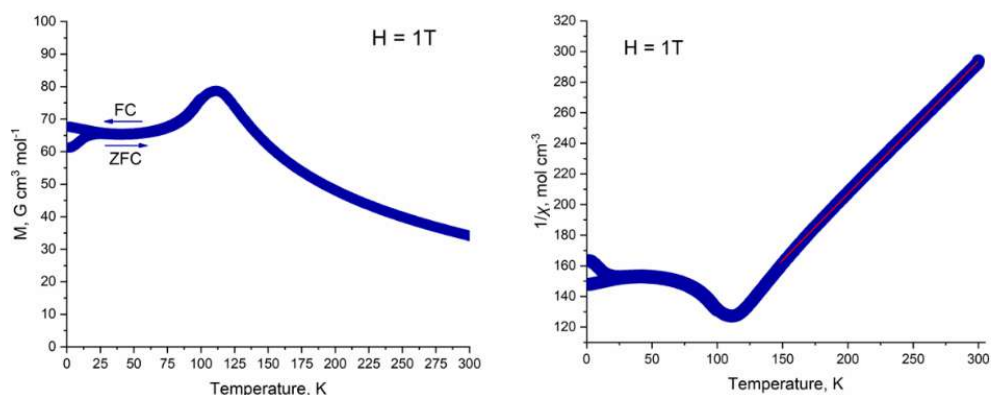


Рисунок 108. Температурные зависимости намагниченности (слева) и обратной восприимчивости (справа) в постоянном магнитном поле 1 Тл для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Зависимости намагниченности от поля (петли гистерезиса), измеренные при температурах 2 К и 300 К, для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ показаны на рисунке 109. На полевой зависимости наблюдается гистерезис, с величиной коэрцитивной силы ≈ 890 Э (89 мТл). Но при этом при значениях -5 и 5 Тл кривая полевой зависимости даже не приближается к насыщению, судя по наклону кривой в этих точках. Вероятно, наблюдаемый нами переход при 80 К является ферримагнитным и представляет собой проявление некомпенсированного магнитного момента. Общий магнитный момент на формульную единицу даже при 5 Т составляет всего 0.4 μ_B . Низкие значения намагниченности и отсутствие насыщения являются доказательствами в пользу АФМ-упорядочения спинов марганца в образце. Это в некоторой степени подтверждается также результатами аппроксимации высокотемпературной части температурной зависимости $1/\chi$.

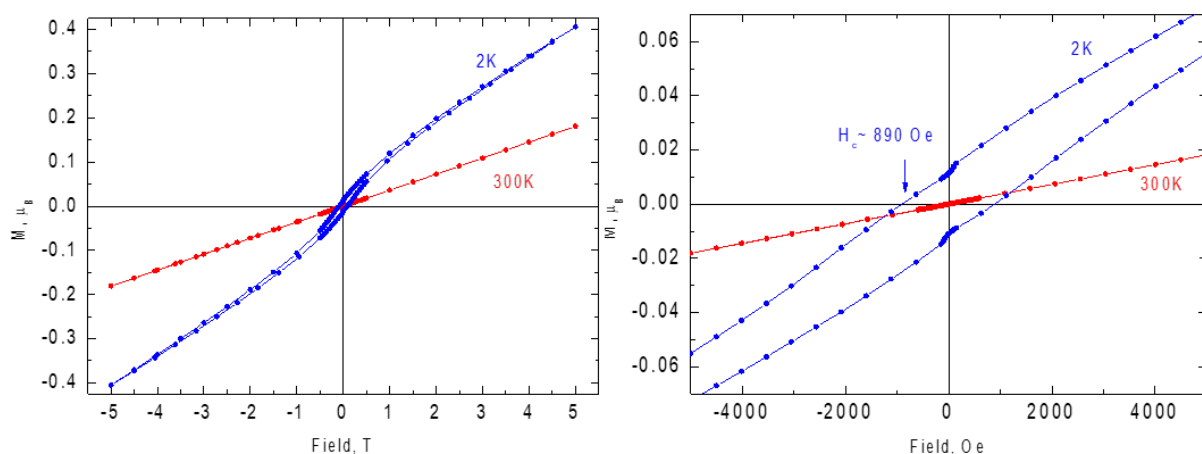


Рисунок 109. Петли гистерезиса для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ при температурах 2К (синий) и 300К (красный).

Зависимости намагниченности от поля (петли гистерезиса), измеренные при температурах 2 К и 30 К, для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$ показаны на рисунке 110. На полевой зависимости также наблюдается гистерезис с величиной коэрцитивной силы ≈ 1200 Э. Тот факт, что гистерезис наблюдается при температурах выше 10 К, означает, что его нельзя объяснить исключительно наличием потенциальных примесей. При значениях магнитного поля до 5 Т зависимость даже близко не приближается к насыщению, как видно по наклону кривой в этих точках. Исходя из всего вышесказанного, наиболее вероятно, что переход, который мы наблюдали при 100 К, происходит в ферримагнитное состояние, возможно характеризующееся неколлинеарностью и некомпенсированным магнитным моментом, в то время как большая часть обмена, вероятно, имеет антиферромагнитную природу.

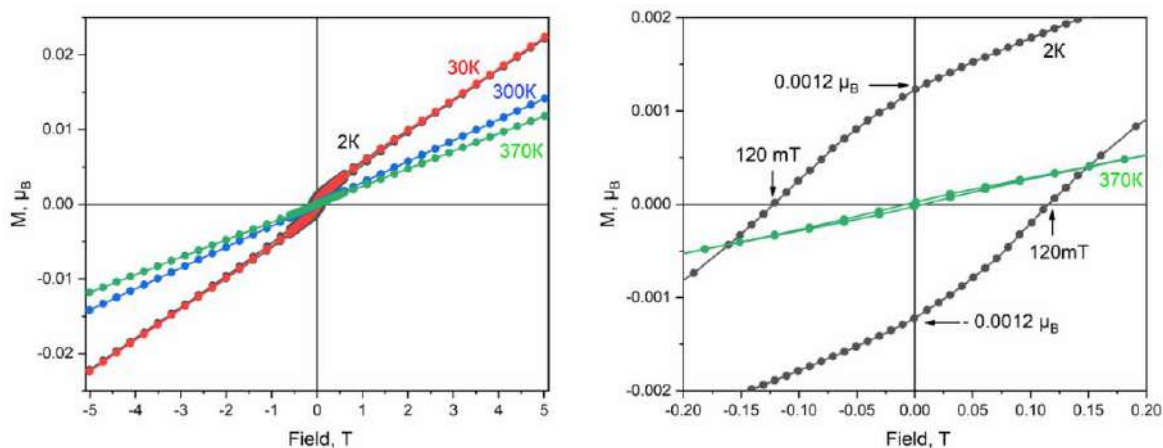


Рисунок 110. Петли гистерезиса для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Таким образом, сравнение двух изоструктурных соединений показывает лишь незначительные различия в их магнитном поведении. Оба платинида можно считать ферримагнетиками, причём небольшие значения коэрцитивной силы позволяет характеризовать их как довольно мягкие магниты.

4.2.4. Тройные п्लумбид-платиниды $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4

В ходе поиска четверных пниктидов в двух системах Eu-Pt-X-P , где $\text{X} = \text{Sc}, \text{In}$, были обнаружены кристаллы тройного п्लумбида европия-платины. По данным РСА, подтверждённым результатами ЛРСА, кристаллы, проанализированные из образца, синтезированного в системе Eu-Pt-In-P , имеют состав $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

После определения структуры нового соединения с помощью рентгеновской дифракции на монокристалле и подтверждения его состава с помощью ЛРСА был проведен прямой синтез из элементов однофазного образца состава $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, а также поиск его аналога со стронцием вместо европия. После синтеза в образце, содержащем стронций, наряду с основной массой было обнаружено несколько кристаллов. ЛРСА показал, что получены кристаллы тройного соединения, точный состав которых отличался от ожидаемого соотношения 2:3:5. Средние соотношения элементов $\text{Sr}:\text{Pt}:\text{Pb}$ в атомных процентах для проанализированных кристаллов составляют 15.0(3):30.2(5):54.8(4) (или $\text{Sr}_{1.00(2)}\text{Pt}_{2.01(3)}\text{Pb}_{3.65(3)}$). Эти кристаллы впоследствии были использованы для рентгеноструктурного анализа монокристаллов, и было получено новое соединение SrPt_2Pb_4 . Параметры структурных экспериментов и расшифровки структур представлены в Таблице 30. Координаты атомов, значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П41-П43).

РФА продуктов обоих образцов показал, что основными фазами в образцах были целевые трёхкомпонентные фазы $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 , однако дифрактограммы

характеризовались сильным уширением и слабой интенсивностью значительной части отражений, вследствие чего не удалось однозначно идентифицировать примеси. Надежно установить удалось лишь наличие Pb.

Поскольку прямой синтез из элементов не привёл к получению однофазных образцов, мы предприняли попытку синтеза $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ методом дуговой плавки. Согласно результатам РФА был получен практически однофазный образец, содержащий небольшие примеси свинца и платины. Структура полученного соединения была уточнена методом Ритвельда. В качестве исходной модели использовали параметры, полученные из дифракционного эксперимента на монокристаллах. Уточнение ($R_p = 0.046$; $R_{wp} = 0.060$; $R_{\text{Bragg}} = 0.022$) показало, что образец содержит около 90 % целевого соединения с примесями Pt и Pb (скорее всего, вследствие испарения Eu при дуговой плавке). Примесей, содержащих Eu, обнаружено не было. Уточненные параметры решетки составили $a = 4.6430(9) \text{ \AA}$, $b = 27.404(5) \text{ \AA}$, $c = 7.562(2) \text{ \AA}$, $V = 962.1(3) \text{ \AA}^3$. Координаты атомов приведены в Приложении (Таблица П44). На рисунке 111 показаны экспериментальный, уточненный и разностный профили.

Таблица 30. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структур $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 .

Формула	$\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$	SrPt_2Pb_4
Мол. масса, г/моль	1925.14	1306.56
Пр. гр.	$Cmc2_1$	$Pnma$
a , $\text{\AA}$	4.6146(2)	19.411(5)
b , $\text{\AA}$	27.3082(12)	4.5834(13)
c , $\text{\AA}$	7.5147(3)	7.6548(19)
V , $\text{\AA}^3$	946.98(7)	681.0(3)
Z	4	4
T , K	100(2)	104(2)
$d_{\text{выч}}$, $\text{г}\times\text{см}^3$	13.503	12,743
μ , мм^{-1}	145.600	147.068
Область сканирования, θ°	$1.491 < \theta < 25.986$	$2.098 < \theta < 25.982$
Общее число собранных отражений	4815	4808
Число независимых отражений	1048	737
R_σ/R_{int}	0.0576/0.0760	0.0759/0.1045
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1012	623
Число уточняемых параметров	63	44
Макс. высоты разностных пиков, $\text{e}\times\text{\AA}^{-3}$	2.967/-3.762	3.082/-2.764
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0310/0.0319	0.0399/0.0488
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0736/0.0741	0.0906/0.0979
GoF	1.059	0.956
CCDC	2385569	2385570

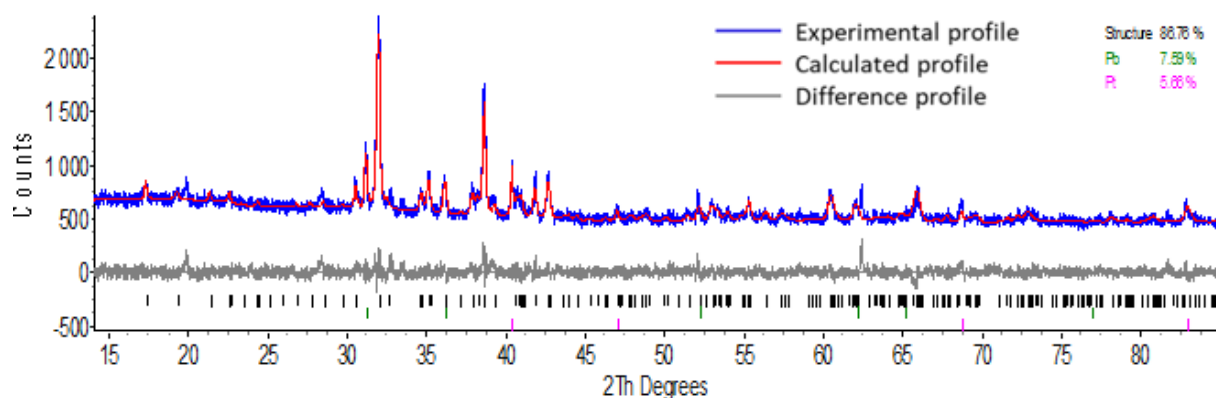


Рисунок 111. Экспериментальный, уточненный и разностный профили для образца $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

Таким образом, согласно результатам РСА, подтвержденным данными ЛРСА, два новых тройных плюмбид-платинида, $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 , кристаллизуются в ромбической сингонии и относятся, соответственно, к типам структур $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ [217] и NdRh_2Sn_4 [218]. Эти два соединения являются родственными содержат фрагменты с похожими структурными мотивами. В обеих структурах атомы Pt и Pb вместе образуют сложные трёхмерные сети с полостями, содержащими атомы Eu или Sr (Рис. 112).

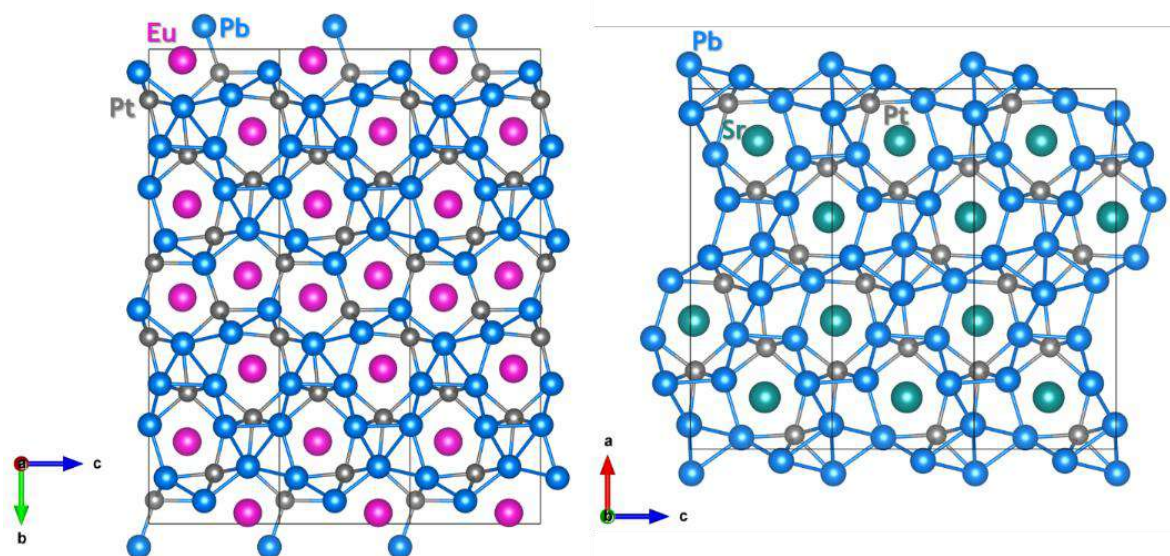


Рисунок 112. Трёхмерные каркасы в структурах $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ (слева) и SrPt_2Pb_4 (справа). Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Eu - розовым, Pt - серым, Pb – голубым.

Кристаллическая структура $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

Структура $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ содержит 10 кристаллографически независимых позиций: 2 Eu, 3 Pt и 5 Pb. Эту структуру можно более наглядно описать с помощью условных полиэдров, образованных атомами Pb, в центре которых расположены атомы Pt (Рис. 113). Каждый из трёх кристаллографически независимых атомов платины окружён от 5 до 7 атомов свинца. Соответственно, в структуре условно можно выделить три типа полиэдров. Первый представляет собой искажённую тетрагональную пирамиду $\{\text{PtPb}_5\}$, в центре которой располагаются атомы Pt1. Эти полиэдры соединены друг с другом через общие вершины.

Второй тип — это семивершинники $\{PtPb_7\}$, центрированные атомами Pt2 и соединённые между собой общими ребрами. С другими полиэдрами они соединяются через общие вершины и рёбра. Последний тип полиэдров — это искаженные тригональные призмы $\{PtPb_6\}$, в центре которых расположены атомы Pt3. Между собой они соединены общими ребрами, а с тетрагональными пирамидами — общими ребрами и вершинами. Вместе атомы платины и свинца образуют сложную трехмерную сеть $\{Pt_3Pb_5\}$, в полостях которой расположены атомы европия. Эта сеть основана на взаимодействиях Pt-Pb и Pb-Pb. Расстояния Pt-Pb варьируются от 2.72 до 3.05 Å, тогда как расстояния Pb-Pb охватывают довольно широкий диапазон от 3.17 до 3.67 Å.

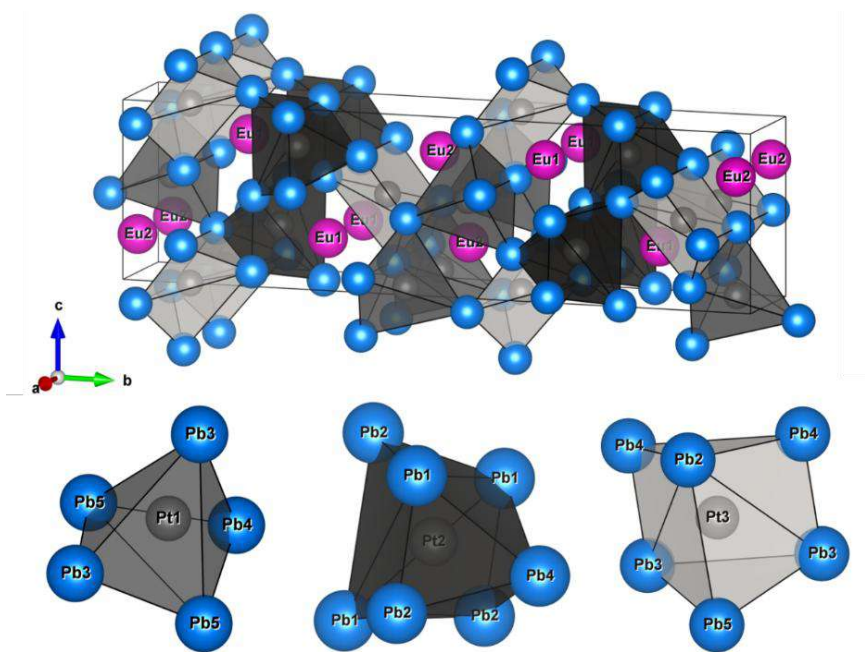


Рисунок 113. Элементарная ячейка $Eu_2Pt_3Pb_5$ и типы координаций атомов Pt.

В литературе присутствует и другой вариант описания структур такого типа [219]. Как показано на рисунке 114, $Eu_2Pt_3Pb_5$ представляет собой так называемую двухслойную структуру. Все атомы лежат на зеркальных плоскостях $x = 0$ и $x = \frac{1}{2}$. Атомы свинца и платины образуют сложную трехмерную полианионную структуру $\{Pt_3Pb_5\}$, которую можно представить в виде сложенных друг на друга пятиугольных и восьмиугольных колец.

Атомы Eu расположены в каналах, направленных вдоль оси *a*. Атомы Eu1 в каждом слое находятся в центрах восьмиугольников, а атомы Eu2 — между фрагментами пятиугольников. Слой, расположенный на плоскости $x = \frac{1}{2}$, смещен относительно слоя, расположенного на плоскости $x = 0$, на половину параметра *b*. Минимальные межатомные расстояния Eu1–Eu1 и Eu2–Eu2 составляют 4.61 Å и 3.97 Å соответственно. Последнее сопоставимо с расстоянием Eu–Eu в объемно-центрированной решетке элементарного европия (≈ 3.97 Å) [220]. Таким образом, атомы европия в структуре имеют различную координацию, что является следствием вставки фрагмента EuPtPb типа TiNiSi, который

вводит иной тип окружения Eu и несколько более короткие расстояния. Если рассмотреть всех соседей атомов Eu в радиусе 4 Å, то атомы Eu1 имеют координационное число равное 16 (6 Pt + 10 Pb), тогда как атомы Eu2 имеют меньшее КЧ — 14 (6 Pt + 8 Pb). В структуре присутствуют относительно короткие взаимодействия Eu-Pt, причем наименьшее расстояние между атомами Eu2 и Pt3 составляет 2.98 Å, тогда как остальные расстояния Eu-Pt и Eu-Pb превышают 3.23 Å.

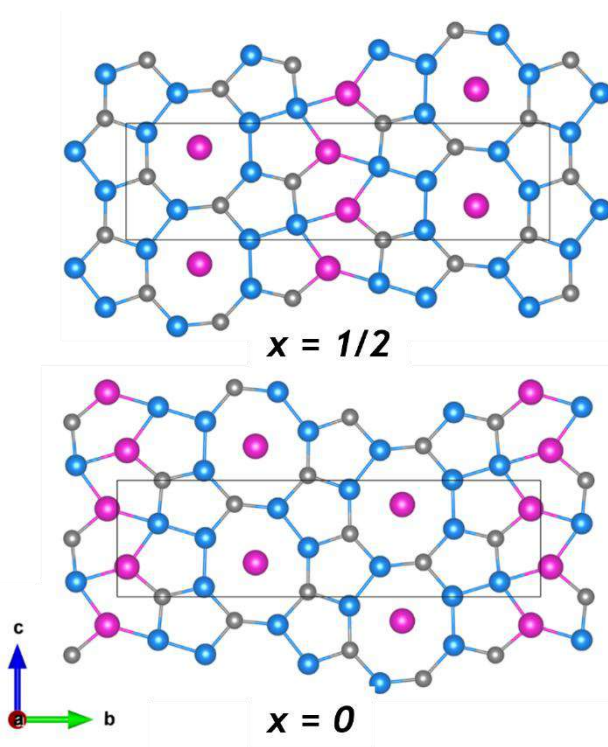


Рисунок 114. Слои, лежащие на плоскости $x = 0$ и $x = 1/2$ в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Pb – голубым.

Соединение $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ относится к широко распространенному семейству тройных интерметаллических соединений, содержащих РЗЭ, с соотношением элементов 2:3:5, которые относятся к одному из шести возможных структурных типов: $\text{U}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ [221], $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ [222], $\text{Lu}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ [223], $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ [217], $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Sn}_5$ [224] или $\text{Ce}_2\text{Au}_3\text{In}_5$ [219]. Соединения последних трёх типов кристаллизуются в ромбической сингонии и имеют лишь незначительные структурные различия. Все они также могут быть представлены в виде структур, образованных срастанием двух тройных блоков типов TiNiSi и NdRh_2Sn_4 [225]. Различия в структурах этих родственных типов подробно описаны в [219].

Полученное в данной работе соединение является первым соединением в системе Eu-Pt-Pb и первым тройным соединением, содержащим свинец, относящимся к структурному типу $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$. Наиболее близким родственником является $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Sn}_5$ [226], поэтому мы будем использовать его для сравнения. Параметры элементарной ячейки соединения на основе олова меньше, чем у соединения на основе свинца, что вполне

ожидаемо, исходя из различий в размерах соответствующих элементов. Что касается расстояний в трехмерных сетках $\{\text{Pt}_3\text{Sn}_5\}$ и $\{\text{Pt}_3\text{Pb}_5\}$, то они также короче в случае соединения, содержащего олово. Наименьшие расстояния Pt-Sn составляют 2.64 Å, тогда как наименьшее расстояние Pt-Pb — 2.72 Å. Расстояния Sn-Sn (3.08 Å) также короче, чем Pb-Pb (3.17 Å). Стоит отметить, что, в то время как в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ расстояния Eu2-Eu2 почти такие же, как в элементарном европии, в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Sn}_5$ эти же расстояния намного короче и составляют около 3.85 Å.

Кристаллическая структура SrPt_2Pb_4 .

Соединение SrPt_2Pb_4 кристаллизуется в структурном типе NdRh_2Sn_4 [218] и является родственным $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, поскольку структурный тип $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ включает в себя фрагмент структуры типа NdRh_2Sn_4 и дополнительным слоем типа TiNiSi . Структура SrPt_2Pb_4 содержит 7 кристаллографически независимых позиций: 1 Sr, 2 Pt и 4 Pb. Если описать структуру SrPt_2Pb_4 с помощью условных полиэдров, образованных атомами свинца вокруг атомов платины, то можно выделить два вида семивершинников, центрированных соответственно атомами Pt1 и Pt2 (Рис. 115). Полиэдры одного вида соединены друг с другом общими ребрами, тогда как полиэдры, центрированные разными атомами платины, соединены общими вершинами. В структуре этого соединения, как и в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, отсутствуют взаимодействия «Pt-Pt». Расстояния Pt-Pb варьируются от 2.78 до 3.07 Å, а расстояния Pb-Pb — от 3.17 до 3.48 Å, что сопоставимо с соответствующими расстояниями в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$. Скорее всего, расстояния примерно одинаковы, поскольку радиусы двухвалентных катионов европия и стронция почти одинаковы, и, следовательно, катионы занимают примерно равный объём в полостях каркаса.

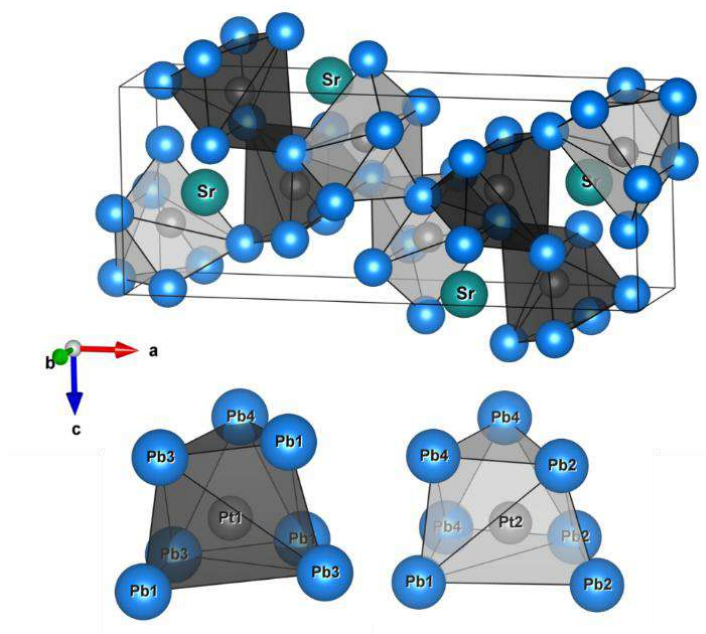


Рисунок 115. Элементарная ячейка SrPt_2Pb_4 и типы координаций атомов Pt.

В этой структуре атомы Pt и Pb также образуют сложный трёхмерный каркас $\{\text{Pt}_2\text{Pb}_4\}$, основанный на взаимодействиях Pt-Pb и Pb-Pb, в полостях между фрагментами которого располагаются атомы Sr. SrPt_2Pb_4 , аналогично $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, можно рассматривать как двухслойную структуру, в которой все атомы лежат на зеркальных плоскостях $y = 1/4$ и $y = 3/4$ (Рис. 116). Слои смещены относительно друг друга на половину параметра a . Сложный трёхмерный полианион можно представить в виде сложенных пятиугольных и восьмиугольных колец, как в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

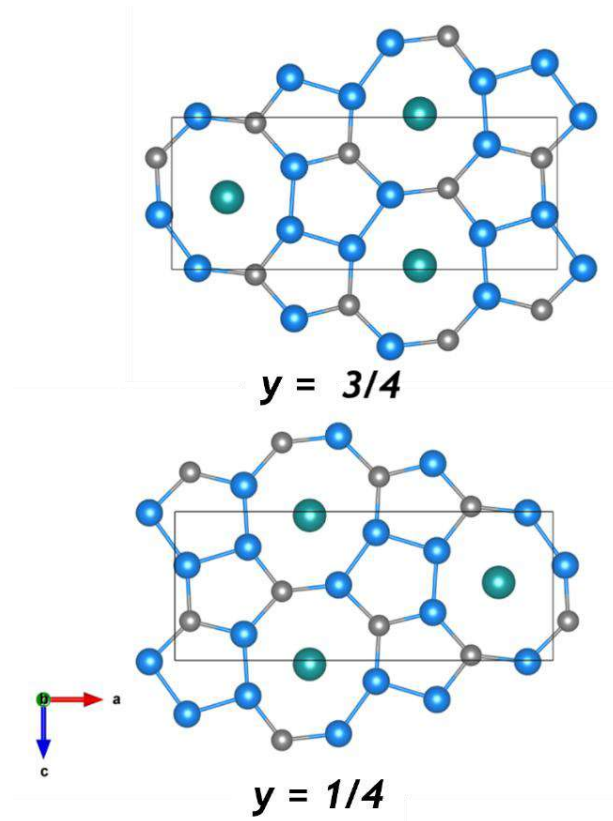


Рисунок 116. Слои, лежащие на плоскости $y = 1/4$ и $y = 3/4$ в структуре SrPt_2Pb_4 . Атомы Sr показаны изумрудным цветом, Pt - серым, Pb – голубым.

Атомы Sr расположены в каналах, направленных вдоль оси b , а именно — в центрах восьмиугольных колец в каждом из двух слоёв. В структуре отсутствуют короткие расстояния Sr-Sr; самое короткое расстояние равно параметру b элементарной ячейки ($4.58 \text{ \AA}$). Атомы Sr, аналогично атомам Eu1 в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, имеют КЧ=16. Соответственно, координационное окружение стронция включает 6 атомов платины и 10 атомов свинца. Наименьшее расстояние между атомами Sr и Pt составляет $3.44 \text{ \AA}$, а между Sr и Pb — $3.32 \text{ \AA}$.

SrPt_2Pb_4 является первым соединением, полученным в системе Sr-Pt-Pb. Кроме того, если рассматривать соединения, относящиеся к типу структуры NdRh_2Sn_4 , то описанное в данной работе соединение является первым соединением этого типа, не содержащим РЗЭ.

Электронная структура $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 .

На рисунке 117 показаны рассчитанные плотности состояний (DOS) вблизи уровня Ферми для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 . Оба соединения обладают металлической проводимостью, при этом в области ниже уровня Ферми преобладают 5d-состояния Pt. Они смешаны с бр-состояниями Pb от уровня Ферми до примерно -5 эВ. Атомы Sr и Eu не вносят вклада в этом диапазоне, что согласуется с предполагаемой преимущественно ионной природой их взаимодействия с каркасами Pt-Pb. Рассчитанные по схеме Лёвдина атомные заряды для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ составляют: +1.50 (Eu); -0.35, -0.71 (Pb); -0.18 (Pt); и для SrPt_2Pb_4 : +2.00 (Sr); -0.21, -0.64 (Pb); -0.19 (Pt). Исходя из распределения заряда, оба соединения являются плюмбид-платинидами, поскольку оба этих элемента имеют отрицательный заряд, хотя сильная ионная составляющая в связи ожидается только между Eu/Sr и их окружением.

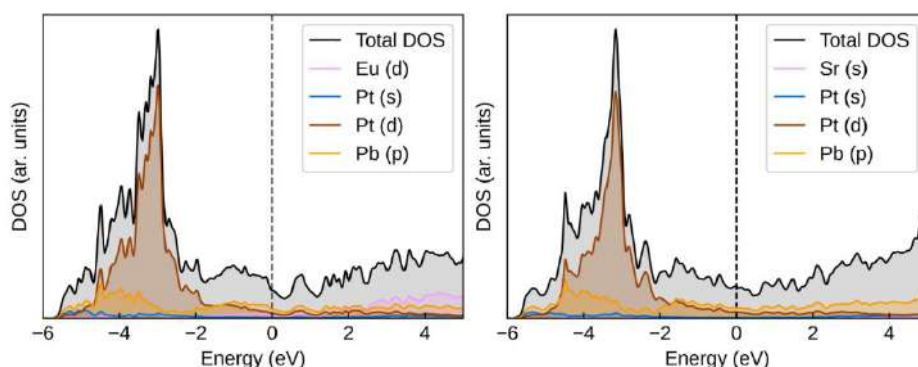


Рисунок 117. Рассчитанные плотности состояний (DOS) вблизи уровня Ферми для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ (слева) и SrPt_2Pb_4 (справа).

Химическая связь в обоих соединениях была изучена с помощью анализа гамильтоновского перекрывания кристаллических орбиталей, интегрированного до уровня Ферми (IрСОНР), данные расчётов представлены в таблице 31.

Таблица 31. Рассчитанные средние значения IрСОНР на связь и вклад в общую ковалентность для пар элементов в соединениях $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 .

Соединение	Связь	Ср. знач. IрСОНР на связь*, эВ / вклад в общую ковалентность на связь, %	Суммарный IрСОНР, эВ	Суммарный вклад в общую ковалентность, %
$\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$	Pt-Pb	-1.13 ($\times 64$) / 0.93	-72.32	59.3
	Pb-Pb	-1.08 ($\times 28$) / 0.89	-30.24	24.8
	Eu-Pt	-0.14 ($\times 28$) / 0.11	-3.92	3.2
	Eu-Pb	-0.32 ($\times 48$) / 0.26	-15.36	12.6
SrPt_2Pb_4	Pt-Pb	- 1.32 ($\times 48$) / 1.25	-63.36	59.8
	Pb-Pb	- 1.11 ($\times 36$) / 1.04	-39.96	37.7
	Sr-Pt	- 0.005 ($\times 8$) / 0	-0.04	0
	Sr-Pb	- 0.11 ($\times 24$) / 0.10	-2.64	2.5

*Число в скобках соответствует количеству контактов каждого типа.

В обеих структурах наибольший вклад в общую ковалентность вносят взаимодействия Pt-Pb (приблизительно 59% в $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и приблизительно 60% в SrPt_2Pb_4). Они не только наиболее многочисленны в каждой структуре, но и по отдельности являются самыми сильными. Взаимодействия Pb-Pb вносят второй по величине вклад (приблизительно 25% в $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и приблизительно 38% в SrPt_2Pb_4). В $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ отдельные взаимодействия Pt-Pb и Pb-Pb имеют почти одинаковую энергию, тогда как в SrPt_2Pb_4 в среднем каждое взаимодействие Pt-Pb примерно на 22-25% сильнее, чем Pb-Pb. Стоит отметить, что взаимодействия Eu с окружением также вносят вклад в общую ковалентность (примерно 16% в сумме). Хотя отдельные взаимодействия довольно слабы, их суммарный вклад играет определенную роль в стабилизации структуры, особенно взаимодействия Eu-Pb, которые обеспечивают примерно 13% энергии связи. Напротив, взаимодействия на основе Sr имеют очень небольшую ковалентность. Эта картина хорошо коррелирует с рассчитанной плотностью заряда, где перенос заряда от Sr более выражен, чем от Eu.

Магнитные свойства $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

Магнитные свойства соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ были измерены на поликристаллическом образце путем регистрации температурных и полевых зависимостей намагниченности в интервале 2–300 К (Рис. 118) и полях от -5 до 5 Т (Рис. 119). На температурной зависимости наблюдается один магнитный переход при $T \sim 85$ К. Аппроксимация высокотемпературной части температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейса ($\chi = C / \{T - \theta\}$) дает нам $C = 8.1 \text{ см}^3\text{К/моль}$ и θ около 85 К. Расщепление между кривыми ZFC и FC указывает на ферромагнитное упорядочение при низких температурах.

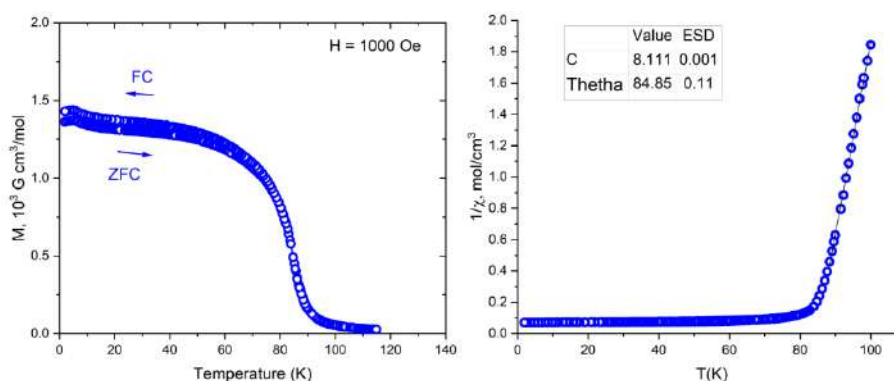


Рисунок 118. Температурная зависимость намагниченности (слева) и обратной восприимчивости (справа) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ в постоянном магнитном поле 1000 Э.

