

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи



Шаблинская Ксения Владимировна

**ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ В СИСТЕМАХ La/Ce-Ru-Ga.
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ,
МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре общей химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: кандидат химических наук, доцент

Серопегин Юрий Дмитриевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Мурашова Елена Викторовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Сережкина Лариса Борисовна

Самарский государственный университет

доктор физико-математических наук, доцент

Глушков Владимир Витальевич

заведующий лабораторией низких температур

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН**

Защита диссертации состоится 5 июня 2015 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова, на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан 7 апреля 2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук



Хасанова Нелли Ракиповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интерметаллические соединения редкоземельных элементов зачастую обладают нетипичными физическими свойствами при низких температурах. Из-за наличия у редкоземельного элемента (РЗЭ) заполняющейся глубокорасположенной $4f$ -оболочки, характеризующейся низкой величиной эффективного радиуса, вследствие чего она не перекрывается с орбиталями близлежащих атомов, магнитный момент, связанный с ней, оказывается сильно локализованным. Поэтому магнитные свойства атомов РЗЭ, как правило, сохраняются и в их соединениях, что приводит к большому разнообразию у них магнитных свойств, а также проявляется в особенностях электрофизических свойств, что и делает возможным применение этих соединений в электронной коммутации, устройствах записи, чтения и хранения информации. Особый интерес к Се-содержащим интерметаллидам основывается на большом количестве нерешенных теоретических проблем, поскольку корреляционные зависимости «состав-структура-свойства» для соединений с нетривиальным поведением при низких температурах до сих пор не установлены.

При анализе физических свойств и строения интерметаллических соединений обращает на себя внимание группа интерметаллидов, структуры которых содержат короткие и аномально короткие расстояния Се-переходный металл (ПМ), где ПМ = Co, Rh, Pd, Ru. Эти расстояния лежат в пределах $2.3-2.6 \text{ \AA}$ и $2.7-2.8 \text{ \AA}$, соответственно. Физические свойства некоторых подобных интерметаллидов свидетельствуют о наличии в них атомов церия в промежуточно-валентном состоянии. В связи с этим можно предположить, что присутствие коротких связей Се-ПМ в интерметаллидах указывает на промежуточно-валентное состояние церия в соответствующих структурах, которое, в свою очередь, связано с проявлением специфических низкотемпературных физических свойств этих соединений.

Целенаправленный поиск новых материалов невозможен без изучения характера взаимодействия в системах РЗЭ-ПМ-Х, где Х = элемент 13-й или 14-й группы, и кристаллических структур тройных интерметаллических соединений, образующихся в этих системах.

Цели и задачи исследования

Целью настоящего исследования является поиск и синтез новых тройных фаз в системе Ce-Ru-Ga, в том числе с короткими расстояниями Ce-Ru, определение их кристаллических структур, температур плавления и возможных фазовых переходов, установление областей существования этих фаз, а также изучение магнитных и электрофизических свойств при низких температурах, выявление взаимосвязи «структура-свойства». В дополнение к этому, была исследована система La-Ru-Ga с целью получения немагнитных аналогов тройных соединений из системы Ce-Ru-Ga.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- установление фазовых равновесий в системе Ce(La)-Ru-Ga, синтез и характеристика новых соединений: установление точного состава, определение температур плавления, возможных фазовых переходов, установление границ областей гомогенности для соединений с переменным составом;
- сравнительный анализ систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga: поиск подобий между образующимися тройными фазами, их химическими составами, типами кристаллических структур;
- определение кристаллических структур полученных интерметаллидов, проведение кристаллохимического анализа;
- в случае обнаружения соединений с короткими связями Ce-Ru, получение однофазных образцов новых интерметаллидов, измерение их магнитных и электрофизических свойств, а также оценка валентного состояния атомов церия;
- установление корреляции между длинами связи Ce-Ru и средней валентностью церия в соединениях;
- для полученных соединений, содержащих Ce в промежуточно-валентном состоянии, выявление взаимосвязи между наличием промежуточно-валентного состояния церия и нетривиальными физическими свойствами;

Объекты исследования: тройные интерметаллиды в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga.

Предмет исследования: фазовый состав полученных образцов, кристаллические структуры новых тройных соединений в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, их магнитные и электрофизические свойства.

Методы синтеза и исследования: высокотемпературный жидкофазный синтез в атмосфере аргона в электродуговой печи с последующим отжигом образцов, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ монокристалла, структурный анализ с использованием порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда, локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА), дифференциально-термический анализ, измерение удельного электрического сопротивления и магнитной восприимчивости, рентгеновская спектроскопия поглощения выше L_3 -края поглощения (XANES).

Научная новизна

- Проведено систематическое исследование фазовых равновесий в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при 600°C, определены границы областей гомогенности соединений с переменным составом.
- Впервые синтезированы 14 новых соединений в системе Ce-Ru-Ga и 8 новых соединений в системе La-Ru-Ga.
- Определены 19 новых структур тройных интерметаллических соединений, выполнен кристаллохимический анализ этих структур.
- Установлены пять новых структурных типов в системе Ce-Ru-Ga и три новых структурных типа в системе La-Ru-Ga.
- Впервые получены семь новых интерметаллических соединений, содержащих короткие и аномально короткие расстояния Ce-Ru.
- Подтверждено присутствие атомов церия в промежуточно-валентном состоянии и измерены магнитные и транспортные свойства для четырех новых интерметаллидов.

Практическая значимость работы

Полученные в ходе данной работы результаты могут быть использованы как справочные при изучении фазовых равновесий в системах РЗЭ-ПМ-Х (Х – элемент 13-й или 14-й групп), а также направленного синтеза тройных интерметаллидов в них. Наличие у четырех тройных соединений системы Ce-Ru-Ga атомов церия в промежуточно-валентном состоянии позволило получить новую информацию, связанную с природой возникновения этого явления.

Кристаллографические данные о соединениях $Ce_4Ru_3Ga_3$, $Ce_9Ru_4Ga_5$, $Ce_2Ru_2Ga_3$ вошли в Базу данных кристаллических структур неорганических соединений (ICSD) и

базу Международного центра дифракционных данных (ICDD). В последнюю базу также были занесены данные об интерметаллиде $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ и кубической модификации соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

- Изотермические сечения Т-х диаграмм систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при $T = 600^\circ\text{C}$ с 22 новыми тройными интерметаллидами.
- Результаты определения 18 кристаллических структур соединений в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga.
- Установление восьми новых структурных типов: $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$, $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$, LaRu_2Ga_3 , $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$, LaRuGa_2 .
- Получение семи новых тройных интерметаллидов с короткими расстояниями Ce-Ru.
- Кристаллохимический анализ новых тройных соединений в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga.
- Данные о магнитных и транспортных свойствах четырех интерметаллидов системы Ce-Ru-Ga.

Апробация результатов диссертации

Результаты настоящей работы были представлены на XVII, XVIII и XIX Международных конференциях по соединениям переходных металлов (SCTE; 2010, г. Анси, Франция; 2012, г. Лиссабон, Португалия; 2014, г. Генуя, Италия), XII Международной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений (ИМС; 2013, г. Львов, Украина), XIV Европейской конференции по химии твердого тела (ECSSC14; 2013, г. Бордо, Франция), VII Национальной кристаллохимической конференции (NCCC2013; 2013, г. Суздаль, Россия), XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014» (2014, г. Москва, Россия).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в международных журналах и 9 тезисов докладов на международных и национальных конференциях.

