

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

**Грибанова Вера Александровна**

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА НОВЫХ ИНТЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В  
ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn**

Специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2017

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

Научный руководитель: **Мурашова Елена Викторовна**  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник

Официальные оппоненты: **Григорьев Михаил Семенович**  
доктор химических наук, заведующий  
лабораторией анализа радиоактивных материалов  
Института физической химии и электрохимии им.  
А.Н. Фрумкина РАН

**Глушков Владимир Витальевич**  
доктор физико-математических наук, доцент  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

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

Защита диссертации состоится 21 июня 2017 года в 13 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. 11, Химический факультет МГУ, кафедра химической технологии и новых материалов, ауд.308.

С диссертацией 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 23 апреля 2017 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 501.001.51  
кандидат химических наук

Хасанова Нелли  
Ракиповна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Интерметаллические соединения (ИМС) в системах РЗЭ–ПМ–Х (РЗЭ – редкоземельный элемент, ПМ – переходный *d*-металл, Х – *p*-элемент 13-15 групп) активно изучаются в последние 15 лет. Интерес к таким ИМС обусловлен тем, что они демонстрируют уникальные магнитные и электрические свойства, обусловленные электронными корреляциями, гибридизацией электронов *4f*-орбитали атомов РЗЭ и электронов *s*- и/или *p*-орбиталей соседних атомов, а также взаимодействиями коллективизированных электронов проводимости с атомной решеткой. В фундаментальных исследованиях особое внимание уделяют тройным ИМС с редкоземельными элементами Ce, Sm, Eu и Yb, так как соединения именно этих РЗЭ чаще всего обладают интересными для исследования свойствами: сильным Кондо-эффектом, тяжелофермионным состоянием носителей тока, необычной тяжелофермионной сверхпроводимостью, флуктуацией валентности атомов РЗЭ, квантовыми критическими явлениями.

В особую группу можно выделить ИМС, содержащие Ce и Ru, так как в ряде таких соединений наблюдаемые межатомные расстояния Ce–Ru оказываются укороченными (2.4-2.8 Å) или даже аномально короткими (до 2.23 Å), в то время как сумма даже ковалентных радиусов атомов Ce и Ru составляет 2.89 Å [1]. Чрезвычайно короткие величины межатомных расстояний наблюдались в тройных индидах и станнидах Ce<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>In<sub>3</sub> (2.38 Å) [2], Ce<sub>16</sub>Ru<sub>8</sub>In<sub>37</sub> (2.37 Å) [3], Ce<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>In<sub>2</sub> (2.23 Å) [4], Ce<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>In<sub>3</sub> (2.32 и 2.37 Å) [5], CeRuSn (2.33 и 2.46 Å) [6,7], а также в алюминиде Ce<sub>5</sub>Ru<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> (2.4 Å) [8]. В настоящее время особенности химической связи, приводящие к аномальному сближению атомов Ce и Ru, не ясны и требуют дополнительных исследований. Несомненно, образование коротких расстояний РЗЭ–ПМ должно влиять на магнитные и транспортные свойства вещества. Для объяснения наблюдаемого структурного феномена требуется получение новых сведений о кристаллическом строении и свойствах подобных ИМС.

Электронная конфигурация валентных уровней атома самария– $4f^65d^06s^2$ . Самарий находится вблизи середины лантаноидного ряда и характеризуется, подобно церию, двумя возможными валентными состояниями ионов в соединениях: Sm<sup>+2</sup> и Sm<sup>+3</sup>. Атомные ( $R_{Ce}=1.83$  Å,  $R_{Sm}=1.80$  Å) и ковалентные ( $R_{Ce}=1.66$  Å,  $R_{Sm}=1.65$  Å) радиусы церия и самария близки [1]. Это вызывает дополнительный интерес к сравнению проявляемых физических свойств и дает основания предполагать подобие кристаллических структур соединений с одинаковой стехиометрией. Также представляется важным поиск новых

самариевых индидов и станнидов рутения, изучение их строения и определение величин межатомных расстояний Sm–Ru.

Тройные системы {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In не подвергались систематическому изучению в полном концентрационном интервале. Поскольку химические элементы Ce и Sm имеют схожие физические параметры и способны проявлять флуктуации валентности, а Sn и In имеют близкие атомные радиусы 1.58 Å и 1.62 Å [1], то представляет интерес установление закономерностей появления подобных структур и физических свойств у ИМС систем Ce–Ru–Sn, Ce–Ru–In и Sm–Ru–Sn.

#### Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы стал поиск и синтез новых тройных соединений в системах {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In, построение изотермических T-x-y сечений диаграмм, определение кристаллических структур новых тройных ИМС, а также изучение их магнитных и электрических свойств.

#### Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи

- Поиск новых тройных интерметаллидов в системах {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In путем построения изотермических T-x-y сечений диаграмм: определение фазовых равновесий, установление состава фаз, границ областей гомогенностей и установление температур возможных фазовых переходов.
- Синтез тройных соединений систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In.
- Определение кристаллических структур полученных интерметаллидов.
- Измерение магнитных и электрофизических параметров обнаруженных новых тройных соединений.
- Выявление закономерностей между составами, структурами и свойствами ИМС тройных систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In.
- Сравнительный анализ систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In: установление аналогий в количестве образующихся тройных фаз, их составами, типами кристаллических структур.

Объекты исследования: тройные сплавы в системах {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In.

Предмет исследования: изотермические T-x-y сечения диаграмм состояний тройных систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In, кристаллическое строение новых ИМС, их магнитные и электрофизические свойства.

Методы исследования: высокотемпературный жидкофазный синтез в инертной атмосфере с последующей термической обработкой образцов, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, уточнение структур ИМС по

методу Ритвельда, локальный рентгеноспектральный анализ, дифференциально-термический анализ, измерение удельного электрического сопротивления, удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости

#### Научная новизна

- впервые установлены равновесия фаз в системах Ce-Ru-Sn (при 720 °C), Sm-Ru-Sn (при 600 °C) и Ce-Ru-In (при 650 °C), построены изотермические T-x-y сечения диаграмм тройных систем, проведен систематический анализ построенных сечений, определены границы областей гомогенности твердых растворов.
- впервые синтезированы 16 новых соединений в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In, установлены кристаллические структуры 12 ИМС;
- выявлены закономерности влияния содержания РЗЭ на структуру новых ИМС и схожие фрагменты кристаллического строения ИМС систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In;
- установлены два новых структурных типа  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  и  $Sm_2Ru_3Sn_5$ ;
- впервые получены шесть новых интерметаллических соединений, содержащих короткие и аномально короткие расстояния Ce-Ru;
- измерены магнитные и электрофизические свойства для трех новых интерметаллидов;
- для трех ИМС систем Ce-Ru-{Sn/In} установлена взаимосвязь "состав-структура-свойство"

#### Практическое значение полученных результатов

Экспериментальные данные о взаимодействии компонентов в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In, условия образования тройных соединений, сведения об их кристаллических структурах будут использоваться как справочный материал в области неорганической химии и материаловедения при создании новых материалов для идентификации фаз. Полученные в настоящей работе данные о физических свойствах новых тройных ИМС важны для создания альтернативных теоретических моделей, объясняющих связь кристаллической структуры и уникальных физических свойств ИМС, образованных с участием РЗМ.

Кристаллографические характеристики трех соединений –  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ ,  $Ce_3RuSn_6$  и  $Ce_{11}Ru_4Sn_9$  – вошли в базу Международного Центра дифракционных данных (ICDD, США).

### На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Построены сечения T-x-y диаграмм состояния тройных систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn при температурах 720, 650 и 600°C соответственно, определены составы равновесных фаз.
2. Установлены составы 16 фаз в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn.
3. Получены данные о кристаллических структурах 12 новых ИМС, две из которых –  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  и  $Sm_2Ru_3Sn_5$  – представляют собой новые структурные типы.
4. Определено и детально рассмотрено кристаллическое строение 6 новых ИМС с короткими связями Ce-Ru, меньшими, чем сумма ковалентных радиусов элементов.
5. Измерены магнитные и электрофизические параметры новых ИМС систем Ce-Ru-{Sn/In}.
6. Для трех ИМС систем Ce-Ru-{Sn/In} установлена взаимосвязь "состав-структура-свойство".

### Апробация результатов диссертации

Результаты настоящей работы были представлены на Международной конференции по соединениям переходных металлов (SCTE, 2012 г., г. Лиссабон, Португалия; 2014 г., г. Генуя, Италия), XII Международной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений (ИМС, 2013 г., г. Львов, Украина), XIV Европейской конференции по химии твердого тела (ECSSC14, 2013 г., г. Бордо, Франция), VII Национальной кристаллохимической конференции (NCCC2013, 2013 г., г. Суздаль, Россия), Всероссийской научной конференции с международным участием "II Байкальский материаловедческий форум" (2015 г., г. Улан-Удэ, Россия), Международном кристаллографическом конгрессе "Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography" (IUCr, 2014 г., г. Монреаль, Квебек, Канада).

### Публикации

По материалам диссертационной работы опубликованы четыре статьи в международных журналах, а также представлено 10 тезисов и сделано шесть докладов на отечественных и зарубежных конференциях.