Полевые зависимости намагниченности показаны на рисунке 119. Намагниченность не достигает полного насыщения даже при 5 Тл. Экстраполируя полевую зависимость при 2 К, мы получаем около 11–12 μB как произвольный момент насыщения, что ниже примерно 14–15 μB , ожидаемых для Eu^{2+} . Положительное значение температуры Кюри, наряду с

общим увеличением намагниченности и расщеплением FC/ZFC ниже T_C , являются свидетельством в пользу низкотемпературного ферромагнитного упорядочения. В то же время кривые $M(H)$ практически не показывают гистерезиса, что означает близкую к нулю коэрцитивную силу, которая свидетельствует об очень мягком ферромагнитном поведении соединения.

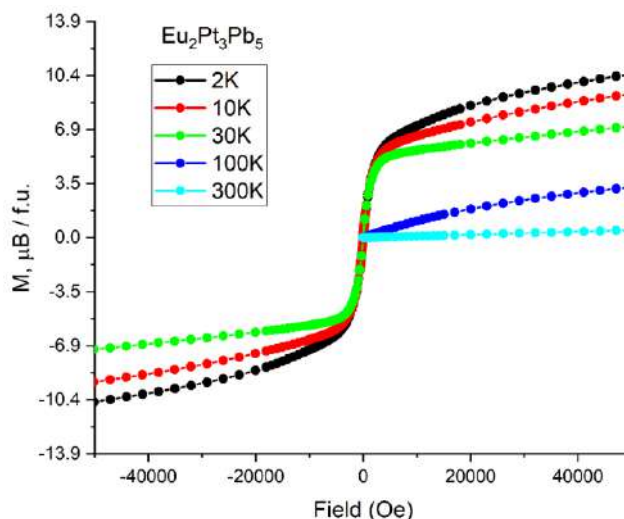


Рисунок 119. Полевые зависимости намагниченности $Eu_2Pt_3Pb_5$ при различных температурах от 2 до 300 К.

Сравнение с магнитными свойствами $Eu_2Pt_3Sn_5$, показывает значительные различия в магнитном поведении между станнидом и плюмбидом [226]. $Eu_2Pt_3Sn_5$ также претерпевает магнитный переход, однако при гораздо более низкой температуре около 6 К, а аппроксимация законом Кюри-Вейса парамагнитной части температурной зависимости дает отрицательную температуру Кюри около -5 К, что указывает на антиферромагнитное упорядочение, которое согласуется с отсутствием гистерезиса на изотерме намагниченности. Эффективный магнитный момент на атом Eu $\mu_{эфф}$ равен 5.81 μ_B , что чуть больше, чем около 5.7 μ_B на атом Eu в нашем случае. В то же время, хотя изотерма намагниченности не показывает явного насыщения при 3 К для $Eu_2Pt_3Sn_5$, авторы [226] принимают конечное значение как момент насыщения и оценивают его как около 6 μ_B на атом Eu (примерно на 1 μ_B меньше максимального теоретического значения в 7 μ_B), что коррелирует с оцененными нами при 2 К значениями примерно 5.5–6 μ_B на атом Eu.

4.2.5. Кристаллическая структура $EuPt_5Ge_3$

В процессе поиска новых четверных соединений в системе Eu-Pt-Mn-Ge были получены кристаллы нового соединения $EuPt_5Ge_3$. Полученный платинид-германид кристаллизуется в ромбической сингонии и относится к структурному типу YNi_5Si_3 [227]. Это первое богатое платиной соединение, полученное в системе Eu-Pt-Ge. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры представлены в Таблице 32.

Элементарная ячейка EuPt_5Ge_3 представлена на рисунке 120. Координаты атомов и значения изотропных тепловых параметров, а также основные межатомные расстояния приведены в Приложении (Таблицы П45, П46).

Таблица 32. Параметры структурного эксперимента и расшифровки структуры EuPt_5Ge_3 .

Формула	EuPt_5Ge_3
Пр. гр.	$Pnma$
a , Å	20.221(4)
b , Å	4.0868(8)
c , Å	7.3535(15)
V , Å ³	607.7(2)
Z	4
T , К	100(2)
$d_{\text{выч}}$, г×см ³	6.880
μ , мм ⁻¹	56.851
Область сканирования, θ°	$2.948 < \theta < 28.984$
Общее число собранных отражений	7893
Число независимых отражений	906
R_σ/R_{int}	0.0419/0.0688
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	856
Число уточняемых параметров	56
Макс. высоты разностных пиков, $e \times \text{Å}^{-3}$	2.650/-3.606
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R_{\text{all}}$	0.0272/0.0290
$wR_1 [I > 2\sigma(I)] / wR_{\text{all}}$	0.0687/0.0694
GoF	1.116

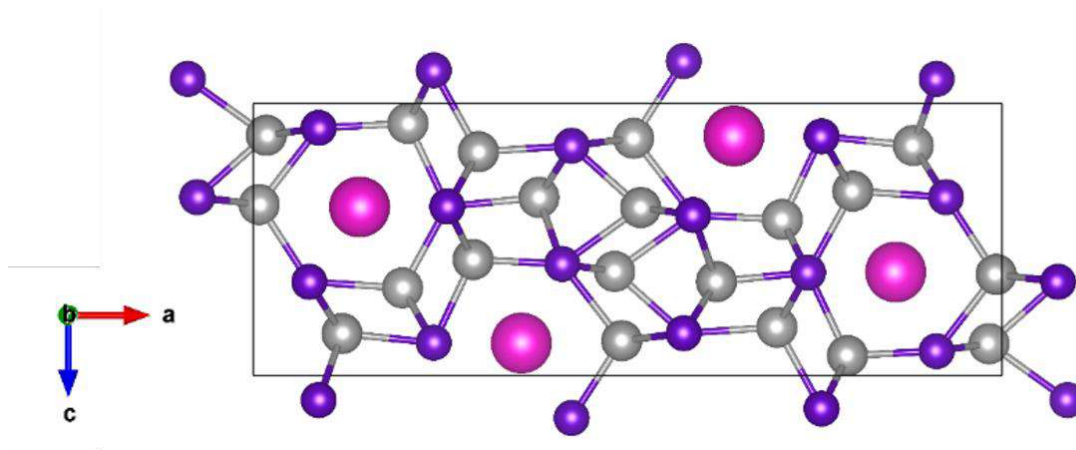


Рисунок 120. Элементарная ячейка EuPt_5Ge_3 . Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Ge - фиолетовым.

В структуре EuPt_5Ge_3 содержится 9 кристаллографически независимых позиций: 1 Eu, 5 Pt и 3 Ge. Если описывать структуру с помощью условных полиэдров, то можно выделить 3 вида семивершинников из атомов Pt вокруг атомов Ge (Рис. 121). Эти полиэдры соединяются между собой посредством общих рёбер и вершин в каркас, в полостях которого располагаются атомы Eu. Расстояния Pt-Ge составляют от 2.48 до 2.79 Å, однако есть и более короткое расстояние Pt₃-Ge₃ 2.41 Å. Расстояния Pt-Pt находятся в диапазоне

2.76 – 2.91 Å, связывающих расстояний Ge-Ge в структуре нет. Можно считать, что каркас этого соединения построен на связях Pt-Pt и Pt-Ge.

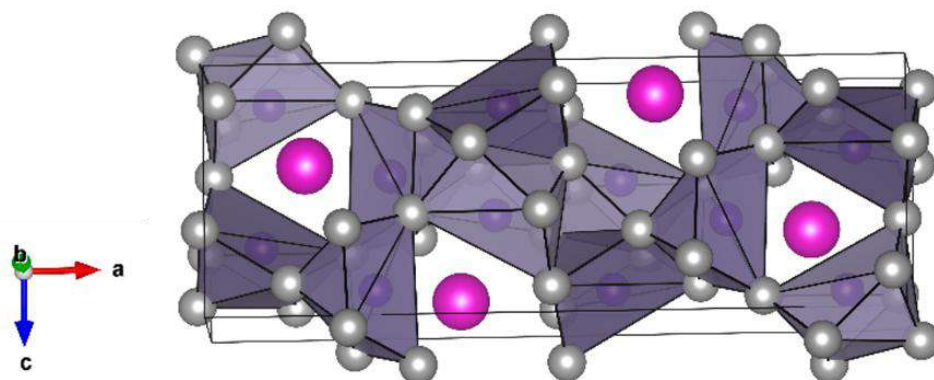


Рисунок 121. Кристаллическая структура EuPt_5Ge_3 в полиэдрическом представлении. Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Ge - фиолетовым.

Атомы Eu расположены в 15-вершинниках сложной геометрии, в состав которых входят 9 атомов Pt и 6 атомов Ge. По своей геометрии полученные полиэдры напоминают 16-вершинники, встречающиеся в структурах типа BaAl_4 и производных от неё. Расстояния Eu-Ge составляют от 3.12 до 3.18 Å, а расстояния Eu-Pt находятся в диапазоне 3.17 – 3.45 Å.

Со структурами плюмбид-платинидов, SrPt_2Pb_4 и $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$, описанных ранее, соединение EuPt_5Ge_3 роднит то, что его тоже можно представлять как двухслойную структуру, в которой все атомы лежат на зеркальных плоскостях $y = 1/4$ и $y = 3/4$ (Рис. 122). Слои повернуты друг относительно друга на 180° в плоскости ac . Сложный трёхмерный каркас можно представить в виде сложенных четырёх-, пяти- шести- и девятиугольных колец из атомов Pt и Ge.

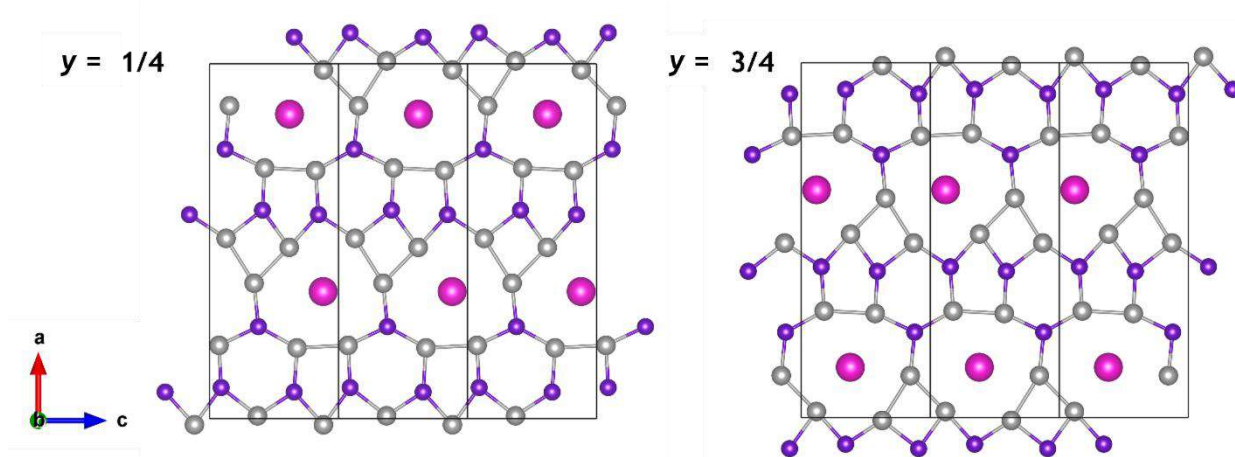


Рисунок 122. Слои, лежащие на плоскости $y = 1/4$ и $y = 3/4$ в структуре EuPt_5Ge_3 . Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt - серым, Ge – фиолетовым.

4.3. Особенности фазообразования и строения новых тройных и четверных соединений

В качестве основного метода поискового синтеза в данной работе использовался метод роста кристаллов из раствора в расплаве флюса, в качестве которых были выбраны Pb и Bi. Выбор такого подхода обуславливался в первую очередь тем, что получение однофазных образцов и установление равновесий в сложных многокомпонентных системах затруднено. Кроме того, при росте кристаллов из расплава флюса можно получать не только равновесные фазы, но и неравновесные. Несмотря на то, что закладывались определённые соотношения элементов и проводился поиск определённых фаз со структурой срастания, в исследуемых системах практически невозможно заранее предсказать, какие именно составы будут получены, а значит сам инструмент поиска обуславливает богатство получаемого результата.

Использование такого подхода оказалось ключевым и, судя по полученным результатам, можно проследить влияние нескольких важных факторов на фазообразование в четверных системах. Главным из них является наличие/отсутствие прототипов обоих блоков срастания. Можно выделить четыре варианта: 1) существуют оба прототипа; 2) существует только прототип тройного блока и бинарный интерметаллид, не относящийся непосредственно к структурному типу AuCu_3 , но родственный ему; 3) существует только прототип тройного блока; 4) существует только прототип бинарного блока.

Проведя направленный поиск соединений, изоструктурных $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, более чем в 20 системах Eu/Ca-Pt-M-P ($M = 3d$ -металл, Al, Ga, In, Ag, Cd) удалось получить 17 новых четверных фосфид-платинидов, что позволило существенно расширить этот структурный тип до целого семейства соединений со своими особенностями и закономерностями. Поиск в основном проводился в тех системах, где существуют прототипы обоих блоков. И конкретно в таких системах искомые четверные соединения не удалось получить только в случае $M = \text{V}$ и Co. В случае систем, содержащих ванадий, отсутствие фаз типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ может быть объяснено тем, что наиболее устойчивая модификация Pt_3V кристаллизуется в структурном типе TiAl_3 , тогда как модификация типа AuCu_3 является высокотемпературной. Помимо этого, кубооктаэдры в четверных соединениях, в большинстве своём, являются сжатыми вдоль оси c , а в структурах типа TiAl_3 они, наоборот, растянуты вдоль оси c . Вероятно, тройному и бинарному блоку сложнее подстроиться друг под друга при формировании четверного соединения, и тройной блок не может стабилизировать бинарный. В случае систем, где $M = \text{Co}$, отсутствие искомой четверной фазы может быть обусловлено образованием устойчивых бинарных фосфидов кобальта, которые иногда

обнаруживались в образцах согласно данным ЛРСА. Однако утверждать, что фазы типа $R_2Pt_7MP_{4-x}$ ($M = V, Co$) совсем не существуют, нельзя. Возможно, для их синтеза нужно использовать другие подходы.

В системах, где не существует прототип бинарного блока, например, $Eu-Pt-Ag-P$, соединения со структурой сростания не получены. В случае же, когда прямого прототипа типа $AuCu_3$ не существует, но есть родственные ему соединения, содержащие центрированные кубооктаэдры, структуры сростания образуются, но с некоторыми отличиями от базового структурного типа. Так, в структурах соединений, полученных в системах $Eu/Ca-Pt-Ni-P$ и $Eu-Pt-Cu-P$, обнаружены определённые особенности. В случае $M = Ni$, позиция атомов M в центре кубооктаэдра совместно заселена атомами Pt и Ni . Это не является удивительным, ведь Ni и Pt практически не образуют упорядоченных бинарных интерметаллидов, а существует целый ряд соединений $Pt_{1-x}Ni_x$, кристаллизующихся в структурном типе Cu . Интересно, что наряду с соединениями $R_2Pt_{7+y}Ni_{1-y}P_{4-x}$ в системах, где $R = Ca, Sr, Eu$, обнаружены соединения $R_6Pt_{30-x}Ni_{17+y}P_{22}$, не относящиеся к структурам сростания и не имеющего с ними практически ничего общего, что ещё раз подчеркивает, эффективность выбранного подхода к поисковому синтезу, позволяющего выделять фазы непредсказуемого состава и строения.

В случае $M = Cu$ в качестве возможного прототипа рассматривали Pt_7Cu , в структуре которого в шахматном порядке чередуются кубооктаэдры двух видов: $\{PtPt_{12}\}$ и $\{CuPt_{12}\}$, однако было получено соединение $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$ со структурой, производной от $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, в которой вся экваториальная плоскость кубооктаэдра занята атомами Cu , а значит блок типа $AuCu_3$ заменен на блок типа $AuCu$. Причем при формировании такой структуры искажение кубооктаэдров закономерно оказывается максимальным ($\approx 10\%$). При попытках ещё большего увеличения содержания меди в соединении, а значит «добавления» ещё одного важного фактора, влияющего на фазообразование, – изменения стехиометрии, образуется соединение $Eu_6Pt_{12.9}Cu_{8.1}P_9$, кристаллизующееся в гексагональной сингонии и относящееся к собственному структурному типу, в котором несколько позиций являются совместно заселёнными атомами Pt и Cu . В его структуре можно проследить наличие структурных фрагментов, похожих на структуру сростания. Это, прежде всего, «половины» кубооктаэдров, формирующие каркас нового соединения. Также часть окружения фосфора (квадратные пирамиды из атомов платины) практически идентично окружению одного из двух атомов фосфора ($P1$) в структурах сростания. Помимо этого, стоит отметить, что структура типа $Eu_2Pt_6Cu_2P_{3.00}$ не обнаружена в системе $Ca-Pt-Cu-P$. В этой системе получен только ряд соединений $Ca_6Pt_{21-x}Cu_xP_9$. Возможно, это связано с тем, что взаимодействия Eu с окружением имеют некоторый вклад ковалентности, тогда как в случае Ca аналогичные

взаимодействия практически чисто ионные. Таким образом, при замене блока типа AuCu_3 на блок AuCu , тройной блок, содержащий Eu , всё ещё стабилен, поэтому структура срастания образуется, а при дальнейшем замещении Eu на меньший по размеру Ca , тройной фрагмент типа CaBe_2Ge_2 уже не может подстроиться под бинарный, а перераспределение зарядов между блоками становится невыгодным.

Поиск проводился и в системах, где прототип бинарного блока есть, а тройного нет. Это, прежде всего, системы Sr/Ba-Pt-M-P , в которых не известны соединения $(\text{Sr/Ba})\text{Pt}_2\text{P}_{2-x}$. Так, при попытках направленного поиска соединений со структурой срастания было обнаружено два новых тройных фосфид-платинида с клатратоподобной структурой $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 , а также целое семейство соединений $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$), причём в структуре последних присутствуют кубооктаэдрические фрагменты типа AuCu_3 . Хотя тройной блок и не удаётся стабилизировать бинарным блоком типа AuCu_3 , в каркасе полученных соединений также «сохраняются» фрагменты тройного блока. Атомы Sr находятся в 16-вершинниках нерегулярной геометрии, по своей геометрии и топологии похожих на полиэдры Ca/Eu в структурах срастания. Обязательность наличия тройного блока для срастания подтверждается и результатами поиска в системе Eu-Pt-Mn-Ge , в которой вероятный прототип тройного блока кристаллизуется в искаженном варианте структуры типа CaBe_2Ge_2 . В этой системе было обнаружено новое тройное соединение EuPt_5Ge_3 с каркасной структурой и никаких четверных упорядоченных соединений.

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

Необходимо отметить ещё один важный фактор, влияющий на фазообразование - добавление компонента - поскольку выбранный метод предполагает добавление флюса, который может входить в структуру полученных соединений. Хотя свинец и висмут, выбранные нами в качестве невзаимодействующих флюсов, в большинстве исследуемых систем действительно показали себя, как «инертные», в некоторых случаях наблюдалась реакция компонентов с флюсом, которая привела к получению соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$. Также нами было обнаружено образовавшееся в результате реакции образца с кварцевой ватой, через которую происходило отделение кристаллов от флюса, соединение $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$. Также следует отметить, что выбор флюса приобретает особое значение не только для синтеза, но и для роста кристаллов для иагнитных измерений. При всех достоинствах свинца в качестве флюса его относительно высокая критическая температура перехода в

сверхпроводящее состояние сильно сужает его применимость для этих целей, если не удастся эффективно удалить его с поверхности.

Помимо этого в ряде случаев в системах R-Pt-M-X, как отмечалось ранее, было получено несколько тройных соединений, в состав которых не вошёл элемент M: $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$, BaPt_3P_2 , CaPt_4P_6 и EuPt_5Ge_3 . Стоит обратить внимание на то, что соответствующие тройные системы, в которых было обнаружено четыре новых соединения, являются хорошо изученными и с одной стороны, может показаться странным, что в этих системах мы все еще можем находить не только новые соединения, но и те, которые кристаллизуются в своих собственных структурных типах, а также не имеют даже изоформульных соединений. С другой стороны, это подчеркивает огромное структурное разнообразие рассматриваемых систем в качестве их главной особенности, со многими уникальными структурами, политипами, изоформульными соединениями, имеющими очень разное строение. С этой точки зрения новые соединения становятся подтверждением невероятной структурной гибкости фосфидов в этих системах.

5. Заключение и выводы

5.1. Заключение

В результате систематического поиска новых соединений со структурой срастания было получено 37 новых тройных и четверных ИМС и соединений с интерметаллическими фрагментами, причём было обнаружено 3 новых семейства четверных фосфид-платинидов. Стоит отметить, что всего в работе было задействовано 38 систем R-Pt-M-P, где R = Ca, Sr, Ba, Eu, M = 3d-металлы, Al, Ga, In, Ag, Cd, а также система Eu-Pt-Mn-Ge. В большинстве своём, новые соединения были получены методом роста кристаллов из раствора в расплаве металлического флюса, в качестве которого использовали Pb или Bi.

Таким образом, был разработан поисковый метод синтеза соединений типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$. В результате удалось обнаружить 17 новых четверных фосфид-платинидов и существенно расширить семейство соединений со структурой срастания блоков типа AuCu_3 и CaBe_2Ge_2 . Впервые был получен ряд изоструктурных соединений, в которых в центре кубооктаэдра бинарного блока может находиться практически любой 3d-металл (кроме V и Co), а также Al, Ga, In. На примере соединений $\text{R}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ были установлены закономерности «состав-структура-магнитные свойства», показана необходимость существования прототипов обоих блоков для формирования четверного соединения со структурой срастания. С помощью квантовохимических расчётов была охарактеризована зонная структура новых соединений, зафиксировано значительное сходство картины плотности состояний и особенностей химической связи в фазах-прототипах и структурах срастания. Полученный массив данных создаёт хорошую базу для дальнейшего исследования близких и родственных систем, прежде всего, для поиска новых соединений со структурой срастания, содержащих Pd или Ni вместо Pt, а также As, Sb или Bi вместо P.

Проведённые магнитные измерения подтверждают, что соединения типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ создают идеальную матрицу для изучения магнитных взаимодействий, позволяющую «включать» и «выключать» магнитные подрешётки. Так, показано, что соединения с двумя магнитными подрешётками являются ферромагнетиками, причём оба магнитных катиона упорядочиваются ферромагнитно, но взаимодействие между подрешётками носит антиферромагнитный характер. Наблюдается сильная магнитная анизотропия с осью лёгкого намагничивания в плоскости *ab*. Соединения с подрешёткой только Eu демонстрируют предельную магнитную анизотропию и наличие одного или нескольких метамагнитных переходов. Таким образом, осуществляя направленное замещение в рамках одного структурного типа можно управлять типом и количеством магнитных элементов, а значит частичное замещение магнитных катионов на немагнитные

в каждой из двух подрешёток путём получения твёрдых растворов может позволить тонко управлять магнитными свойствами. Все это позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных материалов для спинтроники.

Помимо этого, было получено 3 новых семейства четверных фосфид-платинидов и 8 новых тройных соединений. Таким образом, результаты работы подтверждают, что метод роста кристаллов из раствора в расплаве свинца или висмута позволяет существенно расширить разнообразие тройных и четверных соединений, а также демонстрируют высокую структурную гибкость пниктидов в изученных системах.

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

5.2. Основные результаты и выводы

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

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

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

6. Список литературы

1. Steurer W., Dshemuchadse J. Intermetallics: structures, properties, and statistics. – Oxford University Press, 2016. – V. 26. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198714552.001.0001
2. Dshemuchadse J., Steurer W. Some statistics on intermetallic compounds // Inorganic chemistry. – 2015. – V. 54. – №. 3. – P. 1120-1128. DOI: 10.1021/ic5024482
3. Dshemuchadse J., Steurer W. More statistics on intermetallic compounds–ternary phases // Foundations of Crystallography. – 2015. – V. 71. – №. 3. – P. 335-345. DOI: 10.1107/S2053273315004064
4. Johansson C. H., Linde J. O. Röntgenographische Bestimmung der Atomanordnung in den Mischkristallreihen Au- Cu und Pd- Cu // Annalen der Physik. – 1925. – V. 383. – №. 21. – P. 439-460. DOI: 10.1002/andp.19253832104
5. Kubiak R., Janczak J. X-ray study of ordered phase formation in $\text{Au}_{31.6}\text{Cu}_{68.4}$, $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50}$ and $\text{Au}_{75}\text{Cu}_{25}$ // Journal of Alloys and Compounds. – 1991. – V. 176. – №. 1. – P. 133-140. DOI: 10.1016/0925-8388(91)90018-Q
6. Schubert K. Long Period Superstructures in Close Packed Phases and Their Interpretation // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1973. – V. 14. – №. 4. – P. 273-280. DOI: 10.2320/matertrans1960.14.273
7. Norby P. et al. Preparation and Structure of Al_3Ti // Acta Chemica Scandinavica. – 1986. – V. 40. – P. 157-159. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.40a-0157
8. Brauer G. Kristallstruktur intermetallischer Verbindungen des Aluminiums mit Titan, Zirkon, Thorium, Niob und Tantal // Naturwissenschaften. – 1938. – V. 26. – №. 43. – P. 710-710. DOI: 10.1007/BF01590179
9. Chattopadhyay T., Schubert K. Kristallstruktur von Pt_3Ga (r) und einigen phasen der mischung Pt_2Al // Journal of the Less Common Metals. – 1975. – V. 41. – №. 1. – P. 19-32. DOI: 10.1016/0022-5088(75)90090-9
10. Oya Y., Mishima Y., Suzuki T. The Pt-Al and Pt-Ga phase diagram with emphasis on the polymorphism of Pt_3Al and Pt_3Ga // International Journal of Materials Research. – 1987. – V. 78. – №. 7. – P. 485-490. DOI: 10.1515/ijmr-1987-780703
11. Cabral A. R. et al. Kitagohaitite, Pt_7Cu , a new mineral from the Lubero region, North Kivu, Democratic Republic of the Congo // Mineralogical Magazine. – 2014. – V. 78. – №. 3. – P. 739-745. DOI: 10.1180/minmag.2014.078.3.19
12. Bronger W., Klemm W. Darstellung von Legierungen des Platins mit unedlen Metallen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1962. – V. 319. – №. 1-2. – P. 58-81. DOI: 10.1002/zaac.19623190110
13. Durussel P., Feschotte P. Les systèmes binaires Pd-Sb et Pt-Sb // Journal of Alloys and Compounds. – 1991. – V. 176. – №. 1. – P. 173-181. DOI: 10.1016/0925-8388(91)90023-O
14. Hassel O., Nilssen S. Der Kristallbau des BiF_3 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1929. – V. 181. – №. 1. – P. 172-176. DOI: 10.1002/zaac.19291810117
15. Schubert K. et al. Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen // Naturwissenschaften. – 1956. – V. 43. – №. 11. – P. 248-249. DOI: 10.1007/BF00617585
16. Cannon J. F. et al. Effect of high pressure on the structures of AB_3 -type layered compounds // High Pressure Science and Technology III. – 1984. – V. 22. – P. 113-116.
17. Villars P. The Pauling File Inorganic Materials Database and Design System-Binary Edition // Ohio: ASM International. – 2002.

18. PDF-2. Database for powder diffraction data - International Centre for Diffraction Data, 1999.
19. ICSD database. Version 1.3.3, release 2005, copyright by Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany.
20. SpringerMaterials – properties of materials. <https://materials.springer.com/>
21. Kuznetsov A. N., Stroganova E. A., Zakharova E. Y. Many faces of a single cuboctahedron: group 10 metal-rich ternary compounds based on the AuCu₃ structure type // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – V. 64. – №. 13. – P. 1625-1640. DOI: 10.1134/S0036023619130059
22. Grin Y. N., Yarmolyuk Y. P., Gladyshevsky E. I. Crystal chemistry of series of inhomogeneous linear structures. I. Symmetry and numerical symbols of the structures composed of fragments of the structural types BaAl₄, CaF₂, AlB₂, AuCu₃, α -Fe and α -Po // Kristallografiya. – 1982. – V. 27. – №. 4. – P. 686-692.
23. Kurenbaeva Z. M. et al. The crystal structure of the new indide CePt₂In₇ from powder data // Intermetallics. – 2008. – V. 16. – №. 8. – P. 979-981. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.04.018
24. Tursina A. et al. Ce₂PdIn₈, Ce₃PdIn₁₁ and Ce₅Pd₂In₁₉—members of homological series based on AuCu₃-and PtHg₂-type structural units // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 200. – P. 7-12. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.12.037
25. Markiv V. Y., Krypyakevych P. I., Belyavina N. N. Crystal structure of the ZrNi₂Al₅ compound. // Dopovidy Akademii Nauk Ukrain's'koy R.S.R. – 1982. – V. 3. – P. 76-79.
26. Benndorf C. et al. New transition metal-rich rare-earth palladium/platinum aluminides with RET₅Al₂ composition: structure, magnetism and ²⁷Al NMR spectroscopy // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2015. – V. 70. – №. 2. – P. 101-110. DOI: 10.1515/znb-2014-0223
27. Baranov A. I. et al. 2D metal slabs in new nickel–tin chalcogenides Ni_{7- δ} SnQ₂ (Q=Se, Te): average crystal and electronic structures, chemical bonding and physical properties // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – №. 10. – P. 3616-3625. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.061
28. Reynolds T. K., Bales J. G., DiSalvo F. J. Synthesis and properties of a new metal-rich nickel antimonide telluride or selenide: Ni_{7- δ} SbX₂ ($\delta \approx 1.3$; X= Se or Te) // Chemistry of materials. – 2002. – V. 14. – №. 11. – P. 4746-4751. DOI: 10.1021/cm020585r
29. Isaeva A. A. et al. New metal-rich mixed chalcogenides with intergrowth structures: Ni_{8.21}Ge₂S₂ and Ni_{8.45}Ge₂Se₂ // Solid state sciences. – 2009. – V. 11. – №. 6. – P. 1071-1076. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.005
30. Baranov A. I. et al. New metal-rich sulfides Ni₆SnS₂ and Ni₉Sn₂S₂ with a 2D metal framework: Synthesis, crystal structure, and bonding // Inorganic Chemistry. – 2003. – V. 42. – №. 21. – P. 6667-6672. DOI: 10.1021/ic034349+
31. Kuznetsov A. N. et al. New quasi-2D nickel-gallium mixed chalcogenides based on the Cu₃Au-type extended fragments // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 696. – P. 413-422. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.292
32. Kuznetsov A. N., Serov A. A. Ni_{5.73}InSe₂—a Metal-Rich Selenide Based on the Cu₃Au-Type 2D Heterometallic Framework: Synthesis, Structure, and Bonding // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 2016. – №. 3. – P. 373-379. DOI: 10.1002/ejic.201501197
33. Stroganova E. A. et al. Nickel–p-block metal mixed chalcogenides based on AuCu₃-type fragments: iodine-assisted synthesis as a way of obtaining new structures // Dalton Transactions. – 2020. – V. 49. – №. 42. – P. 15081-15094. DOI: 10.1039/D0DT03082A

34. Stroganova E. A. et al. First examples of nickel–Aluminum mixed chalcogenides based on the AuCu₃-type fragments: Breaking a robust intermetallic bond system in Ni₃Al // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2022. – V. 306. – P. 122815. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122815
35. Savilov S. V. et al. Synthesis, Crystal Structure and Electronic Structure of Modulated Pd₇₋₈SnTe₂ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2005. – V. 631. – №. 2-3. – P. 293-301. DOI: 10.1002/zaac.200400264
36. Isaeva A. A. et al. Ni₇₋₈SnTe₂: Modulated crystal structure refinement, electronic structure and anisotropy of electroconductivity // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – №. 1. – P. 221-232. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.09.003
37. Merker H. B., Schäfer H., Krebs B. Neue Pd_xAl_y-Phasen und die Verbindung Pd₅AlI₂ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1980. – V. 462. – №. 1. – P. 49-56. DOI: 10.1002/zaac.19804620106
38. El-Boragy M., Schubert K. Über eine verzerrte dichteste Kugelpackung mit Leerstellen/On a deformed close-packed structure containing constitutional vacancies // *International Journal of Materials Research*. – 1970. – V. 61. – №. 8. – P. 579-584. DOI: 10.1515/ijmr-1970-610806
39. Zakharova E. Y. et al. Pd₅InSe and Pd₈In₂Se – New metal-rich homological selenides with 2D palladium–indium fragments: Synthesis, structure and bonding // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 589. – P. 48-55. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.172
40. Zakharova E. Y. et al. Ternary arsenides based on platinum–indium and palladium–indium fragments of the Cu₃Au-type: Crystal structures and chemical bonding // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 621. – P. 307-313. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.09.180
41. Zakharova E. Y. et al. Ternary palladium-indium-phosphorus and platinum-indium-phosphorus compounds based on the Cu₃Au-type: Structure, bonding, and properties // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 265. – P. 266-273. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.012
42. Gui X. et al. Spin reorientation in antiferromagnetic layered FePt₅P // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2021. – V. 3. – №. 8. – P. 3501-3508. DOI: 10.1021/acsaelm.1c00459
43. Gui X. et al. Chemical bonding governs complex magnetism in MnPt₅P // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 60. – №. 1. – P. 87-96. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02403
44. Mudiyansele R. S. D. et al. Theory-guided investigation on magnetic evolution of MnPt_{5-x}Pd_xP and discovery of anti-CeCoIn₅-type ferromagnetic MnPd₅P // *arXiv preprint arXiv:2203.15016*. – 2022. DOI: 10.48550/arXiv.2203.15016
45. Gui X., Xie W. Crystal structure, magnetism, and electronic properties of a rare-earth-free ferromagnet: MnPt₅As // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32. – №. 9. – P. 3922-3929. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c00244
46. Götze A., Sander J. M., Kohlmann H. Crystal structures and hydrogenation properties of palladium-rich compounds with elements from groups 12–16 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2016. – V. 71. – №. 5. – P. 503-508. DOI: 10.1515/znb-2016-0003
47. Zakharova E. Y. et al. Ternary palladium–Group 12 metal compounds of the Pd₅TlAs-type: A case study // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – V. 276. – P. 217-225. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.05.009
48. Laufek F. et al. Crystal structure and transport properties of Pd₅HgSe // *Solid state sciences*. – 2012. – V. 14. – №. 10. – P. 1476-1479. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.019
49. Dissanayaka Mudiyansele R. S. et al. Spin reorientation in antiferromagnetic MnPd₅Se with an anti-CeCoIn₅ structure type // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – V. 61. – №. 9. – P. 3981-3988. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03637