Личный вклад автора

Автор выполнял сбор и анализ литературных данных по теме диссертационной работы, синтез тройных интерметаллидов, адаптировал методику синтеза для конкретных объектов, проводил термическую обработку образцов, проводил подготовку их для проведения физико-химических исследований, ставил задачи исследования. Данные рентгеновской дифрактометрии, съемок микроструктур и локального рентгеноспектрального анализа, дифференциально-термического анализа получали на кафедре общей химии при непосредственном участии автора. Эксперименты по рентгеноструктурному анализу монокристалла проводил в.н.с. ИОНХ РАН, д.х.н. Илюхин А.Б. На основании полученных результатов автором построены изотермические сечения систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при $T = 600$ С, автор установил и интерпретировал структуры интерметаллических соединений с помощью прямых методов по монокристаллу и методом полнопрофильного анализа порошка. Соискатель систематизировал результаты работы, подготовил материалы для публикации в международных журналах и представления на международных и национальных конференциях, сформулировал выводы и положения, выносимые на защиту.

Магнитные и транспортные свойства новых интерметаллидов с аномальными особенностями кристаллической структуры измерены профессором Д. Качаровски (Институт низких температур и структурных исследований Польской Академии наук, г. Вроцлав, Польша). Работа по проведению рентгеновской спектроскопии поглощения выше L_3 -края поглощения выполнена младшим научным сотрудником А. Ярославцевым (МИФИ, г. Москва) на станции DESY/HASYLAB (г. Гамбург, Германия). Результаты данных исследований интерпретировали и обсуждали совместно с автором диссертационной работы.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов исследований, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (123 источника), благодарностей и приложения. Работа изложена на 198 страницах печатного текста (из них 57 страниц приложения), содержит 125 рисунков и 64 таблицы (из них 47 таблиц приложения).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит введение, в котором представлена актуальность выбранной темы, ее научная новизна, а также сформулирована цель исследований.

Во **второй главе** приведен обзор литературы, начиная с введения понятия «промежуточная валентность» или «валентные флуктуации», «тяжелые фермионы», также представлен краткий обзор известных в литературе интерметаллидов, содержащих атомы церия в промежуточно-валентном состоянии и демонстрирующих нетривиальные физические свойства. Под понятиями «промежуточная валентность» или «валентные флуктуации» подразумевают явление, когда часть электронов РЗЭ имеют двоякую природу: сохраняя в значительной степени локализованный характер, они в то же время частично коллективизируются и начинают принимать участие в химической связи. Вводится понятие «короткие» и «аномально короткие» расстояния Се-ПМ. Изложен обзор современного состояния исследований в области тройных интерметаллидов РЗЭ-ПМ-Х (Х – элемент 13 или 14 групп) с короткими и аномально короткими связями Се-ПМ и их физических свойств. Приведены данные об известных в литературе тройных соединениях в системах Се-Ru-Ga и La-Ru-Ga, а также о соединениях и фазовых равновесиях в двойных системах Се/La-Ru, Ru-Ga, Се/La-Ga. В конце главы сформулированы выводы из литературного обзора и поставлены задачи исследований диссертационной работы.

Третья глава посвящена описанию методик синтеза и исследований полученных образцов, условий проведенных экспериментов. Для синтеза соединений в системах Се-Ru-Ga и La-Ru-Ga применяли высокотемпературный жидкофазный синтез из элементарных компонентов в электрической дуге в атмосфере инертного газа. Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах, которые помещали в электрические печи и выдерживали 30 суток при температуре 600°C. По истечении срока отжига ампулы закачивали в ледяной воде.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа для установления их фазового состава. При условии образования монокристаллов новых интерметаллидов, их отбирали из расколотых образцов и исследовали на монокристалльном автодифрактометре Bruker AXS SMART 1000 CCD (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Структуру определяли прямыми методами с использованием пакета программ SHELXS97 [1] и уточняли методом наименьших квадратов в

анизотропном приближении при помощи программ SHELXL97 [1]. С помощью данного метода были решены структуры большинства новых соединений.

В случае отсутствия монокристаллов удовлетворительного качества для решения структуры новых соединений анализировали экспериментальную порошковую дифрактограмму с применением известной структурной модели. В качестве структурной модели использовали структуру известного аналога или модель, полученную из рентгеноструктурного эксперимента кристалла сравнительно низкого качества. Расчеты проводили с помощью метода Ритвельда с помощью программ FullProf [2] и WinPLOTR [3].

Количество и состав фаз в полученных сплавах устанавливали при помощи метода локального рентгеноспектрального анализа. По результатам дифференциально-термического анализа были определены температуры плавления и температуры фазовых переходов новых соединений.

На однофазных образцах интерметаллидов с аномальными особенностями кристаллической структуры проводили измерения их магнитной восприимчивости и электрического сопротивления при низких температурах. Для подтверждения присутствия атомов церия в промежуточно-валентном состоянии использовали рентгеновскую спектроскопию поглощения выше L_3 -края поглощения (XANES).

В четвертой главе изложены основные результаты проведенной работы: сведения о полученных впервые 14 тройных интерметаллидах в системе Ce-Ru-Ga и 8 в системе La-Ru-Ga, их кристаллографических данных (таблицы 1, 2), Далее приводится кристаллохимический анализ новых соединений.

Таблица 1. Кристаллографические данные тройных соединений в системе Ce-Ru-Ga.

Фаза	Структ. тип	Пр. гр.	Параметры ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂ (триг. мод.)	Ce ₅ Ru ₃ Al ₂	<i>R3</i>	13.7892(3)		8.3095(2)
Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂ (куб. мод.)	La ₅ Ru ₃ Al ₂	<i>I2₁3</i>	9.688(3)		
Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	новый	<i>Pnna</i>	7.719(4)	18.578(9)	5.673(3)
Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	новый	<i>I4/mmm</i>	10.1132(4)		8.1212(3)
Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃	новый	<i>P2₁2₁2₁</i>	4.488(2)	6.912(4)	17.092(9)
Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	Pr ₇ Co ₆ Al ₇	<i>P4/mbm</i>	13.6285(5)		4.3524(2)
CeRu _{1.7} Ga _{1.3} (CeRu _{3-x} Ga _x)	PuNi ₃	<i>R-3m</i>	5.4149(13)		25.148(6)
CeRu _{0.9} Ga _{1.1}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.4249(15)		8.675(3)

CeRu _{1.3} Ga _{0.7} (CeRu _{2-x} Ga _x)	MgCu ₂	<i>Fddd</i>	7.5755(4)		
Ce ₂ Ru ₄ Ga ₃ (Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x)	Gd ₂ Co ₇	<i>P6₃mc</i>	5.4394(3)		24.641(2)
Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72} (Ce ₁₀ Ru _{40-x} Ga _{24+x})	НОВЫЙ	<i>P6₃/mmc</i>	9.195(5)		17.313(9)
Ce _{24.62} Ru ₇ Ga _{2.38} (Ce _{23+x} Ru ₇ Ga _{4-x})	НОВЫЙ	<i>P6₃mc</i>	9.866(7)		22.150(14)
Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58} Ce ₆ (Ru _{1-x} Ga _x)Ga ₂	Fe ₂ P/K ₂ UF ₆	<i>P6-2m</i>	7.992(11)		4.335(8)
Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}					
Ce _{53.3} Ru ₄₁ Ga _{5.7}					
Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	Y ₂ Co ₃ Ga ₉	<i>Cmcm</i>	12.949(3)	7.638(2)	9.801(2)
CeRu _{1.913} Ga ₈	CaCo ₂ Al ₈	<i>Pbam</i>	12.604(2)	14.711(2)	4.098(1)
Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	Sc ₂ Mn ₃ Si ₅	<i>P4/mnc</i>	11.3510(8)		5.8058(6)
Ce ₂₆ Ru ₁₀ Ga ₇ (Ce ₂₆ Ru _x (Ga _{1-x}) ₁₇)	Sm ₂₆ (Co _{0.65} Ga _{0.35}) ₁₇	<i>P4/mbm</i>	11.597(3) 11.965(7)*		15.562(5) 15.106(9)

*Результаты по монокристаллу, полученные в данной работе.