### Личный вклад автора

Автором была проведена работа по сбору и детальному анализу литературных данных о свойствах ИМС с редкоземельными элементами. Проведены синтезы и термическая обработка тройных интерметаллидов, при этом

усовершенствована методика синтеза ИМС, содержащих самарий. Автор самостоятельно выполнил большую работу по расшифровке и интерпретации данных РФА, РСА и ЛРСА. На основании данных физико-химического анализа автором были построены изотермические сечения Т-х-у диаграмм тройных систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn при заданных температурах, проведен детальный сравнительный анализ характера установленных равновесий и кристаллохимический анализ структур ИМС различных систем. Автор самостоятельно систематизировал результаты работы, подготовил материалы для публикации в международных журналах и представления на международных и национальных конференциях, сформулировал положения, выносимые на защиту, и выводы.

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ (15-03-04434а) и Минобрнауки (RFMEFI61616X0069).

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследований, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (135 источников), благодарностей и приложения. Работа изложена на 173 страницах печатного текста (из них 19 страниц приложения), содержит 116 рисунков и 77 таблиц (из них 11 таблиц содержится в приложении).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Первая глава** содержит введение, в котором представлена актуальность выбранной темы, ее научная новизна, а также сформулированы основная цель и задачи исследования.

Во **второй главе** приведен обзор литературы, начиная с описания спектра физических свойств интерметаллических соединений на основе РЗЭ: введения понятия «промежуточная валентность», «тяжело-фермионное состояние», Кондо-эффект, сверхпроводимость и магнитное упорядочение структуры. Анализируются два основных подкласса рассматриваемых тройных соединений: эквиполлярные соединения вида (Ce/Sm)TX и соединения с высоким содержанием РЗЭ, превышающим 45% ат. Дается сравнительный анализ известных из литературы кристаллических структур, а также вводится понятие «короткие» и «аномально-короткие» расстояния РЗЭ–ПМ. Приведены данные об известных в литературе тройных соединениях в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn. В конце главы сформулированы выводы из обзора литературы и поставлены задачи исследований диссертационной работы.

**Третья глава** посвящена методам синтеза и исследований полученных образцов, описанию условий проведенных экспериментов. Для синтеза соединений в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn применяли высокотемпературный жидкофазный синтез в электрической дуге в атмосфере инертного газа. Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали отжигу в вакуумированных до остаточного давления  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах, которые помещали в электрические печи на 30 дней при температурах 720, 650 и 600°C для сплавов систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn соответственно. По истечении срока отжига образцы закалывали в ледяной воде.

Для проведения рентгеноструктурного анализа необходимо наличие монокристаллов исследуемых тройных соединений размером от 0.02 до 0.1 мм<sup>3</sup>. Кристаллы отбирали вручную из расколотых образцов с использованием оптического микроскопа, затем приклеивали на держатели и монтировали на автодифрактометре.

Часть рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах была проведена в.н.с. ИОНХ РАН, д.х.н. А.Б. Илюхиным, а также в аналитическом центре Химического факультета МГУ. Для нескольких ИМС были выполнены серии измерений физических свойств при низких температурах. Измерения проводились профессором Д. Качаровски (Институт Низких температур, г. Вроцлав, Польша), доктором О. Лебедевым (Университет Каена, г. Каен, Франция), дополнительно активное участие в измерении физических свойств принимали коллеги из научной группы доктора Адама Слабона (Рейнско-Вестфальский технический Университет Ахена (Германия), Калифорнийский университет Беркли (США)).

Структуру полученных соединений определяли прямыми методами с использованием пакета программ SHELXS97 [9] и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELXL97 [9]). С помощью данного метода были решены структуры большинства новых соединений.

В случае, если не удавалось получить монокристалл удовлетворительного качества, для определения структуры новых соединений анализировали экспериментальную порошковую дифрактограмму с применением известной структурной модели. Расчеты проводили с помощью метода Ритвельда и пакета программ FullProf [10] и WinPLOTR [11]. Часть образцов была проанализирована дифракционными методами по порошку с использованием синхротронного излучения и последующим уточнением структуры методом Ритвельда в пакете программ MRIA [12].

Количество и состав фаз полученных сплавов исследовали при помощи метода локального рентгеноспектрального анализа. Методом дифференциально-термического анализа были определены температуры плавления новых соединений. Для однофазных образцов были проведены измерения магнитных и электрофизических свойств.

В **четвертой главе** изложены основные результаты проведенной работы: сведения о фазовых равновесиях в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn и полученных впервые 16 тройных интерметаллидах: семь в системе Ce-Ru-Sn (табл.1, рис.1), четыре в системе Sm-Ru-Sn (табл.2, рис.2) и пять в системе Ce-Ru-In (табл.3, рис.3), подробно описаны их кристаллографические данные. Далее в работе приводится детальное изучение кристаллохимических особенностей структур новых соединений.

В системе Ce-Ru-Sn при температуре 720 °С обнаружены следующие тройные соединения:  $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$  ( $\tau_1$ ),  $Ce_3Ru_{1+x}Sn_{6-x}$  ( $\tau_2$ ),  $CeRu_4Sn_6$  ( $\tau_3$ ),  $Ce_{33}Ru_{17}Sn_{50}$  ( $\tau_4$ ),  $Ce_{46}Ru_8Sn_{46}$  ( $\tau_5$ ),  $Ce_{33}Ru_{23}Sn_{44}$  ( $\tau_6$ ),  $CeRuSn$  ( $\tau_7$ ),  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  ( $\tau_8$ ),  $Ce_{59}Ru_{29}Sn_{12}$  ( $\tau_9$ ). Кроме этого установлены области гомогенности на основе двойных соединений  $Ce_5Sn_3$  и  $CeRu_2$  протяженностью до 16.0 и 12.5 % ат. Ru и Sn соответственно.

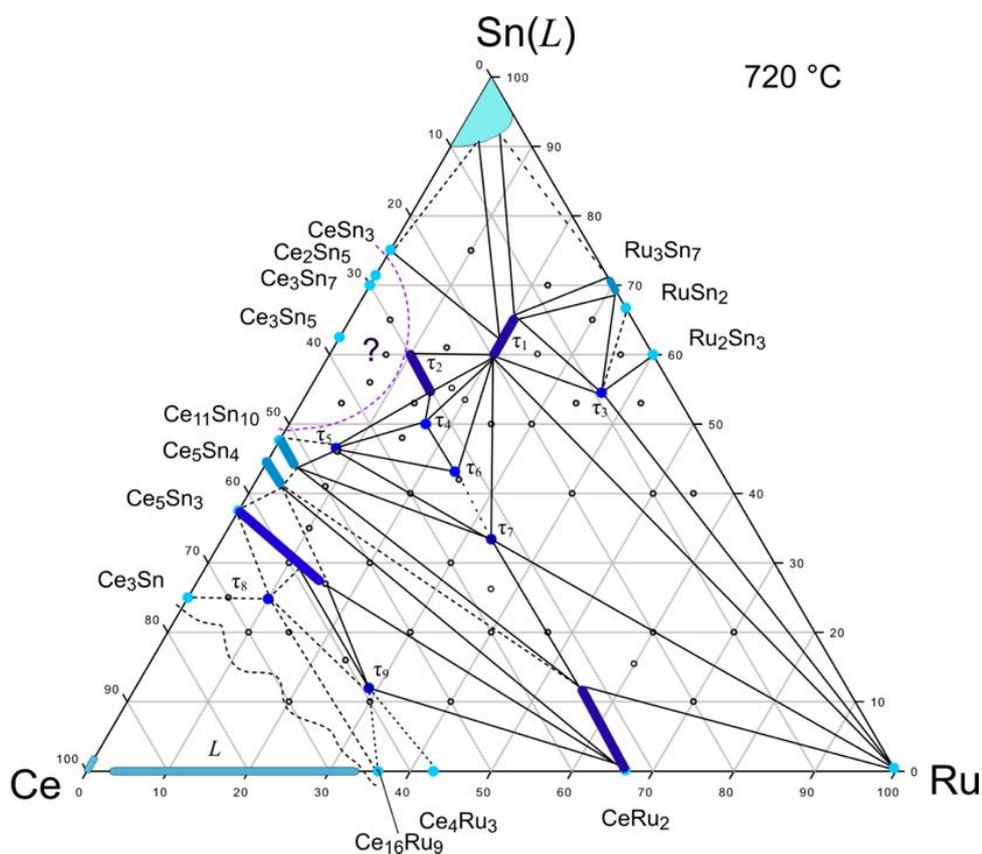


Рис. 1. Изотермическое сечение T-x-y диаграммы тройной системы Ce-Ru-Sn при  $T=720^{\circ}C$ . Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия в системе, волнистой пунктирной линией обозначены области, которые не изучались.

Таблица 1. Тройные соединения в системе Ce-Ru-Sn (в строках на светлом фоне обозначены ИМС, известные из литературы).