50. Zakharova E. Y. et al. $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$, a Metal-Rich Palladium–Indium Selenide with an Open-Framework Structure // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 2013. – №. 36. – P. 6164-6169. DOI: 10.1002/ejic.201300970
51. Pearson W. B. The most populous of all crystal structure types—the tetragonal BaAl_4 structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 56. – №. 3. – P. 278-287. DOI: 10.1016/0022-4596(85)90177-X
52. Shatruck M. ThCr_2Si_2 structure type: The “perovskite” of intermetallics // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – V. 272. – P. 198-209. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.02.012
53. Andress K. R., Alberti E. Röntgenographische Untersuchung der Legierungsreihe Aluminium Barium // *International Journal of Materials Research*. – 1935. – V. 27. – №. 1-12. – P. 126-128. DOI: 10.1515/ijmr-1935-271-1243
54. Bruzzzone G., Fornasini M. L., Merlo F. Re-examination of the Ca-Ga system and crystal structure of CaGa_4 , a monoclinic distortion of the BaAl_4 type // *Journal of the Less Common Metals*. – 1989. – V. 154. – №. 1. – P. 67-77. DOI: 10.1016/0022-5088(89)90171-9
55. Ban Z., Sikirica M. The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) // *Acta Crystallographica*. – 1965. – V. 18. – №. 4. – P. 594-599. DOI: 10.1107/S0365110X6500141X
56. Zarechnyuk O., Kripyakevich P., Gladyshevskiy E. Ternary intermetallic compounds with a BaAl_4 type superstructure // *Kristallografiya*. – 1964. – V. 9. – P. 835-838.
57. Mewis A. Ternäre Phosphide mit ThCr_2Si_2 -Struktur/Ternary Phosphides with the ThCr_2Si_2 Structure // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1980. – V. 35. – №. 2. – P. 141-145. DOI: 10.1515/znb-1980-0205
58. Hofmann W. K., Jeitschko W. Structural investigations of ternary lanthanoid and uranium nickel phosphides // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1984. – V. 51. – №. 2. – P. 152-158. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90328-1
59. Zhak O. et al. Interaction of yttrium with nickel and phosphorus: Phase diagram and structural chemistry // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 207. – P. 87-93. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.09.005
60. Bobev S. et al. Nickel deficiency in $\text{RENi}_{2-x}\text{P}_2$ (RE= La, Ce, Pr). Combined crystallographic and physical property studies // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – №. 6. – P. 1473-1480. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.03.014
61. Jeitschko W., Hofmann W. K., Terbüchte L. J. Lanthanoid and uranium nickel arsenides with CaBe_2Ge_2 - and ThCr_2Si_2 -type structures // *Journal of the Less Common Metals*. – 1988. – V. 137. – №. 1-2. – P. 133-142. DOI: 10.1016/0022-5088(88)90081-1
62. Gvozdetzkyi V. et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{SrNi}_{2-x}\text{Sb}_2$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2015. – V. 641. – №. 11. – P. 1859-1862. DOI: 10.1002/zaac.201500518
63. Rizzoli C. et al. Structural investigation of the $\text{CeRh}_2\text{Sb}_{2-x}$ compound // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 431. – №. 1-2. – P. 85-88. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.033
64. Cordier G., Czech E., Schäfer H. CaZn_2Al_2 , the First Example of an „Inverse “ ThCr_2Si_2 -Structure // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1984. – V. 39. – №. 12. – P. 1629-1632. DOI: 10.1515/znb-1984-1201
65. Häussermann U. et al. The s–p Bonded Representatives of the Prominent BaAl_4 Structure Type: A Case Study on Structural Stability of Polar Intermetallic Network Structures // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – №. 16. – P. 4371-4383. DOI: 10.1021/ja012392v

66. Cordier G., Dörsam G., Röhr C. Neue ternäre vertreter des ThCr_2Si_2 -und des CaZn_2Al_2 -Struktur-typs in den systemen ATX und RE-TX ($A \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{RE} \equiv \text{La, Ce, Pr}$; $T \equiv \text{Cu, Ag, Au}$ und $X \equiv \text{Al, Ga}$) // Journal of the Less Common Metals. – 1990. – V. 166. – №. 1. – P. 115-124. DOI: 10.1016/0022-5088(90)90371-P
67. Eisenmann B. et al. A new structural variant of the BaAl_4 -type: the CaBe_2Ge_2 -type // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1972. – V. 27. – №. 10. – P. 1155-1157. DOI: 10.1515/znb-1972-1008
68. Zheng C., Hoffmann R. Donor-acceptor layer formation and lattice site preference in the solid: the CaBe_2Ge_2 structure // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – V. 108. – №. 11. – P. 3078-3088. DOI: 10.1021/ja00271a044
69. Dörrscheidt W., Schäfer H. Die struktur des BaPtSn_3 , BaNiSn_3 und SrNiSn_3 und ihre verwandtschaft zum ThCr_2Si_2 -strukturtyp // Journal of the Less Common Metals. – 1978. – V. 58. – №. 2. – P. 209-216. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90202-3
70. Zmii O. F., Gladyshevskii E.I. Crystal Structure of CeMg_2Si_2 // Soviet Physics crystallography, USSR – 1971. – V. 15. – №. 5. – P. 817-819
71. Zmii O. F., Gladyshevskii E.I. Investigation of the phase in the Ce-Mg-Si system in the region 0-33.3 at.% Ce // Visnyk L'vivskogo Universiteta Seria Khimicheskaya. – 1974. – V. 15. – P. 24-26.
72. Mewis A. Der ThCr_2Si_2 -Typ und verwandte Strukturen bei APd_2X_2 -Verbindungen ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $X = \text{P, As}$) // Zeitschrift für Naturforschung. B, Anorganische Chemie, organische Chemie. – 1984. – V. 39. – №. 6. – P. 713-720.
73. Mewis A. Polymorphie bei APd_2X_2 -Verbindungen ($A = \text{Sr, Ba}$; $X = \text{As, Sb}$) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1986. – V. 536. – №. 5. – P. 7-14. DOI: 10.1002/zaac.19865360502
74. Mewis A. Ternäre Phosphide mit ThCr_2Si_2 -Struktur/Ternary Phosphides with the ThCr_2Si_2 Structure // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1980. – V. 35. – №. 2. – P. 141-145. DOI: 10.1515/znb-1980-0205
75. Keimes V. et al. Zur Polymorphie von SrNi_2P_2 sowie zur Kristallstruktur von BaNi_2P_2 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1997. – V. 623. – №. 11. – P. 1699-1704. DOI: 10.1002/zaac.19976231104
76. Jeitschko W., Jaber B. Lanthanoid-nickel-phosphides with ThCr_2Si_2 -type structure // Journal of Solid State Chemistry. – 1980. – V. 35. – №. 3. – P. 312-317. DOI: 10.1016/0022-4596(80)90527-7
77. Bobev S. et al. Nickel deficiency in $\text{RENi}_{2-x}\text{P}_2$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr}$). Combined crystallographic and physical property studies // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – №. 6. – P. 1473-1480. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.03.014
78. Jeitschko W., Hofmann W. K. Ternary alkaline earth and rare earth metal palladium phosphides with ThCr_2Si_2 -and $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ -type structures // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – V. 95. – №. 2. – P. 317-322. DOI: 10.1016/0022-5088(83)90526-X
79. Wenski G., Mewis A. BaAl_4 -Derivative Structures of ARu_2X_2 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Eu}$; $X = \text{P, As}$) and of $\text{APt}_2\text{P}_{2-x}$ ($A = \text{Ca, Eu}$) // Zeitschrift fuer Naturforschung B. – 1986. – V. 41. – №. 1. – P. 38-43. DOI: 10.1515/znb-1986-0108
80. Imre A., Hellmann A., Mewis A. Kristallstrukturen aus CaBe_2Ge_2 -und CeMg_2Si_2 -analogen Blöcken: Die Phosphide $\text{LnPt}_2\text{P}_{2-x}$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm}$) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2007. – V. 633. – №. 15. – P. 2595-2597. DOI: 10.1002/zaac.200700227

81. Pfisterer M., Nagorsen G. Zur struktur ternärer übergangsmetallarsenide/on the structure of ternary arsenides // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1980. – V. 35. – №. 6. – P. 703-704. DOI: 10.1515/znb-1980-0611
82. Jeitschko W., Hofmann W. K., Terbüchte L. J. Lanthanoid and uranium nickel arsenides with CaBe_2Ge_2 -and ThCr_2Si_2 -type structures // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – V. 137. – №. 1-2. – P. 133-142. DOI: 10.1016/0022-5088(88)90081-1
83. Marchand R., Jeitschko W. Ternary lanthanoid-transition metal pnictides with ThCr_2Si_2 -type structure // Journal of Solid State Chemistry. – 1978. – V. 24. – №. 3-4. – P. 351-357. DOI: 10.1016/0022-4596(78)90026-9
84. Hofmann W. K., Jeitschko W. Ternäre Palladiumpnictide der Erdalkali-und Seltenen Erdmetalle mit ThCr_2Si_2 -und CaBe_2Ge_2 -Struktur // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1985. – V. 116. – №. 5. – P. 569-580. DOI: 10.1007/BF00798781
85. Quebe P., Jeitschko W. The Arsenides LnPd_3As_2 ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$) and Structure Refinement of $\text{CePd}_{2-x}\text{As}_2$ with the ThCr_2Si_2 Structure // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 115. – №. 1. – P. 37-42. DOI: 10.1006/jssc.1995.1099
86. Imre A. et al. Inkommensurabel modulierte Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen–Die Verbindungen SrPt_2As_2 und EuPt_2As_2 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2007. – V. 633. – №. 11-12. – P. 2037-2045. DOI: 10.1002/zaac.200700302
87. Gvozdetzkyi V. et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{SrNi}_{2-x}\text{Sb}_2$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2015. – V. 641. – №. 11. – P. 1859-1862. DOI: 10.1002/zaac.201500518
88. Hofmann W. K., Jeitschko W. Ternary pnictides $\text{MNi}_{2-x}\text{Pn}_2$ ($\text{M} = \text{Sr}$ and rare earth metals, $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$) with defect CaBe_2Ge_2 and defect ThCr_2Si_2 structures // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – V. 138. – №. 2. – P. 313-322. DOI: 10.1016/0022-5088(88)90119-1
89. Nelson W. L. et al. Electronic and magnetic properties of $\text{EuNi}_{2-\delta}\text{Sb}_2$ structural variants // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – V. 32. – №. 31. – P. 315801. DOI: 10.1088/1361-648X/ab849c
90. Mewis A. Polymorphie bei APd_2X_2 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Sr, Ba}$; $\text{X} = \text{As, Sb}$) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1986. – V. 536. – №. 5. – P. 7-14. DOI: 10.1002/zaac.19865360502
91. Ibuka S., Imai M. Possibility of charge density wave transition in a SrPt_2Sb_2 superconductor // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – V. 28. – №. 16. – P. 165702. DOI: 10.1088/0953-8984/28/16/165702
92. Imai M. et al. Superconductivity in 122 antimonide SrPt_2Sb_2 // Superconductor Science and Technology. – 2013. – V. 26. – №. 7. – P. 075001. DOI: 10.1088/0953-2048/26/7/075001
93. Imai M. et al. Superconductivity in 122-type antimonide BaPt_2Sb_2 // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – №. 1. – P. 014513. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.014513
94. Frik L., Johrendt D., Mewis A. A New Distorted Variant of the CaBe_2Ge_2 Type - Crystal Structures of SrPd_2Bi_2 , BaPd_2Bi_2 , and BaAu_2Sb_2 // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2006. – V. 632. – P. 1514-1517. DOI: 10.1002/zaac.200600065
95. Gui X. et al. Pt–Bi Antibonding Interaction: The Key Factor for Superconductivity in Monoclinic BaPt_2Bi_2 // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57. – №. 4. – P. 1698-1701. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02982
96. Rieger W., Parthé E. Ternäre Erdalkali-und Seltene Erdmetall-Silicide und-Germanide mit ThCr_2Si_2 -Struktur // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1969. – V. 100. – №. 2. – P. 444-454. DOI: 10.1007/BF00904086

97. Dörrscheidt W., Schäfer H. Die Struktur der Phase BaNi_2Si_2 und ihre Verwandtschaft zum ThCr_2Si_2 -Strukturtyp/The Structure of BaNi_2Si_2 and its Relationship to the ThCr_2Si_2 Structure // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1980. – V. 35. – №. 3. – P. 297-299. DOI: 10.1515/znb-1980-0307
98. Wortmann G. et al. Critical evaluation of Eu valences from L_{III} -edge x-ray-absorption and Mössbauer spectroscopy of $\text{EuNi}_2\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x$ // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – №. 7. – P. 5261. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.5261
99. Palenzona A., Cirafici S., Canepa F. High temperature behaviour of unstable EuPd_2Si_2 and reference MPd_2Si_2 compounds (M= All rare earths and alkaline earths) // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – V. 135. – №. 2. – P. 185-194. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90479-6
100. Mayer I., Yeter P. D. MPt_2Si_2 compounds of the ThCr_2Si_2 type // Journal of the Less Common Metals. – 1977. – V. 55. – №. 2. – P. 171-176. DOI: 10.1016/0022-5088(77)90189-8
101. Menovsky A. A. et al. The crystal growth and characterization of CeT_2Si_2 ternary intermetallics (T= Ni, Pd, Pt) // Journal of Crystal Growth. – 1986. – V. 74. – №. 2. – P. 231-235. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90112-0
102. Hiebl K., Rogl P. Magnetism and structural chemistry of ternary silicides: $(\text{RE}, \text{Th}, \text{U})\text{Pt}_2\text{Si}_2$ (RE= rare earth) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1985. – V. 50. – №. 1. – P. 39-48. DOI: 10.1016/0304-8853(85)90084-8
103. Ballestracci R., Astier G. Etude cristallographique des siliciures ternaires de terres rares, MRu_2Si_2 et MPt_2Si_2 // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie B: Sciences Physiques. – 1978. – V. 286. – P. 109-112.
104. Gignoux D., Morin P., Schmitt D. Multiple magnetic phase transitions in the tetragonal GdPt_2Si_2 and GdAg_2 compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – V. 102. – №. 1-2. – P. 33-41. DOI: 10.1016/0304-8853(91)90261-8
105. Safronov S. E., Gribov A. V., Dunaev S. F. Silicon-rich corner of the Yb–Pt–Si ternary system at 850C // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – №. 8. – P. 770-779. DOI: 10.1134/S002016851907015X
106. Hlukhyy V., Hoffmann A., Fässler T. F. New phases in the 122 family: synthesis, structure and bonding // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2012. – V. 638. – №. 10. – P. 1619-1619. DOI: 10.1002/zaac.201204106
107. Hlukhyy V., Trots D., Fässler T. F. First-Order Phase Transition in BaNi_2Ge_2 and the Influence of the Valence Electron Count on Distortion of the ThCr_2Si_2 Structure Type // Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56. – №. 3. – P. 1173-1185. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02190
108. Anand V. K. et al. Superconductivity and physical properties of CaPd_2Ge_2 single crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – V. 26. – №. 40. – P. 405702. DOI: 10.1088/0953-8984/26/40/405702
109. Sung N. H. et al. Chemical pressure and electron doping effects in SrPd_2Ge_2 single crystals // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 111. – №. 07E117. DOI: 10.1063/1.3672089
110. Kessens R., Jung W. Neue Erdalkali-Platinmetall-Germanide // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2002. – V. 628. – №. 9-10. – P. 2175-2175. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<2175::AID-ZAAC11112175>3.0.CO;2-J
111. Mochiku T. et al. BaAl_4 -type derivative structure in superconducting La–Pd–Ge system // Physica C: Superconductivity and its applications. – 2007. – V. 463. – P. 182-186. DOI: 10.1016/j.physc.2007.04.326
112. Fak B. et al. Magnetic structure of CePd_2Ge_2 and $\text{Ce}(\text{Pd}_{0.35}\text{Ni}_{0.65})_2\text{Ge}_2$ // Solid state communications. – 2000. – V. 115. – №. 8. – P. 407-410.

113. Welter R., Halich K. A magnetic study of the ThCr_2Si_2 -type RPd_2Ge_2 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$) compounds. Magnetic structure of PrPd_2Ge_2 from powder neutron diffraction // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67. – №. 4. – P. 862-867. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.12.008
114. Morozkin A. V. et al. Analysis of the melting temperatures of RT_2 compounds (MgCu_2 structure) ($\text{R}=\text{Rare Earth}$, $\text{T}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt}$) and RT_2X_2 compounds ($\text{R}=\text{La, Ce, Sm, Er}$; $\text{T}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt}$; $\text{X}=\text{Si, Ge}$) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – V. 256. – №. 1-2. – P. 175-191. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)03017-4
115. Rossi D., Marazza R., Ferro R. Ternary rme_2x_2 alloys of the rare earths with the precious metals and silicon (or germanium) // *Journal of the Less Common Metals*. – 1979. – V. 66. – №. 2. – P. 17-25. DOI: 10.1016/0022-5088(79)90233-9
116. Szytuła A. et al. Magnetic structure of TbPd_2Ge_2 // *Solid state communications*. – 1988. – V. 66. – №. 3. – P. 309-311. DOI: 10.1016/0038-1098(88)90569-8
117. Sologub O. et al. Magnetic behavior of holmium-platinum group metal-germanium ternary alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1996. – V. 245. – №. 1-2. – P. 13-17. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)02409-7
118. Dommann A. et al. The crystal structure and some properties of CePt_2Si_2 and CePt_2Ge_2 // *Journal of the Less Common Metals*. – 1985. – V. 110. – №. 1-2. – P. 331-337. DOI: 10.1016/0022-5088(85)90341-8
119. Venturini G., Malaman B., Roques B. LaPt_2Ge_2 , a monoclinic variant of the tetragonal CaBe_2Ge_2 -type structure // *Journal of the Less Common Metals*. – 1989. – V. 146. – P. 271-278. DOI: 10.1016/0022-5088(89)90385-8
120. Ku H. C. et al. New superconductor SrPt_2Ge_2 with $T_c=10.2\text{ K}$ // *Physica C: Superconductivity*. – 2013. – V. 493. – P. 93-95. DOI: 10.1016/j.physc.2013.03.036
121. Skolozdra R. V. et al. Crystalline structure and properties of RNi_2Sn_2 compounds // *Physics of Metals and Metallography*. – 1981. – V. 52. – №. 5. – P. 55-59.
122. Ślebarski A., Pierre J., Kaczmarek K. Structural properties of CeNi_2Sn_2 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – V. 140. – P. 893-894. DOI: 10.1016/0304-8853(94)01413-2
123. Kaczmarek K. et al. Magnetic properties and resistivity of CeM_2X_2 compounds ($\text{M}=\text{Cu, Ni}$; $\text{X}=\text{Sn, Sb}$) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – V. 196. – №. 1-2. – P. 165-170. DOI: 10.1016/0925-8388(93)90589-F
124. Selsane M. et al. Structural, magnetic and valence properties of CeM_2Sn_2 ($\text{M}=\text{Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt}$) // *Physica B: Condensed Matter*. – 1990. – V. 163. – №. 1-3. – P. 213-215. DOI: 10.1016/0921-4526(90)90171-P
125. Kaczmarek K. et al. Structural, magnetic and ESR properties of $(\text{Gd-R})\text{T}_2\text{Sn}_2$ compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1993. – V. 127. – №. 1-2. – P. 151-158. DOI: 10.1016/0304-8853(93)90209-K
126. Schwickert C., Winter F., Pottgen R. The stannides EuPd_2Sn_2 , EuPt_2Sn_2 , EuAu_2Sn_2 , and $\text{Eu}_3\text{Ag}_{5.4}\text{Sn}_{5.6}$ - structure and magnetic properties // *Zeitschrift für Naturforschung, B*. – 2014. – V. 69. – P. 775-785.
127. Latroche M. et al. Structural distortion in RPt_2Sn_2 compounds ($\text{R}=\text{rare earths}$) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – V. 178. – №. 1-2. – P. 223-228. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90265-B
128. Reehuis M. et al. Antiferromagnetic order in the ternary phosphides LnNi_2P_2 ($\text{Ln}=\text{Tb, Dy, Ho, Er}$) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 287. – №. 1-2. – P. 32-37. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00029-8

129. Luo Y. et al. Magnetism and crystalline electric field effect in ThCr_2Si_2 -type CeNi_2As_2 // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – V. 86. – №. 24. – P. 245130. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.245130
130. Schellenberg I., Eul M., Pöttgen R. Magnetic and Mössbauer Spectroscopic Characterization of EuNi_2Sb_2 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2011. – V. 66. – №. 11. – P. 1179-1182. DOI: 10.1515/znb-2011-1114
131. El Ghadraoui E. H. et al. Polymorphism and physical properties of LnNi_2As_2 compounds ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$) // *Materials research bulletin*. – 1988. – V. 23. – №. 9. – P. 1345-1354. DOI: 10.1016/0025-5408(88)90123-7
132. Lux C., Wenski G., Mewis A. $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{-3}$ and Isotypic Compounds: A New Structure Containing $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2^-$ and Cu_3Au -Type Units // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1991. – V. 46. – №. 8. – P. 1035-1038. DOI: 10.1515/znb-1991-0811
133. Pöttgen R. et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of the Ternary Germanide $\text{U}_3\text{Co}_4\text{Ge}_7$: An Intergrowth of $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2^-$ and Cu_3Au -Type Slabs // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 115. – №. 1. – P. 247-254. DOI: 10.1006/jssc.1995.1128
134. Endstra T. et al. Structural and magnetic properties of UCo_2Ge_2 // *Journal of applied physics*. – 1991. – V. 69. – №. 8. – P. 4816-4818. DOI: 10.1063/1.348240
135. Koelling D. D., Dunlap B. D., Crabtree G. W. f-electron hybridization and heavy-fermion compounds // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – №. 8. – P. 4966. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.4966
136. Mathieu J. Flux synthesis of Zintl phases and FeAs related intermetallics. // Doctoral dissertation, The Florida State University. – 2013.
137. Mruz O. Y. et al. Crystal structure of SmNi_3Ge_3 // *Soviet Physics, Crystallography*. – 1990. – V. 35. – №. 1. – P. 122-123.
138. Makovicky E., Johan Z., Karup-Møller S. New data on bukovite, thalcosite, chalcophallite and rohaite // *Neues Jahrbuch für Mineralogie — Abhandlungen*. – 1980. – V. 138. – P. 122-146.
139. Tegela M. et al. Low-temperature crystal structure and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$ // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2009. – V. 64. – №. 7. – P. 815-820. DOI: 10.1515/znb-2009-007
140. Siggelkow L. et al. Complex Intermetallic Compounds: CaNi_5Ge_3 , $\text{Ca}_{15}\text{Ni}_{68}\text{Ge}_{37}$, and $\text{Ca}_7\text{Ni}_{49}\text{Ge}_{22}$ —Three Multifaceted Ni-Ge Framework Structures Combining the Structural Motifs of Ni_3Ge and CaNi_2Ge_2 // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 2011. – №. 26. – P. 4012-4024. DOI: 10.1002/ejic.201100347
141. Dünner J., Mewis A. BaCu_6P_2 and BaCu_6As_2 —two compounds with a periodic intergrowth of ThCr_2Si_2 and Cu structure-type segments // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 221. – №. 1-2. – P. 65-69. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01431-0
142. Wenski G., Mewis A. Ternäre Varianten des AlB_2 -Typs. Darstellung und Struktur von $\text{Ca}(\text{Eu})\text{PtX}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), $\text{CaPt}_x\text{P}_{2-x}$, $\text{EuPt}_x\text{P}(\text{As})_{2-x}$ und $\text{CaPt}_x\text{As}_{0,9}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1986. – V. 543. – №. 12. – P. 49-62. DOI: 10.1002/zaac.19865431206
143. Wenski G., Mewis A. Trigonal-planar koordiniertes Platin: Darstellung und Struktur von SrPtAs (Sb), BaPtP (As, Sb), $\text{SrPt}_x\text{P}_{2-x}$, $\text{SrPt}_x\text{As}_{0,90}$ und $\text{BaPt}_x\text{As}_{0,90}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1986. – V. 535. – №. 4. – P. 110-122. DOI: 10.1002/zaac.19865350413
144. Imre A., Mewis A. ScPtP und LaPtP —Zwei Phosphide mit, inverser “ TiNiSi -Struktur/ ScPtP and LaPtP —Two Phosphides with “Inverse” TiNiSi -Type Structure // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2007. – V. 62. – №. 9. – P. 1153-1156.

145. Takayama T. et al. Strong coupling superconductivity at 8.4 K in an antiperovskite phosphide SrPt_3P // *Physical review letters*. – 2012. – V. 108. – №. 23. – P. 237001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.237001
146. Wenski G., Mewis A. REPtX compounds with structures related to AlB_2 - and MgAgAs -type ($\text{RE} = \text{Y}$, Rare earth element; $\text{X} = \text{P, As, Sb}$) // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 1986. – V. 176. – №. 1-2. – P. 125-134. DOI: 10.1524/zkri.1986.176.12.125
147. Chen J. et al. Antiferromagnetic Kondo lattice compound CePt_3P // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 41853. DOI: 10.1038/srep41853
148. Plokhikh I. V. et al. Synthesis, crystal and electronic structures of Pt-rich phosphides EuPt_3P and EuPt_6P_2 // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – №. 40. – P. 15272-15282. DOI: 10.1039/c9dt02845e
149. Wenski G., Mewis A. Ternary Pyrite-Type Derivatives: Preparation and Crystal Structure of SrPt_4P_6 , SrPt_4As_6 , BaPt_4As_6 and BaPt_2P_3 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1987. – V. 42. – №. 4. – P. 507-513. DOI: 10.1515/znb-1987-0419
150. Chizhov P. S., Prots Y., Antipov E. V. Crystal structure of cerium platinum phosphide, CePt_4P_2 // *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*. – 2008. – V. 223. – №. 4. – P. 331-332. DOI: 10.1524/ncrs.2008.0143
151. Michels G. et al. Temperature and pressure driven valence change in ternary Eu-pnictides // *Physica B: Condensed Matter*. – 1995. – V. 206. – P. 408-411. DOI: 10.1016/0921-4526(94)00474-A
152. Lux C. et al. EuPtP , $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PtP}$ und $\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{PtP}$: Strukturen und Zwischenvalenz // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1991. – V. 593. – №. 1. – P. 169-180. DOI: 10.1002/zaac.19915930116
153. Lv B. et al. Synthesis, structure, and superconductivity in the new-structure-type compound: SrPt_6P_2 // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 54. – №. 3. – P. 1049-1054. DOI: 10.1021/ic502377v
154. Gui X. et al. Pt-rich intermetallic APt_8P_2 ($\text{A} = \text{Ca}$ and La) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 798. – P. 53-58. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.239
155. Imre A., Mewis A. Synthese und Kristallstrukturen von DyPt_8P_2 und $\text{Mg}_{10-x}\text{Pt}_9\text{P}_7$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2008. – V. 634. – №. 1. – P. 77-81. DOI: 10.1002/zaac.200700307
156. Lv B. et al. Superconductivity in the ternary compound $\text{SrPt}_{10}\text{P}_4$ with complex new structure // *Physical Review Materials*. – 2017. – V. 1. – №. 6. – P. 064801. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.064801
157. Imre A. et al. Crystal structures with CaBe_2Ge_2 -type units - the compounds $\text{Sm}_2\text{Pt}_6\text{P}_3$ and $\text{Ca}_2\text{Pd}_3\text{Sb}_4$. // *Zeitschrift für Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences* – 2006. – V. 61. – P. 672-676 DOI: 10.1515/znb-2006-0606
158. Chizhov P.S. et al. $\text{Ce}_2\text{Pt}_8\text{P}$: A phosphido-platinide with covalently bonded framework polyanion. // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* – 2009. – V. 635. – №. 12. – P. 1863-1868. DOI: 10.1002/zaac.200900252
159. Gui X. et al. A novel magnetic material by design: Observation of Yb^{3+} with spin-1/2 in $\text{Yb}_x\text{Pt}_5\text{P}$ // *ACS Central Science*. – 2020. – V. 6. – №. 11. – P. 2023-2030. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00691
160. Mitsuda A. et al. Field-induced valence transition in $\text{EuPtP}_{1-x}\text{As}_x$ // *The European Physical Journal B*. – 2012. – V. 85. – P. 1-5. DOI: 10.1140/epjb/e2011-20807-4

161. Hoffmann R.D., Pöttgen R. AlB_2 -related intermetallic compounds—a comprehensive view based on group-subgroup relations // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2001. – V. 216. – №. 3. – P. 127-145. DOI: 10.1524/zkri.216.3.127.20327
162. Nielsen J. W., Baenziger N. C. The crystal structures of ZrBeSi and ZrBe_2 // *Acta Crystallographica*. – 1954. – V. 7. – №. 1. – P. 132-133. DOI: 10.1107/S0365110X5400031X
163. Duwell E. J., Baenziger N. C. The crystal structures of KHg and KHg_2 // *Acta Crystallographica*. – 1955. – V. 8. – №. 11. – P. 705-710. DOI: 10.1107/S0365110X55002168
164. Pringle G. E. The structure of SrSi_2 : a crystal of class O (432) // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1972. – V. 28. – №. 8. – P. 2326-2328. DOI: 10.1107/S0567740872006053
165. Matar S. F., Pöttgen R., Nakhl M. Electronic structure and chemical bonding in LaIrSi -type intermetallics // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2017. – V. 72. – №. 3. – P. 207-213. DOI: 10.1515/znb-2016-0230
166. Zeiringer I. et al. Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties of AuBa-Ge clathrates // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2011. – V. 32. – P. 115-127. DOI: 10.1007/s11669-011-9852-7
167. Budnyk S., Prots Yu., Schnelle W., Grin Yu., Kuz'ma Yu. Crystal structure of the new ternary phosphides CePd_4P_2 and isotypic compounds // 14th Int. Conf. Solid Compounds of Transition elements. Extended Abstracts, Linz. – 2003. p. POI-04.
168. Nowotny H. Die Kristallstrukturen von Ni_5Ce , Ni_5La , Ni_5Ca , Cu_5La , Cu_5Ca , Zn_5La , Zn_5Ca , Ni_2Ce , MgCe , MgLa und MgSr // *International Journal of Materials Research*. – 1942. – V. 34. – №. 11. – P. 247-253. DOI: 10.1515/ijmr-1942-341101
169. Sologub O. L. et al. Ab initio structure determination of new boride CePt_3B , a distorted variant of CaTiO_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 337. – №. 1-2. – P. 10-17. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01913-2
170. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Foundations of Crystallography*. – 1976. – V. 32. – №. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
171. Wang J., Yox P., Kovnir K. Flux growth of phosphide and arsenide crystals // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8. – P. 186. DOI: 10.3389/fchem.2020.00186
172. He H., Stoyko S., Bobev S. New insights into the application of the valence rules in Zintl phases—Crystal and electronic structures of $\text{Ba}_7\text{Ga}_4\text{P}_9$, $\text{Ba}_7\text{Ga}_4\text{As}_9$, $\text{Ba}_7\text{Al}_4\text{Sb}_9$, $\text{Ba}_6\text{CaAl}_4\text{Sb}_9$, and $\text{Ba}_6\text{CaGa}_4\text{Sb}_9$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – V. 236. – P. 116-122. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.07.015
173. Pfannenschmidt U., Rodewald U. C., Pöttgen R. Bismuth flux crystal growth of RERh_6P_4 ($\text{RE} = \text{Sc, Yb, Lu}$): new phosphides with a superstructure of the LiCo_6P_4 type // *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. – 2011. – V. 142. – №. 3. – P. 219-224. DOI: 10.1007/s00706-011-0450-5
174. Saparov B., Bobev S. Isolated $\infty 1[\text{ZnPn}_2]^{4+}$ Chains in the Zintl Phases Ba_2ZnPn_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$): Synthesis, Structure, and Bonding. // *Inorganic chemistry*. – 2010. – T. 49. – №. 11. – C. 5173-5179. DOI: 10.1021/ic100296x
175. Pöttgen R. Bismuth as reactive and non-reactive flux medium for the synthesis and crystal growth of intermetallics // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2025. – V. 240. – №. 5-6. – P. 127-139. DOI: 10.1515/zkri-2025-0006

176. Shatruck M. Synthesis of phosphides // Fundamentals and applications of phosphorus nanomaterials. – American Chemical Society, 2019. – P. 103-134. DOI: 10.1021/bk-2019-1333.ch006
177. Bruker A. SAINT, Version 8.40 B, Bruker analytical X-ray systems //Inc., Madison, Wisconsin, USA. – 2017.
178. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination //Applied Crystallography. – 2015. – V. 48. – №. 1. – P. 3-10. DOI: 10.1107/S1600576714022985
179. Sheldrick G. M. SHELX-2018/3, Program package for crystal structure solution and refinement, Göttingen, Germany, 2018.
180. Sheldrick G. M., SHELX-2019/2, Program package for crystal structure solution and refinement, Göttingen, Germany, 2019.
181. Bruker A. X. S. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data //Technical Reference; Bruker AXS: Karlsruhe, Germany. – 2008.
182. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2014. – V. 229. – №. 5. – P. 345-352. DOI: 10.1515/zkri-2014-1737
183. Stoe&Cie. STOE WinXPow (Version 1.06). – 1999.
184. Kresse G., Furthmüller J. Vienna Ab initio simulation package (VASP), v. 5.4.4 //VASP Software GmbH, Vienna. – 2017., <https://www.vasp.at/>.
185. Dudarev S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study //Physical Review B. – 1998. – V. 57. – №. 3. – P. 1505. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505
186. Furness J. W. et al. Accurate and numerically efficient r^2 SCAN meta-generalized gradient approximation //The journal of physical chemistry letters. – 2020. – V. 11. – №. 19. – p. 8208-8215. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c02405
187. r^2 SCAN subroutines: Repository for subroutines/patches needed to implement r^2 SCAN in popular electronic structure codes. <https://gitlab.com/dhamil/r2scan-subroutines/-/tree/master>
188. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations //Physical review B. – 1976. – V. 13. – №. 12. – P. 5188. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188
189. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer //Journal of computational chemistry. – 2012. – V. 33. – №. 5. – P. 580-592. DOI: 10.1002/jcc.22885
190. Yu M., Trinkle D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration //The Journal of chemical physics. – 2011. – V. 134. – №. 6. – P. 064111. DOI: 10.1063/1.3553716
191. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data //Applied Crystallography. – 2011. – V. 44. – №. 6. – P. 1272-1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970
192. Nelson R. et al. LOBSTER: Local orbital projections, atomic charges, and chemical-bonding analysis from projector-augmented-wave-based density-functional theory //Journal of computational chemistry. – 2020. – V. 41. – №. 21. – P. 1931-1940. DOI: 10.1002/jcc.26353
193. Dronskowski R., Bloechl P. E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations //The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – №. 33. – P. 8617-8624. DOI: 10.1021/j100135a014

194. Maintz S. et al. Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids // *Journal of computational chemistry*. – 2013. – V. 34. – №. 29. – P. 2557-2567. DOI: 10.1002/jcc.23424
195. Maintz S. et al. LOBSTER: a tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. – 2016. – V. 36. – №. 11. – P. 1030-1035. DOI: 10.1002/jcc.24300
196. Ganose A. M., Jackson A. J., Scanlon D. O. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic* ab initio* calculations // *Journal of Open Source Software*. – 2018. – V. 3. – №. 28. – P. 717. DOI: 10.21105/joss.00717.pdf
197. Imre A., Hellmann A., Mewis A. LaPt₂Ge₂ und EuPt₂Ge–Neubestimmung der Kristallstrukturen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2006. – V. 632. – №. 14. – P. 2217-2221. DOI: 10.1002/zaac.200600120
198. Bednarchuk O., Gągor A., Kaczorowski D. Synthesis, crystal structure and physical properties of EuTGe₃ (T= Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt) single crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 622. – P. 432-439. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.087
199. Radu F., Zabel H. Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures // *Magnetic Heterostructures: Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport*. – 2008. – V. 227. – P. 97-184. DOI: 10.1007/978-3-540-73462-8_3
200. Radu F., Abrudan R., Radu I., Schmitz D., Zabel H. Perpendicular exchange bias in ferrimagnetic spin valves // *Nature communications*. – 2012. – V. 3. – №. 1. – P. 715. DOI: 10.1038/ncomms1728.
201. Dünner J., Mewis A. Darstellung und Kristallstruktur von LnCu_{4-x}P₂ (Ln: Y, La–Yb) sowie von LuCu_{3-x}P₂ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1997. – V. 623. – №. 1-6. – P. 608-612. DOI: 10.1002/zaac.19976230195
202. Charkin D. O. et al. Synthesis, crystal structure, transport, and magnetic properties of novel ternary copper phosphides, A₂Cu₆P₅ (A= Sr, Eu) and EuCu₄P₃ // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 51. – №. 16. – P. 8948-8955. DOI: 10.1021/ic301033h
203. Gribanov A. V. et al. Crystal structure of the new compound Ce₃Pt₂₃Ge₁₁ // *Journal of alloys and compounds*. – 1993. – V. 202. – №. 1-2. – P. 133-136. DOI: 10.1016/0925-8388(93)90531-Q
204. Tursina A. I. et al. Crystal structure of the new compound Ce₃Pt₂₃Si₁₁ // *Journal of alloys and compounds*. – 2002. – V. 347. – №. 1-2. – P. 121-123. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00758-2
205. Baghdadi A., Finley A., et al. Crystal growth and characterization of PtP₂ // *Journal of the Less Common Metals*. – 1974. – V. 34. – P. 31-38.
206. Dolyniuk J. A. et al. Ba and Sr binary phosphides: synthesis, crystal structures, and bonding analysis // *Inorganic chemistry*. – 2015. – V. 54. – №. 17. – P. 8608-8616. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01253
207. Wang J., Dolyniuk J. A., Kovnir K. Unconventional clathrates with transition metal–phosphorus frameworks // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – V. 51. – №. 1. – P. 31-39. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00469
208. Dünner J., Mewis A. Barium Copper Phosphide (BaCu₂P₄) – a New Ternary Polyphosphide. // *Journal of the Less Common Metals*. – 1990. – V. 167. – №. 1. – P. 127-134. DOI: 10.1016/0022-5088(90)90297-W
209. Johrendt D., Mewis A. BaPdP, Ba₂PdP₃ und BaPd₂P₄-Zintl-Verbindungen oder intermetallische Phasen? // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – V. 205. – №. 1-2. – P. 183-189. DOI: 10.1016/0925-8388(94)90787-0

210. Keimes V., Johrendt D., Mewis A. BaNi₂P₄: Dimorphie durch Peierls-Verzerrung? // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1995. – V. 621. – №. 6. – P. 925-930. DOI: 10.1002/chin.199540009
211. Dolyniuk J. A. et al. Twisted Kelvin cells and truncated octahedral cages in the crystal structures of unconventional clathrates, AM₂P₄ (A= Sr, Ba; M= Cu, Ni) // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – №. 12. – P. 4476-4484. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01592
212. Plokhikh I. V. et al. EuNi₂P₄, the first magnetic unconventional clathrate prepared via a mechanochemically assisted route // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2020. – V. 7. – №. 5. – P. 1115-1126. DOI: 10.1039/C9QI01566C
213. Paranjpe S. K., Begum R. J. Magnetic properties of mixed Cu₂MnAl-Pd₂MnAl heusler alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1980. – V. 15. – P. 477-478. DOI: 10.1016/0304-8853(80)91138-5
214. Hames F. A., Crangle J. Ferromagnetism in Heusler-type alloys based on platinum-group or palladium-group metals // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42. – №. 4. – P. 1336-1338. DOI: 10.1063/1.1660242
215. Députier S., Pivan J. Y., Guérin R. The crystal structures of two ternary M_x(Ga,As)_y phases (M≡ Rh, Pd) with Rh₅Ge₃- and Cr₁₂P₇-type derivative structures // Journal of the Less Common Metals. – 1991. – V. 171. – №. 2. – P. 357-368. DOI: 10.1016/0022-5088(91)90159-2
216. Kornienko K. E. et al. Alloys and phase equilibria in the Al-Ti-Rh system. I. Solidus surface of the TiRh-Rh-AlRh partial system // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2007. – V. 46. – №. 9. – P. 454-460. DOI: 10.1007/s11106-007-0071-z
217. Meot-Meyer M. et al. De nouveaux stannures ternaires de rhodium et d'elements des terres rares: TR₂Rh₃Sn₅ OU TR= Y, Gd, Tb, Dy, Ho. structure cristalline et proprietes electriques et magnetiques de Y₂Rh₃Sn₅ // Materials research bulletin. – 1984. – V. 19. – №. 9. – P. 1181-1186. DOI: 10.1016/0025-5408(84)90069-2
218. Meot-Meyer M. et al. De nouveaux stannures ternaires de rhodium et d'elements des terres rares: TR_{1+x}Rh₂Sn_{4-x}, 0 ≤ x ≤ 0, 5, TR= La-Sm // Materials research bulletin. – 1985. – V. 20. – №. 8. – P. 913-919. DOI: 10.1016/0025-5408(85)90074-1
219. Galadzhun Y. V. et al. Complex Three-Dimensional [Au₃In₅] Polyanions in Ln₂Au₃In₅ (Ln= Ce, Pr, Nd, Sm) // Journal of Solid State Chemistry. – 1999. – V. 148. – №. 2. – P. 425-432. DOI: 10.1006/jssc.1999.8471
220. Donohue J. Structures of the Elements. – Wiley, New York (U.S.A.), 1974.
221. Yarmolyuk Y. P., Aksel'rud L. G., Gladyshevskij E. I. Crystal structure of U₂Mn₃Si₅ compound. // Soviet Physics, Crystallography. – 1977. – V. 22. – №. 3. – P. 627-629.
222. Akselrud L. G., Yarmolyuk Y. U. P., Gladyshevskii E. I. Crystal structure of the compound U₂Co₃Si₅ // Soviet Physics, Crystallography. – 1977. – V. 22. – №. 4. – P. 492-493.
223. Chabot B., Parthé E. Dy₂Co₃Si₅, Lu₂Co₃Si₅, Y₂Co₃Si₅ and Sc₂Co₃Si₅ with a monoclinic structural deformation variant of the orthorhombic U₂Co₃Si₅ structure type // Journal of the Less Common Metals. – 1985. – V. 106. – №. 1. – P. 53-59. DOI: 10.1016/0022-5088(85)90365-0
224. Pöttgen R. et al. The stannides YbPtSn and Yb₂Pt₃Sn₅ // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1999. – V. 214. – №. 3. – P. 143-150. DOI: 10.1524/zkri.1999.214.3.143
225. Heying B. et al. Structure and magnetic properties of Sm₂Rh₃Sn₅—an intergrowth of TiNiSi- and NdRh₂Sn₄-related slabs // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2017. – V. 72. – №. 10. – P. 753-758. DOI: 10.1515/znb-2017-0127

226. Harmening T. et al. Structure and properties of $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Sn}_5$ // Zeitschrift für Kristallographie. – 2009. – V. 224. – №. 7. – P. 351-357. DOI: 10.1524/zkri.2009.1160
227. Zhao J. T., Chabot B., Parthé E. YNi_5Ge_3 and isotypes with the orthorhombic YNi_5Si_3 structure type // Crystal Structure Communications. – 1987. – T. 43. – №. 8. – P. 1458-1461.

