

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н., доцент Ю.Д. Серопегин

к.х.н., с.н.с. Е.В. Мурашова

Москва – 2015

Содержание

1. Введение.....	4
2. Литературный обзор.....	9
2.1. Свойства соединений, содержащих церий.....	11
2.2. Соединения с короткими расстояниями Ce-ПМ	16
2.2.1. Соединения с короткими расстояниями Ce-Co	17
2.2.2. Соединения с короткими расстояниями Ce-Rh	19
2.2.3. Соединения с короткими расстояниями Ce-Pd.....	22
2.2.4. Соединения с короткими расстояниями Ce-Ru	23
2.3. Тройные соединения систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga.....	48
2.4. Фазовые диаграммы Ce/La-Ru, Ru-Ga, Ce/La-Ga.....	51
2.5. Выводы из литературного обзора и постановка задачи	56
3. Экспериментальная часть	58
3.1. Методы синтеза и исследований.....	58
3.1.1. Синтез образцов.....	58
3.1.2. Рентгенофазовый анализ.....	59
3.1.3. Рентгеноструктурный анализ	59
3.1.4. Локальный рентгеноспектральный анализ	60
3.1.5. Дифференциально-термический анализ.....	60
3.1.6. Физические свойства.....	61
3.1.7. Рентгеновская спектроскопия поглощения выше L_3 -края поглощения (XANES)	61
4. Результаты исследований	62
4.1. Новые тройные фазы в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga.....	62
4.1.1. $Ce_4Ru_3Ga_3$ и $La_3Ru_2Ga_2$	65
4.1.2. $Ce_9Ru_4Ga_5$	71
4.1.3. $Ce_2Ru_2Ga_3$	79
4.1.4. $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$	86
4.1.5. $CeRu_{3-x}Ga_x$, $LaRu_{3-x}Ga_x$, $Ce_2Ru_{7-x}Ga_x$ и $Ce_{10}Ru_{40-x}Ga_{24+x}$	92
4.1.6. $CeRu_{0.9}Ga_{1.1}$, $CeRu_{2-x}Ga_x$, $LaRu_{2-x}Ga_x$, $LaRuGa$ и $Ce_7Ru_6Ga_7$	96
4.1.7. $Ce_6(Ru_{1-x}Ga_x)Ga_2$	104
4.1.8. $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$	106
4.1.9. $Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ и $La_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$	111
4.1.10. $LaRu_2Ga_3$	114
4.2. Фазовые равновесия в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при температуре 600°C	115
5. Обсуждение результатов	127
6. Выводы	133
7. Список Литературы	134
8. Благодарности.....	141
9. Приложение.....	142

Используемые обозначения

РЗЭ	Редкоземельный элемент
ПМ	Переходный металл
ИМС	Интерметаллическое соединение
РФА	Рентгенофазовый анализ
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЛРСА	Локальный рентгеноспектральный анализ
ДТА	Дифференциально-термический анализ

1. Введение

Интерметаллические соединения редкоземельных элементов зачастую обладают нетипичными для обычных металлов физическими свойствами при низких температурах. Из-за наличия у редкоземельного элемента (РЗЭ) заполняющейся глубокорасположенной $4f$ -орбитали, характеризующейся низкой величиной эффективного радиуса, вследствие чего она не перекрывается с орбиталями близлежащих ионов, магнитный момент, связанный с ней, оказывается сильно локализованным. Поэтому магнитные свойства атомов РЗЭ сохраняются и в их соединениях, что приводит к большому разнообразию у них магнитных и электрофизических свойств, а также делает возможным их применение в электронной коммутации, устройствах записи, чтения и хранения информации. Эти интерметаллиды занимают во многих отношениях промежуточное положение между магнитными и немагнитными материалами, между металлами и диэлектриками, а электроны в них, сохраняя в значительной степени локализованный характер, в то же время частично коллективизируются и начинают принимать участие в химической связи. К соединениям с нетипичными физическими свойствами относятся тяжелофермионные сверхпроводники CeCu_2Si_2 [1], CeCoIn_5 [2], соединения CePd_2Si_2 , CeIn_3 [3], CePd_5Al_2 , CeRhGe_2 [4], переходящие в тяжелофермионное сверхпроводящее состояние под приложенным давлением, тяжелофермионный сверхпроводник с нецентросимметричной структурой CePt_3Si [5], соединение с Кондо-решеткой CePt_2Si [6], и другие. Интерес к Ce-содержащим интерметаллидам основывается на большом количестве нерешенных теоретических проблем, поскольку корреляционные зависимости «состав-структура-свойства» для соединений с специфическим поведением при низкой температуре 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 Ce-ПМ, где ПМ = Co, Rh, Pd, Ru, которые в них составляют 2.3-2.6 и 2.7-2.8 Å, соответственно.

Измерения физических свойств некоторых интерметаллидов, содержащих короткие расстояния Ce-ПМ свидетельствуют о наличии в них атомов церия в промежуточно-валентном состоянии. В связи с этим можно предположить, что присутствие коротких связей Ce-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.

Большинство таких интерметаллидов образуется в системах, содержащих одновременно Ce и Ru, а именно Ce-Ru-In и Ce-Ru-Al. Из-за подобия строения внешней электронной оболочки атомов Al, In и Ga можно предполагать существование соединений с короткими расстояниями Ce-Ru также в системе Ce-Ru-Ga, которая до сих пор систематически не исследована.

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». Кроме этого, 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 количеством образующихся тройных фаз, их химическим составом, 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 исследование методом рентгеновской спектроскопии поглощения для оценки 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 для металлов физическими свойствами.

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.

Теоретическая и 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 $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ 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 $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$.

Методология и методы исследования

В работе использовали высокотемпературный жидкофазный синтез в атмосфере аргона в электродуговой печи с последующим отжигом образцов. Для исследования полученных образцов использовали рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ монокристалла, структурный анализ с использованием порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда, локальный рентгеноспектральный анализ, дифференциально-термический анализ, измерение удельного электрического

сопротивления и магнитной восприимчивости, рентгеновская спектроскопия поглощения выше L_3 -края поглощения (XANES).

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.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, современных методов исследования, соответствующих поставленным задачам, а также соответствием результатов, полученных в данной работе, представленным в современной литературе.

Апробация результатов работы

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 (IMC; 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 $T = 600\text{ C}$, 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).

2. Литературный обзор

В 1970-х и начале 1980-х годов активно исследовались соединения РЗЭ, в которых содержатся атомы в промежуточно-валентном состоянии [7-9]. Под промежуточной валентностью или флуктуациями валентности подразумевают явление, когда часть электронов РЗЭ имеют двойную природу: сохраняя в значительной степени локализованный характер, они в то же время частично коллективизируются и начинают принимать участие в химической связи.

Соединения церия выделяются среди прочих интерметаллидов на основе редкоземельных металлов из-за своего электронного строения. Трехвалентный церий имеет $[\text{Xe}]4f^1$ конфигурацию и демонстрирует парамагнитные свойства, в то время как четырехвалентный церий $[\text{Xe}]4f^0$ – диамагнитные. Два этих крайних случая реализуются в оксидах Ce_2O_3 и CeO_2 , а в интерметаллических соединениях зачастую наблюдается промежуточная валентность. В них проявляются ярко выраженные физические свойства, которые не наблюдаются у других металлов в их соединениях, а именно: Кондо-взаимодействие, тяжелофермионное состояние носителей тока, тяжелофермионная сверхпроводимость, аномальный магнетизм.

Позднее интерес к материалам, где проявляется промежуточная валентность, возрастал в связи с тем, что несколько соединений церия и урана были классифицированы как тяжелофермионные системы. Тяжелыми фермионами называют частицы, в частности, электроны с полуцелым спином, которые при температурах ниже температуры когерентности обладают эффективной массой на несколько порядков большей, чем масса свободного электрона. Эффективную массу можно оценить с помощью измерений электронной теплоемкости $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$. Здесь γ – электронный вклад, а β – вклад фононов.

Для обычных металлов, таких как алюминий или медь, значение γ при низких температурах около 1 мДж/(моль·К²). Для тяжелофермионных же систем это значение при температурах ниже температуры когерентности достигает 400 мДж/(моль·К²) и более.

Двойной интерметаллид CeAl_3 стал первым соединением, для которого обнаружили тяжелофермионное состояние [10]. Измерения теплоемкости и электрического сопротивления показали, что при температурах ниже 0.2 К соединение обладает большим значением теплоемкости $C = \gamma T$ ($\gamma = 1620$ мДж/(моль·К²)) и электрического сопротивления $\rho = AT^2$ ($A = 35$ мОм·см/К²).

Так как это соединение относится к материалам с промежуточной валентностью церия, дальнейший поиск интерметаллидов, переходящих в тяжелофермионное состояние

при низких температурах, продолжали среди соединений, в которых наблюдалось явление промежуточной валентности.

В результате этого поиска к настоящему времени были получены около 50 подобных соединений.

В ряду этих интерметаллидов и CeCu_2Si_2 [1], в котором впервые, вопреки существовавшим представлениям, $4f$ электроны Ce, которые отвечают за локализованные магнитные моменты при высоких температурах, также влияют на сверхпроводимость при температурах ниже критической. Кроме того, интерметаллид CeCu_2Si_2 проявляет такое свойство как метамагнетизм и находит применение в решении многих технологических задач.

При низких температурах некоторые интерметаллиды, переходящие в тяжелофермионное состояние, являются антиферромагнетиками со слабыми моментами (CeAl_2 [11]), узкозонными полупроводниками (CeNiSn [12], $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [13]) с квазичастицами, обладающими высокими эффективными массами. Часть из них являются не-Ферми жидкостями, а часть жидкостями Ферми, не имеющими дальнего порядка (CeAl_3 [10], CeCu_6 [14]). Существуют квазидвумерные тяжелофермионные сверхпроводники, такие как CeCoIn_5 [2,15], а также тяжелофермионные сверхпроводники без центра инверсии, такие как CePt_3Si [5]. Интерметаллические соединения CePd_2Si_2 , CeIn_3 [3], CeRhIn_5 [16], CePd_5Al_2 , CeRhGe_2 [4] являются тяжелофермионными сверхпроводниками, индуцируемыми приложенным давлением. Локализованные магнитные моменты в CePt_2Si подвергаются антиферромагнитному упорядочению при температурах ниже 6.6 К с последующей переориентацией спинов при 5.6 К. Взаимодействия типа Кондо отвечают за достаточно высокие значения электронного вклада $\gamma = 42$ мДж/(моль·К²) [5].

В литературе известен ряд соединений, структуры которых содержат короткие (укорачивание составляет порядка 5%) и аномально короткие (порядка 10-20%) расстояния Ce-ПМ (ПМ = Co, Rh, Pd, Ru). В системах Ce-Co-X, Ce-Rh-X и Ce-Pd-X известно 11 соединений с связями Ce-ПМ, короче в среднем на $\approx 15\%$ суммы ковалентных радиусов, в то время как атомы Ce и Ru образуют короткие связи в 15 известных на данный момент интерметаллидах. Аномально короткие и короткие расстояния Ce-Ru в них составляют 2.3-2.6 и 2.7-2.8 Å, соответственно. Однако небольшое количество этих соединений не позволяет установить закономерности в областях существования, кристаллическом строении, выявить взаимосвязи с проявляемыми магнитными и электрофизическими свойствами.

Для некоторых соединений, таких как CeRuAl, Ce₅Ru₃Al₂, Ce₂RuAl, Ce₄RuIn(Al), CeRuSn, Ce₂₃Ru₇Cd(Mg)₄, CeRu₂Mg₅, Ce₂Ru₄Mg₁₇ и Ce₂RuZn₄, каждое из которых содержит, по крайней мере, одно короткое расстояние, были проведены измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления, которые демонстрируют наличие атомов церия в промежуточно-валентном состоянии. Можно предполагать, что наличие короткого расстояния Ce-Ru указывает на промежуточно-валентное состояние церия в структуре. А наличие промежуточно-валентного церия, в свою очередь, может приводить к специфическим физическим свойствам соединений при низких температурах.

2.1. Свойства соединений, содержащих церий

Существует множество соединений, в которых установлено явление флуктуаций валентности или промежуточно-валентного состояния атомов церия. Большая часть подобных соединений обладает уникальными физическими свойствами.

Явление промежуточной валентности было впервые зафиксировано в Институте Иоффе в Санкт-Петербурге во время изучения магнитных полупроводников: монохалькогенидов самария [17]. Исследования электрического сопротивления показали, что при воздействии давления происходит переход самария в металлическое состояние. Этот переход сопровождается уменьшением параметров ячейки, что объясняется тем, что при приложенном давлении один электрон, переходящий с узкого f уровня в проводящий слой, делокализован. Очень скоро стало известно, что промежуточно-валентное состояние наблюдается не только у иона самария ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$), но и для ионов, представленных в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Лантаноиды, проявляющие промежуточно-валентное состояние

Элемент	Электронная конфигурация	Валентность
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	3
	$4f^0 5d^2 6s^2$	4
Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	2
	$4f^5 5d^1 6s^2$	3
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	2
	$4f^6 5d^1 6s^2$	3
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	2
	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	3
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	2
	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	3

Из таблицы 2.1 следует, что промежуточно-валентное состояние характерно для ионов с электронной конфигурацией, близкой к стабильным f^0 , f^7 и f^{14} состояниям. В таблице представлены два валентных состояния каждого иона, но валентность,

наблюдаемая в их соединениях, на самом деле промежуточная благодаря квантово-механической гибридизации. Для данного явления также употребляется понятие «валентных флуктуаций» [18].

Среди редкоземельных металлов церий является одним из выдающихся примеров элемента, который может проявлять свойство промежуточной валентности. В 1912 году был обнаружен своеобразный фазовый переход в металлическом церии – так называемый γ - α переход. Чаще всего фазовые переходы в твердых телах происходят при изменении температуры или давления и сопровождаются изменением симметрии кристалла или магнитным упорядочением. Однако, γ - α переход в церии является исключением: при нем не происходит упорядочения, не меняется симметрия решетки, но происходит большой скачок объема, достигающий до $\approx 15\%$.

Диаграмма состояний церия представлена на рис. 2.1 [19]. При давлении 0.1 МПа церий существует в четырех модификациях. Низкотемпературная фаза IV (α) стабильна от температур гелия -177°C и обладает кубической структурой с параметром элементарной ячейки $a = 4.85 \text{ \AA}$ при температуре -197°C . Промежуточная фаза III (β) была синтезирована многократным закаливанием до температур гелия с последующим отжигом при высокой температуре. Модификация Ce III существует при температурах $-177 - -53^\circ\text{C}$

и кристаллизуется в ячейке с параметрами $a = 3.681 \text{ \AA}$ и $c = 11.857 \text{ \AA}$ при 25°C . При переохлаждении Ce III демонстрирует точку Нееля при $T_N = -260^\circ\text{C}$. Фаза II (γ), как и фаза IV (α), обладает гранецентрированной кубической ячейкой с параметром $a = 5.161 \text{ \AA}$ при нормальных условиях. Высокотемпературная фаза I (δ) имеет базоцентрированную кубическую структуру при $726-798^\circ\text{C}$. Церий плавится при 798°C с уменьшением объема на 0.66% . Переход II-IV (γ - α) происходит при давлении $0.67 \pm 0.015 \text{ ГПа}$ и температуре 25°C с изменением объема $\Delta V/V_4 = 14.5\%$ и $\Delta H =$

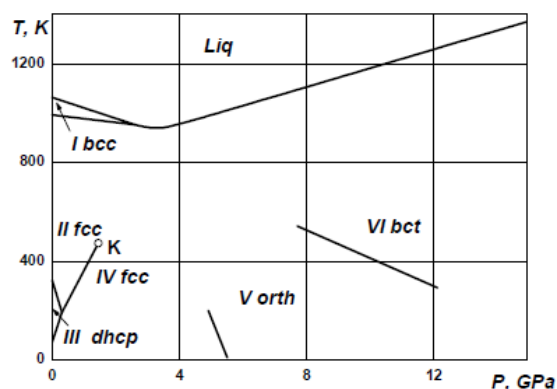


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма металлического церия, как функция приложенного давления P и температуры T [19].

4.5 кДж/моль . Такой феномен среди всех элементов известен только для церия [19].

Магнитный момент для атома церия близок к значению $\mu_p = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} = 2.54\mu_B$, которое предполагает, что один $4f$ электрон локализован на каждом атоме церия в состоянии $J = 5/2$. Локализация $4f$ электрона также подтверждается наблюдением, что парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$\chi = N\mu_p^2 / 3k_B T$, где N – число атомов в образце. Валентность церия в γ -фазе, следовательно, ожидается равной 3.0. Удивительный фазовый переход появляется тогда, когда применяется внешнее давление. При этом критическом давлении параметр решетки внезапно уменьшается от значения 5.16 Å до значения 4.85 Å без изменения симметрии решетки. Электрическое сопротивление уменьшается примерно в два раза, указывая на то, что дополнительные электроны переходят в зону проводимости (рис. 2.2).

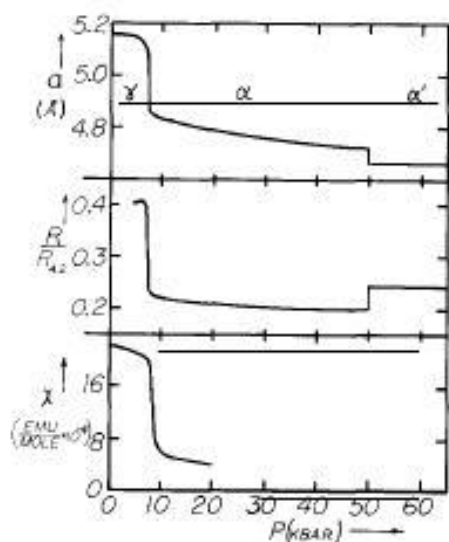


Рис. 2.2. Параметр ячейки a , электрическое сопротивление R относительно его значения при температуре 4.2 К и магнитная восприимчивость χ церия как функция давления P , приложенного при комнатной температуре. Аномалии при давлении 8 кБар и 50 кБар, возможно, являются следствием частичного изменения валентности [20].

Магнитная восприимчивость (рис. 2.2) также резко уменьшается, как если бы число $4f$ электронов каждого атома церия было меньше в α -фазе. Данные показывают, что γ - α переход происходит благодаря «прыжку» $4f$ электронов в зону проводимости и что валентность атомов церия изменяется от Ce^{3+} ($4f^1$) до значения ближе к Ce^{4+} ($4f^0$).

Существуют несколько дополнительных экспериментов, которые свидетельствуют о том, что валентный переход проходит не полностью, т.е. атомы церия в фазе обладают валентностью промежуточной между значениями 3.0 и 4.0. Во-первых, параметр ячейки a в α -фазе примерно на 33% больше значения, ожидаемого для радиуса четырехвалентного церия, поэтому авторы [20] предположили, что валентность церия 3.67.

Для обычного состояния церия с целой валентностью (целым заполнением f -уровня) (рис. 2.3а) энергия f -уровня E_f значительно ниже уровня Ферми E_F .

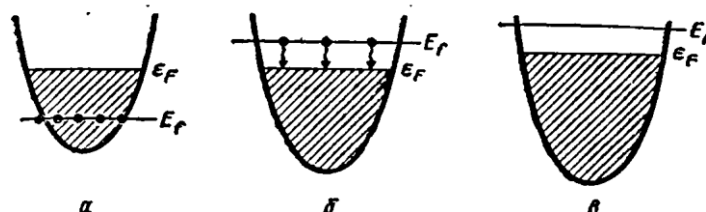


Рис. 2.3. Электронная структура f -металла, иллюстрирующая природу переходов с изменением валентности [21].

В случае валентных флуктуаций церия f -уровень лежит вблизи уровня Ферми E_F . При изменении внешних условий (приложении давления, изменении температуры,

состава соединения) он может сдвигаться относительно зоны проводимости. Если f -уровень при своем смещении поднимается выше уровня Ферми (рис. 2.3б), то энергия электронов на нем становится больше, чем энергия состояний, лежащих в зоне проводимости. Это энергетически невыгодно, электроны начинают переходить с f -уровня в зону проводимости, т.е. энергия, необходимая для возбуждения f электрона для такого перехода приближается к нулю. При полном валентном переходе все электроны перешли бы в зону проводимости (рис. 2.3в) и валентность увеличилась бы на единицу. В промежуточно-валентной фазе средняя электронная занятость f -оболочки и, следовательно, валентность церия нецелые благодаря флуктуациям электронов между локализованной f -оболочкой и зоной проводимости [21].

Валентные изменения РЗЭ влекут за собой существенные изменения в электрических и магнитных свойствах содержащих их материалов.

При низких температурах теплоемкость определяется электронами и линейно зависит от температуры, $C = \gamma T$. Коэффициент γ при этом пропорционален эффективной массе электронов. В обычных металлах γ составляет ≈ 1 мДж/моль·К², в переходных металлах ≈ 10 мДж/моль·К², а в объектах с валентными флуктуациями γ на несколько порядков больше (таблица 2.2, рис. 2.4).

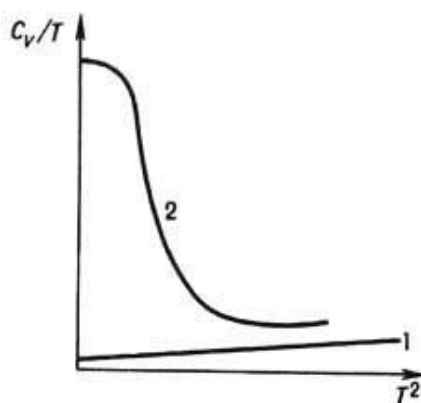


Рис. 2.4. Схематическое поведение теплоемкости в обычных металлах (1) и в системах с тяжелыми фермионами (2) в зависимости от температуры [21].

Таблица 2.2. Значения коэффициента γ для ряда соединений.

	Cu	Li	CePd ₃	CeAl ₃	CeCu ₆	CeCu ₂ Si ₂	UBe ₁₃
$\gamma(0)$, мДж/моль·К ²	0.695	1.63	35	1620	1500	1000	1100
χ_0 , 10 ⁻³ ед. СГСМ/моль	0.008	0.03	1.5	36	27	8	15

Для твердых тел наиболее характерны два типа зависимости магнитной восприимчивости от температуры. В системах, в которых есть локализованные электроны с некомпенсированным магнитным моментом, восприимчивость растет с понижением температуры, $\chi \sim 1/T$ (рис. 2.5, кривая 2) согласно закону Кюри. Чаще всего в таких веществах при низких температурах наступает магнитное упорядочение того или иного типа (ферромагнитное, антиферромагнитное и т.д.). Другой класс веществ представлен обычными металлами, в которых электроны коллективизируются. В них магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры $\chi \approx \text{const}$ (рис. 2.5, кривая 1) и, как и коэффициент γ теплоемкости, пропорциональна эффективной массе электрона.

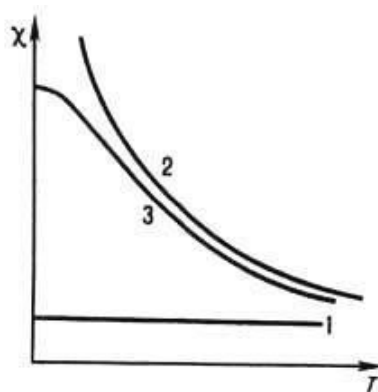


Рис. 2.5. Схематическое поведение магнитной восприимчивости в немагнитных металлах (1), в системах с локализованными магнитными моментами (2) и в соединениях с тяжелыми фермионами (3) в зависимости от температуры [21].

На кривой 3 рис. 2.5 схематически приведено типичное поведение восприимчивости в соединении с тяжелыми фермионами. При высоких температурах вещество ведет себя как система с локализованными магнитными моментами и восприимчивость подчиняется закону Кюри. А при низких температурах ее рост прекращается, но не возникает никакого магнитного упорядочения, и восприимчивость выходит на режим, характерный для металлов, $\chi \approx \text{const}$. Интересно, что значение магнитной восприимчивости аномально велико [21]. Соответствующие данные приведены в таблице 2.2.

Значения χ_0 в системах с тяжелыми фермионами отличаются от соответствующих значений в обычных металлах часто более чем в 1000 раз. Большие значения восприимчивости наблюдаются только в ферромагнетиках типа железа вблизи точки магнитного упорядочения. Рекордное значение среди «немагнитных» веществ имеет металл Pd, где $\chi_0 = 0.7 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСМ/моль. Добавление всего нескольких процентов железа в палладий делает его истинным ферромагнетиком. В случае CeAl_3 магнитная восприимчивость в 50 раз больше, чем в Pd, однако ферромагнетизма нет. Некоторые из

подобных систем, вместо того, что становиться магнитоупорядоченными, что характерно для систем с таким высоким χ , становятся сверхпроводящими.

Наконец остановимся на поведении сопротивления систем с тяжелыми фермионами. Известно, что в обычных металлах сопротивление растет с ростом температуры, а при высоких температурах практически линейно. В веществах полупроводникового или диэлектрического типа, наоборот, сопротивление растет при понижении температуры и при $T \rightarrow 0$ становится бесконечным (сопротивление чистых металлов при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю, а при наличии примесей имеет при $T = 0$ малое значение).

Большинство веществ с тяжелыми фермионами являются металлами. Тем не менее, ход сопротивления в них совершенно нетипичен для обычных металлов (рис. 2.6). При понижении температуры сопротивление в них сначала не падает, а растет, как в полупроводниках, но при самых низких температурах оно все же начинает падать, как и ожидается для металлов.

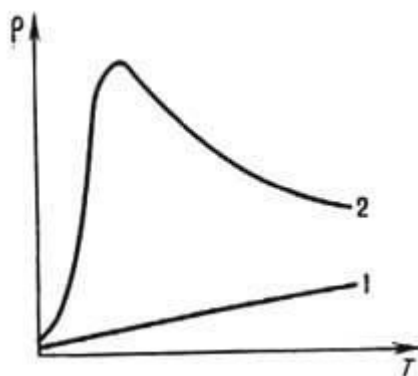


Рис. 2.6. Схематическое поведение электрического сопротивления обычных металлов (1) и в соединениях с тяжелыми фермионами (2) в зависимости от температуры [21].

Системы с тяжелыми фермионами принципиально отличаются от других известных твердых тел.

2.2. Соединения с короткими расстояниями Ce-ПМ

В интерметаллических соединениях преобладает преимущественно металлический тип связи. Атомы в них имеют большие координационные числа, а межатомные расстояния находятся в интервале значений 3-3.7 Å. Среди интерметаллидов имеются также солеобразные соединения с ионной связью, образующиеся из элементов различной химической природы, например, NaAu. Кроме того, существуют ИМС с промежуточным характером связи – ионно-металлической, ковалентно-металлической, а также ковалентной. Согласно Полингу и Гольдшмидту металлические и ковалентные связи имеет схожую природу [22], но различаются своей длиной. В тройных интерметаллидах,

содержащих в составе РЗЭ, переходный металл и элемент 13 или 14 группы, между атомами ПМ и X действуют слабые ковалентные связи 2.60-2.90 Å. В некоторых интерметаллидах присутствуют расстояния между РЗЭ и ПМ короче суммы даже ковалентных радиусов [23], которые вследствие этого можно считать ковалентными.

2.2.1. Соединения с короткими расстояниями Се-Со

Соединение СеСоАl было обнаружено при изучении фазовых равновесий в системе Се-Со-Аl [24]; аналогичное соединение галлия обнаружено авторами [25] в процессе систематического исследования тройных галлидов редкоземельных и переходных металлов. Параметры элементарной ячейки уточнены с помощью монокристалльного эксперимента на автоматическом дифрактометре (излучение МоК α) в случае СеСоАl и с помощью порошка – в случае СеСоGa. Соединения изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии в пространственной группе $C2/m$. Параметры элементарных ячеек соединений составляют: $a = 11.098$ Å, $b = 4.410$ Å, $c = 4.807$ Å, $\beta = 104.61^\circ$ для СеСоАl и $a = 10.987$ Å, $b = 4.367$ Å, $c = 4.840$ Å, $\beta = 102.99^\circ$ для СеСоGa.

Соединения СеСоАl и СеСоGa являются первыми представителями нового структурного типа. Проекция элементарной ячейки СеСоАl приведена на рис. 2.7. Координационный многогранник атомов Со – сильно деформированная тригональная призма с четырьмя дополнительными атомами над боковыми гранями и ребрами основания. Атом Аl находится в центре деформированного кубоктаэдра. Вокруг атомов Се образуется 18-вершинник, имеющий много общих черт с полиэдрами атомов РЗЭ в соединениях эквиатомного состава.

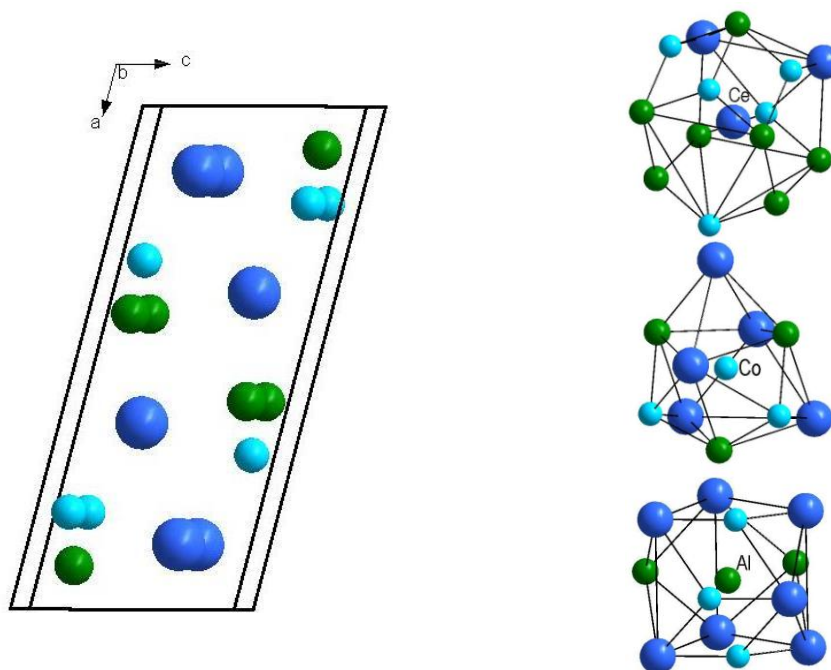


Рис. 2.7. Проекция структуры СеСоАl на плоскость XZ [25].

Следует отметить наличие в структуре anomalно коротких расстояний Ce-Co: 2.459 Å и 2.536 Å. Столь малые расстояния не встречались до сих пор в структурах интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Сокращение расстояний Ce-Co по сравнению с суммой ковалентных радиусов (2.81 Å) составляет ≈10-12%, что является значительной величиной для межатомных расстояний в интерметаллических соединениях [25]. В изоструктурном соединении CeCoGa также присутствуют anomalно короткие связи длиной 2.498 Å и 2.527 Å.

В 2007 году авторами [26] синтезировано соединение $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$, кристаллизующееся в ячейке гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/m$ и параметрами $a = 12.039 \text{ \AA}$, $c = 4.2624 \text{ \AA}$. Для уточнения кристаллической структуры нового соединения были использованы атомные координаты аналога, полученного в той же работе, $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ (рис. 2.8).

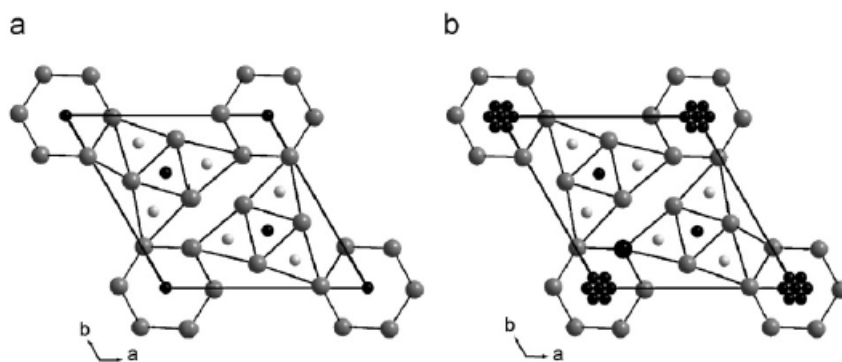


Рис. 2.8. Проекция структур $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ (а) и $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ (б) вдоль направления c . Атомы Ce и Si представлены в виде больших и маленьких серых сфер, атомы Ni и Co, соответственно, обозначены черными сферами [26].

Атомы никеля были заменены на атомы кобальта. Распределение атомов Si и Co было подтверждено с помощью уточнения заселенностей позиций. Когда были введены позиции Co1 и Co3 для описания электронной плотности вдоль направления $(00z)$, наблюдался значительный остаток электронной плотности в разностной карте Фурье. Основной остаток находится на плоскости ab с $z = 1/4$ около позиции Co3. Наличие дополнительной позиции кобальта Co4 объясняет эти максимумы в разностном анализе Фурье. В таком случае кратчайшее расстояние в структуре – Ce1-Co4 длиной всего 2.08 Å.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, измеренная при

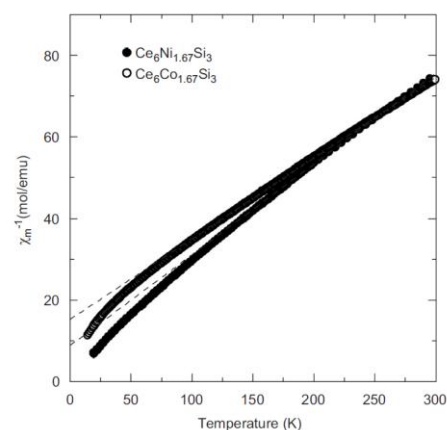


Рис. 2.9. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединений $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ и $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$. Пунктирная линия представляет закон Кюри-Вейсса [26].

индукции магнитного поля 4 Тл, представлена на рис. 2.9. Выше 150 К кривые подчиняются закону Кюри-Вейсса. Экспериментальное значение эффективного магнитного момента соответствует расчетному для трехвалентного церия. При температурах ниже 150 К кривые отклоняются от прямой. Парамагнитная температура Кюри для $\text{Ce}_6\text{Ni}_{1.67}\text{Si}_3$ составляет -36 К, а для $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ – -77 К. Такое большое отрицательное значение часто встречается для Кондо-систем. При температурах ниже 1.8 К соединение не подвергается магнитному упорядочению. Измерения теплоемкости в зависимости от температуры показали, что в уравнении $C/T = \gamma + \beta T^2$ значение $\gamma = 162$ мДж/(моль·К²), демонстрируя переход $\text{Ce}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$ в тяжелофермионное состояние [26].

2.2.2. Соединения с короткими расстояниями Ce-Rh

Интерметаллид CeRhAl кристаллизуется в ячейке, относящейся к структурному типу LaNiAl . Проекция элементарной ячейки на плоскость XZ представлена на рис. 2.10 [27]. Атомы Ce1 и Ce2 включены в призмы $[\text{Ce}_2\text{Al}_4]\text{ПМ}$ и расположены вдоль оси x . Каждое соседнее звено смещено на $y = b/2$ относительно друг друга. Связей ПМ-ПМ в структуре нет. Несмотря на то, что радиусы Ru и Rh очень близки, замена атомов Ru атомами Rh приводит к смещению атомных позиций и значительным изменениям в

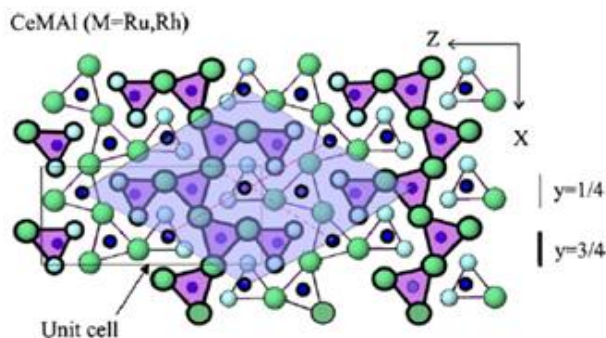


Рис. 2.10. Проекция ромбических кристаллических структур CeПМАл (ПМ=Ru, Rh) на плоскость XZ [27].

кристаллической структуре. Особенно интересным является изменение межатомных расстояний: расстояние Ce1-Ru1 в структуре CeRuAl составляет 2.803 Å, в то время как Ce1-Rh1 в CeRhAl – 2.715 Å. Такое же короткое расстояние было обнаружено авторами [28]. Измерения магнитной восприимчивости подтвердили наличие

церия в промежуточно-валентном состоянии, хотя, к сожалению, образец содержал ферромагнитную примесь с температурой Кюри около 8 К. Так как длина расстояний Ce2-Rh на 10% больше, чем Ce1-Rh, предполагается, что именно атомы Ce1 отвечают за промежуточную валентность.

Еще один интерметаллид с коротким расстоянием Ce-Rh – Ce_5RhGe_2 [29], полученный в серии соединений Ce_5MGe_2 (M = Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Соединение кристаллизуется в ячейке со структурным типом Ce_5RuGe_2 [30] и пространственной группой $Pnma$. Структура соединения Ce_5RhGe_2 была определена по порошку с

использованием метода Ритвельда. Проекция ячейки интерметаллида на плоскость XU и координационные полиэдры атомов представлены на рис. 2.11.

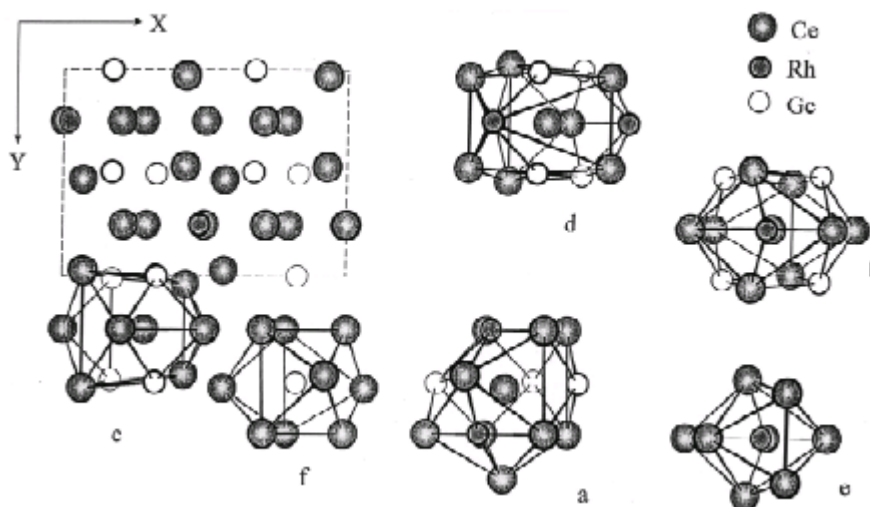


Рис. 2.11. Проекция ячейки интерметаллида Ce_5RhGe_2 на плоскость XU и координационные полиэдры атомов: (a) Ce1; (b) Ce2; (c) Ce3; (d) Ce4; (e) Rh; (f) Ge [29].

Ближайшее окружение атомов Ge составляют девять атомов церия, которые образуют тригональную призму с тремя дополнительными атомами. Атомы Rh находятся в центре додекаэдров, состоящих из восьми атомов церия. Два атома Rh и три атома Ge формируют тригональную бипирамиду вокруг позиции Ce1. Ближайшее окружение атомов Ce2, Ce3 и Ce4 состоит из четырех атомов Ge, одного атома Rh и большого числа атомов Ce. В случае атомов Ce4 появляется один дополнительный атом Rh. Расстояния Ce1-Rh в структуре составляют 2.7628 \AA , и, таким образом, они короче по сравнению с суммой ковалентных радиусов церия и родия, равной 2.90 \AA [29]. В структурном аналоге Ce_5RuGe_2 также есть короткие связи Ce-Ru, длина которых составляет 2.719 \AA (сумма ковалентных радиусов Ce и Ru – 2.89 \AA).

На рисунке 2.12 приведены графики зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры для соединений Ce_5MGe_2 ($M = Ni, Ru, Rh, Pd, Ir$). Для всех образцов, кроме соединения на основе Pd, в высокотемпературном диапазоне (80-300 К) наблюдается поведение, подчиняющееся закону Кюри-Вейсса, что говорит о присутствии церия в трехвалентном состоянии. В случае интерметаллида с Ru хорошее

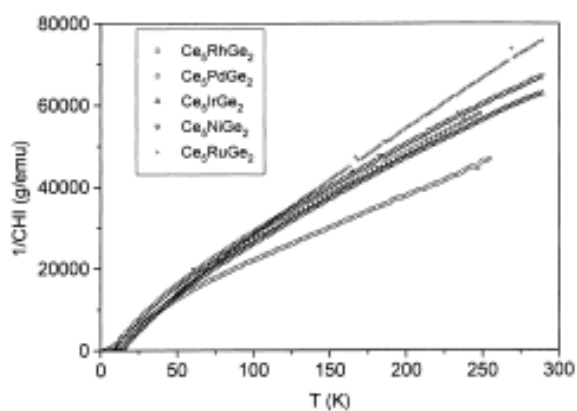


Рис. 2.12. Обратная магнитная восприимчивость в зависимости от температуры для Ce_5MGe_2 ($M = Ni, Ru, Rh, Pd, Ir$) [29].

соответствие экспериментальной и расчетной моделей достигается с использованием

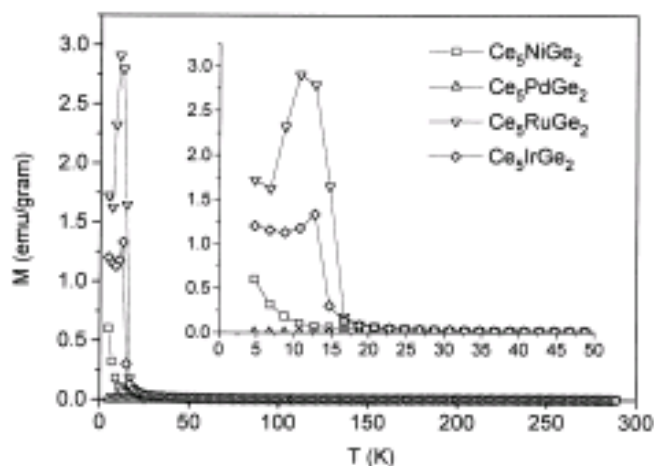


Рис. 2.13. Намагничивание в зависимости от температуры при 200 Г в Ce_5MGe_2 ($M = Ni, Ru, Pd, Ir$) [29].

парамагнитными температурами -30, -20 и -45 К и эффективными моментами 2.52, 2.52 и 2.54 μ_B , соответственно. Кривые намагничивания в зависимости от температуры были измерены для двух разных полей (200 и 500 Г), и результаты измерений при 200 Г для интерметаллидов Ce_5MGe_2 ($M = Ni, Ru, Pd, Ir$) приведены на рис. 2.13. Вставка к рисунку показывает развернутый вид зависимости в низкотемпературном диапазоне. Антиферромагнитные пики появляются при температурах 10.5 и 12.5 К для соединений с Ru и Ir, в то время как соединения с Ni можно наблюдать тенденцию к упорядочению при температурах ниже 5 К. Никакого упорядочения не наблюдается в случае Ce_5PdGe_2 [29].

Тройное соединение $Ce_2Rh_{15}Si_7$ было синтезировано авторами [31]. Элементарная ячейка интерметаллида принадлежит к пространственной группе $Pm-3m$ кубической сингонии, ее параметр составляет 8.818(1) Å. Координационными полиэдрами для атомов Ce являются кубоктаэдры $[Rh_{12}]$ в случае Ce1 и искаженные полиэдры с 14 вершинами $[Rh_{14}]$ в случае Ce2. Координационные полиэдры атомов Rh достаточно несимметричны, содержат 9 и 10 вершин: Rh3 – $[Ce_1Rh_4Si_4]$, Rh4 – $[Ce_2Rh_4Si_4]$, Rh 5 – $[Rh_6Si_4]$. Атомы Si обладают слегка искаженными полиэдрами с 10 и 9 вершинами: двухшапочными квадратными антипризмами $[Ce_1Rh_8Si_1]$ для Si6 и тригональными призмами с тремя дополнительными атомами $[Rh9]$ для Si7. Все межатомные расстояния в структуре типичны для ковалентно-металлического и металлического типов связи за исключением расстояний Ce2-Rh3 длиной 2.432 Å, которые значительно короче суммы ковалентных радиусов (2.90 Å). Эта особенность нового интерметаллида делает возможность существования изоструктурных соединений очень низкой, т.к. любое изменение в составе может привести к изменениям в кристаллической структуре и отсутствию коротких

простейшего уравнения $\chi = C/(T-\theta_p)$ с константой Кюри C, отрицательной парамагнитной температурой θ_p , составляющей -13 К, эффективным моментом 2.44 μ_B (близким к 2.54 μ_B , ожидаемым для Ce^{3+}). А для интерметаллида с Ni, Rh, Ir необходимо использовать модифицированный закон Кюри-Вейсса: $\chi = \chi_0 + (C/(T-\theta_p))$ с отрицательными

расстояний Ce-Rh. Это может быть продемонстрировано сравнением кристаллической структуры $\text{Ce}_2\text{Rh}_{15}\text{Si}_7$ и структуры $\text{Ce}_4\text{Pd}_{29}\text{Si}_{14}$ [32], которая может считаться производной от первой структуры (рис. 2.14).

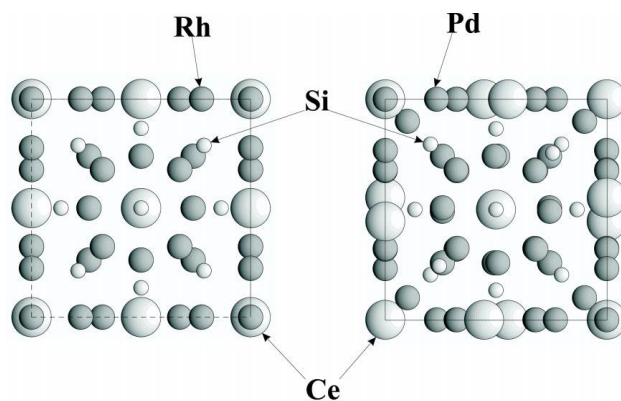


Рис. 2.14. Проекция на плоскость xy элементарной ячейки $\text{Ce}_2\text{Rh}_{15}\text{Si}_7$ (a) и $1/8$ элементарной ячейки $\text{Ce}_4\text{Pd}_{29}\text{Si}_{14}$ (b) [31].

Замена атомов Rh на Pd провоцирует незначительные изменения в схожих позициях всех атомов в структуре $\text{Ce}_4\text{Pd}_{29}\text{Si}_{14}$, кроме двух атомов Pd (Pd4 и Pd5), соответствующих позициям Rh3 в структуре $\text{Ce}_2\text{Rh}_{15}\text{Si}_7$. Атомы Pd4 смещаются от атомов Ce2, образуя расстояние $2.903(4) \text{ \AA}$. В то время как атомы Pd5 переходят в новую кристаллографическую позицию, расстояние Ce2-Pd5 составляет $3.339(2) \text{ \AA}$. Эти сдвиги атомов в структуре $\text{Ce}_4\text{Pd}_{29}\text{Si}_{14}$ приводят, в первую очередь, к изменениям кристаллической структуры: пространственная группа изменяется с $Pm\bar{3}m$ на $Fm\bar{3}m$, параметр a увеличивается от 8.818 до 18.010 \AA . Во-вторых, происходит уменьшение содержания ПМ и количества атомов в ячейке.

В системе Ce-Rh-Cd на данный момент известно одно соединение с короткими расстояниями Ce-Rh – $\text{Ce}_{16}\text{Rh}_{11-x}\text{Cd}_x$ [33]. Новый интерметаллид был получен в серии $\text{PЗЭ}_{16}\text{Rh}_{11-x}\text{Z}_x$ ($\text{PЗЭ} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$; $\text{Z} = \text{Ga, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi}$) и его структура решена по монокристаллу, параметры элементарной ячейки составляют $a = 11.897$, $c = 9.851(2) \text{ \AA}$. Структуры соединений, полученных в серии, являются производными от $\text{Ca}_{16}\text{Sb}_{11}$ [34]. В $\text{Ce}_{16}\text{Rh}_{10.32}\text{Cd}_{0.68}$ существуют расстояния длиной 2.736 \AA , короче суммы ковалентных радиусов 2.90 \AA .

2.2.3. Соединения с короткими расстояниями Ce-Pd

Атомы Ce и Pd образуют короткие расстояния в соединениях $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ [35] и Ce_3PdSi_3 [36].

Интерметаллид $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ был получен в ходе систематического исследования системы Ce-Pd-Si. Параметр $a = 12.161 \text{ \AA}$ его элементарной ячейки был определен по порошку, прототипом структуры является структура $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$. Соединение

принадлежит к кубической сингонии, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ [35]. Атом церия образует с атомом палладия в структуре $Ce_3Pd_{20}Si_6$ расстояние длиной 2.448 Å, что на $\approx 16\%$ меньше суммы ковалентных радиусов 2.93 Å.

Для соединения Ce_3PdSi_3 , образующегося в системе Ce-Pd-Si при 800 °С, с помощью порошковых данных и метода Ритвельда был уточнен состав $Ce_3Pd_{0.96}Si_{3.04}$ и определена структура, принадлежащая к типу $Ba_3Al_2Ge_2$ [36]. Палладий и кремний статистически занимают позицию в соотношении 0.48(1):0.52(1). Особенностью структуры является аномально короткое расстояние Ce-Pd длиной 2.449 Å.

Магнитные и транспортные свойства соединений с короткими связями Ce-Pd в литературе не описаны.

2.2.4. Соединения с короткими расстояниями Ce-Ru

В таблице 2.3 приведены все тройные соединения, известные в литературе к настоящему моменту, которые содержат, по крайней мере, одно расстояние Ce-Ru короче 2.89 Å.

Таблица 2.3. Тройные интерметаллические соединения с короткими расстояниями Ce-Ru.

Соединение	Короткое расстояние Ce-Ru, Å	Лит.	Соединение	Короткое расстояние Ce-Ru, Å	Лит.
$Ce_3Ru_2In_3$	2.375(2) 2.731(3)	37	$CeRuSn$	2.330 2.464	55
$Ce_{16}Ru_8In_{37}$	2.3737(4)	38	$CeRuSn(II)$	2.2667 2.4292 2.4343 2.7520	56
$Ce_2Ru_2In_3$	2.3225(8) 2.3681(8)	39	Ce_2RuZn_4	2.601	57
$Ce_3Ru_2In_2$	2.2345(9) 2.2811(9)	39	$Ce_{23}Ru_7Cd_4$	2.582(3) 2.735(3)	58
$CeRu_{0.88}In_2$	2.530(4)	40	Ce_4RuMg	2.824	59
Ce_4RuIn	2.648(5)	41	$Ce_{23}Ru_7Mg_4$	2.612 2.754 2.763	60
$Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$	2.575(3)	43	$CeRu_2Mg_5$	2.317(1)	61

$Ce_{23}Ru_7In_4$	2.734(4)	44	$Ce_2Ru_4Mg_{17}$	2.309(1)	62
$Ce_5Ru_3Al_2$	2.5299(16) 2.5969(15)	46			
$CeRuAl$	2.803	47, 48			
$Ce_{11}Ru_2Al_6$	2.4404(9)	49			
Ce_4RuAl	2.630(5)	41			
Ce_2RuAl	2.4821(6)	50			

К настоящему моменту известно восемь тройных интерметаллидов в системе Ce-Ru-In, характеризующихся аномально короткими расстояниями Ce-Ru: $Ce_3Ru_2In_3$ [37], $Ce_{16}Ru_8In_{37}$ [38], $Ce_2Ru_2In_3$ и $Ce_3Ru_2In_2$ [39], $CeRu_{0.88}In_2$ [40], Ce_4RuIn [41], $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$ [43], $Ce_{23}Ru_7In_4$ [44].

Интерметаллид $Ce_3Ru_2In_3$ кристаллизуется в собственном структурном типе. Проекция ячейки представлена на рис. 2.15.

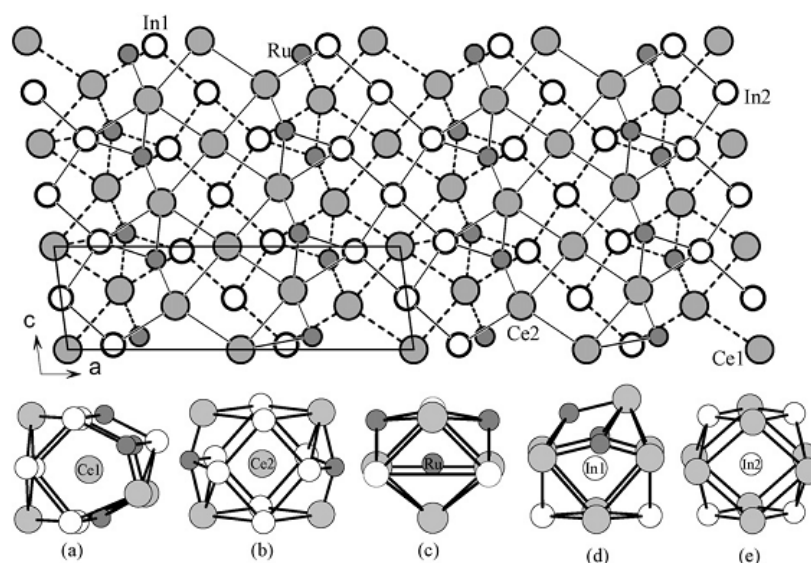


Рис. 2.15. Проекция атомных слоев на высоте $y = 0.5$ (сплошные линии) и $y = 0$ (пунктирные линии) структуры $Ce_3Ru_2In_3$ на плоскость xz и координационные полиэдры атомов Ce1 (a), Ce2 (b), Ru (c), In1 (d), In2 (e) [37].