№	Фаза	Прототип	Пр.гр.	Параметры элементарной ячейки (Å)			R-фактор	Метод опр-я стр-ры
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
$\tau_1$	$Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )	$Pr_3Rh_4Sn_{13}$	<i>Pm-3n</i>	9.7207(4)	-	-	$R_1=0.033$ $R_F=0.021$ $R_B=0.058$	65 ат.% Sn SC., Powder
$\tau_2$	$Ce_3Ru_{1+x}Sn_{6-x}$ ( $x=0$ )	$Y_3CoSn_6$	<i>Cmcm</i>	4.6744 (4)	16.8542 (15)	13.3227 (12)	$R_1=0.037$ $wR_2=0.095$	SC
$\tau_3$	$CeRu_4Sn_6$	$YRu_4Sn_6$	<i>I-42m</i>	6.8832(3)	-	9.7645(5)	$R_F=0.031$ $R_B=0.062$	Powder
$\tau_4$	$Ce_{33}Ru_{17}Sn_{50}$ (ат. %)						-	(Состав по ЛРСА)
$\tau_5$	$Ce_{46}Ru_8Sn_{46}$ (ат. %)						-	
$\tau_6$	$Ce_{33}Ru_{23}Sn_{44}$ (ат. %)						-	
$\tau_7$	CeRuSn (I)	Св.стр. (I) к CeCoAl	<i>C2/m</i>	11.5516(9)	4.7489(3) $\beta=102.89^\circ$	10.2235(8)	$R_F=0.032$ $R_B=0.056$	Powder
$\tau_7$	CeRuSn (II)	Св.стр. (II) к CeCoAl	<i>C2/m</i>	11.5702(12)	4.7429(5) $\beta=103.51^\circ$	15.241(2)	$R_1=0.034$ $wR_2=0.084$	SC
$\tau_8$	$Ce_{13}Ru_2Sn_5$	$Ce_{13}Ru_2Sn_5$	<i>I4/mcm</i>	22.8999(2)	-	9.16680(10)	$R_1=0.038$ $wR_2=0.039$	SC
$\tau_9$	$Ce_{59}Ru_{29}Sn_{12}$ (ат. %)						-	(Состав по ЛРСА)

Было установлено, что в системе Sm-Ru-Sn при 600 °C составы соединений  $SmRuSn_3$  и  $Sm_3Ru_4Sn_{13}$ , описанных в литературе, принадлежат одной фазе переменного состава  $Sm_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$  ( $z_1$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ), имеющей область гомогенности от 60 до 65 ат.% Sn, подобно как в системе Ce-Ru-Sn. Кроме того, в настоящей работе подтверждено образование известного ранее ИМС -  $SmRu_4Sn_6$  ( $z_2$ ), а также обнаружены пять новых тройных интерметаллидов:  $SmRuSn_2$  ( $z_3$ ),  $SmRu_{0.26(1)}Sn_2$  ( $z_4$ ),  $Sm_2Ru_3Sn_5$  ( $z_5$ ),  $SmRuSn$  ( $z_6$ ),  $Sm_{43}Ru_9Sn_{48}$  ( $z_7$ ). Дополнительно к этому, была обнаружена и исследована область гомогенности на основе двойного соединения  $SmRu_2$ , протяженностью до 22 ат.% Sn.

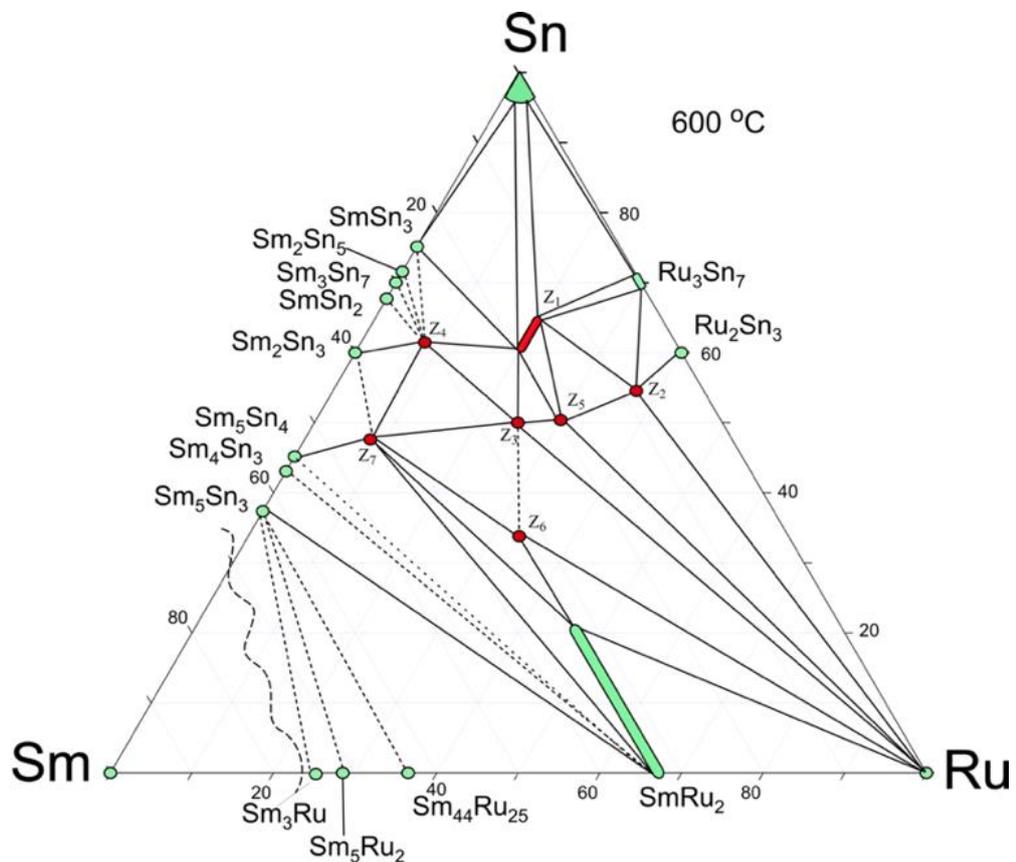


Рис. 2. Изотермическое сечение  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы тройной системы  $Sm$ - $Ru$ - $Sn$  при  $T=600^\circ C$ . Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия в системе, волнистой пунктирной линией обозначены области, которые не изучались.

Таблица 2. Тройные соединения в системе  $Sm$ - $Ru$ - $Sn$  (в строках на светлом фоне обозначены ИМС, известные из литературы).

№	Фаза	Прототип	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки (Å)			R-фактор	Метод опр-я стр-ры
				$a$	$b$	$c$		
$Z_1$	$Sm_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )	$Pr_3Rh_4Sn_{13}$	$Pm-3n$	9.6684(5)	-	-	$R_I=0.036$ $R_F=0.040$ $R_B=0.068$	SC., 15 ат.% Ce, Powder
$Z_2$	$SmRu_4Sn_6$	$YRu_4Sn_6$	$I-42m$	6.8832(3)	-	9.7645(5)	$R_F=0.037$ $R_B=0.044$	Powder
$Z_3$	$SmRuSn_2$	$MnCuAl_2$	$Cmcm$	4.3954(19)	10.783(13)	7.417(2)	$R_I=0.066$ $wR_2=0.084$	SC
$Z_4$	$SmRu_{0.26(1)}Sn_2$	Производ. $CeNi_{1-x}Si_2$	$Cmcm$	4.5398(7)	16.5651(3)	4.40448(7)	$R_I=0.068$ $wR_2=0.147$	SC
$Z_5$	$Sm_2Ru_3Sn_5$	$Sm_2Ru_3Sn_5$	$I-43m$	9.4540(1)	-	-	$R_F=0.013$ $R_B=0.017$	Powder
$Z_6$	$SmRuSn$	$ZrNiAl$	$P-62m$	7.5016(17)	-	4.2068(11)	$R_F=0.040$ $R_B=0.068$	Powder
$Z_7$	$Sm_{43}Ru_8Sn_{49}$	-	-	-	-	-	-	(Состав по ЛРСА)

В системе  $Ce$ - $Ru$ - $In$  при  $650^\circ C$  обнаружены следующие тройные соединения:  $Ce_{16}Ru_8In_{37}$  ( $s_1$ ),  $CeRu_{0.88}In_2$  ( $s_2$ ),  $Ce_2Ru_2In_3$  ( $s_3$ ),  $Ce_3Ru_2In_3$  ( $s_4$ ),  $CeRuIn$  ( $s_5$ ),  $Ce_{11}Ru_4In_9$  ( $s_6$ ),  $Ce_3Ru_2In_2$  ( $s_7$ ),  $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$  ( $s_8$ ),  $Ce_4RuIn$  ( $s_9$ ),  $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$  ( $s_{10}$ ). В системе  $Ce$ - $Ru$ - $In$  при  $650^\circ C$  отсутствуют области гомогенности на основе двойных соединений.