Сведения в таблицах 1,2 о тройных соединениях, отделенные жирной линией, относятся к литературным данным.

Таблица 2. Кристаллографические данные тройных соединений в системе La-Ru-Ga.

Фаза	Структ. тип	Пр. гр.	Параметры ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaRu _{2.33} Ga _{0.67} (LaRu _{3-x} Ga _x)	PuNi ₃	<i>R-3m</i>	5.4442(4)		25.744(2)
LaRuGa	Cu ₂ Sb	<i>P4/nmm</i>	4.47662(8)		6.7574(3)
LaRu ₂ Ga ₃	НОВЫЙ	<i>Pnma</i>	12.0750(12)	5.8276(6)	6.2391(6)
La ₃ Ru ₂ Ga ₂	НОВЫЙ	<i>P2₁/m</i>	5.819(3)	13.961(3)	12.207(3)
			β = 97.85(3)°		
LaRu _{1.3} Ga _{0.7} (LaRu _{2-x} Ga _x)	MgCu ₂	<i>Fddd</i>	7.7345(8)		
La ₂₆ Ru ₆ Ga ₁₁ (La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇)	Sm ₂₆ (Co _{0.65} Ga _{0.35}) ₁₇	<i>P4/mbm</i>	12.111(5)		15.873(7)
La ₅ Ru ₃ Ga ₂	La ₅ Ru ₃ Al ₂	<i>I2₁3</i>	9.914(2)		
LaRuGa ₂ (La ₂₅ Ru ₂₅ Ga ₅₀)	НОВЫЙ	<i>Pnma</i>	7.537(3)	6.7709(15)	6.2154(21)
La ₂ Ru ₃ Ga ₉	Y ₂ Co ₃ Ga ₉	<i>Cmcm</i>	12.952(2)	7.657(1)	9.839(1)
LaRu ₂ Ga ₈	CaCo ₂ Al ₈	<i>Pbam</i>	12.647(2)	14.733(2)	4.117(1)
La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	Sc ₂ Mn ₃ Si ₅	<i>P4/mnc</i>	11.4048(8)		5.8504(7)

В результате работы были определены 19 новых структур: 13 в системе Ce-Ru-Ga и 6 в системе La-Ru-Ga. При этом в системе Ce-Ru-Ga пять и в системе La-Ru-Ga три интерметаллида кристаллизуются в новых структурных типах.

В наших исследованиях удалось впервые синтезировать пять интерметаллидов с аномально короткими расстояниями Ce-Ru длиной от 2.33 Å в структуре Ce₂Ru₂Ga₃ до 2.55 Å в Ce_{23+x}Ru₇Ga_{4-x} и двух с короткими длиной от 2.71 Å в Ce₂₆(Ru_xGa_{1-x})₁₇ до 2.72 Å

в $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ (табл. 5.1). Кубическая модификация $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ также содержит короткое расстояние Ce-Ru длиной 2.77 Å.

Большинство соединений с аномалиями в кристаллическом строении, выражающимися в сокращении расстояний Ce-Ru, образуются в области с высоким содержанием церия (более 35 ат. %) (таблица 3). Единственным исключением является интерметаллид $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (28 ат. % Ce). Кроме того, практически все они имеют фиксированный состав, не образуя областей гомогенности. Четыре из семи соединений с особенностями межатомных расстояний в ближайшем окружении церия кристаллизуются в новых структурных типах: $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ и $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$.

Таблица 3. Соединения системы Ce-Ru-Ga с короткими и аномально-короткими связями Ce-Ru.

Соединение	Длина связи Ce-Ru, Å	Физические свойства
$\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	2.332(4), 2.434(4)	флуктуации валентности, эффект Кондо
$\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$	2.3664(8)	флуктуации валентности, антиферромагнитное упорядочение
$\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ (триг.)	2.40(4)	
$\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$	2.510(6)	
$\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$	2.546(3), 2.727(3), 2.777(3)	
$\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб	2.772(2)	флуктуации валентности, эффект Кондо, антиферромагнитное упорядочение
$\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$	2.7167(17)	флуктуации валентности
$\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$	2.715(4), 2.721(5)	

Новое соединение $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ принадлежит одному структурному семейству с интерметаллидами $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$ [4], структуры которых являются производными от NdRh_2Sn_4 [5]. В отличие от структурных аналогов интерметаллид $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ кристаллизуется в элементарной ячейке, относящейся к пространственной группе $P2_12_12_1$. В структуре соединения $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, как и соединений $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и NdRh_2Sn_4 , можно выделить сетчатые слои, перпендикулярные направлению [100] (рис. 1).

По сравнению со структурой $Ce_2Ru_2In_3$, которая построена из плоских сеток, структура $Ce_2Ru_2Ga_3$ состоит из гофрированных сеток. В элементарных ячейках $Ce_2Ru_2Ga_3$ и $Ce_2Ru_2In_3$ (рис. 1а и в) одна из четырех позиций Sn структуры $NdRh_2Sn_4$ занята атомом церия, именно он (Ce1) образует в сетке кратчайшие межатомные расстояния Ce1-Ru1 длиной 2.332(4) Å и Ce1-Ru2 длиной 2.434(4) Å. Во всех этих

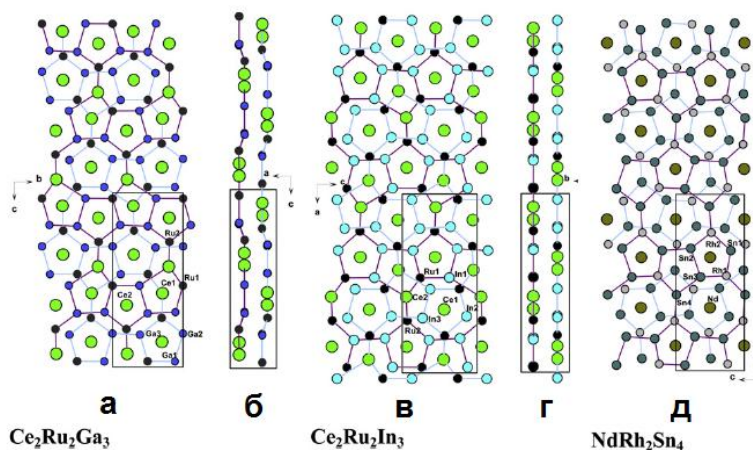


Рис. 1. Проекция структур $Ce_2Ru_2Ga_3$ вдоль [100] (а) и [010] (б) направлений; $Ce_2Ru_2In_3$ вдоль [010] (в) и [001] (г) направлений и $NdRh_2Sn_4$ (д) вдоль [010] направлений.

соединениях присутствуют расстояния Ce-Ru значительно короче суммы ковалентных радиусов атомов церия и рутения, равной 2.89 Å. В случае соединения $Ce_2Ru_2In_3$ связи Ce-Ru насчитывают 2.3225(8) Å и 2.3681(8) Å.

У интерметаллида $Ce_2Ru_2Ga_3$ наблюдается такое поведение обратной магнитной восприимчивости, которое может объясняться присутствием в структуре соединения атомов церия как в трехвалентном, так и промежуточно-валентном состоянии. Межатомные расстояния Ce-Ru в структуре $Ce_2Ru_2Ga_3$ сильно различаются для кристаллографически независимых атомов Ce2 и Ce1, свидетельствуя о том, что эти атомы номинально находятся в трехвалентном и промежуточно-валентном состояниях, соответственно. Это находит подтверждение и в температурной зависимости электрического сопротивления данного интерметаллида. Средняя валентность атомов церия, исходя из данных XANES, в структуре $Ce_2Ru_2Ga_3$ уменьшается практически линейно от значения ~3.17 при 23 К до ~3.14 при 300 К.