Атомы в структуре этого соединения образуют два идентичных слоя, которые лежат перпендикулярно плоскости $[010]$ на высоте $y = 0$ и $y = 0.5$. Слои построены из 5-, 4- и 3-членных колец. Атомы рутения обладают типичным тригонально-призматическим окружением с тремя дополнительными атомами над боковыми гранями призмы, $Ru[Ce_4Ru_2In_3]$. Атомы In2 окружены достаточно сильно искаженными кубоктаэдрами из атомов церия и индия, $In2[Ce_8In_4]$. Окружение атомов In1, также представляет собой кубоктаэдр, состоящий из атомов церия, рутения и индия, $In1[Ce_7Ru_3In_2]$, который сильно

искажен. Такая деформация координационных полиэдров индия происходит, в основном, из-за наличия слишком коротких расстояний между атомами Ce1 и Ru (2.375 Å), которые

входят в ближайшее окружение атомов In1. Это может указывать на то, что атом церия здесь обладает валентностью больше 3 и образует с атомом рутения ковалентно-металлическую связь. При этом расстояния между атомами Ce2 и ближайшими к ним атомами лежат в диапазоне 3.2379–3.7468 Å, что больше суммы их атомных радиусов и указывает на металлический характер связи [37].

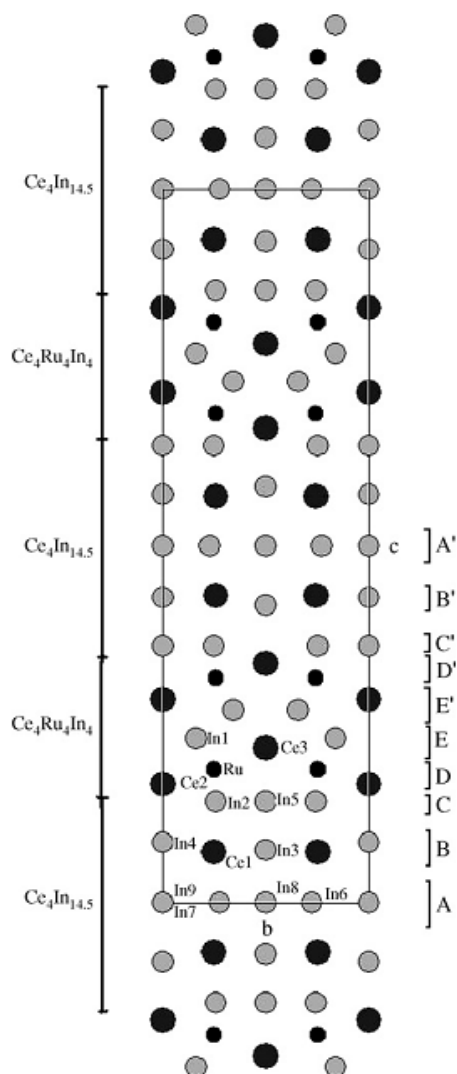


Рис. 2.16. Проекция структуры $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ вдоль оси a [38].

Интерметаллид $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ кристаллизуется в ромбической ячейке с новым структурным типом. Структура $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ построена из фрагментов структуры CeIn_3 и фрагментов $[\text{CeRuIn}]_4$. Параметры элементарной ячейки $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ связаны с параметрами CeIn_3 соотношениями: $a = a_1$, $b = 2a_1$, $c = 7a_1$. Чтобы понять построение структуры нового ИМС можно разделить его на моноатомные слои, перпендикулярные направлению $[001]$: CeIn_3 -подобные слои состава $\text{Ce}_4\text{In}_{14.5}$ и слои состава $\text{Ce}_4\text{Ru}_4\text{In}_4$ (рис. 2.16, 2.17). Фрагменты $\text{Ce}_4\text{In}_{14.5}$ и $\text{Ce}_4\text{Ru}_4\text{In}_4$ чередуются в элементарной ячейке следующим образом: $\frac{1}{2}\text{Ce}_4\text{In}_{14.5}$ - $\text{Ce}_4\text{Ru}_4\text{In}_4$ - $\text{Ce}_4\text{In}_{14.5}$ - $\text{Ce}_4\text{Ru}_4\text{In}_4$ - $\frac{1}{2}\text{Ce}_4\text{In}_{14.5}$. Расстояния между слоями составляют от 1.25 до 1.6 Å.

Интерес представляет окружение атома Ce2 из слоя $\text{Ce}_4\text{Ru}_4\text{In}_4$, расположенного на границе слоев $\text{Ce}_4\text{In}_{14.5}$ и $\text{Ce}_4\text{Ru}_4\text{In}_4$. Координационным полиэдром этого атома является пентагональная призма из атомов In с двумя дополнительными атомами Ru над четырехугольными гранями призмы, которые образуют короткие связи Ce-Ru длиной 2.374 Å [38].

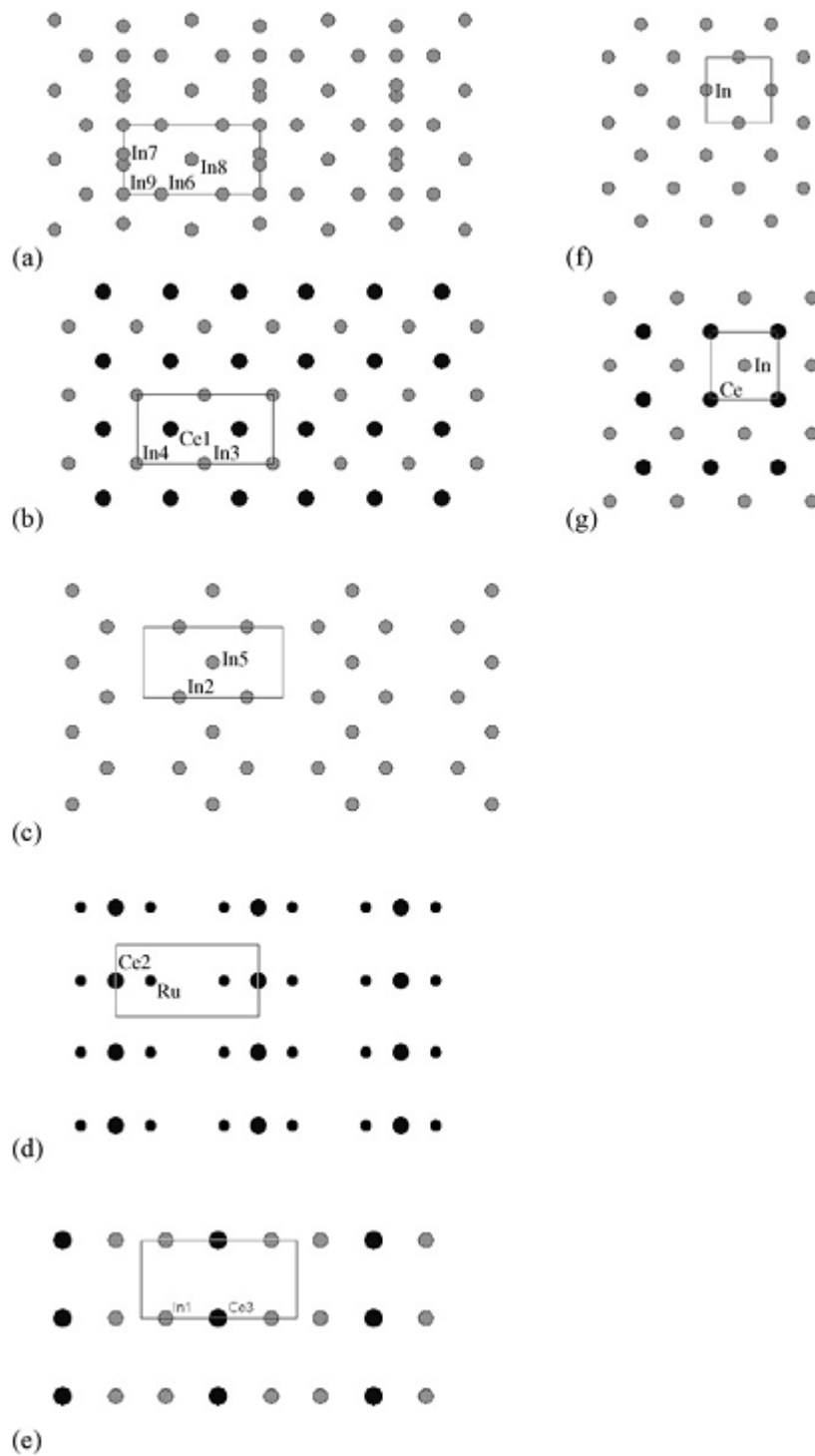


Рис. 2.17. Моноатомные слои, перпендикулярные [001] в $Ce_{16}Ru_8In_{37}$: а) А = $In_{4.5}$ ($Z = 0$); б) В = Ce_2In_2 ($Z = 0.05-0.09$); в) С = In_3 ($Z = 0.09-0.15$); д) D = $CeRu_2$ ($Z = 0.15-0.20$); е) E = $CeIn_2$ ($Z = 0.20-0.24$); ф) А1 (из $CeIn_3$)= In_2 ; г) В1 (из $CeIn_3$) = $CeIn$ [38].

Тройные интерметаллиды $Ce_2Ru_2In_3$ и $Ce_3Ru_2In_2$ принадлежат к новым структурным типам, являющимися производными от $NdRh_2Sn_4$. Эти структуры построены из двух идентичных атомных слоев на высотах $y = 1/4$, $y = 3/4$, связанных инверсионным центром на $y = 1/2$, состоящих из пяти-, четырех- и трехатомных колец (рис. 2.18).

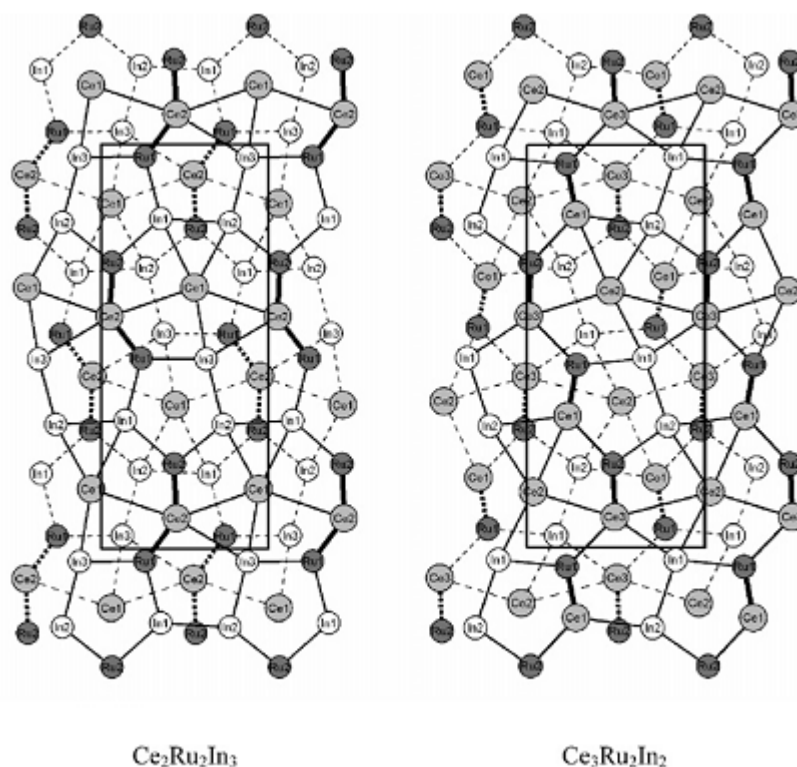


Рис. 2.18. Проекция структур $Ce_2Ru_2In_3$ и $Ce_3Ru_2In_2$ на плоскость XZ . Короткие Ce-Ru связи выделены [39].

Анализ межатомных расстояний показал значительное уменьшение расстояний Ce-Ru. В ИМС $Ce_2Ru_2In_3$ расстояния Ce2-Ru1 и Ce2-Ru2 равны 2.323 Å и 2.368 Å соответственно, что значительно меньше суммы ковалентных радиусов Ce и Ru. В структуре $Ce_3Ru_2In_2$ атом Ce3 обладает одной короткой связью: Ce3-Ru2 составляет 2.281 Å. Остальные три связи Ce-Ru: Ce3-Ru1 (2.978 Å) и две связи Ce3-Ru1 (3.334 Å). В координационных полиэдрах Ce2 и Ce3 разброс значений межатомных расстояний более 1 Å: от 2.323 Å до 3.661 Å в первом случае и от 2.281 до 3.613 Å – во втором, что приводит к значительному искажению координационных полиэдров атомов церия [39].

Значительное уменьшение расстояний Ce-Ru наблюдается и в тройном интерметаллиде $CeRu_{0.88}In_2$, структуру которого можно представить как построенную из двух типов гексагональных сеток, перпендикулярных направлению [001]: состоящих из атомов Ce и Ru; из атомов In (рис. 2.19).

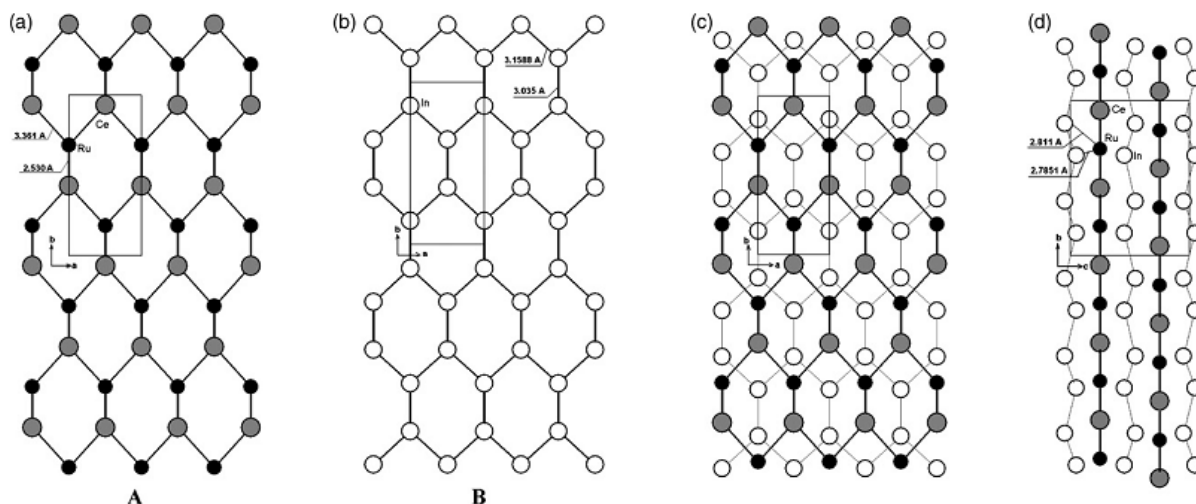


Рис. 2.19. Гексагональные сетки А (а) и В (b) в структуре $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$. Взаимное расположение одной А- и одной В-сетки (с) на плоскости ab . Проекция гексагональных сеток на плоскость (100) (d). Элементарная ячейка выделена [40].

Тройное интерметаллическое соединения $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ кристаллизуется в ортогональной ячейке, относящейся к пространственной группе $Cmcm$ ($a = 4.5449 \text{ \AA}$, $b = 10.014 \text{ \AA}$, $c = 7.6854 \text{ \AA}$, $Z = 4$) и принадлежащей к структурному типу MgCuAl_2 .

Окружение атомов церия представляет собой искаженные пентагональные призмы из восьми атомов индия и двух атомов рутения (рис. 2.20). Над пятью прямоугольными гранями призмы располагаются два атома церия, два атома индия и один атом рутения. Атом рутения, располагающийся над одной из боковых граней, образует наиболее короткую связь с центральным атомом церия, длина которой составляет 2.530 \AA .

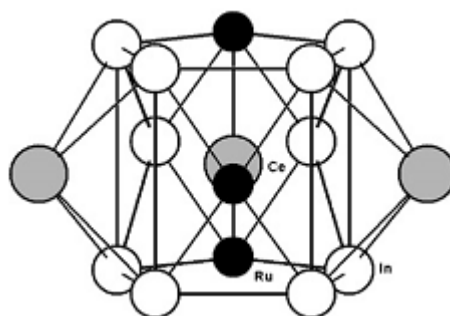


Рис. 2.20. Координационный полиэдр атома Ce в структуре $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ [40].

В структурах ИМС с общей формулой PЗЭПМIn_2 ($\text{PЗЭ} = \text{La-Yb}$, $\text{ПМ} = \text{Rh, Pd, Au}$), относящихся к структурному типу MgCuAl_2 , межатомные расстояния Т-In и In-In примерно равны сумме ковалентных радиусов, а расстояния PЗЭ-ПМ короче суммы ковалентных радиусов независимо от типа атомов PЗЭ и ПМ. Короткие PЗЭ-ПМ расстояния монотонно уменьшаются от Au до Pd и Rh и достигают своих наименьших значений в соединениях с рутением. Уменьшение Ce-Ru расстояний достигает 12.5% по сравнению суммой ковалентных радиусов церия и рутения.

Расстояние Ce-Ru, равное 2.530 Å (таблица П15), является наиболее коротким в ряду интерметаллических соединений MgCuAl₂-типа, тем не менее, эти расстояния в тройных ИМС Ce₂Ru₂In₃, Ce₃Ru₂In₂, Ce₃Ru₂In₃, Ce₁₆Ru₈In₃₇ еще короче. Наличие коротких связей Ce-Ru в CeRu_{0,88}In₂ можно объяснить промежуточно-валентным состоянием атомов Ce и/или частичной заселенностью атомов Ru [40].

Интерметаллиды Ce₄RuIn и Ce₄RuAl [41] принадлежит структурному типу Gd₄RhIn [42]. Элементарные ячейки соединений относятся к кубической сингонии, пространственной группе *F*-43*m*. Параметр ячейки *a* Ce₄RuIn составляет 13.9662 Å, а Ce₄RuAl – 13.7709 Å.

Обе структуры включают по 3 три кристаллографически независимых атома церия, одному атому рутения и одному – In/Al, которые обладают схожим ближайшим окружением. Поэтому обе структуры можно представить, как построенные из тригональных призм Ce₆Ru с атомами Ru в центре (рис. 2.21), соединенных вершинами и ребрами. Рутений в этих призмах смещен с оси третьего порядка, проходящей через призму, и распределен по трем позициям, расположенным на расстоянии 0.338(1) и 0.318(6) Å друг от друга для соединений с In и Al, соответственно.

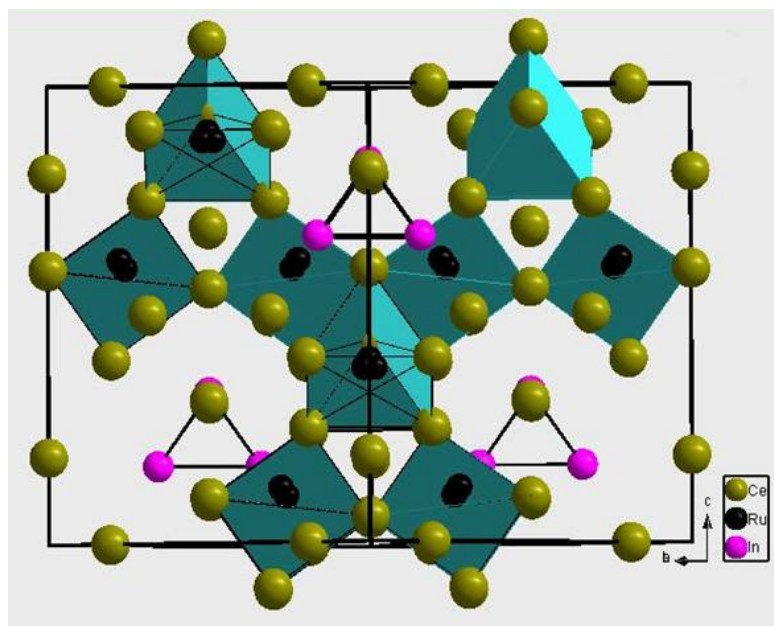


Рис. 2.21. Общий вид структуры тройного интерметаллида Ce₄RuIn [41].

Атомы индия и алюминия в структурах образуют тетраэдрические кластеры [In(Al)₄]. Каждый атом In/Al расположен в центре икосаэдра, состоящего из девяти атомов церия и тремя атомов In/Al. Ближайшее окружение атомов рутения состоит из шести атомов церия, находящихся на расстояниях 2.648, 2.832, 2.880, 3.054 Å для Ce₄RuIn и 2.630, 2.816, 2.850, 3.028 Å для Ce₄RuAl. И в интерметаллиде Ce₄RuIn, и в Ce₄RuAl присутствуют расстояния Ce-Ru, короче суммы ковалентных радиусов [41].

При исследовании фазовых равновесий в системе Ce-Ru-In было обнаружено соединение $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$, существующее в области $0 < x < 1.0$ [43]. Рентгеновское исследование монокристалла $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$ ($x = 0.29$) показало, что данное соединение кристаллизуется в тетрагональной ячейке и является представителем нового структурного типа: $a = 11.8047 \text{ \AA}$, $c = 9.5464 \text{ \AA}$, пространственная группа $P4/mbm$.

В структуре $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$ атомы индия In1 и In2 занимают две кристаллографически независимые позиции. В позиции In2 наблюдается смешанная заселенность атомами In (71%) и Ru (29%). При $x = 0$, т.е. в составе $Ce_{16}Ru_8In_3$, атомы In полностью заселяют обе позиции In1(4h) и In2(2a). Замещение атомов In на Ru осуществляется только в позиции In2. При варьировании содержания In и Ru изменения параметров элементарной ячейки происходят в соответствии с правилом Вегарда. Границы области гомогенности нового интерметаллида находятся в пределах $0 \leq x \leq 1.0$.

На рис. 2.22 представлены координационные полиэдры всех атомов в структуре $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$.

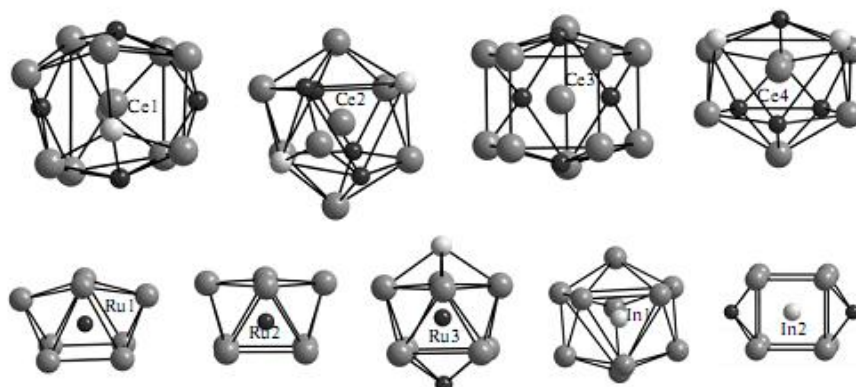


Рис. 2.22. Координационные полиэдры атомов в структуре $Ce_{16}Ru_{8.29}In_{2.71}$ [43].

По значениям межатомных расстояний в структуре ИМС можно предположить, какие типы химических связей реализуются в данном соединении. Атомы Ce4, Ru3, In1 и In2 связаны с соседними атомами металлическими связями, межатомные расстояния в этом случае равны или больше суммы их атомных радиусов. Остальные атомы – Ce1, Ce2, Ce3, Ru1 и Ru2 – связаны с атомами-соседями не только металлическими, но и слабыми ковалентными связями. Так, расстояния Ce-Ru (длиной 2.576 \AA) в этих полиэдрах значительно короче, чем сумма не только атомных (3.17 \AA), но и ковалентных радиусов (2.89 \AA).

В структуре $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$ можно выделить два типа фрагментов с наиболее короткими межатомными расстояниями Ce-Ru. Длина таких связей меньше или равна сумме ковалентных радиусов атомов церия и рутения ($r_{Ce} + r_{Ru} = 2.89 \text{ \AA}$). Первый тип

фрагментов представляет собой бесконечные цепи из $[\text{Ce}_3\text{Ru}]_\infty$, направленные вдоль $[001]$ (рис. 2.23).

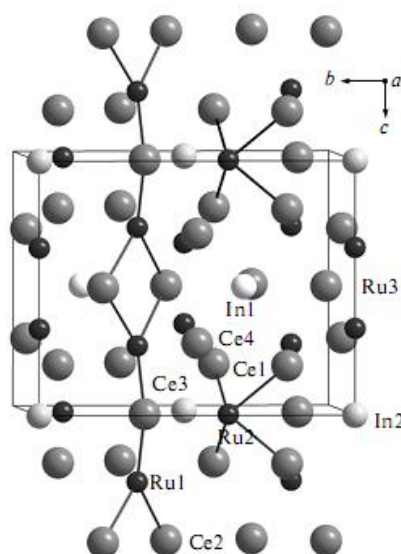


Рис. 2.23. Цепи $[\text{Ce}_3\text{Ru}]_\infty$ и дискретные группы $[\text{Ce}_4\text{Ru}]$ в структуре $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8.29}\text{In}_{2.71}$ [43].

Каждый атом Ru1 образует по три коротких связи: два с Ce2 на расстоянии 2.875 \AA и один с Ce3 на расстоянии 2.576 \AA .

Второй тип фрагментов – это дискретные группы Ce_4Ru , межатомные расстояния Ce1–Ru2 в которых равны 2.866 \AA (рис. 2.22). Аномально короткие связи Ce–Ru в $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$ свидетельствуют о том, что атомы Ce1, Ce2, Ce3 в этих соединениях находятся в состоянии промежуточной валентности, в разной степени отличающейся от Ce^{3+} . В отличие от других тройных соединений системы Ce–Ru–In в интерметаллиде $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$ не наблюдается ковалентно-связанных фрагментов с участием атомов In, короткие межатомные расстояния образуют только атомы Ce и Ru [43].

Тройное интерметаллическое соединение $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ кристаллизуется в гексагональной ячейке (пространственная группа $P6_3mc$), относящейся к $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$ типу.[45]. Структура данного интерметаллида включает в себя 14 кристаллографически независимых позиции, 9 из которых занимают атомы церия. На рис. 2.24 представлено трехмерное изображение структуры $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$.

Особенностью структуры является присутствие коротких расстояний Ce–Ru с различными длинами: Ce3–Ru2 длиной 2.7638 \AA , Ce3–Ru2 – 2.638 , Ce3–Ru3 – 2.746 , Ce5–Ru2 – 2.872 , Ce7–Ru1 – 2.734 и Ce9–Ru2 – 2.871 \AA . Данные локального рентгеноспектрального анализа указывают на наличие области гомогенности [44].

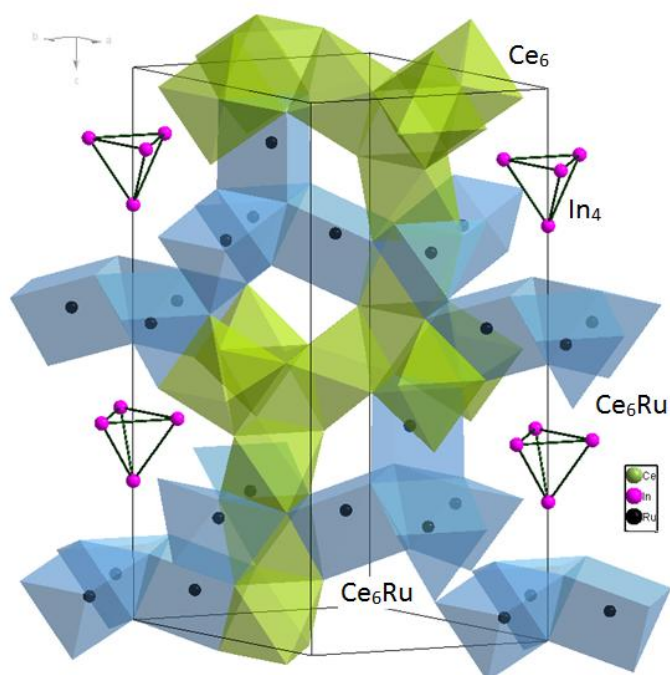


Рис. 2.24. Трехмерное изображение $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ [44].

Богатые алюминием интерметаллиды $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ [51], $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Al}_{15}$ [52], $\text{Ce}_2\text{RuAl}_{10}$ [53] системы Ce-Ru-Al содержат связи Ce-Ru длиной от 3.307 до 3.488 Å, в то время как известен ряд тройных соединений, содержащих короткие расстояния Ce-Ru: $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ [46], CeRuAl [47, 48], $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ [49], Ce_2RuAl [50], Ce_4RuAl [41].

Состав соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ был установлен из локального рентгеноспектрального анализа образца. Его кристаллическая структура принадлежит к тригональной сингонии (пространственная группа $R\bar{3}$) и представляет собой новый структурный тип. Проекция элементарной ячейки с параметрами $a = 13.910$, $c = 8.314$ Å $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ представлена на рис. 2.25.

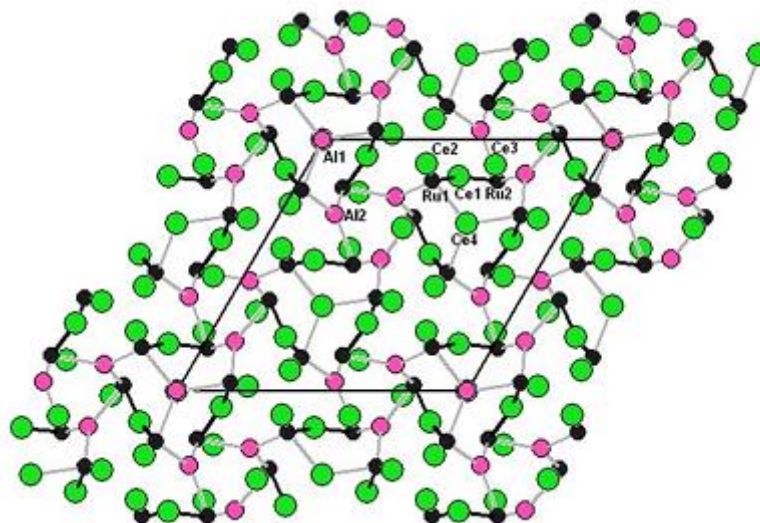


Рис. 2.25. Каркас $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$. Элементарная ячейка выделена черным.

В структуре $Ce_5Ru_3Al_2$ только два из четырех кристаллографически независимых атомов образуют связи Ce-Ru, короче суммы ковалентных радиусов: Ce1-Ru1 2.5299 Å и Ce1-Ru2 2.5969 Å, а также Ce4-Ru2 2.7661 Å.

Магнитные измерения образца $Ce_5Ru_3Al_2$ показали, что его магнитная

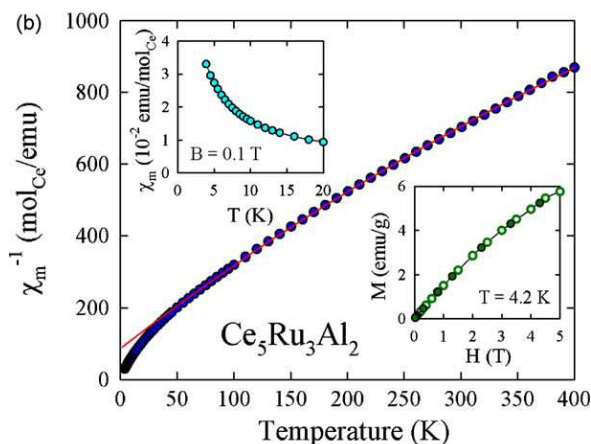


Рис. 2.26. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения $Ce_5Ru_3Al_2$. Верхняя вставка представляет магнитную восприимчивость при низких температурах. На нижней вставке к рисунку приведено намагничивание при 4.2 К с увеличением и уменьшением магнитного поля.

восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса только при температурах ниже 50 К (рис. 2.26). Параметры модифицированного закона следующие: $\chi_0 = 2.58 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСМ/моль, $C = 0.3882$ (ед.·К)/моль и $\theta_p = -34.3$ К. Очень маленькое значение C приводит к значительно меньшему по сравнению с расчетным для Ce^{3+} эффективному моменту

значение $\mu_{eff} = 1.76 \mu_B$.

Такое значение C вместе с очень большим отрицательным значением парамагнитной температуры Кюри демонстрирует присутствие атомов церия с нестабильной $4f$ оболочкой.

Электрическое сопротивление $Ce_5Ru_3Al_2$ (рис. 2.27) нельзя описать при помощи формулы Блоха-Грюнайзена-Мотта. Зависимость $\rho(T)$ очень сильна при температурах выше 50 К и насыщается при комнатной температуре. Ниже 50 К зависимость практически линейна вплоть до самых низких температур. Соотношение $\rho(300 \text{ К}) / \rho(4.2 \text{ К})$ составляет всего 1.4. Наблюдаемое поведение электрического сопротивления хорошо согласуется с явлением промежуточной валентности атомов церия в структуре [46].

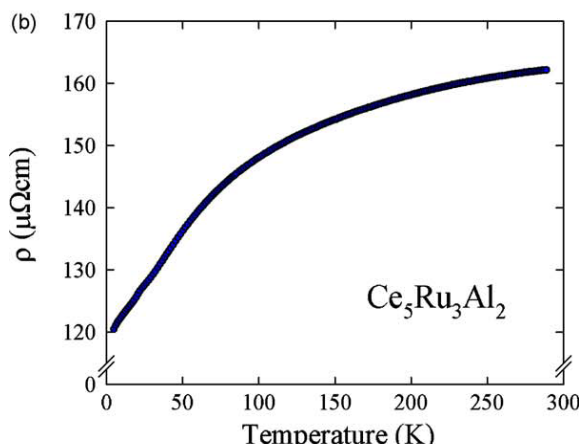


Рис. 2.27. Температурная зависимость электрического сопротивления интерметаллида $Ce_5Ru_3Al_2$.

Интерметаллид $CeRuAl$ принадлежит к $LaNiAl$ -типу и кристаллизуется в ромбической ячейке, относящейся к пространственной группе $Pnma$. Параметры ячейки: $a = 7.2057$, $b = 4.0589$, $c = 15.8728$ Å [47]. Соединение построено так же, как и

изоформульное соединение CeRhAl (рис. 2.2) и также содержит короткое расстояние Ce-ПМ (ПМ = Ru) длиной 2.803 Å.

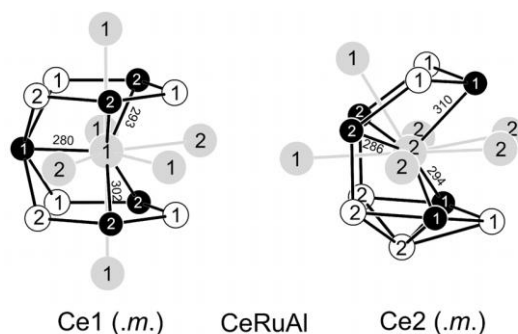


Рис. 2.28. Координационные полиэдры двух атомов церия в структуре CeRuAl [48].

На рис. 2.28 представлены координационные полиэдры двух кристаллографически независимых атомов церия [48]. Оба атома церия образуют короткие связи Ce-Ru, каждый атом церия окружают пять атомов рутения, находящихся на расстоянии от 2.80 до 3.01 Å.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости тройного интерметаллида CeRuAl представлена на рис. 2.29. Кривую магнитной восприимчивости в диапазоне температур 50-300 К можно описать с помощью модифицированного закона Кюри-Вейсса с параметрами: $\chi_0 = 5.3(1) \times 10^{-4}$ ед. СГСМ/моль, $\theta_p = -32.5(2)$ К, эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = (8C)^{1/2} = (8 \times 0.177)^{1/2} = 1.19(1)$ μ_B на формульную единицу. Такое малое значение эффективного момента может свидетельствовать о том, что часть атомов церия в CeRuAl находятся в промежуточно-валентном состоянии [48].

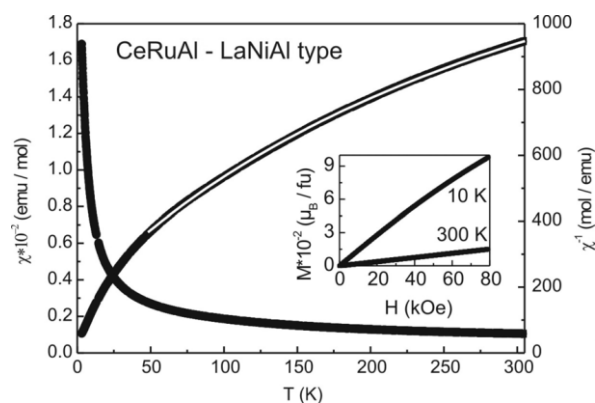


Рис. 2.29. Температурная зависимость магнитной и обратной магнитной восприимчивости CeRuAl, полученная при 1 Тл. Вставка к рисунку представляет изотермы намагничивания при 10 и 300 К [48].

Тройное интерметаллическое соединения $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ принадлежит к новому структурному типу: ромбическая ячейка $Pbam$, $Z = 4$, с параметрами $a = 14.080$ Å, $b = 15.488$ Å, $c = 4.469$ Å. Проекция интерметаллида вдоль направления [001] представлена на рис. 2.30.

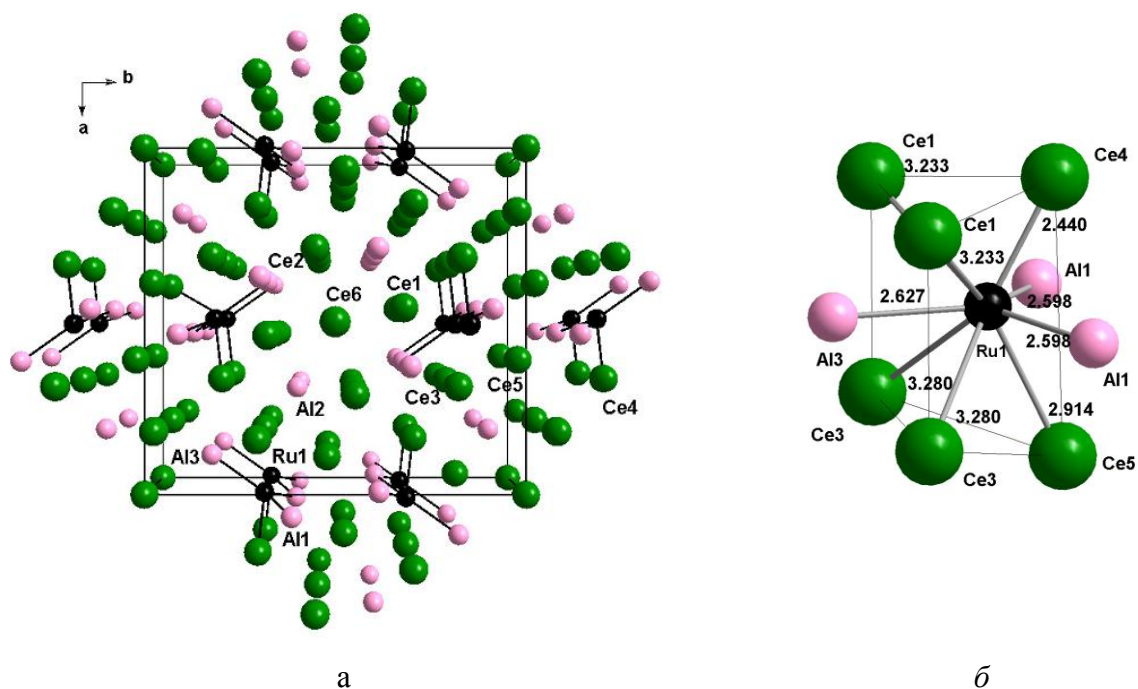


Рис. 2.30. Проекция $Ce_{11}Ru_2Al_6$ вдоль направления $[001]$ (а) и ближайшее окружение атомов Ru1 в структуре (б) [49].

Структурный мотив $Ce_{11}Ru_2Al_6$ представляет собой бесконечные цепочки $[CeRuAl_2]_{\infty}$, поостранные из атомов Ru1, Al1, Al3, Ce4, протяженные вдоль направления $[001]$. Межатомные расстояния в цепи короче всех остальных расстояний в интерметаллиде $Ce_{11}Ru_2Al_6$: атом Ru1 связан с двумя атомами Al1, одним Al3 и одним Ce4 расстояниями 2.598 Å, 2.627 Å и 2.440 Å соответственно. Расстояния Ru-Al в структуре можно отнести к ковалентным, т.к. они близки к сумме ковалентных радиусов 2.49 Å.

Окружение атома Ru1 представляет собой трехшапочную тригональную призму $[Ce_6Al_3]$ (рис. 2.30). В полиэдре атом рутения в ней сдвинут из центра призмы в сторону атома Ce4, расстояние Ce4-Ru1 становится короче, а Ce5-Ru1 – длиннее [49].

Структурная модель нового интерметаллида Ce_2RuAl [50] была получена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла и подтверждена уточнением методом Ритвельда по порошку.

Соединение Ce_2RuAl кристаллизуется в гексагональной ячейке ($P6_3cm$) с параметрами $a = 7.8362$ и $c = 9.7510$ Å и является первым представителем среди тройных интерметаллидов, в котором атомы расположены так же, как в двойном соединении LaF_3 [54].

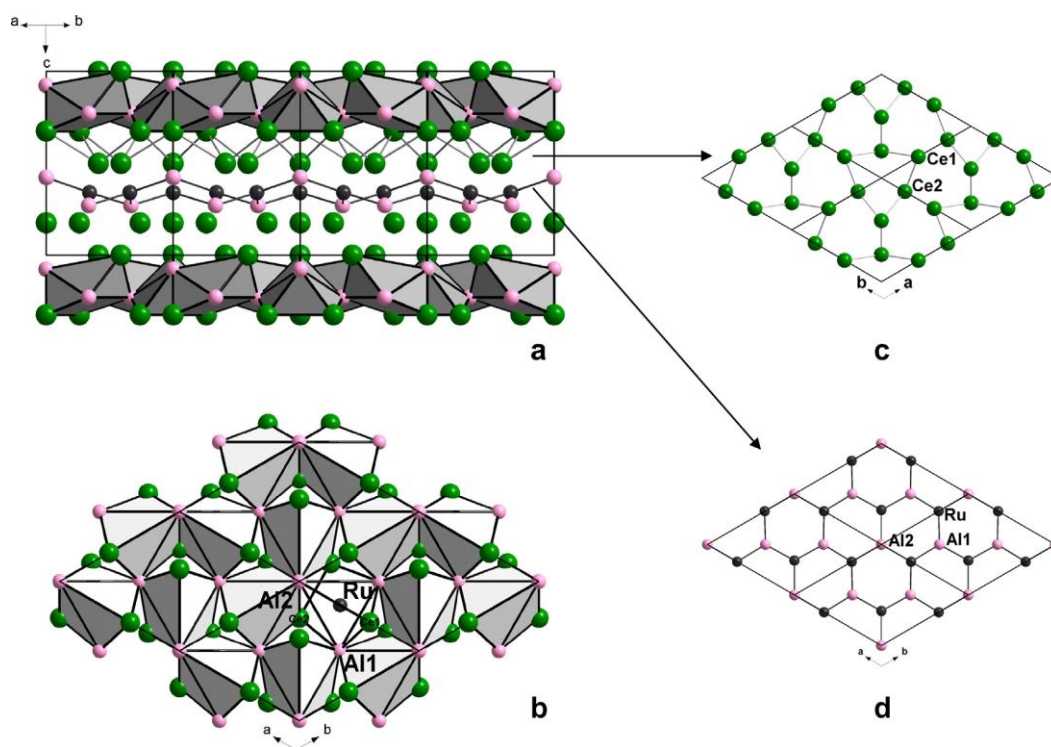


Рис. 2.31. Проекция кристаллической структуры Ce_2RuAl вдоль направления $[110]$ (a). Монослой полиэдров Ru, перпендикулярный направлению $[001]$ (b). Гофрированные гексагональные сетки из атомов (c) и атомов рутения и алюминия (d) [50].

Кристаллическая структура Ce_2RuAl имеет слоистый характер и может быть представлена как блоки из полиэдров рутения, которые связаны общими ребрами и углами (рис.2.31 a и b). Слои чередуются вдоль направления $[001]$ и связаны между собой осью b_3 . Как представлено на рис. 2.31d, слои сформированы таким образом, что атомы Al и Ru, расположенные внутри слоя образуют искаженную гексагональную сетку. Межатомные расстояния между атомами Ru и их ближайшими атомами Al в пределах слоя составляют от 2.6704 до 2.7928 Å. Атомы Ce двух соседних слоев образуют сильно искаженные гексагональные сетки (рис. 2.31c) с расстояниями Ce-Ce от 3.0839 до 3.3069 Å.

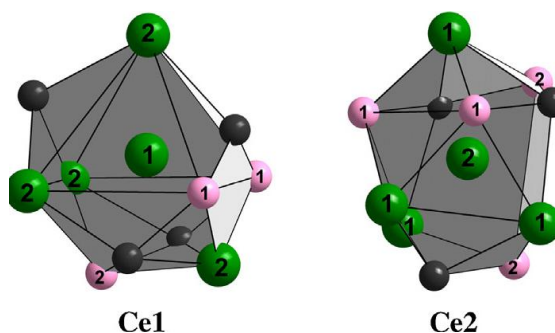


Рис. 2.32. Координационные полиэдры атомов Ce1 и Ce2 в структуре Ce_2RuAl [50].

Координационные полиэдры двух кристаллографически независимых позиций церия состоят из 11 атомов на расстояниях до 3.38 Å. Ближайшее окружение Ce1

[Ce₄Ru₄Al₃] и Ce₂ [Ce₄Ru₃Al₄] приведены на рис. 2.32. Кратчайшим расстоянием в этом

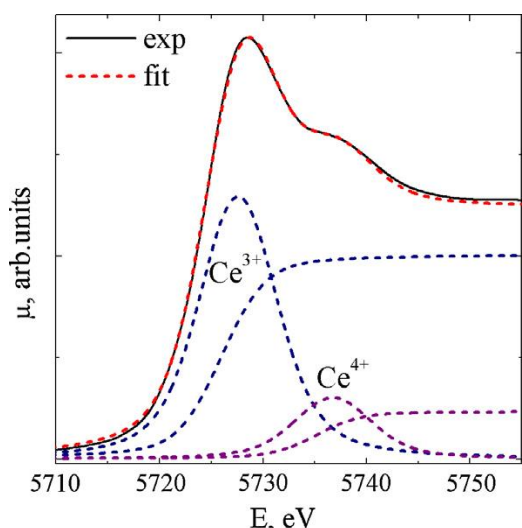


Рис. 2.33. Спектр абсорбции на L_{3} -Ce краю поглощения интерметаллида Ce₂RuAl и его деконволюция на компоненты [50].

окружении Ce1 является связь Ce1-Ru длиной 2.4821 Å, что значительно меньше суммы ковалентных радиусов Ce и Ru. В полиэдре Ce2 же кратчайшее расстояние Ce2-Ru составляет 2.9072 Å, что сравнимо с суммой соответствующих ковалентных радиусов. Это может быть следствием присутствия церия в промежуточно-валентном состоянии.

Для оценки валентности церия в

интерметаллиде Ce₂RuAl провели XANES-спектроскопию (рис. 2.33), которая показала, что средняя валентность церия здесь 3.19.

В хорошем соответствии с данными XANES оказались измерения магнитной восприимчивости, которые показали, что соединение ведет себя как содержащее церия в промежуточно-валентном состоянии (рис. 2.34).

Во всем температурном диапазоне магнитная восприимчивость мала и не принадлежит к типу Кюри-Вейсса. До 250 К значение восприимчивости постепенно уменьшается, что хорошо согласуется с данными XANES [50].

В системе Ce-Ru-Sn существует соединение эквиатомного состава, обладающее расстояниями Ce-Ru короче суммы ковалентных радиусов Ce и Ru.

Интерметаллид CeRuSn обладает сверхструктурой типа CeCoAl с удвоенной вдоль оси *c* субъячейкой [55]. Интерметаллическое соединение CeRuSn кристаллизуется в моноклинной ячейке с centrosymmetric пространственной группой $C2/m$, $Z = 8$. Параметры ячейки: $a = 11.561 \text{ \AA}$, $b = 4.759 \text{ \AA}$, $c = 10.233 \text{ \AA}$, $\beta = 102.89^\circ$.

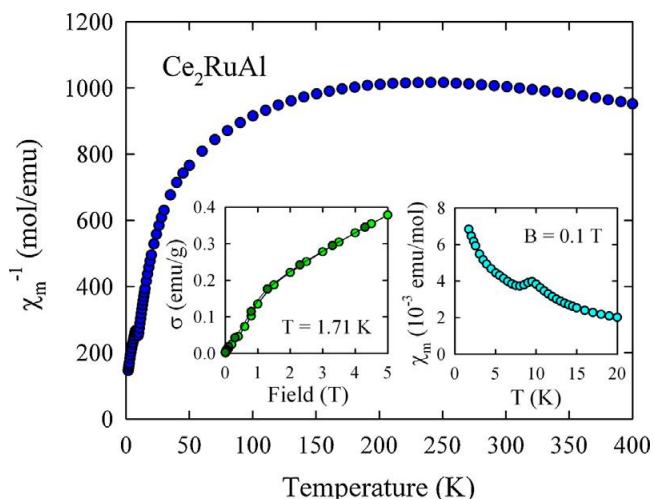


Рис. 2.34. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения Ce₂RuAl при 0.1 Тл. Вставка справа представляет магнитную восприимчивость при низких температурах. На другой вставке к рисунку приведено намагничивание при 1.71 К с увеличением и уменьшением магнитного поля [50].

Проекция элементарных ячеек CeRuSn и CeCoAl приведены на рис. 2.35. Атомы Co и Al формируют правильные ромбы, которые в CeRuSn сильно искажены.

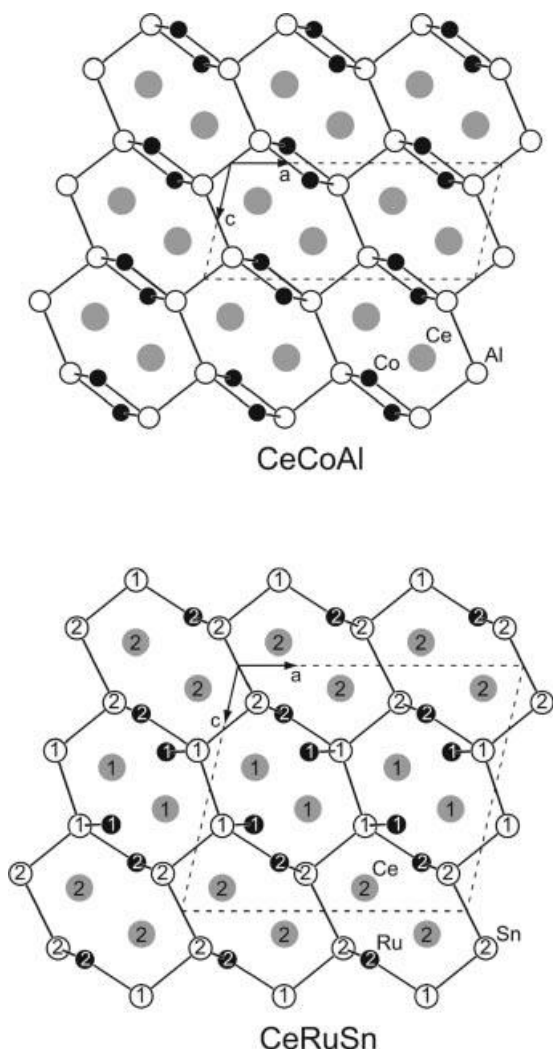


Рис. 2.35. Проекция элементарных ячеек CeRuSn и CeCoAl вдоль оси моноклинности [55].

Эти искажения приводят к значительным изменениям в межатомных расстояниях: кратчайшими расстояниями в структуре CeRuSn являются связи Ce1-Ru1 длиной 2.330 Å и Ce1-Ru2 длиной 2.464 Å.

Для соединения были проведены измерения магнитной восприимчивости (рис. 2.36). Между 5 и 150 К кривая подчиняется закону Кюри-Вейсса с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = (8C_m)^{1/2} = (8 \cdot 0.38)^{1/2} = 1.74(3) \mu_B/\text{моль}$ и парамагнитной температурой Кюри $-5.4(4)$ К. Затем, между 150 и 200 К обратная магнитная восприимчивость растет менее интенсивно. Для этого участка можно определить температуру перехода, равную $187(2)$ К, как производную магнитной восприимчивости по температуре. И наконец, выше 200 К χ^{-1} подчиняется снова закону Кюри-Вейсса с параметрами $\mu_{\text{eff}} = 2.00(3) \mu_B/\text{моль}$ и $\theta_p = -48(1)$ К. Такое поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости указывает на валентный переход церия в CeRuSn. Константа Кюри, полученная для CeRuSn в диапазоне 5-150 К, значительно меньше рассчитанной для Ce^{3+} , т.е. часть атомов церия находят в промежуточно-валентном состоянии [55].

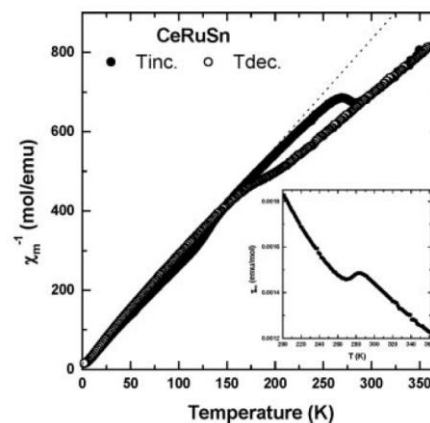


Рис. 2.36. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединения CeRuSn при магнитной индукции 4 Тл [55].