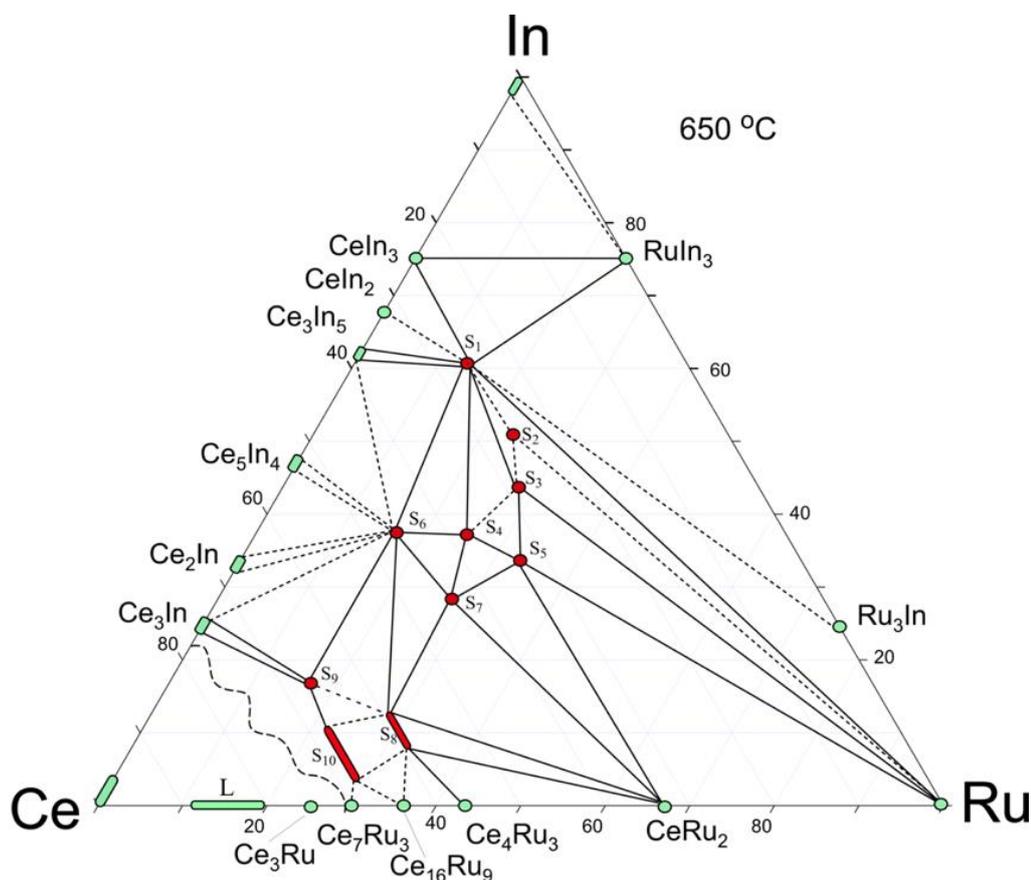


Рис. 3. Изотермическое сечение  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы тройной системы  $Ce$ - $Ru$ - $In$  при  $T=650^\circ C$ . Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия в системе, волнистой пунктирной линией обозначены области, которые не изучались.

В процессе изучения фазовых равновесий в системах  $\{Ce/Sm\}$ - $Ru$ - $Sn$  и  $Ce$ - $Ru$ - $In$  было доказано, что в каждой системе образуется ИМС состава  $RTX$  ( $R=P3Э$ ,  $T$ -переходный металл,  $X$ -элемент 13-15 групп):  $CeRuSn$ ,  $CeRuIn$  и  $SmRuSn$  (рис. 1-3). Существенным отличием системы  $Ce$ - $Ru$ - $In$  от систем  $Ce$ - $Ru$ - $Sn$  и  $Sm$ - $Ru$ - $Sn$  является то, что в ней вблизи экваторного  $CeRuIn$  образуются четыре соединения с соответствующим количеством областей трехфазных равновесий при заданной температуре.

Таблица 3. Тройные соединения в системе  $Ce$ - $Ru$ - $In$  (в строках со светлым фоном обозначены ИМС, известные из литературы)

№	Фаза	Прототип	Пр.гр.	Параметры элементарной ячейки (Å)			R-фактор	Метод опр-я стр-ры
				$a$	$b$	$c$		
$s_1$	$Ce_{16}Ru_8In_{37}$	$Ce_{16}Ru_8In_{37}$	$Immm$	4.7451(1)	9.3518(2)	32.6162(7)	$R_F=0.025$ $R_B=0.056$	Powder
$s_2$	$CeRu_{0.88}In_2$	$MgCuAl_2$	$Cmcm$	4.5449(11)	10.014(2)	7.6854(10)	$R_F=0.031$ $R_B=0.052$	Powder
$s_3$	$Ce_2Ru_2In_3$	$NdRh_2Sn_4$	$Pnma$	17.7054(4)	4.7144(1)	7.4072(1)	$R_F=0.044$ $R_B=0.065$	Powder
$s_4$	$Ce_3Ru_2In_3$	$Ce_3Ru_2In_3$	$C2/m$	16.441(7)	4.8102(18) $\beta=97.52(3)^\circ$	4.942(3)	$R_F=0.059$ $R_B=0.081$	Powder

s <sub>5</sub>	CeRuIn	CeCoAl	<i>C2/m</i>	11.5925(5)	4.81553(9) $\beta=106.152(3)$	4.93140(12)	$R_F=0.013$ $R_B=0.017$	Powder
s <sub>6</sub>	Ce <sub>11</sub> Ru <sub>3.83</sub> In <sub>9</sub>	Nd <sub>11</sub> Pd <sub>4</sub> In <sub>9</sub>	<i>Cmcm</i>	14.9523(10)	22.0133(15)	3.8240(2)	$R_1=0.041$ $wR_2=0.094$	SC
s <sub>7</sub>	Ce <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> In <sub>2</sub>	NdRh <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	17.394(2)	4.9073(6)	7.669(1)	$R_F=0.030$ $R_B=0.073$	Powder
s <sub>8</sub>	Ce <sub>16</sub> Ru <sub>8+x</sub> In <sub>3-x</sub>	Ce <sub>16</sub> Ru <sub>8+x</sub> In <sub>3-x</sub>	<i>P4/mbm</i>	11.8047(15)	-	9.5464(13)	$R_F=0.037$ $R_B=0.084$	Powder
s <sub>9</sub>	Ce <sub>4</sub> RuIn	Gd <sub>4</sub> RhIn	<i>F-43m</i>	13.9662(11)	-	-	$R_1=0.042$ $wR_2=0.118$	SC
s <sub>10</sub>	Ce <sub>23</sub> Ru <sub>7+x</sub> In <sub>4-x</sub>	La <sub>23</sub> Ni <sub>7</sub> Mg <sub>4</sub>	<i>P63mc</i>	9.861(5)	-	22.520(12)	$R_1=0.049$ $wR_2=0.109$	SC

Кристаллическая структура CeRuSn была определена как сверхструктура к известному структурному типу CeCoAl с утроением параметра *c*. Соединение кристаллизуется в моноклинной ячейке (пространственная группа *C2/m*) с параметрами  $a=11.5702(12)$  Å,  $b=4.7529(5)$  Å,  $c=15.2414(16)$  Å,  $\beta=103.511(2)^\circ$ ,  $Z=12$ .

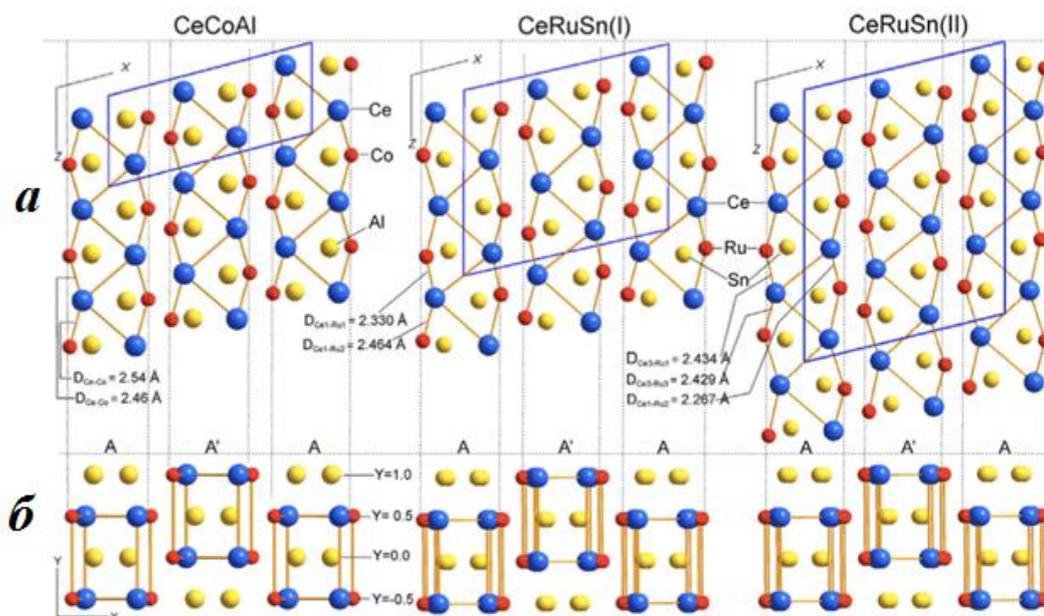


Рис. 4. Сравнение проекций элементарных ячеек экваториальных соединений CeCoAl, CeRuSn(I), CeRuSn(II) на плоскость XZ (а): во всех структурах присутствуют короткие расстояния Ce-Ru. Сохранение чередования слоев типов A и A' на плоскости XY соблюдается вдоль направления оси X (б).

Сравнение структур CeCoAl и двух модификаций структуры CeRuSn (литературные данные и полученные в настоящем исследовании) приведено на рис. 4. Отличительной чертой всех трех структур является наличие экстремально коротких межатомных расстояний между атомами церия и ближайшими атомами переходного металла:  $d(\text{Ce-Co})=2.459$  и  $2.536$  Å в структуре прототипа CeCoAl,  $d(\text{Ce-Ru})=2.33$  и  $2.46$  Å в структуре CeRuSn по данным [6,7] и  $d(\text{Ce-Ru})=2.267$  и  $2.429$  Å в структуре CeRuSn по данным настоящего исследования.

По данным РФА с использованием синхротронного излучения, CeRuIn кристаллизуется в моноклинной базоцентрированной элементарной структуре, пространственная группа  $C2/m$  и имеет параметры:  $a=11.5925(5)$  Å,  $b=4.81553(9)$  Å,  $c=4.93140(12)$  Å и  $\beta=106.152(3)^\circ$ . Уточнение привело к следующим значениям:  $\chi^2=16.80$ ,  $R_p=0.078$ ,  $R_{exp}=0.031$ .