В следующем разделе рассматривается структура нового тройного интерметаллида $Ce_9Ru_4Ga_5$ в сравнении со структурой изоформульного соединения $La_9Ru_4In_5$. Структуры этих соединений построены из слоев сдвоенных полиэдров рутения (рис. 2). Пустоты между этими стопками занимают бесконечные каналы из полиэдров Ga1 и полиэдров Ce2 в случае $Ce_9Ru_4Ga_5$ и In1 и La2 в случае $La_9Ru_4In_5$. Отсутствие центра инверсии в структуре $Ce_9Ru_4Ga_5$ по сравнению со структурой $La_9Ru_4In_5$ дает одну дополнительную кристаллографически независимую позицию

церия – Ce3. Кратчайшим расстоянием в структуре $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ является связь La1-Ru

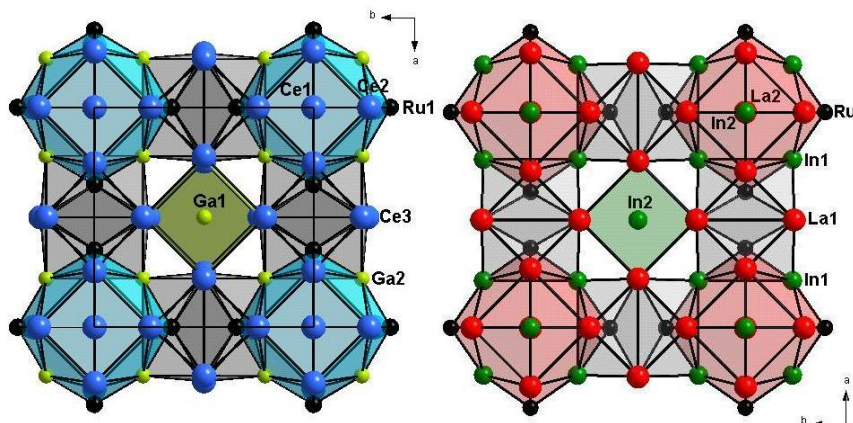


Рис. 2. Слои полиэдров в структурах $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (а) и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (б).

длиной $2.745(2) \text{ \AA}$, что короче суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов. В $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ расстояние Ce1-Ru в полиэдре атома Ce1 короче по сравнению с суммой ковалентных радиусов и составляет $2.3664(8) \text{ \AA}$.

Средняя валентность церия в интерметаллиде $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ по данным XANES составляет ~ 3.10 при 280 К. Измерения магнитной восприимчивости, электрического сопротивления и теплоемкости подтверждают присутствие атомов церия в промежуточно-валентном состоянии. При температуре 3.5 К кривая обратной магнитной восприимчивости проходит через слабый максимум, что указывает на магнитный фазовый переход, антиферромагнитное упорядочение, что подтверждается кривой зависимости теплоемкости и электрического сопротивления от температуры.

Для тройного соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ были обнаружены две полиморфные модификации, кубическая и низкотемпературная ($T_{\text{ф.п.}} = 651^\circ\text{C}$) тригональная, и $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ (рис. 3).

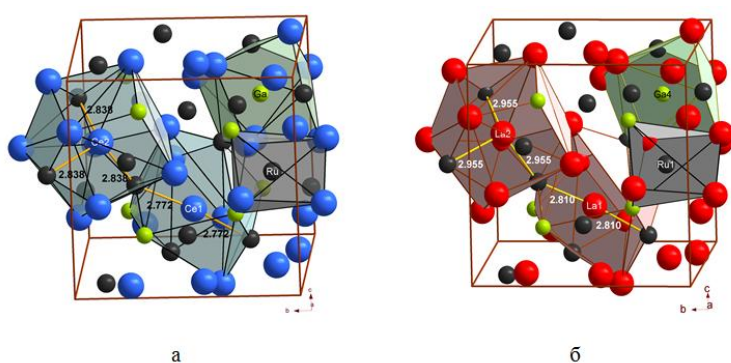


Рис. 3. Элементарные ячейки интерметаллидов $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб (а) и $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ (б).

обширные пустоты, в которых располагаются атомы церия (рис. 4). Параметры элементарной ячейки тригональной модификации связаны с параметрами кубической

ячейки соотношениями: $\vec{a}_{\text{триг}} = \vec{a}_{\text{куб}} - \vec{b}_{\text{куб}}$, $\vec{b}_{\text{триг}} = -\vec{b}_{\text{куб}} + \vec{c}_{\text{куб}}$, $\vec{c}_{\text{триг}} = \frac{1}{2}\vec{a}_{\text{куб}} + \frac{1}{2}\vec{b}_{\text{куб}} + \frac{1}{2}\vec{c}_{\text{куб}}$.

Структура тригональной модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, принадлежащая к структурному типу $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ [6] и являющаяся искажением кубической ячейки, представляет собой трехмерный каркас, состоящий из атомов рутения и галлия и имеющий

В кубической модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ присутствуют короткие расстояния Ce-Ru величиной $2.772(2) \text{ \AA}$, в то время как anomalно короткие расстояния Ce-Ru в тригональной модификации достигают значений $2.40(4) \text{ \AA}$. Обе модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ являются парамагнетиками Кюри-Вейсса благодаря наличию Ce^{3+} . Кубическая модификация интерметаллического соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ при температуре $1.9(1) \text{ K}$ претерпевает антиферромагнитное упорядочение. Электрическая проводимость этого соединения демонстрирует эффект Кондо.

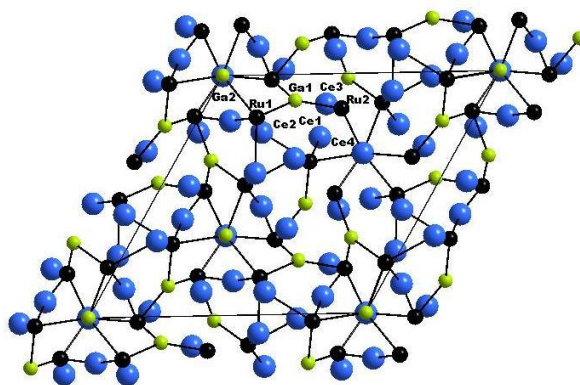


Рис. 4. Проекция элементарной ячейки тригональной структуры $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$.

Тройные интерметаллиды $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ и $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ кристаллизуются в ячейках новых структурных типов и обладают схожими друг с другом, а также с известным в литературе соединением $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$ [7], структурными мотивами.

Интересной особенностью структуры $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ является наличие короткого расстояния между атомами Ce2 и Ru2 длиной $2.717(2) \text{ \AA}$, меньшей, чем сумма не только соответствующих атомных (3.17 \AA), но и ковалентных радиусов (2.89 \AA). По данным рентгеновской спектроскопии вблизи края поглощения церия (XANES) средняя валентность атомов церия в структуре составляет 3.19 при $T = 300 \text{ K}$, то есть часть этих атомов в структуре находятся в промежуточно-валентном состоянии. Измерения магнитных и транспортных свойств интерметаллида $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ подтверждают наличие валентных флуктуаций атомов церия.

К соединениям с короткими связями Ce-Ru относится и интерметаллид $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$. Структура соединения была уточнена по порошковым данным с помощью метода Ритвельда с использованием модели $\text{Pr}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$ [8]. Соединение $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке в пространственной группе $P4/mbm$. Интересной особенностью окружения Pr и Ce в двух структурах являются короткие и anomalно короткие по сравнению с суммой ковалентных радиусов расстояния: Pr-Co $2.591(3) \text{ \AA}$ ($r(\text{Pr})+r(\text{Co}) = 2.81 \text{ \AA}$) и Ce-Ru $2.510(6) \text{ \AA}$ ($r(\text{Ce})+r(\text{Ru}) = 2.89 \text{ \AA}$).

Структура нового интерметаллида $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ интересна тем, что это случай соединения с областью гомогенности, в котором происходит замещение атомов галлия

атомами церия. По итогам рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализов было установлено значение $x = 1.62$.