7. Приложение

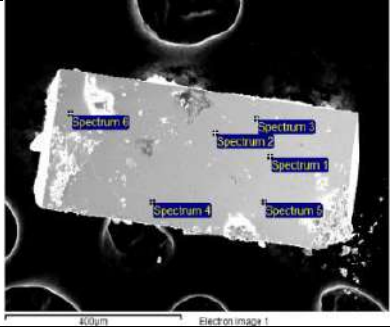
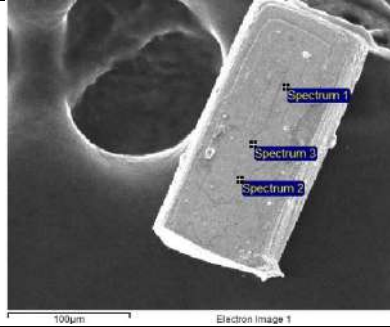
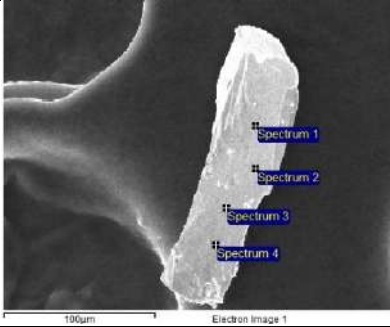
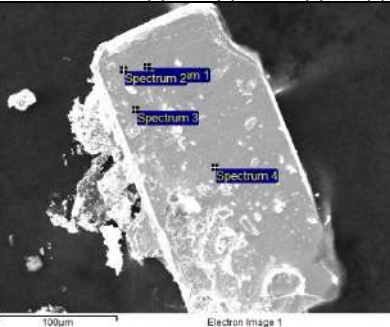
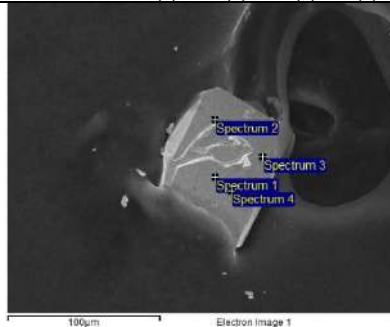
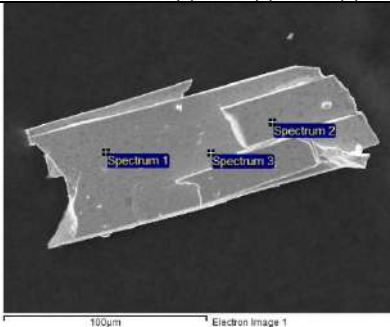
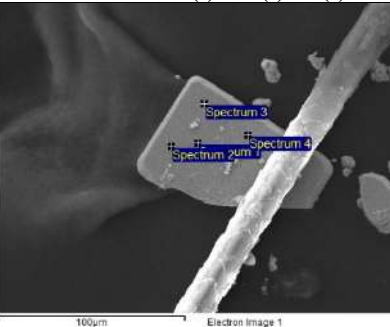
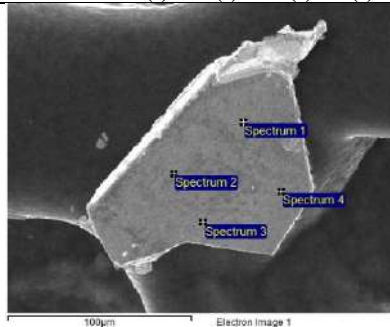
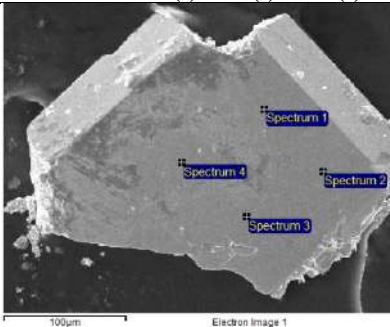
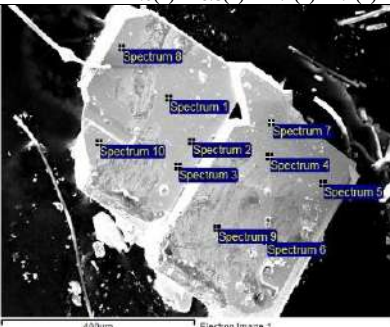
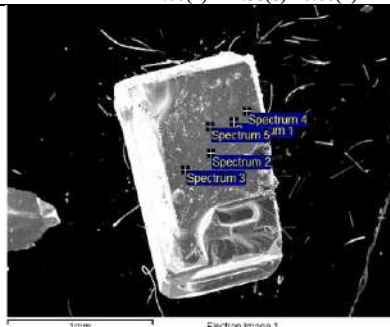
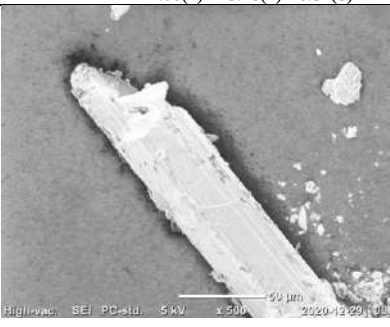
Таблица П1. Состав кристаллов, отобранных из образцов в системах Eu-Pt-M-P, по данным ЛРСА.

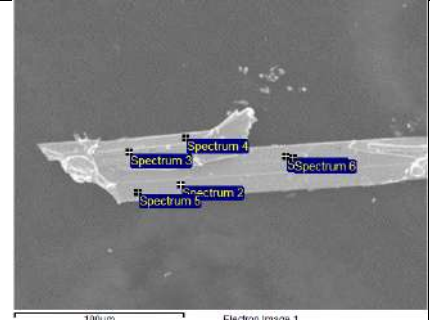
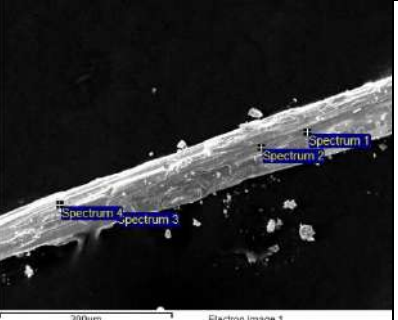
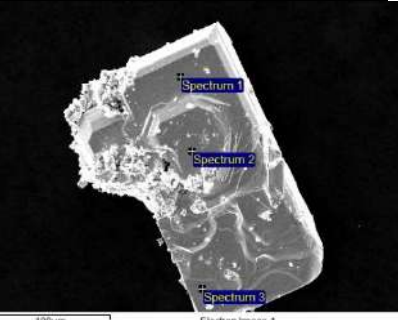
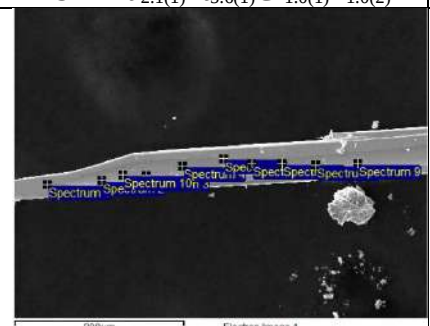
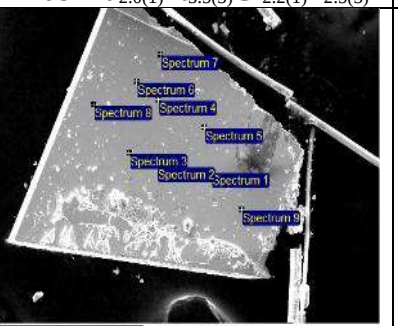
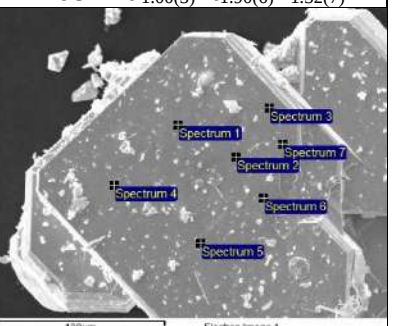
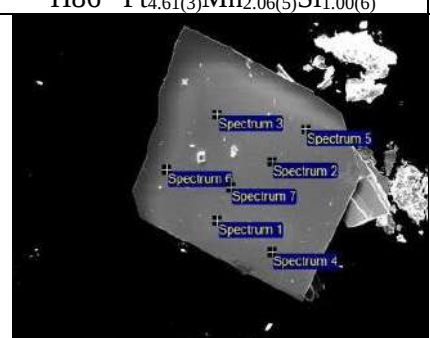
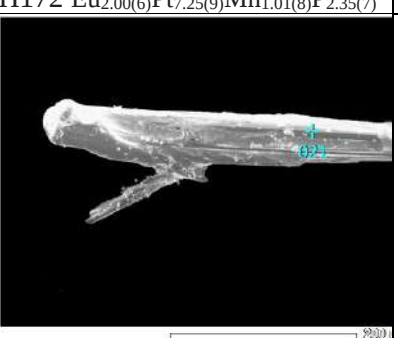
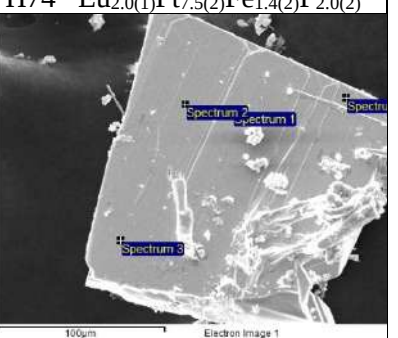
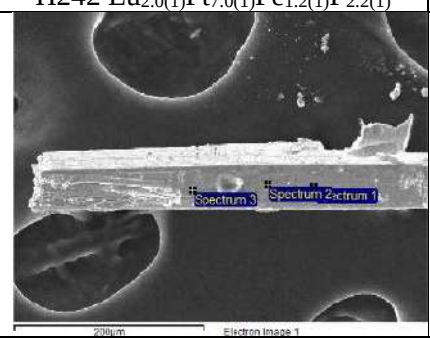
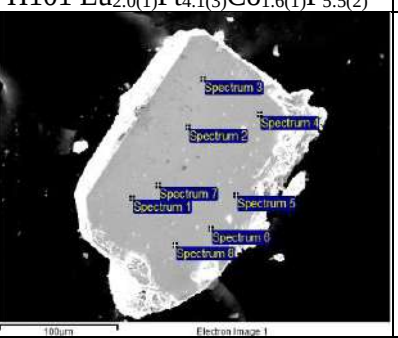
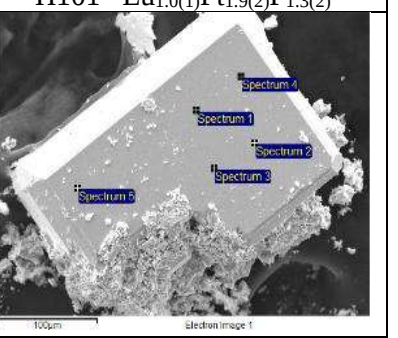
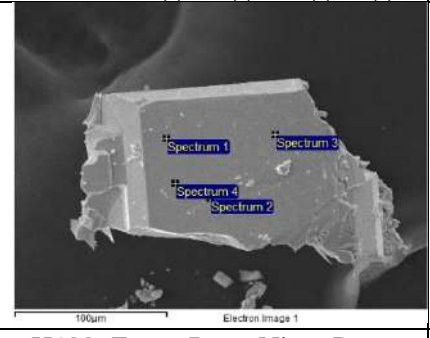
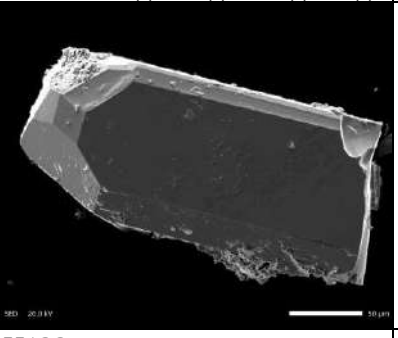
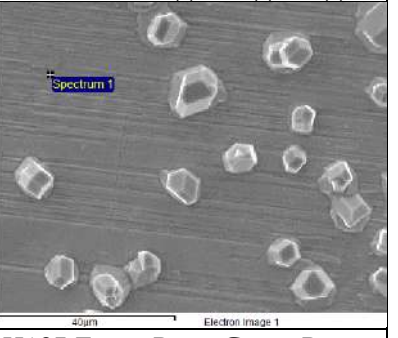
№	Система	Число точек	Элемент	ЛРСА, атомные %			
				Среднее значение	Стандартное отклонение	Макс. значение	Мин. значение
H173	Eu-Pt-Ga-P	18	Eu	17.94	0.30	18.43	17.45
			Pt	59.78	0.88	61.96	58.62
			Ga	8.53	0.27	8.88	7.99
			P	13.75	1.05	15.26	11.36
H102	Eu-Pt-In-P	8	Eu	16.40	1.49	19.18	14.79
			Pt	58.28	0.97	59.68	57.22
			In	8.77	0.61	9.28	7.79
			P	16.56	2.42	19.34	11.94
		4	Eu	15.51	0.82	16.42	14.49
			Pt	31.40	0.46	31.91	31.00
			Pb	52.21	0.89	53.03	50.96
H106	Eu-Pt-Sc-P	10	Eu	25.98	2.08	29.33	23.89
			Pt	48.64	2.48	52.53	44.22
			P	24.64	1.94	27.73	21.40
H149	Eu-Pt-Sc-P	3	Eu	18.81	0.75	19.64	18.18
			Pt	59.33	1.98	61.59	57.92
			Sc	9.44	0.69	9.93	8.65
			P	12.43	2.00	13.74	10.12
		6	Eu	20.03	0.92	20.87	18.70
			Pt	29.93	0.50	30.43	29.13
			Pb	50.05	0.74	50.97	48.97
H121	Eu-Pt-Ti-P	4	Eu	16.64	0.69	17.11	15.63
			Pt	56.41	1.04	57.85	55.54
			Ti	8.78	0.29	9.05	8.40
			P	18.18	1.53	19.58	16.34
H139	Eu-Pt-V-P	7	Eu	30.87	0.62	31.75	30.17
			Pt	48.89	2.36	51.12	44.69
			P	20.24	2.19	24.04	17.13
		3	Eu	20.74	0.31	20.93	20.38
			Pt	68.10	1.38	69.34	66.61
			P	11.16	1.68	13.01	9.74
H199	Eu-Pt-V-P	10	Eu	25.09	0.44	25.80	24.32
			Pt	49.14	1.46	51.80	47.28
			P	25.77	1.78	27.96	22.82
H228	Eu-Pt-V-P	17	Eu	25.59	0.42	26.43	24.88
			Pt	50.34	1.15	52.13	48.41
			P	24.07	1.48	26.71	21.86
H81	Eu-Pt-Cr-P	3	Eu	14.61	1.00	15.75	13.91
			Pt	37.63	0.43	37.96	37.15
			Cr	10.20	0.70	10.79	9.43
			P	37.57	1.17	38.62	36.31
H97	Eu-Pt-Cr-P	9	Eu	20.80	1.32	23.40	19.05
			Pt	39.66	1.53	42.21	38.06
			Cr	12.27	0.85	13.54	10.56
			P	27.26	3.56	32.23	20.85
H108	Eu-Pt-Cr-P	4	Eu	16.35	0.88	17.47	15.55
			Pt	45.20	2.17	47.07	42.09
			Cr	18.22	0.65	18.82	17.44
			P	20.23	2.23	22.79	18.35
			Eu	23.70	0.71	24.51	23.22

		3	Pt	44.92	1.33	46.14	43.50
			P	31.38	1.66	33.29	30.36
H86	Eu-Pt-Mn-P	10	Pt	60.11	0.44	60.80	59.50
			Mn	26.86	0.59	27.60	26.20
			Si	13.04	0.76	13.80	11.70
H172	Eu-Pt-Mn-P	20	Eu	15.87	0.55	17.19	15.01
			Pt	57.49	0.77	58.77	56.21
			Mn	8.03	0.69	9.34	6.52
			P	18.61	0.61	19.72	17.45
H74	Eu-Pt-Fe-P	14	Eu	15.62	0.77	16.97	14.32
			Pt	58.73	1.95	60.39	53.93
			Fe	10.71	1.53	13.50	8.94
			P	14.94	1.47	17.41	12.26
H242	Eu-Pt-Fe-P	21	Eu	15.86	0.83	16.57	13.69
			Pt	56.81	0.97	58.63	54.67
			Fe	9.29	0.51	9.96	8.34
			P	18.04	1.42	21.38	16.12
H101	Eu-Pt-Co-P	3	Eu	15.04	0.86	15.55	14.05
			Pt	30.90	2.33	33.57	29.32
			Co	12.35	0.21	12.47	12.11
			P	41.72	1.28	42.70	40.27
		3	Eu	17.18	1.00	18.22	16.22
			Pt	21.83	0.85	22.65	20.95
			Co	32.35	2.30	34.94	30.54
			P	28.08	3.41	30.59	24.19
		10	Eu	23.42	1.15	25.31	21.86
			Pt	45.17	3.65	50.52	41.41
			P	30.86	4.48	36.20	24.43
H174	Eu-Pt-Co-P	31	Eu	24.29	0.44	25.01	23.43
			Pt	46.60	1.89	49.58	43.54
			Co	1.62	0.2	2.15	1.26
			P	27.50	2.28	31.24	24.00
H178	Eu-Pt-Co-P	12	Eu	25.01	0.52	25.74	24.22
			Pt	47.93	1.45	50.18	45.80
			P	26.87	1.77	29.18	24.27
H122	Eu-Pt-Ni-P	5	Eu	18.78	1.52	20.92	16.81
			Pt	61.02	3.29	64.72	57.16
			Ni	3.56	0.44	4.16	3.20
			P	16.65	3.13	20.94	13.09
		7	Eu	8.20	0.10	8.33	8.06
			Pt	38.91	0.67	39.48	37.68
			Ni	22.82	0.22	23.06	22.41
H105	Eu-Pt-Cu-P	8	P	29.93	0.53	30.98	29.37
			Eu	20.57	1.18	22.80	18.88
			Pt	50.31	1.05	52.19	48.69
			Cu	10.25	1.26	12.74	8.24
H147	Eu-Pt-Cu-P	9	P	18.88	1.92	22.10	16.07
			Eu	15.51	0.72	16.45	14.28
			Pt	50.94	1.32	52.75	49.39
			Cu	17.02	0.72	17.85	15.85
H179	Eu-Pt-Cu-P	17	P	16.54	1.83	19.26	13.47
			Eu	17.66	0.18	17.94	17.39
			Pt	51.13	0.34	51.78	50.69
			Cu	17.56	0.24	17.90	17.01
H107	Eu-Pt-Zn-P	9	P	13.65	0.40	14.57	12.78
			Eu	17.59	0.46	18.53	16.86
			Pt	59.02	1.59	60.53	55.03
			Zn	10.43	0.99	11.81	8.84
			P	12.97	1.27	15.66	11.14

H200	Eu-Pt-Cd-P	13	Eu	18.22	0.56	19.09	17.14
			Pt	59.59	1.43	62.93	57.82
			Cd	9.57	0.55	10.75	8.90
			P	12.62	1.80	15.00	9.00
H201	Eu-Pt-Ag-P	13	Eu	25.24	0.49	25.84	24.26
			Pt	48.86	1.92	53.17	47.48
			P	24.89	2.36	27.90	21.10

Таблица П2. Микрофотографии кристаллов и рассчитанный по данным ЛРСА состав в системах Eu-Pt-M-P.

		
H173 $\text{Eu}_{2.00(3)}\text{Pt}_{6.7(1)}\text{Ga}_{0.95(3)}\text{P}_{1.5(1)}$	H102 $\text{Eu}_{2.0(2)}\text{Pt}_{7.1(1)}\text{In}_{1.1(1)}\text{P}_{2.0(3)}$	H102 $\text{Eu}_{1.48(8)}\text{Pt}_{3.00(4)}\text{Pb}_{4.99(8)}$
		
H106 $\text{Eu}_{1.0(1)}\text{Pt}_{1.9(1)}\text{P}_{0.9(1)}$	H149 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.3(2)}\text{Sc}_{1.0(1)}\text{P}_{1.3(2)}$	H149 $\text{Eu}_{2.00(9)}\text{Pt}_{2.99(5)}\text{Pb}_{5.00(7)}$
		
H121 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.8(1)}\text{Ti}_{1.1(1)}\text{P}_{2.2(2)}$	H139 $\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Pt}_{1.58(8)}\text{P}_{0.66(7)}$	H139 $\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.28(7)}\text{P}_{0.54(8)}$
		
H199 $\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Pt}_{1.96(6)}\text{P}_{1.03(7)}$	H228 $\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{1.97(4)}\text{P}_{0.94(6)}$	H81 $\text{Eu}_{2.0(2)}\text{Pt}_{5.2(1)}\text{Cr}_{1.4(1)}\text{P}_{5.2(2)}$

		
H97 $\text{Eu}_{2.1(1)}\text{Pt}_{5.6(1)}\text{Cr}_{1.0(1)}\text{P}_{1.0(2)}$	H108 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.5(3)}\text{Cr}_{2.2(1)}\text{P}_{2.5(3)}$	H108 $\text{Eu}_{1.00(3)}\text{Pt}_{1.90(6)}\text{P}_{1.32(7)}$
		
H86 $\text{Pt}_{4.61(3)}\text{Mn}_{2.06(5)}\text{Si}_{1.00(6)}$	H172 $\text{Eu}_{2.00(6)}\text{Pt}_{7.25(9)}\text{Mn}_{1.01(8)}\text{P}_{2.35(7)}$	H74 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{7.5(2)}\text{Fe}_{1.4(2)}\text{P}_{2.0(2)}$
		
H242 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{7.0(1)}\text{Fe}_{1.2(1)}\text{P}_{2.2(1)}$	H101 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{4.1(3)}\text{Co}_{1.6(1)}\text{P}_{5.5(2)}$	H101 $\text{Eu}_{1.0(1)}\text{Pt}_{1.9(2)}\text{P}_{1.3(2)}$
		
H101 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{2.5(1)}\text{Co}_{3.8(3)}\text{P}_{3.3(4)}$	H174 $\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{1.92(8)}\text{Co}_{0.07(1)}\text{P}_{1.13(9)}$	H178 $\text{Eu}_{1.00(2)}\text{Pt}_{1.92(6)}\text{P}_{1.07(7)}$
		
H122 $\text{Eu}_{2.0(2)}\text{Pt}_{6.5(4)}\text{Ni}_{0.4(1)}\text{P}_{1.8(3)}$	H122 $\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{4.74(8)}\text{Ni}_{2.78(3)}\text{P}_{3.65(6)}$	H105 $\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{4.9(1)}\text{Cu}_{1.0(1)}\text{P}_{1.8(2)}$

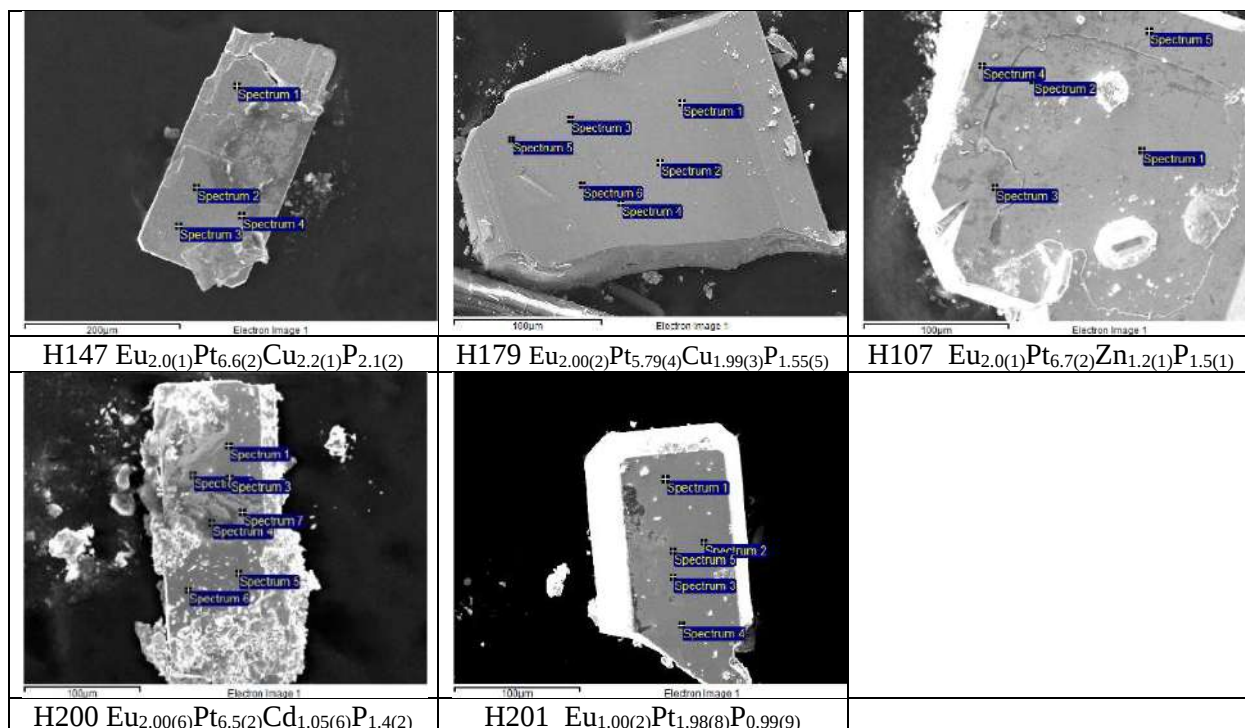


Таблица ПЗ. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$, где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	U_{iso}
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{GaP}_{3.06(3)}$						
Pt1	4e	0	0	0.20734(5)	1	0.0121(4)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0114(4)
Pt3	8g	0	0.5	0.07129(3)	1	0.0122(4)
Eu1	4e	0	0	0.33463(6)	1	0.0107(4)
Ga1	2b	0	0	0.5	1	0.0156(11)
P1	4e	0	0	0.1208(4)	1	0.0157(17)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.53(3)	0.0157(17)
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98(3)}$						
Pt1	4e	0	0	0.20823(6)	1	0.0148(7)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0144(7)
Pt3	8g	0	0.5	0.07424(5)	1	0.0145(6)
Eu1	4e	0	0	0.33314(7)	1	0.0134(7)
In1	2b	0	0	0.5	1	0.0177(11)
P1	4e	0	0	0.1210(4)	1	0.013(2)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.49(3)	0.013(2)
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_{3.00(4)}$						
Pt1	4e	0	0	0.20765(4)	1	0.0167(4)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0149(5)
Pt3	8g	0	0.5	0.06990(3)	1	0.0162(4)
Eu1	4e	0	0	0.33432(5)	1	0.0156(5)
Ti1	2b	0	0	0.5	1	0.0181(16)
P1	4e	0	0	0.1208(4)	1	0.0141(14)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.50(4)	0.012(5)
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_{2.80(4)}$						
Pt1	4e	0	0	0.20750(5)	1	0.0162(4)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0160(5)
Pt3	8g	0	0.5	0.07110(4)	1	0.0198(4)
Eu1	4e	0	0	0.33502(6)	1	0.0154(4)
Cr1	2b	0	0	0.5	1	0.0129(14)
P1	4e	0	0	0.1199(4)	1	0.0163(16)

P2	4d	0	0.5	0.25	0.40(4)	0.006(6)
Eu₂Pt₇MnP_{2.96}(2)						
Pt1	4e	0	0	0.20796(4)	1	0.0184(3)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0193(3)
Pt3	8g	0	0.5	0.07189(3)	1	0.0197(3)
Eu1	4e	0	0	0.33498(4)	1	0.0171(3)
Mn1	2b	0	0	0.5	1	0.0212(11)
P1	4e	0	0	0.12070(3)	1	0.0179(11)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.48(2)	0.0179(11)
Eu₂Pt₇FeP_{3.02}(4)						
Pt1	4e	0	0	0.20738(4)	1	0.0090(4)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0112(4)
Pt3	8g	0	1/2	0.07011(3)	1	0.0118(3)
Eu1	4e	0	0	0.33570(5)	1	0.0082(4)
Fe1	2b	0	0	0.5	1	0.0102(11)
P1	4e	0	0	0.1198(3)	1	0.0103(13)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.51(4)	0.009(5)
Eu₂Pt_{7.07}(2)Ni_{0.93}(2)P_{2.98}(6)						
Pt1	4e	0	0	0.20728(6)	1	0.0083(7)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0107(7)
Pt3	8g	0	0.5	0.07102(5)	1	0.0106(6)
Eu1	4e	0	0	0.33486(7)	1	0.0067(7)
Ni1	2b	0	0	0.5	0.93(2)	0.011(3)
Pt4	2b	0	0	0.5	0.07(2)	0.011(3)
P1	4e	0	0	0.1203(5)	1	0.011(2)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.49(6)	0.003(8)
Eu₂Pt₇ZnP_{3.34}(5)						
Pt1	4e	0	0	0.20745(6)	1	0.0138(6)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0223(7)
Pt3	8g	0	0.5	0.07076(4)	1	0.0142(5)
Eu1	4e	0	0	0.33562(7)	1	0.0124(6)
Zn1	2b	0	0	0.5	1	0.0182(16)
P1	4e	0	0	0.1199(4)	1	0.015(2)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.67(5)	0.026(6)

Таблица П4. Значения параметров атомного смещения, уточненных в анизотропном приближении, для Eu₂Pt₇MP_{4-x}, где М = Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn.