Авторы [56] обнаружили вторую модификацию этого же соединения CeRuSn в результате локального рентгеноспектрального анализа одного из образцов, состав фазы составляет $\text{Ce}_{33.6}\text{Ru}_{32.7}\text{Sn}_{33.7}$. Из рентгенофазового анализа того же образца заключили, что он состоит из двух фаз: CeRuSn, обнаруженной ранее авторами [55], и новой фазы CeRuSn(II). Структура новой модификации также является сверхструктурой типа CeCoAl, но в данном случае субъячейка утроена вдоль оси c . Параметры ячейки CeRuSn(II) схожи с параметрами ранее известной модификации. Два из трех кристаллографически независимых атомов Ce образуют с атомами Ru короткие расстояния Ce-Ru: Ce1-Ru2 – 2.267 \AA , Ce3-Ru1 – 2.434 \AA и Ce3-Ru3 – 2.429 \AA .

Авторами [57] был синтезирован интерметаллид Ce_2RuZn_4 , в результате рентгеноструктурного анализа его монокристалла была решена структура соединения, а также были измерены его физические свойства.

Элементарная ячейка Ce_2RuZn_4 с параметрами $a = 7.196$ и $c = 5.202 \text{ \AA}$ относится к пространственной группе $P4/nmm$ и принадлежит собственному структурному типу. Атомы цинка образуют трехмерные сетки. Обширные пустоты в них занимают атомы церия и рутения, которые формируют линейные цепочки, которые простираются вдоль направления c (рис. 2.37).

Кратчайшие расстояния в структуре Ce_2RuZn_4 образуют атомы Ce2 и Ru, их длина составляет 2.60 Å.

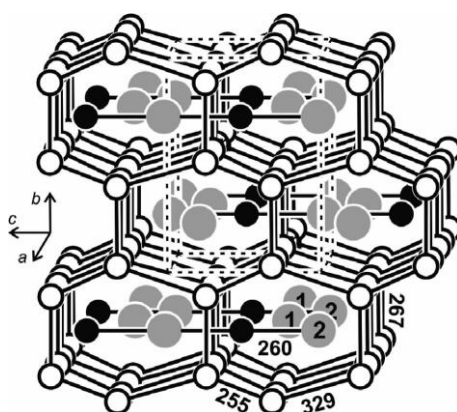


Рис. 2.37. Проекция структуры Ce_2RuZn_4 вдоль направления a . Церий, рутений и цинк обозначены темно-серым, черным и белым цветом. Межатомные расстояния ближайшего окружения двух кристаллографически независимых атомов церия приведены на рисунке [57].

На рис 2.38 приведены координационные полиэдры четырех кристаллографически независимых атомов. Атом Ce1 образует связи с 12 атомами цинка (3.15-3.27 Å Ce-Zn) в первой координационной сфере. Четыре атома цинка в окружении атома Ce2 находятся на значительно более длинных расстояниях, равных 3.78 Å. Окружение атома Ce2 отличается: два атома рутения на расстоянии 2.60 Å являются ближайшими соседями, за которыми следуют восемь атомов цинка на расстоянии 3.03 Å. В этом случае так же четыре атома Ce1 завершают координационную сферу, образуя связи Ce1-Ce2 длиной 3.78 Å.

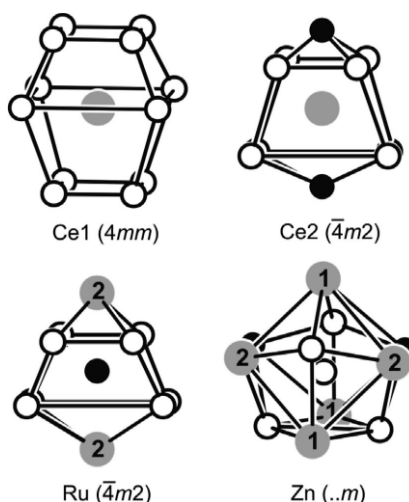


Рис. 2.38. Координационные полиэдры в структуре Ce_2RuZn_4 [57].

Учитывая короткие Ce2-Ru расстояния и средние Ce-Zn расстояния (3.21 Å в случае Ce1 против 3.03 Å в случае Ce2), можно сделать вывод, что атомы Ce2 находятся преимущественно в промежуточно-валентном состоянии, а атомы Ce1 – в трехвалентном.

Для подтверждения этого факта было проведено измерение магнитной восприимчивости Ce_2RuZn_4 (рис. 2.39).

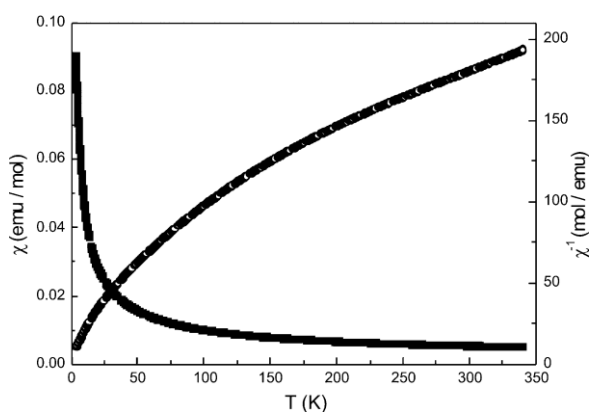


Рис. 2.39. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости Ce_2RuZn_4 [57].

Магнитный момент на формульную единицу, составляющий $2.57 \mu_B$, хорошо согласуется со значением магнитного момента для иона Ce^{3+} ($2.54 \mu_B$). Авторы [57] предполагают, что только половина атомов церия вносят вклад в магнитный момент. Это соответствует полученным кристаллохимическим данным, то есть наличию промежуточно-валентного атома Ce2 и трехвалентного атома Ce1.

Поведение намагничивания при 5 и 20 К представлено на рис. 2.40.

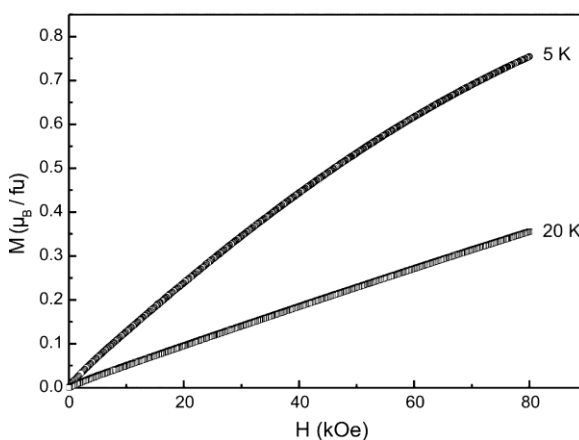


Рис. 2.40. Зависимость намагниченности от плотности потока для Ce_2RuZn_4 , измеренная при 5 и 20 К [57].

При 20 К зависимость практически линейна, что соответствует парамагнитным свойствам. Между тем, небольшая кривизна в графике наблюдается при 5 К. Магнитный момент для наибольшего значения H равен $0.78 \mu_B$ на формульную единицу, что значительно меньше теоретического значения намагниченности (для двух атомов церия), равного $4.28 \mu_B$ [57].

В системе Ce-Ru-Cd на данный момент тоже известен один интерметаллид с короткими расстояниями Ce-Ru – $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ [58]. Он кристаллизуется в гексагональной

ячейке, принадлежащей пространственной группе $P6_3mc$ и структурному типу $Pr_{23}Ir_7Mg_4$ [45].

Структура $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ состоит из двух структурных фрагментов: трехшапочных тригональных призм из атомов церия, центрированных атомами рутения, и кластеров Cd_4 . Тригонально-призматическое окружение трех кристаллографически независимых атомов рутения в $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ представлено на рис. 2.41.

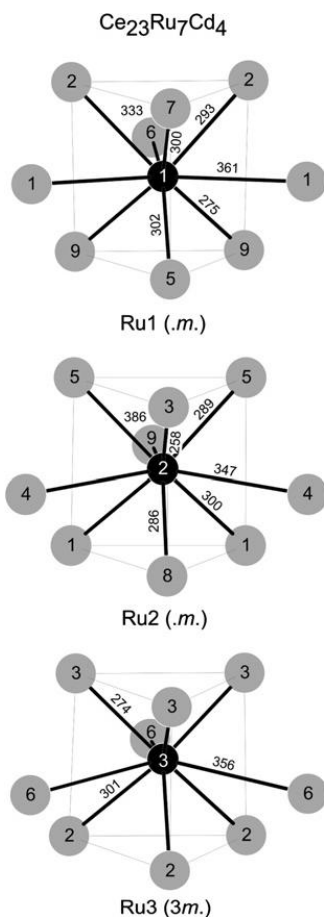


Рис. 2.41. Координационные полиэдры атомов рутения в $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ [58].

Длины расстояний Ce-Ru насчитывают от 2.58 до 3.86 Å. Структура $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ содержит девять кристаллографически независимых атомов церия. Атомы Ce1, Ce2, Ce5 и Ce7 не образуют коротких Ce-Ru связей, тогда как атомы Ce3, Ce4, Ce6, Ce8 и Ce9 их образуют. Основываясь на сравнении межатомных расстояний Ce-Ru, можно считать, что 20 из 46 атомов церия трехвалентны, остальные 26 находятся в промежуточно-валентном состоянии.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ представлена на рис. 2.42.

Магнитная восприимчивость интерметаллида подчиняется закону Кюри-Вейсса с параметрами: эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 2.05 \mu_B$ на один атом церия, что значительно меньше значения $2.54 \mu_B$, соответствующего Ce^{3+} , парамагнитная

температура Кюри $\theta_p = -13.6(5)$, что свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении, так же, как и значение независимого от температуры вклада $\chi_0 = 7.6(1) \cdot 10^{-3}$ ед. СГСМ/моль. Измерения магнитной восприимчивости подтверждают, что примерно 65% атомов церия в структуре трехвалентны, а оставшиеся 35% атомов церия в промежуточно-валентном состоянии.

Изотермы намагничивания, измеренные при 3, 5, 10 и 25 К представлены на рис 2.43. Наблюдается практически линейное увеличение намагничивания с приложенным полем при 25 К, как ожидается для парамагнитного материала. При 3 К изотерма демонстрирует

параллельно ориентированные магнитные моменты без видимого гистерезиса.

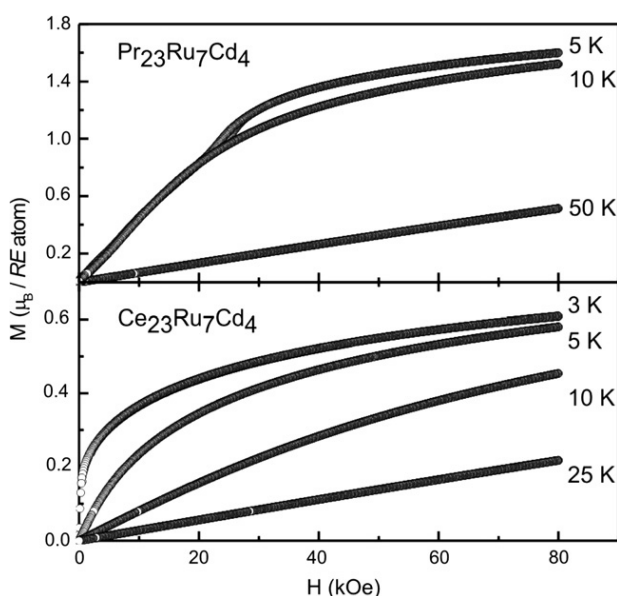


Рис. 2.43. Изотермы намагничивания $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ и $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$, измеренные при различных температурах [58].

РЗЭ₄RuMg [59]. Для соединения с церием по порошковым данным было установлено, что оно изоструктурно соединению La_4RuMg и содержит расстояние Ce-Ru, составляющее 2.824 Å, что несколько короче суммы ковалентных радиусов Ce и Ru, равной 2.89 Å.

Структура $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ была решена по монокристаллу: интерметаллид кристаллизуется в гексагональной ячейке с параметрами $a = 9.935$, $c = 22.439$ Å типа $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$ [45], принадлежащей нецентросимметричной пространственной группе $P6_3mc$, как и соединение $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$.

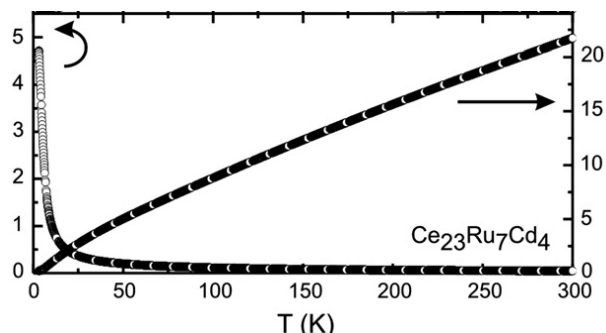


Рис. 2.42. Зависимость обратной магнитной восприимчивости $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ от температуры [58].

при 3 К изотерма демонстрирует параллельно ориентированные магнитные моменты без видимого гистерезиса. Намагниченность насыщения при 80 кЭ и 3К составляет 0.61 μ_B на один атом Ce, что значительно меньше теоретически рассчитанного 2.14 μ_B на атом Ce. Этот факт объясняется присутствием атомов церия в промежуточно-валентном состоянии [58].

В системе Ce-Ru-Mg атомы Ce и Ru в тройных соединениях с Mg образуют расстояния от anomalно коротких – 2.31 Å – до слегка укороченных – 2.82 Å [59-62]. Первым обнаруженным интерметаллидом был Ce_4RuMg , полученный в ряду

Трехмерный каркас структуры построен из тригональных призм Ce_6Ru (рис. 2.44), сочленных вершинами или углами. В пустотах этого каркаса находятся тетраэдры Mg_4 и Ce_6 октаэдрами.

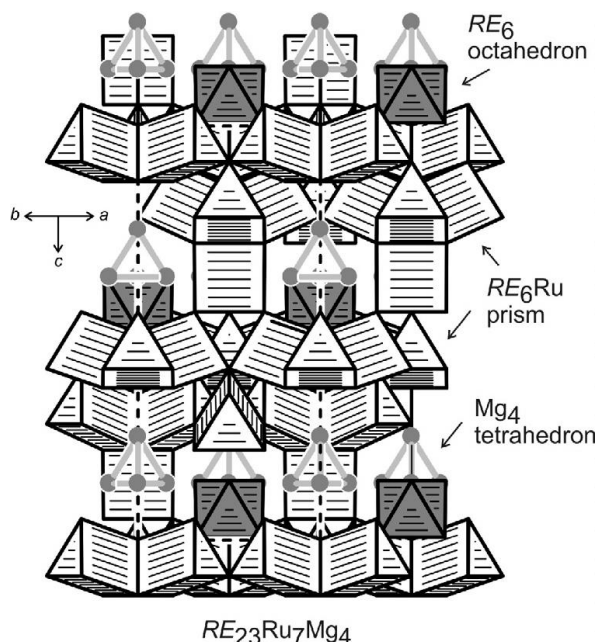


Рис. 2.44. Структура тройного интерметаллида $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ [60].

Расстояния Ce-Ru для шести ближайших соседних атомов находятся в диапазоне от 2.61 до 3.02 Å. Некоторые из этих связей значительно меньше суммы ковалентных радиусов Ce и Ru. Исходя из анализа межатомных расстояний, атомы Ce1, Ce2, Ce7 и Ce8 (16 атомов в ячейке) в структуре $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ можно считать трехвалентными, а атомы Ce3, Ce4, Ce5, Ce6 и Ce9 (30 атомов в ячейке) находятся в промежуточно-валентном состоянии.

Это было подтверждено с помощью измерений магнитной восприимчивости (рис. 2.45). Кривая обратной магнитной восприимчивости $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ описывается модифицированным законом Кюри-Вейсса с параметрами: $\chi_0 = 8.7(3) \cdot 10^{-3}$ ед. СГСМ/моль, $\theta_p = -13.7(8)$ К и $\mu_{\text{eff}} = 2.01$ μ_B /атом Ce. Значение эффективного магнитного момента значительно меньше ожидаемого для трехвалентного церия (2.54 μ_B) и демонстрирует то, что

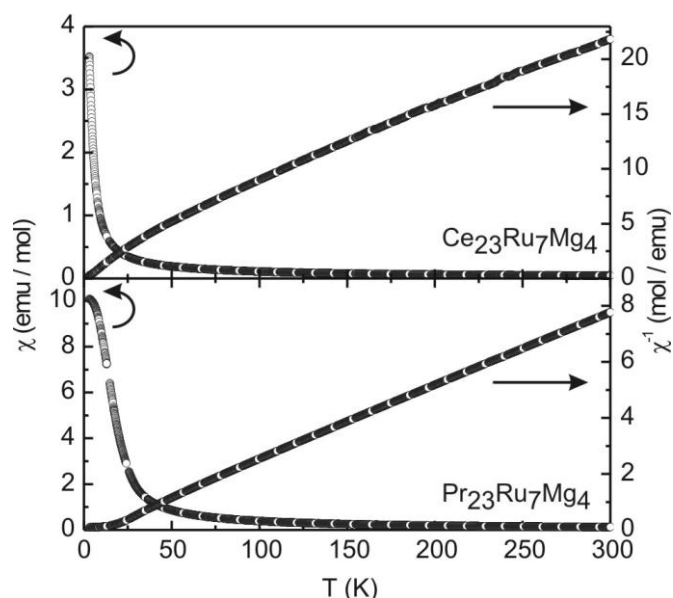


Рис. 2.45. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (χ и χ^{-1}) интерметаллидов $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ и $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ [60].

не все атомы церия в структуре находятся в трехвалентном состоянии. Авторы предполагают, что в согласии с кристаллохимическими данными, 63% атомов Се трехвалентны. Отрицательное значение константы Вейсса является индикатором антиферромагнитных взаимодействий, но, тем не менее, вплоть до температур ниже 3 К не происходит магнитных упорядочений. В $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ наблюдается Кюри-Вейссовское поведение ниже 50 К с экспериментальным магнитным моментом $3.64 \mu_B$ на атом Pr, что хорошо соответствует значению для трехвалентного Pr. Экстраполяция кривой $\chi^{-1}(T)$ до $T = 0$ К дает параметры $\theta_P = 2.4(2)$ К, что указывает на ферромагнитные взаимодействия. До 3 К для $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ не было обнаружено магнитных упорядочений.

Изотермы намагничивания $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ также подтверждают наличие церия в промежуточно-валентном состоянии. На рис. 2.46 представлены изотермы намагничивания при 2.5, 5 и 50 К для $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ и 5, 50 и 150 К для $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$.

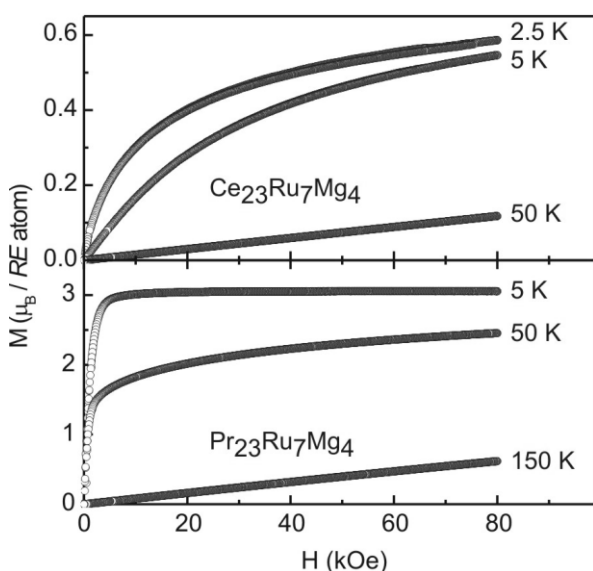


Рис. 2.46. Изотермы намагничивания $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$, полученные для различных температур [60].

При 50 К в случае $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ и 25 К в случае $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ происходит практически линейный рост намагниченности, как и ожидается для парамагнитных материалов.

При 2.5 и 5 К изгиб изотерм более выражен, а при сильных полях происходит насыщение. Максимальный момент насыщения $0.59(1) \mu_B$ на атом церия, наблюдаемый при 80 кЭ и 2.5 К меньше предполагаемого значения $2.14 \mu_B$ на атом церия [60]. При температуре 5 К изотерма намагничивания $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ не

имеет гистерезиса и демонстрирует параллельно ориентированные магнитные моменты без гистерезиса. Намагниченность насыщения при 80 кЭ и 5 К составляет $3.05(1) \mu_B$ на атома Pr, что согласуется с теоретическим значением $3.20 \mu_B$ на атом Pr, указывая на полное упорядочение параллельных спинов.

В 2010 году авторами [61] был синтезирован интерметаллид CeRu_2Mg_5 , кристаллизующийся в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4_2/nct$ и параметрами $a = 9.611$, $c = 7.232 \text{ \AA}$.

В структуре CeRu_2Mg_5 четыре кристаллографически независимые позиции, координационные полиэдры приведены на рис. 2.47. В окружение атома церия входят 14 атомов: $\text{Ce}[\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Mg}_{10}]$. Интересной особенностью является наличие двух аномально

коротких расстояний Ce-Ru длиной 2.32 Å. На рис. 2.48 представлена проекция структуры CeRu_2Mg_5 на плоскость ab .

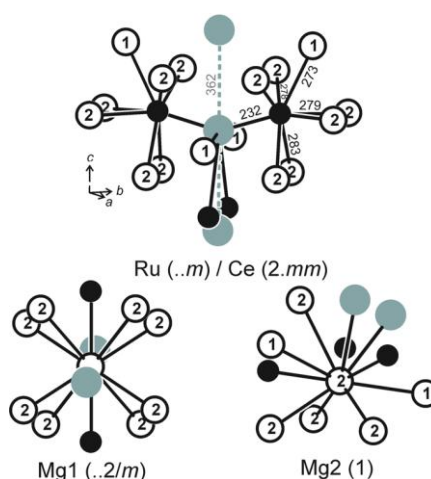


Рис. 2.47. Координационные полиэдры в структуре CeRu_2Mg_5 [61].

Атомы рутения и магния формируют жесткий трехмерный каркас, в котором атомы церия расположены в больших пустотах этого каркаса.

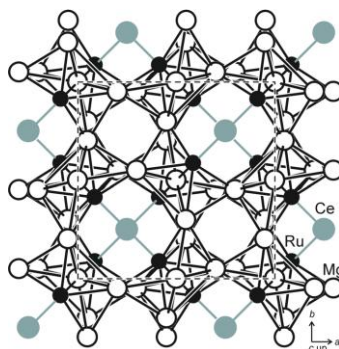


Рис. 2.48. Проекция структуры CeRu_2Mg_5 на плоскость ab . Церий, рутений и магний изображены светло-серым, черным и белым цветом, соответственно. Выделены трехмерные сетки $[\text{Ru}_2\text{Mg}_5]$ и короткие расстояния Ce-Ru [61].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости CeRu_2Mg_5 подчиняется модифицированному закону Кюри-Вейсса. Эффективный магнитный момент в данном случае составляет 0.9(1) μ_B на формульную единицу, а парамагнитная температура – -16.1(5) К. Значение μ_{eff} меньше, чем рассчитываемое для трехвалентного церия, из чего можно сделать вывод, что атом церия находится в промежуточно-валентном состоянии [61].

Четвертым соединением с короткими расстояниями Ce-Ru в системе с магнием является $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Mg}_{17}$ [62]. Структура интерметаллида была решена по монокристаллу.

ИМС $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Mg}_{17}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пространственной группой $I-42m$ и параметрами $a = 9.8675$ и $c = 10.087$ Å. Необычным структурным мотивом в структуре $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Mg}_{17}$ является слегка изогнутые элементы Ru-Ce-Ru с расстояниями Ce-Ru в них, составляющими 2.31 Å (рис. 2.49).

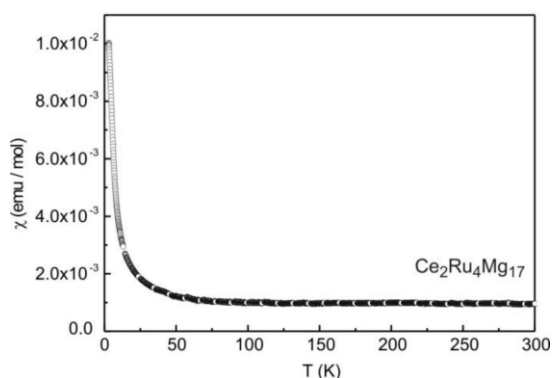


Рис. 2.51. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Mg}_{17}$ при напряженности магнитного поля 10 кЭ [62].

Невысокое значение магнитного момента свидетельствует о промежуточно-валентном состоянии церия [62].

2.3. Тройные соединения систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga

До начала наших исследований в системе Ce-Ru-Ga было известно четыре тройных соединения: $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ [63], $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ [64], “ CeRu_2Ga_8 ” [65], $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_5$ [66, 67]; а в La-Ru-Ga – три: $\text{La}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ [64], LaRu_2Ga_8 [65], $\text{La}_2\text{Ru}_{3-x}\text{Ga}_{5+x}$ [66, 67] (таблица 2.4). Все они, кроме $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$, относятся к области с большим содержанием галлия.

Таблица 2.4. Тройные соединения в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, известные до начала наших исследований.

Соединение	Структурный тип, Пр. гр.	Параметры ячейки, Å		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_{0.63}\text{Ga}_{0.37})_{17}$	$\text{Sm}_{26}(\text{Co}_{0.65}\text{Ga}_{0.37})_{17}$ (<i>P4/mbm</i>)	11.597(3)	-	15.562(5)
$\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$	$\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$ (<i>Cmcm</i>)	12.949(3)	7.638(2)	9.801(2)
“ CeRu_2Ga_8 ”	CaCo_2Al_8 (<i>Pbam</i>)	12.604(2)	14.711(2)	4.098(1)
$\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_5$	$\text{Sc}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ (<i>P4/mnc</i>)	11.3510(8)	-	5.8058(6)
$\text{La}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$	$\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$ (<i>Cmcm</i>)	12.952(2)	7.657(1)	9.839(1)
LaRu_2Ga_8	CaCo_2Al_8 (<i>Pbam</i>)	12.647(2)	14.733(2)	4.117(1)
$\text{La}_2\text{Ru}_{3-x}\text{Ga}_{5+x}$	$\text{Sc}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ (<i>P4/mnc</i>)	11.4048(8)	-	5.8504(7)

В 1998 году авторами [63] был получен ряд изоструктурных соединений состава $\text{PЗЭ}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$, где ПЗЭ = Ce, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Кристаллическая структура определена на монокристалле одного из членов этого ряда - $\text{Ho}_{26}(\text{Ru}_{0.44}\text{Ga}_{0.56})$. Соединения принадлежат к структурному типу $\text{Sm}_{26}(\text{Co}_{0.65}\text{Ga}_{0.37})_{17}$ и кристаллизуются в тетрагональной ячейке с пространственной группой *P4/mbm*.

Одним из соединений, принадлежащих к этому структурному типу, является интерметаллид $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_{0.63}\text{Ga}_{0.37})_{17}$ с параметрами ячейки $a = 11.597 \text{ \AA}$, $c = 15.562 \text{ \AA}$ (таблица 2.4) [63].

В 2000 году авторами [64] был синтезирован ряд соединений $\text{P3}\text{Э}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ ($\text{P3}\text{Э} = \text{Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm}$) со структурным типом $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$, в том числе $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ и $\text{La}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$. Параметры ячеек этих соединений представлены в таблице 2.4.

Также был изучен ряд интерметаллических соединений LnRu_2Ga_8 ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) со структурным типом CaCo_2Al_8 . К этому структурному типу принадлежат такие соединения

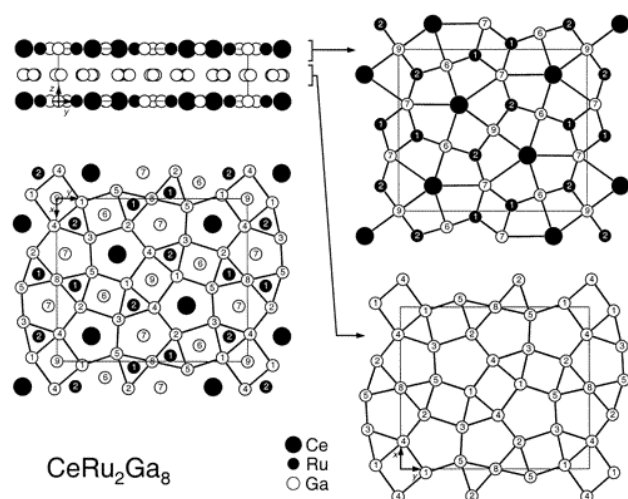


Рис. 2.52. Кристаллическая структура “ CeRu_2Ga_8 ”. Все атомы расположены на плоскости $z = 0$ и $1/2$ [65].

как YbCo_2Ga_8 , CaNi_2Al_8 , EuRh_2In_8 . Авторы [65] получили несколько новых соединений, относящихся к CaCo_2Al_8 -типу, в том числе “ CeRu_2Ga_8 ” и LaRu_2Ga_8 . При исследовании структуры новых интерметаллидов методом рентгеноструктурного анализа обнаружили, что один атом переходного металла занимает позицию не полностью, что в результате приводит к составу $\text{CeRu}_{1.913(4)}\text{Ga}_8$ и $\text{NdRu}_{1.858(4)}\text{Ga}_8$. Авторы предположили, что происходит замещение

Ru/Ga в позиции $\text{Ru}1$, соотношение Ru/Ga позиции $64(2)/36(2)$ и $40(2)/60(2)$ для соединений с церием и неодимом, соответственно. Рассмотрим структуру этих соединений на примере интерметаллида “ CeRu_2Ga_8 ” (рис. 2.52). Все атомы расположены на двух зеркальных плоскостях, на одной из которых располагаются атомы церия, рутения и несколько атомов галлия; а на второй плоскости находятся все остальные атомы галлия.

Крупные атомы церия имеют окружение в виде пентагональных призм из атомов галлия, в которых три грани центрированы. Ближайшие соседние атомы галлия находятся на расстоянии 3.315 и 3.387 \AA , следующий соседний атом – на расстоянии 4.039 \AA . В структуре два кристаллографически независимых атома рутения: $\text{Ru}1$ и $\text{Ru}2$, их координационные полиэдры представлены на рис. 2.53.

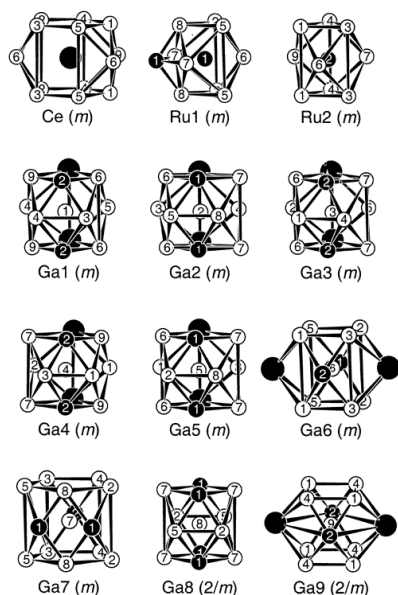


Рис. 2.53. Пространственное окружение атомов в структуре галлида “CeRu₂Ga₈” [65].

Атомы галлия занимают девять различных позиций, каждый обладает восемью соседними атомами в ближайшем окружении, кроме атома Ga7, имеющего десять соседних атомов. Учитывая атомы рутения и атомы церия, КЧ атомов галлия равно 12 за исключением атома Ga7, КЧ которого 13. Пять галлиевых позиций Ga1-Ga5 облают схожими координационными полиэдрами (рис. 2.53) с 2Ce+2Ru+8Ga соседями. Такое же окружение и у атомов Ga6 и Ga9. Атомы Ga7 и Ga8 не имеют атомов церия в своем окружении, и оно включает больше атомов рутения: три в случае Ga7 и четыре – в Ga8 [65].

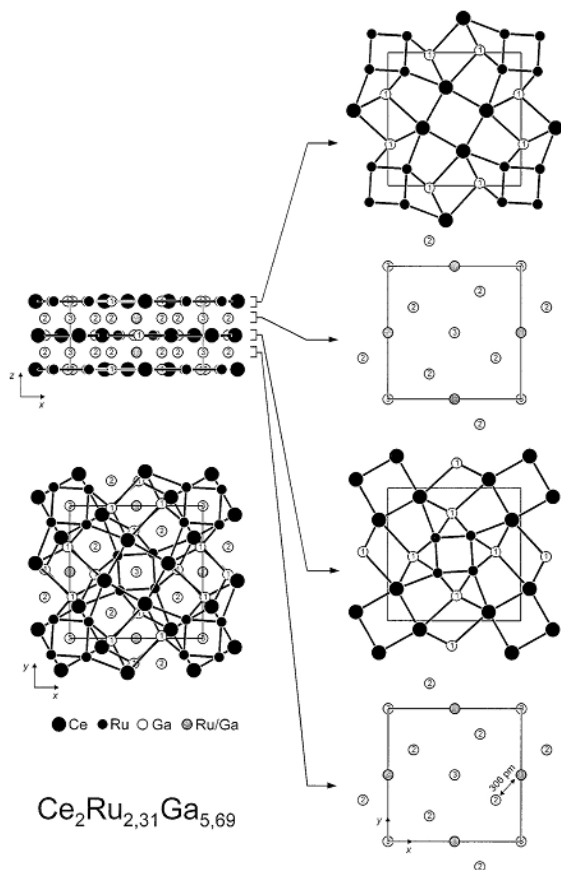


Рис. 2.54. Кристаллическая структура Ce₂Ru_{3-x}Ga_{5+x} [66].

В продолжение исследований рядов галлидов с известным структурным типом U₂Mn₃Si₅ (Sc₂Fe₃Si₅), авторы [66] получили пять интерметаллидов состава Ln₂Ru₃Ga₅ (Ln = La-Nd, Sm).

Образцы синтезировали с идеальным составом 2:3:5, но для Ce-

содержащего интерметаллида структурные исследования указывают на состав $\text{Ce}_2\text{Ru}_{2.31(1)}\text{Ga}_{5.69(1)}$. Наблюдается смешанное заполнение одной из пяти позиций атомами галлия и рутения. Интерметаллид кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mnc$ и параметрами ячейки, представленными в таблице 2.4.

Структура интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Ru}_{2.31(1)}\text{Ga}_{5.69(1)}$ представлена на рис. 2.54. Все атомы находятся на плоскостях, расположенных перпендикулярно оси четвертого порядка. Эти слои приведены в правой части рис. 2.54.

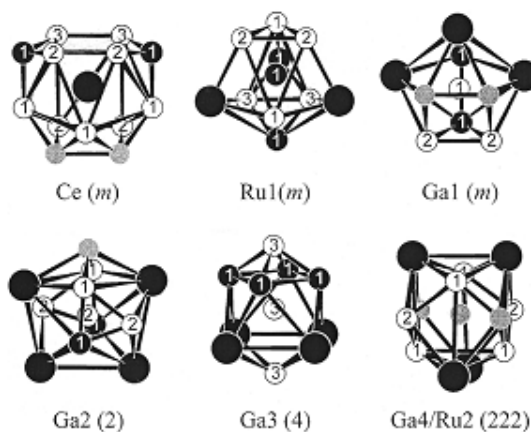


Рис. 2.55. Координационные полиэдры в структуре $\text{Ce}_2\text{Ru}_{3-x}\text{Ga}_{5+x}$ [66].

Атомы церия занимают одну позицию и обладают КЧ = 13 с двумя атомами рутения, девятью атомами галлия и двумя смешанными позициями (рис. 2.55). Коротких Ce-Ce расстояний не наблюдается, расстояния Ce-Ru и Ce-Ga находятся в диапазоне от 3.061 до 3.370 Å. Средняя длина связи Ce-Ga 3.178 Å.

Атомы рутения и галлия по размеру меньше атомов церия, и их КЧ также меньше. Три атома галлия обладают КЧ = 9 (Ga1), 10 (Ga3) и 11 (Ga2). В структурном типе $\text{U}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ ($\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$) переходный металл занимает две позиции. В $\text{Ce}_2\text{Ru}_{2.31(1)}\text{Ga}_{5.69(1)}$ одна из них полностью занята атомами рутения с КЧ = 10, другая обладает смешанной заселенностью с КЧ = 12. Расстояния Ru1-Ga находятся в диапазоне от 2.516 до 2.572 Å. Координационный полиэдр Ru1 содержит два соседних атома Ru1. Расстояния Ga-Ga между тремя полностью занятыми атомами галлия равны от 2.779 до 2.927 Å. Межатомные расстояния в окружении Ru2/Ga4 позиции соизмеримы с расстояниями других атомов рутения и галлия [66,67].

2.4. Фазовые диаграммы Ce/La-Ru, Ru-Ga, Ce/La-Ga

Растворимость рутения в церии незначительна, т.к. не наблюдалось какого-либо эффекта при температуре перехода. Растворимость же церия в рутении не изучалась в силу очень высокой температуры плавления соответствующих сплавов. Всего обнаружено пять соединений системы: Ce_3Ru , Ce_7Ru_3 , $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_9$, Ce_4Ru_3 , CeRu_2 (рис. 2.56).

Таблица 2.5. Кристаллографические параметры соединений Ce и Ru.

Соединение	Структурный тип, Пр. гр.	Параметры ячейки, Å			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
Ce ₃ Ru	Fe ₃ C (<i>Pnma</i>)	7.242	9.863	6.419	-
Ce ₇ Ru ₃	Th ₇ Fe ₃ (<i>P6₃mc</i>)	9.802	-	6.261	-
Ce ₁₆ Ru ₉	Ce ₁₆ Ru ₉ (<i>R-3m</i>)	13.645	-	22.742	-
Ce ₄ Ru ₃	Ce ₄ Ru ₃ (<i>C2/m</i>)	8.400	13.837	5.985	117.90
CeRu ₂	MgCu ₂ (<i>Fd-3m</i>)	7.545	-	-	-

Кристаллографические параметры приведенных соединений представлены в таблице 2.5. Два из них – Ce₁₆Ru₉ и Ce₄Ru₃ – кристаллизуются в новых, а остальные – в известных структурных типах. Структуры Ce₁₆Ru₉ [70] и Ce₃Ru [69] содержат anomalно короткие расстояния 2.56-2.62 и 2.61 Å, соответственно, а Ce₄Ru₃ [71] – короткое расстояние 2.75 Å.

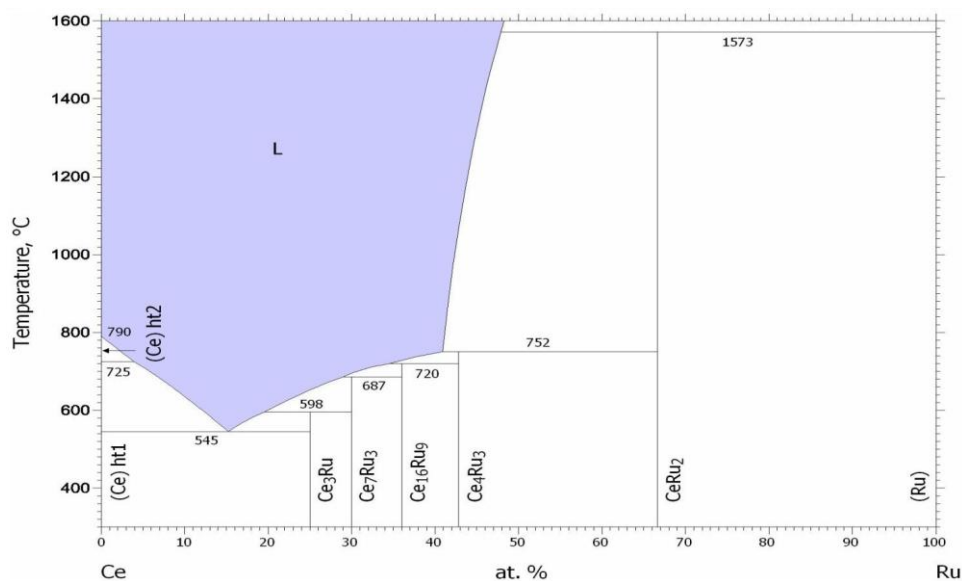


Рис. 2.56. Фазовая диаграмма Ce-Ru [68].

Фазовая диаграмма Ce-Ru, при сравнении с диаграммами систем с другими редкоземельными элементами, показывает anomальное поведение церия. Особенно сильно диаграмма Ce-Ru отличается от диаграмм La-Ru и Nd-Ru характером образования и составом фаз. Особенности структур двойных интерметаллидов маловероятно связаны с лантаноидным сжатием. Скорее всего, исключительное поведение может относиться к широко известному явлению валентной нестабильности церия [69].

Исследования характера взаимодействия La и Ru и структуры образующихся фаз приведены в ряде работ [72–75]. Диаграмма состояния La-Ru построена при помощи методов рентгеноструктурного, металлографического и дифференциального термического

анализов в интервале концентраций от 0 до 66.7 ат.% Ru и представлена на рис. 2.57 по данным работы [72] и обзорной работы [73].

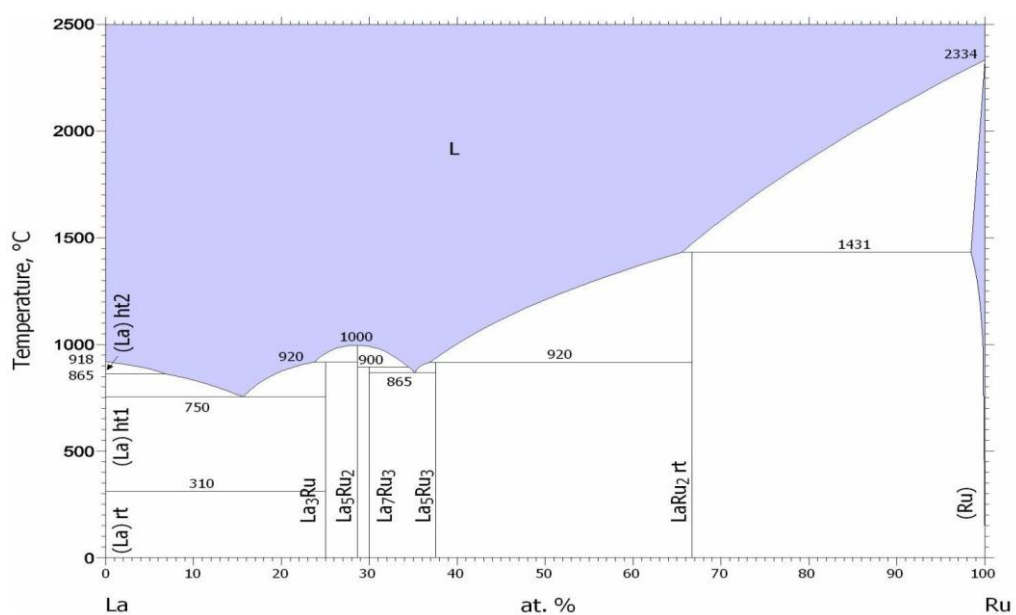


Рис. 2.57. Фазовая диаграмма системы La-Ru [68].

В системе образуются пять соединений: La_3Ru , La_5Ru_2 , La_7Ru_3 , LaRu_x и LaRu_2 (таблица 2.6). Из них лишь одно соединение La_5Ru_2 плавится конгруэнтно, остальные образуются по перитектическим реакциям. Установлено существование двух эвтектик.

Таблица 2.6. Кристаллографические параметры соединений La и Ru.

Соединение	Структурный тип, Пр. гр.	Параметры ячейки, Å			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
La_3Ru	Fe_3C (<i>Pnma</i>)	7.466	10.039	6.578	-
La_5Ru_2	Mn_5C_2 (<i>C2/c</i>)	16.806	7.444	6.693	95.86
La_7Ru_3	Sr_7Pt_3 (<i>Pnma</i>)	7.422	23.562	6.732	-
LaRu_x (≈ 37 ат.% Ru)	-	19.134	16.00	16.00	-
LaRu_2	MgCu_2 (<i>Fd-3m</i>)	7.708	-	-	-

Диаграмма состояния системы Ru-Ga не построена, но в литературе имеются сведения о существовании трех двойных интерметаллических соединений: RuGa_3 , RuGa_2 , RuGa [76,77], которые приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Кристаллографические параметры соединений Ru и Ga.

Соединение	Структурный тип, Пр. гр.	Параметры ячейки, Å		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
RuGa ₃	CoGa ₃ (<i>P-4n2</i>)	6.47	-	6.73
RuGa ₂	TiSi ₂ (<i>Fddd</i>)	8.184	4.749	8.696
RuGa	CsCl (<i>Pm-3m</i>)	3.010	-	-

Фазовая диаграмма системы Ce-Ga представлена на рис. 2.58. Кривая плавления обладает явным максимумом для сплава с содержанием галлия 66.7 ат.%. Температура плавления соответствующего соединения CeGa₂ – 1443 °С. Интерметаллиды CeGa и Ce_{4.8}Ga_{3.2} плавятся инконгруэнтно при температурах 960 и 850 °С, соответственно. Эвтектика в части с большим содержанием церия находится при температуре 493 °С, а эвтектический состав составляет примерно 20 ат.% Ga. Эвтектика в области с большим содержанием галлия вырождена, температура солидуса незначительно отличается от температуры плавления чистого галлия.

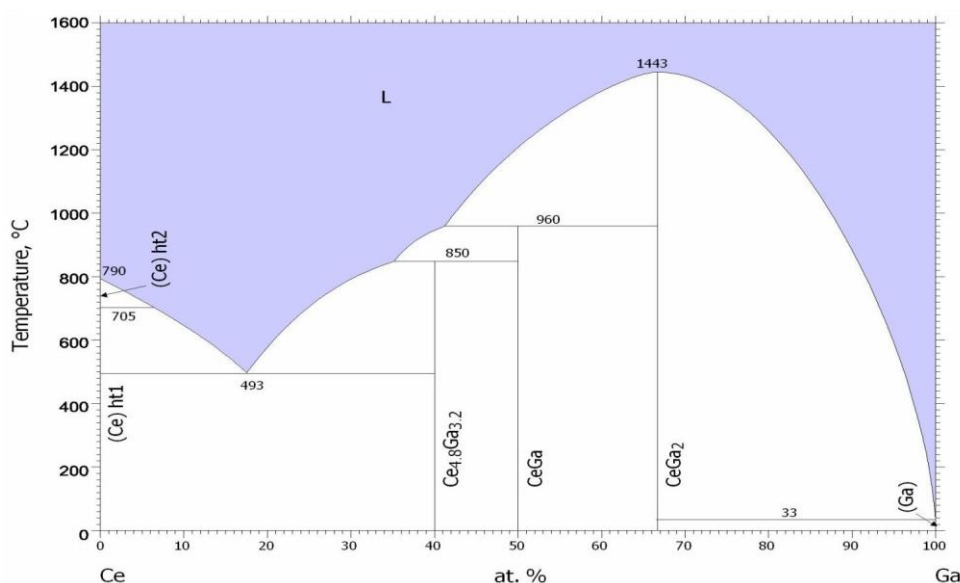


Рис. 2.58. Фазовая диаграмма системы Ce-Ga [68].

Диаграмма состояния La-Ga [78] (рис. 2.59) была построена на основе обобщения данных дифференциально-термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [78-81]. В системе существуют пять промежуточных фаз: LaGa₆, LaGa₂, LaGa, La₅Ga₃, La₅Ga₆ (таблица 2.8), из которых только LaGa₂ плавится конгруэнтно при 1723 К [79], а остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Таблица 2.8. Кристаллографические параметры соединений La и Ga.

Соединение	Структурный тип, Пр. гр.	Параметры ячейки, Å		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaGa ₆	PuGa ₆ (<i>P4/nbm</i>)	6.094	-	7.692
LaGa ₄	LaGa ₄ (<i>Pmmm</i>)	4.357	7.540	4.415
LaGa ₂	AlB ₂ (<i>P6/mmm</i>)	4.320	-	4.427
LaGa	CrB (<i>Cmcm</i>)	4.662	11.510	4.181
La ₅ Ga ₃	Cr ₅ B ₃ (<i>I4/mcm</i>)	8.066	-	14.733
La ₃ Ga	AuCu ₃ (<i>Pm-3m</i>)	5.660	-	-

Соединение LaGa₂ имеет широкую область гомогенности, простирающуюся от 18 до 33 ат.% La [81]. В работе [82] предложена модель, основанная на замещении атомов La парами атомов Ga, согласно которой дигаллиду лантана приписывается формула Ga_{2(1+x)}La_(1-x).

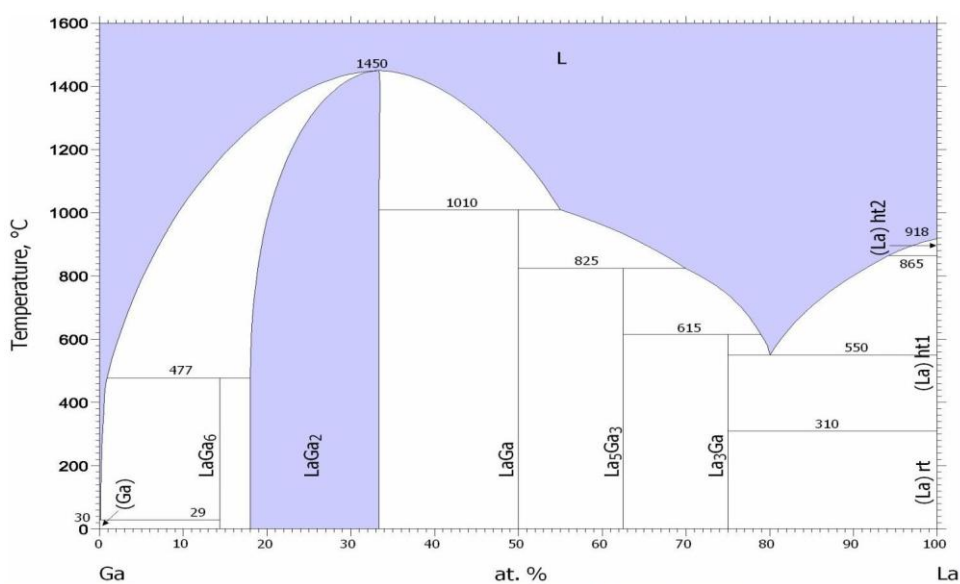


Рис. 2.59. Фазовая диаграмма системы La-Ga [68].

В работе [83] сообщается об образовании соединения LaGa₄ вследствие упорядочения в Ga_{2(1+x)}La_(1-x). Соединение состава LaGa₄ с ромбически деформированной структурой типа AlB₂ найдено также в работе [84] при температурах 400 и 600°C.

Основные кристаллографические характеристики соединений системы La-Ga представлены в 2.8.

2.5. Выводы из литературного обзора и постановка задачи

Из обзора литературы можно сделать следующие выводы:

- соединения церия обладают интересными свойствами, такими как тяжелофермионное состояние носителей тока, тяжелофермионная сверхпроводимость, Кондо-взаимодействие, аномальный магнетизм и промежуточная валентность атомов церия в интерметаллических соединениях;
- существует группа соединений, содержащих короткие по сравнению с суммой ковалентных радиусов межатомные расстояния церий-переходный металл;
- среди известных в литературе интерметаллидов, в структуре которых присутствуют короткие межатомные расстояния, большую часть составляют те, которые содержат атомы Ce и Ru;
- большинство известных интерметаллидов с межатомными расстояниями Ce-Ru, короче суммы ковалентных радиусов, относятся к системам Ce-Ru-In и Ce-Ru-Al. Из-за подобия строения внешней электронной оболочки атомов Ga и его соседей по группе Al и In можно предполагать существование соединений с короткими расстояниями Ce-Ru в системе Ce-Ru-Ga;
- для некоторых Ce-содержащих интерметаллидов с короткими расстояниями церий-переходный металл измерена магнитная восприимчивость в зависимости от температуры, и эти измерения демонстрируют флуктуации валентности церия;
- наличие короткого расстояния Ce-Ru может указывать на наличие в структуре атомов церия в промежуточно-валентном состоянии;
- присутствие церия в промежуточно-валентном состоянии в ряде соединений приводит к специфическим низкотемпературным физическим свойствам этих соединений;
- система Ce-Ru-Ga изучена, в основном, в области с большим содержанием галлия (> 50 ат.% Ga), соединения с короткими связями Ce-Ru в этой области системы не обнаружены. Система La-Ru-Ga также систематически не исследовалась.

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

Поэтому представляет интерес 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 физических свойств при низких температурах, выявление взаимосвязи «состав-структура-свойства». В дополнение к этому, была исследована система La-Ru-Ga с целью получения немагнитных аналогов тройных соединений из системы Ce-Ru-Ga.

3. Экспериментальная часть

3.1. Методы синтеза и исследований

3.1.1. Синтез образцов

Для синтеза соединений в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga применяли высокотемпературный жидкофазный синтез в электрической дуге в атмосфере инертного газа. Для приготовления образцов использовали металлы: церий (99.98 масс.% Ce), лантан (99.85 масс.% La), рутений (99.96 масс.% Ru), галлий (99.999 масс.% Ga). Навески массой 1 г, взвешенные с точностью до 0.0001 г, сплавляли в электродуговой печи Compact Arc Melter МАМ-1 Edmund Bühler GmbH с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне.

Навески церия, в связи с его высокой химической активностью, взвешивали в последнюю очередь непосредственно перед плавлением в печи, предварительно сняв с него механическим путем темную оксидную пленку. Печь откачивали до остаточного давления 10^{-2} Па, плавление проводили в атмосфере очищенного аргона при давлении $0.7 \cdot 10^5$ Па. Геттером служил цирконий. Для достижения полного проплавления и относительной однородности образцы сплавляли с переворачиванием после плавки два раза. Угар образцов контролировался с помощью взвешивания. Всего в системе Ce-Ru-Ga было сплавлено 152 образца, в системе La-Ru-Ga – 106 образцов.

Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали отжигу в вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па в кварцевых ампулах, которые помещали в электрические печи и выдерживали 30 суток при температуре 600°C. Выбор температуры отжига основан на литературных данных (Т отжига известных из литературы интерметаллидов $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_5$ составляла 600°C), а также из соображений, что она должна быть ниже температуры плавления получаемых соединений (например, ИМС $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ плавится при температуре 650°C). Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой с точностью до ± 5 °C. Срок отжига установили после серии экспериментов. Несколько образцов отжигали сначала 2 недели, затем 30 дней, потом срок отжига довели до 45 дней. В каждой контрольной точке производили анализ фазового состава образцов, который показал, что 30 дней является оптимальным сроком, т.к. за это время фазовые равновесия устанавливаются и далее фазовый состав не меняется. По истечении срока отжига ампулы закачивали в ледяной воде.