Ближайшее окружение атомов Ru в структуре $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ (рис. 5) представляет собой тригональные призмы, как и в известных из литературы соединениях $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ [9] и $Ce_{23}Ru_7Mg_4$ [10]. Все три структуры интерметаллидов построены из кластеров Cd, Mg или Ga и Ce10/Ga10, а также полиэдров рутения. Особенностью нового соединения $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ является наличие аномально коротких и коротких расстояний Ce-Ru: 2.546(3) Å, 2.777(3) Å и 2.727(3) Å.

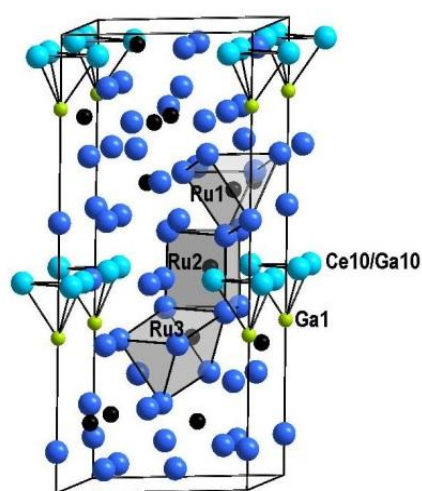


Рис. 5. Объемное изображение ячеек тройного интерметаллида $Ce_{24.62}Ru_7Ga_{2.38}$

В области с высоким содержанием церия в системе обнаружено еще одно соединение с такими особенностями кристаллического строения – $Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$. Параметры элементарной ячейки соединения $Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ ($x = 0.63$) были впервые определены авторами [11]. В настоящей работе проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла интерметаллида состава $Ce_{26}Ru_{10}Ga_7$. Интерметаллид кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mbm$. В системе La-Ru-Ga было впервые получено аналогичное соединение $La_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$, по монокристаллу определен его состав и структура – $La_{26}Ru_6Ga_{11}$. Оба интерметаллида $Ce_{26}Ru_{10}Ga_7$ и $La_{26}Ru_6Ga_{11}$ принадлежат к структурному типу $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$. В отличие от соединения с La структура соединения с Ce содержит короткие расстояния Ce-Ru с длинами 2.715(4) Å и 2.721(5) Å. Особенностью структуры $La_{26}Ru_6Ga_{11}$ является то, что один из трех кристаллографически независимых Ru статистически разупорядочен по двум позициям. Границы областей гомогенности новых соединений $Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ и $La_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17-x}$ определяли по данным, полученным методами рентгеноструктурного анализа монокристалла и локального рентгеноспектрального анализа: $Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ существует в области составов $0.37 \leq x \leq 0.63$, а границы гомогенности твердого раствора $La_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ лежат в интервале $0.35 \leq x \leq 0.79$.

Новое соединение $Ce_6(Ru_{1-x}Ga_x)Ga_2$ (состав монокристалла $Ce_6Ru_{0.52}Ga_{2.48}$) принадлежит структурному типу Fe_2P/K_2UF_6 [12, 13]. В структуре нового

интерметаллида $Ce_6Ru_{0.52}Ga_{2.48}$ можно выделить кольца, состоящие из шести сочлененных ребрами тригональных призм из атомов Ce1 с атомами Ga1 в центре каждой (рис. 6). Пустоты в кольцах занимают стопки, образованные тригональными призмами из атомов Ce2 со смешанными позициями Ru2/Ga2 внутри.

В тройных системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga в области с содержанием РЗЭ ≤ 25 ат. % были синтезированы несколько новых соединений с областями гомогенности $CeRu_{3-x}Ga_x$, $LaRu_{3-x}Ga_x$ и $Ce_2Ru_{7-x}Ga_x$ и $Ce_{10}Ru_{40-x}Ga_{24+x}$,

методом рентгеноструктурного анализа монокристалла были определены структуры и составы новых интерметаллидов: $CeRu_{1.7}Ga_{1.3}$,

$LaRu_{2.33(4)}Ga_{0.67(4)}$,

$Ce_2Ru_4Ga_3$ и

$Ce_{10}Ru_{29.28(4)}Ga_{34.72(4)}$, соответственно. Первые два

соединения кристаллизуются в тригональных

элементарных ячейках (структурный тип $PuNi_3$ [14]), $Ce_2Ru_4Ga_3$ кристаллизуется в

гексагональной ячейке, принадлежащей к структурному типу Gd_2Co_7 [15], в то время

как ячейка $Ce_{10}Ru_{29.28(4)}Ga_{34.72(4)}$ гексагонального типа относится к новому структурному

типу. Все четыре интерметаллида имеют схожее расположение атомов в решетке.

Межатомные расстояния в четырех структурах соответствуют суммам металлических

радиусов составляющих структуру элементов. С помощью данных, полученных

методом локального рентгеноспектрального анализа ряда образцов, было установлено,

что соединение $CeRu_{3-x}Ga_x$ существует в области составов $1.3 \leq x \leq 1.7$, соединение

$LaRu_{3-x}Ga_x$ в более протяженной области – $0.67 \leq x \leq 1.32$, соединение $Ce_2Ru_{7-x}Ga_x$ – в

области $3 \leq x \leq 3.5$, а интерметаллид $Ce_{10}Ru_{40-x}Ga_{24+x}$ – $8 \leq x \leq 11$.

В системе Ce-Ru-Ga не существует интерметаллида фиксированного состава

$CeRuGa$, но существуют два других соединения: твердый раствор $CeRu_{2-x}Ga_x$ со

структурным типом $MgCu_2$ [16]) и $CeRu_{0.9}Ga_{1.1}$ (структурный тип $MgZn_2$ [16]).

Структура соединения $CeRu_{0.9}Ga_{1.1}$ относится к фазам Лавеса гексагонального типа, его

элементарная ячейка принадлежит к пространственной группе $P6_3/mmc$. Границы

области гомогенности твердого раствора $CeRu_{2-x}Ga_x$ установлены по данным ЛРСА

ряда образцов: $0 \leq x \leq 0.7$. Аналогичное соединение было получено в тройной системе

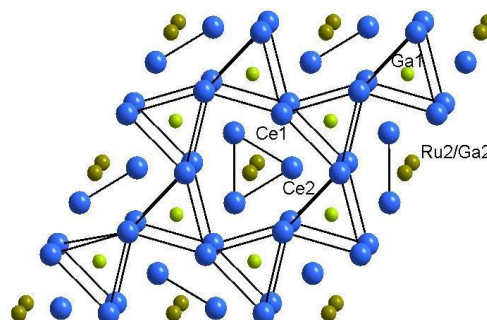


Рис. 6. Проекция структуры интерметаллидов $Ce_6Ru_{0.52}Ga_{2.48}$ на плоскость ab .

La-Ru-Ga – $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ (структурный тип MgCu_2), существующее в области составов с $0 \leq x \leq 0.7$.

В отличие от системы Ce-Ru-Ga, в системе La-Ru-Ga существует тройное эквиатомное соединение LaRuGa . Кристаллическая структура интерметаллида LaRuGa была уточнена по методу Ритвельда с использованием порошковых данных и структурной модели соединения LaRuGe . Структура LaRuGa содержит три кристаллографически независимых атома: La, Ru и Ga и построена из бесконечных гофрированных слоев, состоящих из атомов рутения и атомов галлия и лежащих перпендикулярно оси [001]. Между слоями располагаются атомы лантана.

В ходе исследования системы La-Ru-Ga было обнаружено существование интерметаллида LaRu_2Ga_3 нового структурного типа (пр. гр. $Pnma$). Атомы Ru и Ga в структуре LaRu_2Ga_3 образуют каркас, обширные пустоты которого заполнены атомами La. Полиэдры атомов лантана связаны друг с другом общими гранями и ребрами и расположены вдоль направления b .