<i>Атом</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Eu₂Pt₇GaP_{3.06}(3)						
Pt1	0.0121(5)	0.0121(5)	0.0120(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0136(6)	0.0136(6)	0.0069(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0132(5)	0.0118(5)	0.0116(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0118(5)	0.0118(5)	0.0084(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Ga1	0.0133(16)	0.0133(16)	0.020(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.014(2)	0.014(2)	0.019(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.014(2)	0.014(2)	0.019(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt₇InP_{2.98}(3)						
Pt1	0.0188(8)	0.0188(8)	0.0068(10)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0195(10)	0.0195(10)	0.0042(11)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0187(8)	0.0188(8)	0.0059(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0179(9)	0.0179(9)	0.0045(11)	0.0000	0.0000	0.0000
In1	0.0209(15)	0.0209(15)	0.011(2)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.016(3)	0.016(3)	0.006(5)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.016(3)	0.016(3)	0.006(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt₇TiP_{3.00}(4)						
Pt1	0.0189(5)	0.0189(5)	0.0122(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0184(6)	0.0184(6)	0.0080(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0197(5)	0.0182(5)	0.0108(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0185(6)	0.0185(6)	0.0099(8)	0.0000	0.0000	0.0000

Ti1	0.022(2)	0.022(2)	0.010(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.016(2)	0.016(2)	0.009(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.009(6)	0.009(6)	0.018(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt₇CrP_{2.80(4)}						
Pt1	0.0179(5)	0.0179(5)	0.0127(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0180(6)	0.0180(6)	0.0119(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0224(5)	0.0210(5)	0.0160(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0173(6)	0.0173(6)	0.0114(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Cr1	0.015(2)	0.015(2)	0.009(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.017(2)	0.017(2)	0.015(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.008(7)	0.008(7)	0.001(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt₇MnP_{2.96(2)}						
Pt1	0.0165(3)	0.0165(3)	0.0222(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0170(3)	0.0185(4)	0.0223(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0194(4)	0.0194(4)	0.0202(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0164(4)	0.0164(4)	0.0184(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Mn1	0.0211(16)	0.0211(16)	0.021(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.0143(15)	0.0143(15)	0.025(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.0143(15)	0.0143(15)	0.025(3)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt₇FeP_{3.02(4)}						
Pt1	0.0098(4)	0.0098(4)	0.0075(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0129(5)	0.0129(5)	0.0077(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0131(5)	0.0121(5)	0.0102(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0096(5)	0.0096(5)	0.0054(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Fe1	0.0102(16)	0.0102(16)	0.010(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.0102(19)	0.0102(19)	0.011(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.012(6)	0.012(6)	0.002(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt_{7.07(2)}Ni_{0.93(2)}P_{2.98(6)}						
Pt1	0.0060(8)	0.0060(8)	0.0130(10)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0107(10)	0.0107(10)	0.0105(12)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0098(8)	0.0077(8)	0.0143(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0055(9)	0.0055(9)	0.0089(12)	0.0000	0.0000	0.0000
Ni1	0.007(3)	0.007(3)	0.020(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt4	0.007(3)	0.007(3)	0.020(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.007(3)	0.007(3)	0.018(6)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	-0.009(8)	-0.009(8)	0.033(17)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu₂Pt₇ZnP_{3.34(5)}						
Pt1	0.0142(7)	0.0142(7)	0.0132(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0248(10)	0.0248(10)	0.0174(12)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0146(7)	0.0131(7)	0.0149(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu1	0.0138(8)	0.0138(8)	0.0097(10)	0.0000	0.0000	0.0000
Zn1	0.017(2)	0.017(2)	0.021(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.013(4)	0.013(4)	0.017(5)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.027(8)	0.027(8)	0.023(10)	0.0000	0.0000	0.0000

Таблица П5. Основные межатомные расстояния в структурах Eu₂Pt₇MP_{4-x}, где М = Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn.

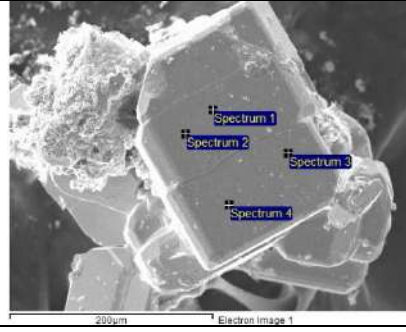
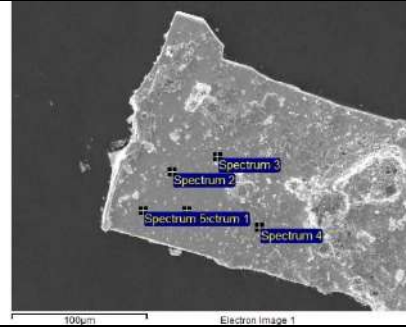
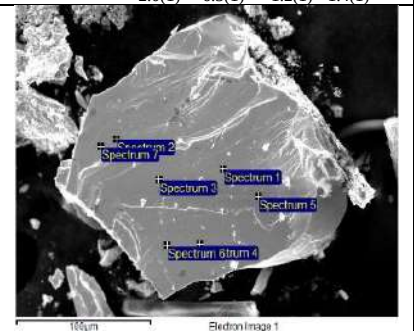
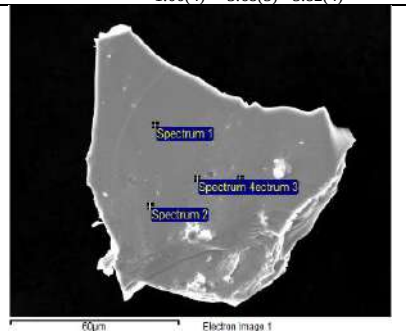
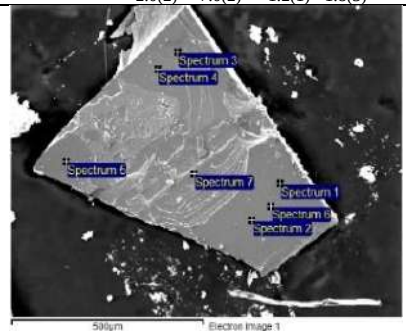
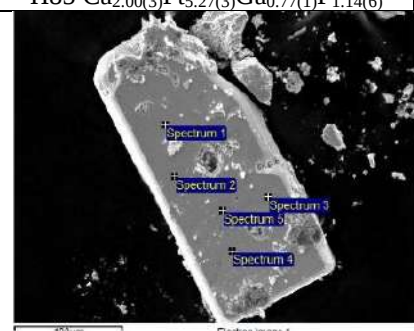
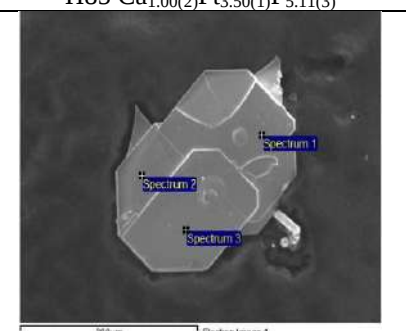
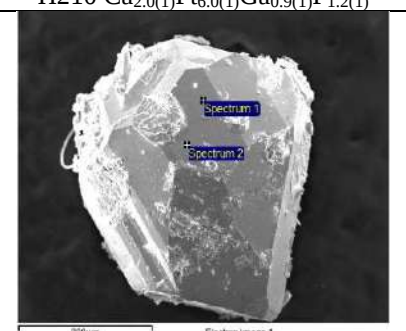
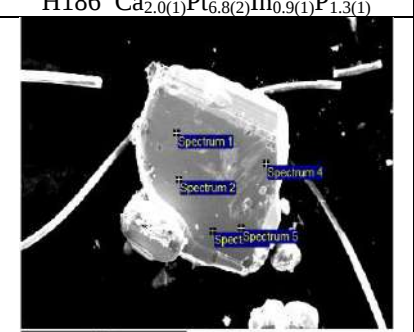
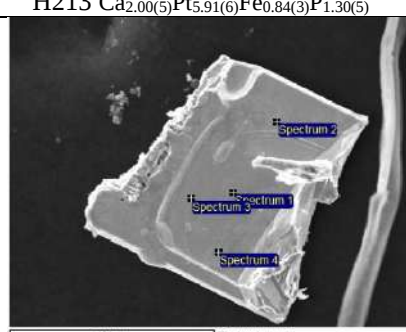
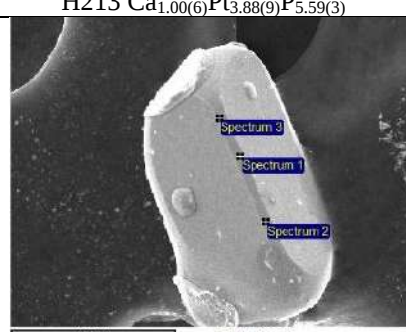
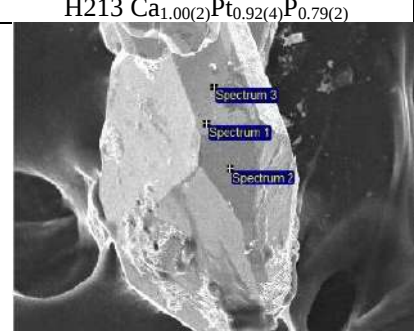
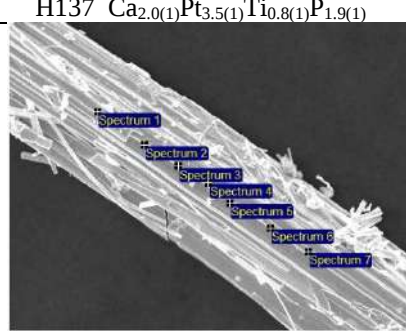
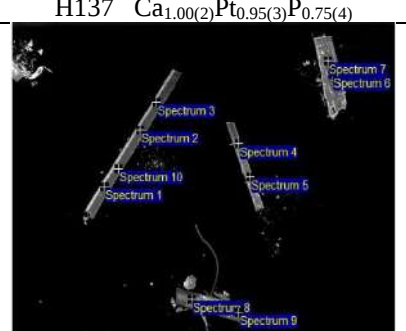
Атомы	Расстояния, Å							
	Eu/Ga	Eu/In	Eu/Ti	Eu/Cr	Eu/Mn	Eu/Fe	Eu/Ni	Eu/Zn
Pt1-	P2	2.3208(7)	2.3266(10)	2.3203(9)	2.3135(7)	2.3142(6)	2.3154(6)	2.3208(10)
	P1	2.323(10)	2.364(11)	2.338(8)	2.348(10)	2.333(7)	2.334(8)	2.325(13)
	Eu	3.0692(9)	3.0855(13)	3.0730(12)	3.0672(8)	3.0824(8)	3.0759(8)	3.0695(13)
Pt2-	Pt3	2.7810(8)	2.8599(12)	2.7617(10)	2.7727(7)	2.7906(6)	2.7496(7)	2.7746(12)
	M	2.8552(6)	2.8747(9)	2.8576(10)	2.8474(2)	2.8605(5)	2.8538(4)	2.8543(9)
Pt3-	P1	2.416(5)	2.395(6)	2.442(5)	2.401(5)	2.408(4)	2.413(4)	2.415(7)
	M	2.7810(8)	2.8600(12)	2.7617(10)	2.7727(7)	2.7906(6)	2.7496(7)	2.7746(12)
	Pt3	2.8552(6)	2.8747(9)	2.8576(10)	2.8474(2)	2.8605(5)	2.8538(4)	2.8543(9)
	Eu	3.2321(15)	3.230(2)	3.2767(18)	3.227(3)	3.2087(11)	3.2203(13)	3.231(2)
Eu-	P2	3.0383(13)	3.0344(17)	3.0396(15)	3.0416(12)	3.0426(9)	3.047(1)	3.0410(18)
	P1	3.096(4)	3.132(5)	3.103(3)	3.093(4)	3.096(3)	3.091(3)	3.095(5)

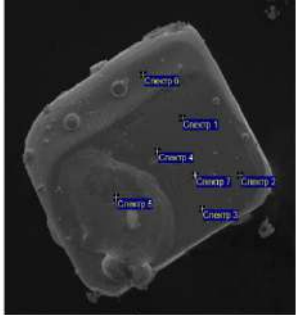
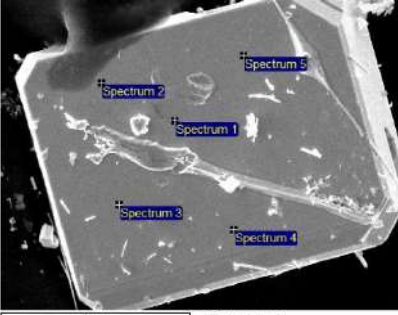
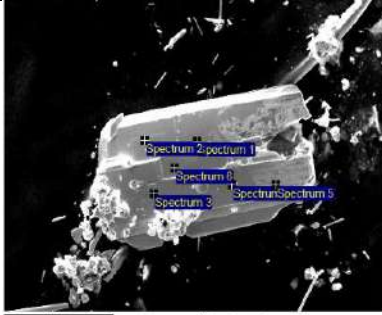
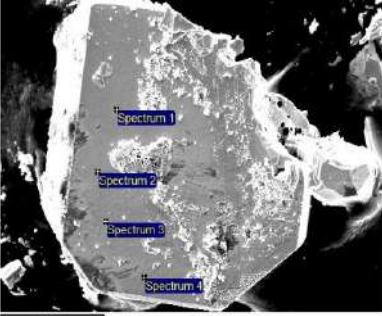
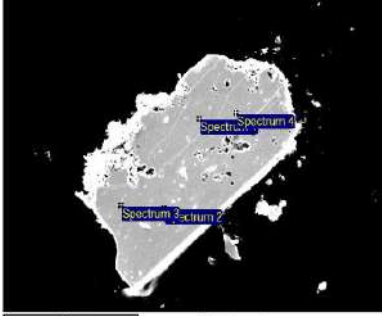
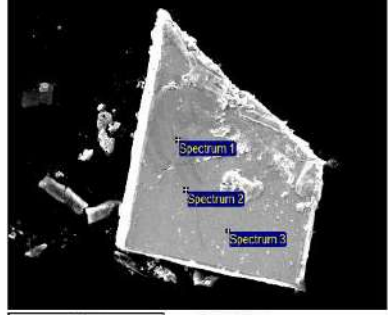
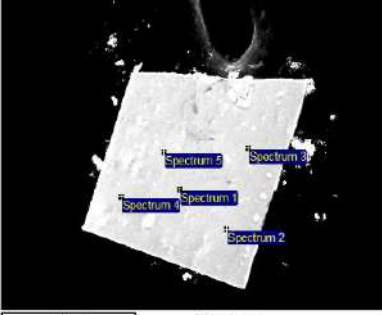
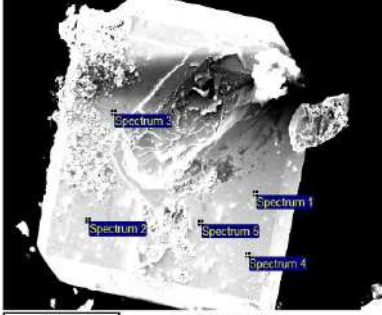
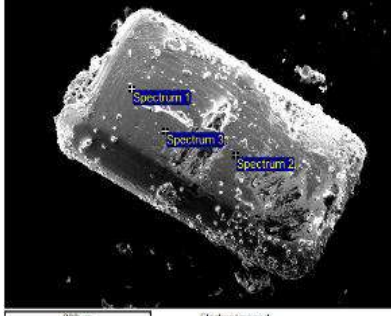
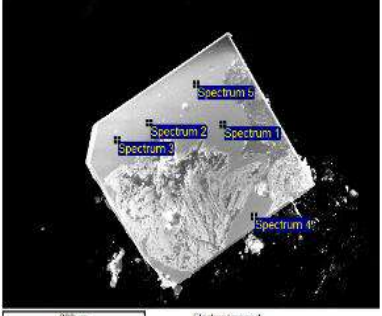
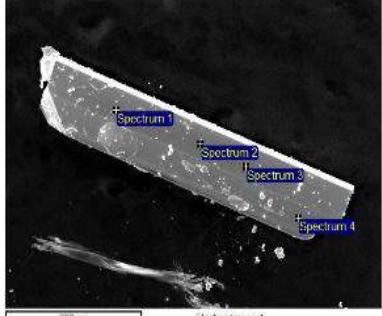
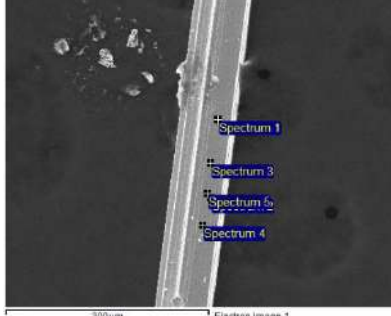
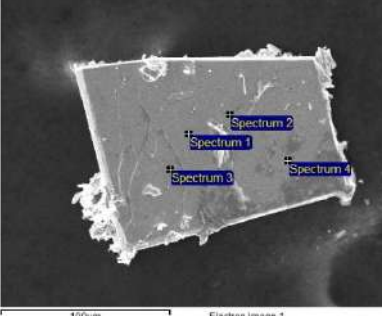
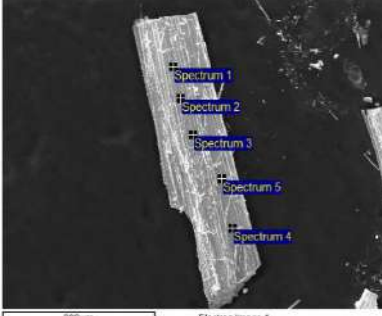
Таблица П6. Состав кристаллов, полученных в системах Ca-Pt-M-P, по данным ЛРСА.

№	Система	Число точек	Элемент	ЛРСА, атомные %			
				Среднее значение	Стандартное отклонение	Макс. значение	Мин. значение
H71	Ca-Pt-Al-P	18	Ca	18.30	0.89	20.27	16.85
			Pt	57.90	1.13	60.59	56.26
			Al	10.95	0.94	13.51	9.29
			P	12.85	1.29	14.82	9.46
		10	Ca	9.52	0.37	10.12	9.01
			Pt	35.02	0.52	35.74	34.38
			P	55.46	0.39	56.05	54.83
H77	Ca-Pt-Al-P	5	Ca	16.75	1.32	18.40	14.90
			Pt	58.67	1.46	61.00	57.00
			Al	9.91	0.85	11.10	8.80
			P	14.69	2.34	17.60	11.30
H185	Ca-Pt-Ga-P	7	Ca	21.81	0.32	22.32	21.33
			Pt	57.42	0.42	57.91	56.88
			Ga	8.37	0.14	8.51	8.12
			P	12.40	0.65	13.18	11.67
		4	Ca	10.40	0.18	10.51	10.14
			Pt	36.43	0.14	36.60	36.28
			P	53.17	0.28	53.50	52.89
H210	Ca-Pt-Ga-P	25	Ca	19.79	0.90	21.65	18.01
			Pt	59.84	1.00	62.24	57.85
			Ga	8.60	0.31	9.31	8.21
			P	11.76	0.91	13.73	10.17
H186	Ca-Pt-In-P	12	Ca	18.18	0.84	19.77	16.81
			Pt	61.63	2.01	64.89	59.49
			In	8.56	0.43	9.07	8.00
			P	11.63	1.15	13.50	9.80
H213	Ca-Pt-Sc-P	3	Ca	19.91	0.46	20.38	19.47
			Pt	58.81	0.57	59.47	58.45
			Fe	8.33	0.33	8.66	8.00
			P	12.95	0.46	13.35	12.45
		5	Ca	9.53	0.59	10.41	8.88
			Pt	36.92	0.87	37.89	36.05
			P	53.24	0.29	53.59	52.86
		9	Ca	36.77	0.82	37.73	35.73
			Pt	33.95	1.43	35.89	32.54
			P	29.04	0.76	30.09	28.11
H137	Ca-Pt-Ti-P	3	Ca	11.25	1.00	11.91	10.10
			Pt	38.86	0.86	39.79	38.09
			P	49.88	1.46	51.18	48.30
		8	Ca	37.13	0.88	37.92	35.46
			Pt	35.20	1.01	37.17	33.91
			P	27.67	1.62	30.07	24.93
		4	Ca	24.27	1.11	25.29	22.76
			Pt	42.91	2.53	46.04	39.99
			Ti	10.19	0.84	11.37	9.49
			P	22.65	0.80	23.35	21.50
H103	Ca-Pt-Cr-P	12	Ca	21.13	0.94	23.27	20.20
			Pt	39.46	1.24	41.03	36.48
			Cr	13.48	0.53	14.23	12.09
			P	25.93	1.20	28.17	23.64
H248	Ca-Pt-Cr-P	11	Ca	19.61	0.50	20.30	18.69
			Pt	42.45	0.60	43.88	41.65
			Cr	13.40	1.15	15.72	12.55
			P	24.54	1.06	25.58	22.56

H162	Ca-Pt-Mn-P	15	Ca	15.67	0.35	16.17	15.06
			Pt	56.44	0.52	57.15	55.38
			Mn	9.14	0.32	9.65	8.05
			P	18.56	0.59	19.26	17.27
H109	Ca-Pt-Fe-P	8	Ca	15.68	0.53	16.13	14.65
			Pt	51.64	1.44	54.60	50.41
			Fe	8.98	0.14	9.15	8.73
			P	23.71	0.90	24.46	21.78
H243	Ca-Pt-Fe-P	23	Ca	17.77	0.33	18.93	17.18
			Pt	54.89	0.72	56.36	52.74
			Fe	8.24	0.37	8.96	7.66
			P	19.10	0.74	20.27	16.66
		10	Ca	18.65	0.39	19.25	18.18
			Pt	46.64	0.56	47.88	46.06
			Fe	12.38	0.35	13.04	11.96
			P	22.33	0.55	23.44	21.56
H163	Ca-Pt-Co-P	7	Ca	9.82	0.60	10.32	8.62
			Pt	41.83	1.94	45.91	40.02
			Co	23.80	0.86	24.85	22.63
			P	24.55	2.19	26.78	20.63
		4	Ca	10.55	0.19	10.72	10.28
			Pt	35.68	0.41	35.96	35.08
			P	53.77	0.35	54.26	53.51
		8	Ca	20.97	1.42	22.68	19.39
			Pt	66.15	2.94	69.33	62.20
			P	10.82	2.46	14.12	8.47
H164	Ca-Pt-Ni-P	4	Ca	21.28	0.44	21.84	20.80
			Pt	61.43	0.79	62.18	60.34
			Ni	2.96	0.22	3.18	2.77
			P	14.33	1.18	15.68	12.85
		5	Ca	25.41	0.64	26.34	24.82
			Pt	65.63	0.63	66.51	65.09
			P	8.34	1.13	9.53	6.77
H212	Ca-Pt-Ni-P	20	Ca	25.30	0.79	26.34	22.64
			Pt	44.11	1.77	49.05	42.14
			Ni	3.05	0.20	3.55	2.75
			P	27.55	1.17	29.20	24.18
		5	Ca	21.90	0.23	22.29	21.73
			Pt	63.81	0.62	64.80	63.12
			P	14.30	0.83	15.08	12.91
		9	Ca	38.65	0.80	39.67	37.62
			Pt	31.57	1.42	33.50	30.02
			P	29.69	0.78	30.71	28.44
H148	Ca-Pt-Cu-P	6	Ca	19.00	1.14	20.71	17.59
			Pt	48.02	1.75	50.74	45.64
			Cu	14.18	2.20	16.06	11.12
			P	18.80	2.31	21.80	15.95
		5	Ca	19.44	0.91	20.60	18.59
			Pt	60.19	0.81	61.41	59.36
			P	18.65	1.89	21.29	16.06
H211	Ca-Pt-Cu-P	13	Ca	20.85	1.16	22.60	19.30
			Pt	48.66	2.01	52.07	46.05
			Cu	12.87	0.42	13.56	12.11
			P	17.62	1.40	19.77	15.02
H138	Ca-Pt-Zn-P	8	Ca	17.47	0.48	18.46	17.04
			Pt	55.57	1.25	57.62	53.89
			Zn	8.94	0.83	10.75	8.12
			P	17.52	1.41	19.84	15.34

Таблица П7. Микрофотографии кристаллов и рассчитанный по данным ЛРСА состав в системах Ca-Pt-M-P.

		
H71 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.3(1)}\text{Al}_{1.2(1)}\text{P}_{1.4(1)}$	H71 $\text{Ca}_{1.00(4)}\text{Pt}_{3.68(5)}\text{P}_{5.82(4)}$	H77 $\text{Ca}_{2.0(2)}\text{Pt}_{7.0(2)}\text{Al}_{1.2(1)}\text{P}_{1.8(3)}$
		
H85 $\text{Ca}_{2.00(3)}\text{Pt}_{5.27(3)}\text{Ga}_{0.77(1)}\text{P}_{1.14(6)}$	H85 $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.50(1)}\text{P}_{5.11(3)}$	H210 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.0(1)}\text{Ga}_{0.9(1)}\text{P}_{1.2(1)}$
		
H186 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.8(2)}\text{In}_{0.9(1)}\text{P}_{1.3(1)}$	H213 $\text{Ca}_{2.00(5)}\text{Pt}_{5.91(6)}\text{Fe}_{0.84(3)}\text{P}_{1.30(5)}$	H213 $\text{Ca}_{1.00(6)}\text{Pt}_{3.88(9)}\text{P}_{5.59(3)}$
		
H213 $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{0.92(4)}\text{P}_{0.79(2)}$	H137 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{3.5(1)}\text{Ti}_{0.8(1)}\text{P}_{1.9(1)}$	H137 $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{0.95(3)}\text{P}_{0.75(4)}$
		
H137 $\text{Ca}_{1.2(1)}\text{Pt}_{4.0(1)}\text{P}_{5.1(2)}$	H103 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{3.7(1)}\text{Cr}_{1.3(1)}\text{P}_{2.5(1)}$	H248 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{4.3(1)}\text{Cr}_{1.4(1)}\text{P}_{2.5(1)}$

		
H162 $\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{7.20(6)}\text{Mn}_{1.17(4)}\text{P}_{2.37(8)}$	H109 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.6(2)}\text{Fe}_{1.1(1)}\text{P}_{3.0(1)}$	H243 $\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{6.18(8)}\text{Fe}_{0.93(4)}\text{P}_{2.15(8)}$
		
H243 $\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{5.00(6)}\text{Fe}_{1.32(4)}\text{P}_{2.40(6)}$	H163 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{8.5(4)}\text{Co}_{4.8(2)}\text{P}_{5.0(4)}$	H163 $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.38(4)}\text{P}_{5.10(3)}$
		
H163 $\text{Ca}_{1.0(1)}\text{Pt}_{3.2(1)}\text{P}_{0.5(1)}$	H164 $\text{Ca}_{2.00(4)}\text{Pt}_{5.77(7)}\text{Ni}_{0.27(2)}\text{P}_{1.4(1)}$	H164 $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{2.58(2)}\text{P}_{0.33(4)}$
		
H212 $\text{Ca}_{1.00(3)}\text{Pt}_{1.74(7)}\text{Ni}_{0.12(1)}\text{P}_{1.09(5)}$	H212 $\text{Ca}_{1.00(1)}\text{Pt}_{2.91(3)}\text{P}_{0.65(4)}$	H212 $\text{Ca}_{1.00(2)}\text{Pt}_{0.82(4)}\text{P}_{0.77(2)}$
		
H148 $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.0(1)}\text{Cu}_{1.5(2)}\text{P}_{2.0(2)}$	H148 $\text{Ca}_{1.00(5)}\text{Pt}_{3.10(4)}\text{P}_{0.96(10)}$	H211 $\text{Ca}_{2.0(3)}\text{Pt}_{5.2(6)}\text{Cu}_{1.4(1)}\text{P}_{1.7(3)}$

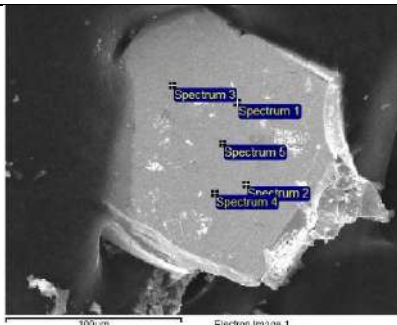
		
H138 Ca _{2.0(1)} Pt _{6.2(1)} Zn _{1.0(1)} P _{1.9(1)}		

Таблица П8. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для Ca₂Pt₇MP_{4-x}, где M = Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	U_{iso}
Ca₂Pt₇AlP_{3.00(4)}						
Pt1	4e	0	0	0.20675(4)	1	0.0135(3)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0148(3)
Pt3	8g	0	0.5	0.07178(3)	1	0.0135(3)
Ca1	4e	0	0	0.3347(2)	1	0.0196(12)
Al1	2b	0	0	0.5	1	0.0086(19)
P1	4e	0	0	0.1231(3)	1	0.0132(12)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.50(4)	0.013(4)
Ca₂Pt₇GaP_{3.04(7)}						
Pt1	4e	0	0	0.20701(5)	1	0.0176(6)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0194(7)
Pt3	8g	0	0.5	0.07278(5)	1	0.0182(6)
Ca1	4e	0	0	0.3343(3)	1	0.027(2)
Ga1	2b	0	0	0.5	1	0.0165(13)
P1	4e	0	0	0.1221(3)	1	0.0136(19)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.52(7)	0.020(8)
Ca₂Pt₇InP_{2.82(4)}						
Pt1	4e	0	0	0.20805(5)	1	0.0133(5)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0134(5)
Pt3	8g	0	0.5	0.07571(4)	1	0.0131(5)
Ca1	4e	0	0	0.3322(3)	1	0.0144(16)
In1	2b	0	0	0.5	1	0.0129(8)
P1	4e	0	0	0.1247(3)	1	0.0091(17)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.41(4)	0.0091(17)
Ca₂Pt₇TiP_{3.24(4)}						
Pt1	4e	0	0	0.20725(3)	1	0.0198(3)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0197(3)
Pt3	8g	0	0.5	0.07114(2)	1	0.0204(3)
Ca1	4e	0	0	0.33382(17)	1	0.0237(9)
Ti1	2b	0	0	0.5	1	0.0165(9)
P1	4e	0	0	0.12226(18)	1	0.0160(9)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.62(4)	0.029(4)
Ca₂Pt_{7.12(2)}Cr_{0.88(2)}P_{2.92(5)}						
Pt1	4e	0	0	0.20736(5)	1	0.0182(5)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0193(6)
Pt3	8g	0	0.5	0.07274(4)	1	0.0207(4)
Ca1	4e	0	0	0.3344(3)	1	0.0214(17)
Cr1	2b	0	0	0.5	0.88(2)	0.019(2)
Pt4	2b	0	0	0.5	0.12(2)	0.019(2)
P1	4e	0	0	0.1229(4)	1	0.017(2)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.46(5)	0.017(7)

Ca₂Pt₇MnP_{2.94}(3)						
Pt1	4e	0	0	0.20780(5)	1	0.0082(4)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0088(4)
Pt3	8g	0	0.5	0.07326(4)	1	0.0097(5)
Ca1	4e	0	0	0.33470(3)	1	0.0153(15)
Mn1	2b	0	0	0.5	1	0.0050(13)
P1	4e	0	0	0.12330(3)	1	0.0063(15)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.47(3)	0.0063(15)
Ca₂Pt₇FeP_{3.00}(6)						
Pt1	4e	0	0	0.20693(5)	1	0.0122(4)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0134(5)
Pt3	8g	0	0.5	0.07182(4)	1	0.0141(4)
Ca1	4e	0	0	0.3352(3)	1	0.0180(15)
Fe1	2b	0	0	0.5	1	0.0118(13)
P1	4e	0	0	0.1218(3)	1	0.0101(15)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.50(6)	0.010(6)
Ca₂Pt_{7.34}(3)Ni_{0.66}(3)P_{3.00}(6)						
Pt1	Pt	0	0	0.20758(8)	1	0.0271(10)
Pt2	Pt	0	0	0	1	0.0306(11)
Pt3	Pt	0	0.5	0.07481(8)	1	0.0323(10)
Ca1	Ca	0	0	0.3338(5)	1	0.026(3)
Ni1	Ni	0	0	0.5	0.66(3)	0.028(3)
Pt4	Pt	0	0	0.5	0.34(3)	0.028(3)
P1	P	0	0	0.1235(6)	1	0.024(3)
P2	P	0	0.5	0.25	0.50(6)	0.024(3)
Ca₂Pt₇ZnP_{2.78}(2)						
Pt1	4e	0	0	0.20740(3)	1	0.0134(3)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.0138(3)
Pt3	8g	0	0.5	0.07224(2)	1	0.0204(4)
Ca1	4e	0	0	0.33567(19)	1	0.0184(10)
Zn1	2b	0	0	0.5	1	0.0142(8)
P1	4e	0	0	0.1222(2)	1	0.0094(9)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.39(2)	0.0094(9)

Таблица П9. Значения параметров атомного смещения, уточненных в анизотропном приближении, для Ca₂Pt₇MP_{4-x}, где M = Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn.

<i>Атом</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Ca₂Pt₇AlP_{3.00}(4)						
Pt1	0.0147(3)	0.0147(3)	0.0112(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0155(4)	0.0155(4)	0.0133(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0151(4)	0.0139(4)	0.0123(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.0168(16)	0.0168(16)	0.025(3)	0.0000	0.0000	0.0000
Al1	0.012(3)	0.012(3)	0.001(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.0151(18)	0.0151(18)	0.009(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.006(5)	0.006(5)	0.028(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt₇GaP_{3.04}(7)						
Pt1	0.0229(8)	0.0229(8)	0.0070(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0237(9)	0.0237(9)	0.0109(11)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0223(8)	0.0211(8)	0.0111(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.029(3)	0.029(3)	0.023(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Ga1	0.024(2)	0.024(2)	0.001(2)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.023(3)	0.023(3)	-0.005(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.023(8)	0.023(8)	0.013(11)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt₇InP_{2.82}(4)						
Pt1	0.0142(6)	0.0142(6)	0.0115(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0136(7)	0.0136(7)	0.0128(10)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0133(6)	0.0140(6)	0.0119(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.017(2)	0.017(2)	0.009(3)	0.0000	0.0000	0.0000
In1	0.0143(11)	0.0143(11)	0.0100(16)	0.0000	0.0000	0.0000

P1	0.008(2)	0.008(2)	0.011(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.008(2)	0.008(2)	0.011(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt₇TiP_{3.24(4)}						
Pt1	0.0189(3)	0.0189(3)	0.0217(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0180(3)	0.0187(3)	0.0223(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0188(4)	0.0188(4)	0.0238(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.0221(12)	0.0221(12)	0.027(2)	0.0000	0.0000	0.0000
Ti1	0.0174(14)	0.0174(14)	0.015(2)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.0168(14)	0.0168(14)	0.015(2)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.025(4)	0.025(4)	0.036(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt_{7.12(2)}Cr_{0.88(2)}P_{2.92(5)}						
Pt1	0.0207(6)	0.0207(6)	0.0134(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0214(8)	0.0214(8)	0.0151(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0228(7)	0.0214(7)	0.0179(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.021(3)	0.021(3)	0.022(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Cr1	0.023(3)	0.023(3)	0.011(3)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt4	0.023(3)	0.023(3)	0.011(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.021(3)	0.021(3)	0.011(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.019(9)	0.019(9)	0.014(11)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt₇MnP_{2.94(3)}						
Pt1	0.0103(5)	0.0103(5)	0.0040(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0086(5)	0.0100(5)	0.0079(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0103(6)	0.0103(6)	0.0085(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.014(2)	0.014(2)	0.017(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Mn1	0.0070(19)	0.0070(19)	0.001(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.011(2)	0.011(2)	-0.004(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.011(2)	0.011(2)	-0.004(3)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt₇FeP_{3.00(6)}						
Pt1	0.0147(5)	0.0147(5)	0.0071(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0157(6)	0.0157(6)	0.0087(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0165(5)	0.0152(5)	0.0106(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.018(2)	0.018(2)	0.017(3)	0.0000	0.0000	0.0000
Fe1	0.016(2)	0.016(2)	0.003(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.015(2)	0.015(2)	0.001(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.013(7)	0.013(7)	0.005(9)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt_{7.34(3)}Ni_{0.66(3)}P_{3.00(6)}						
Pt1	0.0235(12)	0.0235(12)	0.0343(16)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0265(14)	0.0265(14)	0.039(2)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0283(12)	0.0262(12)	0.0424(15)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.018(4)	0.018(4)	0.042(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Ni1	0.025(3)	0.025(3)	0.035(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt4	0.025(3)	0.025(3)	0.035(4)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.019(4)	0.019(4)	0.034(8)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.019(4)	0.019(4)	0.034(8)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca₂Pt₇ZnP_{2.78(2)}						
Pt1	0.0167(4)	0.0167(4)	0.0069(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0160(4)	0.0159(4)	0.0095(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt3	0.0237(5)	0.0237(5)	0.0137(6)	0.0000	0.0000	0.0000
Ca1	0.0200(14)	0.0200(14)	0.015(2)	0.0000	0.0000	0.0000
Zn1	0.0182(11)	0.0182(11)	0.0063(15)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.0130(14)	0.0130(14)	0.0023(19)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.0130(14)	0.0130(14)	0.0023(19)	0.0000	0.0000	0.0000

Таблица П10. Основные межатомные расстояния в структурах $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$.