3.1.2. Рентгенофазовый анализ

Полученные образцы исследовали сначала методом рентгенофазового анализа для установления их фазового состава. Порошки для рентгенофазового анализа получали растиранием сплавов в агатовой ступке, после чего их смешивали с клеем ПВА и наносили на подложку из специального пластика. Подложку с порошком помещали в держатель для образцов, который устанавливали на автодифрактометр.

Съемку образцов для рентгенофазового анализа проводили на автодифрактометре STOE STADI-P (Ge-монокроматор, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, линейный PSD) в геометрии на просвет. Угол 2θ изменяли в диапазоне от 10 до 90.090° с шагом 0.01° , время экспозиции 10 секунд на точку.

Идентификацию фазового состава образцов проводили путем сопоставления теоретических и экспериментально полученных рентгенограмм с помощью комплекса компьютерных программ WinXPOW [85]. Индексирование кристаллических фаз и уточнение параметров элементарной ячейки соединений проводили с использованием программ автоиндексирования TREOR [86], ITO [87], DICVOIL [88].

3.1.3. Рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгеноструктурного анализа необходимо наличие монокристалла исследуемого соединения размером от 0.02 до 0.1 мм^3 . Монокристаллы соединения получали несколькими способами: спонтанной кристаллизацией при плавлении в электрической дуге, при механическом разрушении однофазного образца, выращиванием кристаллов при поэтапном повышении температуры с промежуточным визуальным контролем качества кристалла.

Кристаллы отбирали из расколотых образцов с помощью оптического микроскопа CARL ZEISS KL1500 LCD, приклеивали на держатели и монтировали на автодифрактометре Bruker AXS SMART 1000 CCD ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (эксперимент проводил в.н.с. ИОНХ РАН, д.х.н. Илюхин А.Б) или автодифрактометрах CAD4 или STOE STADIVARI (Центр коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова).

С помощью данного метода были решены структуры большинства новых соединений. Структуру определяли прямыми методами с использованием пакета программ SHELXS97 [89] и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении программой SHELXL97 [89]. Поглощение учитывали с помощью SADABS [90]. Для построения изображений структур использовали программу Diamond 3 [91].

Отсутствие центра инверсии в структурах новых соединений (например, $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$) подтверждали с использованием программы PLATON [92].

В отсутствие 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 по методу Ритвельда с помощью пакетов программ FullProf [93] и WinPLOTR [94]. Фон уточняли полиномом шестой степени, а для уточнения формы пиков использовали приближение псевдо-Войта. Параметры атомного смещения уточняли методом наименьших квадратов в изотропном приближении. Таким образом определяли структуры новых интерметаллидов $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$, $\text{Ce}_6(\text{Ru}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Ga}_2$, $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ и $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ga}_x)_{17}$.

3.1.4. Локальный рентгеноспектральный анализ

Количество и состав фаз в полученных сплавах устанавливали при помощи метода локального рентгеноспектрального анализа. Для исследования микроструктуры образцы фиксировали с помощью проводящего и прозрачного порошков в шайбы и после отверждения шлифовали на наждачной бумаге различной зернистости. Затем проводили полировку образцов на сукне с использованием алмазной пасты. После полировки образцы обладали выраженной микроструктурой.

Съемку микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с приставкой EDX INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Система энергодисперсионного микроанализа Inca Energy поставляется со встроенной базой данных, в которой записаны готовые данные о стандартах для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности кобальта при тех же условиях). Точность анализа также улучшили, включив в базу данных собственный измеренный стандартный образец, которым послужил однофазный образец состава $\text{Ce}_{40}\text{Ru}_{30}\text{Ga}_{30}$.

3.1.5. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ проводили на сканирующем калориметре производства фирмы NETZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты в интервале температур от 30 до 1500 °С. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин. Масса навески образца не превышала 0.05 г. По

результатам термического анализа были определены температуры плавления и температуры фазовых переходов новых соединений.

3.1.6. Физические свойства

Однофазные образцы с аномальными особенностями кристаллической структуры исследовались профессором Д. Качаровским (Институт низких температур и структурных исследований, г. Вроцлав, Польша) для измерения физических свойств. Магнитные измерения проводили в температурном диапазоне от 1.72 до 400 К и во внешних полях до 5 Т с использованием Quantum Design MPMS-5 SQUID магнитометра. Электрическое сопротивление измеряли в температурном интервале от 0.4 до 300 К, применяя стандартный четырёхзондовый метод, реализованный в самодельной установке.

3.1.7. Рентгеновская спектроскопия поглощения выше L_3 -края поглощения (XANES)

Работа выполнена младшим научным сотрудником А. Ярославцевым (МИФИ, г. Москва) на станции DESY/HASYLAB (г. Гамбург, Германия). Результаты XANES интерметаллидов $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ и $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ вошли в его кандидатскую диссертацию.

Рентгеновские абсорбционные спектры собирали в температурном диапазоне от 23 до 300 К на пучке A1 накопительного кольца DORIS III в режиме на пропускание выше края поглощения L_3 -Ce (5723 эВ). Энергетическое разрешение двух-кристального Si (111) монохроматора (настроенного так, чтобы отсечь 50% попадающего сигнала для минимизации контаминации гармоники) с 0.3 мм щелью при 6 кэВ было примерно 1.0 эВ. Низкотемпературные измерения проводили с использованием жидкостно-гелиевого непрерывного проточного криостата с температурным контролем ± 1 К при 300 К и ± 0.1 К при 23 К.

Выделение компонент спектра, соответствующих различной валентности церия, и оценку их вклада в экспериментальный L_3 -Ce XANES спектр осуществляли с помощью традиционного разложения сложного спектра на комбинацию функций Лоренца и арктангенсоид с наложенными ограничениями на их полуширину и энергетические положения [95]. Перед этим из спектра вычитали аппроксимированный с помощью полинома фон. Для учета дополнительного неоднородного и экспериментального уширения полученную аналитическую функцию сворачивали с функцией Гаусса, ширина которой составляла около 2.50 эВ. Количество ионов Ce в состоянии с каждой валентностью считали пропорциональным площади под кривой соответствующего Лоренциана.

4. Результаты исследований

4.1. Новые тройные фазы в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga

В ходе работы было получено 14 новых тройных соединений системы Ce-Ru-Ga (таблица 4.1), девять из которых существуют в точке и четыре существуют в области гомогенности. В системе La-Ru-Ga обнаружено восемь новых тройных интерметаллидов, четыре из которых существуют в области гомогенности, остальные – в точке (таблица 4.2).

Сведения в таблицах 4.1, 4.2 о тройных соединениях, отделенные жирной линией, относятся к литературным данным.

Таблица 4.1. Тройные соединения в системе Ce-Ru-Ga.

№	Фаза	Структ. тип	Пр. гр.	Параметры ячейки (Å, °)			Температура плавления
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂ (тригональная мод.)	Ce ₅ Ru ₃ Al ₂	<i>R3</i>	13.7892(3)		8.3095(2)	651.4
2	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂ (кубическая мод.)	La ₅ Ru ₃ Al ₂	<i>I2₁3</i>	9.688(3)			768.8
3	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	новый	<i>Pnna</i>	7.719(4)	18.578(9)	5.673(3)	847.9
4	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	новый	<i>I4/mmm</i>	10.1132(4)		8.1212(3)	707.3
5	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃	новый	<i>P2₁2₁2₁</i>	4.488(2)	6.912(4)	17.092(9)	967.0
6	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	Pr ₇ Co ₆ Al ₇	<i>P4/mbm</i>	13.6285(5)		4.3524(2)	
7	CeRu _{1.7} Ga _{1.3} (CeRu _{3-x} Ga _x)	PuNi ₃	<i>R-3m</i>	5.4149(13)		25.148(6)	
8	CeRu _{0.9} Ga _{1.1}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	5.4249(15)		8.675(3)	
9	CeRu _{1.3} Ga _{0.7} (CeRu _{2-x} Ga _x)	MgCu ₂	<i>Fddd</i>	7.5755(4)			
10	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)	
11	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)	
12	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)	
13	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58}	Fe ₂ P/K ₂ UF ₆	<i>P6-2m</i>	7.992(11)		4.335(8)	
14	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}						
15	Ce _{53.3} Ru ₄₁ Ga _{5.7}						
1	Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	Y ₂ Co ₃ Ga ₉	<i>Cmcm</i>	12.949(3)	7.638(2)	9.801(2)	
2	CeRu _{1.913} Ga ₈	CaCo ₂ Al ₈	<i>Pbam</i>	12.604(2)	14.711(2)	4.098(1)	
3	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	Sc ₂ Mn ₃ Si ₅	<i>P4/mnc</i>	11.3510(8)		5.8058(6)	
4	Ce ₂₆ Ru _x (Ga _{1-x}) ₁₇ Ce ₂₆ (Ru _{0.63} Ga _{0.37}) ₁₇ Ce ₂₆ Ru ₁₀ Ga ₇ *	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.

Таблица 4.2. Тройные соединения в системе La-Ru-Ga.

№	Фаза	Структ. тип	Пр. гр.	Параметры ячейки (Å, °)				Температура плавления
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
1	LaRu _{2.33} Ga _{0.67} (LaRu _{3-x} Ga _x)	PuNi ₃	<i>R-3m</i>	5.4442(4)		25.744(2)		844.0
2	LaRuGa	Cu ₂ Sb	<i>P4/nmm</i>	4.47662(8)		6.7574(3)		961.8
3	LaRu ₂ Ga ₃	НОВЫЙ	<i>Pnma</i>	12.0750(12)	5.8276(6)	6.2391(6)		1127
4	La ₃ Ru ₂ Ga ₂	НОВЫЙ	<i>P2₁/m</i>	5.819(3)	13.961(3)	12.207(3)	97.85(3)	773.5
5	LaRu _{1.3} Ga _{0.7} (LaRu _{2-x} Ga _x)	MgCu ₂	<i>Fddd</i>	7.7345(8)				822.9
6	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)		
7	La ₅ Ru ₃ Ga ₂	La ₅ Ru ₃ Al ₂	<i>I2₁3</i>	9.914(2)				
8	LaRuGa ₂ (La ₂₅ Ru ₂₅ Ga ₅₀)	НОВЫЙ	<i>Pnma</i>	7.537(3)	6.7709(15)	6.2154(21)		980.6
1	La ₂ Ru ₃ Ga ₉	Y ₂ Co ₃ Ga ₉	<i>Cmcm</i>	12.952(2)	7.657(1)	9.839(1)		
2	LaRu ₂ Ga ₈	CaCo ₂ Al ₈	<i>Pbam</i>	12.647(2)	14.733(2)	4.117(1)		
3	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	Sc ₂ Mn ₃ Si ₅	<i>P4/mnc</i>	11.4048(8)		5.8504(7)		

4.1.1. $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ и $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$

Параметры элементарных ячеек интерметаллидов $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ и $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ были определены автоматическим индцированием с использованием программного обеспечения WinXPow. В случае соединения $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ уточненные параметры ячейки: $a = 7.6861(6) \text{ \AA}$, $b = 18.6607(19) \text{ \AA}$, $c = 5.7779(5) \text{ \AA}$ ($F_{30} = 29.4$; все 71 отражение дифрактограммы были проиндцированы), а в случае $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$: $a = 5.819(3) \text{ \AA}$, $b = 13.961(3) \text{ \AA}$, $c = 12.207(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.85(3)^\circ$ ($F_{30} = 10.5$; основываясь на 34 проиндцированных отражениях). Ни в одной из баз данных не было обнаружено структурных аналогов со схожими параметрами.

Для уточнения кристаллической структуры интерметаллида $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ из отожженного поликристаллического образца путем механической фрагментации был извлечен монокристалл $0.02 \times 0.02 \times 0.02$ мм удовлетворительного качества. В отличие от $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$, практически все кристаллические фрагменты, извлеченные поликристаллического образца $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, были плохого качества. Кристалл, отобранный для рентгеноструктурного эксперимента состоял из нескольких доменов с параметрами ячейки, близкими к установленным ранее по порошку. Только 20% всех отражений принадлежали домену, который был в итоге использован для решения и уточнения кристаллической структуры.

Основные кристаллографические данные кристаллических структур $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ и $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ представлены в таблице П1. Уточненные координаты атомов и параметры атомного смещения собраны в таблице П2, в таблицах П3 и П4 представлены межатомные расстояния в структурах.

Несмотря на довольно большое значение конечного R -фактора, полученного для

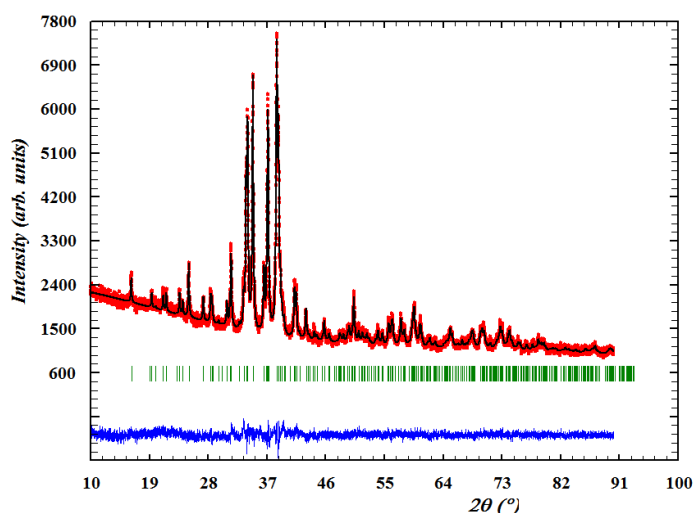


Рис. 4.1. Результаты уточнения структуры соединения $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ методом Ритвельда.

соединения с церием, результаты уточнения можно считать удовлетворительными, как можно отметить из разумных значений параметров атомного смещения и межатомных расстояний, обладающих достаточно небольшим вычисленным стандартным отклонением. Еще одним подтверждением корректности структуры, определенной для

интерметаллида $Ce_4Ru_3Ga_3$ стал анализ экспериментальной порошковой дифрактограммы по методу Ритвельда. Как видно на рис. 4.1, полученная таким образом теоретическая рентгенограмма хорошо согласуется с экспериментальными данными. Более подробные детали этого уточнения приведены в таблице П5.

Новое соединение $Ce_4Ru_3Ga_3$ кристаллизуется в ромбической ячейке, принадлежащей новому структурному типу, характеризующемуся пространственной группой $Pnna$. Параметры элементарной ячейки, уточненные из рентгеноструктурного монокристалльного эксперимента, следующие: $a = 7.719(4) \text{ \AA}$, $b = 18.578(12) \text{ \AA}$, $c = 5.673(3) \text{ \AA}$ (таблица П1).

Ячейка соединения $Ce_4Ru_3Ga_3$ включает в себя шесть кристаллографически независимых атомов, среди которых две позиции занимают атомы церия. Атом $Ce1$ обладает окружением из трех атомов церия, пяти атомов рутения и пяти атомов галлия, в то время как атомы $Ce2$ окружены тремя атомами церия, четырьмя атомами рутения и шестью атомами галлия (рис. 4.2).

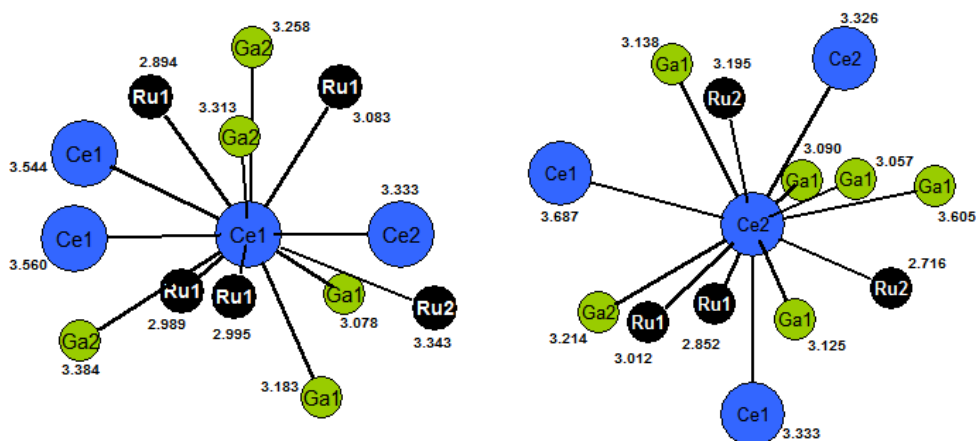


Рис. 4.2. Координационные полиэдры атомов $Ce1$ и $Ce2$ в тройном интерметаллиде $Ce_4Ru_3Ga_3$.

Интересной особенностью является наличие короткого расстояния между атомами $Ce2$ и $Ru2$ длиной 2.7167 \AA , меньшей, чем сумма соответствующих ковалентных радиусов (2.89 \AA) (таблица П3). Такое короткое расстояние $Ce-Ru$ может свидетельствовать о промежуточно-валентном состоянии атомов церия.

Координационным полиэдром атома $Ru1$ является двухшапочная искаженная тетрагональная антипризма, в которой одно из оснований образовано четырьмя атомами церия, а другое – двумя атомами церия и двумя атомами галлия (рис. 4.3). Дополнительный атом галлия находится над основанием из четырех атомов церия, а атом рутения – над вторым основанием.

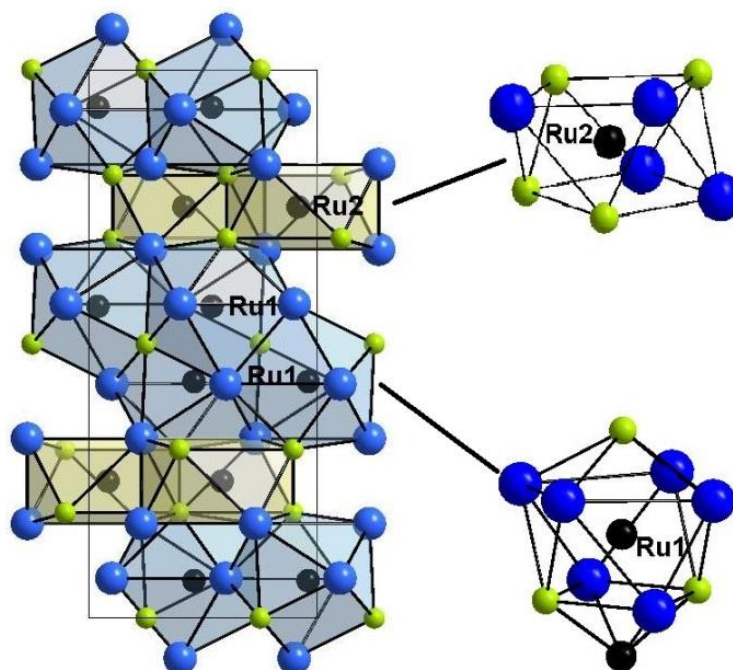


Рис. 4.3. Чередующиеся слои координационных полиэдров атомов Ru1 и Ru2 в кристаллической структуре $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$.

Ближайшее окружение атома Ru2 состоит из четырех атомов Ce и четырех атомов Ga, образующих искаженную тетрагональную антипризму. Полиэдры атомов Ru1 и Ru2 образуют в структуре интерметаллида двойной и монослой, соответственно, чередующиеся перпендикулярно направлению b (рис. 4.3). Эти полиэдры связаны друг с другом своими ребрами.

Полиэдр, окружающие атом Ga1, состоит из шести атомов церия, трех атомов рутения и одного атома галлия (рис. 4.4а). В свою очередь, окружение атома Ga2 имеет форму искаженной пентагональной призмы, основания которой образованы четырьмя атомами Ce и одним атомом Ru. Над каждым из оснований находится по одному атому рутения (рис. 4.4б).

При сравнении кристаллической структуры $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ с другими известными интерметаллическими галлидами можно заметить близкое сходство с соединениями

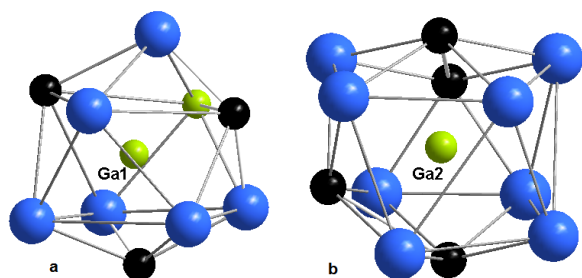


Рис. 4.4. Ближайшее окружение атомов Ga1 (а) и Ga2 (б) в структуре соединения $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$.

интерметаллическими галлидами можно заметить близкое сходство с соединениями $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$ (пространственная группа $Pbcm$, параметры элементарной ячейки: $a = 5.746 \text{ \AA}$, $b = 8.210 \text{ \AA}$ и $c = 13.478 \text{ \AA}$ [967]) и $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ (пространственная группа $P2_1/m$, параметры элементарной ячейки: $a = 5.817 \text{ \AA}$, $b = 13.980 \text{ \AA}$, $c = 12.224 \text{ \AA}$, $\beta = 97.958^\circ$),

полученному в ходе данных исследований. Как представлено на рис. 4.5а, структура

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$ построена из повторяющихся блоков состава A: $2[\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2]$ и A': $2[\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2]$, связанных друг с другом зеркальной плоскостью m .

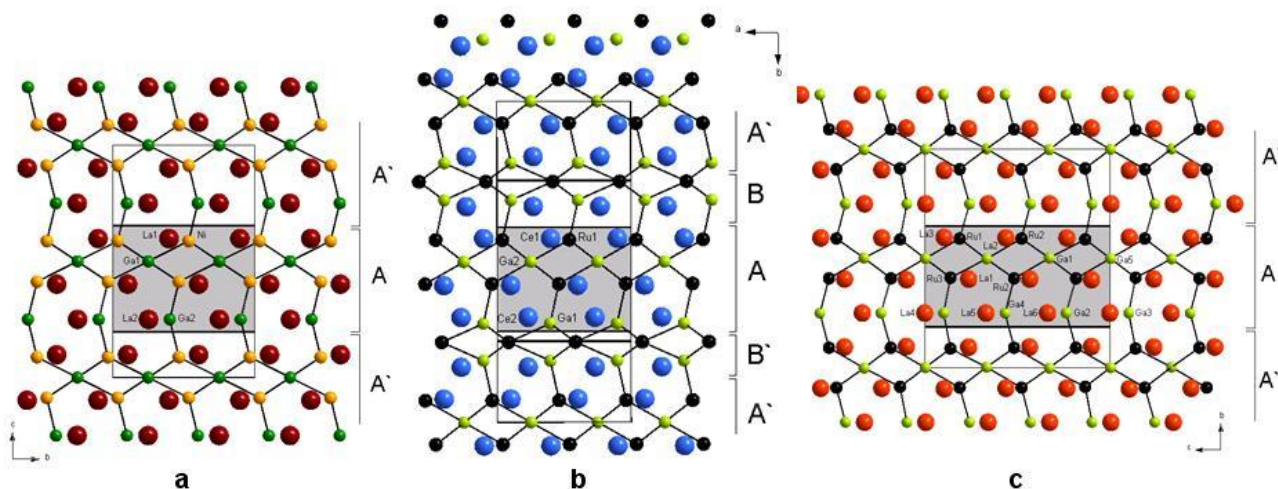


Рис. 4.5. Связь между кристаллическими структурами (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$, (b) $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ и (c) $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$. Блоки $2[\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2]$, $2[\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2]$ и $2[\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2]$ выделены серым.

Аналогичное строение блоков наблюдается и в случае $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ (рис. 4.5c). Параметры решетки a and c интерметаллида $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$ близки к параметрам a and b , соответственно, интерметаллида $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$. Как видно на рис. 4.5, параметр b элементарной ячейки $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$ включает в себя два звена цепочки (рис. 4.5a), в то время как параметр c в структуре $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ включает три аналогичных звена цепи (рис. 4.5c), что увеличивает этот параметр элементарной ячейки в полтора раза.

В кристаллической структуре $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ (рис. 4.5b) можно выделить аналогичный блок A: $2[\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2]$, здесь ориентированный перпендикулярно параметру b . Кроме того, обнаруживается гофрированный слой, состоящий из атомов Ce и Ga, который дополняется плоским слоем из атомов Ru. Вместе два слоя образуют блок B: $2[\text{CeRuGa}]$. Эти два разных блока A и B и создают фрагмент структуры, который связан скользящей плоскостью n с соседним фрагментом, построенным из соответствующих блоков A': $2[\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2]$ и B': $2[\text{CeRuGa}]$. Параметры решетки c и a интерметаллида $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ близки к параметрам a и b , соответственно, соединения $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$. Два дополнительных слоя в структуре $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ увеличивают параметр b примерно на 5.2 \AA по сравнению с параметром c ячейки $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$ и примерно на 4.7 \AA по сравнению с параметром b ячейки $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ [97].

Для соединения $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ была проведена рентгеновская спектроскопия вблизи края поглощения церия (XANES). Полученный при комнатной температуре спектр представлен на рис. 4.6.

На нем видно два максимума, относящиеся к состояниям церия $4f^1$ and $4f^0$, что подтверждает промежуточно-валентное состояние церия. Деконволюция спектра показала, что средняя валентность атомов церия при $T = 300$ К в структуре равна 3.19.

На рис. 4.7 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости нового соединения $Ce_4Ru_3Ga_3$. Во всем исследуемом температурном интервале магнитная восприимчивость не подчиняется закону Кюри-Вейса. Выше примерно 50 К общая форма кривой $\chi^{-1}(T)$ напоминает поведение типичное для систем с промежуточной валентностью [98].

Широкий минимум около 250 К, который можно соотнести с помощью формулы $T_{sf} = \frac{3}{2}T(\chi_{max})$ [7] с характеристической энергетической шкалой, связан с валентными флуктуациями при температуре около 375 К. Тем не менее, при низких температурах восприимчивость соединения $Ce_4Ru_3Ga_3$

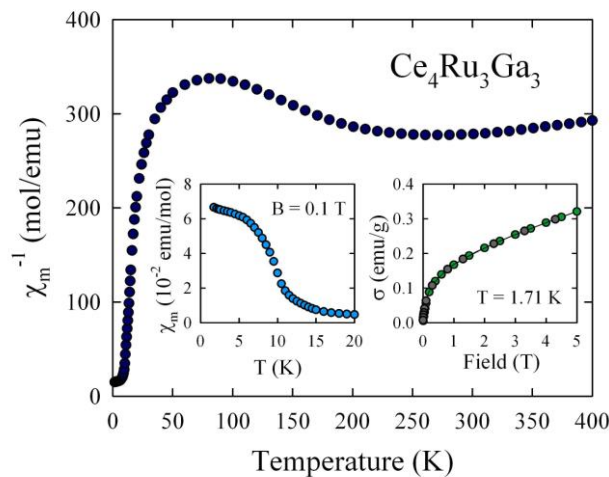


Рис. 4.7. Кривая магнитной восприимчивости интерметаллида $Ce_4Ru_3Ga_3$.

представляет собой своего рода магнитные корреляции дальнего порядка со слабым ферромагнитным характером. В результате чего появляется явный перегиб кривой $\chi(T)$ около 10 К и ферромагнитно-подобное искривление $\sigma(B)$ при значительно более низких температурах. Наблюдаемые низкотемпературные особенности могут сигнализировать о

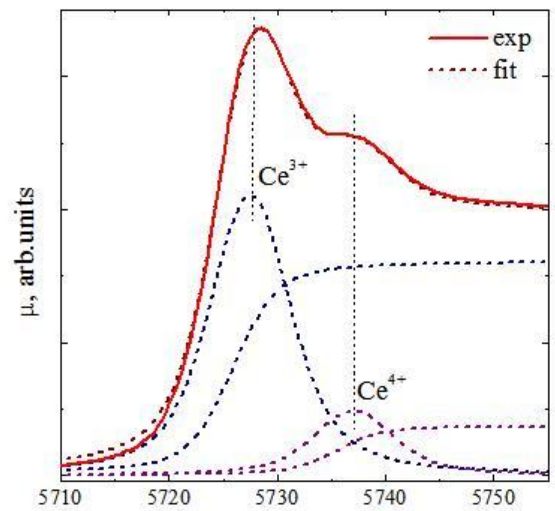


Рис. 4.6. L_3 -Ce XANES спектра интерметаллида $Ce_4Ru_3Ga_3$ и его

значительно увеличивается с уменьшением температуры вместо того, чтобы стремиться к постоянному значению, как ожидается для соединений с промежуточной валентностью. Вероятно, такое поведение возникает благодаря вкладу практически трехвалентных атомов церия, находящихся в кристаллографических позициях Ce1. Можно предположить из рис. 4.7, что подрешетка из атомов Ce

присутствии в изучаемом образце небольших количеств магнитных примесей, которые не были обнаружены в рентгенофазовых и локальных рентгеноспектральных исследованиях.

Как представлено на рис. 4.8, соединение $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ проявляет металлическую электрическую проводимость с сильно искривленной зависимостью $\rho(T)$ в изучаемом температурном интервале. При комнатной температуре удельное сопротивление составляет $\rho_{300\text{K}} = 360 \text{ мОм}\cdot\text{см}$, и с уменьшением температуры оно постепенно падает до значения $\rho_{4.2\text{K}} \approx 17 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ при $T = 4.2 \text{ К}$. Наблюдаемое соотношение $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4.2\text{K}}$ очень велико для поликристаллического материала, следовательно, говорит о высоком качестве изучаемого образца.

Общая вариация электрического сопротивления промежуточно-валентных систем определяется в основном рассеянием электронов проводимости на спиновых флуктуациях, фононах и структурных дефектах. В случае интерметаллида $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ следует дополнительно принимать во внимание взаимодействия с магнитными моментами, локализованными в позициях Ce1. Предположительно, значительное искривление зависимости $\rho(T)$, наблюдаемое при 50 К, является

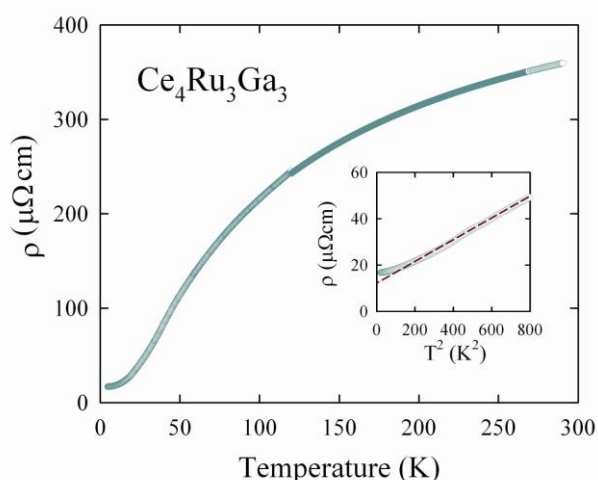


Рис. 4.8. Электрического сопротивление нового интерметаллида.

результатом комбинации нескольких механизмов рассеяния, и поэтому невозможен достоверный численный анализ экспериментальных данных. Тем не менее, при самых низких температурах, для промежуточно-валентных систем можно предполагать, что доминирующие вклады в сопротивление вносят электрон-электрон взаимодействия в жидкости Ферми [7], и, следовательно, можно наблюдать пропорциональную зависимость $\rho \sim T^2$. И в самом деле, как представлено на вставке к рис. 3.8, наблюдается поведение жидкости Ферми для соединения $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ в обширном температурном диапазоне до 30 К. Уточнение методом наименьших квадратов формулы $\rho = \rho_0 + AT^2$ с экспериментальными данными дали значения $\rho_0 = 11.7 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ и $A = 0.047 \text{ мОм}\cdot\text{см}/\text{K}^2$, где ρ_0 относится к упругому рассеянию на дефектах, а параметр A , связанный с сильными электронным корреляциями, обладает значением того же порядка, как заявлено для других промежуточно-валентных соединений на основе церия [7,98-99]. Интересно, что ниже 10 К сопротивление соединения $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ слегка отклоняется от поведения

жидкости Ферми. Это явление может относиться к упомянутой аномалии в зависимости $\rho(T)$, и, таким образом, интерпретироваться в понятиях избыточного рассеяния электронов проводимости в этом температурном диапазоне на магнитных возбуждениях, которые, возможно, являются локальными спиновыми флуктуациями. Последняя гипотеза исключает возможность наличия вклада примеси в низкотемпературном режиме в магнитную восприимчивость интерметаллида $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$. Соответственно, это стоит рассматривать как внутреннее свойство изучаемого соединения.

4.1.2. $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$

Кристаллическая структура соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ была определена с помощью метода монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Во время процесса уточнения было установлено, что кристалл проявляет центросимметричное двойникование. Удобной моделью для сравнения и описания структур стало соединение $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$, поскольку в системе La-Ru-Ga соединения с таким составом не образуется.

Состав новых соединений был подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа: $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (La 49.5 ат.%, Ru 22.5 ат.%, In 28.0 ат.%) и $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (Ce 50.0 ат.%, Ru 22.0 ат.%, Ga 28.0 ат.%). Оба интерметаллида кристаллизуются в ячейках новых структурных типов. Ячейка $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ относится к пространственной группе $I4mm$, $Z = 2$, ее параметры: $a = 10.1132(4)$, $c = 8.1212(3)$ Å. Интерметаллид $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ кристаллизуется в ячейке с центросимметричной пространственной группой $I4/mmm$, $Z = 2$, и параметрами $a = 10.604(3)$, $c = 8.535(5)$ Å. Экспериментальные условия и кристаллографические данные представлены в таблице П6. Атомные координаты, параметры атомного смещения и межатомные расстояния в структурах $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ и $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ приведены в таблицах П7 и П8, соответственно.

Структурная модель соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, полученная из монокристалльного эксперимента, была уточнена методом Ритвельда с использованием порошковых дифракционных данных (рис. 4.9, таблица П9).

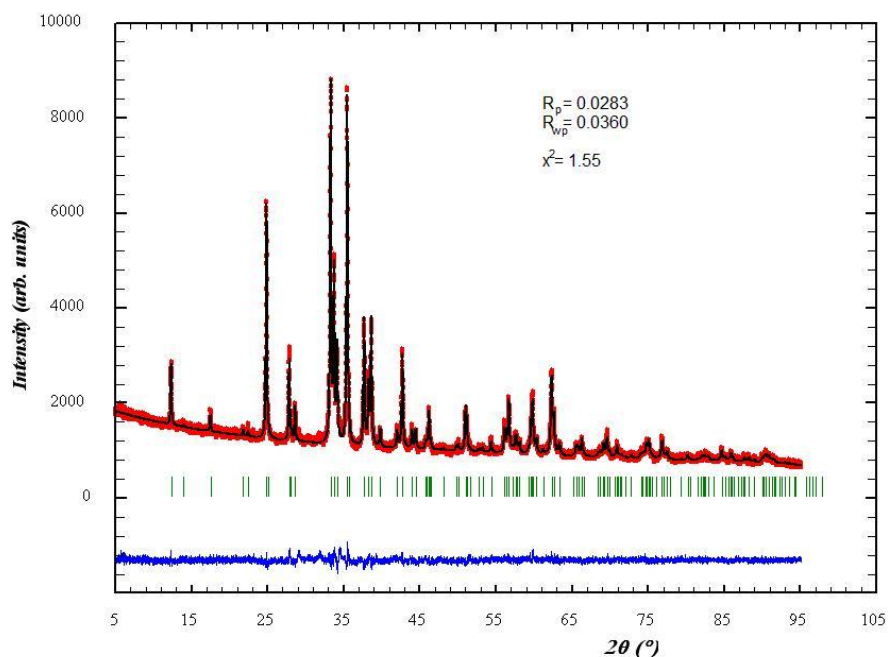
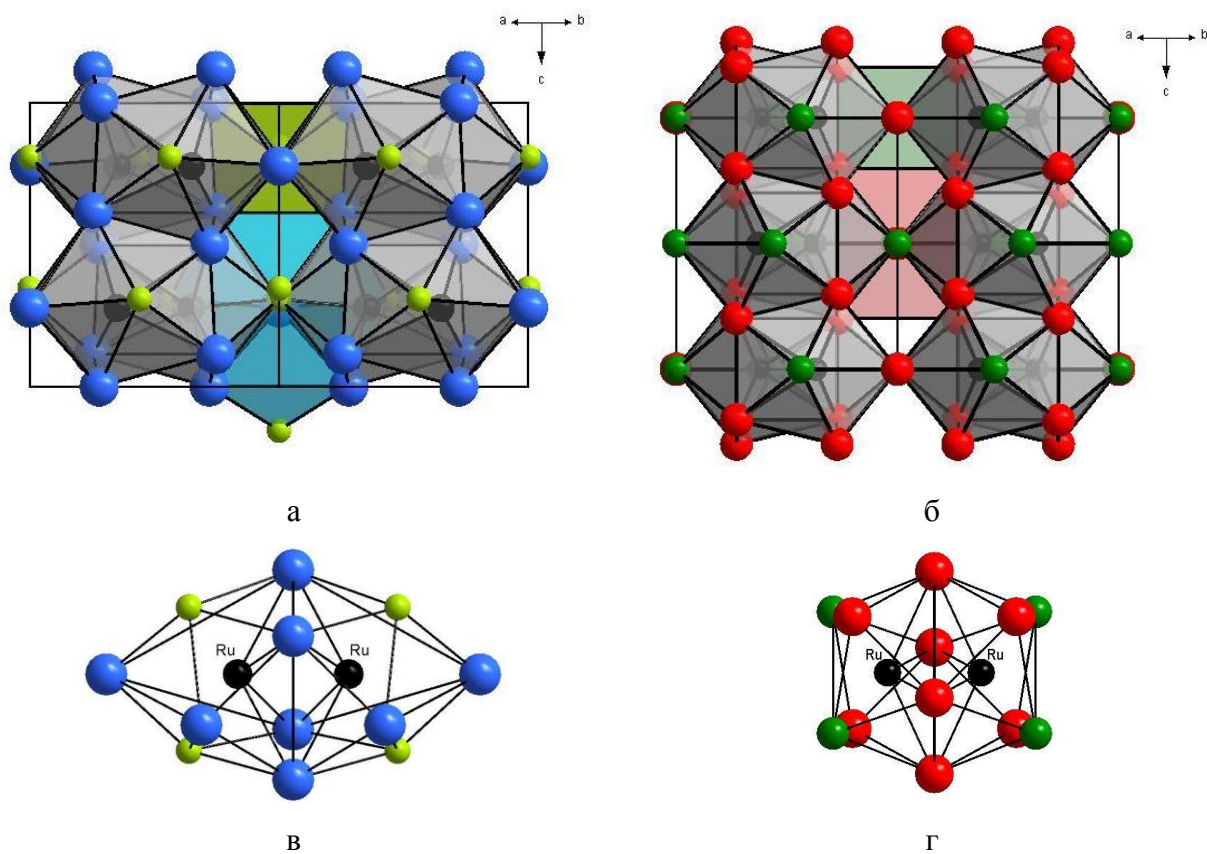


Рис. 4.9. Результаты уточнения структуры интерметаллида $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ методом Ритвельда.

Структуры соединений $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ построены из слоев двойных полиэдров рутения (рис. 4.10а-г). Пустоты между этими стопками занимают бесконечные каналы из полиэдров Ga1 и полиэдров Ce2 в случае $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (рис. 4.10д,ж) и In1 и La2 в случае $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (рис. 4.10е,з).



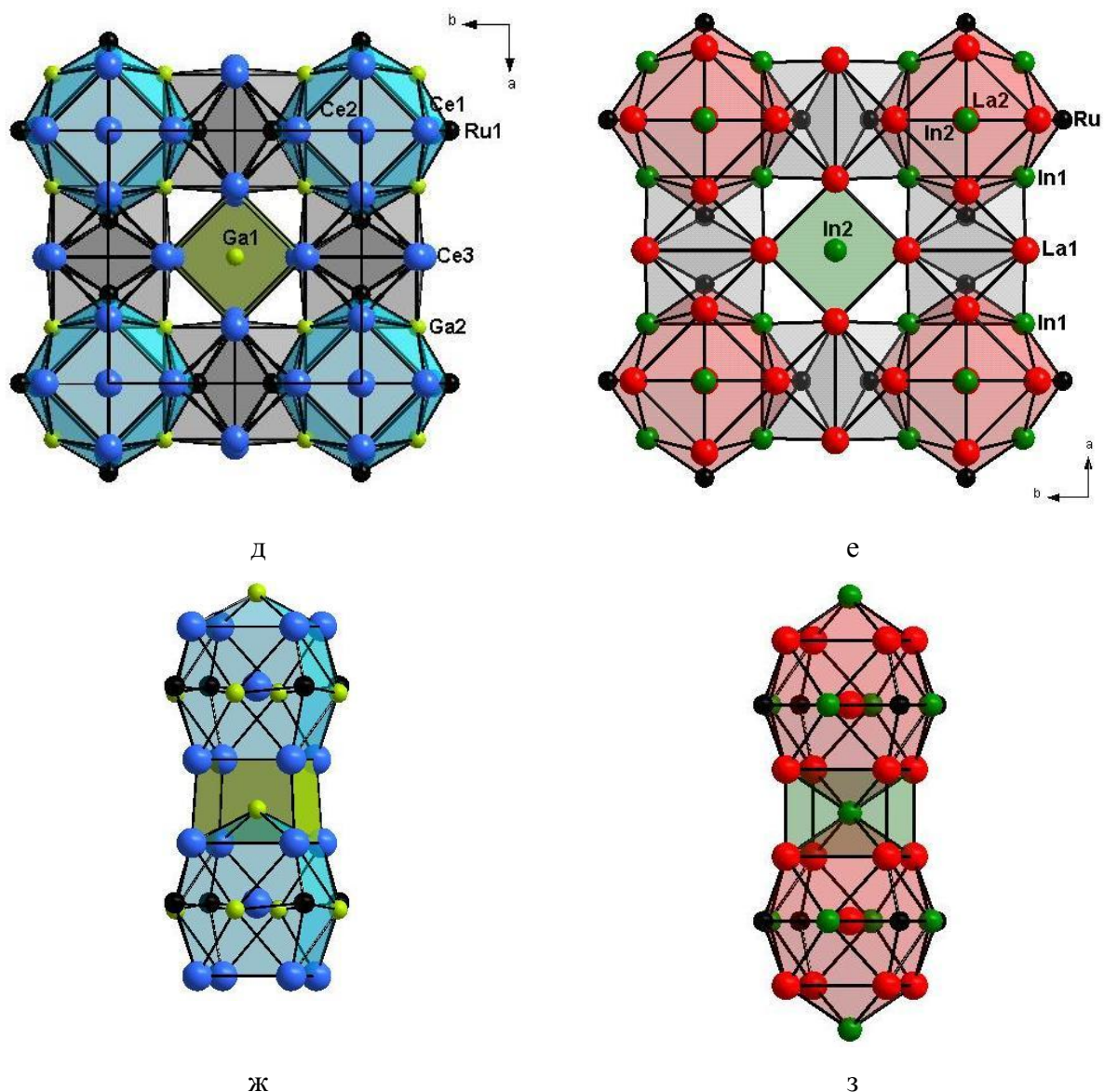


Рис. 4.10. Слои полиэдров в структурах $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (а) и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (б). Сдвоенный полиэдр рутения в структурах $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (в) и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (г). Проекция структур $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (д) и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (е) вдоль оси c . Каналы из полиэдров Ga1/In1 и полиэдров Ce2/La2 в структурах $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (ж) и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ (з), соответственно.

Отсутствие центра инверсии в структуре $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ по сравнению со структурой $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ дает одну дополнительную кристаллографически независимую позицию церия – Ce3. Координационные полиэдры Ce1, Ce3, и La1 в структурах интерметаллидов $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ и $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$, соответственно, схожи и образованы 14 атомами – $[\text{Ce}(\text{La})_6\text{Ru}_3\text{Ga}(\text{In})_5]$ (рис. 4.11).

Они могут быть представлены в виде искаженных тетрагональных антипризм, в которых шесть из восьми треугольных боковых граней центрированы.

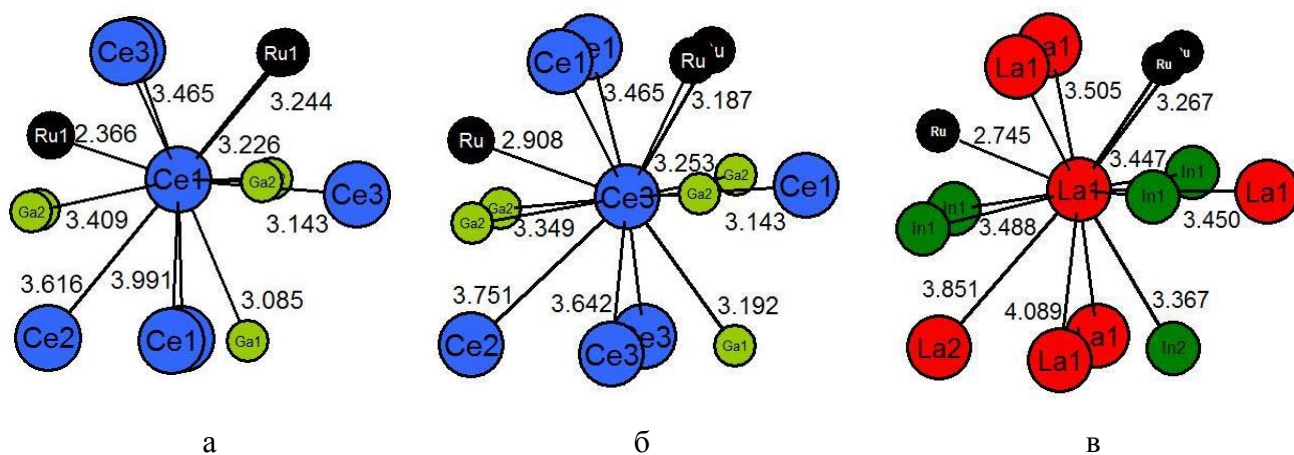


Рис. 4.11. Координационные полиэдры атомов Ce1 (а), Ce3 (б) и La1 (в).

Межатомные расстояния между центральным атомом и его ближайшими атомами в полиэдрах атомов Ce и La различаются: расстояния Ce1-Ce1 достигают 3.9910(6) Å, в то время как расстояния Ce3-Ce3 короче и достигают 3.6426(6) Å, а расстояния La1-La1 равны 4.089(2) Å. Кратчайшим расстоянием в структуре $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ является связь La1-Ru длиной 2.745(2) Å, что короче суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов. В $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ для сравнения длина расстояния Ce3-Ru составляет 2.9077(8) Å, а длина расстояния Ce1-Ru в полиэдре атома Ce1 еще короче по сравнению с суммой ковалентных радиусов, составляя всего 2.3664(8) Å. Другие два расстояния Ce1-Ru в полиэдрах равны 3.2442(6) Å и несколько длиннее аналогичных расстояний Ce3-Ru длиной 3.1872(6) Å и только немного короче связей La1-Ru длиной 3.3670(17) Å. Кроме того, связи между центральными атомами полиэдров и атомом Ce2 или La2 различаются: расстояние La1-La2, насчитывающее 3.8506(18) Å, длиннее расстояния Ce3-Ce1 длиной 3.751(6) Å в полиэдре Ce3, а также значительно длиннее расстояния Ce1-Ce2 длиной 3.6160(7) Å.

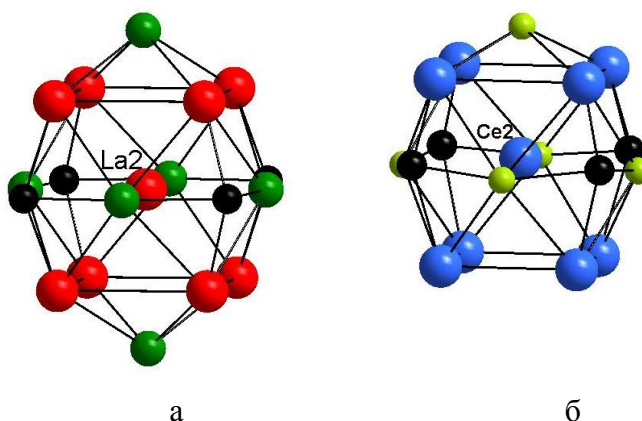


Рис. 4.12. Координационные полиэдры атомов La2 (а) и Ce2 (б).

Координационное окружение атома Ce2 (La2) можно описать как тетрагональные призмы из восьми атомов Ce (La) с четырьмя дополнительными атомами Ru над боковыми ребрами и четырьмя атомами Ga (In) над боковыми гранями призм (рис. 4.12).

В структуре $Ce_9Ru_4Ga_5$ один дополнительный атом Ga располагается над одним из оснований тетрагональной призмы, построенной атомами Ce2, а в $La_9Ru_4In_5$ два дополнительных атома In находятся над основаниями призмы из атомов La2.

На рис. 4.13 приведены координационные полиэдры атомов рутения в двух структурах. В обеих из них атом Ru окружен шестью атомами Ce (La), одним атомом Ru и двумя атомами Ga (In), которые образуют искаженную тригональную призму с двумя дополнительными галлия или индия и одним дополнительным атомом рутения над боковыми гранями. Расстояния между атомом рутения и двумя атомами La1 равны $2.745(2) \text{ \AA}$

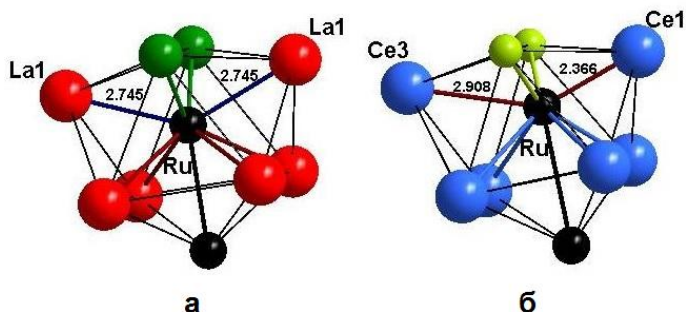


Рис. 4.13. Координационное окружение атомов рутения в структурах $La_9Ru_4In_5$ (а) и $Ce_9Ru_4Ga_5$ (б).

(рис. 4.13а). В случае $Ce_9Ru_4Ga_5$ атом Ru смещен к атому Ce1 (рис. 4.13б): расстояние Ce1-Ru – $2.3664(8) \text{ \AA}$, в то время как расстояние Ce3-Ru – $2.9077(8) \text{ \AA}$.

В структуре интерметаллида $Ce_9Ru_4Ga_5$ атом Ga1 окружен восемью атомами церия, образующими искаженную тетрагональную призму; окружение атома In1 в $La_9Ru_4In_5$

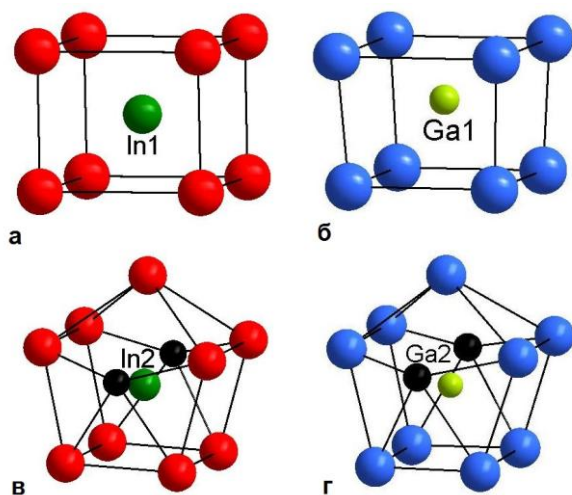


Рис. 4.14. Координационные полиэдры атомов In1 (а), Ga1 (б), In2 (в), Ga2 (г).

аналогично состоит из восьми атомов лантана, которые формируют прямоугольную призму (рис. 4.14). Атом Ga2 окружен девятью атомами церия и двумя атомами рутения, которые образуют усеченную пирамиду. Над двумя противоположными боковыми гранями расположены два атома рутения, а также один дополнительный атом церия находится над одним из оснований. Атом In2 обладает таким же окружением,

состоящим из девяти атомов лантана и двух атомов рутения.

Структура нового соединения $Ce_9Ru_4Ga_5$ интересна в первую очередь своим коротким расстоянием Ce-Ru. Это необычное явление часто связывают с валентными флуктуациями одного или нескольких атомов церия. Для того, чтобы оценить валентное состояние атомов церия в интерметаллиде $Ce_9Ru_4Ga_5$, был проведен L_3 -Ce XANES эксперимент. Полученный спектр представлен на рис. 4.15.

Пик поглощения, так называемая «белая линия» расщеплены из-за промежуточно-валентного состояния церия. Два максимума, относящиеся к двум разным вкладам валентности частично разделены. Подгонка показала, что средняя валентность церия в интерметаллиде $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ примерно ~ 3.10 при 7°C . Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными из монокристалльного эксперимента. Один из трех атомов Ce в структуре $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ образует короткое Ce1-Ru расстояние длиной $2.3664(8) \text{ \AA}$ с атомом Ru [100].

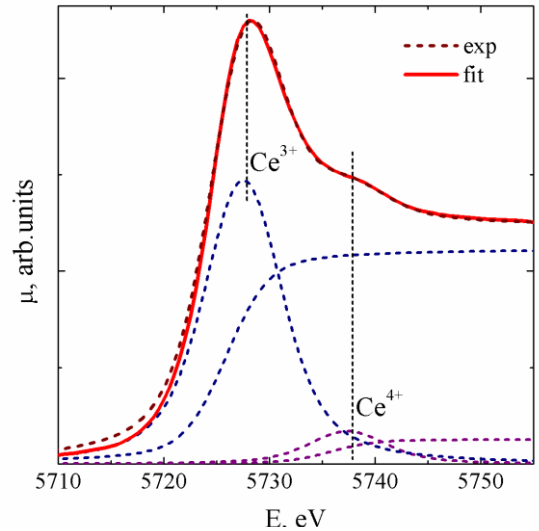


Рис. 4.15. XANES спектр соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$.