В последнем подразделе четвертой главы представлены данные о фазовых равновесиях на изотермических сечениях T-x диаграмм тройных систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga (рис. 7, 8) при $T = 600$ °C, построенных по данным локального рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа.

В системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga было подтверждено существование известных в литературе соединений: $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ [11], $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ и $\text{La}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ [17], CeRu_2Ga_8 и LaRu_2Ga_8 [18], $\text{Ce}_2\text{Ru}_{2.31}\text{Ga}_{5.69}$ и $\text{La}_2\text{Ru}_{3-x}\text{Ga}_{5+x}$ [19]. Впервые было получено 14 новых соединений в системе Ce-Ru-Ga, из них пять кристаллизуются в новых структурных типах, и 8 новых соединений в системе La-Ru-Ga, из них три интерметаллида кристаллизуются в новых структурных типах.

В тройных системах при $T = 600$ °C установлено существование трех соединений, $\text{Ce}_{18}\text{Ru}_{36.4}\text{Ga}_{45.6}$, $\text{Ce}_{53.3}\text{Ru}_{41}\text{Ga}_{5.7}$ и LaRuGa_2 ($\text{La}_{25}\text{Ru}_{25}\text{Ga}_{50}$), которые не удалось синтезировать в виде однофазных образцов и получить их монокристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа. Рентгенограмма образца, содержавшего фазу LaRuGa_2 , была проиндексирована и получены уточненные параметры элементарной ячейки нового интерметаллида. Поиск в базах структурных данных аналогов этого соединения показал, что оно кристаллизуется в новом структурном типе. Для соединений $\text{Ce}_{18}\text{Ru}_{36.4}\text{Ga}_{45.6}$ и $\text{Ce}_{53.3}\text{Ru}_{41}\text{Ga}_{5.7}$ состав

определен по результатам локального рентгеноспектрального анализа нескольких образцов.

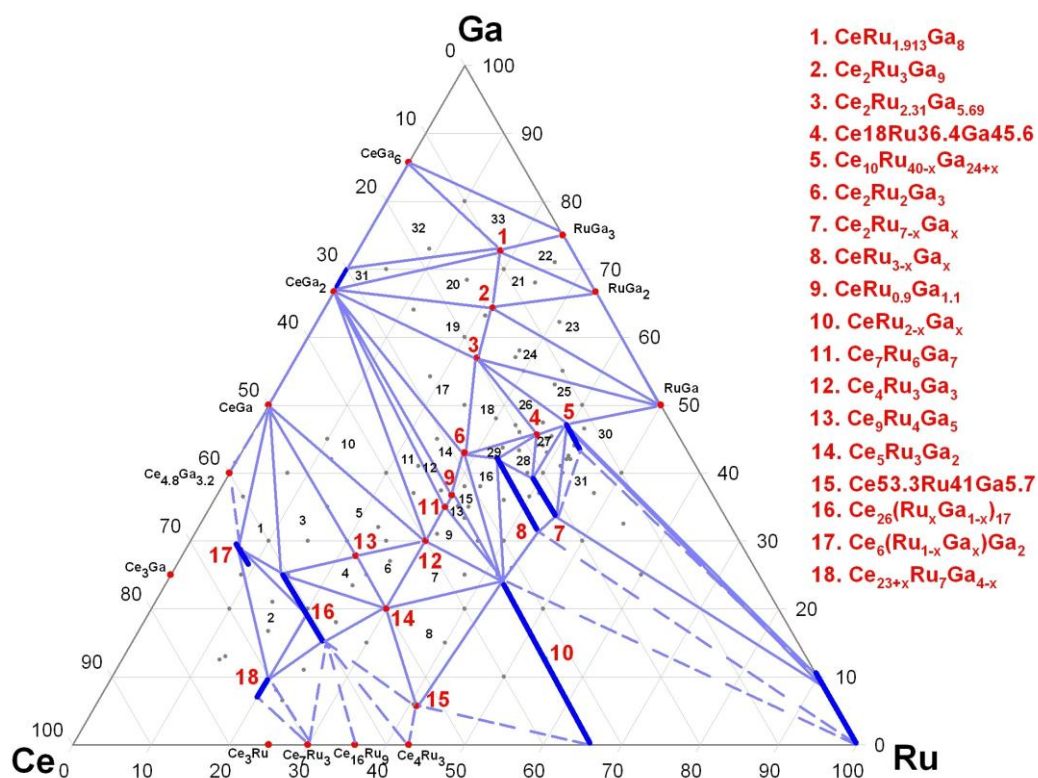


Рис. 7. Изотермическое сечение T-x диаграммы тройной системы Ce-Ru-Ga при $T = 600^\circ C$.

При сравнении изотермических сечений систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga обнаружено, что на обоих сечениях существуют соединения следующих составов: $P3\bar{E}_5Ru_3Ga_2$, $P3\bar{E}_2Ru_{3-x}Ga_{5+x}$, $P3\bar{E}_2Ru_3Ga_9$, $P3\bar{E}Ru_2Ga_8$, $P3\bar{E}Ru_{2-x}Ga_x$, $P3\bar{E}Ru_{3-x}Ga_x$, $P3\bar{E}_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$. В отличие от La-Ru-Ga, в системе Ce-Ru-Ga не существует интерметаллида эквиатомного состава, а образуется соединение $CeRu_{0.9}Ga_{1.1}$. Интерметаллиды $LaRuGa$ и $CeRu_{0.9}Ga_{1.1}$ кристаллизуются в разных сингониях: тетрагональной и гексагональной, соответственно. Двойные интерметаллиды $LaRu_2$ и $CeRu_2$ растворяют до ≈ 24 ат. % Ga, образуя твердые растворы $LaRu_{2-x}Ga_x$ и $CeRu_{2-x}Ga_x$. Значительно различаются области существования тройных интерметаллических соединений состава $P3\bar{E}Ru_{3-x}Ga_x$ со структурой $PuNi_3$: 32.5-42.5 ат. % Ga – в случае соединения с церием и 16.8-33.0 ат. % Ga – для соединения $LaRu_{3-x}Ga_x$. Соединения с аномально короткими расстояниями Ce-Ru не имеют изоформульных и изоструктурных аналогов в системе с лантаном.