Атомы		Расстояния, Å				
		Ca/Al	Ca/Ga	Ca/In	Ca/Ti	Ca/Cr
Pt1-	P2	2.3077(6)	2.3054(7)	2.3081(7)	2.3055(4)	2.3008(7)
	P1	2.244(7)	2.279(8)	2.252(9)	2.287(5)	2.263(10)
	Ca	3.033(2)	3.032(3)	3.045(3)	3.0341(17)	3.037(3)
Pt2-	Pt3	2.7727(6)	2.7928(10)	2.8677(9)	2.7669(4)	2.7908(7)
	M	2.8209(4)	2.8224(6)	2.8441(4)	2.82567(7)	2.8242(2)
	Pt3	2.8209(4)	2.8224(6)	2.8441(4)	2.82567(7)	2.8242(2)
Pt3-	P1	2.424(4)	2.395(5)	2.407(5)	2.426(3)	2.408(5)
	M	2.7727(6)	2.7928(10)	2.8677(9)	2.7669(4)	2.7908(7)
	Pt3	2.8209(4)	2.8224(6)	2.8441(4)	2.82567(7)	2.8242(2)
Ca-	P2	3.025(5)	3.016(7)	2.995(5)	3.013(3)	3.017(6)
	P1	3.039(3)	3.056(4)	3.073(5)	3.063(3)	3.047(5)
Атомы		Расстояния, Å				
		Ca/Mn	Ca/Fe	Ca/Ni	Ca/Zn	
Pt1-	P2	2.2978(7)	2.2996(7)	2.3051(14)	2.2986(4)	
	P1	2.250(9)	2.267(8)	2.271(16)	2.262(5)	
	Ca	3.053(3)	3.033(3)	3.042(5)	3.0522(19)	
Pt2-	Pt3	2.8004(8)	2.7625(8)	2.8433(19)	2.7720(5)	
	M	2.8303(4)	2.8187(4)	2.8286(13)	2.82984(14)	
	Pt3	2.8303(4)	2.8187(4)	2.8286(13)	2.82984(14)	
Pt3-	P1	2.412(5)	2.397(5)	2.394(9)	2.401(3)	
	M	2.8005(8)	2.7626(8)	2.8433(19)	2.7720(5)	
	Pt3	2.8303(4)	2.8187(4)	2.8286(13)	2.82984(14)	
Ca-	P2	3.029(7)	3.019(6)	3.021(10)	3.030(4)	
	P1	3.039(4)	3.043(4)	3.054(8)	3.043(3)	

Таблица П11. Состав кристаллов, полученных в системе Eu-Pt-Mn-Ge , по данным ЛРСА.

№	Число точек	Элемент	ЛРСА, атомные %				Усреднённый состав
			Среднее значение	Стандартное отклонение	Макс. значение	Мин. значение	
H230	11	Eu	11.50	0.29	12.09	11.09	$\text{Eu}_{1.00(3)}\text{Pt}_{4.69(3)}\text{Ge}_{3.01(4)}$
		Pt	53.92	0.37	54.48	53.38	
		Ge	34.58	0.44	35.07	34.01	
H231	8	Eu	8.02	0.37	8.46	7.57	$\text{Eu}_{1.0(1)}\text{Pt}_{3.4(4)}\text{Ge}_{1.8(2)}\text{In}_{6.2(5)}$
		Pt	27.41	2.89	30.93	23.42	
		In	49.85	3.70	55.16	45.50	
		Ge	14.73	1.15	16.13	12.96	
	4	Eu	19.58	0.10	19.69	19.45	$\text{Eu}_{1.00(1)}\text{Pt}_{0.98(1)}\text{Ge}_{3.03(3)}$
		Pt	19.24	0.07	19.35	19.19	
		Ge	59.25	0.62	59.84	58.39	

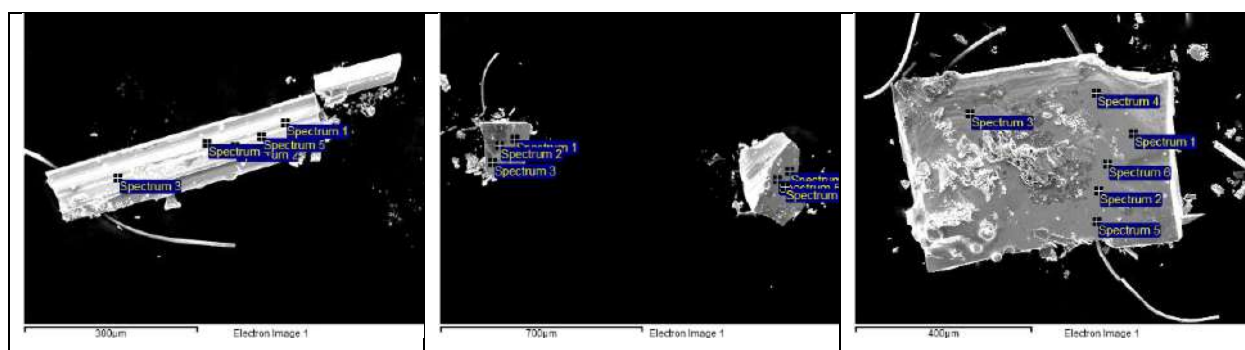


Рисунок П1. Микрофотографии кристаллов, полученных в системе Eu-Pt-Mn-Ge . Образец H230 (слева), H231 (по центру и справа).

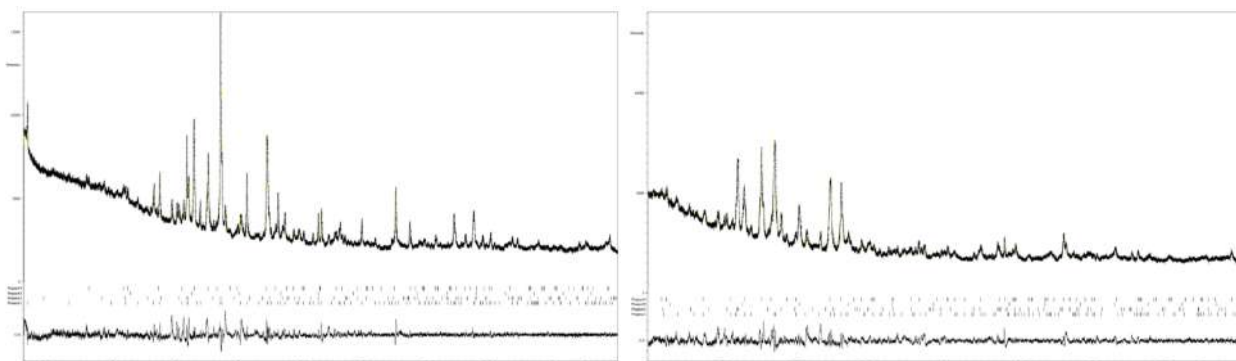


Рисунок П12. Рентгенограммы, полученные из данных порошковой дифракции, для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ (слева – $\text{M}=\text{Fe}$, справа – $\text{M}=\text{Cr}$) и их аппроксимация по методу Ле-Бейля.

Таблица П12. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.90}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.22}$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.44}$ по данным порошковой дифракции.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	B_{eq}
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.90(4)}$						
Pt1	4e	0	0	0.20856(6)	1	1.00
Pt2	2a	0	0	0	1	1.00
Pt3	8g	0	0.5	0.07240(3)	1	1.00
Eu	4e	0	0	0.33493(8)	1	1.00
Mn	2b	0	0	0.5	1	1.00
P1	4e	0	0	0.1227(4)	1	1.00
P2	4d	0.5	0	0.25	0.45(2)	1.00
$\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.22(2)}$						
Pt1	4e	0	0	0.29279(8)	1	0.89(14)
Pt2	2a	0	0	0	1	0.82(16)
Pt3	8g	0	0.5	0.42629(4)	1	0.73(15)
Ca	4e	0	0	0.3369(4)	1	1.00(34)
Mn	2b	0	0	0.5	1	0.67(27)
P1	4e	0	0	0.1219(5)	1	1.00(51)
P2	4d	0.5	0	0.25	0.61(2)	1.00(51)
$\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.44}$						
Pt1	4e	0	0	0.29145(6)	1	1.09
Pt2	2a	0	0	0	1	1.76
Pt3	8g	0	0.5	0.42898(4)	1	1.12
Eu	4e	0	0	0.3348(9)	1	0.98
Zn	2b	0	0	0.5	1	1.44
P1	4e	0	0	0.1176(4)	1	1.18
P2	4d	0.5	0	0.25	0.67	2.05

Таблица П13. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3$.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	U_{iso}
Pt1	4e	0	0	0.20651(5)	1	0.0082(3)
Pt2	8g	0	0.5	0.06662(3)	1	0.0095(3)
Eu	4e	0	0	0.33772(6)	1	0.0090(4)
Cu2	2a	0	0	0	1	0.0061(10)
Cu1	2b	0	0	0.5	1	0.0053(10)
P1	4e	0	0	0.1164(3)	1	0.0078(14)
P2	4d	0	0.5	0.25	0.50(2)	0.0078(14)

Таблица П14. Значения параметров атомного смещения, уточненных в анизотропном приближении, для $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3$.

<i>Атом</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt1	0.0091(4)	0.0091(4)	0.0064(5)	0.0000	0.0000	0.0000
Pt2	0.0101(5)	0.0114(5)	0.0071(4)	0.0000	0.0000	0.0000
Eu	0.0105(5)	0.0105(5)	0.0059(7)	0.0000	0.0000	0.0000
Cu2	0.0073(15)	0.0073(15)	0.004(2)	0.0000	0.0000	0.0000
Cu1	0.0065(15)	0.0065(15)	0.003(2)	0.0000	0.0000	0.0000
P1	0.007(2)	0.007(2)	0.009(3)	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.007(2)	0.007(2)	0.009(3)	0.0000	0.0000	0.0000

Таблица П15. Основные межатомные расстояния в структуре $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_3$.

Атомы		Расстояния, Å
<i>Pt1 -</i>	<i>P2</i>	2.3156(6)
	<i>P1</i>	2.425(8)
	<i>Eu</i>	3.0660(9)
<i>Pt2 -</i>	<i>P1</i>	2.405(5)
	<i>Cu1</i>	2.6844(5)
	<i>Cu2</i>	2.6844(5)
	<i>Pt2</i>	2.82567(7)
	<i>Eu</i>	3.2584(14)
<i>Eu -</i>	<i>P1</i>	3.084(3)
	<i>P2</i>	3.0925(12)
<i>Cu2 -</i>	<i>Cu1</i>	2.82567(7)

Таблица П16. Состав кристаллов, полученных в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu), по данным ЛРСА.

№	Система	Число точек	Элемент	ЛРСА, атомные %			
				Среднее значение	Стандартное отклонение	Макс. значение	Мин. значение
H214	Eu-Pt-Cu-P	20	Eu	17.56	0.23	17.90	17.16
			Pt	36.04	0.81	38.00	35.02
			Cu	24.70	0.76	27.45	23.87
			P	21.70	1.35	23.76	19.44
H234	Ca-Pt-Cu-P	15	Ca	18.77	0.18	19.04	18.45
			Pt	39.18	0.57	40.09	38.01
			Cu	18.73	0.22	19.15	18.39
			P	23.33	0.79	25.02	22.19
H235	Ca-Pt-Cu-P	8	Ca	17.62	0.49	18.42	16.97
			Pt	34.58	1.34	36.73	32.55
			Cu	24.00	0.95	25.02	22.35
			P	22.99	1.29	24.91	21.09
H_T4	Eu-Pt-Cu-P	16	Eu	22.73	0.57	23.57	21.66
			Pt	42.12	0.53	43.15	41.07
			Cu	3.56	0.27	4.06	3.23
			P	31.59	0.69	32.81	30.32
H192	Eu-Pt-Cu-P	29	Eu	14.06	0.30	14.48	13.32
			Pt	2.13	0.13	2.39	1.92
			Cu	53.27	1.77	59.58	50.37
			P	30.54	1.88	33.86	24.84

Таблица П17. Микрофотографии кристаллов и рассчитанный по данным ЛРСА состав в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu).

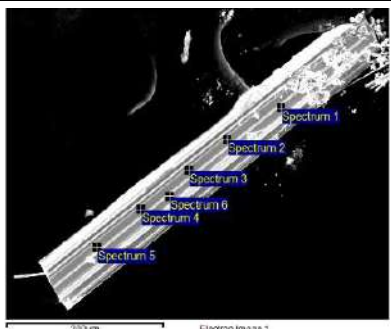
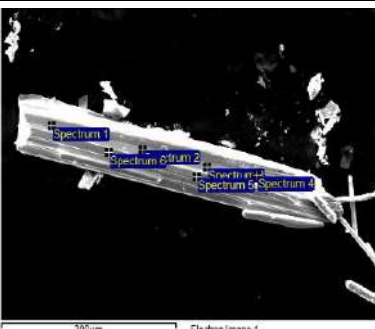
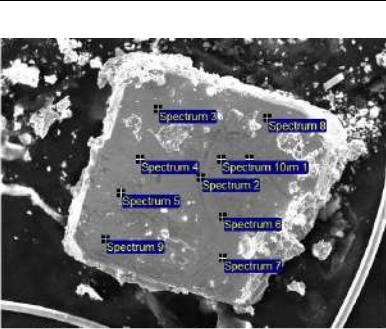
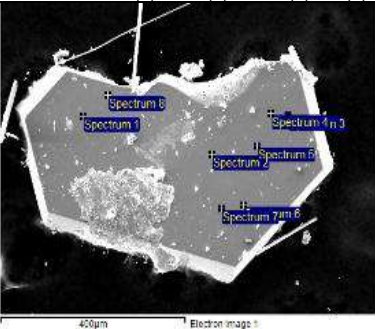
		
H214 Eu _{2.00(3)} Pt _{4.10(9)} Cu _{2.81(9)} P _{2.5(2)}	H234 Ca _{6.00(6)} Pt _{12.5(2)} Cu _{5.98(7)} P _{7.5(3)}	H_T4 Eu _{1.00(2)} Pt _{1.86(2)} Cu _{0.15(2)} P _{1.39(4)}
		
H235 Ca _{6.0(2)} Pt _{11.8(5)} Cu _{8.2(3)} P _{7.8(4)}	H192 Eu _{1.00(2)} Pt _{0.15(1)} Cu _{3.8(1)} P _{2.2(1)}	

Таблица П18. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для R₆Pt_{21-x}Cu_xP₉, где R = Ca, Eu.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	U _{iso}
Eu₆Pt_{12.93(2)}Cu_{8.07(2)}P₉						
Eu1	6k	0.35742(11)	0.46233(11)	0.5	1	0.0210(4)
Eu2	6k	0.23477(10)	0.55801(10)	0.5	1	0.0210(4)
Eu3	3g	0.89390(12)	0	0.5	1	0.0208(6)
Eu4	3g	0.20471(13)	0	0.5	1	0.0209(6)
Pt1	3f	0.52416(9)	0	0	1	0.0221(5)
Pt2	3f	0.40146(11)	0	0	0.86(2)	0.0246(9)
Cu2	3f	0.40146(11)	0	0	0.14(2)	0.0246(9)
Pt3	6k	0.07096(16)	0.48838(16)	0.5	0.300(13)	0.0255(10)
Cu3	6k	0.07096(16)	0.48838(16)	0.5	0.700(13)	0.0255(10)
Pt4	6j	0.13704(8)	0.44791(8)	0	1	0.0261(4)
Pt5	6j	0.11178(8)	0.31424(8)	0	1	0.0210(4)
Pt6	6k	0.19416(19)	0.3994(2)	0.5	0.234(14)	0.0266(13)
Cu6	6k	0.19416(19)	0.3994(2)	0.5	0.766(14)	0.0266(13)
Pt7	6j	0.24997(8)	0.35204(8)	0	1	0.0216(4)
Pt8	3f	0.78399(10)	0	0	1	0.0210(4)
Pt9	6j	0.34546(8)	0.56580(7)	0	1	0.0212(4)
Pt10	3f	0.10439(9)	0	0	1	0.0219(5)
Cu1	6k	0.0646(3)	0.3667(2)	0.5	1	0.0229(9)
Cu4	6k	0.1669(2)	0.2681(2)	0.5	1	0.0164(9)
Cu5	3g	0.6985(3)	0	0.5	1	0.0113(11)
P1	1a	0	0	0	1	0.021(5)
P2	6j	0.1065(6)	0.2078(6)	0	1	0.023(2)
P3	3f	0.3019(7)	0	0	1	0.024(3)
P4	6j	0.2457(6)	0.4562(6)	0	1	0.025(2)
P5	2c	0.333333	0.666667	0	1	0.027(4)
P6	6j	0.1193(6)	0.5457(6)	0	1	0.025(2)
P7	3f	0.6384(7)	0	0	1	0.023(3)

Ca₆Pt_{16.95(2)}Cu_{4.05(2)}P₉						
Ca1	6k	0.3600(4)	0.4664(4)	0.5	1	0.0127(17)
Ca2	6k	0.2372(4)	0.5597(4)	0.5	1	0.0126(17)
Ca3	3g	0.8960(6)	0	0.5	1	0.017(3)
Ca4	3g	0.2031(6)	0	0.5	1	0.015(2)
Pt1	3f	0.52687(11)	0	0	1	0.0143(5)
Pt2	3f	0.39826(11)	0	0	1	0.0164(5)
Pt3	6k	0.07671(11)	0.48958(10)	0.5	0.819(14)	0.0185(7)
Cu3	6k	0.07671(11)	0.48958(10)	0.5	0.181(14)	0.0185(7)
Pt4	6j	0.13943(9)	0.44828(9)	0	1	0.0154(4)
Pt5	6j	0.11094(9)	0.31103(8)	0	1	0.0131(4)
Pt6	6k	0.20019(9)	0.40356(10)	0.5	1	0.0183(4)
Pt7	6k	0.25360(10)	0.35477(9)	0	1	0.0131(4)
Pt8	3f	0.78493(11)	0	0	1	0.0133(5)
Pt9	6j	0.34636(8)	0.56672(8)	0	1	0.0126(4)
Pt10	3f	0.10397(10)	0	0	1	0.0126(5)
Cu1	6k	0.0654(3)	0.3637(3)	0.5	1	0.0145(11)
Cu4	6k	0.1653(2)	0.2646(2)	0.5	0.845(15)	0.0170(16)
Pt04	6k	0.1653(2)	0.2646(2)	0.5	0.155(15)	0.0170(16)
Pt05	3g	0.69044(12)	0	0.5	1	0.0173(6)
P1	1a	0	0	0	1	0.020(6)
P2	6j	0.1060(6)	0.2053(6)	0	1	0.014(2)
P3	3f	0.2978(7)	0	0	1	0.015(3)
P4	6j	0.2503(5)	0.4604(6)	0	1	0.013(2)
P5	2c	0.333333	0.666667	0	1	0.017(4)
P6	6j	0.1205(6)	0.5463(6)	0	1	0.020(3)
P7	3f	0.6326(7)	0	0	1	0.011(3)
Ca₆Pt_{14.83(2)}Cu_{6.17(2)}P₉						
Ca1	6k	0.3584(3)	0.4649(3)	0.5	1	0.0129(11)
Ca2	6k	0.2362(3)	0.5593(3)	0.5	1	0.0135(11)
Ca3	3g	0.8955(3)	0	0.5	1	0.0116(16)
Ca4	3g	0.2028(4)	0	0.5	1	0.0144(16)
Pt1	3f	0.52628(7)	0	0	1	0.0148(4)
Pt2	3f	0.39994(8)	0	0	1	0.0200(4)
Pt3	6k	0.07433(10)	0.48969(9)	0.5	0.515(11)	0.0185(6)
Cu3	6k	0.07433(10)	0.48969(9)	0.5	0.485(11)	0.0185(6)
Pt4	6j	0.13890(6)	0.44888(7)	0	1	0.0183(3)
Pt5	6j	0.11112(6)	0.31213(6)	0	1	0.0139(3)
Pt6	6k	0.19846(9)	0.40292(9)	0.5	0.590(11)	0.0171(6)
Cu6	6k	0.19846(9)	0.40292(9)	0.5	0.410(11)	0.0171(6)
Pt7	6j	0.25292(6)	0.35451(6)	0	1	0.0143(3)
Pt8	3f	0.78463(7)	0	0	1	0.0142(4)
Pt9	6j	0.34607(6)	0.56664(6)	0	1	0.0135(3)
Pt10	3f	0.10435(7)	0	0	1	0.0131(4)
Cu1	6k	0.06556(19)	0.36539(19)	0.5	1	0.0151(7)
Cu4	6k	0.16636(17)	0.26647(17)	0.5	1	0.0062(6)
Cu5	3g	0.69199(11)	0	0.5	0.376(15)	0.0169(8)
Pt05	3g	0.69199(11)	0	0.5	0.624(15)	0.0169(8)
P1	1a	0	0	0	1	0.010(3)
P2	6j	0.1058(4)	0.2057(4)	0	1	0.0123(16)
P3	3f	0.2996(5)	0	0	1	0.0120(19)
P4	6j	0.2486(4)	0.4589(4)	0	1	0.0146(16)
P5	2c	0.333333	0.666667	0	1	0.010(2)
P6	6j	0.1198(4)	0.5460(4)	0	1	0.0158(17)
P7	3f	0.6340(5)	0	0	1	0.015(2)
Ca₆Pt_{13.19(2)}Cu_{7.81(2)}P₉						
Ca1	6k	0.3583(4)	0.4646(4)	0.5	1	0.0137(14)
Ca2	6k	0.2358(4)	0.5592(4)	0.5	1	0.0149(14)
Ca3	3g	0.8954(5)	0	0.5	1	0.013(2)
Ca4	3g	0.2044(5)	0	0.5	1	0.015(2)

Pt1	3f	0.52538(9)	0	0	1	0.0147(4)
Pt2	3f	0.40118(11)	0	0	1	0.0238(5)
Pt3	6k	0.07189(16)	0.48908(16)	0.5	0.240(13)	0.0160(11)
Cu3	6k	0.07189(16)	0.48908(16)	0.5	0.760(13)	0.0160(11)
Pt4	6j	0.13840(8)	0.44918(8)	0	1	0.0193(4)
Pt5	6j	0.11182(8)	0.31336(8)	0	1	0.0137(4)
Pt6	6k	0.19587(17)	0.40102(18)	0.5	0.242(16)	0.0180(13)
Cu6	6k	0.19587(17)	0.40102(18)	0.5	0.758(16)	0.0180(13)
Pt7	6j	0.25249(8)	0.35423(8)	0	1	0.0143(4)
Pt8	3f	0.78404(10)	0	0	1	0.0139(4)
Pt9	6j	0.34579(8)	0.56666(7)	0	1	0.0139(3)
Pt10	3f	0.10468(9)	0	0	1	0.0130(4)
Cu1	6k	0.0654(3)	0.3662(2)	0.5	1	0.0153(9)
Cu4	6k	0.1673(3)	0.2679(2)	0.5	1	0.0098(8)
Cu5	3g	0.6953(2)	0	0.5	0.771(19)	0.0187(18)
Pt05	3g	0.6953(2)	0	0.5	0.229(19)	0.0187(18)
P1	1a	0	0	0	1	0.015(5)
P2	6j	0.1063(5)	0.2067(5)	0	1	0.014(2)
P3	3f	0.3006(6)	0	0	1	0.013(3)
P4	6j	0.2482(5)	0.4589(6)	0	1	0.017(2)
P5	2c	0.333333	0.666667	0	1	0.015(3)
P6	6j	0.1197(5)	0.5470(5)	0	1	0.016(2)
P7	3f	0.6356(7)	0	0	1	0.016(3)

Таблица П19. Значения параметров атомного смещения, уточненных в анизотропном приближении, для $R_6Pt_{21-x}Cu_xP_9$ ($R = Ca, Eu$).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Eu₆Pt_{12.93(2)}Cu_{8.07(2)}P₉						
Eu1	0.0185(9)	0.0199(9)	0.0243(10)	0.0000	0.0000	0.0093(8)
Eu2	0.0186(9)	0.0199(9)	0.0243(10)	0.0000	0.0000	0.0094(8)
Eu3	0.0199(10)	0.0185(13)	0.0235(13)	0.0000	0.0000	0.0093(6)
Eu4	0.0205(10)	0.0208(13)	0.0214(12)	0.0000	0.0000	0.0104(7)
Pt1	0.0205(8)	0.0198(10)	0.0259(10)	0.0000	0.0000	0.0099(5)
Pt2	0.0233(11)	0.0243(13)	0.0265(13)	0.0000	0.0000	0.0122(7)
Cu2	0.0233(11)	0.0243(13)	0.0265(13)	0.0000	0.0000	0.0122(7)
Pt3	0.0249(16)	0.0235(16)	0.0266(15)	0.0000	0.0000	0.0110(13)
Cu3	0.0249(16)	0.0235(16)	0.0266(15)	0.0000	0.0000	0.0110(13)
Pt4	0.0243(8)	0.0231(8)	0.0306(8)	0.0000	0.0000	0.0116(7)
Pt5	0.0194(7)	0.0197(7)	0.0238(7)	0.0000	0.0000	0.0096(6)
Pt6	0.0261(19)	0.029(2)	0.0263(18)	0.0000	0.0000	0.0153(16)
Cu6	0.0261(19)	0.029(2)	0.0263(18)	0.0000	0.0000	0.0153(16)
Pt7	0.0201(7)	0.0196(8)	0.0252(7)	0.0000	0.0000	0.0100(6)
Pt8	0.0179(7)	0.0195(10)	0.0263(10)	0.0000	0.0000	0.0097(5)
Pt9	0.0190(7)	0.0197(7)	0.0249(7)	0.0000	0.0000	0.0097(6)
Pt10	0.0189(8)	0.0177(10)	0.0286(11)	0.0000	0.0000	0.0089(5)
Cu1	0.024(2)	0.019(2)	0.025(2)	0.0000	0.0000	0.010(2)
Cu4	0.0151(19)	0.013(2)	0.019(2)	0.0000	0.0000	0.0053(17)
Cu5	0.0112(19)	0.009(3)	0.013(2)	0.0000	0.0000	0.0045(13)
P1	0.022(7)	0.022(7)	0.019(11)	0.0000	0.0000	0.011(4)
P2	0.026(5)	0.022(5)	0.017(5)	0.0000	0.0000	0.009(4)
P3	0.023(5)	0.021(7)	0.028(7)	0.0000	0.0000	0.011(3)
P4	0.021(5)	0.022(5)	0.033(6)	0.0000	0.0000	0.011(4)
P5	0.018(5)	0.018(5)	0.046(10)	0.0000	0.0000	0.009(3)
P6	0.015(4)	0.025(5)	0.033(6)	0.0000	0.0000	0.008(4)
P7	0.016(5)	0.022(7)	0.034(7)	0.0000	0.0000	0.011(3)
Ca₆Pt_{16.95(2)}Cu_{4.05(2)}P₉						
Ca1	0.011(4)	0.012(4)	0.017(5)	0.0000	0.0000	0.007(3)
Ca2	0.006(4)	0.010(4)	0.022(5)	0.0000	0.0000	0.005(3)
Ca3	0.017(5)	0.016(6)	0.017(7)	0.0000	0.0000	0.008(3)
Ca4	0.018(5)	0.016(6)	0.012(6)	0.0000	0.0000	0.008(3)

Pt1	0.0134(8)	0.0128(11)	0.0166(12)	0.0000	0.0000	0.0064(6)
Pt2	0.0151(8)	0.0148(12)	0.0193(12)	0.0000	0.0000	0.0074(6)
Pt3	0.0205(11)	0.0172(11)	0.0174(11)	0.0000	0.0000	0.0090(9)
Cu3	0.0205(11)	0.0172(11)	0.0174(11)	0.0000	0.0000	0.0090(9)
Pt4	0.0135(9)	0.0141(8)	0.0186(8)	0.0000	0.0000	0.0068(7)
Pt5	0.0118(8)	0.0118(8)	0.0156(9)	0.0000	0.0000	0.0057(7)
Pt6	0.0171(8)	0.0178(9)	0.0195(9)	0.0000	0.0000	0.0083(7)
Pt7	0.0125(8)	0.0116(8)	0.0151(8)	0.0000	0.0000	0.0059(7)
Pt8	0.0121(8)	0.0120(11)	0.0158(13)	0.0000	0.0000	0.0060(6)
Pt9	0.0118(8)	0.0119(8)	0.0144(8)	0.0000	0.0000	0.0062(7)
Pt10	0.0113(8)	0.0119(11)	0.0147(13)	0.0000	0.0000	0.0059(6)
Cu1	0.014(2)	0.014(3)	0.016(3)	0.0000	0.0000	0.007(2)
Cu4	0.021(3)	0.019(2)	0.015(3)	0.0000	0.0000	0.012(2)
Pt04	0.021(3)	0.019(2)	0.015(3)	0.0000	0.0000	0.012(2)
Pt05	0.0170(9)	0.0172(12)	0.0176(13)	0.0000	0.0000	0.0086(6)
P1	0.024(10)	0.024(10)	0.012(14)	0.0000	0.0000	0.012(5)
P2	0.005(5)	0.013(5)	0.016(6)	0.0000	0.0000	-0.001(4)
P3	0.010(5)	0.003(6)	0.028(9)	0.0000	0.0000	0.002(3)
P4	0.009(5)	0.012(5)	0.018(6)	0.0000	0.0000	0.005(5)
P5	0.015(6)	0.015(6)	0.022(11)	0.0000	0.0000	0.007(3)
P6	0.012(5)	0.015(5)	0.030(8)	0.0000	0.0000	0.005(4)
P7	0.012(5)	0.010(7)	0.011(8)	0.0000	0.0000	0.005(4)
Ca₆Pt_{14.83(2)}Cu_{6.17(2)}P₉						
Ca1	0.010(3)	0.013(3)	0.013(3)	0.0000	0.0000	0.005(2)
Ca2	0.013(3)	0.015(3)	0.013(3)	0.0000	0.0000	0.008(2)
Ca3	0.009(3)	0.006(3)	0.018(4)	0.0000	0.0000	0.0030(16)
Ca4	0.010(3)	0.015(4)	0.020(4)	0.0000	0.0000	0.0076(19)
Pt1	0.0129(6)	0.0136(7)	0.0181(7)	0.0000	0.0000	0.0068(4)
Pt2	0.0188(6)	0.0194(8)	0.0220(8)	0.0000	0.0000	0.0097(4)
Pt3	0.0208(10)	0.0164(10)	0.0178(9)	0.0000	0.0000	0.0089(8)
Cu3	0.0208(10)	0.0164(10)	0.0178(9)	0.0000	0.0000	0.0089(8)
Pt4	0.0166(6)	0.0164(6)	0.0219(6)	0.0000	0.0000	0.0083(5)
Pt5	0.0119(6)	0.0127(5)	0.0172(6)	0.0000	0.0000	0.0061(4)
Pt6	0.0179(9)	0.0184(9)	0.0159(8)	0.0000	0.0000	0.0098(7)
Cu6	0.0179(9)	0.0184(9)	0.0159(8)	0.0000	0.0000	0.0098(7)
Pt7	0.0130(5)	0.0126(6)	0.0175(6)	0.0000	0.0000	0.0066(5)
Pt8	0.0118(5)	0.0125(8)	0.0186(8)	0.0000	0.0000	0.0063(4)
Pt9	0.0124(5)	0.0126(5)	0.0155(5)	0.0000	0.0000	0.0062(4)
Pt10	0.0121(6)	0.0112(7)	0.0157(8)	0.0000	0.0000	0.0056(4)
Cu1	0.0140(16)	0.0157(18)	0.0159(17)	0.0000	0.0000	0.0075(14)
Cu4	0.0087(15)	0.0071(14)	0.0068(15)	0.0000	0.0000	0.0069(13)
Cu5	0.0181(11)	0.0153(12)	0.0164(12)	0.0000	0.0000	0.0077(6)
Pt05	0.0181(11)	0.0153(12)	0.0164(12)	0.0000	0.0000	0.0077(6)
P1	0.006(4)	0.006(4)	0.017(8)	0.0000	0.0000	0.003(2)
P2	0.010(3)	0.011(3)	0.016(4)	0.0000	0.0000	0.005(3)
P3	0.013(3)	0.011(4)	0.012(5)	0.0000	0.0000	0.005(2)
P4	0.012(3)	0.015(4)	0.018(4)	0.0000	0.0000	0.007(3)
P5	0.009(3)	0.009(3)	0.013(5)	0.0000	0.0000	0.0045(17)
P6	0.013(3)	0.016(3)	0.015(4)	0.0000	0.0000	0.004(3)
P7	0.013(4)	0.019(5)	0.016(5)	0.0000	0.0000	0.009(3)
Ca₆Pt_{13.19(2)}Cu_{7.81(2)}P₉						
Ca1	0.009(3)	0.012(3)	0.020(4)	0.0000	0.0000	0.004(3)
Ca2	0.012(3)	0.013(3)	0.022(4)	0.0000	0.0000	0.007(3)
Ca3	0.011(4)	0.004(4)	0.024(5)	0.0000	0.0000	0.002(2)
Ca4	0.018(4)	0.009(5)	0.016(5)	0.0000	0.0000	0.004(2)
Pt1	0.0113(7)	0.0121(9)	0.0210(10)	0.0000	0.0000	0.0060(5)
Pt2	0.0211(9)	0.0211(12)	0.0291(12)	0.0000	0.0000	0.0105(6)
Pt3	0.0166(17)	0.0130(17)	0.0175(16)	0.0000	0.0000	0.0068(14)
Cu3	0.0166(17)	0.0130(17)	0.0175(16)	0.0000	0.0000	0.0068(14)
Pt4	0.0165(9)	0.0156(8)	0.0266(8)	0.0000	0.0000	0.0086(6)

Pt5	0.0099(7)	0.0106(7)	0.0203(7)	0.0000	0.0000	0.0050(6)
Pt6	0.0164(19)	0.021(2)	0.0186(17)	0.0000	0.0000	0.0106(16)
Cu6	0.0164(19)	0.021(2)	0.0186(17)	0.0000	0.0000	0.0106(16)
Pt7	0.0112(7)	0.0104(7)	0.0208(8)	0.0000	0.0000	0.0051(6)
Pt8	0.0096(7)	0.0101(10)	0.0223(11)	0.0000	0.0000	0.0051(5)
Pt9	0.0120(7)	0.0116(7)	0.0185(6)	0.0000	0.0000	0.0062(6)
Pt10	0.0105(7)	0.0107(9)	0.0178(10)	0.0000	0.0000	0.0053(5)
Cu1	0.012(2)	0.014(2)	0.019(2)	0.0000	0.0000	0.0066(19)
Cu4	0.009(2)	0.008(2)	0.014(2)	0.0000	0.0000	0.0054(18)
Cu5	0.018(2)	0.015(3)	0.022(3)	0.0000	0.0000	0.0073(13)
Pt05	0.018(2)	0.015(3)	0.022(3)	0.0000	0.0000	0.0073(13)
P1	0.013(7)	0.013(7)	0.019(12)	0.0000	0.0000	0.007(4)
P2	0.011(5)	0.014(5)	0.017(5)	0.0000	0.0000	0.007(4)
P3	0.009(4)	0.006(6)	0.024(7)	0.0000	0.0000	0.003(3)
P4	0.015(5)	0.012(5)	0.026(6)	0.0000	0.0000	0.008(4)
P5	0.010(5)	0.010(5)	0.024(8)	0.0000	0.0000	0.005(3)
P6	0.016(5)	0.007(4)	0.026(6)	0.0000	0.0000	0.007(4)
P7	0.010(5)	0.013(7)	0.025(7)	0.0000	0.0000	0.006(3)

Таблица П20. Основные межатомные расстояния в структурах для $R_6Pt_{21-x}Cu_xP_9$
(R = Ca, Eu).