Согласно дифференциально-термическому анализу соединение $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ плавится при температуре 707°C и не претерпевает каких-либо фазовых превращений в температурном диапазоне $25\text{-}750^\circ\text{C}$.

Для образца соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ было проведено измерение магнитной восприимчивости, электрического сопротивления и теплоемкости.

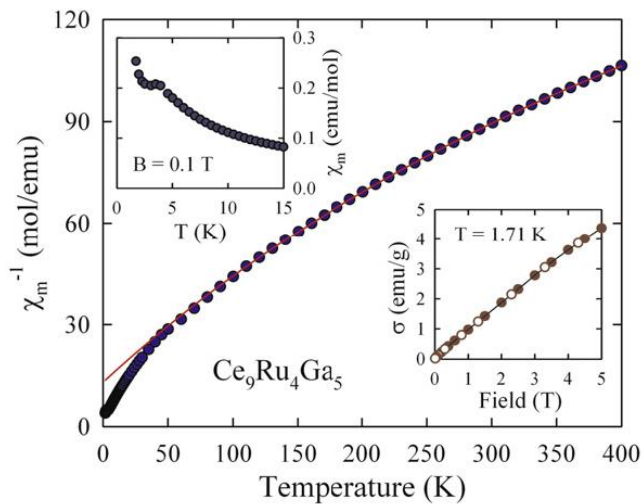


Рис. 4.16. Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости интерметаллида $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$. Сплошная линия изображает модифицированную Кюри-Вейсс подгонку. Верхняя вставка к рисунку показывает магнитную восприимчивость при низких температурах. Нижняя вставка представляет изменение поля намагниченности в $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, измеряемое при 1.71 K с повышением (черные кружки) и уменьшением (белые кружки) силы магнитного поля.

Во всем изучаемом температурном диапазоне обратная магнитная восприимчивость интерметаллида является криволинейной функцией от температуры (рис. 4.16). Выше 50 K , вариация $\chi^{-1}(T)$ может быть аппроксимирована

модифицированным законом Кюри-Вейсса $\chi(T) = \chi_0 + C/(T-\theta_p)$ с независимым от температуры вкладом $\chi_0 = 3.6 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСМ/моль, константой Кюри на моль $C = 2.47$ и парамагнитной Кюри температурой $\theta_p = -29.3$ К. И большое значение величины χ_0 , вычисленное для кривой $\chi^{-1}(T)$, и очень маленькое значение C (если считать, что все ионы церия в соединении трехвалентны, то ожидаемое значение $C = 7.258$ на моль) указывают на то, что ионы церия в образце находятся в промежуточно-валентном состоянии. Из полученного значения C можно оценить среднюю заселенность $4f^1$ подуровня в этом соединении при высоких температурах как примерно $1/3$. Такое значение соответствует среднему значению валентности 3.1. Согласно литературным источникам, максимально возможная валентность для состояния $4f^0$ в Ce-содержащих интерметаллидах составляет 3.30 [101]. И, если заселенность составляет $1/3$, то это предположение хорошо согласуется со значением средней валентности 3.1. Эта оценка согласуется с результатами XANES, которые показали, что средняя валентность церия при комнатной температуре насчитывает 3.10 (рис. 4.15).

Нестабильный характер $4f$ оболочки, как правило, препятствует образованию магнитно-упорядоченного состояния. Однако, в $Ce_9Ru_4Ga_5$ разные ионы церия находятся в разных валентных состояниях и, следовательно, близкие к трехвалентному состоянию могут вносить вклад в своего рода магнитное упорядочение. На самом деле, как можно

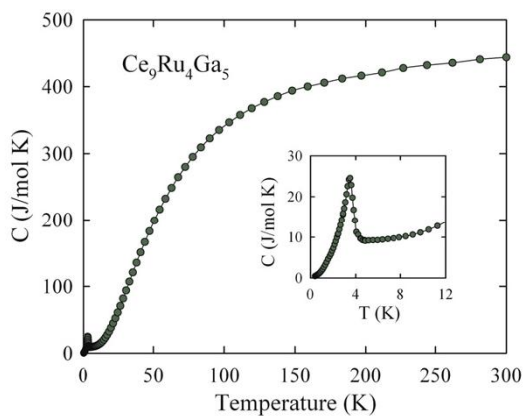


Рис. 4.17. Температурная зависимость теплоемкости $Ce_9Ru_4Ga_5$. Вставка к рисунку представляет теплоемкость, измеренную при низких температурах.

(небольшое искривление появляется только ниже 3.5 Т) и не имеет гистереза (см. нижнюю вставку к рис. 4.16), что исключает значительный внутренний (или ложный) ферромагнитный вклад.

Характер фазового перехода, предсказываемый из магнитных данных, подтверждается и температурной зависимостью теплоемкости (рис. 4.17)

увидеть на верхней вставке к рис. 4.16, кривая $\chi(T)$ проявляет слабый максимум около 3.5 К, что может сигнализировать о начале антиферромагнитного состояния. При еще более низких температурах, магнитная восприимчивость увеличивается с $T \rightarrow 0$, что может происходить в результате вклада некоррелированных Ce-магнитных моментов или/и свидетельствует о сложной магнитной

структуре соединения. Необходимо отметить, что намагничивание при 1.71 К практически пропорционально силе магнитного поля

На обычной кривой $C(T)$ появляется пик при $T_N = 3.7$ К. Скачок теплоемкости при переходе составляет примерно 18 Дж/(моль К), что близко к значению $\Delta C = 20.15$ Дж/(моль К), ожидаемому для простейшего антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов с угловыми моментами $J = 1/2$. Более того, общая энтропия при T_N насчитывает 15.8 Дж/(моль К), что хорошо согласуется с вышеприведенным предположением, что 1/3 ионов церия в $Ce_9Ru_4Ga_5$ несет вклад в магнитное упорядочение, т.к. энтропия каждого атома в этом случае должна быть равна 17.29 Дж/(моль К). При комнатной температуре теплоемкость насыщается при значении около 450 Дж/(моль К), что хорошо соответствует пределу Дюлонга-Пти $3nR = 448.98$ Дж/(моль К) для $n = 18$ атомов в формульной единице изучаемого соединения.

Другим доказательством характера магнитного фазового перехода в $Ce_9Ru_4Ga_5$ является температурная зависимость электрического сопротивления. Как показано на рис. 4.18, соединение демонстрирует электрическую проводимость металлического типа, хотя абсолютная величина сопротивления достаточно велика во всем изучаемом температурном диапазоне. Возможной причиной повышенных значений $\rho(T)$ является металлическая хрупкость измеряемого образца, который содержал множество микротрещин. Эта особенность, по-видимому, приводит к достаточно маленькому отношению остаточного сопротивления, определяемому как $RRR = \rho_{300K}/\rho_{0.4K}$, которое составляет примерно три. С уменьшением температуры сопротивление сначала уменьшается практически линейно (до температуры ≈ 150 К), а затем значительно уменьшается, проходит через широкий минимум около 40 К, а затем через максимум около 15 К, чтобы окончательно перейти в антиферромагнитное состояние.

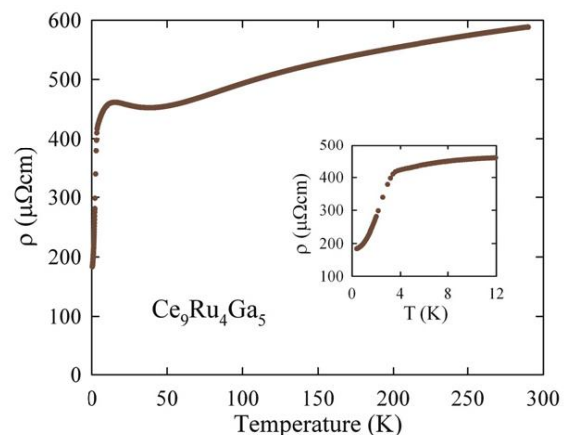


Рис. 4.18. Температурная зависимость электрического сопротивления $Ce_9Ru_4Ga_5$. Вставка показывает электрическое сопротивление, измеренное при низких температурах.

Температура Нееля, определяемая по изгибу $\rho(T)$ равна 3.8 К, что хорошо соответствует оценке из данных по теплоемкости.

При наложении магнитного поля электрическое сопротивление, измеренное непосредственно выше T_N , непрерывно уменьшается с увеличением поля. При увеличении температуры влияние магнитного поля на $\rho(T)$ быстро исчезает, что наблюдается на рис. 4.19, который представляет изотермы магнитного поля поперечного магнетосопротивления $Ce_9Ru_4Ga_5$ (магнитное поле накладывается перпендикулярно

электрическому току), которые определяются уравнениями $\Delta\rho/\rho = [\rho(B) - \rho(B=0)]/\rho(B=0)$. В отличие от обычного поведения кривых $\Delta\rho/\rho(B)$ в парамагнитном регионе, кривые, измеренные ниже T_N , обладают более сложным характером. В основном, это говорит о взаимодействии положительных и отрицательных вкладов в магнетосопротивление, которое скорее всего связано с антиферромагнитным упорядочением системы. Фактически, параболическая форма изотерм $\Delta\rho/\rho(B)$, наблюдаемая здесь при слабых магнитных полях, полностью соответствует постулату о влиянии магнитного поля на рассеяние электронов проводимости при изменении температуры на локализованных спинах, расположенных антипараллельно [102].

Для таких антиферромагнетиков положительный максимум в $\Delta\rho/\rho(B)$ появляется тогда, когда происходит метамагнитный переход, сопровождающийся уменьшением магнетосопротивления в парамагнитном состоянии, индуцированном полем.

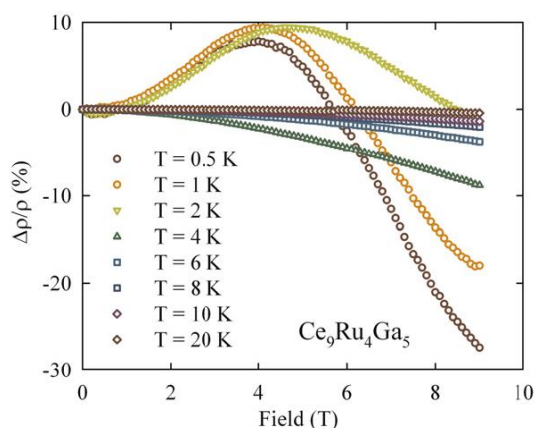


Рис. 4.19. Зависимости поперечного магнетосопротивления $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ от магнитного поля, измеренные для различных температур из магнитоупорядоченного и парамагнитного регионов.

Несмотря на то, что этот тип поведения был обнаружен для $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (см. изотерму при $T = 0.5$ K), метамагнитный сценарий не может быть применен для этого интерметаллида из-за очень необычного изменения максимума кривой $\Delta\rho/\rho(B)$ с изменением температуры (рис. 4.19).

Как видно из рис. 4.19, для $T \rightarrow T_N$ максимум магнетосопротивления несколько увеличивается и смещается в сторону более

сильных полей, в то время как для метамагнетиков ожидается обратный эффект [102]. Следовательно, данные $\Delta\rho/\rho(B)$ говорят о более сложном магнитном строении данного соединения с несколькими упорядоченными состояниями. Возможно, большой негативный вклад в магнетосопротивление, который доминирует ниже T_N в сильных полях, происходит благодаря некоторой ферромагнитной компоненте [103].

4.1.3. $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$

ЛРСА анализ одного из синтезированных в системе Ce-Ru-Ga образцов показал, что он содержит одну фазу с составом Ce (28.3 ± 0.6 ат.%) : Ru (28.4 ± 0.6 ат.%) : Ga (42.3 ± 0.6 ат.%). По данным рентгеновской дифракции (рис 4.20а, таблица П10) соединение кристаллизуется в ромбической системе с параметрами элементарной ячейки:

$a = 4.4927(5)$, $b = 6.9353(9)$ и $c = 17.110(2)$ Å. Дифференциально-термический анализ соединения (рис 4.20б) указывает на конгруэнтное плавление при температуре 1241(1) К.

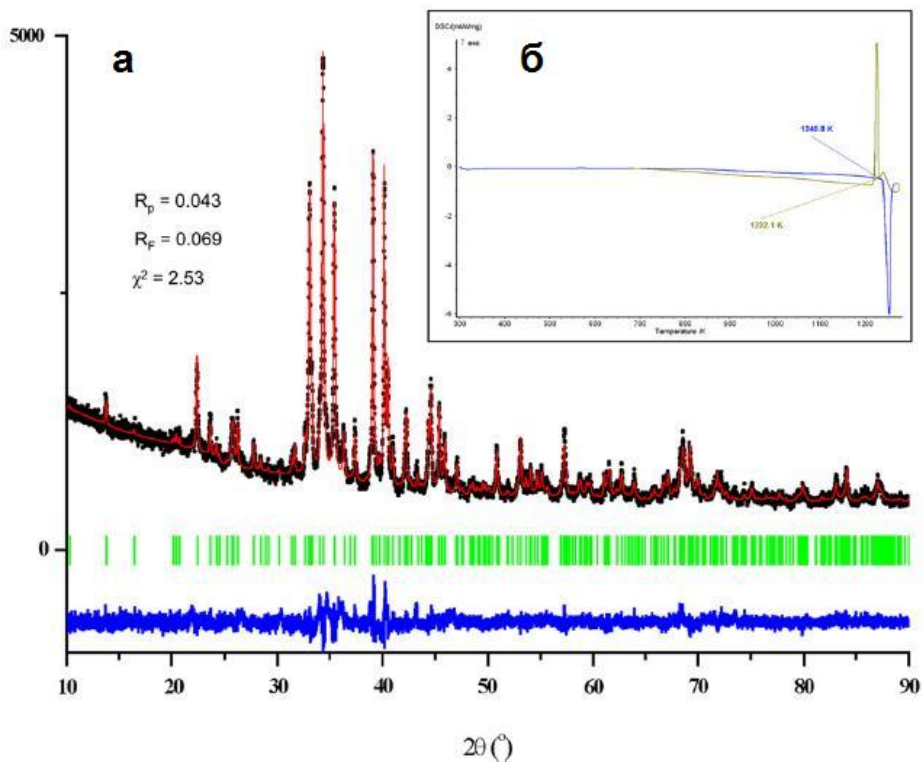


Рис. 4.20. Рентгенограмма нового соединения, рассчитанная по методу Ритвельда (а); кривая нагревания (синий цвет) и охлаждения (зеленый цвет) интерметаллида (б).

Полученные параметры решетки и распределение дифракционных интенсивностей указывают на близкое сходство структуры нового интерметаллида со структурой $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ (рис. 4.20а), принадлежащей к пространственной группе $Pnma$, в то время как соединение $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, согласно данным монокристалльного эксперимента, кристаллизуется в группе $P2_12_12_1$ (таблицы П11-12).

Структура нового галлида $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, кристаллизующегося в собственном структурном типе, является производной от структуры NdRh_2Sn_4 [104]. Соединение принадлежит одному структурному семейству с интерметаллидами $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$ [39], структуры которых также являются производными NdRh_2Sn_4 -типа (рис. 4.21). Другие представители данного семейства – это интерметаллиды со стехиометрическим составом $\text{PЗЭPM}_2\text{X}_4$, то есть CePM_2In_4 ($\text{PM} = \text{Pd}, \text{Pt}$) [105], $\text{PЗЭRh}_2\text{Sn}_4$ ($\text{PЗЭ} = \text{La-Sm}$) [104] и $\text{PЗЭAu}_2\text{In}_4$ ($\text{PЗЭ} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [106].

В структуре соединения $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ можно выделить сетчатые слои, перпендикулярные направлению [100] (рис. 4.21а). В каждой сетке атомы Ce, Ru и Ga образуют пяти- и восьмичленные циклы, соседние сетки смещены относительно друг друга.

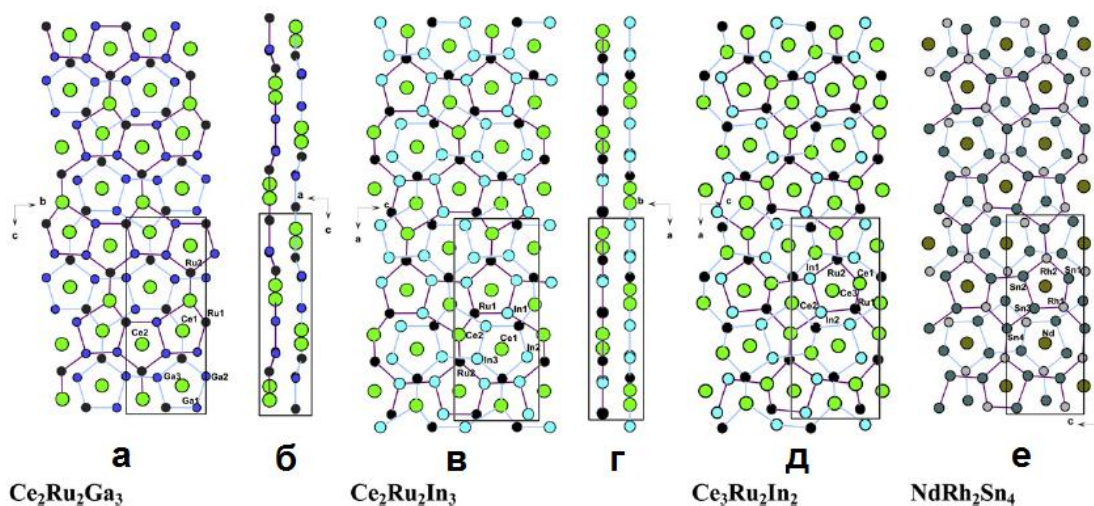


Рис. 4.21. Проекция структур $Ce_2Ru_2Ga_3$ вдоль [100] (а) и [010] (б) направлений; $Ce_2Ru_2In_3$ вдоль [010] (в) и [001] (г) направлений; $Ce_3Ru_2In_2$ (д) и $NdRh_2Sn_4$ (е) вдоль [010] направлений.

Расстояния Ru1-Ga1, Ru2-Ga2, Ru2-Ga3 и Ga2-Ga3 между слоями лежат в диапазоне 2.617(7) - 2.796(6) Å (таблица П13). В отличие от структуры $Ce_2Ru_2In_3$, которая построена из плоских сеток, структура $Ce_2Ru_2Ga_3$ состоит сетки гофрированные (рис. 4.21б).

На рис. 4.22 приведены координационные полиэдры всех независимых атомов в структуре соединения $Ce_2Ru_2Ga_3$. Только один из двух кристаллографически независимых атомов Ce является строительным элементом сетки, именно он (Ce1) образует в ней кратчайшие межатомные расстояния Ce1-Ru1 длиной 2.332(4) Å и Ce1-Ru2 длиной 2.434(4) Å. Атом Ce1 обладает координационным числом (КЧ), равным 11, будучи окруженным 7 атомами галлия и 4 атомами рутения в первой координационной сфере (Ce1-Ru 2.332(4) - 3.110(4) Å и Ce1-Ga 3.189(6) - 3.376(5) Å) (рис. 4.22а).

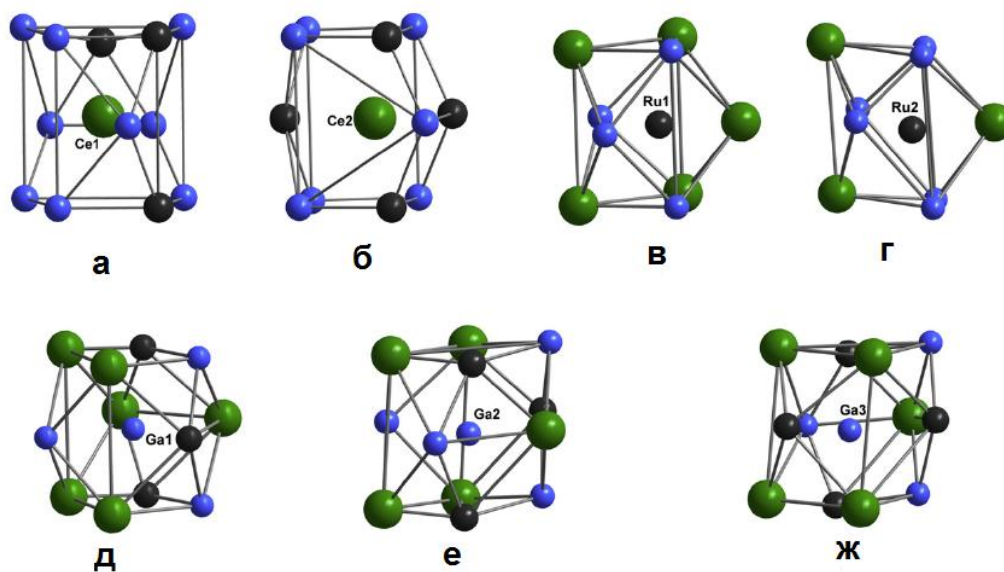


Рис. 4.22. Координационные полиэдры независимых атомов в структуре $Ce_2Ru_2Ga_3$.

Четыре атома Ce второй координационной сферы находятся на значительно более дальних расстояниях (3.478(3) – 3.700(4) Å). Координационный полиэдр атома Ce1 – это трехшапочная тетрагональная призма [Ru₄Ga₇] (рис. 4.22а). Два дополнительных атома рутения формируют кратчайшие расстояния с центральным атомом Ce1. Ближайшее окружение всех независимых атомов элементарной ячейки Ce₂Ru₂Ga₃ приведено на рис. 4.22. Другой атом Ce (Ce2) расположен в центре объемной пустоты и окружен 18 атомами на расстояниях от 2.908(4) Å до 3.700(4) Å. Ближайшие соседи атома Ce2 – девять атомов Ga и три атома Ru (КЧ = 12), как представлено на рис. 4.22. Два атома Ce и четыре атома Ru на расстояниях 3.609(4) – 3.700(4) Å образуют вторую координационную сферу атома Ce2. Полиэдр атома Ce2 может быть описан как искаженная четырехшапочная призма [Ru₃Ga₉] (рис. 4.22б). Из структурных соображений можно заключить, что атомы Ce1 и Ce2 отличаются по своему валентному состоянию; можно предположить, что атом Ce2 трехвалентен, а валентное состояние Ce1 промежуточное между тремя и четырьмя.

Полиэдры атомов Ru1 и Ru2 – трехшапочные тригональные призмы [Ce₅Ga₄] и [Ce₃Ga₆] (рис. 4.22в и г, соответственно). Каждый атом рутения смещен из центра призмы в сторону атома Ce1, который расположен над боковой гранью. Соответствующие связи Ru1-Ce1 и Ru2-Ce1 являются кратчайшими в структуре (таблица П24). Полиэдры атомов Ga1, Ga2 и Ga3 – искаженные четырехшапочные тетрагональные призмы [Ce₆Ru₃Ga₃] (рис. 2.22), [Ce₅Ru₃Ga₄] (рис. 4.22е), [Ce₅Ru₄Ga₃] и (рис. 4.22ж), соответственно.

В кристаллической структуре прототипа NdRh₂Sn₄ трехмерный каркас [Rh₂Sn₄]_{3∞} включает в себя только атомы Rh и Sn. Атомы редкоземельного элемента Nd располагаются в объемных пустотах каркаса (рис. 4.21е). Длина межатомных расстояний Rh-Sn (2.679(1)-2.923(2) Å) близка к сумме ковалентных радиусов Rh (1.25 Å) и Sn (1.41 Å), а длины расстояний Sn-Sn 3.019(3)-3.630(2) Å сравнимы с удвоенным атомным радиусом Sn (1.58 Å).

В системах Ce-Ru-X (X = In, Ga, Sn) при температуре 600 °C не образуется тройных интерметаллидов состава CeRu₂X₄. В этих системах наблюдается образование соединений с разными составами, а именно: Ce₂Ru₂Ga₃, Ce₂Ru₂In₃, Ce₃Ru₂In₂ со структурами, близко связанными с кристаллической структурой NdRh₂Sn₄.

В элементарных ячейках Ce₂Ru₂Ga₃ и Ce₂Ru₂In₃ (рис. 4.21а и в) одна из четырех позиций Sn структуры NdRh₂Sn₄ занята атомом Ce. В свою очередь, в структуре Ce₃Ru₂In₂ (рис. 4.21д) два из трех кристаллографически независимых атомов церия занимают две позиции олова элементарной ячейки NdRh₂Sn₄. Во всех этих соединениях присутствуют расстояния Ce-Ru значительно короче суммы ковалентных радиусов атомов церия и

рутения, равной 2.89 Å. В случае соединения $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$, связи Ce-Ru насчитывают 2.2345(9) Å и 2.2811(9) Å [39], а те, которые содержит структура $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$, 2.3225(8) Å и 2.3681(8) Å [39]. Для обоих интерметаллидов короткие Ce-Ru расстояния ориентированы вдоль большего параметра решетки, следовательно, он меньше (примерно на 1 Å), чем соответствующий параметр элементарной ячейки схожих фаз CePM_2X_4 (PM = Pd, Pt, Au; X = In, Sn) (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Параметры и объемы элементарных ячеек соединений, принадлежащих к структурному семейству NdRh_2Sn_4 .

Соединение	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$	$P2_12_12_1$	4.488(2)	6.912(4)	17.092(9)	530.2
		4.4927(5)	6.9353(9)	17.110(2)	533.1*
$\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$	$Pnma$	17.7054(4)	4.7144(1)	7.4072(1)	618.3
$\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$	$Pnma$	17.394(2)	4.9073(6)	7.669(1)	654.6
CePd_2In_4	$Pnma$	18.449(3)	4.5647(6)	7.4145(15)	624.4
CePt_2In_4	$Pnma$	18.460(4)	4.5299(13)	7.2670(16)	607.7
NdRh_2Sn_4	$Pnma$	18.535(3)	4.463(1)	7.229(1)	603.8

Кривая магнитной восприимчивости интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ представлена на рис. 4.23. Обратная магнитная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса (изображен сплошной линией), обладает узким минимумом при температуре $T_{\min} = 150$ К

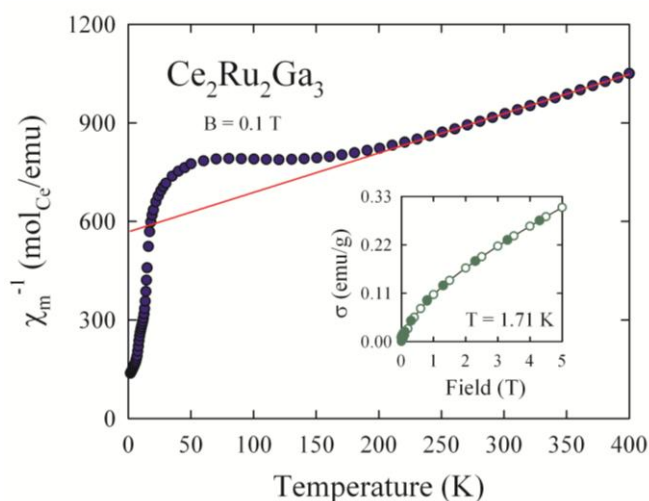


Рис. 4.23. Зависимость обратной магнитной восприимчивости интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ от температуры. Сплошная линия отображает Кюри-Вейсс поведение. Вставка: вариация намагниченности при 1.71 К при увеличении (полые значки) и уменьшении (закрашенные значки) силы магнитного поля.

и быстро падает ниже 50 К.

Параметры Кюри-Вейсса, полученные из экспериментальных данных выше температуры 250 К: $\mu_{\text{eff}} = 2.58(4)$ μ_B и $\theta_p = -473$ К. Эффективный магнитный момент μ_{eff} соответствует теоретически предсказанному (в рамках схемы Рассела-Саундерса) $2.54\mu_B$ для трехвалентного церия. Большая величина отрицательной парамагнитной температуры Кюри θ_p предполагает сильную гибридизацию между $4f$ оболочкой церия и электронными состояниями соседних

атомов. Несомненно, наблюдаемое поведение $\chi^{-1}(T)$ не может быть описано ни в понятиях чисто трехвалентного, ни исключительно промежуточно-валентного состояний. Это явление можно объяснить присутствием в кристаллической решетке соединения атомов церия в разных валентных состояниях. Межатомные расстояния Ce-Ru в структуре $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ сильно различаются для Ce2 и Ce1, таким образом, можно предполагать, что эти атомы номинально находятся в трехвалентном и промежуточно-валентном состояниях, соответственно. Вследствие этого, сильная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, наблюдаемая при низких температурах, относится к вкладу атомов Ce2. Следовательно, изотерма намагничивания при 1.71 К (см. вставку к рис. 4.23) в первую очередь отражает электронное состояние подрешетки Ce2. В свою очередь, форма $\chi^{-1}(T)$ при более высоких температурах управляется, в основном, вариацией эффективной валентности Ce1. В понятиях модели межконфигурационных валентных флуктуаций, разработанной авторами Sales и Wohleben [107], энергетическое разделение двух конфигураций в Ce1 происходит при температуре порядка 750 К, что может быть также заключено из параметров функции $\chi^{-1}(T)$ выше 250 К, характерных для $4f^1$. Характеристическая температура T_{sf} подрешетки Ce1, относящаяся к спиновым флуктуациям, может быть оценена как ≈ 230 К, если принять $T_{sf} = 3/2 T_{\min}$ [7].

Гипотеза о различных валентных состояниях атомов Ce2 и Ce1 в $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ находит подтверждение и в температурной зависимости электрического сопротивления интерметаллида, представленной на рис. 4.24.

При повышении температуры с 4.2 К сопротивление сначала ведет себя как для металла, что типично как для промежуточно-валентных систем при низких температурах [98, 99], так и для интерметаллидов, основанных на стабильных Ce^{3+} ионах. При

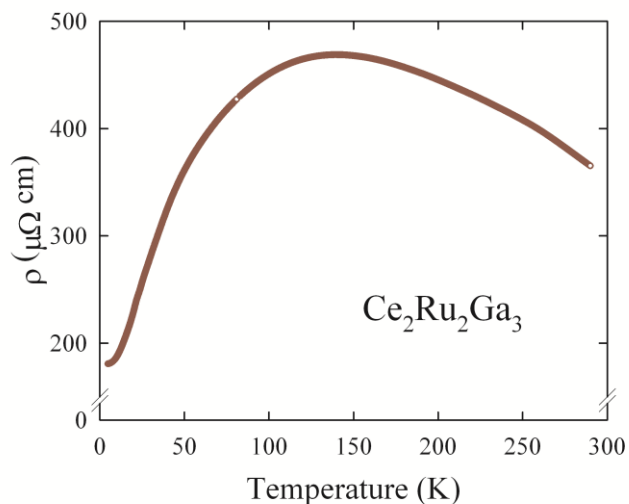


Рис. 4.24. Температурная зависимость электрического сопротивления $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.

температуре выше примерно 150 К, т.е. температуры, когда $\chi^{-1}(T)$ образует минимум, зависимость $\rho(T)$ демонстрирует отрицательный температурный коэффициент. Эта особенность говорит о Кондо рассеянии на цериевых магнитных моментах с переворотом спинов. Необходимо принимать во внимание то, что в этом температурном диапазоне важный вклад в электрическое сопротивление дает рассеяние на фононах, возбуждения

кристаллического поля и, возможно, еще локальные спиновые флуктуации со своими собственными (иногда достаточно сложными) температурными зависимостями.

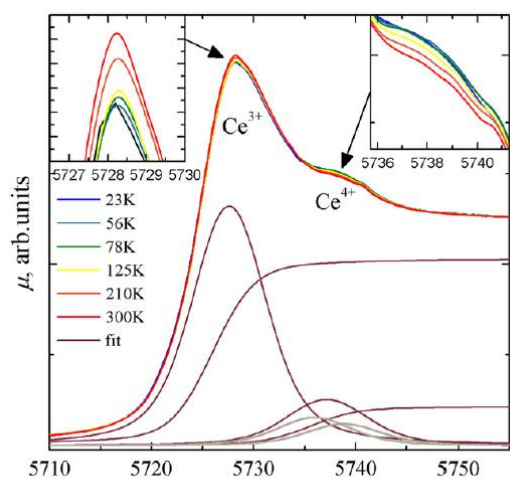


Рис. 4.25. Спектр XANES $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ при различных температурах в диапазоне от 23 до 300 К. Изменения во вкладах Ce^{3+} и Ce^{4+} представлены на вставках к рисунку. Компоненты функции подгонки для спектра также представлены на рисунке.

валентности атомов церия при нагревании от 23 К до комнатной температуры.

Стоит отметить, что наилучшая сходимость модели была достигнута, когда компонента Ce^{4+} в функции подгонки была разделена на два разных вклада, различающихся примерно на 2.9 эВ. Причиной этому может служить расщепление кристаллического поля конечного состояния церия $2p^5 4f^0 5d^*$, которое имеет место в различных церий-содержащих соединениях, например, в CeO_2 [108].

Средняя валентность атомов церия в структуре $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ уменьшается практически линейно от значения ~ 3.17 при 23 К до ~ 3.14 при 300 К (рис. 4.26).

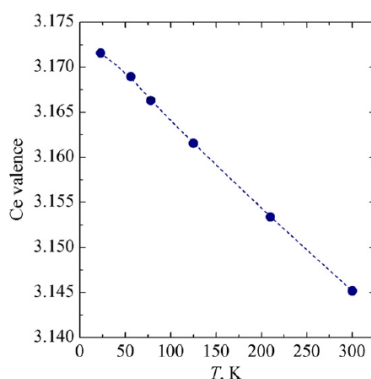


Рис. 4.26. Температурная зависимость средней валентности Ce. Значение стандартного отклонения для каждой из точек 0.005.

Это небольшое изменение может относиться к расширению решетки и увеличению межатомного расстояния Ce-Ru при нагревании.

4.1.4. $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$

Из литературы [45] известно существование двух изоформульных интерметаллидов $La_5Ru_3Al_2$ и $Ce_5Ru_3Al_2$, кристаллизующихся в кубической и тригональной ячейках с параметрами $a = 9.9543(1) \text{ \AA}$ (пр. гр. $I2_13$) и $a = 13.9270(3)$, $c = 8.3260(2) \text{ \AA}$ (пр. гр. $R3$) соответственно. Соединения относятся к одному структурному семейству. В точках с аналогичным составом в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga был синтезирован ряд образцов, в результате чего были получены новые соединения $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$.

Состав фаз был подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа. Кристаллическая структура новых интерметаллидов была определена с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллов, полученных, в случае $Ce_5Ru_3Ga_2$, на поверхности расплавленного однофазного образца и, в случае $La_5Ru_3Ga_2$, внутри расколотого образца. Результаты экспериментов представлены в таблице П14.

Тройные интерметаллиды $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$ кристаллизуются в кубической ячейке $La_5Ru_3Al_2$ -типа с параметрами $a = 9.688(3) \text{ \AA}$ и $a = 9.914(2) \text{ \AA}$, соответственно. Координаты атомов и параметры атомного смещения для обеих структур представлены в таблице П15.

Объемные изображения структур новых интерметаллидов представлены на рис. 4.27. Расстояния между атомами в структурах $Ce_5Ru_3Ga_2$ -куб и $La_5Ru_3Ga_2$ приведены в таблице П16.

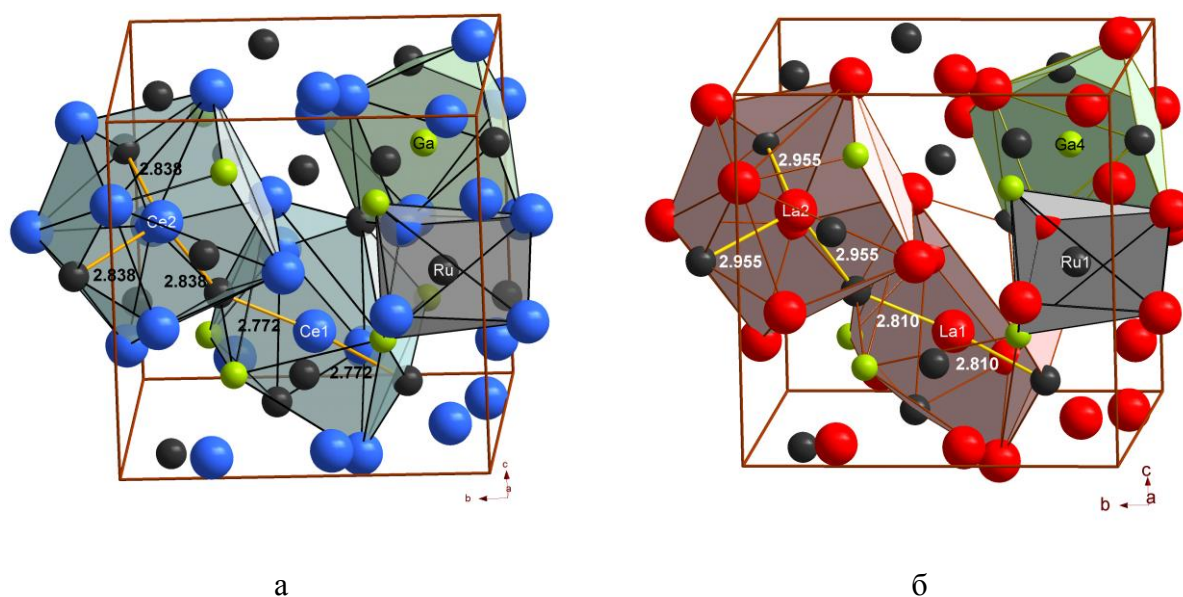


Рис. 4.27. Элементарные ячейки интерметаллидов $Ce_5Ru_3Ga_2$ -куб (а) и $La_5Ru_3Ga_2$ (б).

В обеих структурах можно выделить четыре кристаллографически независимых атома со схожим ближайшим окружением (рис. 4.28)

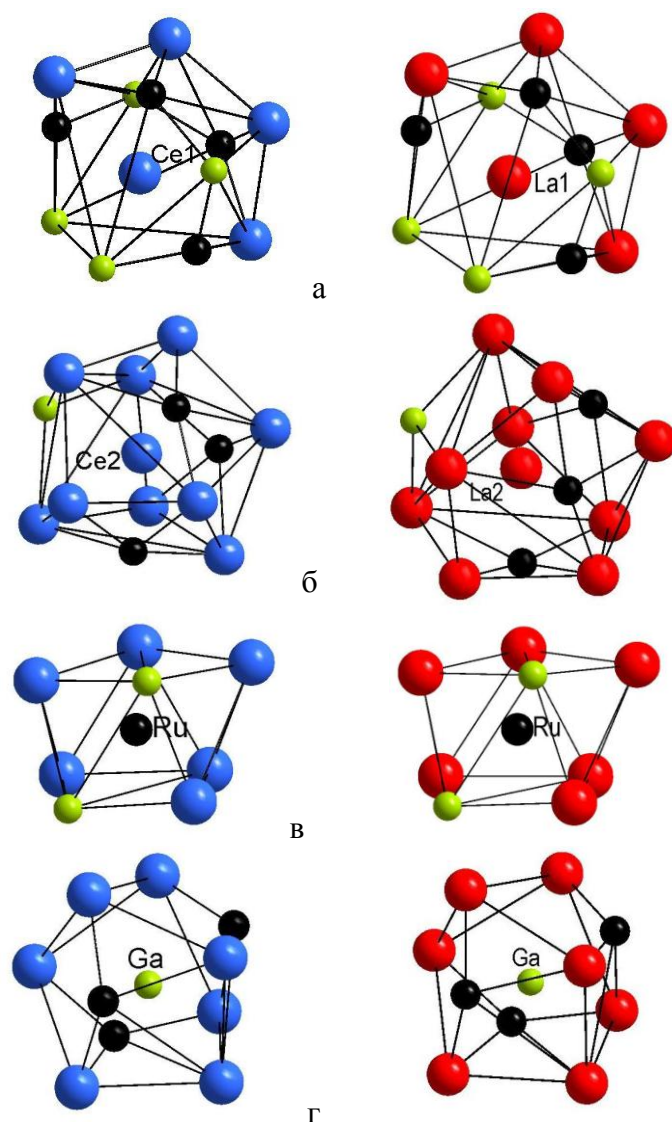


Рис. 4.28. Координационные полиэдры в структуре $Ce_5Ru_3Ga_2$ -куб и $La_5Ru_3Ga_2$.

Координационный полиэдр атома Ce1/La1 образован пятью атомами редкоземельного элемента, четырьмя атомами рутения и четырьмя атомами галлия (рис. 4.28а). Именно Ce1 в структуре $Ce_5Ru_3Ga_2$ образует с атомами рутения короткое расстояние длиной $2.772(2) \text{ \AA}$.

Ближайшее окружение атома Ce2/La2 состоит из 13 атомов: девяти атомов РЗЭ, трех атомов рутения и одного атома галлия (рис. 4.28б). Атом рутения окружен шестью атомами РЗЭ и двумя атомами галлия (рис. 4.28в), образующими искаженную антипризму, а атом галлия – семью атомами РЗЭ и тремя атомами рутения (рис. 4.28г).

По порошковым данным для интерметаллического соединения $Ce_5Ru_3Ga_2$ было проведено уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда, результаты которого представлены на рис. 4.29 и в таблице П17.

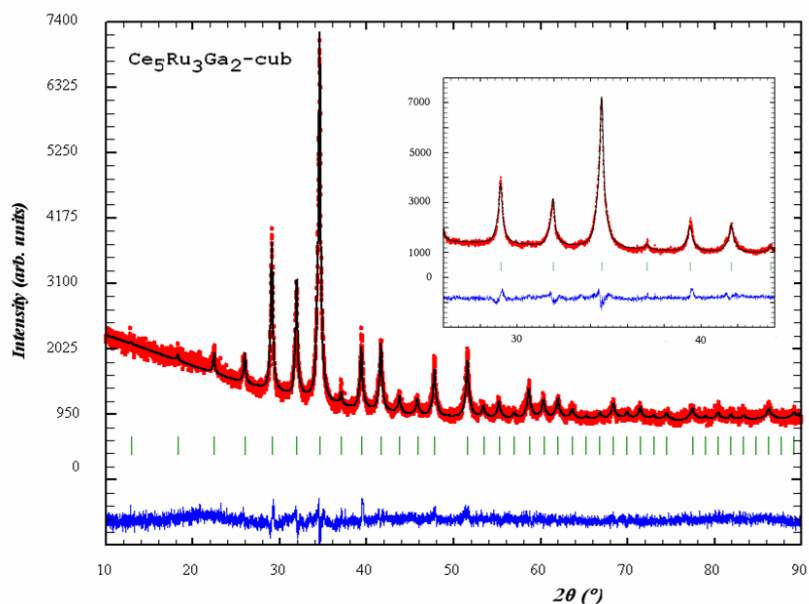


Рис. 4.29. Результаты уточнения структуры $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб по методу Ритвельда.

Следует отметить, что изоформульный алюминид $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ [46] кристаллизуется в тригональной ячейке (пр. гр. $R\bar{3}$), являющейся искажением кубической ячейки $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$. В условиях, выбранных для исследования системы Ce-Ru-Ga, образуется кубическая модификация $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$. Однако, добавление в исходную шихту от 0.4 до 1 ат. % алюминия приводит к образованию тригональной модификации этого соединения с параметрами элементарной ячейки $a = 13.7892(3)$, $c = 8.3095(2)$ Å, $Z = 6$ (таблицы П18-19). 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 $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -триг представляет собой трехмерный каркас, состоящий из атомов рутения и галлия и имеющий обширные пустоты, в которых располагаются атомы церия (рис. 4.30).

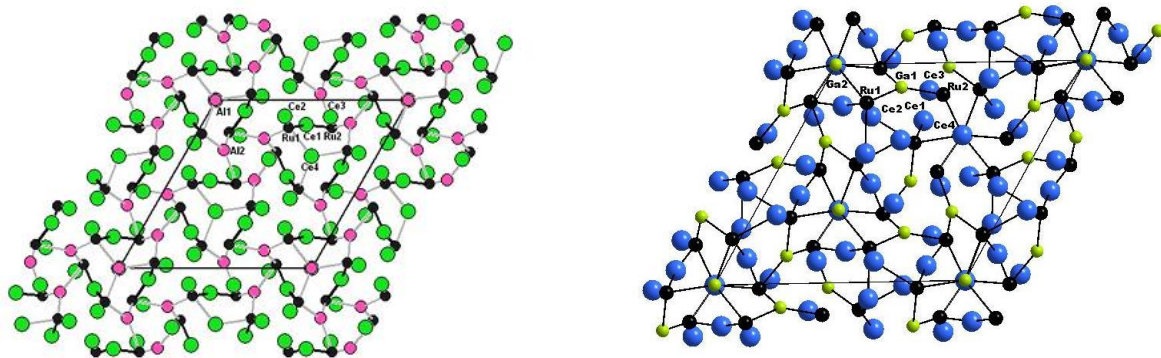


Рис. 4.30. Проекция элементарных ячеек в структурах тригональных модификаций: $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ (а), $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ (б).

В структуре тройного интерметаллида можно выделить восемь кристаллографически независимых атомов: Ce1, Ce2, Ce3, Ce4, Ru1, Ru2, Ga1 и Ga2 (рис. 4.31).

В окружение атома Ce1 входят восемь атомов церия, четыре атома рутения и четыре атома галлия (рис. 4.31а). Окружение атома Ce2 образуют девять атомов церия, пять атомов рутения и один атом галлия (рис. 4.31б). Атом Ce3 окружен схожим с атомами Ce1 и La1 в структурах $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$, соответственно, образом: четыре атома церия, четыре атома рутения и четыре атома галлия (рис. 4.31в). Координационный полиэдр атома Ce4 состоит из девяти атомов церия, трех атомов рутения и одного атома галлия (рис. 4.31г), как и атомы Ce2 и La2 в $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$, соответственно.

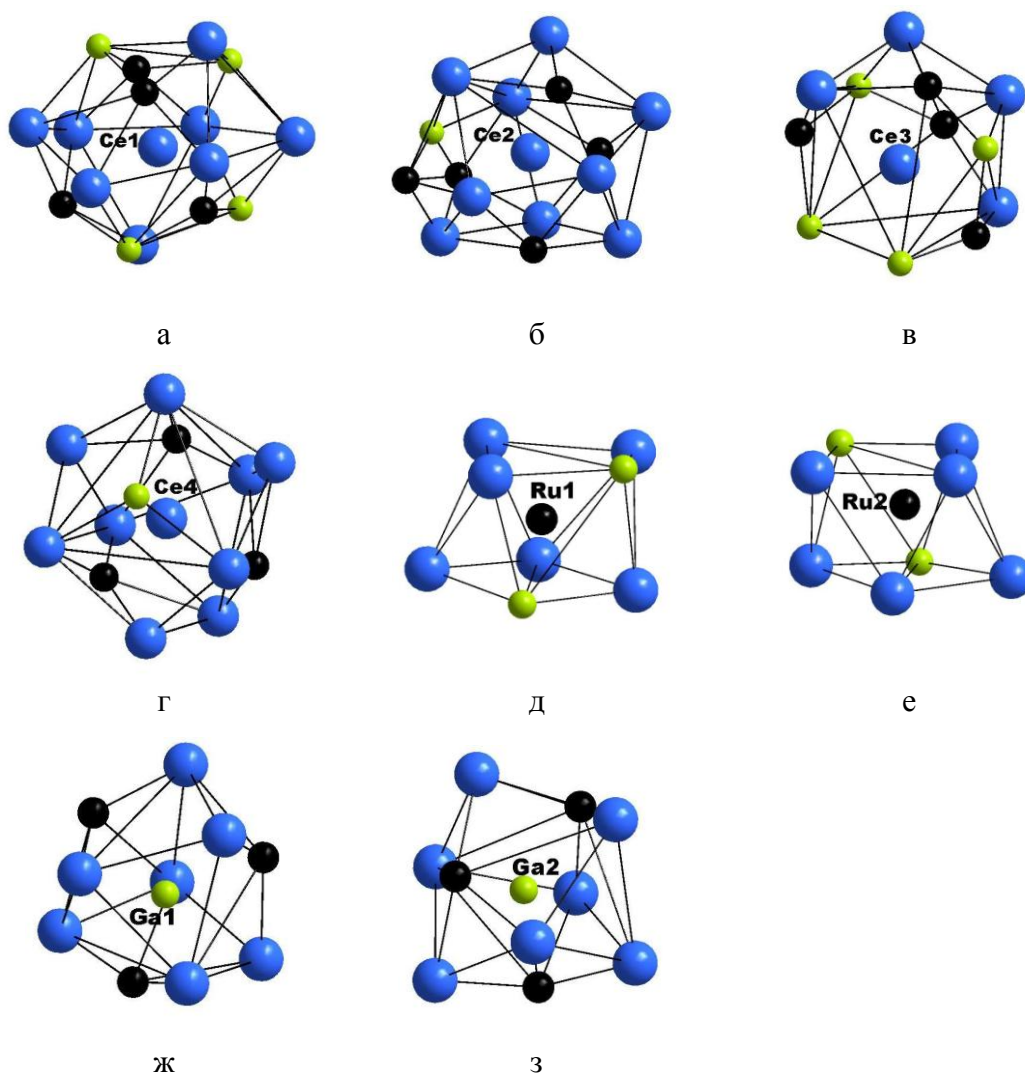


Рис. 4.31. Координационные полиэдры в структуре $Ce_5Ru_3Ga_2$ -триг.

Координационный полиэдр атома Ru1 представляет собой тетрагональную антипризму, аналогичную содержащейся в структуре кубической модификации данного

соединения и соединения $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, каждое основание которой образуют три атома церия и один атом галлия (рис. 4.31д). Подобно ему и окружение атома Ru2 (рис. 4.31е). Координационный полиэдр атома Ga1 состоит из семи атомов церия и трех атомов рутения, в случае атома Ga2 это так же семь атомов церия и три атома рутения (рис. 4.31ж,з), как для аналогичных кристаллографических позиций галлия в соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб и соединения $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$.

Главной особенностью этой структуры является наличие короткого Ce-Ru расстояния длиной 2.40(4) Å (таблица П20), которое значительно короче суммы даже ковалентных радиусов церия и рутения.

По порошковым данным было проведено уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда. Результаты уточнения структуры представлены на рис. 4.32 и в таблице П21.

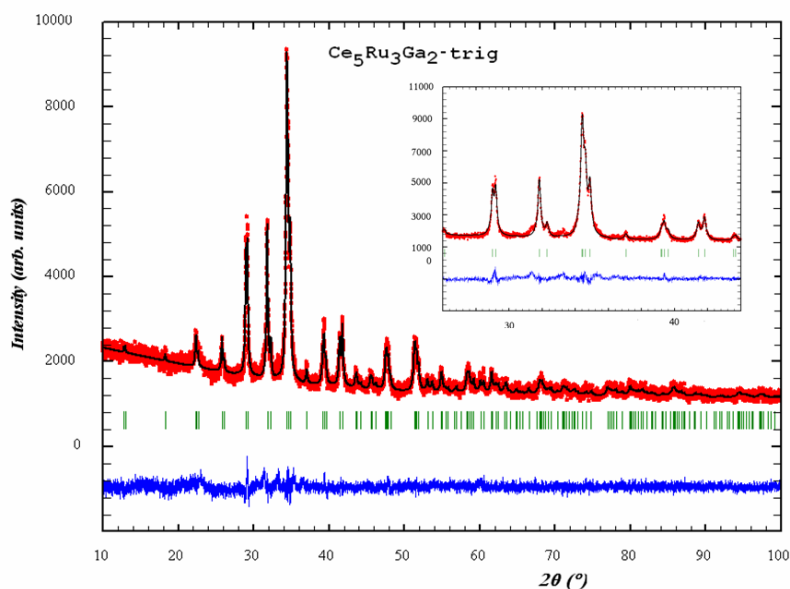


Рис. 4.32. Результаты уточнения структуры $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -триг по методу Ритвельда.

Для проведения дифференциально-термического анализа был использован однофазный образец тригональной модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$. Кусочек образца массой 0.012 г нагревали до 900°C со скоростью нагревания 10°C /мин. В результате термического анализа было определено, что $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ плавится при температуре 769 °C и претерпевает полиморфное превращение при температуре 651°C (рис. 4.33).

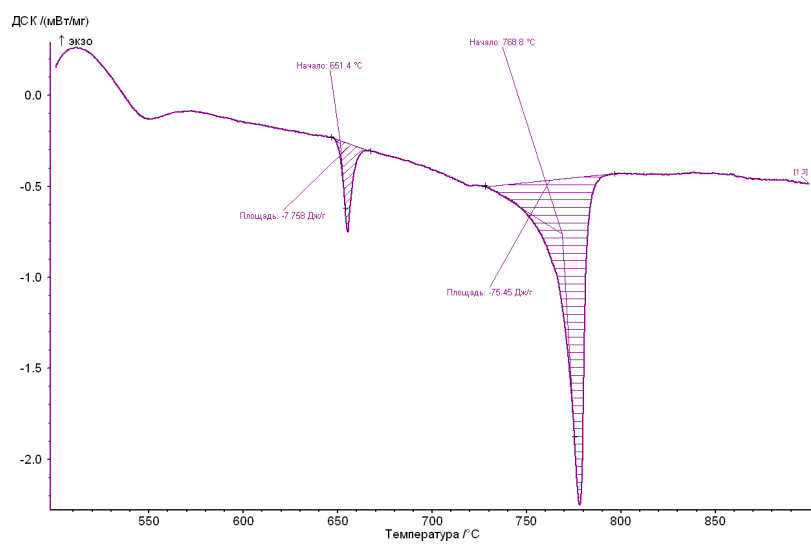
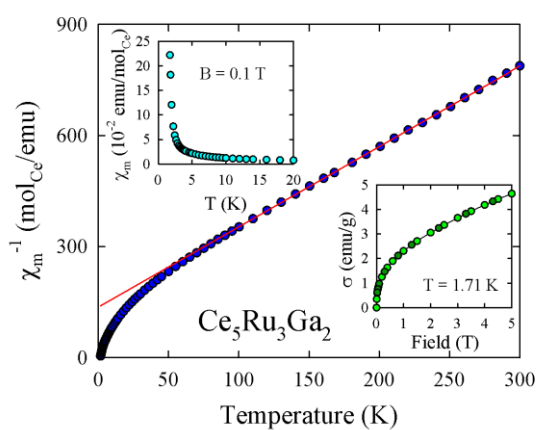


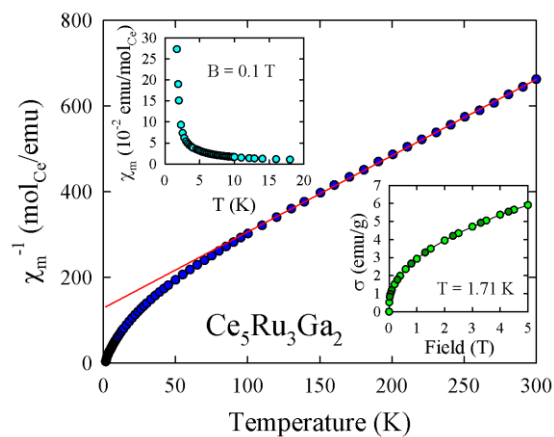
Рис. 4.33. Кривая нагревания тригональной модификации интерметаллида $Ce_5Ru_3Ga_2$.