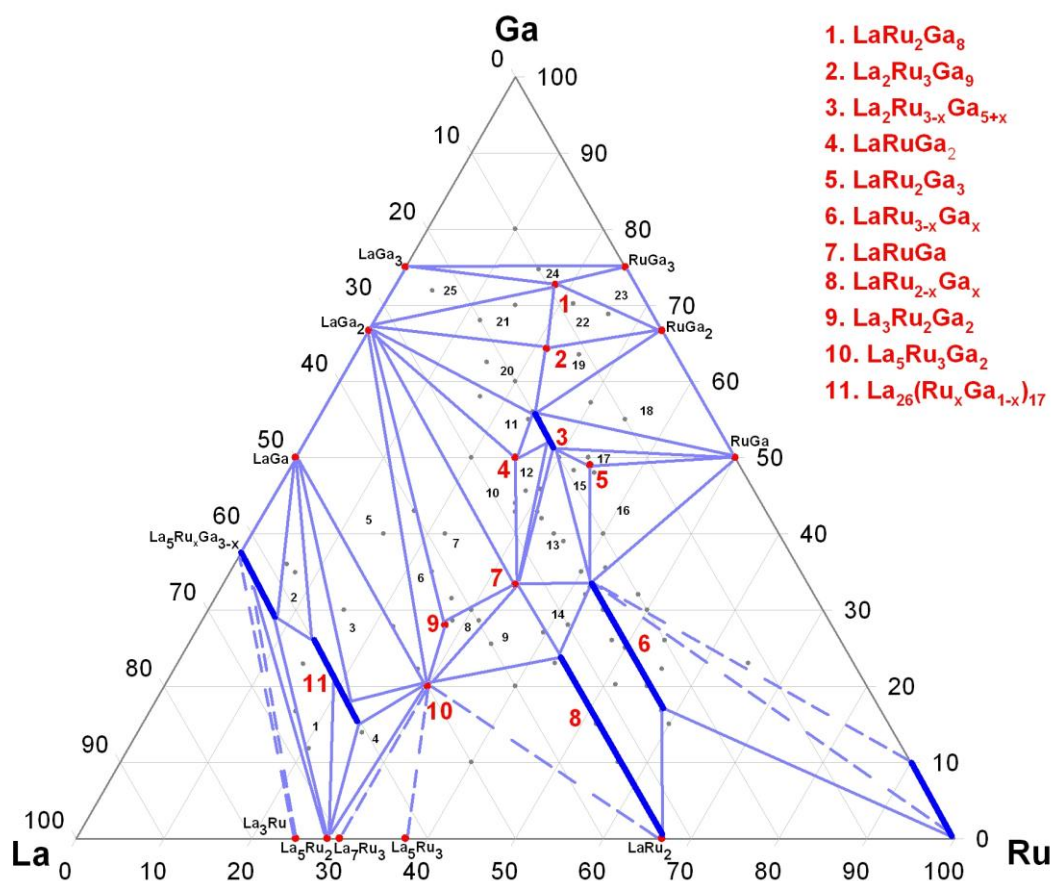


Рис. 8. Изотермическое сечение T - x диаграммы тройной системы La - Ru - Ga при $T = 600^\circ C$.

Пятая глава диссертации посвящена обсуждению полученных в результате исследований результатов, анализ их совместно с литературными данными.

Общей тенденцией в структурах интерметаллидов в области с высоким содержанием галлия является каркасное строение с ковалентными связями Ru - Ru , Ru - Ga и Ga - Ga и сравнительно большими по длине связями РЗЭ- Ru металлического типа.

Нетипичное поведение церия в его соединениях приводит к искажению кристаллического строения по сравнению со структурами прототипов, которое можно проиллюстрировать многими примерами. В некоторых случаях в интерметаллидах на основе церия, в отличие от их изоформульных аналогов с другими редкоземельными элементами, сохраняется сингония, пространственная группа элементарной ячейки, но наблюдается изменение координационных полиэдров атомов церия и рутения из-за наличия короткой связи Ce - Ru . К таким соединениям относятся исследованные в этой работе $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $Ce_7Ru_6Ga_7$.

В ряде случаев в тройных интерметаллидах с короткими расстояниями Ce - Ru сохраняется сингония изоформульного соединения, но происходит изменение

пространственной группы в сторону понижения симметрии. Так, например, при переходе от $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ к $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ симметрия кристалла понижается от $I4/mmm$ до $I4mm$, утрачивая центр инверсии. Атом Ce в $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ смещается в сторону рутения, что приводит к появлению anomalously короткого расстояния Ce-Ru 2.3664(8) Å. Понижение симметрии происходит и в структуре $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ($P2_12_12_1$) по сравнению с $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$, $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$ и NdRh_2Sn_4 ($Pnma$), что является следствием искажения сеток, из которых построена структура.

Изменение сингонии при образовании укороченных расстояний Ce-Ru происходит, например, при добавлении алюминия (0.4 ат.%) к кубической модификации интерметаллического соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, которое образует изоструктурный ряд с $\text{PZ}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ ($\text{PZ}_5 = \text{La, Pr, Dy}$). Образующаяся тригональная модификация $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ принадлежит структурному типу $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ и демонстрирует наличие anomalously короткой связи Ce-Ru длиной 2.40 Å.

Измерения магнитной восприимчивости, электрического сопротивления, а также получение рентгеновских спектров на краю L_3 -Ce поглощения XANES проводили только для интерметаллидов: $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, полученных в виде однофазных образцов, и в которых были обнаружены аномалии кристаллической структуры.

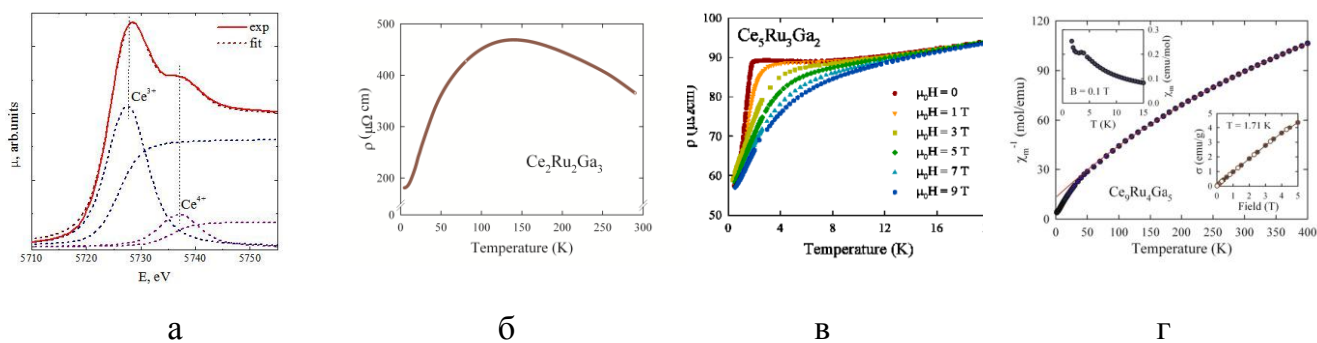


Рис. 9. Физические свойства соединений в системе Ce-Ru-Ga: спектр XANES интерметаллида $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ (а), температурная зависимость электросопротивления соединений $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (б) и $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ (в) и магнитной восприимчивости $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (г).

По данным исследований все такие интерметаллиды демонстрируют нетривиальные физические свойства, такие как флуктуации валентности церия ($\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ (рис. 9а), $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$), наличие Кондо-решетки ($\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ (рис. 9б), $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб (рис. 9в)), антиферромагнитное упорядочение ($\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (рис. 9г), $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб).

Выводы

1. Изучены фазовые равновесия и построены изотермические сечения T-x диаграмм систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при T = 600 °C.
2. В системе Ce-Ru-Ga получено 14 новых тройных соединений, восемь из которых содержат связи Ce-Ru короче суммы ковалентных радиусов: пять интерметаллидов с аномально короткими ($\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -триг, $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$, $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$) и три с короткими расстояниями Ce-Ru ($\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$, $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб). Большинство таких соединений образуются в области с высоким содержанием церия ($\geq 35\%$). Единственным исключением является интерметаллид $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.
3. В системе La-Ru-Ga обнаружено восемь новых интерметаллидов, среди них установлено шесть тройных интерметаллидов, изоструктурных Ce-содержащим соединениям.
4. Определены кристаллические структуры 19 интерметаллидов. Соединения $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$, $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$ из системы Ce-Ru-Ga и LaRu_2Ga_3 , LaRuGa_2 и $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ из системы La-Ru-Ga принадлежат к новым структурным типам. Интерметаллиды с короткими связями Ce-Ru кристаллизуются в собственных структурных типах и имеют фиксированный состав, не образуя областей гомогенности.
5. В соединениях с короткими расстояниями Ce-Ru, полученных в однофазном виде, измерения магнитной восприимчивости, электрического сопротивления и XANES показали, что атомы церия находятся в промежуточно-валентном состоянии.
6. В соединениях с особенностями кристаллического строения при низких температурах установлено наличие Кондо-решетки ($\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб) и антиферромагнитное упорядочение ($\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sheldrick G. M., A short history of SHELX // Acta Crystallogr., A64 (2008) 112-122;
- [2] Rodriguez-Carvajal J., Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), 26 (2001) 12-19;
- [3] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // 2000 WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Materials Science Forum (EPDIC 7). Barcelona. Spain. May 20-23 (2000) 118;