Атомы		Расстояния, Å			
		Ca ₆ Pt _{16.95} Cu _{4.05} P ₉	Ca ₆ Pt _{14.83} Cu _{6.17} P ₉	Ca ₆ Pt _{13.19} Cu _{7.81} P ₉	Eu ₆ Pt _{12.93} Cu _{8.07} P ₉
Pt9-	P4	2.269(11)	2.294(8)	2.296(11)	2.351(11)
	P6	2.318(12)	2.328(8)	2.323(10)	2.354(11)
	P5	2.3910(16)	2.3828(11)	2.3777(14)	2.4056(14)
	R2	3.059(6)	3.055(4)	3.056(6)	3.0921(19)
	R2	3.099(6)	3.106(5)	3.107(6)	3.135(2)
Pt5-	R1	3.133(6)	3.140(4)	3.150(6)	3.1854(17)
	P2	2.309(12)	2.313(7)	2.316(11)	2.327(11)
	P3	2.344(7)	2.349(4)	2.361(6)	2.377(7)
	Pt4	2.802(2)	2.7889(17)	2.776(2)	2.754(2)
	Pt6/Cu6	2.8542(17)	2.8233(14)	2.775(2)	2.758(3)
	Pt7	2.827(2)	2.8083(16)	2.7910(19)	2.769(2)
	Cu1	2.764(4)	2.770(3)	2.778(3)	2.797(3)
	Cu4/Pt04	2.798(3)	2.798(2)	2.800(3)	2.819(3)
	R4	3.162(5)	3.172(3)	3.176(4)	3.1981(15)
	P6	2.503(12)	2.478(8)	2.461(11)	2.466(11)
Pt1-	P7	2.362(16)	2.400(11)	2.454(15)	2.559(15)
	Pt2/Cu2	2.872(4)	2.814(2)	2.766(3)	2.747(3)
	Pt3/Cu3	3.013(2)	2.9643(17)	2.925(3)	2.920(3)
	R1	3.170(6)	3.189(4)	3.198(6)	3.2259(18)
	P4	2.396(11)	2.375(8)	2.380(10)	2.381(11)
Pt7-	P7	2.413(9)	2.401(6)	2.387(8)	2.399(8)
	Pt8	2.791(2)	2.7774(17)	2.764(2)	2.745(2)
	Cu4/Pt04	2.827(3)	2.795(2)	2.773(3)	2.754(3)
	Cu5/Pt05	2.8046(12)	2.8073(8)	2.8094(10)	2.8292(10)
	Pt6/Cu6	2.8165(17)	2.8238(14)	2.834(2)	2.846(3)
	R1	3.156(7)	3.134(5)	3.137(6)	3.167(2)
	P2	2.335(12)	2.341(7)	2.345(10)	2.365(11)
Pt8-	Cu5/Pt05	2.911(3)	2.879(2)	2.820(4)	2.784(4)
	Cu4/Pt04	2.777(3)	2.786(2)	2.794(3)	2.819(3)
	R3	3.189(10)	3.183(6)	3.193(8)	3.185(3)
	P1	2.322(2)	2.3244(15)	2.331(2)	2.337(2)
Pt10-	P2	2.316(11)	2.309(7)	2.322(10)	2.350(11)
	R4	2.987(10)	2.973(6)	2.996(9)	3.022(3)
	R3	3.069(5)	3.073(3)	3.077(4)	3.1050(12)
	P4	2.353(10)	2.340(7)	2.343(10)	2.345(12)
	P6	2.428(13)	2.406(8)	2.413(10)	2.412(11)
Pt4-	Cu1	2.683(4)	2.668(3)	2.664(3)	2.659(3)

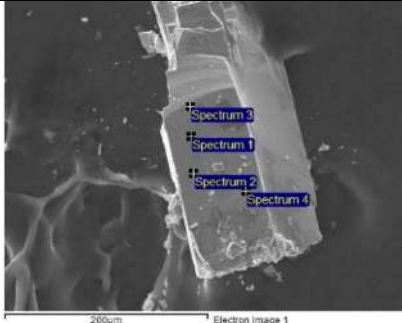
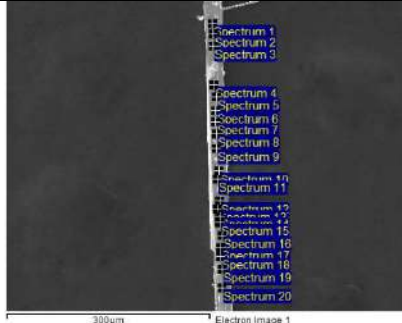
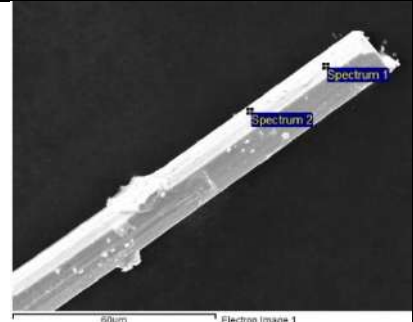
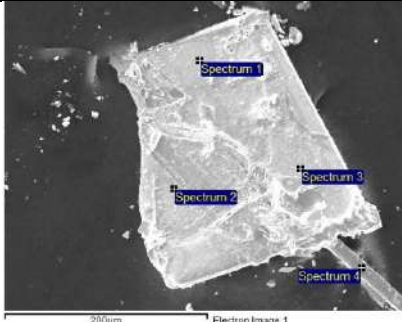
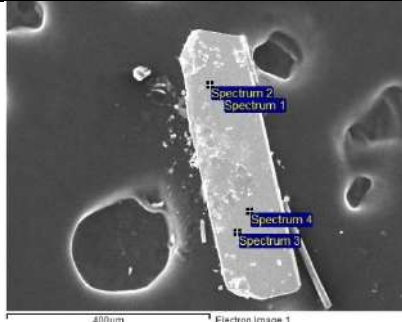
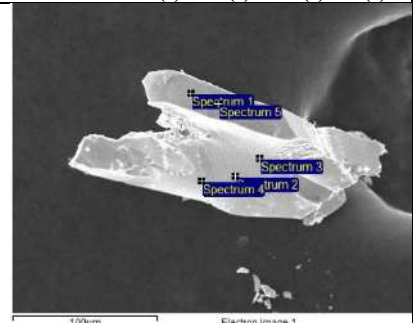
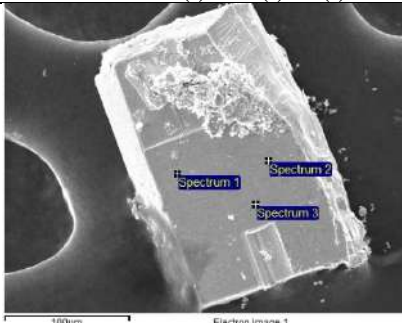
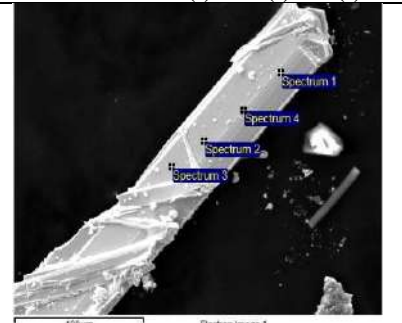
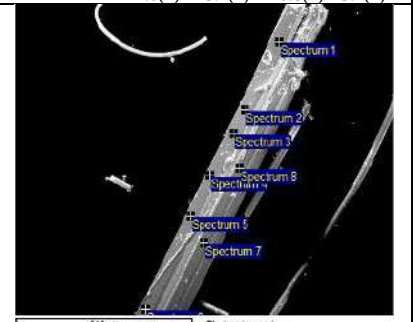
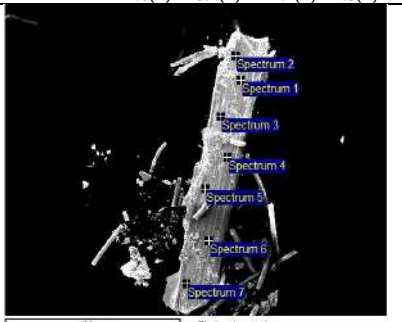
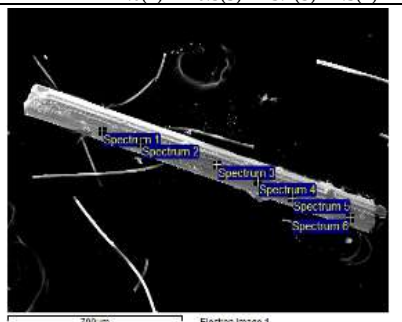
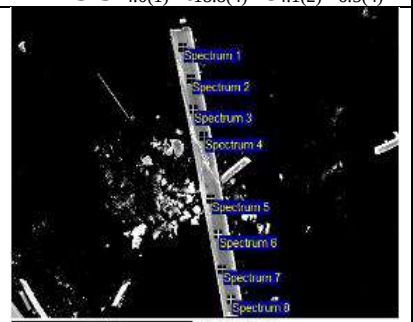
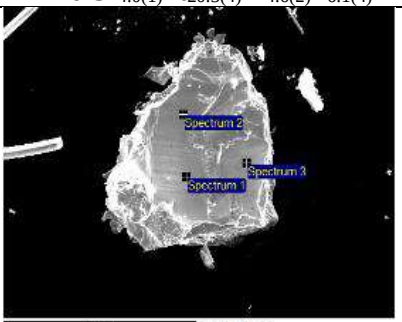
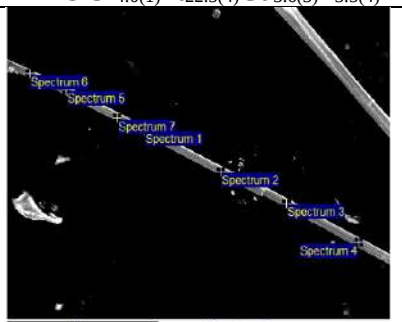
	Pt2/Cu2	2.7325(18)	2.7184(13)	2.7104(16)	2.7025(16)
	Pt6/Cu6	2.8664(19)	2.8630(16)	2.864(3)	2.879(3)
	Pt3/Cu3	2.851(2)	2.8694(17)	2.888(3)	2.905(3)
Pt2/Cu2-	P3	2.243(17)	2.234(11)	2.239(14)	2.228(16)
	Pt3/Cu3	2.7610(17)	2.7311(15)	2.702(2)	2.703(2)
	Cu1	2.806(4)	2.807(3)	2.810(3)	2.813(4)
Pt3/Cu3-	P6	2.312(6)	2.315(4)	2.338(5)	2.349(6)
	Cu1	2.693(6)	2.676(4)	2.665(6)	2.655(6)
	R1	3.082(9)	3.089(6)	3.088(8)	3.142(4)
	R2	3.113(9)	3.133(6)	3.173(8)	3.188(4)
Pt6/Cu6-	P4	2.338(6)	2.332(4)	2.357(6)	2.360(6)
	Cu1	2.679(5)	2.644(4)	2.607(6)	2.612(6)
	Cu4/Pt04	2.796(5)	2.753(4)	2.703(5)	2.686(6)
	R1	3.115(8)	3.111(6)	3.156(8)	3.193(4)
	R2	3.091(6)	3.148(6)	3.172(8)	3.195(4)
Cu5/Pt05-	P7	2.385(9)	2.387(6)	2.410(8)	2.428(9)
	Cu4/Pt04	2.855(5)	2.809(4)	2.744(5)	2.719(5)
	R1	3.097(9)	3.091(6)	3.138(9)	3.166(5)
Cu4/Pt04-	P2	2.404(6)	2.420(5)	2.427(6)	2.432(6)
	R3	3.135(11)	3.154(7)	3.178(10)	3.174(5)
Cu1-	P3	2.484(6)	2.484(4)	2.484(5)	2.487(5)
	Cu1	2.530(10)	2.529(7)	2.521(10)	2.506(10)
R1-	P7	3.050(8)	3.048(6)	3.056(7)	3.065(5)
	P6	3.027(11)	3.046(7)	3.036(9)	3.098(9)
	P4	3.117(10)	3.114(7)	3.124(9)	3.165(9)
R3-	P2	3.006(10)	3.008(6)	3.022(9)	3.041(8)
	P1	3.069(9)	3.074(6)	3.076(8)	3.119(2)
R2-	P5	3.034(6)	3.043(4)	3.048(5)	3.0834(14)
	P4	3.111(11)	3.119(7)	3.117(10)	3.147(8)
	P6	3.182(14)	3.174(7)	3.178(10)	3.183(8)
R4-	P3	2.916(15)	2.947(10)	2.938(13)	2.971(12)
	P2	3.084(10)	3.072(6)	3.087(9)	3.101(8)

Таблица П21. Состав кристаллов, отобранных из образцов в системах R-Pt-M-P, где R = Sr, Ba, по данным ЛРСА.

№	Система	Число точек	Элемент	ЛРСА, атомные %			
				Среднее значение	Стандартное отклонение	Макс. значение	Мин. значение
H72	Sr-Pt-Al-P	4	Sr	10.80	0.69	11.79	10.27
			Pt	58.23	0.73	59.03	57.46
			Al	15.71	2.13	18.09	12.91
			P	15.27	1.44	17.35	14.03
		27	Sr	9.99	0.24	10.39	9.52
			Pt	37.57	0.73	39.32	36.09
			P	52.45	0.67	53.81	51.16
H76	Sr-Pt-Al-P	14	Sr	12.03	0.60	12.90	11.01
			Pt	64.48	1.49	68.31	62.19
			Al	11.15	0.79	12.53	10.00
			P	12.33	1.59	14.69	9.16
H104	Sr-Pt-Fe-P	15	Sr	18.57	0.31	18.99	18.04
			Pt	44.95	0.65	45.73	43.33
			P	33.64	0.31	34.06	33.13
		9	Sr	11.44	0.33	11.87	10.75
			Pt	54.74	1.62	57.52	52.73
			Fe	6.39	0.64	7.39	5.70
H123	Ba-Pt-Al-P	9	P	21.62	1.12	23.03	19.28
			Ba	16.56	0.04	16.64	16.49
			Pt	50.35	0.21	50.81	50.04
			P	32.62	0.20	32.95	32.27

H124	Ba-Pt-Fe-P	6	Ba	18.06	0.95	19.08	16.75
			Pt	46.45	2.16	49.46	43.33
			Fe	7.34	0.87	8.61	6.17
			P	28.16	1.79	29.73	25.49
		8	Ba	18.22	0.94	19.65	17.20
			Pt	49.05	1.15	51.07	47.26
			Pb	18.85	1.19	20.56	16.36
			P	13.89	0.54	14.54	12.82
H177	Sr-Pt-Al-P	5	Sr	12.47	0.73	13.75	11.96
			Pt	63.97	0.84	65.02	62.90
			Al	10.05	1.72	12.11	7.52
			P	13.51	1.20	15.04	11.89
H219	Sr-Pt-Fe-P	18	Sr	11.96	0.43	12.86	11.28
			Pt	56.26	1.16	58.44	54.75
			Fe	12.28	0.46	12.85	11.15
			P	19.50	1.05	20.87	17.33
H220	Sr-Pt-In-P	12	Sr	11.42	0.43	12.11	10.76
			Pt	58.01	1.20	59.72	56.28
			In	13.12	0.51	13.71	12.27
			P	17.46	1.28	18.91	15.60
H229	Sr-Pt-Ga-P	26	Sr	11.90	0.31	12.74	11.39
			Pt	67.01	1.08	70.64	65.33
			Ga	10.68	0.77	11.81	8.47
			P	10.40	1.08	13.36	8.60
H232	Sr-Pt-Cu-P	19	Sr	7.91	0.41	8.71	7.14
			Pt	44.72	1.05	46.88	43.10
			Cu	30.00	0.74	31.49	28.99
			P	17.22	1.88	19.55	13.56
		3	Sr	32.83	2.73	34.97	29.75
			Pt	36.40	2.85	38.98	33.34
			P	30.77	5.56	36.90	26.05
H233	Sr-Pt-Mn-P	4	Sr	11.12	0.33	11.41	10.65
			Pt	57.23	0.77	58.38	56.77
			Mn	12.09	0.65	12.77	11.23
			P	17.59	1.80	19.11	14.99
H244	Sr-Pt-Al-P	24	Sr	11.51	0.62	13.19	10.45
			Pt	60.13	1.43	62.55	55.06
			Al	10.17	1.12	14.63	8.80
			P	18.18	0.88	19.54	15.92
H245	Sr-Pt-Zn-P	3	Sr	15.74	0.10	15.84	15.65
			Pt	62.43	0.63	62.81	61.70
			Zn	4.47	0.23	4.63	4.21
			P	16.19	1.08	17.42	15.40
H249	Sr-Pt-Al-P	8	Sr	11.07	0.62	12.07	10.38
			Pt	65.50	1.61	67.90	63.58
			Al	11.24	0.91	12.30	10.06
			P	12.20	1.22	13.91	9.97
H250	Sr-Pt-Cr-P	10	Sr	15.42	0.45	16.24	14.85
			Pt	65.06	1.37	67.78	63.13
			Cr	5.52	0.74	6.53	4.17
			P	13.99	1.56	16.40	11.40
		3	Sr	8.80	0.30	9.10	8.51
			Pt	61.72	0.28	62.04	61.55
			P	29.47	0.13	29.57	29.32
H251	Sr-Pt-Mn-P	23	Sr	9.66	0.42	10.64	8.54
			Pt	61.38	1.64	65.72	59.44
			Mn	15.20	0.43	15.79	14.27
			P	13.76	1.49	15.69	9.85

Таблица П22. Микрофотографии кристаллов и рассчитанный по данным ЛРСА состав в системах Sr/Ba-Pt-M-P.

		
H72 $\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{5.4(1)}\text{Al}_{1.5(2)}\text{P}_{1.4(1)}$	H72 $\text{Sr}_{1.00(2)}\text{Pt}_{3.76(7)}\text{P}_{5.25(7)}$	H76 $\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{5.4(1)}\text{Al}_{0.9(1)}\text{P}_{1.0(1)}$
		
H104 $\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{4.8(1)}\text{Fe}_{0.6(1)}\text{P}_{1.9(1)}$	H104 $\text{Sr}_{5.0(1)}\text{Pt}_{12.1(2)}\text{P}_{9.1(1)}$	H123 $\text{Ba}_{1.00(1)}\text{Pt}_{3.04(1)}\text{P}_{1.97(1)}$
		
H124 $\text{Ba}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.1(2)}\text{Fe}_{0.8(1)}\text{P}_{3.1(2)}$	H124 $\text{Ba}_{2.0(1)}\text{Pt}_{5.4(1)}\text{Pb}_{2.1(1)}\text{P}_{1.5(1)}$	H177 $\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{20.5(3)}\text{Al}_{3.2(5)}\text{P}_{4.3(4)}$
		
H219 $\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{18.8(4)}\text{Fe}_{4.1(2)}\text{P}_{6.5(4)}$	H220 $\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{20.3(4)}\text{In}_{4.6(2)}\text{P}_{6.1(4)}$	H229 $\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{22.5(4)}\text{Ga}_{3.6(3)}\text{P}_{3.5(4)}$
		
H232 $\text{Sr}_{4.0(2)}\text{Pt}_{22.6(5)}\text{Cu}_{15.2(4)}\text{P}_{8.7(9)}$	H232 $\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{1.1(1)}\text{P}_{0.9(2)}$	H233 $\text{Sr}_{4.0(1)}\text{Pt}_{20.6(3)}\text{Mn}_{4.4(2)}\text{P}_{6.3(6)}$

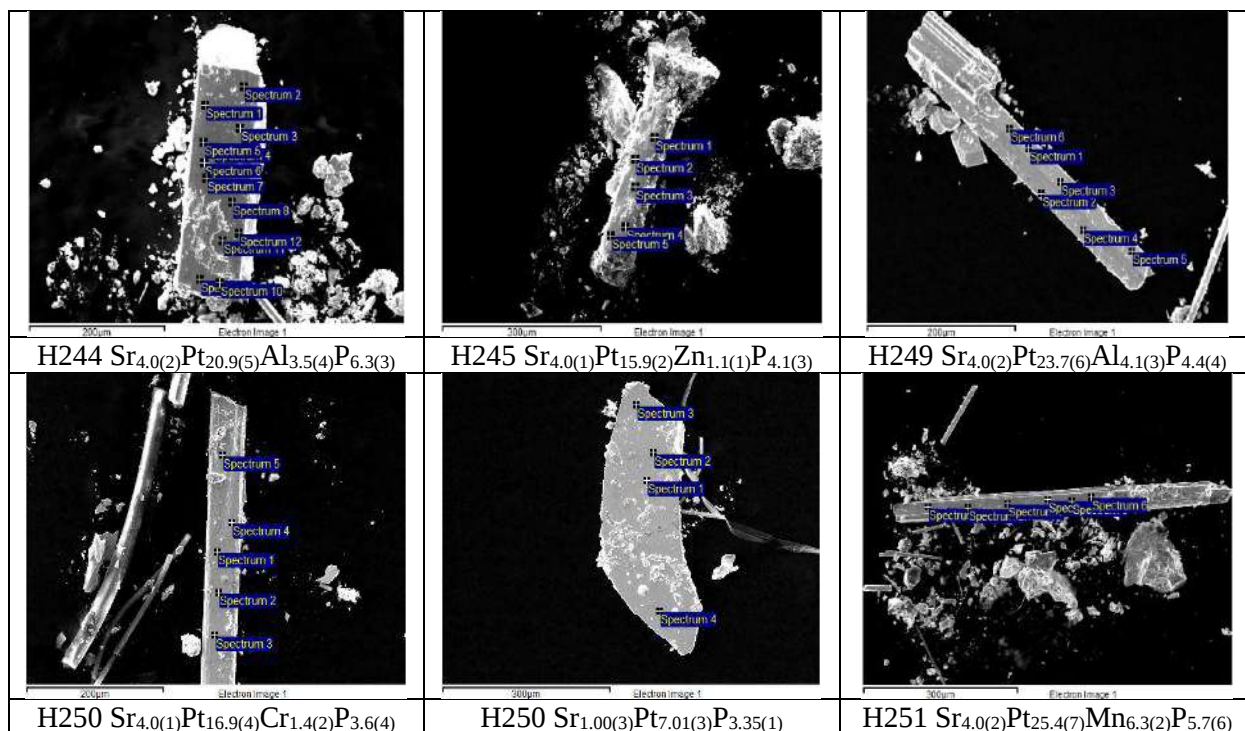


Таблица П23. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Sr}_4\text{Pt}_{25-x}\text{M}_3\text{P}_9$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	U_{iso}
$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.51(2)}\text{Fe}_3\text{P}_9$						
Pt1	8i	0.05732(8)	0.46196(8)	0	1	0.0197(4)
Pt2	8i	0.14395(10)	0.27117(11)	0	1	0.0434(6)
Pt3	8i	0.06834(8)	0.77995(9)	0	1	0.0221(4)
Pt4	8i	0.27772(9)	0.43255(8)	0	1	0.0215(4)
Pt5	4f	0.07263(8)	0.07263(8)	0	1	0.0228(6)
Pt6	16k	0.21007(7)	0.35554(7)	0.24958(14)	1	0.0283(4)
Pt7	4g	0.42725(8)	0.57275(8)	0	1	0.0224(6)
Pt8	8i	0.22538(12)	0.64127(11)	0	1	0.0462(6)
Pt9	16k	0.00245(6)	0.14641(7)	0.25046(13)	1	0.0220(4)
Pt10	4g	0.21212(9)	0.78788(9)	0	1	0.0227(5)
Pt11	4f	0.42526(8)	0.42526(8)	0	1	0.0199(5)
Pt12	4g	0.07336(8)	0.92664(8)	0	1	0.0205(5)
Pt13	4f	0.28885(9)	0.28885(9)	0	1	0.0222(5)
Sr1	16k	0.02603(15)	0.32985(15)	0.2475(3)	1	0.0193(6)
Pt14	8j	0.1763(6)	0.1763(6)	0.2550(7)	0.340(18)	0.042(4)
Pt15	8j	0.2095(10)	0.2095(10)	0.2563(15)	0.171(17)	0.036(6)
Fe1	4e	0	0	0.2507(11)	1	0.034(3)
Fe2	8j	0.3570(2)	0.3570(2)	0.2506(6)	1	0.0208(14)
P1	4d	0	0.5	0.25	1	0.020(3)
P2	8i	0.3043(6)	0.5525(6)	0	1	0.025(2)
P3	8i	0.1575(6)	0.3961(6)	0	1	0.027(2)
P4	8i	0.1014(6)	0.6586(6)	0	1	0.031(3)
P5	8i	0.0525(6)	0.1944(6)	0	1	0.026(2)
$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.78(1)}\text{Ga}_3\text{P}_9$						
Pt1	8i	0.05711(5)	0.46176(5)	0	1	0.0108(2)
Pt2	8i	0.15431(5)	0.26742(5)	0	1	0.0110(2)
Pt3	8i	0.06048(5)	0.77522(5)	0	1	0.0102(2)
Pt4	8i	0.27485(5)	0.43964(5)	0	1	0.0101(2)
Pt5	4f	0.07145(5)	0.07145(5)	0	1	0.0097(3)
Pt6	16k	0.21209(3)	0.35842(3)	0.25026(8)	1	0.01008(17)
Pt7	4g	0.42840(5)	0.57160(5)	0	1	0.0098(3)

Pt8	8i	0.23175(5)	0.65378(5)	0	1	0.0121(2)
Pt9	16k	0.00467(3)	0.14738(3)	0.25009(8)	1	0.00986(16)
Pt10	4g	0.20302(5)	0.79698(5)	0	1	0.0102(3)
Pt11	4f	0.42337(5)	0.42337(5)	0	1	0.0103(3)
Pt12	4g	0.07619(5)	0.92381(5)	0	1	0.0101(3)
Pt13	4f	0.29695(5)	0.29695(5)	0	1	0.0101(3)
Sr1	16k	0.03219(8)	0.32901(8)	0.24966(19)	1	0.0113(3)
Pt14	8j	0.21468(10)	0.21468(10)	0.2515(3)	0.389(5)	0.0189(9)
Ga1	4e	0	0	0.2504(5)	1	0.0143(8)
Ga2	8j	0.36000(10)	0.36000(10)	0.2499(3)	1	0.0114(5)
P1	4d	0	0.5	0.25	1	0.0119(17)
P2	8i	0.3053(3)	0.5597(3)	0	1	0.0097(11)
P3	8i	0.1559(3)	0.3963(3)	0	1	0.0116(12)
P4	8i	0.1022(3)	0.6535(3)	0	1	0.0111(12)
P5	8i	0.0593(3)	0.1946(3)	0	1	0.0107(12)
SrPt_{24.57(1)}In₃P₉						
Pt1	8i	0.05718(3)	0.46343(3)	0	1	0.00657(14)
Pt2	8i	0.13981(3)	0.27646(3)	0	1	0.01291(16)
Pt3	8i	0.06721(3)	0.77899(3)	0	1	0.00577(15)
Pt4	8i	0.27636(3)	0.43406(3)	0	1	0.00565(15)
Pt5	4f	0.07585(3)	0.07585(3)	0	1	0.00551(18)
Pt6	16k	0.20785(2)	0.35697(2)	0.24895(4)	1	0.00637(14)
Pt7	4g	0.42376(3)	0.57624(3)	0	1	0.00550(18)
Pt8	8i	0.22005(3)	0.63764(3)	0	1	0.01339(16)
Pt9	16k	0.00512(2)	0.14943(2)	0.25055(4)	1	0.00553(14)
Pt10	4g	0.21572(3)	0.78428(3)	0	1	0.00709(18)
Pt11	4f	0.42611(3)	0.42611(3)	0	1	0.00545(18)
Pt12	4g	0.07229(3)	0.92771(3)	0	1	0.00572(18)
Pt13	4f	0.28471(3)	0.28471(3)	0	1	0.00751(18)
Sr1	16k	0.02631(4)	0.33135(4)	0.24709(9)	1	0.0076(2)
Pt14	8j	0.1783(3)	0.1783(3)	0.2547(3)	0.222(9)	0.0063(15)
Pt15	8j	0.2043(3)	0.2043(3)	0.25589(19)	0.353(9)	0.0118(12)
In1	4e	0	0	0.25201(13)	1	0.0060(3)
In2	8j	0.35563(3)	0.35563(3)	0.25010(9)	1	0.0063(2)
P1	4d	0	0.5	0.25	1	0.0070(9)
P2	8i	0.30227(17)	0.55388(16)	0	1	0.0079(6)
P3	8i	0.15650(16)	0.39904(16)	0	1	0.0068(6)
P4	8i	0.09829(16)	0.65794(17)	0	1	0.0096(6)
P5	8i	0.05387(16)	0.19675(16)	0	1	0.0072(6)

Таблица П24. Значения параметров атомного смещения, уточненных в анизотропном приближении, для SrPt_{25-x}M₃P₉, где M = Fe, Ga, In.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
SrPt_{24.51(2)}Fe₃P₉						
Pt1	0.0145(8)	0.0183(8)	0.0263(7)	0	0	0.0019(5)
Pt2	0.0221(10)	0.0234(10)	0.0848(17)	0	0	-0.0090(7)
Pt3	0.0173(8)	0.0186(8)	0.0303(9)	0	0	0.0009(6)
Pt4	0.0174(8)	0.0160(8)	0.0311(9)	0	0	-0.0002(6)
Pt5	0.0188(8)	0.0188(8)	0.0306(12)	0	0	0.0010(8)
Pt6	0.0261(8)	0.0258(8)	0.0329(8)	0.0002(4)	-0.0007(4)	0.0022(5)
Pt7	0.0189(8)	0.0189(8)	0.0295(12)	0	0	-0.0012(8)
Pt8	0.0289(11)	0.0268(11)	0.0829(17)	0	0	0.0128(8)
Pt9	0.0184(7)	0.0189(7)	0.0286(8)	0.0001(4)	0.0002(4)	0.0006(5)
Pt10	0.0191(7)	0.0191(7)	0.0299(12)	0	0	-0.0048(9)
Pt11	0.0152(7)	0.0152(7)	0.0293(12)	0	0	0.0018(8)
Pt12	0.0149(7)	0.0149(7)	0.0317(12)	0	0	-0.0020(8)
Pt13	0.0176(7)	0.0176(7)	0.0314(12)	0	0	0.0027(8)
Sr1	0.0181(14)	0.0136(13)	0.0260(14)	0.0000(9)	0.0021(9)	-0.0012(11)
Pt14	0.045(6)	0.045(6)	0.034(4)	0.001(2)	0.001(2)	0.026(6)
Pt15	0.030(8)	0.030(8)	0.050(8)	0.003(4)	0.003(4)	0.005(8)

Fe1	0.037(4)	0.037(4)	0.029(5)	0	0	-0.003(5)
Fe2	0.018(2)	0.018(2)	0.026(3)	0.0006(15)	0.0006(15)	0.006(2)
P1	0.020(5)	0.020(5)	0.020(7)	0	0	0
P2	0.012(5)	0.022(6)	0.039(6)	0	0	-0.009(4)
P3	0.023(6)	0.022(6)	0.035(6)	0	0	0.000(4)
P4	0.022(6)	0.023(6)	0.050(7)	0	0	-0.003(5)
P5	0.026(6)	0.018(5)	0.034(6)	0	0	0.010(5)
Sr₄Pt_{24.78(1)}Ga₃P₉						
Pt1	0.0100(4)	0.0100(4)	0.0124(4)	0	0	0.0007(3)
Pt2	0.0094(4)	0.0101(4)	0.0135(5)	0	0	-0.0011(4)
Pt3	0.0086(4)	0.0096(4)	0.0122(4)	0	0	0.0012(3)
Pt4	0.0090(4)	0.0088(4)	0.0126(4)	0	0	0.0001(3)
Pt5	0.0081(4)	0.0081(4)	0.0131(6)	0	0	0.0005(4)
Pt6	0.0094(3)	0.0093(3)	0.0116(3)	0.0001(2)	0.0001(2)	0.0001(2)
Pt7	0.0083(4)	0.0083(4)	0.0128(6)	0	0	-0.0001(4)
Pt8	0.0114(4)	0.0118(4)	0.0131(5)	0	0	0.0016(4)
Pt9	0.0085(3)	0.0091(3)	0.0119(3)	-0.0003(2)	0.0004(2)	0.0000(2)
Pt10	0.0090(4)	0.0090(4)	0.0124(6)	0	0	-0.0003(4)
Pt11	0.0092(4)	0.0092(4)	0.0127(6)	0	0	0.0008(5)
Pt12	0.0090(4)	0.0090(4)	0.0121(6)	0	0	-0.0008(5)
Pt13	0.0088(4)	0.0088(4)	0.0129(6)	0	0	-0.0001(4)
Sr1	0.0102(7)	0.0114(7)	0.0123(7)	-0.0004(6)	0.0008(6)	-0.0014(6)
Pt14	0.0179(11)	0.0179(11)	0.0208(15)	-0.0009(7)	-0.0009(7)	0.0007(10)
Ga1	0.0115(11)	0.0115(11)	0.020(2)	0	0	0.0003(14)
Ga2	0.0103(8)	0.0103(8)	0.0137(13)	-0.0016(7)	-0.0016(7)	-0.0001(10)
P1	0.011(3)	0.011(3)	0.014(4)	0	0	0
P2	0.006(3)	0.008(3)	0.015(3)	0	0	0.000(2)
P3	0.008(3)	0.012(3)	0.015(3)	0	0	0.000(2)
P4	0.011(3)	0.009(3)	0.013(3)	0	0	-0.003(2)
P5	0.009(3)	0.005(3)	0.018(3)	0	0	0.000(2)
Sr₄Pt_{24.57(1)}In₃P₉						
Pt1	0.0062(3)	0.0075(3)	0.0060(2)	0	0	0.00070(17)
Pt2	0.0125(3)	0.0111(3)	0.0151(3)	0	0	-0.00677(19)
Pt3	0.0061(3)	0.0062(3)	0.0050(3)	0	0	0.00039(17)
Pt4	0.0057(3)	0.0059(3)	0.0053(3)	0	0	-0.00046(17)
Pt5	0.0057(2)	0.0057(2)	0.0051(4)	0	0	-0.0001(2)
Pt6	0.0072(2)	0.0073(2)	0.0046(2)	0.00016(12)	-0.00017(12)	0.00085(14)
Pt7	0.0057(2)	0.0057(2)	0.0050(4)	0	0	0.0002(2)
Pt8	0.0119(3)	0.0126(3)	0.0156(3)	0	0	0.0052(2)
Pt9	0.0060(2)	0.0061(2)	0.0045(3)	0.00014(12)	0.00024(11)	-0.00002(15)
Pt10	0.0079(2)	0.0079(2)	0.0055(4)	0	0	-0.0024(3)
Pt11	0.0056(2)	0.0056(2)	0.0052(4)	0	0	0.0005(2)
Pt12	0.0058(2)	0.0058(2)	0.0056(4)	0	0	-0.0005(2)
Pt13	0.0083(2)	0.0083(2)	0.0059(4)	0	0	0.0031(3)
Sr1	0.0077(4)	0.0077(4)	0.0074(4)	-0.0001(3)	0.0007(2)	-0.0007(3)
Pt14	0.005(2)	0.005(2)	0.0092(15)	0.0003(7)	0.0003(7)	-0.0041(19)
Pt15	0.0120(16)	0.0120(16)	0.0114(10)	-0.0002(5)	-0.0002(5)	0.0044(16)
In1	0.0060(4)	0.0060(4)	0.0061(6)	0	0	-0.0008(4)
In2	0.0063(3)	0.0063(3)	0.0062(5)	-0.00006(19)	-0.00006(19)	0.0010(3)
P1	0.0096(13)	0.0096(13)	0.002(2)	0	0	0
P2	0.0108(14)	0.0053(14)	0.0076(15)	0	0	0.0007(11)
P3	0.0073(14)	0.0063(14)	0.0066(15)	0	0	-0.0010(11)
P4	0.0079(14)	0.0123(15)	0.0087(15)	0	0	0.0033(12)
P5	0.0067(14)	0.0100(14)	0.0051(15)	0	0	-0.0011(11)

Таблица П25. Основные межатомные расстояния в структурах $\text{Sr}_4\text{Pt}_{25-x}\text{M}_3\text{P}_9$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$.