Так как структуры обеих модификаций нового интерметаллида $Ce_5Ru_3Ga_2$ содержат укороченные относительно суммы даже ковалентных радиусов церия и рутения ($2.396(4) \text{ \AA}$ и $2.772(2) \text{ \AA}$ для тригональной и кубической модификаций, соответственно), то стало интересным измерение их физических свойств.

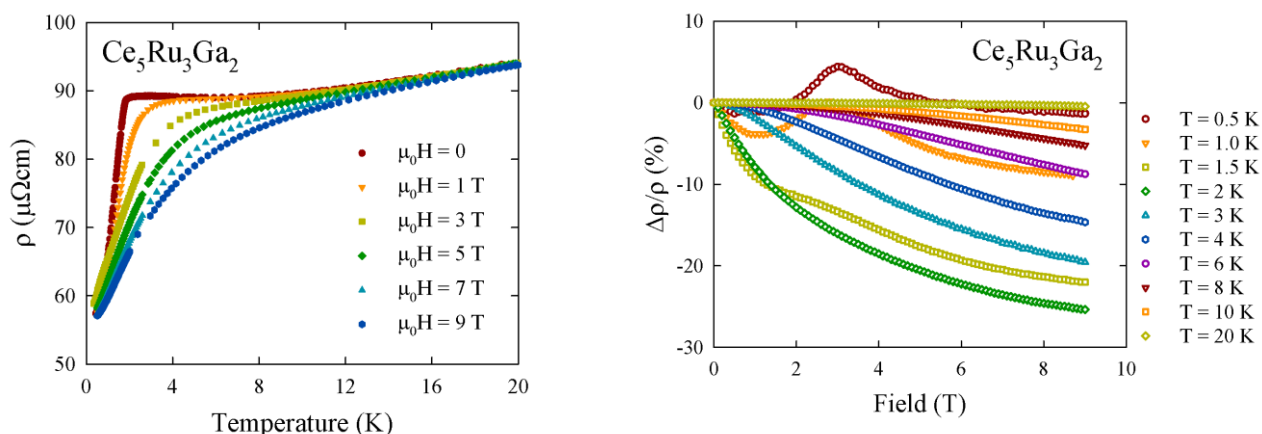
Обе модификации $Ce_5Ru_3Ga_2$ являются Кюри-Вейсс парамагнетиками благодаря наличию Ce^{3+} ионов. Кубическая модификация ИМС при температуре $1.9(1) \text{ }^\circ\text{C}$ подвергается антиферромагнитному упорядочению. Электрическая проводимость этого соединения демонстрирует Кондо эффект (рис. 4.34).



а. $Ce_5Ru_3Ga_2$ -куб



б. $Ce_5Ru_3Ga_2$ -триг



В.

Г.

Рис. 4.34. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости кубической (а) и тригональной (б) модификаций интерметаллида $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$. Температурная зависимость электрического сопротивления $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб (в). Изотермическое магнетосопротивление $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб для различных температур (г).

Для кубической модификации интерметаллида $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ была проведена рентгеновская спектроскопия на краю поглощения церия (рис. 4.35).

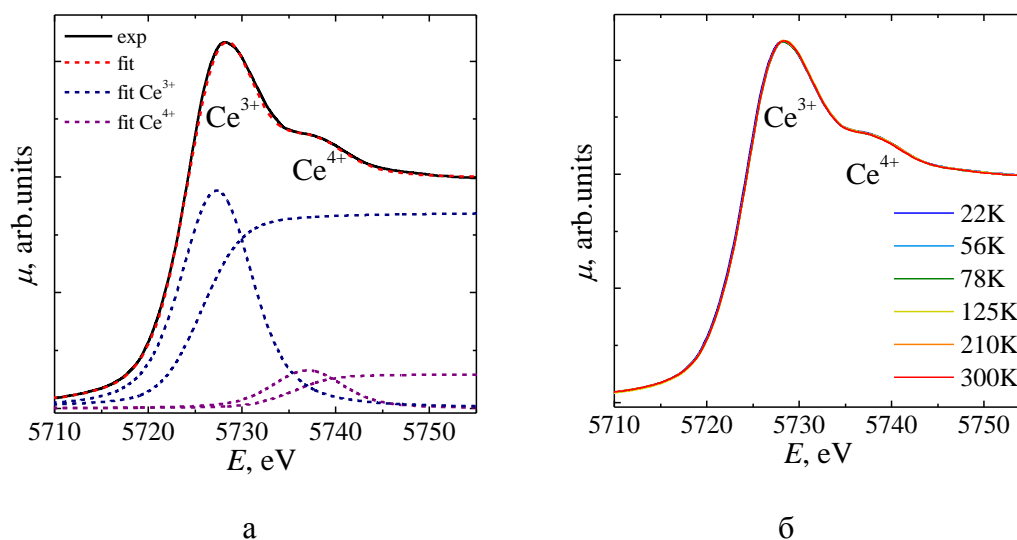


Рис. 4.35. Спектр XANES кубической модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ (а) при температуре 22 К и в диапазоне температур от 22 до 300 К (б).

По результатам спектроскопии было установлено, что средняя валентность атомов церия составляет ≈ 3.14 при температуре 300 К и практически не меняется в зависимости от температуры.

4.1.5. $\text{CeRu}_{3-x}\text{Ga}_x$, $\text{LaRu}_{3-x}\text{Ga}_x$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_{7-x}\text{Ga}_x$ и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$

В тройных системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga были синтезированы несколько новых соединений с областями гомогенности $\text{CeRu}_{3-x}\text{Ga}_x$, $\text{LaRu}_{3-x}\text{Ga}_x$ и $\text{Ce}_2\text{Ru}_{7-x}\text{Ga}_x$. Из образцов были извлечены монокристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного

анализа, в результате которого были определены структуры и составы новых интерметаллидов: $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$, $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ и $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$, соответственно. Первые два соединения кристаллизуются в тригональной элементарной ячейке с пространственной группой $R\bar{3}m$, $Z = 9$, в то время как $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ кристаллизуется в гексагональной ячейке с пространственной группой $P6_3mc$, $Z = 4$ (таблица П21). Параметры элементарной ячейки $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$: $a = 5.4149(13)$, $c = 25.148(6)$ Å; а $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$: $a = 5.4442(4)$, $c = 25.744(2)$ Å. Схожие параметры и у ячейки $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$, принадлежащей к структурному типу Gd_2Co_7 [109]: $a = 5.4394(3)$, $c = 24.641(2)$ Å (таблица П21).

Структуры интерметаллидов $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ и $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ принадлежат к структурному типу PuNi_3 [110] и являются структурными аналогами соединений $\text{YbZn}_{1.9}\text{Al}_{1.1}$ [111], $\text{DyFe}_{2.6}\text{Al}_{0.4}$ [112], $\text{UCo}_{1.8}\text{Al}_{1.2}$ [113] и YbCuAl_2 [114]. Новые структуры построены из чередующихся слоев, образованных координационными полиэдрами смешанных позиций Ru/Ga или Ga в $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ и $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$, соответственно, и полиэдрами редкоземельных элементов (рис. 4.36).

Полиэдры редкоземельных элементов (Ce_2 или La_1) представляют собой гексагональные призмы с двумя атомами церия над основаниями и шестью атомами галлия над боковыми гранями. Полиэдры атомов в позиции Ru3/Ga3 можно описать как сочлененные через общую вершину тетраэдры из атомов рутения с шестью дополнительными атомами церия. В структуре состава $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ нет смешанных позиций, но, по-видимому, с увеличением содержания галлия, его атомы будут располагаться в позициях, занимаемых атомами рутения по статистике, как в аналогичном соединении с церием (таблица П22).

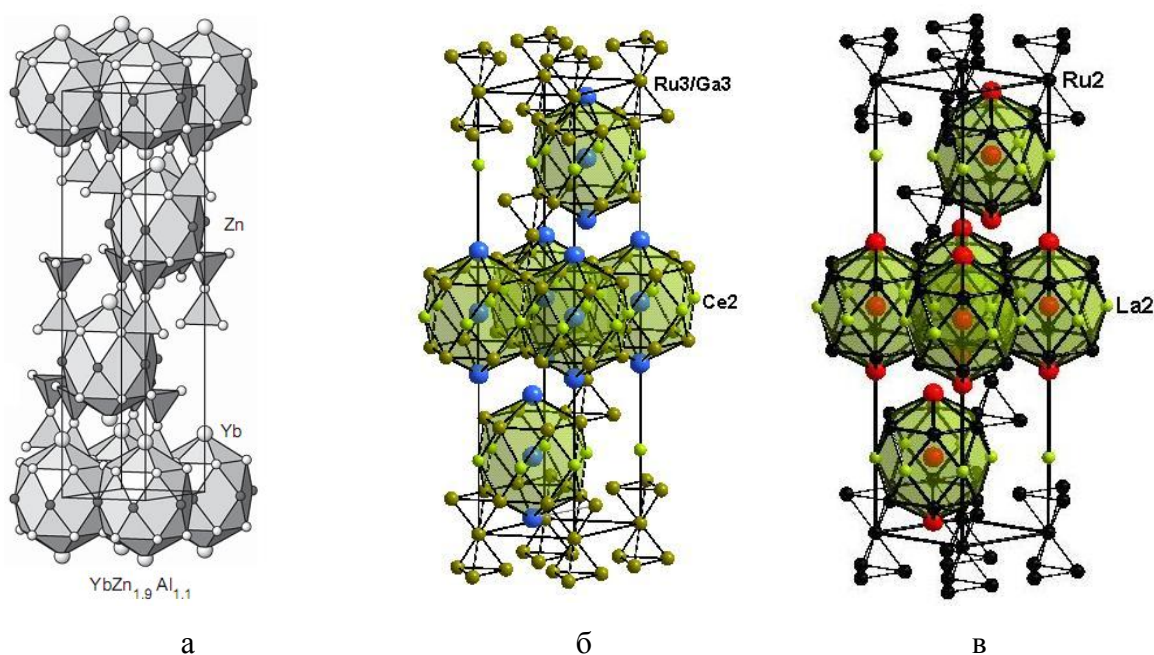


Рис. 4.36. Структуры тройных соединений $\text{YbZn}_{1.9}\text{Al}_{1.1}$ (а), $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ (б) и $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ (в).

В области с низким содержанием церия было обнаружено новое тройное интерметаллическое соединение $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$, структура которого была решена по монокристаллу состава $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$. Элементарная ячейка интерметаллида принадлежит к гексагональной сингонии, пространственной группе $P6_3/mmc$ (таблица П21).

Все четыре интерметаллида имеют схожее расположение атомов в решетке (рис. 4.37).

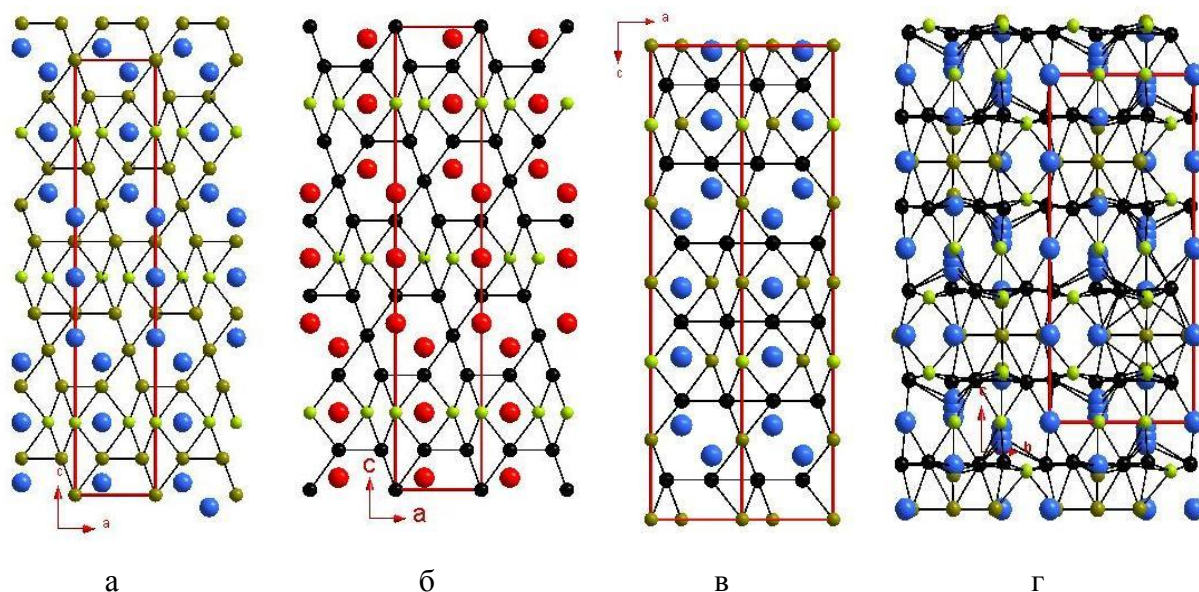
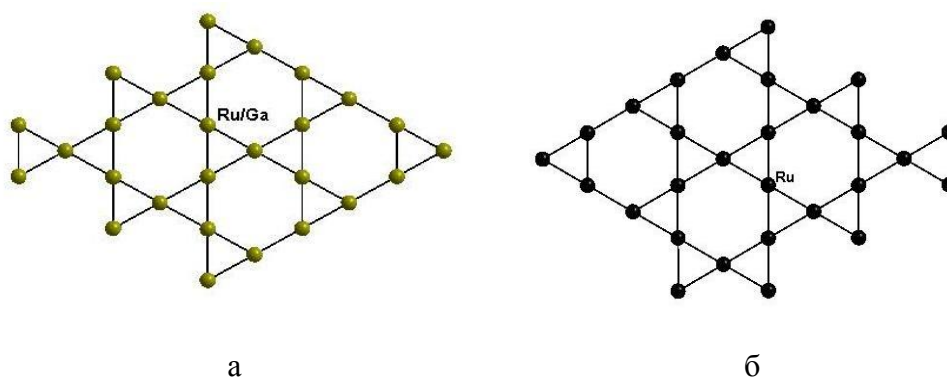


Рис. 4.37. Проекция структур $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ (а), $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ (б), $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ (в) и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$ (г).

Структуры содержат сетки из атомов Ru (рис. 4.38а,б) или, в случае соединения $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$, смешанных позиций Ru/Ga (рис. 4.38в), которые формируют шести- и трехчленные циклы. Аналогичные слои можно выделить и в структуре $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$, но здесь они гофрированные и построены из двух сортов атомов: Ru и Ga (рис. 4.38г). Кроме того, атомы Ru/Ga и Ce статистически занимают обширные пустоты внутри шестичленных циклов, создавая тем самым два типа схожих слоев.



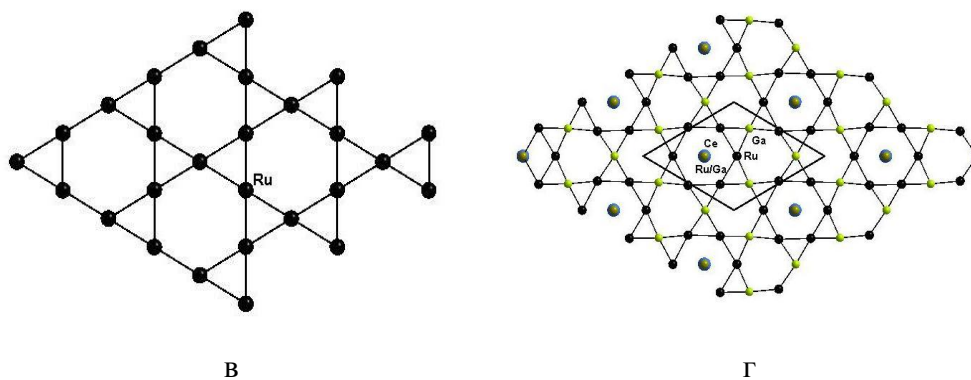


Рис. 4.38. Первый тип слоев в структурах $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ (а), $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ (б), $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ (в) и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$ (г).

Второй тип слоев – это сетки, состоящие из шестичленных циклов из атомов Ga или Ru/Ga или обоих с атомами редкоземельного элемента внутри пустот (рис. 4.39). Структуры $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$ содержат два слоя такого типа.

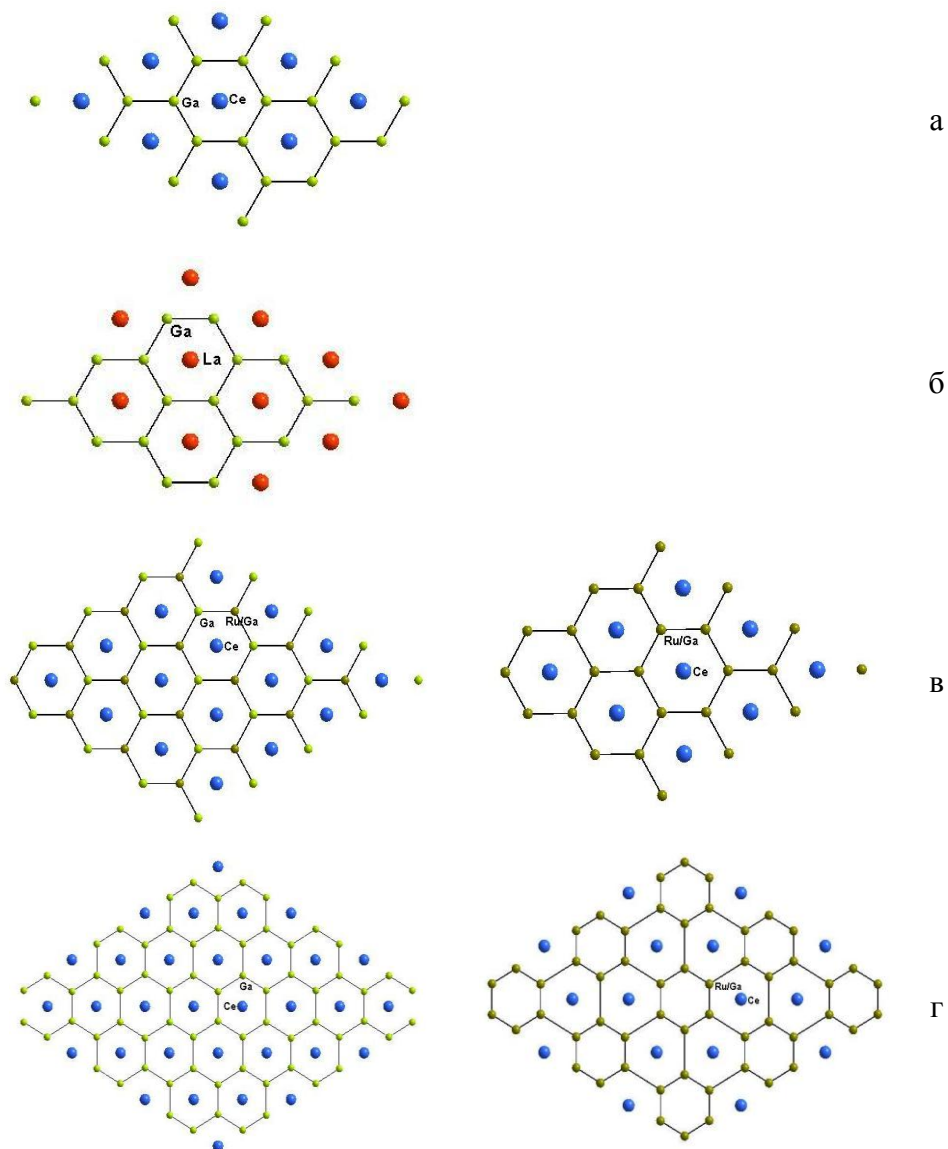


Рис. 4.39. Второй тип слоев в структурах $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ (а), $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ (б), $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ (в) и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$ (г).

Сетки из редкоземельных атомов формируют третий тип слоев. В структурах интерметаллидов $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ (рис. 4.40а) и $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ (рис. 4.40в) пустоты заняты позициями Ru/Ga, в $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ – атомами Ru (рис. 4.40б), а структура $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$ не содержит подобных слоев.

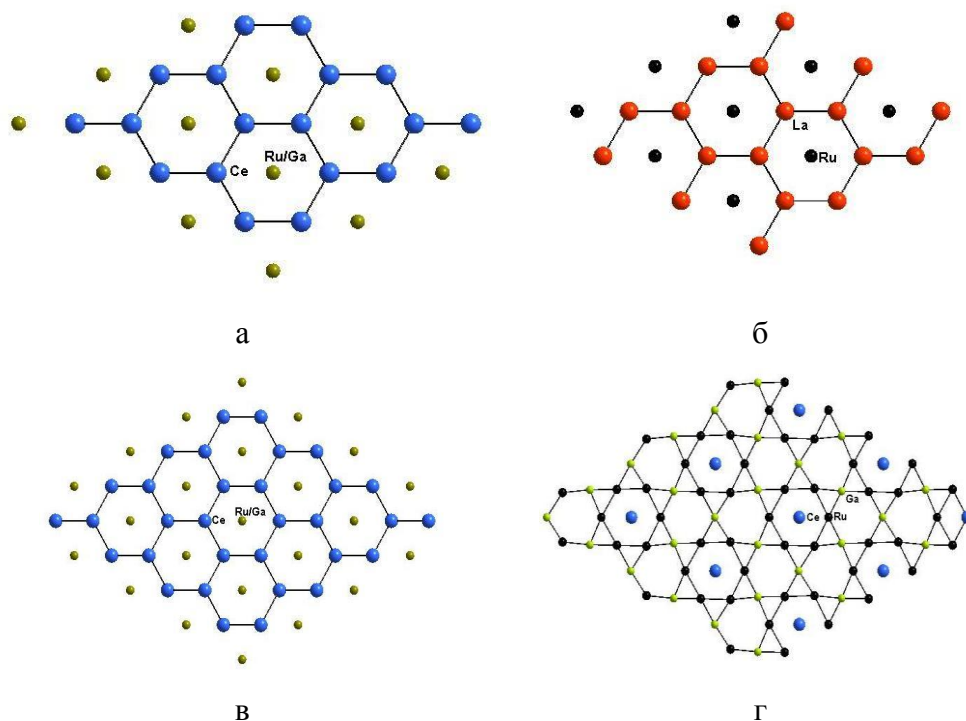


Рис. 4.40. Третий тип слоев в структурах $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$ (а), $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$ (б), $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ (в) и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$ (г).

Межатомные расстояния в четырех структурах соответствуют суммам металлических радиусов соответствующих элементов (таблица П23).

С помощью данных, полученных методом локального рентгеноспектрального анализа ряда образцов, было установлено, что соединение $\text{CeRu}_{3-x}\text{Ga}_x$ существует в области $1.3 \leq x \leq 1.7$, соединение $\text{LaRu}_{3-x}\text{Ga}_x$ в более протяженной области – $0.67 \leq x \leq 1.32$, соединение $\text{Ce}_2\text{Ru}_{7-x}\text{Ga}_x$ – $3 \leq x \leq 3.5$, а интерметаллид $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$ – $8 \leq x \leq 11$.

4.1.6. $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$, $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$, $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$, LaRuGa и $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$

По данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа (рис. 4.41) нескольких образцов в системе Ce-Ru-Ga было обнаружено, что на изотермическом сечении системы при $T = 600^\circ\text{C}$ не существует интерметаллида состава CeRuGa , но существуют два других соединения: $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ (структурный тип MgCu_2 [115]) и $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ (структурный тип MgZn_2 [115]) (рис. 4.42).

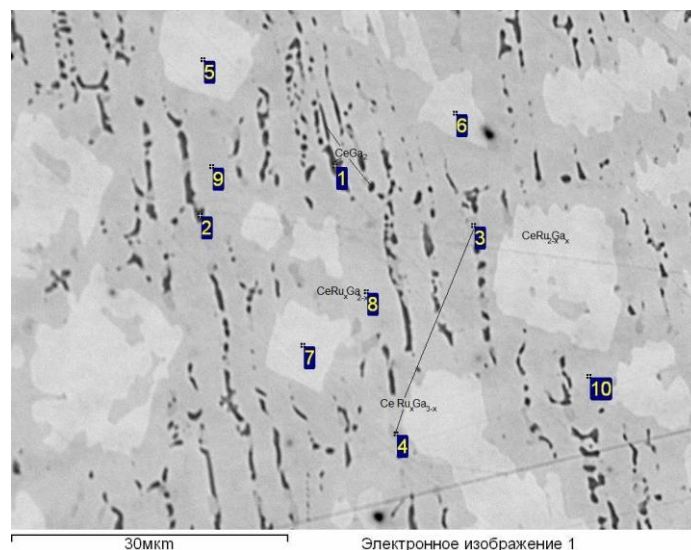


Рис. 4.41. Микроструктура образца состава $\text{Ce}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{Ga}_{33.4}$: точки 1,2 – CeGa_2 , 3,4 – $\text{CeRu}_x\text{Ga}_{3-x}$, 5-7 – $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$, 8-10 – $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$.

Состав интерметаллида $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ по данным ЛРСА составляет $\text{Ce}(33.1-33.8)\text{Ru}(28.7-29.8)\text{Ga}(37.1-37.5)$. Эти значения находятся в пределах погрешности определения метода. Структура соединения $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ была решена прямыми методами с использованием монокристаллической рентгеновской съемки (таблицы П24-26), она относится к фазам Лавеса гексагонального типа, элементарная ячейка с параметрами $a = 5.4249(15)$ и $c = 8.675(3)$ Å принадлежит к пространственной группе $P6_3/mmc$ (рис. 4.42).

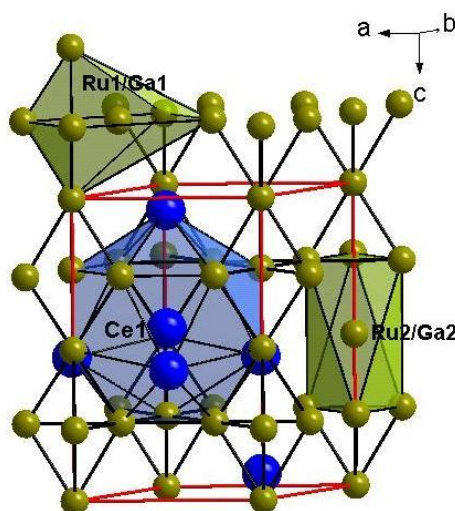


Рис. 4.42. Элементарная ячейка интерметаллида $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$.

В случае этого интерметаллида можно выделить три кристаллографические позиции: Ce, Ru1/Ga1, Ru2/Ga2. Позиции атомов цинка прототипа в этом соединении занимают смешанные позиции Ru/Ga. Координационные полиэдры атомов церия представляют собой лавесовские полиэдры (рис. 4.43а). Ближайшее окружение смешанных позиций Ru1/Ga1 можно представить как сильно искаженный октаэдр, а Ru2/Ga2 – как тригональную антипризму.

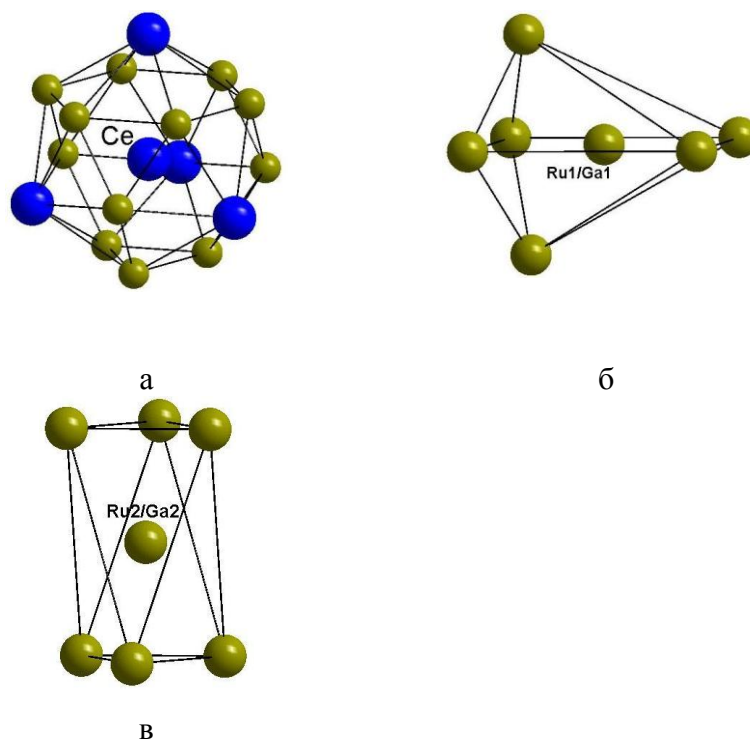


Рис. 4.43. Координационные полиэдры в структуре $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$.

Для уточнения структуры соединения $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ были использованы структурные данные прототипа – MgZn_2 – и экспериментальные дифракционные порошковые данные образца, содержавшего две фазы: $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ и CeGa_2 . Результаты уточнения структуры представлены на рис. 4.44 и в таблице П27.

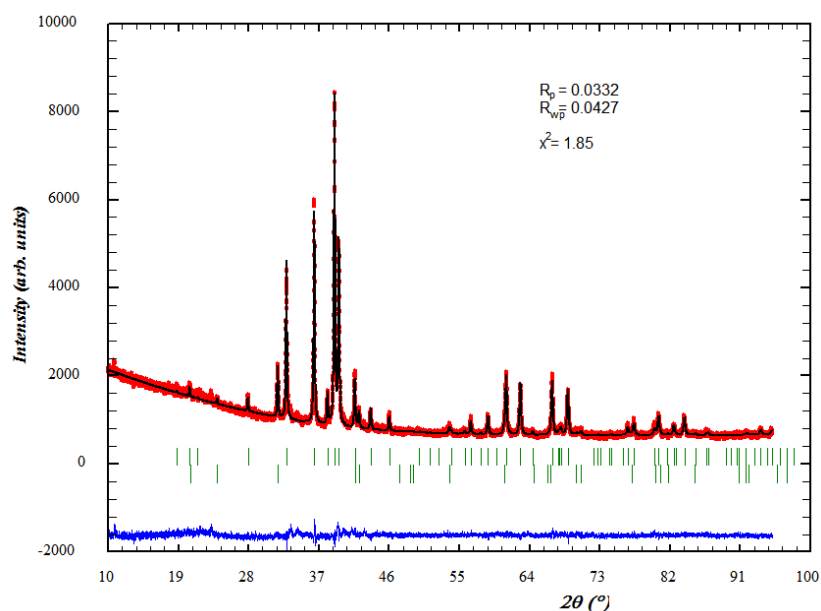


Рис. 4.44. Результаты уточнения структуры соединения $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$.

Границы области гомогенности соединения $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ установлены по данным ЛРСА ряда образцов. Одна из границ области гомогенности расположена при 43.4 ат. % Ru ($x = 0.70$). Из рентгенофазового анализа ряда образцов, можно заключить, что область

гомогенности этого соединения распространяется до состава CeRu_2 (66.7 ат. % Ru, $x = 0$). Изменение параметров элементарной ячейки в пределах границ области гомогенности соединения $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 0.7$) представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Изменения параметров ячейки интерметаллического соединения $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ в пределах его области гомогенности.

$a, \text{Å}$	Ru, ат. %
7.5755(4)	43.4
7.56736(12)	46.7
7.5533(3)	50
7.54777(15)	54

Следует отметить, что изменение параметров элементарной ячейки незначительно из-за близости размеров рутения и галлия и уменьшается линейно согласно правилу Вегарда при замене атомов галлия на рутений.

В отличие от системы Ce-Ru-Ga в системе La-Ru-Ga существует тройное эквиатомное соединение LaRuGa .

В литературе [116] сообщается о существовании интерметаллического соединения

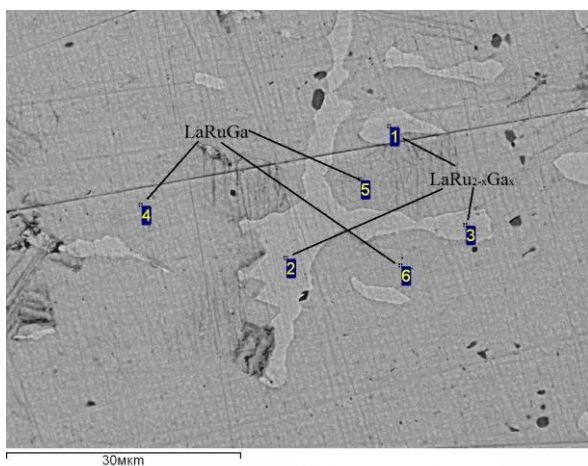


Рис. 4.45. Микроструктура образца состава $\text{La}_{22.2}\text{Ru}_{55.6}\text{Ga}_{22.2}$.

LaRuGe , кристаллизующегося в тетрагональной ячейке с параметрами $a = 4.304(2) \text{ Å}$, $c = 7.048(3) \text{ Å}$ и пространственной группой $P4/nmm$, которое принадлежит к структурному типу Cu_2Sb . На основе этих данных была построена теоретическая рентгенограмма соединения LaRuGa и подтверждено присутствие новой фазы в ряде образцов. Локальный рентгеноспектральный анализ также подтвердил существование этой фазы (рис. 4.45). Кроме того, образец

содержал новое соединение с переменным составом $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$.

Кристаллы LaRuGa хорошего качества для проведения монокристалльного эксперимента получить не удалось. Кристаллическая структура нового интерметаллида была уточнена с помощью метода Ритвельда с использованием рентгенограммы образца, содержащего кроме основной фазы LaRuGa около 4.5 % $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ в качестве примесной фазы (таблица П28). Результаты уточнения представлены на рис. 4.46. Координаты

атомов, параметры атомного смещения, основные межатомные расстояния приведены в таблицах П29–30.

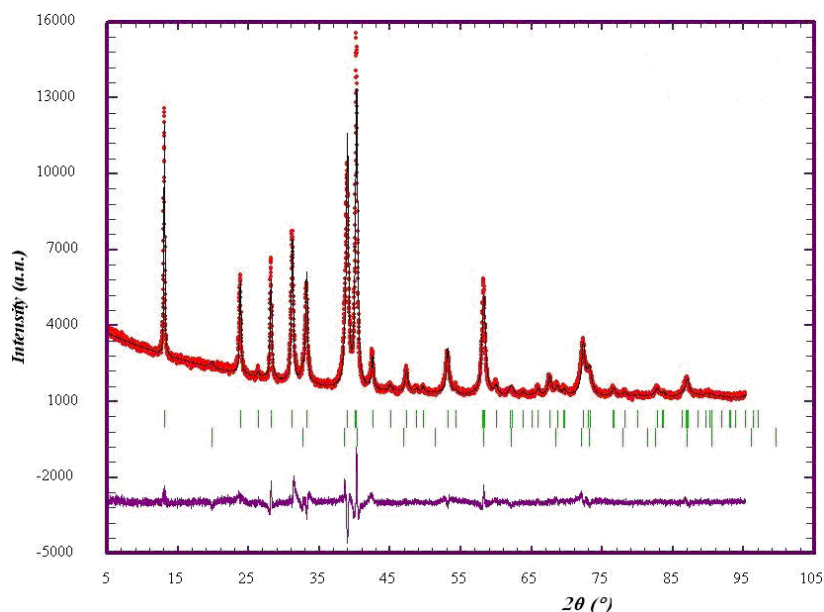


Рис. 4.46. Результаты уточнения структуры LaRuGa по методу Ритвельда.

Структура LaRuGa содержит три кристаллографически независимых атома (рис. 4.47) и построена из бесконечных гофрированных слоев (рис. 4.48), состоящих из атомов рутения и атомов галлия и лежащих перпендикулярно оси [001].

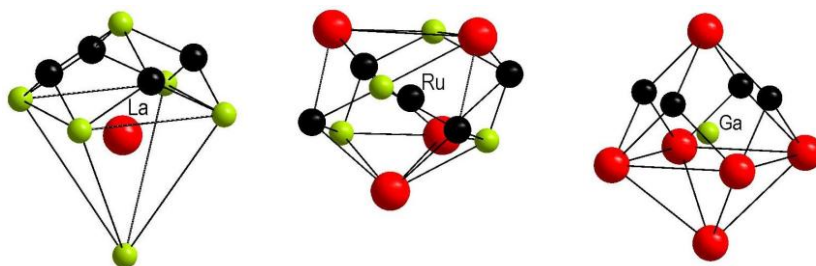


Рис. 4.47. Координационные полиэдры в структуре тройного соединения LaRuGa.

Длина связи Ru–Ga в слоях составляет около $2.5446(13) \text{ \AA}$ и близка к сумме ковалентных радиусов этих элементов ($r(\text{Ru}) 1.24 \text{ \AA}$ и $r(\text{Ga}) 1.25 \text{ \AA}$ [23]). Между слоями располагаются атомы лантана.

Вблизи состава $\text{La}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{Ga}_{33.4}$ в тройной системе La-Ru-Ga образуется также твердый раствор на основе LaRu_2 состава $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$, принадлежащий, как и аналогичное соединение в системе Ce-Ru-Ga, к структурному типу MgCu_2 . Интерметаллид

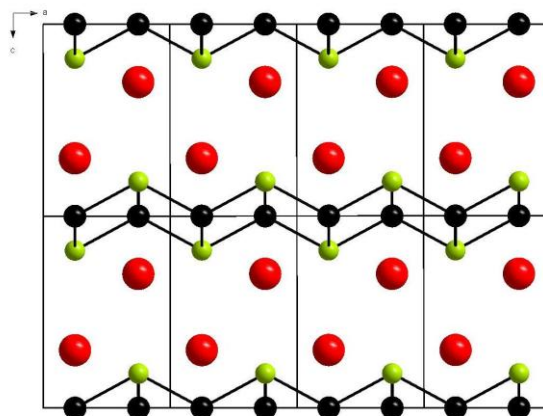


Рис. 4.48. Структура тройного соединения LaRuGa.

существует в области составов $0 \leq x \leq 0.7$. Изменение параметров кубической ячейки $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ в пределах его области гомогенности представлено в таблице 3.4. Очевидно, что одной из границ области гомогенности является состав при 43.4 ат. % Ru ($x = 0.7$), так как за пределами этой границы изменения параметров ячейки практически не происходит. Второй границей является точка состава двойного интерметаллида LaRu_2 ($x = 0$).

Таблица 4.5. Изменения параметров ячейки интерметаллического соединения $\text{LaRu}_x\text{Ga}_{2-x}$ в пределах его области гомогенности

Ru, ат.%	a, Å	V, Å ³
39.7	7.7360(4)	462.96(4)
43.4	7.7345(8)	462.69(8)
51.7	7.7146(5)	459.13(5)
56.7	7.7051(4)	457.44(4)
LaRu_2	7.7019(9)	456.88(9)

С помощью локального рентгеноспектрального анализа ряда образцов были дополнительно подтверждены границы области гомогенности соединения (рис. 4.49).

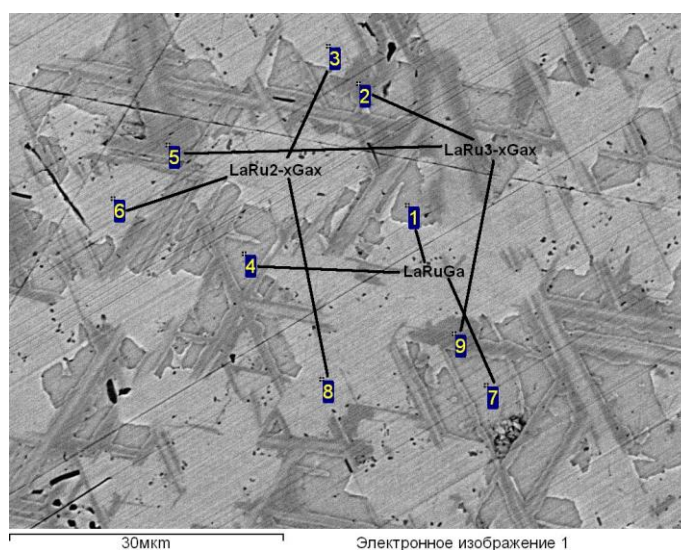


Рис. 4.49. Микроструктура одного из образцов в системе La-Ru-Ga. Основной фазой является $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$, LaRuGa , $\text{LaRu}_{3-x}\text{Ga}_x$.

Вблизи эквипомного состава системе Ce-Ru-Ga образуется еще одно соединение, существующее в точке – интерметаллид $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$. В связи с тем, что в этой области составов в системе Ce-Ru-Ga существует большое количество соединений, однофазный образец нового интерметаллида синтезировать не удалось. Кроме того, в ходе работы не получены монокристаллы нового соединения хорошего качества, вследствие чего структура соединения была уточнена по порошковым данным с помощью метода

Ритвельда с использованием модели $\text{Pr}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$ [117] (рис. 4.50). Для этого была использована рентгенограмма образца, содержащего четыре фазы: $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$, $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ и $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($30\pm 1\%$, $60\pm 1\%$ и $10\pm 1\%$ по весу, соответственно).

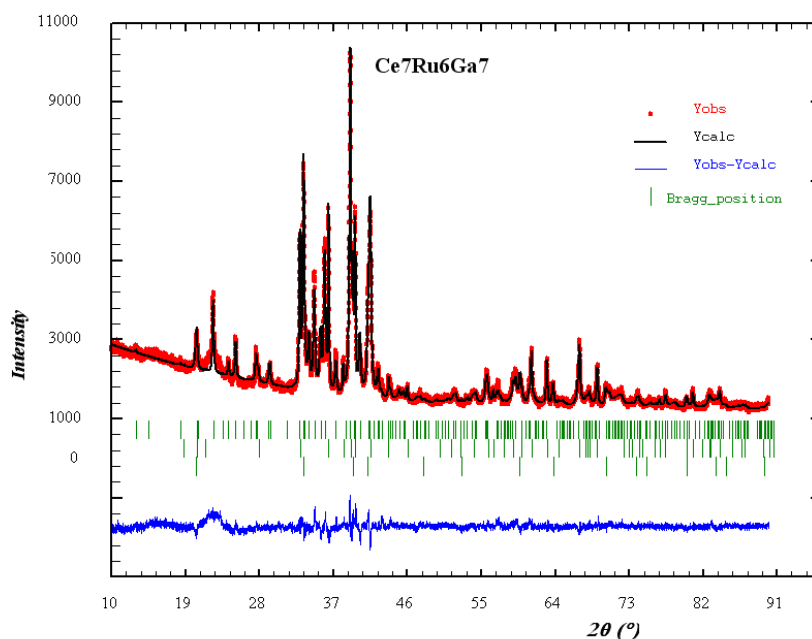


Рис. 4.50. Результаты уточнения структуры $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$ по методу Ритвельда.

Соединение $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mbm$ и параметрами $a = 13.6285(5)$, $c = 4.3524(2)$ Å (таблица П31, рис. 4.51).

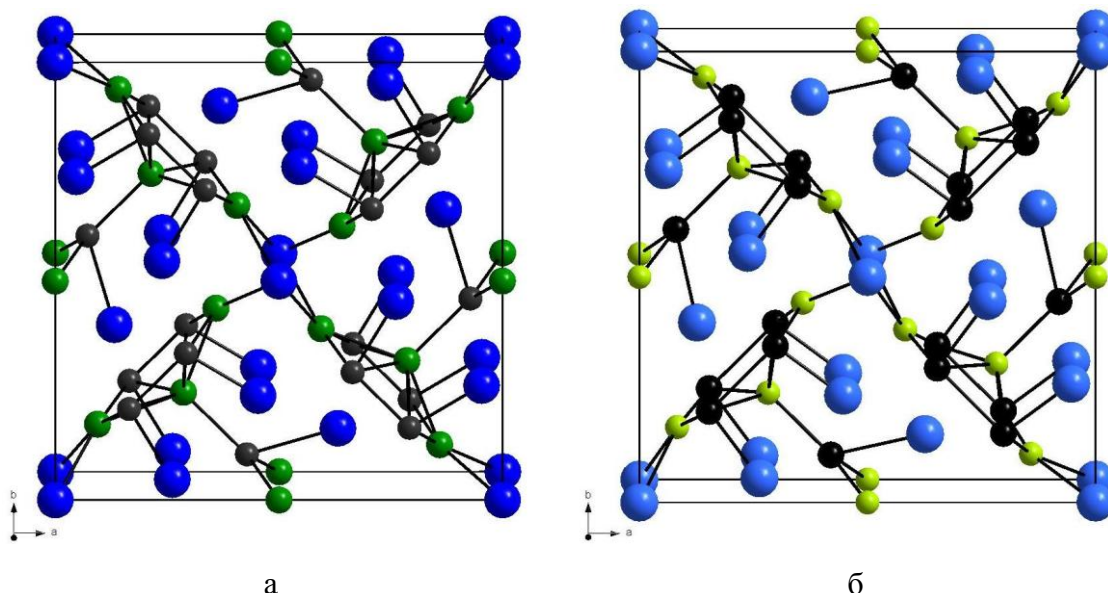


Рис. 4.51. Сравнение структур соединений $\text{Pr}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$ и $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$.

Обе структуры включают в себя восемь кристаллографических позиций, три из которых заняты редкоземельным элементом, две – переходным металлом и оставшиеся три – элементом 13-й группы (рис. 4.52, таблица П32).

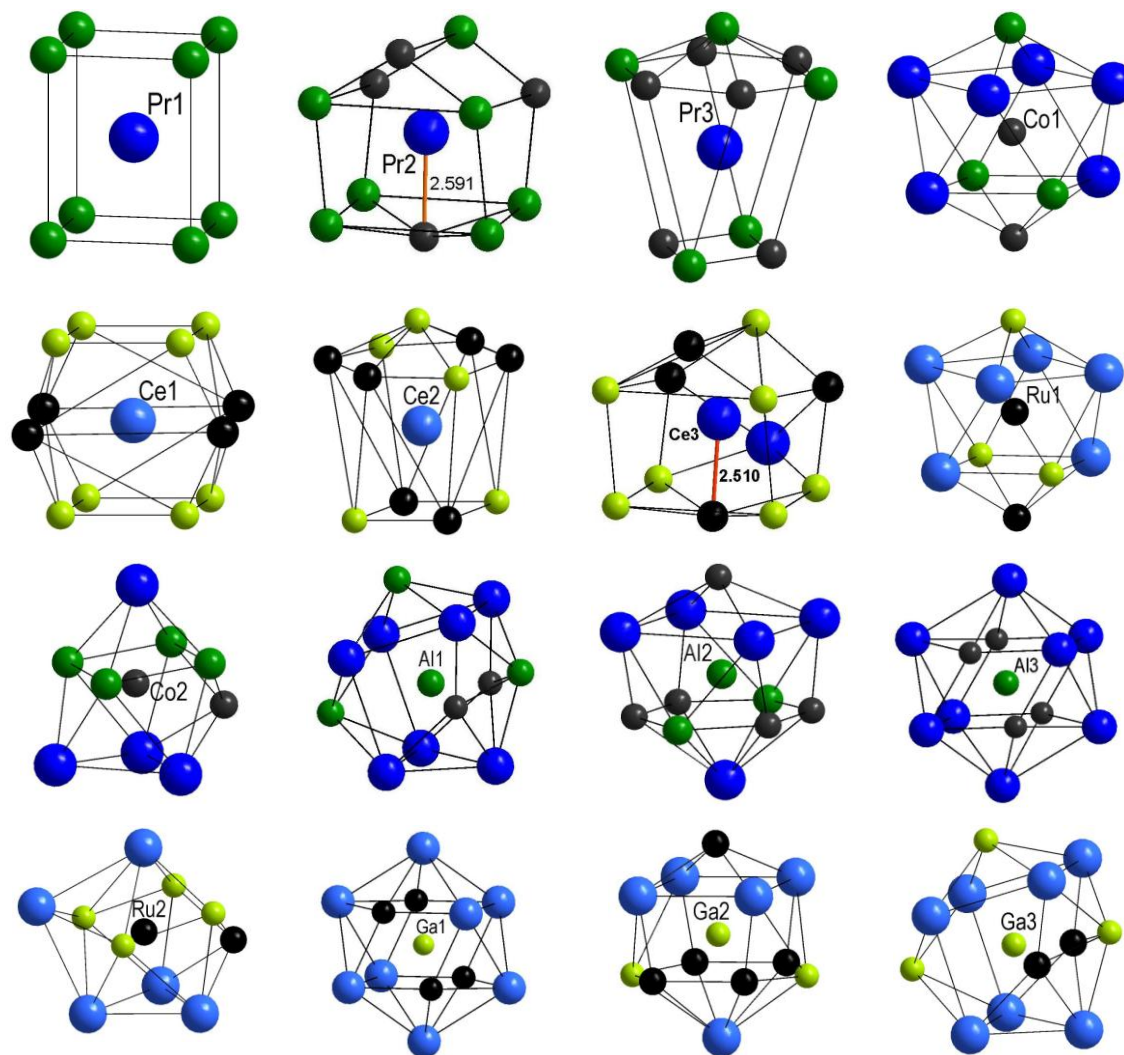


Рис. 4.52. Координационные полиэдры атомов в структурах $\text{Pr}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$ и $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$.

Ближайшее окружение атомов в двух структурах часто схоже. Так, на рис. 4.52а,б можно заметить, что координационный полиэдр атома Pr1 – четырехугольная призма, состоящая из атомов алюминия, а полиэдр атома Ce1 – аналогичная призма из атомов галлия, но с четырьмя дополнительными атомами рутения. Также, легко заметить сходство между полиэдрами Pr3 и Ce2 (рис. 4.52г,д), Co1 и Ru1 (рис. 4.52ж,з), Co2 и Ru2 (рис. 4.52и,к), Al1 и Ga1 (рис. 4.52к,л), Al2 и Ga2 (рис. 4.52м,н), Al3 и Ga3 (рис. 4.52о,п). Отличаются между собой координационные полиэдры Pr2 (рис. 4.52в) и Ce3 (рис. 4.52е): в случае Ce3 в ближайшее окружение атома, кроме семи атомов Ga и четырех атомов Ru, входит один атом Ce. Интересной особенностью окружения Pr2 является короткое по сравнению с суммой ковалентных радиусов (2.81 Å) расстояние Pr2-Co2 длиной 2.591 Å. Но, исходя из данных модели, полученной с помощью метода Ритвельда, атом Ce3 также образует с атомом Ru2 аномально короткое расстояние длиной 2.510 Å (таблица П33), что тоже существенно короче суммы ковалентных радиусов Ce и Ru (2.89 Å).

Таким образом, вблизи эквиатомного состава $P3\bar{3}33.3Ru33.3Ga33.4$ в системе Ce-Ru-Ga существуют три интерметаллических соединения: $CeRu_{0.9}Ga_{1.1}$, $CeRu_{2-x}Ga_x$ и $Ce_7Ru_6Ga_7$; а в системе La-Ru-Ga соединения $LaRu_{2-x}Ga_x$ и $LaRuGa$.

4.1.7. $Ce_6(Ru_{1-x}Ga_x)Ga_2$

В результате рентгенофазового анализа одного из образцов была обнаружена ранее неизвестная фаза. Внутри расколотого сплава были обнаружены кристаллы; в итоге проведения рентгеноструктурного анализа полученного кристалла установили, что новый интерметаллид состава $Ce_6Ru_{0.52}Ga_{2.48}$ кристаллизуется в гексагональной ячейке в пространственной группе $P-62m$ (рис. 4.53). Параметры элементарной ячейки, принадлежащей к структурному типу Fe_2P/K_2UF_6 [118,119]: 7.992(11), 4.335(8) Å (таблица П34). В таблице П35 представлены координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре. Межатомные расстояния в структуре приведены в таблице П36.

Исходя из данных ЛРСА нескольких образцов интерметаллид обладает небольшой областью гомогенности, одна из границ которого $Ce_{66.6}Ru_{8.8}Ga_{24.6}$ ($x = 0.21$), а вторая определена по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла – $x = 0.48$.