- [4] Tursina A.I., Kurenbaeva Zh.M., Griбанov A.V., Noël H., Roisnel T., Seropegin Yu.D., $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$: Site exchange in ternary intermetallics of a new structure type // *J. Alloys Compd.*, 442 (2007) 100-103;
- [5] Meot Meyer M, Venturini G, Malaman B, Roques B., New ternary stannides: $\text{TR}_{1+x}\text{Rh}_2\text{Sn}_{4-x}$, $0 \leq x \leq 0.5$, TR = La-Sm // *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 913-919;
- [6] Murashova E., Tursina A., Bukhan'ko N. et al., New ternary intermetallics $\text{RE}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ (RE = La, Ce, Pr): Synthesis, crystal structures, magnetic and electric properties // *Mat. Res. Bull.*, 45 (2010) 993-999;
- [7] Yarmolyuk Ya.P., Grin Yu.N., Gladyshevskiy P.E., Fundamentalskiy V.S., Crystal structure of $\text{R}_3\text{Ga}_2\text{Ni}_2$ (R = La, Ce, Pr) compounds // *Kristallografiya*, 29 (1984) 697-700;
- [8] Ярмолюк Я.П., Заречнюк О.С., Аксельруд Л.Г., Рыхаль Р. М., Рождественская И.В., Кристаллическая структура $\text{Pr}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$ – нового представителя семейства $\text{R}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$ (R = Pr, Nd, Sm) // *Кристаллография*, 31 (1986) 392-393;
- [9] Tappe F., Hermes W., Eul M., Poettgen R., Mixed cerium valence and unusual Ce–Ru bonding in $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ // *Intermetallics*, 17 (2009) 1035-1040;
- [10] Linsinger S., Eul M., Hermes W., Hoffmann R.-D., Pöttgen R., Intermediate-valent $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ and $\text{RE}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ (RE = La, Pr, Nd) with $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$ -type Structure // *Z. Naturforsch.*, 64b (2009) 1345-1352;
- [11] Мякуш О., Федорчук А., Зелинский А., Кристаллическая структура $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ (R – Ge, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и $\text{HoRu}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$ // *Неорган. материалы*, 34 (1998) 688-691;
- [12] Hendricks S.B., Kosting P.R., Crystal structure of Fe_2P , Fe_2N , Fe_3N and FeB // *Z. Krist.*, 74 (1930) 511-533;
- [13] Zachariasen W.H., Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements, I. New Structure Types // *Acta Cryst.*, 1 (1948) 265-268;
- [14] Villars P., Cenzual K., Daams J., et al., Crystal Structures of Inorganic Compounds Structure Types. Part 5: Space Groups (173) P63 - (166) $R-3m$, Springer Berlin Heidelberg, 43 (2007) 633-634;
- [15] Virkar A.V., Roman A., Crystal structures of AB_3 and A_2B_7 rare earth-nickel phases // *J. Less Comm. Met.*, 18, No. 1 (1969) 59-66;
- [16] Edwards A. R., The lattice dimensions of the AB_2 Laves phases // *Metall. Trans.*, 3, issue 6 (1972) 1365-1372;

- [17] Schluter M., Jeitschko W., Rare Earth Metal Ruthenium Gallides $R_2Ru_3Ga_9$ with $Y_2Co_3Ga_9$ Type Structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626 (2000) 2217-2222;
- [18] Schluter M., Jeitschko W., Ternary Lanthanoid Ruthenium Gallides with a High Gallium Content: $Ln_2Ru_3Ga_{10}$ ($Ln = Yb, Lu$) with a New Structure Type and $LnRu_2Ga_8$ ($Ln = La-Nd$) with $CaCo_2Al_8$ -type Structure // *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 6362-6368;
- [19] Jeitschko W., Schluter M., Rare Earth Ruthenium Gallides with the Ideal Composition $Ln_2Ru_3Ga_5$ ($Ln = La-Nd, Sm$) crystallizing with $U_2Mn_3Si_5$ ($Sc_2Fe_3Si_5$) Type Structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636 (2010) 1100-1105.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Shablinskaya K., Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Seropegin Yu. Intermetallics $La_9Ru_4In_5$ and $Ce_9Ru_4Ga_5$ with new types of structures. Synthesis, crystal structures, physical properties // *Intermetallics*, 2012, T. 23, C. 106-110;
2. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Seropegin Yu., Kaczorowski D. Intermetallic compounds $Ce_4Ru_3Ga_3$ and $La_3Ru_2Ga_2$ with crystal structures of new types // *J Alloys Compd.*, 2013, T. 575, C. 183-189;
3. Murashova E., Shablinskaya K., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Menushenkov A., Chernikov R., Grishina O., Nesterenko S., Seropegin Yu., Kaczorowski D. Synthesis, crystal structure and physical properties of $Ce_2Ru_2Ga_3$ // *Intermetallics*, 2013, T. 32, C. 23-29.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ

1. Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Z., Shablinskaya K., Seropegin Y., Kaczorowski D. New compounds $RE_5Ru_3Ga_2$ ($RE = La, Ce, Pr, Dy$): synthesis, crystal structure. magnetic, electrical and thermodynamic properties // *Solid State Phenomena*, 2011, T. 170, C. 405;
2. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Z., Tursina A., Yaroslavtsev A., Seropegin Y. Intermetallics $La_9Ru_4In_5$ and $Ce_9Ru_4Ga_5$ with New Structural Types // 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Lisbon, Portugal, 2012;
3. Shablinskaya K., Murashova E., Yaroslavtsev A., Seropegin Y., Intermediate-valent Cerium in the $Ce_4Ru_3Ga_3$ Structure of New Type // 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Lisbon, Portugal, 2012;

4. Murashova E., Shablinskaya K., Kurenbaeva Z., Nesterenko S.N., Seropegin Y. // Synthesis and Crystal Structure $Ce_2Ru_2Ga_3$ with a New Structure Type // 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Lisbon, Portugal, 2012;
5. Шаблинская К.В., Мурашова Е.В., Куренбаева (Баракатова) Ж.М., Серопегин Ю.Д. Новые тройные соединения с областями гомогенности $CeRu_{3-x}Ga_x$ и $LaRu_{3-x}Ga_x$ // VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 2013
6. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh, Seropegin Yu. Ternary phases in the Ce(La)-Ru-Ga systems with $MgCu_2$ - and $MgZn_2$ -types of structures // 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC XIV), Bordeaux, France, 2013;
7. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh, Seropegin Y. Ternary Intermetallic Compound $LaRu_2Ga_3$ of New Structural Type // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 2013;
8. Шаблинская К.В. Аномально короткие расстояния Ce-Ru в тройных интерметаллидах системы // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», Москва, 2014.
9. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh. Crystal chemistry analysis of new ternary intermetallic compounds $CeRu_{3-x}Ga_x$, $LaRu_{3-x}Ga_x$, $Ce_2Ru_{7-x}Ga_x$, and $Ce_2Ru_6Ga_7$. 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Genoa, Italy, 2014;

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность коллективу кафедры общей химии химического факультета МГУ им М.В Ломоносова и лично с.н.с, к.х.н Мурашовой Е.В и с.н.с., к.х.н. Куренбаевой Ж.М. за помощь в работе и обсуждении результатов этой работы. Диссертант признателен в.н.с., к.х.н. Калмыкову К.Б., профессору Качаровски Д., к.ф.-м.н. Ярославцеву А. за содействие в проведении исследований, а также в.н.с, к.х.н. Грибанову А.В. и в.н.с, к.х.н. Нестеренко С.Н. за всестороннее содействие. Особую признательность автор выражает доценту, к.х.н. Серопегину Ю.Д., без постоянной поддержки которого эта работа не состоялась бы.