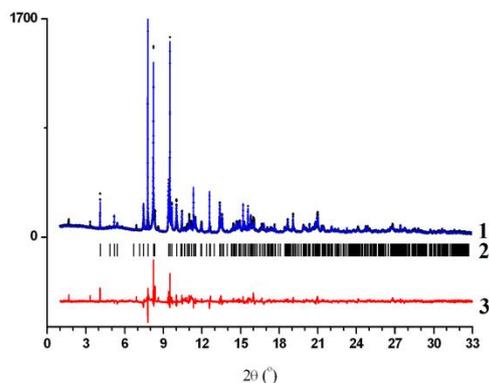


Рис. 5. Уточнения методом Ритвельда структуры CeRuIn. 1- экспериментальная синхротронная дифрактограмма, 2- рассчитанные положения пиков для кристаллической структуры CeRuIn. 3- разность.

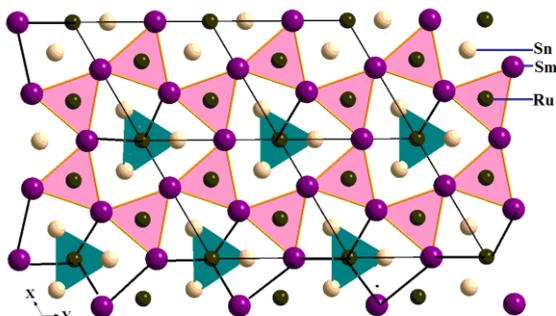


Рис. 6. Проекция элементарной ячейки SmRuSn на координатную плоскость XY. Характерные фрагменты структуры выделены розовым и синим цветом.

Таблица 4. Сравнение кристаллографических параметров экваторных соединений CeRuSn, CeRuIn, SmRuSn.

ИМС	Пр.гр. (Структурный тип)	Параметры элементарной ячейки (Å)			Расстояние РЗЭ–Ru, Å
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CeRuSn(II)	$C2/m$ (CeCoAl)	11.5702(12)	4.7429(5) $\beta=103.511(2)^\circ$	15.241(2)	$d(\text{Ce–Ru}) = 2.267$ $d(\text{Ce–Ru}) = 2.434$
CeRuIn	$C2/m$ (CeCoAl)	11.5925(5)	4.81553(9) $\beta=106.152(3)^\circ$	4.93140(12)	$d(\text{Ce–Ru}) = 2.259$ $d(\text{Ce–Ru}) = 2.800$
SmRuSn	$P-62m$ (ZrNiAl)	7.5016(17)	-	4.2068(11)	Нет аномальных длин межатомных расстояний

Структура соединения содержит одну независимую кристаллографическую позицию атома церия и характеризуется аномально короткими связями Ce–Ru:  $d(\text{Ce–Ru})=2.259$  Å,  $d(\text{Ce–Ru})=2.800$  Å.

Экваторное соединение SmRuSn было обнаружено методом РФА и ЛРСА. Изображение элементарной ячейки и координационных полиэдров представлено на рис. 6. Соединение кристаллизуется в гексагональной структуре типа ZrNiAl (пространственная группа  $P-62m$ ).

Особенностью структуры SmRuSn является то, что она может быть представлена в виде сопряженных шестичленных колец из соединенных общими ребрами тригональных искаженных призм с атомами самария в вершинах (рис. 6). Экваторные соединения CeRuSn, CeRuIn и SmRuSn не принадлежат к одному структурному типу.

Соединение  $\text{SmRuSn}$  в отличие от эквиатомного соединения  $\text{CeRuSn}$ , кристаллизуется в структуре более высокой симметрии. Эквиатомные соединения  $\text{CeRuSn}$  и  $\text{CeRuIn}$  являются основными фазами в составе синтезируемых сплавов, в то время как фаза  $\text{SmRuSn}$  присутствует в каждом из сплавов в количестве, не превышающем 20-35 % по массе. Кристаллографические данные эквиатомных ИМС тройных систем  $\text{CeRuSn}$ ,  $\text{CeRuIn}$  и  $\text{SmRuSn}$  представлены в таблице 4

В следующем разделе рассмотрена структура нового тройного интерметаллида  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$  в сравнении со структурой известного двойного соединения  $\text{Ru}_3\text{Sn}_7$ .  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$  представляет собой новый структурный тип (рис. 7а,б), кристаллизуется в кубической ячейке (пространственная группа  $I-43m$ ) с параметром  $a=9.4540 \text{ \AA}$ . Она может быть представлена, как производная от известного  $\text{Ru}_3\text{Sn}_7$  с кубической centrosимметричной структурой (пространственная группа  $Im-3m$ ), параметр элементарной ячейки  $a=9.3721 \text{ \AA}$ . В структуре  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$  при упорядоченном замещении половины атомов олова на атомы самария происходит потеря центра инверсии. В структуре нового тройного интерметаллида не обнаружено аномальных межатомных расстояний Sm-Ru.

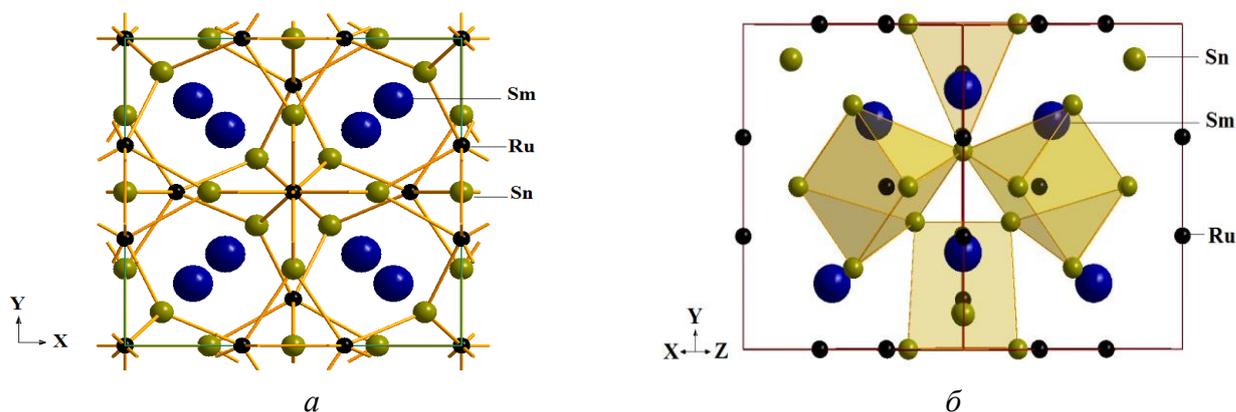


Рис.7. Проекция элементарной ячейки  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$  на координатную плоскость  $XY$  (а); проекция элементарной ячейки  $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$  на плоскость, содержащую главную диагональ (б).

В области с высоким содержанием церия в системах  $\text{Ce-Ru-Sn}$  и  $\text{Ce-Ru-In}$  при температурах  $T=720 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$  были получены четыре тройных соединения:  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_{3.83}\text{In}_9$  (далее в тексте для упрощения автор использует формулу  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ),  $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$  и  $\text{Ce}_4\text{RuIn}$ . Первое из них,  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ , представляет собой новый структурный тип, кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами:  $a=22.8999(2) \text{ \AA}$ ,  $c=9.1668(1) \text{ \AA}$ ,  $Z=8$  ( $R_1=0.038$  для 2461 независимых отражений, 62 переменных). Уточнение структуры по методу Ритвельда демонстрирует хорошее соответствие между экспериментальной и теоретической рентгенограммами ( $R_B=0.054$ ,  $\chi^2=1.37$ , рис. 8).

Другое ИМС с высоким содержанием церия –  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  – было обнаружено в системе  $\text{Ce-Ru-In}$ . Результаты ЛРСА образца соответствующего состава показали

состав фазы  $\text{Ce}_{47.6}\text{Ru}_{15.6}\text{In}_{36.8}$  (ат.%), что соответствует ожидаемому. Кристаллическая структура нового ИМС  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  принадлежит к ромбической сингонии, структурный тип –  $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ , пространственная группа  $Cmmm$ , параметры элементарной ячейки:  $a=14.9523(10)$  Å,  $b=22.0133(15)$  Å,  $c=3.8240(2)$  Å,  $Z=2$ .

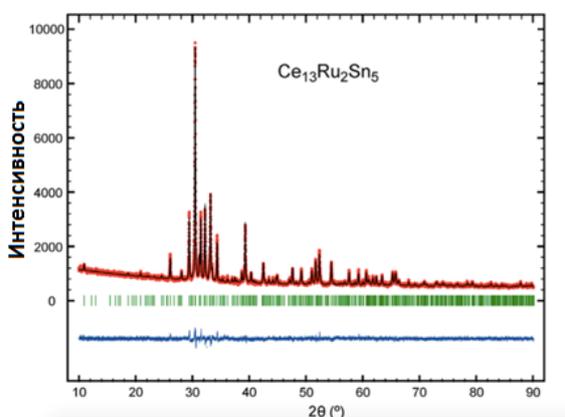


Рис. 8. Уточнение структуры  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  методом Ритвельда.

Проекция элементарных ячеек  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  и  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  представлены на рисунке 9. В структуре  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  присутствуют укороченные расстояния Ce–Ru: 2.889 Å. Кристаллические структуры новых ИМС –  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  и  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  – содержат одинаковые фрагменты (на рис. 9 они выделены окружностями), в обеих структурах имеются укороченные расстояния Ce–Ru

(2.70 – 2.89 Å). Обе структуры  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  и  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  содержат одинаковые фрагменты (на рис. 9 выделено кругом). В обеих структурах присутствуют более 4-х независимых кристаллографических позиций атомов церия и наблюдается общий мотив заполнения пустот атомами переходного металла и  $p$ -элемента в каркасе кристаллической структуры. Сравнение кристаллических структур  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  и  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  представлено на рис. 9.