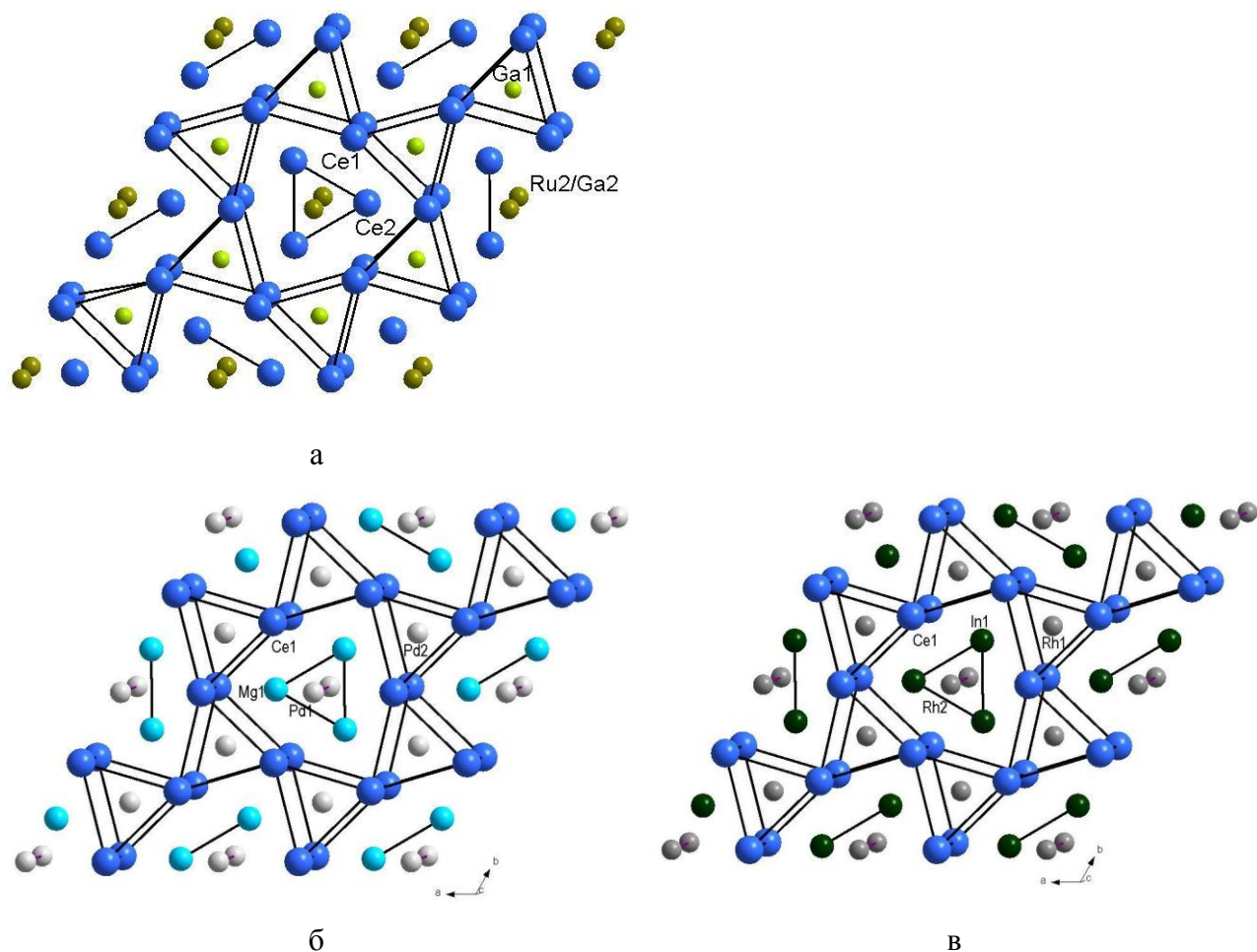


Рис. 4.53. Проекция структур интерметаллидов $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$ (а), CePdMg (б) и CeRhIn (в) на плоскость XY .

В связи с тем, что кристалл был низкого качества и состоял из нескольких доменов, в результате уточнения структуры получили достаточно высокий R -фактор, но модель можно считать корректной ввиду адекватных значений параметров атомного смещения, разумных межатомных расстояний с небольшим вычисленным стандартным отклонением. Кроме того, корректность структуры, определенной для интерметаллида $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.42}\text{Ga}_{2.58}$, была подтверждена с помощью анализа экспериментальной порошковой дифрактограммы того же образца, содержащего $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$, по методу Ритвельда (рис. 4.55, таблица П37).

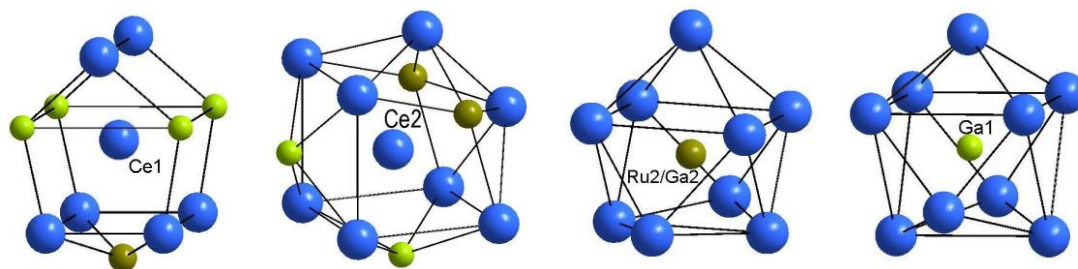


Рис. 4.54. Координационные полиэдры в структуре $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$.

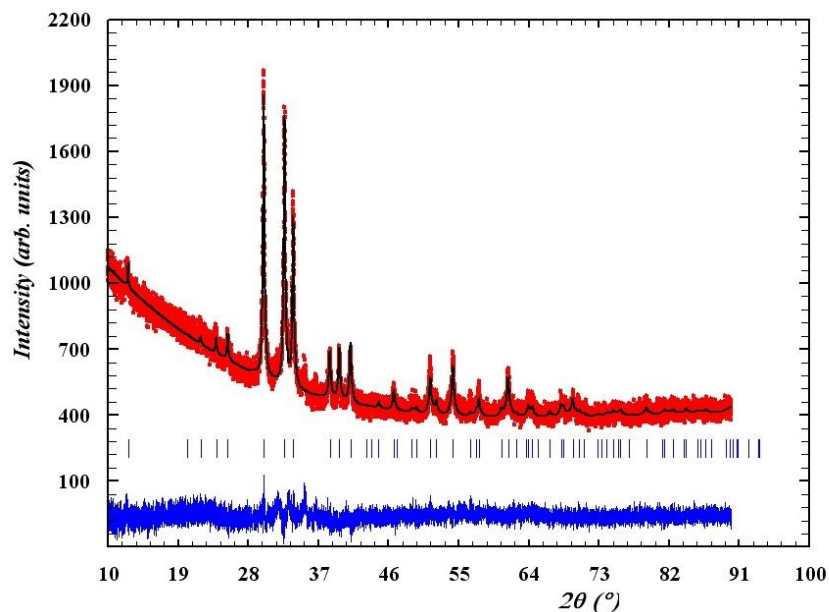


Рис. 4.55. Результат уточнения рентгенограммы образца, содержащего $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.42}\text{Ga}_{2.58}$.

Для уточнения структуры нового соединения были использованы заселенности, характерные для состава $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$. Как видно из хорошего соответствия рассчитанной рентгенограммы экспериментальной, модель, полученную из рентгеноструктурного эксперимента, а также состав, полученный из ЛРСА, можно считать корректными.

В структуре нового интерметаллида $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$, включающей четыре кристаллографически независимых позиции: Ce1, Ce2, Ga1, Ru2/Ga2 (рис. 4.54), можно выделить кольца, состоящие из шести сочлененных ребрами тригональных призм из атомов Ce1 с атомами Ga1 в центре каждой (рис. 4.53). Пустоты в кольцах занимают стопки, образованные тригональными призмами из атомов Ce2 со смешанными позициями Ru2/Ga2 внутри.

В литературе описаны соединения с близкими параметрами, но все они находятся около состава $\text{R}_3\text{Z}_3\text{X}_3\text{M}_3\text{Y}_3$, например, CePdMg [120] и CeRhIn [121]. Эти интерметаллиды и $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$ обладают подобными структурными мотивами (рис. 4.53). Различие заключается в том, что в $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.52}\text{Ga}_{2.48}$ в отличие от двух других соединений церий, занимает более одной кристаллографически независимой позиции.

4.1.8. $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$

Рентгенофазовый анализ одного из образцов в системе Ce-Ru-Ga показал, что он состоит из двух фаз: $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ и неизвестной фазы. Локальный

рентгеноспектральный анализ этого образца дал приблизительный состав фазы, соответствующий $\text{Ce}_{71.9}\text{Ru}_{22.2}\text{Ga}_{5.9}$ или $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Ga}_4$ (рис. 4.56).

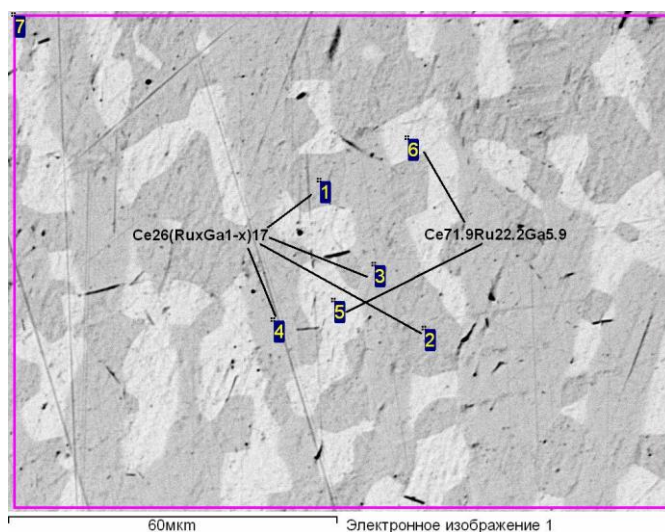


Рис. 4.56. Микроструктура образца $\text{Ce}_{71.9}\text{Ru}_{22.2}\text{Ga}_{5.9}$.

Внутри образца был обнаружен кристалл, подходящий для проведения рентгеноспектрального анализа, с помощью которого были определены пространственная группа ($P6_3mc$, структурный тип $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$ [45]) и параметры элементарной ячейки: $a = 9.866(7)$, $c = 22.150(14)$ Å (таблица П38). Структура нового интерметаллида интересна тем, что это случай соединения с областью гомогенности, в котором происходит замещение атомов галлия атомами церия. Таким образом, исходя из РСА, формула полученного интерметаллида: $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ ($x = 1.62$).

Структура интерметаллида $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ является производной структуры $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ [122, 123] ($a = 9.61(1)$, $c = 21.85(2)$ Å, пр. гр. $P6_3mc$) и содержит 14 кристаллографически независимых позиций. Благодаря сходству в содержании церия и кристаллической структуре, параметры элементарной ячейки и атомные координаты сравнимы. Все девять позиций Ce в $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ находят свои аналоги в $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$, а атомы Ru, Ga и Ce/Ga имеют Co аналоги (таблица 4.6, П39). В отличие от $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$, в $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ на одну кристаллографическую позицию церия больше.

Таблица 4.6. Атомные координаты в структурах $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ и $Ce_{24}Co_{11}$.

$Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$				$Ce_{24}Co_{11}$			
	x/a	y/b	c/z		x/a	y/b	c/z
Ce1	0.79340(8)	\bar{x}	0.27524(8)	Ce3	0.7971(6)	\bar{x}	0.2656(6)
Ce2	0.54121(8)	\bar{x}	0.41087(6)	Ce5	0.5420(6)	\bar{x}	0.4013(6)
Ce3	0.79303(9)	\bar{x}	0.00407(6)	Ce4	0.7935(8)	\bar{x}	-0.0021(6)
Ce4	0.53978(8)	\bar{x}	0.13929(5)	Ce6	0.5414(5)	\bar{x}	0.1322(6)
Ce5	0.20866(8)	\bar{x}	0.04654(6)	Ce2	0.2016(8)	\bar{x}	0.0442(6)
Ce6	0.12665(8)	\bar{x}	0.35957(7)	Ce7	0.1245(6)	\bar{x}	0.3528(6)
Ce7	0.3333	0.6667	0.35102(10)	Ce8	0.3333	0.6667	0.3423(8)
Ce8	0.0000	0.0000	-0.00004(12)	Ce9	0	0	0.0000(10)
Ce9	0.20401(9)	\bar{x}	0.21362(6)	Ce1	0.2011(7)	\bar{x}	0.2070
Ce10/Ga10	0.89510(14)	\bar{x}	0.13315(10)	Co2	0.8497(21)	\bar{x}	0.1189(15)
Ru1	0.85400(15)	\bar{x}	0.44225(13)	Co1	0.8544(19)	\bar{x}	0.4308(12)
Ru2	0.48402(16)	\bar{x}	0.28450(11)	Co3	0.4819(16)	\bar{x}	0.2780(12)
Ru3	0.3333	0.6667	0.12341(19)	Co4	0.3333	0.6667	0.1225(27)
Ga1	0.0000	0.0000	0.2514(3)	Co5	0.0000	0.0000	0.2744(22)
				Ce10	0	0	0.1544(12)

Координационные полиэдры церия выбирались исходя из их разумности (центральный атом не должен лежать на грани полиэдра, полиэдр должен быть выпуклым и т.д.). Таким образом, в ближайшее окружение центрального атома были включены и те атомы, которые находятся на сравнительно больших по сравнению с суммой металлических радиусов расстояниях 3.710-3.792 Å. В случае атомов рутения, наоборот, в полиэдры были включены атомы только первой координационной сферы (рис. 4.57).

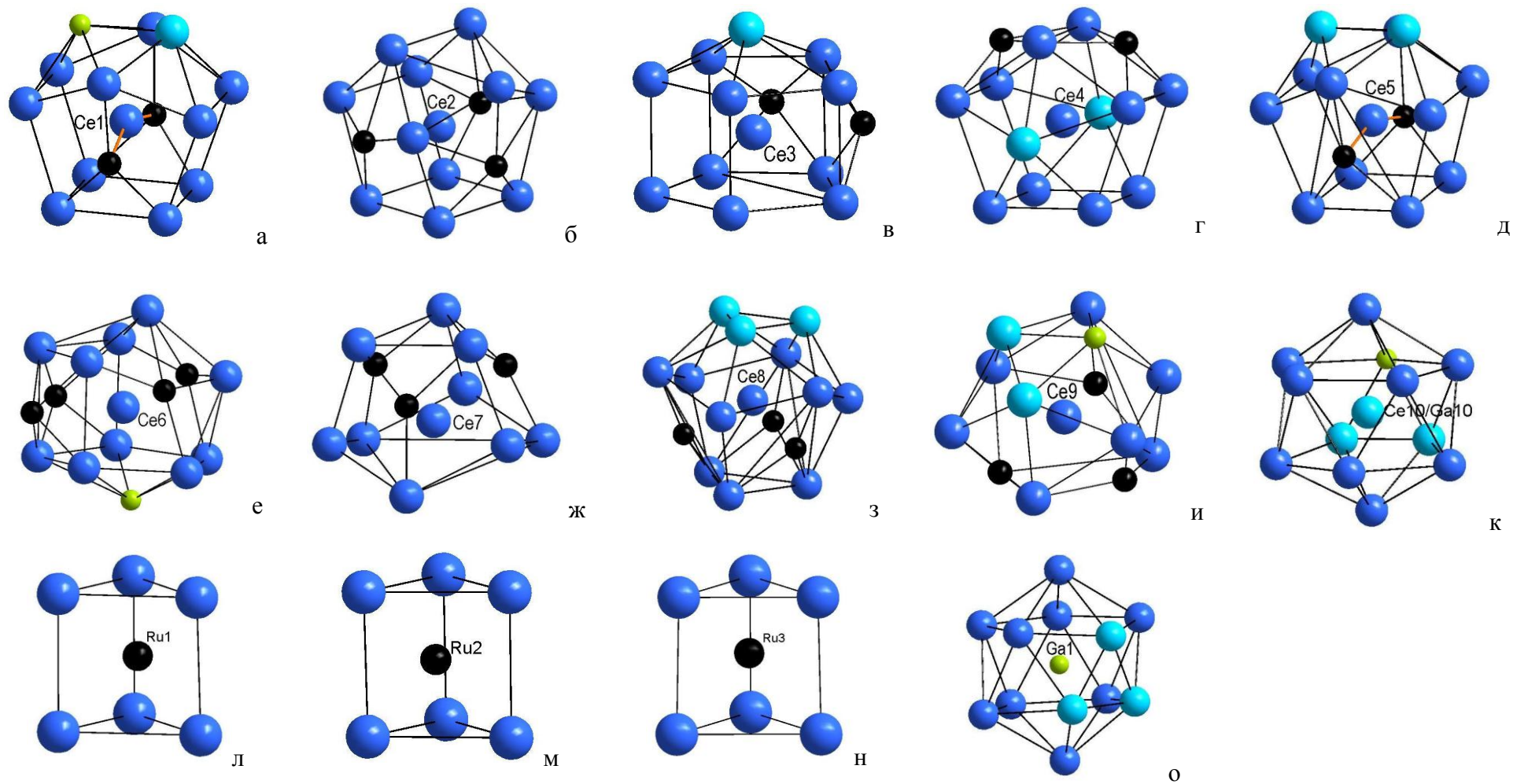


Рис. 4.57. Координационные полиэдры в структуре $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$.

Ближайшее окружение атомов Ru в структуре $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ (рис. 4.58a) представляет собой тригональные призмы, как и в известных из литературы соединениях $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ [58] (рис. 4.58б) и $Ce_{23}Ru_7Mg_4$ [60] (рис. 4.58в).

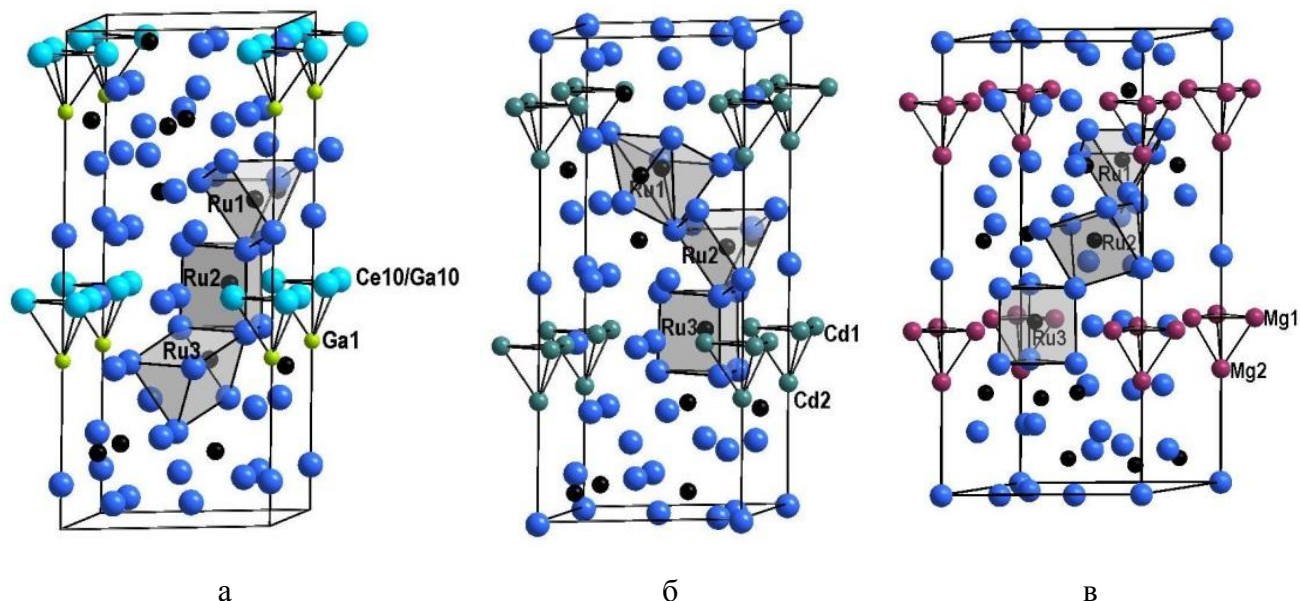


Рис.4.58. Объемное изображение ячеек тройных интерметаллидов: $Ce_{24.62}Ru_7Ga_{2.38}$ (а), $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ (б) и $Ce_{23}Ru_7Mg_4$ (в).

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 anomalно коротких расстояний Ce-Ru (таблица П40): Ce1-Ru2 длиной 2.777(3) Å (рис. 4.59а), Ce5-Ru1 и Ce5-Ru3 длиной 2.546(3) и 2.727(3) Å, соответственно (рис. 4.59б).

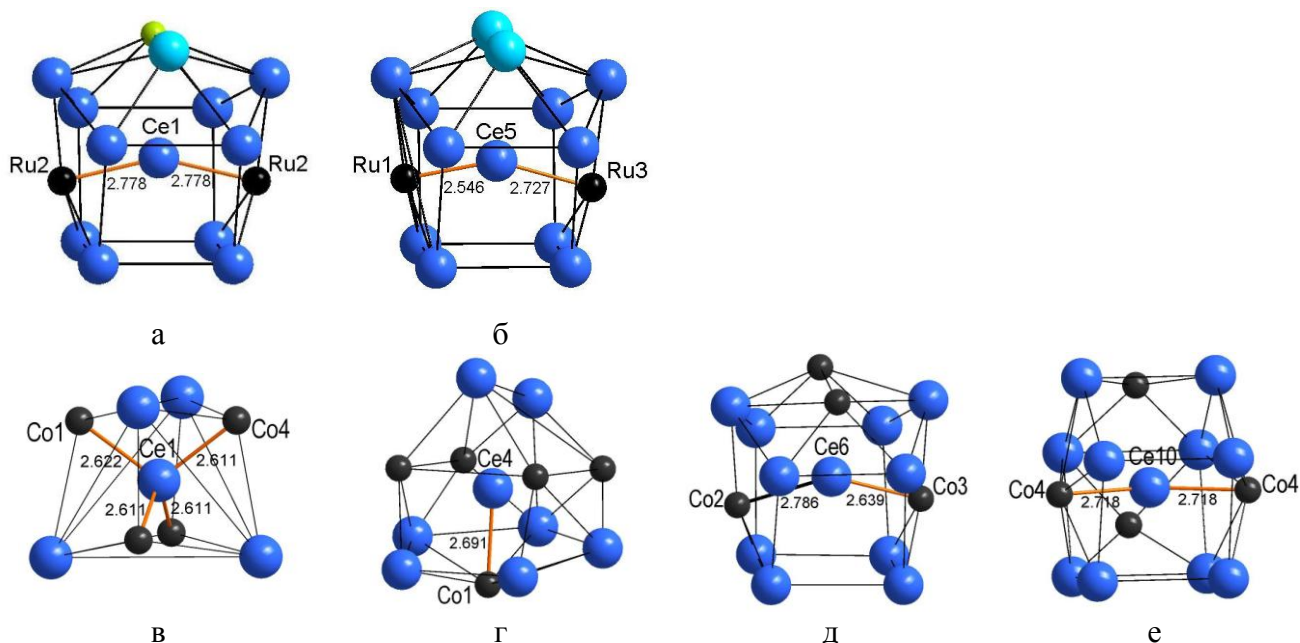


Рис. 4.59. Ближайшее окружение атомов Ce, образующих с Ru короткие расстояния, в структурах $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ (а,б) и $Ce_{24}Co_{11}$ (в-е).

В родственных соединениях $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ и $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$, как было отмечено в литературном обзоре, также содержатся расстояния Ce-Ru короче суммы ковалентных радиусов: 2.582-2.735 и 2.61-2.75 Å, соответственно. Как демонстрирует рис. 4.59, уже структура $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ включает в себя межатомные расстояния Ce-ПМ длиной 2.611-2.718 Å.

4.1.9. $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ и $\text{La}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$

Параметры элементарной ячейки соединения $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.63$) были определены авторами [63]: $a = 11.597(3)$ Å, $c = 15.562(5)$ Å, а также, по аналогии с соединением, содержащим гольмий, ячейке была приписана пространственная группа $P4/mbm$. В настоящей работе удалось проведен рентгеноструктурный анализ монокристалла интерметаллида состава $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$. Интерметаллид кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mbm$ и параметрами $a = 11.965(7)$ Å, $c = 15.106(9)$ Å (таблица П41).

В системе La-Ru-Ga было получено аналогичное соединение $\text{La}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ и на поверхности одного из синтезированных образцов были обнаружены кристаллы соединения $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$, пригодные для РСА (таблица П41). Элементарная ячейка интерметаллида относится к пространственной группе $P4/mbm$ и обладает параметрами $a = 12.163(1)$ Å, $c = 15.896(2)$ Å. Координаты атомов, параметры атомного смещения для обоих соединений приведены в таблице, основные межатомные расстояния представлены в таблицах П42-43.

Проекция на плоскость XY структур $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ (а) $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$ (б) приведены на рис. 4.60.

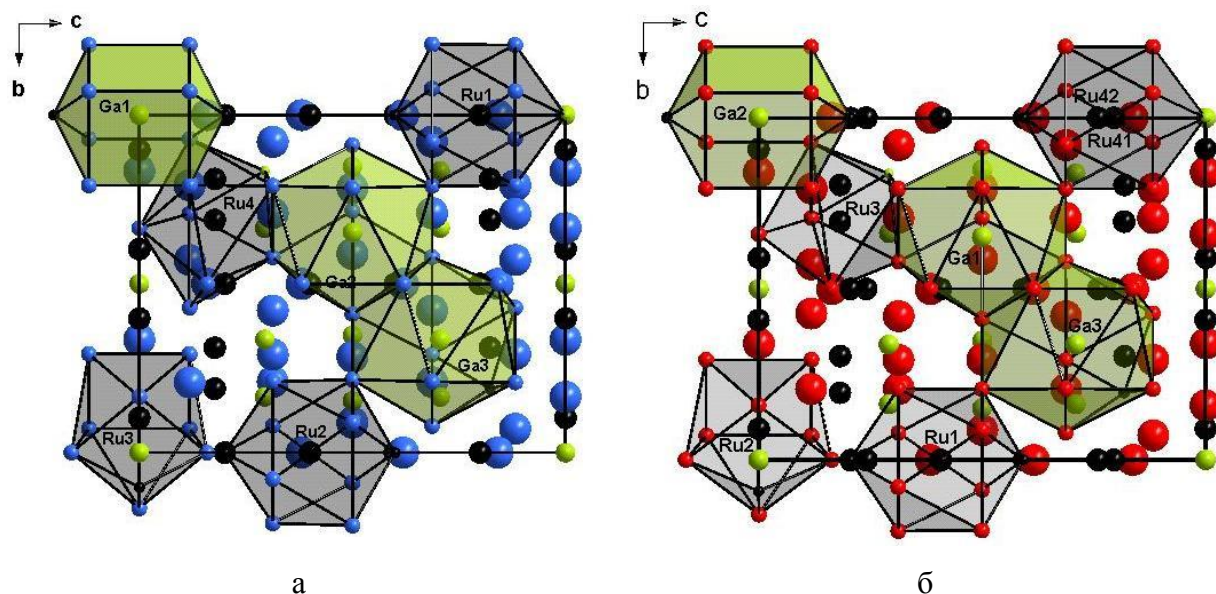
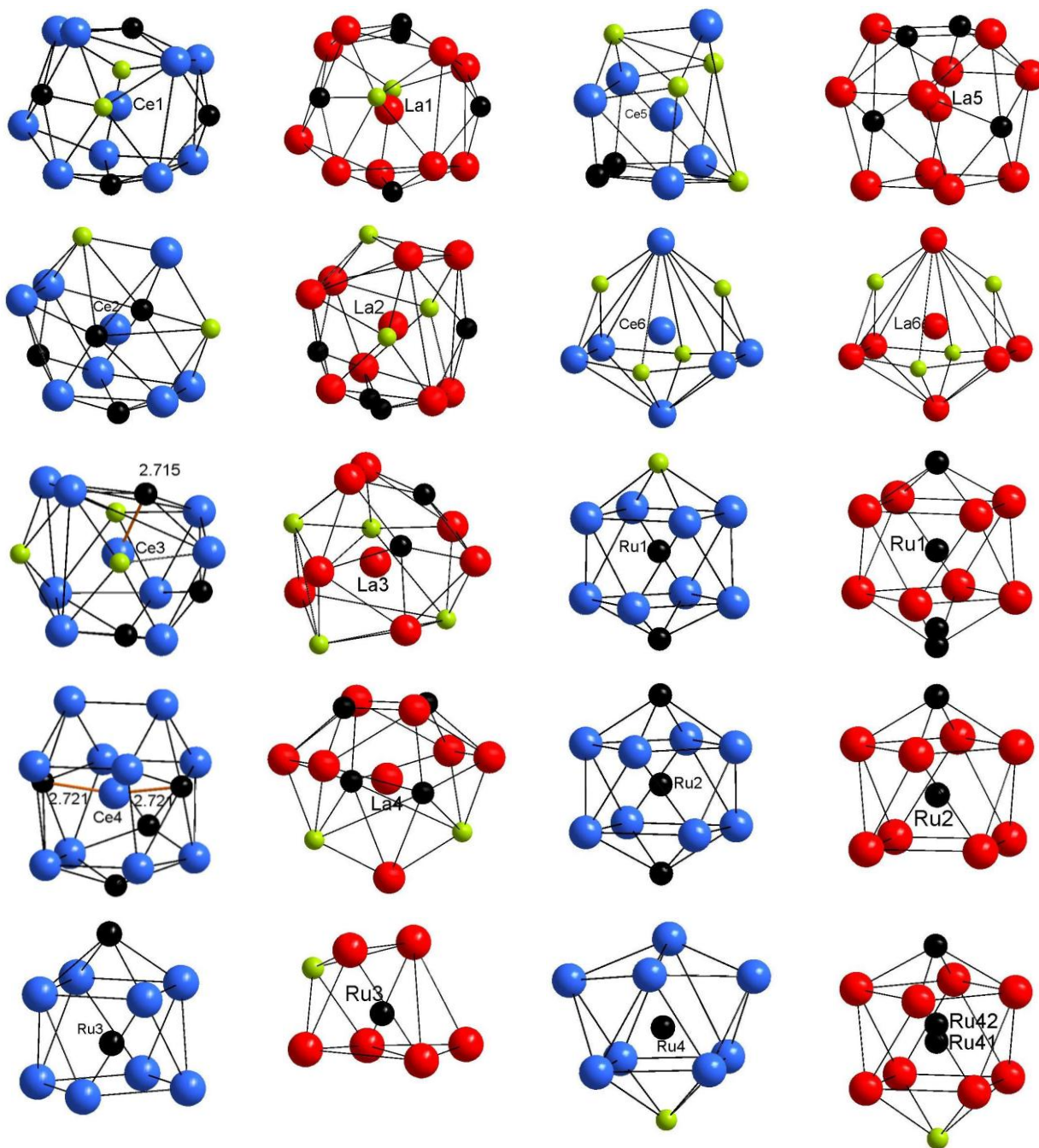


Рис. 4.60. Структура соединения $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ (а) и $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$ (б).

Обе структуры содержат по шесть кристаллографических позиций РЗЭ (таблица П42). В структуре $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ четыре атомных позиции Ru. Особенностью структуры $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$ является то, что один из трех кристаллографически независимых Ru статистически разупорядочен по двум позициям. Несмотря на очевидное сходство большинства полиэдров в структурах $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ и $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$ (рис. 4.61) существуют и весомые различия.



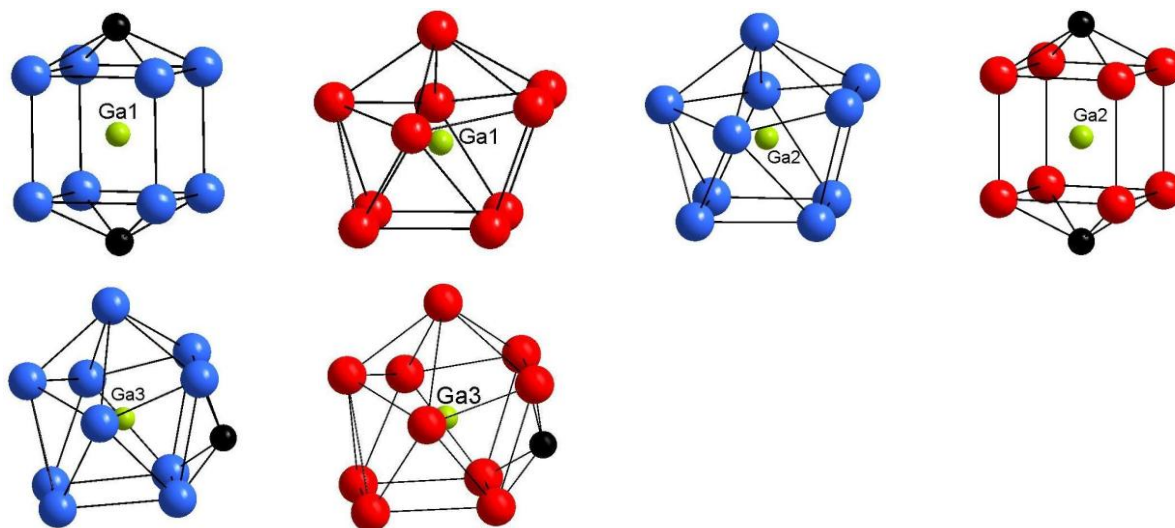
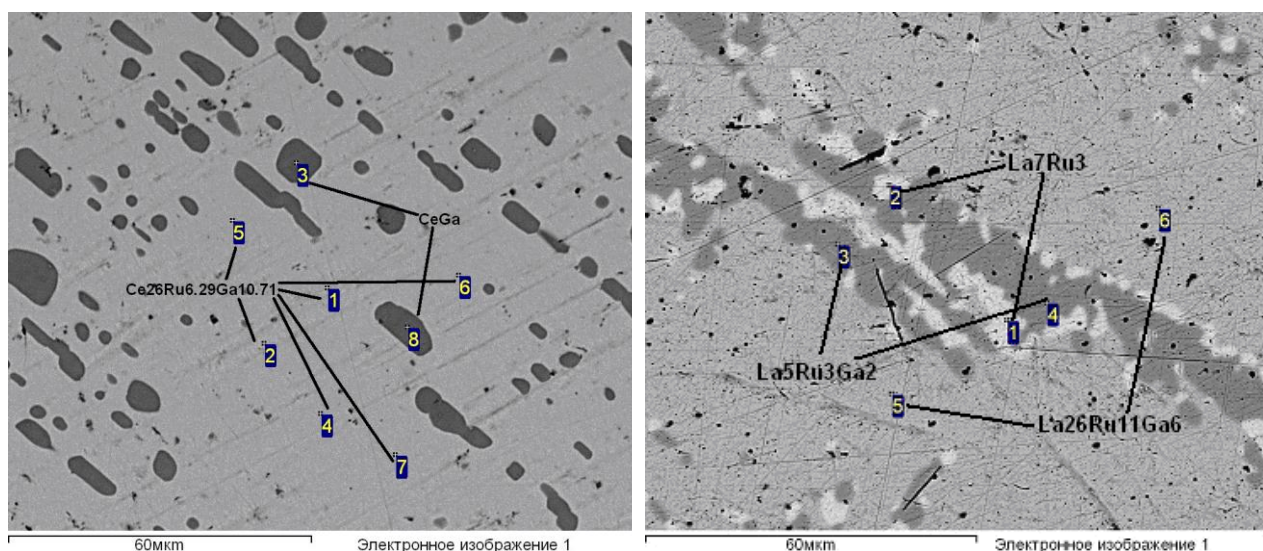


Рис. 4.61. Ближайшее окружение атомов в структурах $Ce_{26}Ru_{10}Ga_7$ и $La_{26}Ru_6Ga_{11}$. Атомы церия изображены синим цветом, лантана – красным.

Длины связи La-La в твердом растворе с областью гомогенности изменяются в интервале 3.340–3.790 Å, являясь примерно равными сумме атомных радиусов, равной 3.3 Å. Длина связи La-Ga лежит в пределах от 2.757 Å до 3.323 Å, что также примерно соответствует сумме ковалентных (2.9 Å) и атомных (3.215 Å) радиусов элементов. То же самое можно сказать и связи La-Ru. Длина связи меняется в интервале 2.891-3.340 Å, являясь примерно равной сумме ковалентных (2.89 Å) и атомных (3.165 Å) радиусов. Некоторые связи Ru-Ru несколько длиннее суммы ковалентных радиусов элементов, и длина их составляет 3.178 Å. Длины Ru-Ga, в целом, сравнимы с суммами ковалентных и атомных радиусов (таблица П43).



а

б

Рис. 4.62. Микроструктуры образцов в системе Ce-Ru-Ga (а) и в La-Ru-Ga (б).

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 кристалла и локальноспектрального анализа. По результатам ЛРСА образец в системе Ce-Ru-Ga (рис. 4.62а) содержит две фазы: $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{6.29}\text{Ga}_{10.71}$ и CeGa , нижняя граница области гомогенности – 14.7 ат. % Ru. Верхняя же граница – 25.0 ат. % Ru. Таким образом, $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ существует в области составов $0.37 \leq x \leq 0.63$.

Микроструктура образца состава $\text{La}_{60.5}\text{Ru}_{25.6}\text{Ga}_{13.9}$ (рис. 4.62б) указывает на то, что образец содержит три фазы: La_7Ru_3 , $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ и $\text{La}_{26}\text{Ru}_{11}\text{Ga}_6$. Соединение $\text{La}_{26}\text{Ru}_{11}\text{Ga}_6$, основная фаза, является точкой нижней границы области гомогенности интерметаллида $\text{La}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$. С помощью рентгеноструктурного эксперимента кристалла с поверхности этого образца была установлена верхняя граница области гомогенности соединения $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$ ($x = 0.35$). Таким образом, границы гомогенности твердого раствора $\text{La}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ лежат в интервале $0.35 \leq x \leq 0.79$.

4.1.10. LaRu_2Ga_3

В ходе исследования системы La-Ru-Ga было обнаружено существование интерметаллида LaRu_2Ga_3 , кристаллизующегося в собственном структурном типе. Структура соединения была решена по монокристаллу довольно низкого качества, полученному из отожженного образца. ИМС LaRu_2Ga_3 кристаллизуется в ячейке ромбической системы, относящейся к пространственной группе $Pnma$. Параметры элементарной ячейки (таблица П44): $a = 12.0750(12) \text{ \AA}$, $b = 5.8276(6) \text{ \AA}$, $c = 6.2391(6) \text{ \AA}$. В таблице П45 представлены координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре LaRu_2Ga_3 .

В структуре интерметаллида LaRu_2Ga_3 можно выделить пять кристаллографически независимых позиций (рис. 4.63).

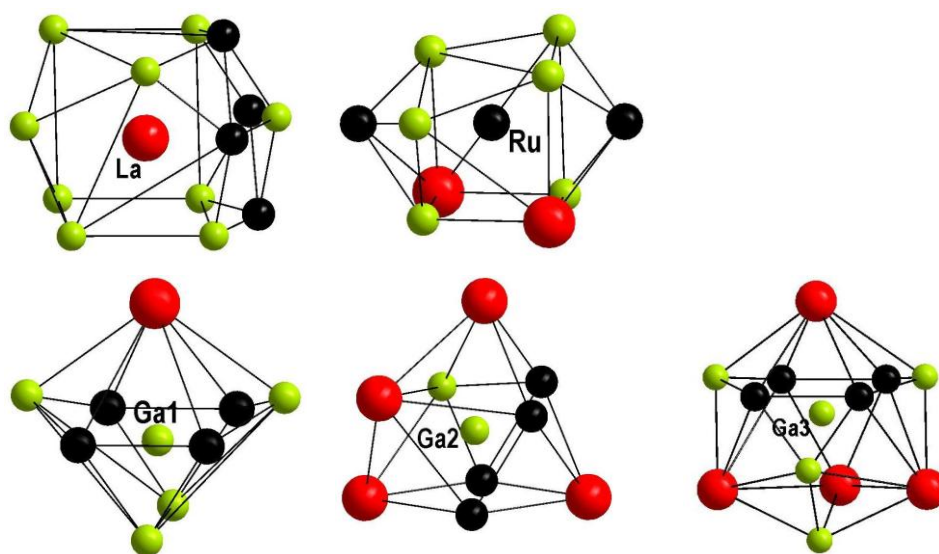


Рис. 4.63. Координационные полиэдры атомов в LaRu_2Ga_3 .

Кратчайшими расстояниями в структуре являются связи Ru-Ga длиной 2.4623(6)-2.5078(6) Å и Ga-Ga длиной 2.5630(9)-2.5823(9) Å (таблица П46), что соответствует сумме ковалентных радиусов соответствующих элементов.

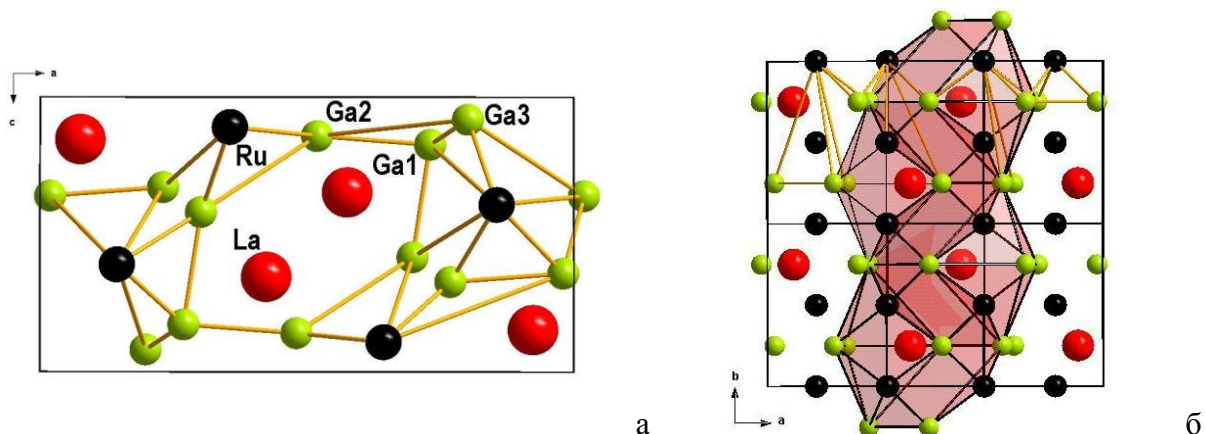


Рис. 4.64. Проекция структуры LaRu₂Ga₃ на плоскость XZ (а) и плоскость XY (б).

Именно эти атомы образуют каркас, обширные пустоты которого направлены вдоль направления *b* и заполнены атомами La (рис 4.64). Полиэдры атомов лантана связаны друг с другом общими гранями и ребрами.

4.2. Фазовые равновесия в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при температуре 600°C

В системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga было подтверждено существование известных в литературе соединений: Ce₂₆(Ru_{*x*}Ga_{1-*x*})₁₇, Ce₂Ru₃Ga₉ и La₂Ru₃Ga₉, CeRu₂Ga₈ и LaRu₂Ga₈, Ce₂Ru_{3-*x*}Ga_{5+*x*} и La₂Ru_{3-*x*}Ga_{5+*x*}. А также при T = 600 °C впервые были получены 14 новых соединений в системе Ce-Ru-Ga и 8 новых соединений в системе La-Ru-Ga. Тройные интерметаллиды Ce₁₈Ru_{36.4}Ga_{45.6}, Ce_{53.3}Ru₄₁Ga_{5.7} и LaRuGa₂ (La₂₅Ru₂₅Ga₅₀) не удалось синтезировать в виде однофазных образцов и получить их монокристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, вследствие чего не был установлен их точные составы и кристаллические структуры. Рентгенограмма образца, содержащего фазу LaRuGa₂, была проиндексирована и получены уточненные параметры примитивной ромбической ячейки нового интерметаллида: *a* = 7.537(3), *b* = 6.7709(15), *c* = 6.2154(21) Å (таблица П47). Поиск в структурных базах данных аналогов этого соединения показал, что оно кристаллизуется в новом структурном типе. Для соединений Ce₁₈Ru_{36.4}Ga_{45.6} и Ce_{53.3}Ru₄₁Ga_{5.7} состав определен по результатам локального рентгеноспектрального анализа нескольких образцов, индексирование рентгенограмм данных интерметаллидов не дает однозначных параметров элементарных ячеек.

Фазовые равновесия на изотермических сечениях систем Ce-Ru-Ga (рис. 4.65) и La-Ru-Ga (рис. 4.66) при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ были установлены по данным локального рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа (таблицы 4.7 и 4.8, соответственно).

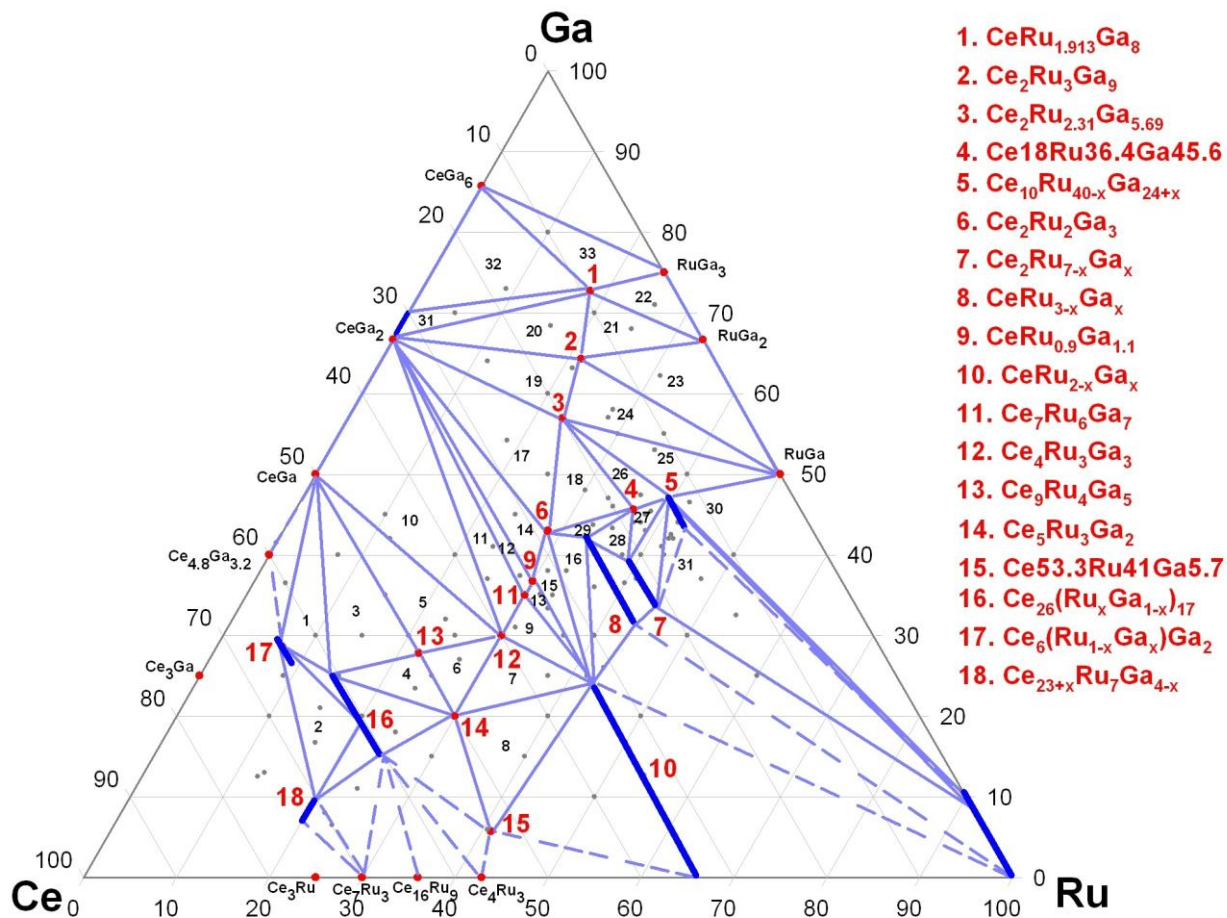


Рис. 4.65. Изотермическое сечение T-x диаграммы тройной системы Ce-Ru-Ga при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Изотермические сечения отличаются друг от друга количеством образующихся фаз: 18 в системе Ce-Ru-Ga против 11 в системе La-Ru-Ga. На обоих сечениях существуют соединения составов $\text{PЗЭ}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, $\text{PЗЭ}_2\text{Ru}_{3-x}\text{Ga}_{5+x}$, $\text{PЗЭ}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$, $\text{PЗЭRu}_2\text{Ga}_8$, $\text{PЗЭRu}_{2-x}\text{Ga}_x$, $\text{PЗЭRu}_{3-x}\text{Ga}_x$, $\text{PЗЭ}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$. Но, в отличие от La-Ru-Ga, в системе Ce-Ru-Ga не существует интерметаллида эквиатомного состава, а образуется соединение $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$. Интерметаллиды LaRuGa и $\text{CeRu}_{0.9}\text{Ga}_{1.1}$ кристаллизуются в разных сингониях: тетрагональной и гексагональной, соответственно. Двойные интерметаллиды LaRu_2 и CeRu_2 растворяют до ≈ 24 ат. % Ga, образуя твердые растворы $\text{LaRu}_{2-x}\text{Ga}_x$ и $\text{CeRu}_{2-x}\text{Ga}_x$. Значительно различаются области существования тройных интерметаллических соединений состава $\text{PЗЭRu}_{3-x}\text{Ga}_x$: 32.5-42.5 ат. % Ga – в случае соединения с церием и 16.8-33.0 ат. % Ga – для соединения $\text{LaRu}_{3-x}\text{Ga}_x$.

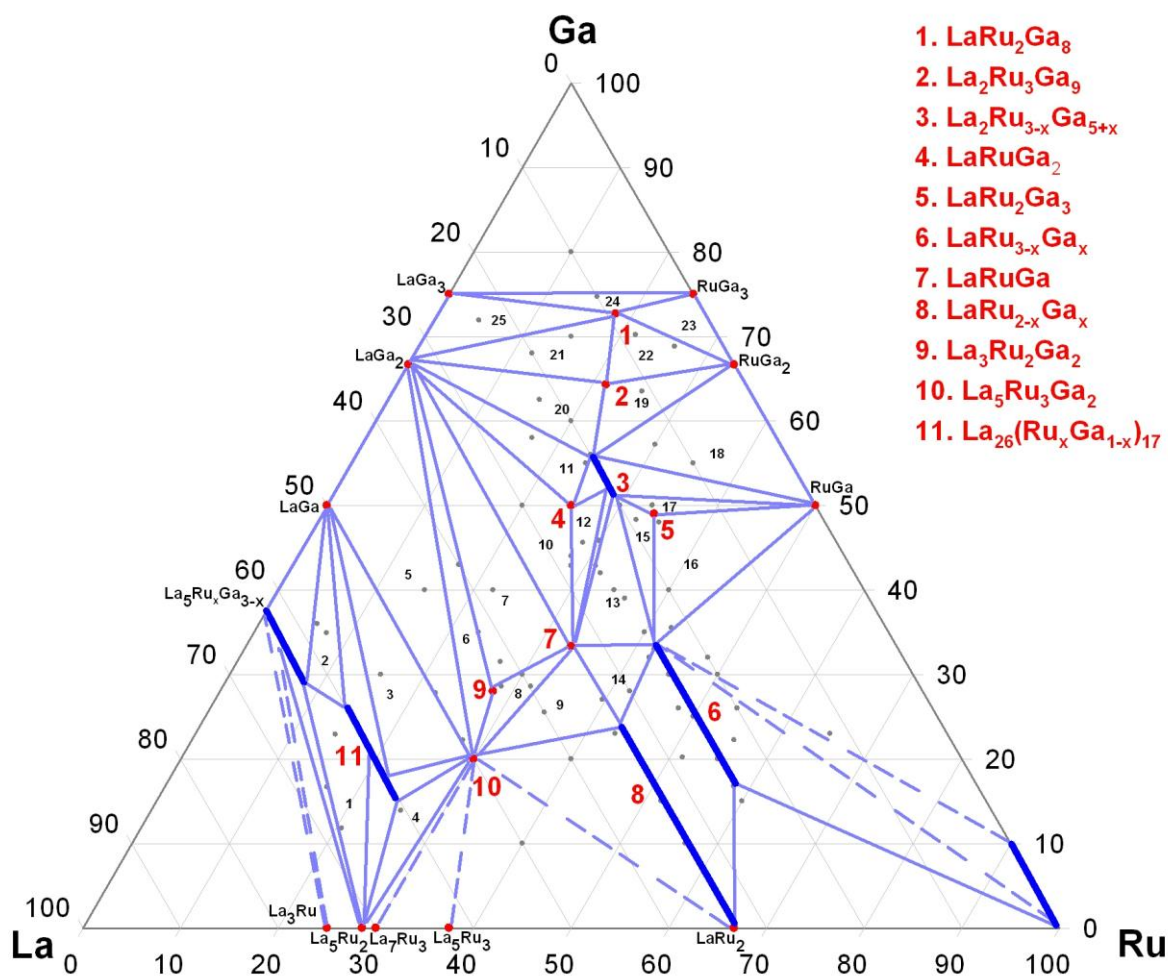


Рис. 4.66. Изотермическое сечение Т-х диаграммы тройной системы La-Ru-Ga при $T = 600^\circ \text{C}$.

В системе Ce-Ru-Ga образуется тройной интерметаллид с переменным составом $\text{Ce}_2\text{Ru}_{7-x}\text{Ga}_x$, тогда как в системе La-Ru-Ga изоформульного соединения не образуется.

Тройное интерметаллическое соединение $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ является единственным на данном изотермическом сечении, в котором атомы галлия замещаются атомами церия. Протяженность области гомогенности этого интерметаллида составляет 70.4-73.0 ат. % Ce (6.4-9 ат. % Ga).

Таблица 4.7. Фазовые равновесия на изотермическом сечении системы Ce-Ru-Ga при T = 600°C.