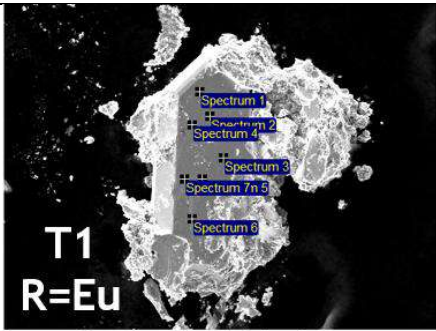
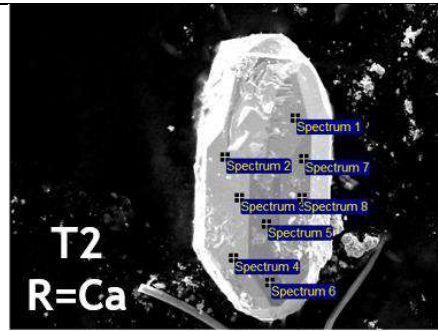
Атомы		Расстояния, Å		
		$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.51(2)}\text{Fe}_3\text{P}_9$	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.78(1)}\text{Ga}_3\text{P}_9$	$\text{Sr}_4\text{Pt}_{24.57(1)}\text{In}_3\text{P}_9$
Pt1-	P3	2.277(12)	2.242(6)	2.276(3)
	P1	2.3660(9)	2.3681(6)	2.3853(3)
	Pt1	2.614(3)	2.6011(19)	2.6098(10)
	Sr1	3.169(3)	3.2168(17)	3.1834(9)
	Sr1	3.235(3)	3.2308(17)	3.2703(9)
Pt2-	P5	2.268(13)	2.264(6)	2.253(3)
	P3	2.387(12)	2.439(6)	2.379(3)
	Pt14/Pt15	2.648(9)	2.503(2)	2.253(3)
	Pt13	2.773(3)	2.7563(14)	2.7903(8)
	Pt6	2.8326(19)	2.8434(9)	2.8391(5)
	Pt14/Pt15	2.770(7)	-	2.872(3)
	Sr1	3.174(3)	3.2564(17)	3.1257(9)
	P5	2.347(12)	2.338(6)	2.374(3)
Pt3-	P4	2.390(12)	2.434(6)	2.403(3)
	Pt9	2.7695(16)	2.7540(9)	2.7986(5)
	Pt6	2.7852(17)	2.7731(9)	2.8313(5)
	Pt10	2.735(2)	2.7285(12)	2.8570(7)
	Pt12	2.788(2)	2.8274(12)	2.8608(7)
	M2	2.833(4)	2.9592(18)	2.8905(6)
	Sr1	3.373(3)	3.2971(17)	3.4100(9)
	P2	2.334(11)	2.343(6)	2.357(3)
	P3	2.387(12)	2.395(6)	2.401(3)
	Pt9	2.7778(16)	2.7557(9)	2.8056(5)
Pt4-	Pt6	2.7695(17)	2.7743(9)	2.8081(5)
	Pt13	2.738(2)	2.7322(12)	2.8759(7)
	Pt11	2.806(2)	2.8272(12)	2.8831(7)
	M2	2.870(4)	2.9632(18)	2.9303(6)
	Sr1	3.361(3)	3.2949(17)	3.3932(9)
	P5	2.344(11)	2.342(6)	2.362(3)
	Pt9	2.7652(12)	2.7532(7)	2.8026(4)
	Pt12	2.773(2)	2.7951(12)	2.8489(7)
Pt5-	M1	2.778(6)	2.754(3)	2.8817(9)
	P3	2.339(6)	2.360(3)	2.3627(17)
	P4	2.352(7)	2.386(3)	2.3835(18)
	Pt8	2.8239(19)	2.8349(9)	2.8347(5)
	Pt13	2.7789(13)	2.8028(7)	2.8402(4)
	M2	2.792(5)	2.7989(19)	2.8414(7)
	Pt10	2.7821(13)	2.8000(7)	2.8518(3)
	Pt14/Pt15	2.775(19)	2.720(2)	2.937(5)
	Sr1	3.326(3)	3.3790(17)	3.3419(9)
	Sr1	3.530(3)	3.4495(17)	3.5249(10)
Pt7-	P2	2.367(10)	2.340(6)	2.375(3)
	Pt9	2.7600(12)	2.7520(7)	2.7962(4)
	M1	2.773(6)	2.752(3)	2.8671(9)
	Pt11	2.802(2)	2.8066(13)	2.8867(7)
Pt8-	P2	2.256(12)	2.260(6)	2.256(3)
	P4	2.379(12)	2.451(6)	2.373(3)
	Pt14/Pt15	2.628(9)	2.495(2)	2.7494(12)
	Pt10	2.797(3)	2.7636(14)	2.8206(8)
	Pt14/Pt15	2.769(7)	-	2.876(3)
	Sr1	3.140(3)	3.2470(17)	3.1046(9)
Pt9-	P2	2.379(7)	2.408(4)	2.3896(18)
	P5	2.375(7)	2.406(4)	2.3897(18)
	M1	2.7818(13)	2.7902(7)	2.8745(4)
	M2	2.763(5)	2.7412(18)	2.8757(7)

	Pt11	2.8072(12)	2.8412(7)	2.8959(4)
	Pt12	2.8116(12)	2.8417(7)	2.9015(4)
	Sr1	3.514(3)	3.4761(17)	3.5214(10)
Pt10-	M2	2.706(6)	2.601(3)	2.7833(10)
	Pt14/Pt15	2.85(2)	2.953(3)	2.921(5)
Pt11-	M2	2.696(6)	2.606(3)	2.7681(9)
	M1	2.811(6)	2.848(3)	2.8212(9)
Pt12-	M2	2.714(6)	2.614(3)	2.7971(9)
	M1	2.792(6)	2.843(3)	2.8133(9)
Pt13-	M2	2.695(6)	2.600(3)	2.7765(10)
	Pt14/Pt15	2.94(2)	2.968(3)	2.993(5)
Sr1-	P4	3.118(10)	3.238(5)	3.111(3)
	P3	3.181(9)	3.259(5)	3.181(2)
	P1	3.270(3)	3.2925(16)	3.2817(8)
	P5	3.269(9)	3.261(5)	3.297(3)
	P2	3.273(9)	3.264(5)	3.311(3)
Pt14-	Pt15	0.892(17)	-	0.707(3)

Таблица П26. Состав кристаллов, отобранных из образцов в системах R-Pt-Ni-P (R = Ca, Sr, Ba, Eu), по данным ЛРСА.

№	Система	Число точек	Элемент	ЛРСА, атомные %			
				Среднее значение	Стандартное отклонение	Макс. значение	Мин. значение
T1	Eu ₆ Pt ₃₀ Ni ₁₇ P ₂₂	19	Eu	8.36	0.11	8.58	8.21
			Pt	36.48	0.84	37.37	34.61
			Ni	29.95	0.27	30.37	29.47
			P	25.21	1.09	27.61	24.18
T2	Ca ₆ Pt ₃₀ Ni ₁₇ P ₂₂	18	Ca	9.40	0.41	9.93	8.32
			Pt	33.53	1.96	36.01	30.39
			Ni	26.88	0.90	28.86	25.89
			P	30.19	1.84	34.05	27.62
T7	Sr ₆ Pt ₃₀ Ni ₁₇ P ₂₂	22	Sr	8.49	0.18	8.85	8.20
			Pt	35.65	0.79	36.83	34.52
			Ni	26.04	0.82	27.42	24.69
			P	29.81	0.58	30.70	28.56
T8	Ba ₆ Pt ₃₀ Ni ₁₇ P ₂₂	17	Ba	9.68	0.31	10.37	9.40
			Pt	40.29	0.41	41.09	39.41
			Ni	14.56	0.64	16.72	13.74
			P	35.50	0.91	36.08	32.18

Таблица П27. Микрофотографии кристаллов и рассчитанный по данным ЛРСА состав в системах R-Pt-Ni-P (R = Ca, Sr, Ba, Eu).

 T1 R=Eu 200µm Electron Image 1	 T2 R=Ca 200µm Electron Image 1
Eu _{6.0(1)} Pt _{26.2(2)} Ni _{21.5(5)} P _{18.1(2)}	Ca _{6.0(1)} Pt _{21.4(3)} Ni _{17.2(2)} P _{19.3(3)}

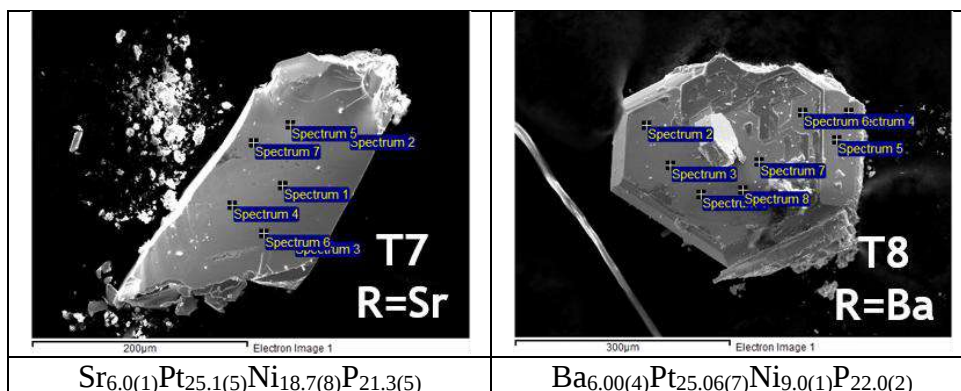


Таблица П28. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Eu}_6\text{Pt}_{29.0}\text{Ni}_{17.9}\text{P}_{22}$ по данным порошковой дифракции.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции
Pt1	32o	0.1700(4)	0.3380(3)	0.0841(1)	1
Pt2	16n	0	0.1716(3)	0.2516(2)	1
Pt3	8h	0.1156(6)	0.1156(6)	0	0.80(1)
Ni3	8h	0.1156(6)	0.1156(6)	0	0.20(1)
Pt4	4e	0	0	0.1310(4)	0.88(2)
Ni4	4e	0	0	0.1310(4)	0.12(2)
Eu1	4c	0	0.5	0	1
Eu2	8f	0.25	0.25	0.25	1
Ni1	16n	0	0.390(2)	0.1939(6)	1
Ni2	16n	0	0.153(2)	0.4049(6)	1
Ni5	2b	0	0	0.5	0.88
P1	8h	0.344(3)	0.344(3)	0	1
P2	16n	0	0.215(2)	0.1086(9)	1
P3	16n	0	0.361(3)	0.342(1)	1
P4	4e	0	0	0.317(2)	1

Таблица П29. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{R}_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$ (R = Ca, Sr, Eu).

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	U_{iso}
Ca₆Pt_{27.08(1)}Ni_{19.75(4)}P₂₂						
Pt1	32o	0.16174(5)	0.33293(5)	0.08577(3)	1	0.0182(2)
Pt2	16n	0	0.17118(7)	0.24926(5)	1	0.0185(2)
Pt3	8h	0.12287(10)	0.12287(10)	0	0.512(9)	0.0187(6)
Ni3	8h	0.12287(10)	0.12287(10)	0	0.488(9)	0.0187(6)
Pt4	4e	0	0	0.12389(15)	0.514(13)	0.0192(8)
Ni4	4e	0	0	0.12389(15)	0.486(13)	0.0192(8)
Ca1	4c	0	0.5	0	1	0.0147(14)
Ca2	8f	0.25	0.25	0.25	1	0.0152(10)
Ni1	16n	0	0.3867(2)	0.19367(14)	1	0.0151(5)
Ni2	16n	0	0.1742(3)	0.41529(17)	1	0.0238(6)
Ni5	2b	0	0	0.5	0.83(4)	0.051(5)
P1	8h	0.3391(4)	0.3391(4)	0	1	0.0155(14)
P2	16n	0	0.2163(5)	0.1095(3)	1	0.0180(10)
P3	16n	0	0.3378(4)	0.3321(3)	1	0.0160(10)
P4	4e	0	0	0.3408(6)	1	0.0158(19)
Sr₆Pt_{27.704(8)}Ni_{19.16(2)}P₂₂						
Pt1	32o	0.16130(3)	0.33167(3)	0.08550(3)	1	0.01189(15)
Pt2	16n	0	0.17021(5)	0.25198(4)	1	0.01218(17)

Pt3	8h	0.12325(7)	0.12325(7)	0	0.622(5)	0.0129(3)
Ni3	8h	0.12325(7)	0.12325(7)	0	0.378(5)	0.0129(3)
Pt4	4e	0	0	0.12649(10)	0.608(8)	0.0118(5)
Ni4	4e	0	0	0.12649(10)	0.392(8)	0.0118(5)
Sr1	4c	0	0.5	0	1	0.0074(5)
Sr2	8f	0.25	0.25	0.25	1	0.0078(3)
Ni1	16n	0	0.38617(15)	0.19398(11)	1	0.0086(4)
Ni2	16n	0	0.17731(19)	0.41765(13)	1	0.0165(5)
Ni5	2b	0	0	0.5	0.86(2)	0.035(3)
P1	8h	0.3384(3)	0.3384(3)	0	1	0.0096(10)
P2	16n	0	0.2176(3)	0.1109(2)	1	0.0102(7)
P3	16n	0	0.3373(3)	0.3331(2)	1	0.0090(7)
P4	4e	0	0	0.3429(5)	1	0.0149(16)
Eu₆Pt_{28.788(7)}Ni_{18.09(2)}P₂₂						
Pt1	32o	0.16342(3)	0.33462(3)	0.08566(2)	1	0.01532(14)
Pt2	16n	0	0.17116(4)	0.24950(2)	1	0.01542(15)
Pt3	8h	0.12581(4)	0.12581(4)	0	0.799(5)	0.0141(2)
Ni3	8h	0.12581(4)	0.12581(4)	0	0.201(5)	0.0141(2)
Pt4	4e	0	0	0.12612(6)	0.796(7)	0.0143(3)
Ni4	4e	0	0	0.12612(6)	0.204(7)	0.0143(3)
Eu1	4c	0	0.5	0	1	0.0125(2)
Eu2	8f	0.25	0.25	0.25	1	0.01258(18)
Ni1	16n	0	0.38732(12)	0.19385(8)	1	0.0136(3)
Ni2	16n	0	0.17166(14)	0.41569(9)	1	0.0223(4)
Ni5	2b	0	0	0.5	0.88(2)	0.058(3)
P1	8h	0.3405(2)	0.3405(2)	0	1	0.0152(8)
P2	16n	0	0.2201(2)	0.10983(16)	1	0.0143(5)
P3	16n	0	0.3365(2)	0.33155(16)	1	0.0134(5)
P4	4e	0	0	0.3412(3)	1	0.0172(11)

Таблица П30. Значения параметров атомного смещения, уточненных в анизотропном приближении, для R₆Pt_{30-x}Ni_{17+y}P₂₂ (R = Ca, Sr, Eu).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca₆Pt_{27.08(1)}Ni_{19.75(4)}P₂₂						
Pt1	0.0200(3)	0.0203(3)	0.0142(3)	-0.0003(2)	0.0004(2)	0.0021(2)
Pt2	0.0184(4)	0.0177(4)	0.0195(4)	0.0001(3)	0	0
Pt3	0.0198(7)	0.0198(7)	0.0164(9)	0	0	-0.0001(7)
Ni3	0.0198(7)	0.0198(7)	0.0164(9)	0	0	-0.0001(7)
Pt4	0.0208(10)	0.0208(10)	0.0161(12)	0	0	0
Ni4	0.0208(10)	0.0208(10)	0.0161(12)	0	0	0
Ca1	0.012(3)	0.018(4)	0.014(3)	0	0	0
Ca2	0.0156(15)	0.0156(15)	0.014(2)	0.0026(15)	0.0026(15)	0.001(2)
Ni1	0.0167(11)	0.0169(11)	0.0116(11)	-0.0002(9)	0	0
Ni2	0.0263(14)	0.0265(14)	0.0186(13)	0.0056(11)	0	0
Ni5	0.045(6)	0.045(6)	0.064(10)	0	0	0
P1	0.013(2)	0.013(2)	0.020(3)	0	0	-0.002(3)
P2	0.018(2)	0.023(3)	0.013(2)	0.0006(19)	0	0
P3	0.021(2)	0.014(2)	0.013(2)	0.0016(18)	0	0
P4	0.018(3)	0.018(3)	0.012(4)	0	0	0
Sr₆Pt_{27.704(8)}Ni_{19.16(2)}P₂₂						
Pt1	0.0106(2)	0.0104(2)	0.0146(2)	-0.00006(15)	0.00022(15)	0.00174(14)
Pt2	0.0088(3)	0.0084(3)	0.0194(3)	0.0004(2)	0	0
Pt3	0.0101(4)	0.0101(4)	0.0183(6)	0	0	-0.0009(4)
Ni3	0.0101(4)	0.0101(4)	0.0183(6)	0	0	-0.0009(4)
Pt4	0.0098(6)	0.0098(6)	0.0156(8)	0	0	0
Ni4	0.0098(6)	0.0098(6)	0.0156(8)	0	0	0
Sr1	0.0050(11)	0.0053(11)	0.0120(11)	0	0	0
Sr2	0.0058(5)	0.0058(5)	0.0120(8)	-0.0007(5)	-0.0007(5)	-0.0010(6)

Ni1	0.0063(8)	0.0058(8)	0.0137(9)	-0.0005(7)	0	0
Ni2	0.0153(10)	0.0170(10)	0.0174(11)	0.0064(8)	0	0
Ni5	0.022(3)	0.022(3)	0.061(6)	0	0	0
P1	0.0055(14)	0.0055(14)	0.018(3)	0	0	-0.0017(19)
P2	0.0099(17)	0.0084(17)	0.0122(18)	-0.0007(14)	0	0
P3	0.0079(17)	0.0069(17)	0.0122(17)	0.0016(14)	0	0
P4	0.009(2)	0.009(2)	0.026(4)	0	0	0
Eu₆Pt_{28.788(7)}Ni_{18.09(2)}P₂₂						
Pt1	0.0172(2)	0.01632(19)	0.0125(2)	-0.00043(10)	-0.00024(10)	0.00338(11)
Pt2	0.0135(2)	0.0137(2)	0.0191(3)	-0.00032(13)	0	0
Pt3	0.0140(3)	0.0140(3)	0.0143(4)	0	0	-0.0007(2)
Ni3	0.0140(3)	0.0140(3)	0.0143(4)	0	0	-0.0007(2)
Pt4	0.0151(4)	0.0151(4)	0.0126(5)	0	0	0
Ni4	0.0151(4)	0.0151(4)	0.0126(5)	0	0	0
Eu1	0.0129(5)	0.0123(5)	0.0123(5)	0	0	0
Eu2	0.0130(2)	0.0130(2)	0.0118(4)	-0.00020(17)	-0.00020(17)	-0.0004(3)
Ni1	0.0145(6)	0.0137(6)	0.0127(6)	-0.0008(4)	0	0
Ni2	0.0238(8)	0.0217(8)	0.0213(8)	0.0012(6)	0	0
Ni5	0.058(4)	0.058(4)	0.058(5)	0	0	0
P1	0.0160(12)	0.0160(12)	0.0137(18)	0	0	-0.0033(14)
P2	0.0152(13)	0.0118(13)	0.0159(12)	-0.0045(10)	0	0
P3	0.0124(13)	0.0158(14)	0.0120(12)	0.0009(10)	0	0
P4	0.0212(18)	0.0212(18)	0.009(2)	0	0	0

Таблица ПЗ1. Основные межатомные расстояния в структурах R₆Pt_{30-x}Ni_{17+y}P₂₂ (R = Ca, Sr, Eu).

Атомы		Расстояния. Å		
		R = Ca	R = Sr	R = Eu
Pt1-	P3	2.335(3)	2.355(2)	2.3467(15)
	P2	2.319(3)	2.324(2)	2.3458(17)
	P1	2.467(4)	2.477(3)	2.485(2)
	Ni1	2.6259(17)	2.6433(14)	2.6629(10)
	Ni2	2.686(2)	2.7006(16)	2.7066(12)
	Pt1	2.7771(11)	2.7761(8)	2.8026(6)
	Pt1	2.7867(10)	2.7896(8)	2.8056(6)
	Pt3	2.8190(13)	2.8185(9)	2.8299(6)
	R1	3.0081(5)	3.0353(4)	3.0369(3)
	R2	3.0096(5)	3.0133(4)	3.0324(3)
Pt2-	P3	2.338(5)	2.341(4)	2.339(3)
	P2	2.329(5)	2.355(4)	2.354(3)
	P4	2.464(6)	2.463(5)	2.487(3)
	Ni1	2.632(3)	2.6718(19)	2.6652(15)
	Ni2	2.698(3)	2.691(2)	2.7022(16)
	Pt2	2.7771(11)	2.7871(8)	2.8050(7)
	Pt4	2.8292(19)	2.8345(13)	2.8297(8)
	R2	3.0071(2)	3.0386(2)	3.03772(19)
Pt3-	P2	2.510(4)	2.544(3)	2.559(2)
	Pt4	2.833(2)	2.8792(14)	2.9168(8)
	Pt3	2.819(2)	2.8542(15)	2.9158(10)
Pt4-	P2	2.493(5)	2.532(4)	2.565(3)
R1-	P3	3.301(6)	3.300(4)	3.344(3)
R2-	P3	3.320(2)	3.3499(19)	3.3432(13)
Ni1-	P3	2.308(4)	2.329(4)	2.328(3)
	P3	2.318(5)	2.340(3)	2.338(2)
	P2	2.385(6)	2.372(4)	2.376(3)
	Ni1	2.595(4)	2.604(3)	2.605(2)
	Ni1	2.600(5)	2.636(4)	2.612(3)
Ni2-	P3	2.313(6)	2.306(4)	2.345(3)
	P1	2.307(4)	2.307(3)	2.321(2)
	P4	2.336(6)	2.385(5)	2.324(3)

	Ni5	2.426(3)	2.450(2)	2.4299(16)
	Ni2	2.752(5)	2.674(4)	2.791(3)
	Ni2	2.826(4)	2.903(3)	2.813(2)
Ni5-	P4	2.586(10)	2.550(9)	2.597(5)
	P1	2.610(7)	2.646(5)	2.615(4)

Таблица П32. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для CaPt_4P_6 .

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Pt1	8f	0.21516(5)	0.29060(5)	0.25024(3)	0.01053(16)
Pt2	4a	0	0	0	0.01016(17)
Pt3	4b	0	0.5	0	0.01065(17)
Ca1	4e	0	0.5952(3)	0.25	0.0111(5)
P1	8f	0.2516(3)	0.3646(3)	0.0536(2)	0.0114(5)
P2	8f	0.1368(3)	0.2533(3)	0.4486(2)	0.0116(5)
P3	8f	0.1110(3)	0.0195(3)	0.1949(2)	0.0111(5)

Таблица П33. Основные межатомные расстояния для CaPt_4P_6 .

Атомы		Расстояния, $\text{\AA}$	Атомы		Расстояния, $\text{\AA}$
Pt1 -	P1	2.337(2)	Pt3 -	P2	2.334(3)
	P2	2.373(3)		P1	2.384(2)
	P3	2.382(2)		Ca1	2.9439(7)
	P3	2.396(2)	Ca1 -	P3	3.273(3)
	Ca1	2.7900(15)		P3	3.550(3)
	Ca1	2.988(2)		P1	3.561(3)
Pt2 -	P2	2.378(3)	P1 -	P1	2.193(5)
	P1	2.377(2)	P2 -	P2	2.169(5)
	P3	2.387(3)	P3 -	P3	2.215(5)

Таблица П34. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$ и BaPt_3P_2 .

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$					
Pt1	4f	0.73769(14)	0.49941(3)	0.02663(11)	0.03559(19)
Pt2	2e	0.84201(14)	0.75	0.73110(13)	0.02218(19)
Pt3	4f	0.20050(10)	0.69225(2)	0.55264(9)	0.02201(15)
Pt4	2e	0.26984(14)	0.75	-0.01590(12)	0.02210(19)
Pt5	4f	0.66948(10)	0.53039(2)	0.60832(9)	0.02314(15)
Pt6	4f	1.01895(10)	0.65167(2)	0.91962(9)	0.02245(15)
Pt7	4f	0.55228(10)	0.62446(2)	0.37923(9)	0.02232(15)
Sr1	2e	0.7843(3)	0.75	0.2128(3)	0.0220(4)
Sr2	4f	0.0531(2)	0.57497(6)	0.3551(2)	0.0199(3)
Sr3	4f	0.5067(2)	0.62036(6)	-0.1197(2)	0.0206(3)
P1	4f	0.2698(7)	0.67883(16)	0.2157(6)	0.0228(8)
P2	4f	0.5328(8)	0.53922(17)	0.2516(6)	0.0273(9)
P3	4f	1.0301(7)	0.44030(17)	0.1368(6)	0.0267(9)
P4	4f	0.8407(7)	0.66733(16)	0.5816(6)	0.0235(8)
P5	2e	0.4727(10)	0.75	0.7086(9)	0.0241(12)
BaPt_3P_2					
Pt1	4a	0.69616(11)	0.32887(10)	0.40217(6)	0.01126(17)
Pt2	4a	0.12183(10)	0.55647(9)	0.33921(6)	0.0113(2)
Pt3	4a	0.91387(10)	0.65480(10)	0.13482(6)	0.01248(17)
Ba1	4a	0.38790(16)	0.30707(14)	0.12640(9)	0.0128(2)
P1	4a	0.3519(7)	0.3660(7)	0.4432(4)	0.0119(8)

Таблица П35. Основные межатомные расстояния для Sr₅Pt₁₂P₉.

Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å
Pt1 -	P2	2.305(5)	Pt4 -	P1	2.335(4)	Pt7 -	P4	2.290(4)
	P3	2.351(5)		P5	2.338(6)		P2	2.295(4)
	P2	2.438(4)		Pt6	2.9094(8)		P1	2.322(4)
	P3	2.441(5)		Sr1	3.260(2)		Sr3	3.1920(14)
	Pt5	2.7778(9)		Sr1	3.545(2)		Sr2	3.2910(15)
	Pt1	2.8850(17)	Pt5 -	Sr3	3.6803(15)		Sr3	3.2983(14)
	Sr2	3.2421(15)		P2	2.329(4)		Sr2	3.3490(15)
	Sr3	3.4253(16)		P3	2.378(4)		Sr1	3.6998(12)
	Sr3	3.4656(16)		P2	2.411(4)	Sr1 -	P4	3.140(4)
	Sr2	3.5078(15)		Pt5	2.7694(12)		P1	3.478(5)
Pt2 -	P5	2.251(6)		Pt7	2.8217(9)	Sr2 -	P5	3.494(6)
	P4	2.294(4)		Sr3	3.1315(15)		P1	3.134(4)
	Pt4	2.8559(12)		Sr2	3.1406(15)		P4	3.145(4)
	Pt6	2.8900(7)		Sr2	3.2846(15)		P3	3.158(4)
	Pt3	3.0246(10)	Pt6 -	P4	2.309(4)		P2	3.257(5)
	Sr1	3.192(2)		P1	2.350(4)	Sr3 -	P2	3.282(5)
	Sr1	3.309(2)		P3	2.355(4)		P2	3.135(4)
	Pt3 -	P1		Sr3	3.1512(16)		P1	3.169(4)
	P5	2.317(5)		Sr3	3.2146(16)		P3	3.249(5)
	P4	2.336(4)		Sr2	3.3905(15)		P4	3.265(4)
	Pt3	2.9074(12)		Sr1	3.5652(16)		P5	3.442(2)
	Pt6	2.9663(8)						
	Pt7	3.1069(9)						
	Pt4	3.1106(9)						
	Sr3	3.1577(15)						
	Sr2	3.2832(15)						
	Sr1	3.4074(19)						
P2		4a		0.8574(7)		0.3665(6)	0.2262(4)	0.0121(9)

Таблица П36. Основные межатомные расстояния для BaPt₃P₂.

Атомы	Расстояния, Å		Атомы	Расстояния, Å		Атомы	Расстояния, Å	
Pt3 -	P2	2.260(4)	Pt1 -	P1	2.253(4)	Pt2 -	P2	2.255(4)
	P1	2.395(4)		P2	2.260(4)		P1	2.289(4)
	P2	2.591(4)		P1	2.418(5)		P2	2.484(4)
	P1	2.640(4)		Pt3	2.7338(9)		Pt3	2.7542(9)
	Ba1	3.4810(12)		Pt3	2.7843(10)		Pt3	2.7781(10)
Ba1 -	Ba1	3.8446(12)	Ba1	Pt2	3.2053(10)	Ba1	Ba1	3.3915(12)
	P2	3.219(5)		Ba1	3.3367(12)		Ba1	3.4088(12)
	P1	3.417(5)		Ba1	3.6308(12)		Ba1	3.5815(12)
	P1	3.536(5)		Ba1	3.6963(13)		Ba1	3.6897(12)
	P2	3.583(5)						
	P1	3.625(5)						

Таблица П37. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для Pt₅Mn₂Si.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	U _{iso} , Å ²
Pt1	2a	0	0	0	0.0125(4)
Pt2	4g	0.06123(14)	0.26267(8)	0	0.0118(3)
Pt3	4h	0.31136(13)	0.10255(8)	0.5	0.0120(4)
Mn1	4h	0.3201(5)	0.3586(3)	0.5	0.0124(7)
Si1	2c	0	0.5	0	0.0156(17)

Таблица ПЗ8. Основные межатомные расстояния для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$.

Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å
Pt1 -	Mn1	2.684(2)	Pt2 -	Si1	2.5366(8)	Pt3 -	Si1	2.4974(5)
	Si1	2.71775(15)		Mn1	2.649(2)		Mn1	2.681(3)
	Pt2	2.8029(8)		Mn1	2.716(2)		Mn1	2.702(3)
	Pt3	2.8372(5)		Pt2	2.7310(2)		Mn1	2.714(3)
				Pt3	2.8087(7)		Mn1	2.796(3)
				Pt3	2.9549(8)			

Таблица ПЗ9. Координаты атомов (в долях ячейки) по данным уточнения методом Ритвельда для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Si}$ и $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c
Pt₅Mn₂Si				
Pt1	2a	0	0	0
Pt2	4g	0.0573(4)	0.2627(2)	0
Pt3	4h	0.1892(4)	0.6025(2)	0.5
Mn1	4h	0.322(1)	0.3541(6)	0.5
Si1	2c	0	0.5	0

Pt₅Mn₂Ge				
Pt1	2c	0	0.5	0
Pt2	4g	0.0193(16)	0.2406(7)	0
Pt3	4h	0.2635(16)	0.3709(9)	0.5
Mn1	4h	0.319(3)	0.104(3)	0.5
Ge1	2a	0	0	0

Таблица П40. Основные межатомные расстояния для $\text{Pt}_5\text{Mn}_2\text{Ge}$.

Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å
Pt1 -	Mn1	2.684(2)	Pt2 -	Si1	2.5366(8)	Pt3 -	Si1	2.4974(5)
	Si1	2.71775(15)		Mn1	2.649(2)		Mn1	2.681(3)
	Pt2	2.8029(8)		Mn1	2.716(2)		Mn1	2.702(3)
	Pt3	2.8372(5)		Pt2	2.7310(2)		Mn1	2.714(3)
				Pt3	2.8087(7)		Mn1	2.796(3)
				Pt3	2.9549(8)			

Таблица П41. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$ и SrPt_2Pb_4 .

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Eu₂Pt₃Pb₅					
Pt1	4a	0	0.45035(7)	0.0424(2)	0.0098(5)
Pt2	4a	0	0.72292(6)	0.2966(3)	0.0093(4)
Pt3	4a	0	0.10662(7)	0	0.0097(4)
Eu1	4a	0	0.32679(8)	0.2926(4)	0.0101(5)
Eu2	4a	0	0.02328(8)	0.2565(3)	0.0093(5)
Pb1	4a	0	0.20842(6)	0.5056(2)	0.0089(4)
Pb2	4a	0	0.20495(7)	0.0832(3)	0.0120(5)
Pb3	4a	0	0.45161(6)	0.4228(2)	0.0094(4)
Pb4	4a	0	0.62076(6)	0.2595(2)	0.0098(4)
Pb5	4a	0	0.09687(7)	0.6290(2)	0.0089(4)
SrPt₂Pb₄					
Pb1	4c	0.18224(6)	0.25	0.82320(15)	0.0123(3)
Pb2	4c	0.03227(6)	0.25	0.36017(16)	0.0127(3)
Pb3	4c	0.19302(6)	0.25	0.23785(16)	0.0124(3)
Pb4	4c	0.43260(7)	0.25	0.49220(18)	0.0188(4)
Pt1	4c	0.28327(7)	0.25	0.53505(17)	0.0149(3)
Pt2	4c	0.04010(7)	0.25	0.73492(17)	0.0153(3)
Sr	4c	0.35613(15)	0.25	0.02450(4)	0.0116(6)

Таблица П42. Основные межатомные расстояния для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å
Pt1 -	Pb5	2.7221(14)	Pb1 -	Pt2	2.8189(16)	Eu1 -	Pb2	3.293(2)
	Pb3	2.824(2)		Pt2	2.881(2)		Pt3	3.325(2)
	Pb3	2.859(3)		Pb2	3.175(3)		Pb5	3.344(2)
	Pb4	2.880(3)		Pb5	3.185(2)		Pb3	3.546(3)
	Eu2	3.234(2)		Eu1	3.302(2)		Pt2	3.657(2)
	Eu2	3.446(2)		Pb2	3.3556(17)	Eu2 -	Pt3	2.983(3)
	Eu1	3.862(3)		Eu1	3.607(3)		Pb3	3.273(2)
Pb2 -	Pt3	2.757(3)	Pb3 -	Pt3	2.8616(17)		Pb5	3.418(3)
	Pt2	2.8522(16)		Pb4	3.210(3)		Pb5	3.446(3)
	Pt2	2.919(3)		Pb5	3.4569(18)		Pb3	3.476(2)
	Pb4	3.5162(19)	Pb4 -	Pt3	3.0456(17)		Pb4	3.523(2)
Pt2 -	Pb4	2.804(2)		Pb5	3.669(2)	Pt3 -	Pb5	2.800(2)

Таблица П43. Основные межатомные расстояния для SrPt_2Pb_4 .

Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å
Pb1 -	Pt2	2.8408(19)	Pb2 -	Pt2	2.7848(12)	Pb3 -	Pt1	2.8060(12)
	Pt1	2.8862(12)		Pt2	2.8727(19)		Pt1	2.8714(19)
	Pt1	2.9514(18)		Pb3	3.2580(18)		Sr	3.316(2)
	Pb3	3.1810(19)		Pb4	3.3194(19)		Sr	3.561(3)
	Sr	3.319(2)		Pb2	3.3771(19)	Pt1 -	Pb4	2.917(2)
	Pb3	3.3972(14)		Sr	3.397(2)		Sr	3.547(2)
	Pb4	3.4489(15)		Sr	3.530(3)		Sr	4.009(3)
	Sr	3.712(3)		Pb4	3.6946(16)	Pt2 -	Pb4	2.9524(19)
Pb4 -	Pb4	3.480(2)					Pb4	3.0678(14)
	Sr	3.872(3)					Sr	3.448(2)

Таблица П44. Координаты атомов (в долях ячейки) по данным уточнения методом Ритвельда для $\text{Eu}_2\text{Pt}_3\text{Pb}_5$.

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Pt1	4a	0.5	0.54393(71)	1	0.758
Pb1	4a	0	0.71388(65)	0	0.7027
Eu1	4a	0.5	0.66988(88)	1	0.8054
Eu2	4a	1	0.51955(63)	0	0.7422
Pb2	4a	1	0.70091(55)	0	0.9554
Pb3	4a	0.5	0.45245(73)	1	0.7343
Pt2	4a	0.5	0.71690(55)	0	0.7343
Pb4	4a	0.5	0.61741(47)	0	0.7659
Pt3	4a	1	0.60117(69)	0	0.7738
Pb5	4a	1	0.60013(66)	1	0.7106

Таблица П45. Координаты атомов (в долях ячейки) и значения параметров атомного смещения, уточненных в изотропном приближении, для EuPt_5Ge_3 .

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Pt1	4c	0.19932(3)	0.25	0.67775(8)	0.01015(17)
Pt2	4c	0.48264(3)	0.25	0.61729(7)	0.00994(17)
Pt3	4c	0.20647(3)	0.25	0.07352(8)	0.01045(17)
Pt4	4c	0.00790(3)	0.25	0.37177(7)	0.00997(17)
Pt5	4c	0.38151(3)	0.25	0.34540(8)	0.01241(17)
Eu1	4c	0.35805(4)	0.25	0.88045(10)	0.01015(19)
Ge1	4c	0.07483(8)	0.25	0.6565(2)	0.0104(3)
Ge2	4c	0.25902(8)	0.25	0.3789(2)	0.0104(3)
Ge3	4c	0.08743(8)	0.25	0.0899(2)	0.0101(3)

Таблица П46. Основные межатомные расстояния для EuPt_5Ge_3 .

Атомы		Расстояния, Å	Атомы		Расстояния, Å
Pt1-	Ge2	2.5072(17)	Pt3-	Ge3	2.4101(19)
	Ge1	2.5226(18)		Ge2	2.4844(17)
	Ge2	2.6596(11)		Ge2	2.5904(11)
	Pt5	2.8925(7)		Pt5	3.1866(8)
	Pt3	2.8969(7)		Eu1	3.3124(8)
	Pt3	2.9139(10)		Eu1	3.3778(11)
	Eu1	3.2094(8)	Pt4-	Ge1	2.4878(18)
	Eu1	3.5388(11)		Ge3	2.6235(18)
Pt2-	Ge3	2.4948(11)		Ge1	2.6486(12)
	Ge1	2.5026(18)		Pt4	2.7990(8)
	Ge3	2.6098(18)		Pt5	3.0137(10)
	Pt2	2.7647(8)		Eu1	3.3952(9)
	Pt4	2.7774(6)		Eu1	3.5358(11)
	Pt5	2.8601(9)	Pt5-	Ge2	2.4891(18)
	Eu1	3.1769(10)		Ge1	2.6272(11)
Eu1-	Ge2	3.1271(15)		Ge3	2.7933(12)
	Ge3	3.1553(14)		Eu1	3.4517(12)
	Ge1	3.1800(14)			

Благодарности

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

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

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