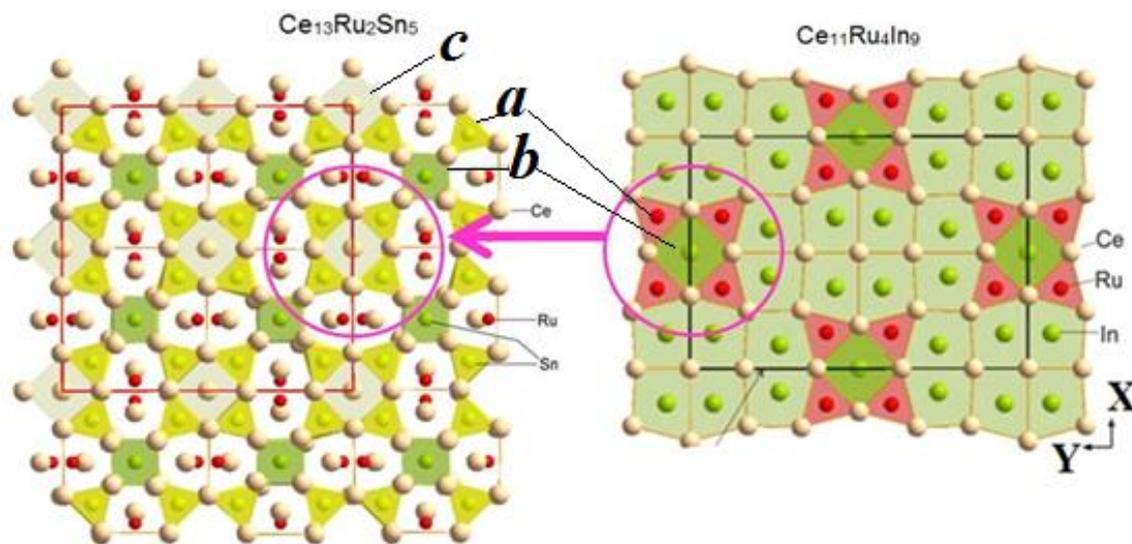


Рис. 9. Проекция элементарных ячеек  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  и  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ : на плоскость  $XY$ , характерные фрагменты структуры: искаженные тригональные призмы ( $AlB_2$ -тип), искаженные кубы типа структуры ( $CsCl$ -тип;  $a$  – искаженные тригональные призмы с атомами церия в вершинах,  $b$  – искаженные кубические фрагменты типа  $CsCl$ ,  $c$  – искаженные кубические фрагменты типа  $CsCl$ .

Формирование основного скелета крупными атомами РЗЭ можно считать структурной особенностью интерметаллидов с высоким содержанием РЗЭ (более 50 ат. %). В противоположность данной особенности, в кристаллических структурах ИМС с высоким содержанием переходного металла и *p*-элемента и низким содержанием РЗЭ, атомы РЗЭ расположены внутри пустот основного каркаса, который состоит из атомов ПМ или *p*-элемента.

Впервые соединение  $Ce_4RuIn$  было синтезировано и охарактеризовано по порошковым данным в 2010 году [13]. Монокристалльные исследования образца с близким составом  $Ce_4Ru_{1.27(5)}In_{0.73(5)}$  были представлены в [14]. В настоящей работе кристаллическая структура была уточнена по данным, полученным на монокристалле. Было показано, что  $Ce_4RuIn$  кристаллизуется в кубической структуре типа  $Gd_4RuIn$  с параметром ячейки:  $a=13.9662(11)$  Å. В структуре наблюдаются укороченные расстояния Ce–Ru:  $d(Ce-Ru)=2.832(6)$  Å,  $d(Ce_2-Ru_1)=2.880(4)$  Å.

В элементарной ячейке  $Ce_4RuIn$  (рис. 10) можно выделить характерные фрагменты – полые тетраэдры с атомами индия в вершинах и искаженные тригональные призмы с атомами рутения внутри.

Кристаллическая структура  $Ce_4RuIn$  родственна структуре другого индида этой системы –  $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$ , так как обе они содержат одинаковые фрагменты (слои А, В, С на рис. 10).

Согласно результатам РСА соединение  $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$  ( $0 < x < 3$ ) относится к структурному типу  $La_{23}Ni_7Mg_4$  и кристаллизуется в гексагональной структуре (пространственная группа  $R\bar{6}3mc$ ). В данном ИМС атомы индия замещаются на атомы рутения. Такое замещение сопровождается изменением параметров кристаллической решетки *a* и *c*, а также ее объема. Полученные значения параметров элементарной ячейки  $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$  представлены в таблице 5.

Таблица 5. Изменение параметров элементарной ячейки  $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$  в зависимости от состава образца по данным РФА.

Номер образца	Параметры элементарной ячейки		Объем элем.ячейки, Å <sup>3</sup>	Состав образца, ат.%.
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å		
CRI-248	9.7652(19)	22.338(6)	1844.7(5)	Ce67.6Ru30.9In1.5
CRI-242	9.7759(20)	22.332(6)	1848.3(5)	Ce67.6Ru29.4In3.0
CRI-241	9.8105(19)	22.387(6)	1866.0(5)	Ce67.6Ru27.4In5.0
CRI-252	9.8207(19)	22.430(4)	1873.4(4)	Ce67.6Ru26.4In6.0
CRI-231	9.816(4)	22.424(11)	1871.0(11)	Ce67.6Ru25.6In6.8
CRI-230	9.819(4)	22.473(18)	1876.3(14)	Ce67.6Ru25.4In7.0
CRI-234	9.8428(16)	22.490(5)	1887.0(9)	Ce67.6Ru23.8In8.6
CRI-232	9.8633(24)	22.563(9)	1901.0(7)	Ce67.6Ru50.6In11.8

Проведенные РФА и ЛРСА серии соединений с различными составами показали, что данное соединение переменного состава кристаллизуется в области гомогенности от 3.0 до 11.8 ат. %. In. Изменение параметров элементарной ячейки подчиняется закону Vegarda.

В структуре наблюдается появление двух коротких расстояний (Ce3–Ru2, Ce3–Ru3) и трех укороченных расстояний (Ce9–Ru2, Ce5–Ru2, Ce9–Ru2), величины которых представлены в табл.6.

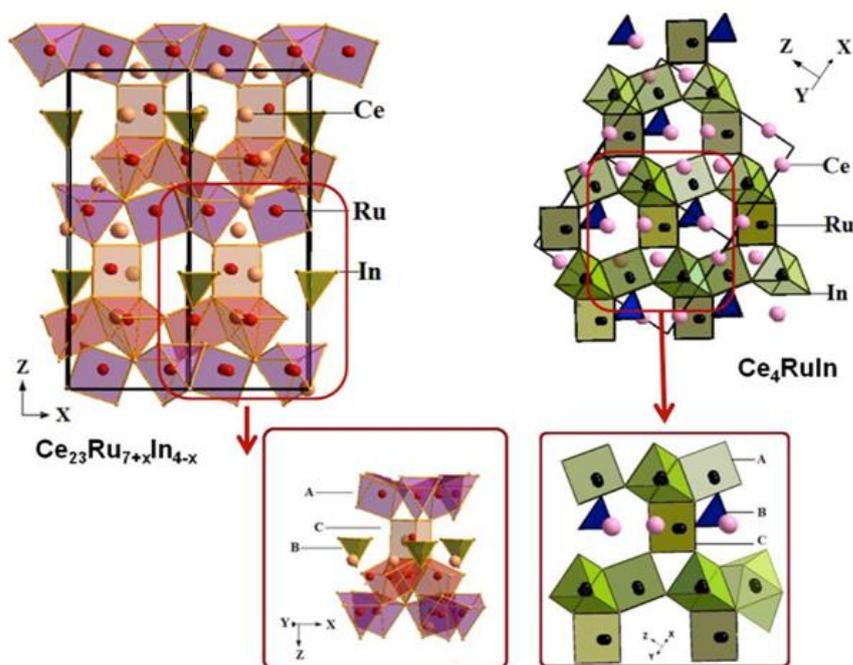


Рис. 10. Кристаллические структуры  $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$  и  $Ce_4RuIn$ : элементарные ячейки содержат одинаковые фрагменты, A, B и C – отмечены в рамках.

Всего в настоящей работе было обнаружено шесть ИМС, имеющих anomalно короткие или укороченные расстояния Ce–Ru (таблица 6). В системе Sm–Ru–Sn ИМС с нестандартными межатомными дистанциями Sm–Ru обнаружены не были.

Таблица 6. Величины коротких и укороченных расстояний Ce–Ru в структурах новых ИМС (аномальные значения выделены цветом).

ИМС	Атом 1–Атом 2	Расстояние, Å	ИМС	Атом 1–Атом 2	Расстояние, Å
<b>Ce<sub>4</sub>RuIn</b>	Ce2–Ru1	2.648(5)	<b>CeRuSn(II)</b>	Ce1–Ru2	<b>2.266(7)</b>
	Ce1–Ru1	2.832(6)		Ce1–Ru2	2.752(0)
	Ce2–Ru1	2.880(4)		Ce3–Ru3	2.429(4)
		Ce3–Ru1		2.434(3)	
<b>CeRuIn</b>	Ce–Ru	<b>2.259(3)</b>	<b>Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub></b>	Ce1–Ru	2.769(3)
	Ce–Ru	2.800(2)		Ce2–Ru	2.792(5)
<b>Ce<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>In<sub>9</sub></b>	Ce4–Ru	2.889(2)		Ce3–Ru	2.761(2)
	Ce1–Ru	2.913(0)			
<b>Ce<sub>23</sub>Ru<sub>7+x</sub>In<sub>4-x</sub></b> (x=0)	Ce3–Ru2	2.638(7)			
	Ce7–Ru1	2.734(4)			
	Ce9–Ru2	2.871(6)			
	Ce5–Ru2	2.872(4)			
	Ce9–Ru2	2.929(5)			

В последнем подразделе **четвертой** главы представлены данные о физических свойствах трех ИМС –  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ,  $\text{Ce}_3\text{RuSn}_6$  и  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ .

Исходя из характера полученных зависимостей и кристаллографических данных, был сделан ряд заключений, отражающих основные особенности соединений ИМС тройных систем с церием.

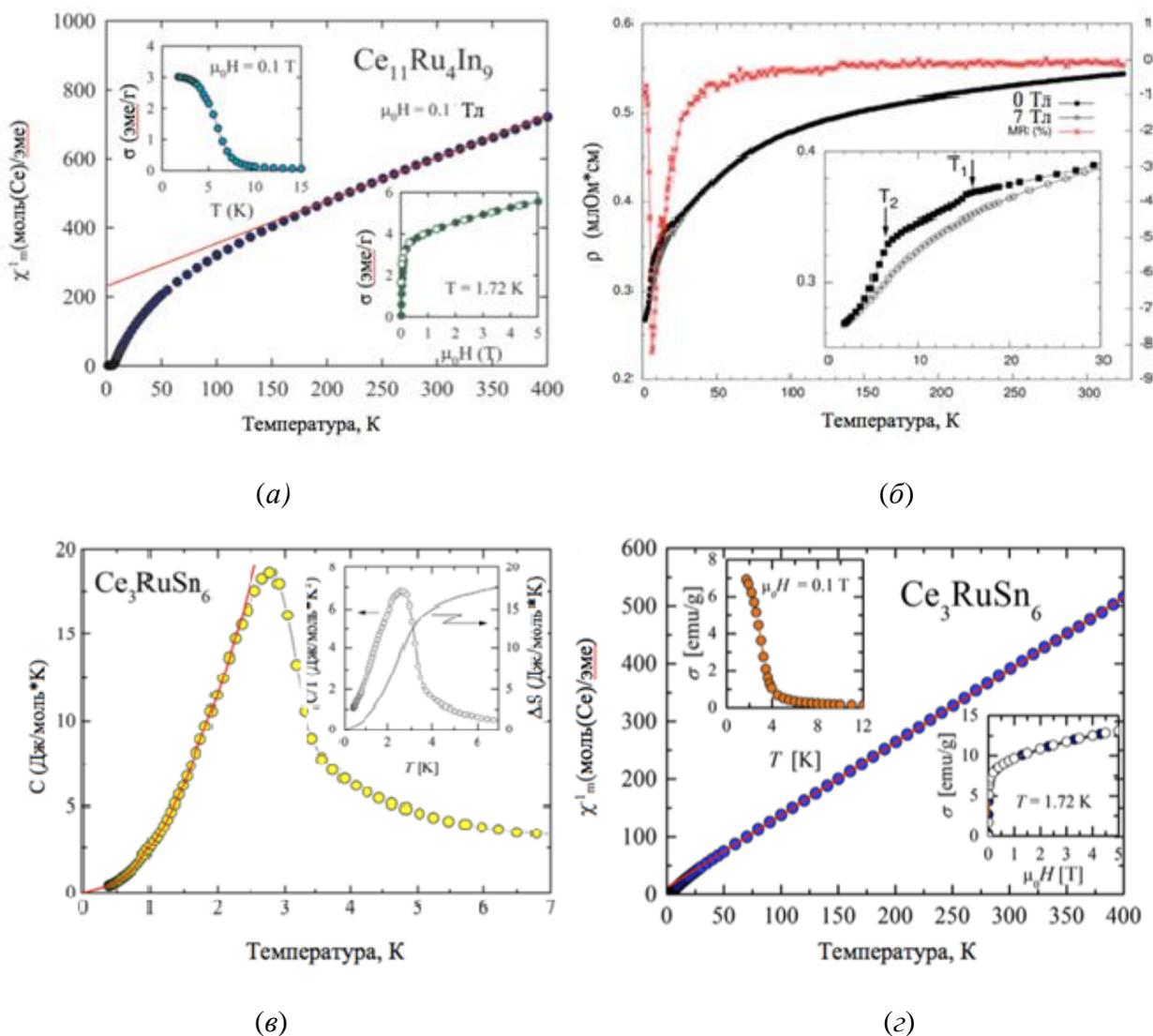


Рис. 11. Физические свойства ИМС: (а) - температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости и намагниченности  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ , (б) - зависимость электросопротивления  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  от температуры, (в) - температурная зависимость удельной теплоемкости  $\text{Ce}_3\text{RuSn}_6$ , (г) - температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости и намагниченности  $\text{Ce}_3\text{RuSn}_6$ .

- В  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  имеется переход в ферромагнитное состояние при температурах ниже 6.3 К, однако соединение демонстрирует более сложную магнитную структуру, требующую дальнейшего изучения: значительный магнитный вклад в электросопротивление и вероятный ферримагнитный порядок магнитных моментов церия, находящихся в пяти независимых позициях элементарной ячейки.

- Физические свойства соединения  $\text{Ce}_3\text{RuSn}_6$  в присутствии магнитного поля различной величины демонстрируют преимущественно ферромагнитный характер. Однако, термодинамические показатели и транспортные свойства сильно зависят от Кондо-взаимодействий, которые возникают около температуры 4 К.
- Соединение  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  демонстрирует сложное поведение магнитных параметров и при низких температурах ведет себя так, как будто содержит две фазы, одна из которых является диамагнитной. Поведение электросопротивления при понижении температуры может быть рассмотрено с позиции двух магнитных переходов при температурах 16 и 6 К. Ферромагнитная составляющая подавляется посредством двухстадийного процесса, включающего метамагнитный переход при 2.5 Тл из спин-флоп в спин-флип состояние.

Измеренные физические параметры трех цериевых соединений демонстрируют неординарное поведение в температурном диапазоне 2-400 К, что качественно отличает эти соединения от обычных металлов.

При сравнении изотермических сечений систем Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In были обнаружены близкие составы двух ИМС, относящихся к одному структурному типу ( $\text{MgCuAl}_2$ ) –  $\text{SmRuSn}_2$  и  $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ . Они содержат по одной независимой позиции РЗЭ, рутения и олова (индия). В структуре  $\text{SmRuSn}_2$  величины межатомных расстояний между центральными атомами и атомами-соседями в ближайшем координационном окружении достигают значений 3.59 Å, в то время как между атомами рутения и олова наблюдаются кратчайшие расстояния  $d(\text{Ru-Sn}_2)=2.86$  Å. Характерной особенностью структуры  $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$  является наличие укороченных межатомных расстояний  $d(\text{Ce-Ru})=2.530(2)$  Å.  $\text{SmRuSn}_2$  аномальных величин расстояний РЗЭ–ПМ не обнаружило.

В системах Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn наблюдается образование изоструктурных ИМС в области содержания олова более 50 ат.%, а в системе Sm-Ru-Sn не существует интерметаллидов, образующихся в области высокого содержания церия. Эти тройные системы при заданных температурах имеют изоструктурные фазы переменного состава вида  $\text{PZ}\text{E}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$  и фазы фиксированного состава  $\text{PZ}\text{ERu}_4\text{Sn}_6$ . Кроме того, в системах наблюдаются новые соединения с близкими составами  $\text{Ce}_3\text{RuSn}_6$  и  $\text{SmRu}_{0.261}\text{Sn}_2$ , кристаллизующиеся в элементарных ячейках пространственной группы *Cmcm*.

**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 церия является каркасное строение с ковалентными связями Ru–Ru, Ru–Ce и Ce–Ce и сравнительно большими по длине связями РЗЭ–Ru металлического типа. Интересно отметить, что среди всех новых ИМС есть пары, которые являются изоструктурными или близкими по своему кристаллическому строению аналогам из другой рассматриваемой системы. Примерами являются пары:

- SmRuSn<sub>2</sub> и CeRu<sub>0.88</sub>In<sub>2</sub>
- SmRu<sub>0.261</sub>Sn<sub>2</sub> и Ce<sub>3</sub>RuSn<sub>6</sub>
- Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> и Ce<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>In<sub>9</sub>
- CeRuSn(II) и CeRuIn

В начале исследования составы известных ИМС в системе Ce-Ru-In и Ce-Ru-Sn не совпадали, тем не менее, в настоящей работе была обнаружена пара ИМС CeRuSn и CeRuIn, которые принадлежат к одному структурному типу, а также пара соединений CeRu<sub>0.88</sub>In<sub>2</sub> и SmRuSn<sub>2</sub>, которые принадлежат к одному структурному типу MgCuAl<sub>2</sub>. В системах с церием в области его большого содержания образуются тройные соединения: Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, Ce<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub>, Ce<sub>23</sub>Ru<sub>7+x</sub>Sn<sub>4-x</sub> (при  $x=0$ ), Ce<sub>4</sub>RuIn, имеющие укороченные и короткие расстояния Ce–Ru, в то время как в системе с самарием в данной области концентраций не образуются устойчивые фазы. Общим для всех тройных систем Ce-Ru-In, Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn является то, что в области высокого содержания рутения не образуется тройных ИМС.

### **Выводы:**

1. Построены изотермические сечения T-x-y диаграмм тройных систем Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In при температурах 720, 600 и 650 °C соответственно. Показано, что сечения T-x-y в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют близкие по составу ИМС с высоким содержанием РЗЭ; системы Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn обладают изоструктурными ИМС в области высокого содержания *p*-элемента. Во всех системах образуются ИМС эквиатомного состава, а в областях, богатых рутением, не образуется ИМС.
2. Впервые обнаружены 16 новых ИМС, определены условия равновесия фаз.
3. Из монокристалльных и порошковых дифракционных данных определены кристаллические структуры 12 ИМС в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn, шесть из которых с короткими связями Ce–Ru,

меньшими, чем сумма ковалентных радиусов элементов, были изучены подробно.

4. Две кристаллические структуры –  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  и  $Sm_2Ru_3Sn_5$  – представляют новые структурные типы. Установлено, что координационные окружения атомов рутения во всех исследованных структурах ИМС представляют собой искаженные тригональные призмы с атомами РЗЭ и *p*-элемента в шапочных вершинах.
5. Установлено, что ИМС с высоким содержанием РЗЭ в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют короткие связи Ce–Ru, в двух ИМС –  $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  и  $Ce_{11}Ru_4In_9$  – атомы церия распределены в широком наборе независимых кристаллографических позиций, вследствие этого проявляют электромагнитные свойства, отличные от поведения обычных металлов:
  - $Ce_{13}Ru_2Sn_5$  – при низких температурах ведет себя, как ферримагнитная фаза, претерпевает метамагнитный переход из спин-флоп в спин-флип состояние.
  - $Ce_{11}Ru_4In_9$  – при низких температурах характеризуется ферромагнитным упорядочением, в парамагнитном состоянии проявляет сильный эффект кристаллического поля.
6. Новое соединение  $Ce_3RuSn_6$  обладает специфическими физическими параметрами: проявляет Кондо-взаимодействие и ферромагнитное упорядочение и при низких температурах.

#### Цитируемая литература:

- [1] Emsley J., *The Elements*, Oxford University Press, Oxford (UK), (1999) 256с.;
- [2] Kurenbaeva Zh. M., Tursina A.I., Murashova E.V., Nesterenko S.N., Griбанov A.V., Seropegin Y.D., Noël H., *Crystal structure of the new ternary compound  $Ce_3Ru_2In_3$*  // J. Alloys Compd., 442 (2007) 86-88;
- [3] Murashova E. V., Kurenbaeva Z. M., Tursina A. I., Noël H., Rogl P., Grytsiv A. V., Griбанov A. V., Giester G. and Seropegin Y. D., *The crystal structure of  $Ce_{16}Ru_8In_{37}$*  // J. Alloys Compd., 442 (2007) 89-92;
- [4] Tursina A.I., Kurenbaeva Zh. M., Griбанov A.V., Noël H., Roisnel T., Seropegin Y.D.,  *$Ce_2Ru_2In_3$  and  $Ce_3Ru_2In_2$ : site exchange in ternary indides of a new structure type* // J. Alloys Compd., 442 (2007) 100-103;
- [5] Fukuhara T., Sakamotoi I., Satoi H., Takayanagit S., Wada N., *Electronic and magnetic properties of a new heavy-fermion compound  $CeRuSn$*  // J. Phys.: Condens. Mater., 1 (1989) 7487-7491;
- [6] Fukuhara T., Sakamotoi I., Sato H., *Magnetic Behaviours in  $CeRuSn$  ( $2.85 < x < 3.15$ )* // J. Phys.: Condens. Mater., 3 (1991) 8917-8929;

- [7] Rieken J., Hermes W., Chevalier B., Hoffman R.-D., Schappacher F.M., Pöttgen R., Trivalent-Intermediate Valent Cerium Ordering in CeRuSn - *A static intermediate valent cerium compound with superstructure of the CeCoAl type* // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633 (2007) 1094-1099;
- [8] Murashova E., Tursina A., Bukhanko N., Nesterenko S., Kurenbaeva Zh, Seropegin Y., Noël H., Potel M., Roisnel T. and Kaczorowski D., *New ternary intermetallics RE<sub>5</sub>Ru<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(RE=La, Ce, Pr): Synthesis, crystal structures, magnetic and electric properties* // *Mater. Res. Bull.*, 45(8) (2010) 993-999;
- [9] Sheldrick G. M., A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.*, 64 (2008) 112-122;
- [10] Rodriguez-Carvajal J., Recent Developments of the Program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr)*, 26 (2001) 12-19;
- [11] 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;
- [12] Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // *J. Appl. Crystallogr.*, 25 (1992) 447-451;
- [13] Tappe F., Schwickert C., Linsinger S., Puttgen R., *New rare earth-rich aluminides and indides with cubic Gd<sub>4</sub>RhIn-type structure*// *Monatshete Chemie (und verwandte Teile anderer Wissenschaften)*, 142 (2011) 1087-1095;
- [14] Debnatha J. C. et al., *Magnetic and Thermodynamic Properties of Ce<sub>4</sub>RuAl* // *Acta Physica Polonica A.*, 127 (2) (2015) 237-239;
- [15] Linsinger S., Eul M., Hermes W., Hoffmann R.-D., Pöttgen R., Intermediate-valent Ce<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>Mg<sub>4</sub> and RE<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>Mg<sub>4</sub> (RE=La, Pr, Nd) with Pr<sub>23</sub>Ir<sub>7</sub>Mg<sub>4</sub>-type Structure // *Z. Naturforsch.*, 64b (2009) 1345-1352;

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

1. Griбанова V., Murashova E, Gnida D., Kurenbaeva Zh., Nesterenko S, Tursina A, Kaczorowski D., Griбанов A. Novel ternary cerium-rich intermetallic compound Ce<sub>11</sub>Ru<sub>3.83</sub>In<sub>9</sub>: Crystal structure and low-temperature physical properties // *J. Alloy Compd.*, 711 (2017) 455-561;
2. Griбанова V., Gnida D., Murashova E.V., Griбанов A.V., Kaczorowski D. Crystal structure and low-temperature properties of a novel cerium stannide Ce<sub>3</sub>RuSn<sub>6</sub> // *J. Alloy Compd.*, 671 (2016) 114-121;
3. Griбанова V., Sorokina N., Murashova E., Slabon A., Daou R., Maignan A., Lebedev O., Griбанов A. // The new cerium-rich intermetallic phase Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>: Crystal structure and physical properties // *J. Alloy Compd.*, 622 (2015) 745-750;
4. Griбанова V., Murashova E., Seropegin Y., Griбанов A. The new polymorphic modification of the equiatomic stannide CeRuSn // *J. Alloy Compd.*, 585 (2014) 352-356.

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ:**

1. Griбанова V., Murashova E., Griбанов A., Kalmykov K., New Intermetallic compound Sm<sub>3</sub>RuSn<sub>6</sub> // 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Zaragoza, Spain, 2016;

2. Грибанова В.А., Шаблинская К.В., Марушина Е.В., Куренбаева Ж.М., Мурашова Е.В. Тройные интерметаллические соединения церия со структурой  $\text{La}_{23}\text{Ni}_7\text{Mg}_4$  (Стендовый) // Всероссийская научная конференция с международным участием "II Байкальский материаловедческий форум" г. Улан-Удэ, Россия, 29 июня - 5 июля, 2015;
3. Грибанова В.А., Мурашова Е.В., Грибанов А.В., Калмыков К.Б., New Intermetallic  $\text{La}_{117}\text{Ru}_{57}\text{Sn}_{112}$  // The 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014), г. Монреаль, Квебек, Канада, 5-12 августа 2014;
4. Murashova E.V., Seropegin Yu D., Kalmykov K.B., Griбанov A.V., Griбанova V.A. // Crystal structure of the  $\text{Ce}_3\text{RuSn}_6$  intermetallic (Стендовый) // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2013;
5. Kurenbaeva Zh. M., Murashova E.V., Nesterenko S.N., Tursina A.I., Griбанova V.A., Seropegin Yu D., Noël // Novel ternary intermetallics from the Ce-Ru-In system with high content of cerium. (Стендовый) // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2013;
6. Kurenbaeva Zh M., Murashova E.V., Nesterenko S.N., Tursina A.I., Griбанova V.A., Seropegin Yu D., Noël H. // Novel ternary intermetallics from the Ce-Ru-In system with high content of cerium. (Стендовый) // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 2013;
7. Griбанova V., Sorokina N., Murashova E., Seropegin Y., Griбанov A. // The crystal structure of  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  intermetallic. 14th European Conference on Solid State Chemistry. p176., Bordeaux, 7-10 July , France, 2013;
8. Грибанова В.А., Сорокина Н.И., Мурашова Е.В., Серопегин Ю.Д., Грибанов А.В. Структура тройного интерметаллида  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$  // II национальная кристаллохимическая конференция. г. Суздаль, Россия, 17-21 июня 2013;
9. Griбанova V., Murashova E., Seropegin Yu., Griбанov A., The Polymorphic modification of CeRuSn intermetallic //18-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Lisboa, Portugal, 2012.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарности коллективу кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за всестороннее содействие в выполнении работы, а также лично с.н.с., к.х.н., Мурашовой Е.В. за помощь в работе и обсуждении ее результатов. Диссертант признателен профессору Д. Качаровски, научному руководителю лаборатории CRISMAT Олегу Игоревичу Лебедеву, руководителю научной группы Технического Университета Аахена Адаму Слабон за содействие в проведении исследований.