№	Тройное равновесие	Фаза	ЛРСА (ат. %)			РФА
			Ce	Ru	Ga	
1	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58} -CeGa-Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58}	64.1	7.5	28.4	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58}
		CeGa	57.0	0	43.0	CeGa
		Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	60.0	14.6	25.4	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
2	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58} -Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇ - Ce _{23+x} Ru ₇ Ga _{4-x}	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58}	66.6	8.8	24.6	Ce ₆ Ru _{0.42} Ga _{2.58}
		Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	60.6	19.4	20.0	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
		Ce _{23+x} Ru ₇ Ga _{4-x}	70.7	20.7	8.6	Ce _{23+x} Ru ₇ Ga _{4-x}
3	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇ -CeGa-Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	60.4	14.3	25.3	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
		CeGa	50.3	-	49.7	CeGa
		Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	49.5	21.3	29.2	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅
4	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇ -Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅ - Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	59.6	14.5	25.9	Ce ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
		Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	49.4	22.6	28.0	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅
		Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂	48.7	30.2	21.1	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂
5	CeGa-Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅ -Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	CeGa	50.1	-	49.9	CeGa
		Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	49.7	22.5	27.8	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅
		Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	40.7	29.7	29.6	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃
6	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅ -Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃ -Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅	50.2	21.7	28.1	Ce ₉ Ru ₄ Ga ₅
		Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	40.9	29.5	29.6	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃

		Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂	50.4	29.3	20.3	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂
7	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃ -Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂ -CeRu _{2-x} Ga _x	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	43.2	28.3	28.5	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃
		Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂	49.7	31.5	18.8	-
		CeRu _{2-x} Ga _x	32.8	43.1	24.1	CeRu _{2-x} Ga _x
8	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂ -CeRu _{2-x} Ga _x - Ce _{53.3} Ru ₄₁ Ga _{5.7}	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂	49.1	29.7	21.2	Ce ₅ Ru ₃ Ga ₂
		CeRu _{2-x} Ga _x	33.4	48.4	18.2	CeRu _{2-x} Ga _x
		Ce _{53.3} Ru ₄₁ Ga _{5.7}	53.3	40.2	6.5	Ce _{53.3} Ru ₄₁ Ga _{5.7}
9	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃ -Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇ -CeRu _{2-x} Ga _x	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	40.3	31.0	28.7	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃
		Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	33.8	31.3	34.9	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇
		CeRu _{2-x} Ga _x	33.2	42.7	24.1	CeRu _{2-x} Ga _x
10	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃ -CeGa-CeGa ₂	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	37.1	31.9	31.0	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃
		CeGa	47.7	-	52.3	CeGa
		CeGa ₂	31.8	-	68.1	CeGa ₂
11	CeGa ₂ -Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃ -Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃	39.9	29.9	30.2	Ce ₄ Ru ₃ Ga ₃
		CeGa ₂	33.7	-	66.3	CeGa ₂
		Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	35.0	29.3	35.7	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇
12	CeGa ₂ -Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇ -CeRu _{0.9} Ga _{1.1}	CeGa ₂	33.3	-	66.7	CeGa ₂
		Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	34.6	30.4	35.0	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇
		CeRu _{0.9} Ga _{1.1}	32.9	31.3	35.8	CeRu _{0.9} Ga _{1.1}
13	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇ -CeRu _{2-x} Ga _x -CeRu _{0.9} Ga _{1.1}	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇	35.2	29.9	34.9	Ce ₇ Ru ₆ Ga ₇
		CeRu _{2-x} Ga _x	33.4	40.4	26.2	CeRu _{2-x} Ga _x
		CeRu _{0.9} Ga _{1.1}	33.8	28.7	37.5	CeRu _{0.9} Ga _{1.1}

14	CeGa ₂ -CeRu _{0.9} Ga _{1.1} -Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃	CeGa ₂ CeRu _{0.9} Ga _{1.1} Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃	33.1 33.1 28.6	- 29.8 27.7	66.9 37.1 43.7	CeGa ₂ - Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃
15	CeRu _{0.9} Ga _{1.1} -Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ -CeRu _{2-x} Ga _x	CeRu _{0.9} Ga _{1.1} Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ CeRu _{2-x} Ga _x	33.2 29.5 33.9	30.7 28.8 47.9	36.1 41.7 18.2	CeRu _{0.9} Ga _{1.1} Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ CeRu _{2-x} Ga _x
16	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ -CeRu _{2-x} Ga _x -CeRu _{3-x} Ga _x	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ CeRu _{2-x} Ga _x CeRu _{3-x} Ga _x	28.3 33.5 25.7	28.8 43.9 39.8	42.9 22.6 34.5	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ CeRu _{2-x} Ga _x -
17	CeGa ₂ -Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ -Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	CeGa ₂ Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	33.4 28.5 19.8	- 28.0 24.6	66.6 43.5 55.6	CeGa ₂ Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ Ce ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}
18	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ -Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6} - Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6} Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	29.0 18.2 20.9	28.0 36.8 25.5	43.0 45.0 53.6	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6} Ce ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}
19	CeGa ₂ -Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69} -Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	CeGa ₂ Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69} Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	31.5 18.8 13.5	- 25.1 22.7	68.5 56.1 63.8	- Ce ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉
20	CeGa ₂ -Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉ -CeRu ₂ Ga ₈	CeGa ₂ Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉ CeRu ₂ Ga ₈	29.3 14.6 9.5	- 21.0 18.5	70.7 64.4 72.0	CeGa ₂ Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉ CeRu ₂ Ga ₈
21	RuGa ₂ -CeRu ₂ Ga ₈ -Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	RuGa ₂	-	31.3	68.7	RuGa ₂

		CeRu ₂ Ga ₈	8.9	17.3	73.8	CeRu ₂ Ga ₈
		Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	13.6	16.8	69.6	Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉
22	RuGa ₃ -RuGa ₂ -CeRu ₂ Ga ₈	RuGa ₃	-	27.1	72.9	RuGa ₃
		RuGa ₂	-	35.2	64.8	RuGa ₂
		CeRu ₂ Ga ₈	9.2	19.0	71.8	CeRu ₂ Ga ₈
23	RuGa ₂ -RuGa-Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	RuGa ₂	-	31.3	68.7	RuGa ₂
		RuGa	-	48.1	51.9	Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉
		Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	14.5	20.4	65.1	RuGa
24	RuGa-Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉ -Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	RuGa	-	48.1	51.9	RuGa
		Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉	14.5	20.4	65.1	Ce ₂ Ru ₃ Ga ₉
		Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	20.2	22.9	56.9	Ce ₂ Ru ₃ Ga ₅
25	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69} -RuGa-Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	20.5	23.3	56.3	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}
		RuGa	-	49.7	50.3	RuGa
		Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}	13.7	39.6	46.7	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}
26	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69} -Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72} -Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}	20.0	22.9	57.1	Ce ₂ Ru _{2.31} Ga _{5.69}
		Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}	13.4	39.6	47.0	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}
		Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}	17.7	36.6	45.7	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}
27	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6} -Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72} -Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}	18.0	36.3	45.7	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}
		Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}	13.0	39.8	47.2	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}
		Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x	22.3	38.7	39.1	Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x
28	Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x -Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6} -CeRu _{3-x} Ga _x	Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x	21.9	39.1	39.0	Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x
		Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}	17.7	36.8	45.5	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}

		CeRu _{3-x} Ga _x	24.8	44.1	31.1	CeRu _{3-x} Ga _x
29	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃ -Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6} - CeRu _{3-x} Ga _x	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃	29.1	29.0	41.9	Ce ₂ Ru ₂ Ga ₃
		Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}	17.8	37.1	45.1	Ce ₁₈ Ru _{36.4} Ga _{45.6}
		CeRu _{3-x} Ga _x	24.2	40.5	35.3	CeRu _{3-x} Ga _x
30	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72} -RuGa-Ru	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}	14.0	39.8	46.2	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}
		RuGa	-	51.5	48.5	RuGa
		Ru	-	91.5	8.5	Ru
31	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72} -Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x -Ru	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}	13.3	39.2	47.5	Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}
		Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x	22.2	44.1	33.7	Ce ₂ Ru _{7-x} Ga _x
		Ru	-	88.8	11.2	Ru

Таблица 4.8. Фазовые равновесия на изотермическом сечении системы La-Ru-Ga при T = 600°C.

№	Тройное равновесие	Фаза	ЛРСА (ат. %)			РФА
			La	Ru	Ga	
1	La ₅ Ru ₂ -La ₅ Ru _x Ga _{3-x} -La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	La ₅ Ru ₂	70.5	27.9	1.9	La ₅ Ru ₂
		La ₅ Ru _x Ga _{3-x}	62.8	4.8	32.4	La ₅ Ru _x Ga _{3-x}
		La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	60.2	18.2	21.6	La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
2	La ₅ Ga ₃ -La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇ -LaGa	La ₅ Ru _x Ga _{3-x}	60.4	8.3	31.3	La ₅ Ru _x Ga _{3-x}
		La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	59.5	13.3	27.2	La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
		LaGa	48.8	-	51.2	LaGa

3	LaGa-La ₅ Ru ₃ Ga ₂ -La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	60.3	22.5	17.2	La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
		La ₅ Ru ₃ Ga ₂	49.4	31.6	19.0	La ₅ Ru ₃ Ga ₂
		LaGa	49.3	-	50.7	LaGa
4	La ₅ Ru ₂ -La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇ -La ₅ Ru ₃ Ga ₂	La ₅ Ru ₂	70.7	29.3	-	La ₅ Ru ₂
		La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇	60.5	25.0	14.5	La ₂₆ (Ru _x Ga _{1-x}) ₁₇
		La ₅ Ru ₃ Ga ₂	49.5	29.7	20.8	La ₅ Ru ₃ Ga ₂
5	LaGa-La ₅ Ru ₃ Ga ₂ -LaGa ₂	LaGa	50.5	-	49.5	LaGa
		La ₅ Ru ₃ Ga ₂	50.2	31.0	18.8	La ₅ Ru ₃ Ga ₂
		LaGa ₂	33.8	-	66.2	LaGa ₂
6	La ₅ Ru ₃ Ga ₂ -LaGa ₂ -La ₃ Ru ₂ Ga ₂	La ₅ Ru ₃ Ga ₂	49.8	30.5	19.7	La ₅ Ru ₃ Ga ₂
		LaGa ₂	35.3	-	64.7	LaGa ₂
		La ₃ Ru ₂ Ga ₂	43.7	28.2	28.1	La ₃ Ru ₂ Ga ₂
7	La ₃ Ru ₂ Ga ₂ -LaRuGa-LaGa ₂	La ₃ Ru ₂ Ga ₂	42.3	28.8	28.9	La ₃ Ru ₂ Ga ₂
		LaRuGa	33.5	34.2	32.3	LaRuGa
		LaGa ₂	33.5	-	66.5	LaGa ₂
8	La ₃ Ru ₂ Ga ₂ -LaRuGa-La ₅ Ru ₃ Ga ₂	La ₃ Ru ₂ Ga ₂	42.7	28.5	28.8	La ₃ Ru ₂ Ga ₂
		LaRuGa	33.3	33.5	33.2	LaRuGa
		La ₅ Ru ₃ Ga ₂	50.1	31.0	18.9	La ₅ Ru ₃ Ga ₂
9	LaRuGa-La ₅ Ru ₃ Ga ₂ -LaRu _{2-x} Ga _x	LaRuGa	33.9	32.2	33.9	LaRuGa
		La ₅ Ru ₃ Ga ₂	50.5	28.8	20.7	La ₅ Ru ₃ Ga ₂
		LaRu _{2-x} Ga _x	34.2	48.1	17.7	LaRu _{2-x} Ga _x

10	LaRuGa-LaGa ₂ -LaRuGa ₂	LaRuGa LaGa ₂ LaRuGa ₂	33.8 32.0 24.9	32.8 - 26.3	33.4 68.0 48.8	LaRuGa LaGa ₂ LaRuGa ₂
11	LaGa ₂ -LaRuGa ₂ -La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	LaGa ₂ LaRuGa ₂ La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	33.5 25.0 20.2	- 25.1 24.0	66.5 49.9 55.8	LaGa ₂ LaRuGa ₂ La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}
12	LaRuGa ₂ -La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} -LaRuGa	LaRuGa ₂ La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} LaRuGa	24.8 20.4 33.3	25.0 27.5 33.8	50.2 52.1 32.9	LaRuGa ₂ La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} LaRuGa
13	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} -LaRuGa-LaRu _{3-x} Ga _x	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} LaRuGa LaRu _{3-x} Ga _x	20.1 33.7 24.8	28.7 33.3 42.0	51.2 33.0 33.2	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} LaRuGa LaRu _{3-x} Ga _x
14	LaRuGa-LaRu _{3-x} Ga _x -LaRu _{2-x} Ga _x	LaRuGa LaRu _{3-x} Ga _x LaRu _{2-x} Ga _x	32.9 25.1 33.0	33.1 41.9 42.8	34.0 33.0 24.2	LaRuGa LaRu _{3-x} Ga _x LaRu _{2-x} Ga _x
15	LaRu ₂ Ga ₃ -LaRu _{3-x} Ga _x -La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	LaRu ₂ Ga ₃ LaRu _{3-x} Ga _x La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	17.2 24.6 20.9	34.9 40.9 28.6	47.9 34.5 50.5	LaRu ₂ Ga ₃ LaRu _{3-x} Ga _x La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}
16	LaRu ₂ Ga ₃ -LaRu _{3-x} Ga _x -RuGa	LaRu ₂ Ga ₃ LaRu _{3-x} Ga _x RuGa	16.7 25.0 -	33.1 41.2 50.1	50.2 33.8 49.9	LaRu ₂ Ga ₃ LaRu _{3-x} Ga _x RuGa

17	LaRu ₂ Ga ₃ -RuGa-La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	LaRu ₂ Ga ₃ RuGa La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}	17.5 - 20.4	33.7 49.9 28.8	48.8 50.1 50.8	LaRu ₂ Ga ₃ RuGa La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x}
18	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} -RuGa ₂ -RuGa	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} RuGa ₂ RuGa	20.0 - -	24.9 36.1 50.5	55.1 63.9 49.5	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} RuGa ₂ RuGa
19	RuGa ₂ -La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} -La ₂ Ru ₃ Ga ₉	RuGa ₂ La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} La ₂ Ru ₃ Ga ₉	- 20.3 14.0	33.8 25.4 21.4	66.2 54.6 64.6	RuGa ₂ La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} La ₂ Ru ₃ Ga ₉
20	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} -La ₂ Ru ₃ Ga ₉ -LaGa ₂	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} La ₂ Ru ₃ Ga ₉ LaGa ₂	20.4 14.7 33.7	24.5 21.7 -	55.1 63.6 66.3	La ₂ Ru _{3-x} Ga _{5+x} La ₂ Ru ₃ Ga ₉ LaGa ₂
21	La ₂ Ru ₃ Ga ₉ -LaGa ₂ -LaRu ₂ Ga ₈	La ₂ Ru ₃ Ga ₉ LaGa ₂ LaRu ₂ Ga ₈	14.2 34.0 9.1	21.1 - 18.2	64.7 66.0 72.7	La ₂ Ru ₃ Ga ₉ LaGa ₂ LaRu ₂ Ga ₈
22	RuGa ₂ -LaRu ₂ Ga ₈ -La ₂ Ru ₃ Ga ₉	RuGa ₂ LaRu ₂ Ga ₈ La ₂ Ru ₃ Ga ₉	- 9.0 14.4	33.4 18.2 21.0	66.6 72.8 64.6	RuGa ₂ LaRu ₂ Ga ₈ La ₂ Ru ₃ Ga ₉
23	RuGa ₃ -RuGa ₂ -LaRu ₂ Ga ₈	RuGa ₃ RuGa ₂ LaRu ₂ Ga ₈	- - 8.8	25.5 33.8 18.7	74.5 66.2 72.5	RuGa ₃ RuGa ₂ LaRu ₂ Ga ₈

24	LaGa ₃ -RuGa ₃ -LaRu ₂ Ga ₈	LaGa ₃	26.7	-	73.3	LaGa ₃
		RuGa ₃	-	25.9	74.1	RuGa ₃
		LaRu ₂ Ga ₈	9.7	17.9	72.4	LaRu ₂ Ga ₈
25	LaGa ₃ -LaRu ₂ Ga ₈ -LaGa ₂	LaGa ₃	26.4	-	73.6	LaGa ₃
		LaRu ₂ Ga ₈	9.4	17.8	72.8	LaRu ₂ Ga ₈
		LaGa ₂	33.8	-	66.2	LaGa ₂

5. Обсуждение результатов

В результате работы были определены 19 новых структур: 14 в системе Ce-Ru-Ga и 7 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 $Ce_2Ru_2Ga_3$ до 2.55 Å в $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ и двух с короткими длиной от 2.71 Å в $Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ до 2.72 Å в $Ce_4Ru_3Ga_3$ (табл. 5.1). Кубическая модификация $Ce_5Ru_3Ga_2$ 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.%). Единственным исключением является интерметаллид $Ce_2Ru_2Ga_3$ (28 ат. % Ce). Кроме того, практически все они имеют фиксированный состав и не имеют протяженных областей гомогенности. Четыре из семи соединений с особенностями межатомных расстояний в ближайшем окружении церия кристаллизуются в новых структурных типах: $Ce_2Ru_2Ga_3$, $Ce_9Ru_4Ga_5$, $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$ и $Ce_4Ru_3Ga_3$.

Таблица 5.1. Соединения системы Ce-Ru-Ga с короткими и аномально-короткими связями Ce-Ru.

Соединение	Длина связи Ce-Ru, Å	Физические свойства
$Ce_2Ru_2Ga_3$	2.332(4), 2.434(4)	флуктуации валентности, эффект Кондо
$Ce_9Ru_4Ga_5$	2.3664(8)	флуктуации валентности, антиферромагнитное упорядочение
$Ce_5Ru_3Ga_2$ -триг	2.40(4)	
$Ce_7Ru_6Ga_7$	2.510(6)	
$Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$	2.546(3), 2.727(3), 2.777(3)	
$Ce_5Ru_3Ga_2$ -куб	2.772(2)	флуктуации валентности, эффект Кондо, антиферромагнитной упорядочение
$Ce_4Ru_3Ga_3$	2.7167(17)	флуктуации валентности
$Ce_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$	2.715(4), 2.721(5)	

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 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.

В данном исследовании впервые синтезированы тройные интерметаллиды, кристаллизующиеся в кубической сингонии, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ и $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, которые относятся к структурному типу $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$. В изоструктурном ряду $\text{PЗЭ}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ интерметаллид на основе церия отличается меньшими даже по сравнению с $\text{Dy}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ параметром и объемом элементарной ячейки и содержит короткое расстояние Ce-Ru (2.77 Å).

Аналогичную ситуацию мы можем наблюдать в структуре интерметаллида $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$ и его прототипа $\text{Pr}_7\text{Co}_6\text{Al}_7$. Несмотря на то, что уже прототип включает несколько укороченное по сравнению с суммой ковалентных радиусов Pr и Co расстояние длиной 2.591 Å, в структуре $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$ оно еще короче и составляет 2.510 Å.

В литературе есть несколько примеров изменения ближайшего окружения атомов церия и рутения без изменения пространственной группы и сингонии элементарной ячейки.

В работе [40] приводятся данные об интерметаллиде $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$, который обладает в изоструктурном ряду соединений PЗЭПМIn_2 ($\text{PЗЭ} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb}$; $\text{ПМ} = \text{Rh, Pd, Au}$) со структурным типом MgCuAl_2 наиболее коротким расстоянием PЗЭ-ПМ. Атом рутения здесь по сравнению со структурами аналогов смещен в сторону единственного атома церия. То же самое мы наблюдаем и в изоструктурных соединениях $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ и $\text{La}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ [49]. Расстояния Ce-Ru в одном из шести полиэдров кристаллографически независимых атомов церия в $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ составляют 2.4404(8) Å, что значительно короче суммы ковалентных радиусов Ce и Ru. При этом в структуре $\text{La}_{11}\text{Ru}_2\text{Al}_6$ расстояния La-Ru только немного короче суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов и равны 2.7033(8) Å. Схожая ситуация и в случае структур $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$, относящихся к структурному семейству NdRh_2Sn_4 [39]. Оба этих интерметаллида является искажением структуры прототипа, в котором атомы церия занимают позиции олова в структуре прототипа. Увеличение числа кристаллографически независимых позиций Ce приводит к образованию аномально коротких связей Ce-Ru с длинами 2.3225(8) Å, 2.3681(8) Å в $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и 2.2345(9) Å, 2.2811(9) Å в $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$, а

также искажению соответствующих координационных полиэдров атомов церия и рутения в структурах.

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, образуя аномально короткое расстояние 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, т.к. они становятся гофрированными.

В тройных интерметаллидах церия может происходить и изменение сингонии в сторону ее понижения, как, например, при допировании алюминием (0.4-0.5 ат.% Al) кубической модификации интерметаллического соединения $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$, которое образует изоструктурный ряд с $\text{P3}\bar{\text{E}}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ ($\text{P3}\bar{\text{E}} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Dy}$). 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 аномально короткой связи Ce-Ru длиной 2.40 Å.

Иногда для интерметаллидов на основе церия не находится изоформульных аналогов с другими редкоземельными элементами, но, как, например, в случае $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$, существует интерметаллид состава $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$, обладающий схожими структурными мотивами. Интересной особенностью структуры $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ по сравнению со структурой $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ является наличие короткого расстояния между атомами Ce и Ru длиной 2.7167 Å.

При выборе систем для изучения руководствовались тем, что атомы Ce и La обладают близкими размерами, и предполагали, что в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga будет обнаружено большое число изоформульных и изоструктурных соединений. В системе Ce-Ru-Ga существует шесть тройных интерметаллидов, имеющих изоформульные аналоги в системе La-Ru-Ga.

Ни одно из соединений Ce, Ru и Ga с аномально короткими связями не находит изоформульных соединений среди La-содержащих интерметаллидов. Именно эти интерметаллиды демонстрируют валентные флуктуации церия, что подтвердили измерения магнитной восприимчивости, электрического сопротивления и рентгеновская спектроскопия на краю L_3 -Ce поглощения XANES.

По данным этих физических измерений во всех интерметаллидах с аномалиями кристаллического строения присутствуют атомы церия в промежуточно-валентном

состоянии, а также они демонстрируют такие физические свойства, как наличие Кондорешетки ($\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб) и антиферромагнитное упорядочение ($\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб).

Полученные нами интерметаллиды с короткими расстояниями Ce-Ru содержат не менее двух кристаллографически независимых позиций церия. Таким образом, все измеренные физические свойства являются суммарным эффектом всех позиций церия в структурах. Тем не менее, в некоторых случаях, применяя кристаллохимический анализ, можно судить, какой конкретно атом отвечает за нетривиальные свойства всего соединения.

Так, измерения магнитной восприимчивости $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, а также получение спектров XANES установили присутствие атомов церия в промежуточно-валентном состоянии. При температурах ниже 50 К кривая зависимости магнитной восприимчивости может быть аппроксимирована модифицированным законом Кюри-Вейсса с параметрами: независимый температурный вклад $\chi_0 = 3.6 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСМ/моль, константа Кюри 2.47 и парамагнитная температура Кюри $\theta_p = -29.3$ К. Из полученного значения постоянной Кюри можно предположить, что средняя заселенность $4f^1$ подуровня составляет примерно 1/3. Согласно литературным источникам, максимально возможная валентность для состояния $4f^0$ в Ce-содержащих интерметаллидах составляет 3.3. И, если заселенность составляет 1/3, то это предположение хорошо согласуется со значением средней валентности 3.1. Более того, результаты спектроскопии XANES продемонстрировали, что средняя валентность атомов церия в соединении составляет 3.10.

Аналогично, в известном из литературы ИМС Ce_2RuAl средняя валентность атомов церия составляет 3.19. Это хорошо согласуется и с данными измерения магнитной восприимчивости интерметаллида. Во всем температурном диапазоне молярная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса, при температурах ниже 250 К значение $\chi(T)$ постепенно уменьшается, что также говорит о минимуме, наблюдаемом при $T(\chi_{\max}) > 400$ К. Так как $T(\chi_{\max})$ является энергетической мерой силы валентных флуктуаций, то ее большая величина указывает на то, что оба атомы церия Ce1 и Ce2 обладают нестабильными $4f$ оболочками, что подтверждается высоким значением средней валентности церия по данным XANES.

В области с высоким содержанием галлия в литературе описаны серии интерметаллических соединений $\text{P3}\text{Э}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_5$ ($\text{P3}\text{Э} = \text{La-Nd, Sm}$) [66,67], $\text{P3}\text{Э}\text{Ru}_2\text{Ga}_8$ ($\text{P3}\text{Э} = \text{La-Nd}$) [65] и $\text{P3}\text{Э}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ ($\text{P3}\text{Э} = \text{Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm}$) [64]. Структуры этих соединений принадлежат известным структурным типам и построены из каркасов. Церий-содержащие интерметаллиды не содержат коротких и аномально коротких расстояний Ce-

Ru, но, тем не менее, выделяются в своих изоструктурных рядах. Соединение $\text{Ce}_2\text{Ru}_{2.31(1)}\text{Ga}_{5.69(1)}$ не имеет стехиометрического состава 2:3:5 как его изоструктурные аналоги, а существует в области гомогенности. В структуре интерметаллида $\text{CeRu}_{1.913(4)}\text{Ga}_8$ наблюдается неполное заселение одной из кристаллографически независимых позиций рутения. Из всей серии PЗЭ Ru_2Ga_8 только ИМС с церием и неодимом отличаются такой особенностью заселения этой позиции. Схожую ситуацию мы наблюдаем в структуре индида $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$, но здесь церий образует с рутением аномально короткое расстояние Ce-Ru длиной 2.530 Å, что может свидетельствовать о валентных флуктуациях церия в этом соединении. Измерения магнитной восприимчивости $\text{CeRu}_{1.913}\text{Ga}_8$ при низких температурах демонстрируют промежуточно-валентное состояние церия, который занимает одну кристаллографически независимую позицию, как и в $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$.

Объемы ячеек интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ и $\text{Ce}_2\text{Ru}_{2.31}\text{Ga}_{5.69}$ лежат между объемами аналогов с лантаном и празеодимом, что хорошо согласуется с теорией о лантаноидном сжатии и указывает на трехвалентное состояние церия.

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

В области изотермического сечения системы Ce-Ru-Ga при $T = 600$ °C с содержанием церия ≥ 60 ат. % структуры характеризуются отсутствием связей Ru-Ru и Ru-Ga ковалентного типа и невозможностью выделить какие-либо сетки или каркасы. Атомы Ru и Ga в таких структурах экранированы друг от друга атомами церия, которые образуют с атомами рутения короткие и аномально короткие связи Ce-Ru. К примеру, в структуре соединения $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ атомы галлия и Ce10/Ga10 собраны в кластеры, а остальное пространство ячейки занимают координационные полиэдры атомов рутения.

При содержании церия ≤ 25 ат. % в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga получены тройные интерметаллические соединения $\text{CeRu}_{3-x}\text{Ga}_x$, $\text{LaRu}_{3-x}\text{Ga}_x$ и $\text{Ce}_2\text{Ru}_{7-x}\text{Ga}_x$, прототипами которых являются PuNi_3 и Gd_2Co_7 , соответственно. К этой же группе относится и интерметаллид $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$, так как каркасные структуры обозначенных соединений содержат схожие структурные мотивы.

В результате наших исследований было установлено, что в системе La-Ru-Ga по сравнению с системой Ce-Ru-Ga образуется на треть меньше тройных соединений, а из существующих шесть изоструктурных соединений с церием. Среди них нет ни одного интерметаллида, изоструктурного Ce-содержащим интерметаллидам с аномально короткими расстояниями Ce-Ru. Проведенное исследование показало, что соединения с

короткими связями Ce-Ru образуются, в основном, в области с высоким содержанием церия, кристаллизуются в новых структурных типах, не имеют изоструктурных аналогов с другими РЗЭ и характеризуются наличием промежуточно-валентного состояния церия в них.

Несмотря на то, что не было установлено прямой зависимости между составом тройного интерметаллида и длиной короткого или аномально короткого расстояния в его структуре, а также демонстрируемыми физическими свойствами, можно предположить, что наличие коротких расстояний Ce-Ru является признаком присутствия атомов церия в промежуточно-валентном состоянии и нетривиальных физических свойств таких соединений.

6. 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).

7. Список Литературы

1. Steglich F., Aarts J., Bredl C. D., Lieke W., Meschede D., Franz W., Schäfer H., Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 // *Phys. Rev. Lett.*, 43 (1979) 1892-1896;
2. Petrovic C., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Movshovich R., Sarrao J.L., Thompson J.D., Fisk Z., Monthoux P., Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn_5 at 2.3 K // *Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) L337-L342;
3. Grosche F.M., Walker, Julian S.R., Mathur N.D., Freye D.M., Steiner M.J., Lonzarich G.G., Superconductivity on the Threshold of Magnetism in CePd_2Si_2 and CeIn_3 // *J. Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) 2845-2860;
4. Honda F., Yoshiuchi Sh., Hirose Yu., Nakamura T., Yamamoto E., et al., Pressure-induced Superconductivity in CePd_5Al_2 and CeRhGe_2 , new family of heavy fermion superconductors // *Phys. Status Solidi B*, 247, №3 (2010) 617-620;
5. Bauer E., Hilscher G., Michor H., Sieberer M., Scheidt E.W., Griбанov A., Seropegin Yu., et al., Unconventional superconductivity and magnetism in $\text{CePt}_3\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ // *Physica B*, 359-361 (2005) 360-367;
6. Bauer E., Hilscher G., Kaldarar H., Michor H., Scheidt E.W., Rogl P., Griбанov A., Seropegin Y., Formation and Low Temperature Physics of CePt_2Si // *J. of Magn. and Magn. Mat.*, 310 (2007) e73-e75;
7. Parks R.D., *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*, Plenum, New York (1977) 562 c.;
8. Lawrence J.M., Riseborough P.S., and Parks R.D., Valence fluctuation phenomena // *Rep. Prog. Phys.*, 44 (1981) 1-84;
9. Falicov L.M., Hanke W., Maple M.B., *Valence Fluctuation in Solids*, North-Holland, Amsterdam (1981) 465c.;
10. Andres K., Graebner J.E., Ott H.R., 4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl_3 at Low Temperatures // *Phys. Rev. Lett.*, 35 (1975) 1779-1782;
11. Barbara F B., Boucherle J., Buevoz J., Rossignol M., Schweizer J., On the Magnetic Ordering of CeAl_2 // *Solid State Commun.*, 24 (1977) 481-485;
12. Takabatake T., Teshima F., Fuji H., Nishigori S., Suzuki T., Fujita T., Yamaguchi Y., Sakuri J., Formation of an Anisotropic Energy Gap in the Valence-Fluctuating System of CeNiSn // *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 9607-9610;
13. Hundley M.F., Canfield P.C., Thompson K.D., Fisk Z., Hybridization gap in $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ // *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 6842-6845;
14. Stewart G.R., Fisk Z., Wise M.S., New Ce Heavy-Fermion System: CeCu_6 // *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 482-484;
15. Martin C., Agosta C.C., Tozer S.W., Radovan H.A., Palm E.C., Murphy T.P., Sarrao J.L., Evidence for the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in CeCoIn_5 from Penetration Depth Measurements // *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 020503;
16. Park T., Ronning F., Yuan H.Q., Salamon M.B., Movshovich R., Sarrao J.L., Thompson J.D., Hidden Magnetism and Quantum Criticality in the Heavy Fermion Superconductor CeRhIn_5 // *Nature*, 440 (2006) 65-68;
17. Жузе В.П., Голубков А.В., Гончарова Е.В., Комарова Т.И., Сергеева В.М., *Физика Твердого Тела*, 6 (1964) 268 с.;

18. Suski W., Intermediate Valence State of Cerium in Intermetallics // *J. Magn.*, 4(3) (1999) 102-106;
19. Tonkov E. Yu, Ponyatovsky E. G., Phase Transformations of Elements Under High Pressure, CRC PRESS, США (2005) 299-312;
20. Franceschi E., Oscese G., A New Allotropic form of Cerium Due to its Transition Under Pressure to the Tetravalent State // *Phys. Rev. Lett.*, 22, issue 24 (1969) 1299-1300;
21. Д.И. Хомский, Необычные электроны в кристаллах (промежуточная валентность и тяжелые фермионы), изд-во «Знание», Москва (1987) 64 с.;
22. Pauling L., The Nature of the Chemical Bonding and the Structure of Molecules and Crystals, third edition, Cornell University Press, Ithaca, Нью-Йорк, США (1960) 644с.;
23. Emsley J., The Elements, Clarendon Press, Oxford (1989) 256с.;
24. Заречнюк О.С., Рыхаль Р.М., Коринь В.В., Рентгеноструктурное исследование сплавов тройной системы церий-кобальт-алюминий в области 0-33.3 ат.% церия // Докл. АН УССР, А, 1 (1980) 86-88;
25. Гринь Ю.Н., Сичевич О.М, Брусков В.А., Рыхаль Р.М., Ярмолюк Я.П., Кристаллическая структура соединений CeAlCo и CeGaCo // Кристаллография, 1983 (28, №3) 587-589;
26. Gaudin E., Chevalier B., On the structural and magnetic properties of the ternary silicides $Ce_6M_{1.67}Si_3$ ($M = Co, Ni$) and $Ce_5Ni_{1.85}Si_3$ // *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 1397-1409;
27. Griбанov A.V., Tursina A.I., Grytsiv A.V., Murashova E.V., Bukhan'ko N.G., Rogl P, Seropegin Y.D., Giester G., Crystal structures of isotypic aluminides CeRuAl and CeRhAl // *J. Alloys Compd.*, 2008, T. 454, C. 164–167;
28. Schwer H., Hulliger F., On new rare-earth compounds LnRhAl // *J. Alloys Compd.*, 259 (1997) 249-253;
29. Sologub O., Salamakha P., Godart C., Formation, crystal structure and magnetism of ternary compounds Ce_5MGe_2 ($M = Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$) // *J. Alloys Compd.*, 307 (2000) 31-39;
30. Gladyshevskii R.E., Cenxual K., Zhao J.T., Parthe E., Ce_5RuGe_2 with a Y_2HfS_5 anti-Type Structure, an Ordered Substitution Variant of Orthorhombic β - Yb_5Sb_3 // *Acta Cryst.*, C48 (1992) 221-225;
31. Tursina A., Griбанov A., Seropegin Y., The new ternary compound $Ce_2Rh_{15}Si_7$ // *Acta Cryst. E*, E57 (2001) 55-56;
32. Tursina A.I., Griбанov A.V., Seropegin Y.D., Bodak O.I., Crystal structure of the new compound $Ce_4Pd_{29}Si_{14}$ // *J. Alloys Compd.*, 319, issue 1-2 (2001) 145-147;
33. Tappe F., Schappacher F., Langer T., Schellenberg I., Pottgen R., Solid Solutions $RE_{16}Rh_{11-x}Z_x$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$; $Z = Ga, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi$) – Centrosymmetric $n = 2$ Variants of Parthé's Homologous Series $A_{5n+6}B_{3n+5}$ // *Z. Naturforsch.*, 67b (2012) 594-604;
34. Leon-Escamilla E.A., Hurng W.-M., Peterson E.S., Corbett J. D., Synthesis, Structure, and Properties of $Ca_{16}Sb_{11}$, a Complex Zintl Phase. Twelve Other Isotypic Compounds Formed by Divalent Metals and Pnictogens // *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 703-710;
35. Griбанov A.V., Seropegin YuD., Bodak O.I., Crystal structure of the compounds $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ and $Ce_3Pd_{20}Si_6$ // *J. Alloys Compd.*, 204 (1994) L9-L11;

36. Lipatov A., Griбанov A., Grytsiv A., Rogl P., Murashova E., Seropegin Yu., Giester G., Kalmykov K., The ternary system cerium–palladium–silicon // *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 2497-2509;
37. Kurenbaeva J., Tursina A., Murashova E. et al., Crystal structure of the new ternary compound $Ce_3Ru_2In_3$ // *J. Alloys Compd.*, 442 (2007) 86-88;
38. Murashova E., Kurenbaeva J., Tursina A. et al., The crystal structure of $Ce_{16}Ru_8In_{37}$ // *J. Alloys Compd.*, 442 (2007) 89-92;
39. Tursina A.I., Kurenbaeva Zh.M., Griбанov A.V., Noël H., Roisnel T., Seropegin Yu.D., $Ce_2Ru_2In_3$ and $Ce_3Ru_2In_2$: Site exchange in ternary intermetallics of a new structure type // *J. Alloys Compd.*, 442 (2007) 100-103;
40. Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva J. et al., Crystal structure of $CeRu_{0.88}In_2$ // *J. Alloys Compd.*, 454 (2008) 206-209;
41. Kurenbaeva Zh.M., Murashova E.V., Hannanov D.N., Ilyukhin A.B., Tursina A.I., Seropegin Yu.D., Ternary intermetallics La_4RuAl , Ce_4RuAl , and Ce_4RuIn // *Collected Abstracts of the XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XI IMC)*, Lviv, Ukraine (2010) 103;
42. Zaremba R., Rodewald U., Hoffmann R., The Rare Earth Metal-Rich Intermetallics RE_4RhIn ($RE = Gd-Tm, Lu$) // *Monatsh. für Chem.*, 138 (2007) 523-528;
43. Куренбаева Ж.М., Турсина А.И., Мурашова Е.В., Нестеренко С.Н., Серопегин Ю.Д., Синтез и кристаллическая структура нового тройного интерметаллида $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$ ($0 < x < 1.0$) // *Жур. Неорг. Химии*. 56 (2011) 256-260;
44. Kurenbaeva Z., Murashova E., Tursina A., Griбанова V., Seropegin Y., Novel Ternary Intermetallics from the Ce-Ru-In System with High Content of Cerium // *Collected Abstracts of the XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XII IMC)*, Lviv, Ukraine (2013) 105;
45. Rodewald U.Ch., Tuncel S., Chevalier B., Poettgen, R., Rare earth metal-rich magnesium compounds RE_4IrMg ($RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) and $RE_{23}Ir_7Mg_4$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634 (2008) 1011-1016;
46. Murashova E., Tursina A., Bukhan'ko N. et al., New ternary intermetallics $RE_5Ru_3Al_2$ ($RE = La, Ce, Pr$): Synthesis, crystal structures, magnetic and electric properties // *Mat. Res. Bull.*, 45 (2010) 993-999;
47. Griбанov A., Tursina A., Grytsiv A. et al., Crystal structures of isotypic aluminides $CeRuAl$ and $CeRhAl$ // *J. Alloys Compd.*, 454 (2008) 164-167;
48. Hermes W., Matar S., Pottgen R., Unusually Short Ce–Ru Distances in $CeRuAl$ and Related Compounds // *Z. Naturforsch.*, 64b (2009) 901-908;
49. Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva J. et al., Intermetallics $La_{11}Ru_2Al_6$ and $Ce_{11}Ru_2Al_6$ with a new structure type // *Chem. Met. Alloys*, 3 (2010) 101-107;
50. Murashova E., Kurenbaeva Zh., Tursina A., Marushina E., Yaroslavtsev A., Leshchev D., Seropegin Y., Kaczorowski D., Novel ternary compound Ce_2RuAl : Synthesis, crystal structure, magnetic and electrical properties // *J. Alloys Compd.*, 580 (2013) 55-60;
51. Bukhan'ko N., Tursina A., Malyshev S. et al., The crystal structure of the compound $Ce_3Ru_4Al_{12}$ with $Gd_3Ru_4Al_{12}$ type // *J. Alloys Compd.*, 367 (2004) 149-151;
52. Tursina A., Nesterenko S., Murashova E. et al., $Ce_2Ru_3Al_{15}$, an intermetallic compound of a new structure type // *Acta Crystallogr. E*, E60 (2004) i145-146;

53. Tursina A., Nesterenko S., Murashova E. et al., CeRu₂Al₁₀ with the YbFe₂Al₁₀ structure type // *Acta Crystallogr. E*, E61 (2005) i12;
54. De Rango C., Tsoucaris G., Zelwer C., Determination de la structure du fluorure de lanthane LaF₃ // *Sci. Chim.*, 263 (1966) 64-66;
55. Riecken J., Hermes W., Chevalier B., Hoffmann R.-D., Schappacher F.M., Pöttgen R., Trivalent-Intermediate Valent Cerium Ordering in CeRuSn – A Static Intermediate Valent Cerium Compound with a Superstructure of the CeCoAl Type // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633 (2007) 1094-1099;
56. Gribanova V., Murashova E., Seropegin Yu., Gribanov A., The new polymorphic modification of the equiatomic stannide CeRuSn // *J. Alloys Compd.*, 585 (2014) 352-356;
57. Mishra R., Hermes W., Rodewald U.Ch., Hoffmann R.-D., Pöttgen R., Trivalent-Intermediate Valent Cerium Ordering in Ce₂RuZn₄ // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634 (2008) 470-474;
58. Tappe F., Hermes W., Eul M., Poettgen R., Mixed cerium valence and unusual Ce–Ru bonding in Ce₂₃Ru₇Cd₄ // *Intermetallics*, 17 (2009) 1035-1040;
59. Tuncel S., Chevalier B., Matar S., Pöttgen R., Synthesis, Structure and Chemical Bonding of RE₄RuMg (RE = La, Nd, Sm, Gd, Ho) // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633 (2007) 2019-2024;
60. Linsinger S., Eul M., Hermes W., Hoffmann R.-D., Pöttgen R., Intermediate-valent Ce₂₃Ru₇Mg₄ and RE₂₃Ru₇Mg₄ (RE = La, Pr, Nd) with Pr₂₃Ir₇Mg₄-type Structure // *Z. Naturforsch.*, 64b (2009) 1345-1352;
61. Linsinger S., Eul M., Rodewald U.Ch., Pöttgen R., Intermediate-valent Cerium in CeRu₂Mg₅ // *Z. Naturforsch.*, 65b (2010) 1185-1190;
62. Linsinger S., Hoffmann R.-D., Eul M., Pöttgen R., Intermediate-valent Cerium in Ce₂Ru₄Mg₁₇ and a Group-Subgroup Scheme for La₉Ru₄In₅ and Ce₉Ru₄Ga₅ // *Z. Naturforsch.*, 67b (2012) 219-225;
63. Мякуш О., Федорчук А., Зелинский А., Кристаллическая структура R₂₆(Ru_xGa_{1-x})₁₇ (R – Ge, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и HoRu_{0.6}Ga_{0.4} // *Неорган. материалы*, 34 (1998) 688-691;
64. Schluter M., Jeitschko W., Rare Earth Metal Ruthenium Gallides R₂Ru₃Ga₉ with Y₂Co₃Ga₉ Type Structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626 (2000) 2217-2222;
65. Schluter M., Jeitschko W., Ternary Lanthanoid Ruthenium Gallides with a High Gallium Content: Ln₂Ru₃Ga₁₀ (Ln = Yb, Lu) with a New Structure Type and LnRu₂Ga₈ (Ln = La-Nd) with CaCo₂Al₈-type Structure // *Inorg Chem.*, 40 (2001) 6362-6368;
66. Jeitschko W., Schluter M., Rare Earth Ruthenium Gallides with the Ideal Composition Ln₂Ru₃Ga₅ (Ln = La–Nd, Sm) crystallizing with U₂Mn₃Si₅ (Sc₂Fe₃Si₅) Type Structure // *Z. Anorg Allg Chem.*, 636 (2010) 1100-1105;
67. Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Олексин О.А., Шолмаер Д., Кристаллическая структура соединения Ce₂Ru₃Ga₅ // *Кристаллография*, 44 (1999) 824-828;
68. Pauling File Binaries Edition, Version 1.0, Release 2002/1;
69. Palenzona A., The phase diagram of the Ce-Ru system // *J. Alloys Compd.*, 176 (1991) 241-246;
70. Canepa F., Palenzona A., Eggenhoffner R., Evidence of strong correlations between anomalous lattice parameters and transport properties in Ce₁₆Ru₉ // *J. Alloys Compd.*, 215 (1994) 105-109;

71. Fornasini M. L., Palenzona A., The crystal structure of Ce_4Ru_3 // *Z. Krist.*, 200 (2010) 57-61;
72. Palenzona A., Canepa F., The phase diagrams of the La-Ru and Nd-Ru systems // *J. Less-Comm. Met.*, 157 (1990) 307-313;
73. Okamoto H., La-Ru (Lanthanum-Ruthenium) // *J. Phase Equilibria*, 12, No 2 (1991) 247-248;
74. Palenzona A., The crystal structure of the rare earth rich ruthenium compounds R_3Ru and R_5Ru_2 // *J. Less-Comm. Met.*, 66, No 2 (1979) P27-P33;
75. Лякишев Н.С., Диаграммы состояния двойных металлических систем, 3, книга 1 (2001) 190-192;
76. Schubert K., Lukaas H.L., Meissner H.G., Bhan S., Synthesis of Systems Cobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Tin, and Related Alloys. // *Z. Metallkunde*, 50 (1959) 534-540;
77. Jeitschko W., Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F., Die Verbindungen $RuGa$ und $RuGa_2$. // *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 838-840;
78. Лякишев Н.С., Диаграммы состояния двойных металлических систем, 2 (2001) 606-608;
79. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntunov K.A., Phase diagrams of rare earth metals with gallium // *J. Less-Comm. Met.*, 64, No 2 (1979) 185-199;
80. Pelleg J., Kimmel G., Dayan D., RGa_6 ($R =$ rare earth atom), a common intermetallic compound of the R-Ga systems // *J. Less-Comm. Met.*, 81, No 1. (1981) 33-44;
81. Dayan D., Atzmony U., Dariel M.P., Interdiffusion studies of rare earth metals with liquid gallium // *J. Less-Comm. Met.*, 81, No 1 (1981) 87-98;
82. Kimmel G., Dayan D., Zevin L., Pelleg J., The structure of $R_{(1-x)}Ga_{2(1-x)}$ ($0 < x < 0.33$) and its relation to RGa_6 ($R =$ Rare Earth Element) and Ga // *Metall. Trans. A.*, 16, No 2 (1985) 167-171;
83. Zevin L., Pelleg J., Kimmel G., Dayan D., Positional and orientational ordering in $La_{(1-x)}Ga_{2(1+x)}$ and formation of $LaGa_4$ // *Scripta Metall.*, 18, No. 11 (1984) 1257-1261;
84. Лапунова Р.Б, Гринь Ю.Н, Ярмолюк Я.П. // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*, 2 (1983) 116-118;
85. Stoe WinXPOW, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007;
86. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M., TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries // *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985) 367-370;
87. Visser J. W., A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89-95;
88. Boulton A., Louër D., Powder pattern indexing with the dichotomy method // *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 724-731;
89. Sheldrick G. M., A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. A*, A64 (2008) 112-122;
90. Sheldrick G.M. // *SADABS - Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction*, University of Göttingen, Germany, 2004;
91. Bergerhoff G. // *DIAMOND*. Gerhard – DomagkStrab, 1996, 1.53121 Bonn. Germany;
92. Spek A.L., Single-crystal structure validation with the program PLATON // *J. Appl. Crystallogr.*, 36 (2003) 7-13;

93. Rodriguez-Carvajal J., Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), 26 (2001) 12-19;
94. 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;
95. Röhler J., L_{III}-absorption on valence fluctuating materials. // J. Magn. Magn. Mater., 47-48 (1975) 175-180;
96. Yarmolyuk Ya.P., Grin Yu.N., Gladyshevskiy P.E., Fundamentalskiy V.S., Crystal structure of R₃Ga₂Ni₂ (R = La, Ce, Pr) compounds // Kristallografiya, 29 (1984) 697-700;
97. Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Seropegin Yu., Kaczorowski D. , Intermetallic compounds Ce₄Ru₃Ga₃ and La₃Ru₂Ga₂ with crystal structures of new types // J. Alloys Compd., 575 (2013) 183-189;
98. Kaczorowski D., Rogl P. and Hiebl K., Magnetic behaviour in a series of cerium ternary intermetallics Ce₂T₂In (T = Ni, Cu, Rh, Pd, Pt and Au) // Phys. Rev. B, B54 (1996) 9891-9902;
99. Wohlleben D., Wittershagen B., Resistivity anomalies due to valence fluctuations // Adv. Phys., 34, No 3 (1985) 403-443;
100. Shablinskaya K., Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Seropegin Yu., Intermetallics La₉Ru₄In₅ and Ce₉Ru₄Ga₅ with new types of structures. Synthesis, crystal structures, physical properties // Intermetallics, 23 (2012) 106-110;
101. J. Röhler, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Амстердам, 10 (1987) 453;
102. Yamada H., Takada S., Magnetoresistance of Antiferromagnetic Metals Due to s-d Interaction // J. Phys. Soc. Japan, 34 (1973) 51-57;
103. Kaczorowski D., Murashova E., Kurenbaeva Zh., Antiferromagnetic ordering in an intermediate valence compound Ce₉Ru₄Ga₅ // J. Alloys Compd., 557 (2013) 23-26;
104. Meot Meyer M, Venturini G, Malaman B, Roques B., New ternary stannides: TR_{1+x}Rh₂Sn_{4-x}, 0 ≤ x ≤ 0.5, TR = La-Sm // Mat. Res. Bull., 20 (1985) 913-919;
105. Nesterenko S.N., Tursina A.I., Gribanov A.V., Seropegin Yu.D., Kurenbaeva Zh.M., Single crystal investigation of CePd₂In₄ and CePt₂In₄ compounds // J. Alloys Compd., 383 (2004) 242-244;
106. Salvador J.R., Khang Hoang, Mahanti S.D., Kanatzidis M.G., REAu₂In₄ (RE= La, Ce, Pr, Nd): Polyindides from liquid indium // Inorg. Chem., 46(17) (2007) 6933-6941;
107. Sales B.C., Wohlleben D., Susceptibility of Interconfiguration-Fluctuation Compounds // Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 1240-1244;
108. Soldatov A.V., Ivanchenko T.S., Della Longa S., Kotani A., Iwamoto Y., Bianconi A., Crystal-structure effects in the Ce L₃-edge x-ray-absorption spectrum of CeO₂: Multiple-scattering resonances and many-body final states // Phys. Rev. B, 50 (1994) 5074-5080;
109. Virkar A.V., Roman A., Crystal structures of AB₃ and A₂B₇ rare earth-nickel phases // J. Less-Comm. Met., 18, No 1 (1969) 59-66;
110. Villars P., Cenzual K., Daams J., et al., Crystal Structures of Inorganic Compounds Structure Types. Part 5: Space Groups (173) *P*6₃ - (166) *R*-3*m*, Springer Berlin Heidelberg, 43 (2007) 633-634;

111. Mazzone D., Manfrinetti P., Fornasini M., Phases in the Al–Yb–Zn system between 25 and 50 at. % ytterbium // *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 2344-2349;
112. Stel'makhovich B., Kuz'ma Yu., Babizhet'sky V., The ytterbium-copper-aluminium system // *J. Alloys Compd.*, 190, No 2 (1993) 161-164;
113. Lupsa I., Lucaci P., Burzo E., Magnetic properties of $U(Co_xAl_{1-x})_3$ compounds // *J. Alloys Compd.*, 204, No 1-2 (1994) 247-250;
114. Chen Y.-Q., Liang J.-K., Li J.-B., Rao G.-H., Anomalous phase composition in the two-phase region of $DyFe_{3-x}Al_x$ ($x \leq 1.0$) // *Powder Diffraction*, 25, No 4 (2010) 349-354;
115. Edwards A. R., The lattice dimensions of the AB_2 Laves phases // *Metall. Trans.*, 3, issue 6 (1972) 1365-1372;
116. Welter R., Ijjaali I., Venturini G., Malaman B., X-Ray single crystal refinements on some CeFeSi-type RTX compounds (R = RE elements; T = Mn, Fe, Co, Ru; X=Si, Ge): Evolution of the chemical bonds // *J. Alloys Compd.*, 265 (1998) 196-200;
117. Ярмолюк Я.П., Заречнюк О.С., Аксельруд Л.Г., Рыхаль Р. М., Рождественская И.В., Кристаллическая структура $Pr_7Co_6Al_7$ – нового представителя семейства $R_7Co_6Al_7$ (R= Pr, Nd, Sm) // *Кристаллография*, 31 (1986) 392-393;
118. Hendricks S.B., Kosting P.R., Crystal structure of Fe_2P , Fe_2N , Fe_3N and FeB // *Z. Krist.*, 74 (1930) 511-533;
119. Zachariasen W.H., Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements, I. New Structure Types // *Acta Cryst.*, 1 (1948) 265-268;
120. Gibson B.J., Das A., Kremer R.K., Hoffmann R.D., Poettgen, R., Synthesis, structure and magnetic properties of $LaTMg$ and $CeTMg$ (T= Pd, Pt, Au) // *J. Phys.: Cond. Mat.*, 14 (2002) 5173 5186;
121. Adroja D.T., Malik S.K., Padalia B.D., Vijayaraghavan R., $CeRhIn$: A new mixed-valent cerium compound // *Phys. Rev. B*, 39(7) (1989) 4831-4833;
122. Ray A.E., Biermann A.T., Harmer R.S., Davison J.E., Ueberpruefung der Zustandsschaubilder der binaeren Systeme Cer-Kobalt, Praseodym-Kobalt und Neodym-Kobalt // *Cobalt*, 4 (1973) 90-93;
123. Solokha P., De Negri S., Pavlyuk V., Saccone A., Crystal chemical peculiarities of rare earth (R) rich magnesium intermetallic compounds in R–T–Mg (T = transition element) systems // *Chem. Met. Alloys*, 2 (2009) 39-48;

8. 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.

9. Приложение

Таблица III. Результаты монокристалльного эксперимента образца $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$.

	$\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$	$\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$
Молярная масса, г/моль	1072.85	758.31
Параметры эл. ячейки, Å	7.719(4), 18.578(9), 5.673(3)	5.8170(15), 13.980(3), 12.224(3)
β , °	90	97.958(6)
Пр. гр., Z	$Pnna$ (№52), 4	$P2_1/m$ (№11), 6
Объем ячейки, Å ³	813.5(7)	984.5(4)
Плотность, g/cm ³	8.8	7.7
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	36.936	31.497
F(000)	1828	1926
Диапазон hkl	-10÷10, -26÷26, -7÷7	-8÷9, -18÷23, -20÷20
Всего отражений	9031	13360
Всего независимых отражений	1190	5307
(R_{int})	(0.2954)	(0.0391)
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	936 (0.1202)	3299 (0.0432)
Число уточняемых параметров	21	106
GoF	1.237	0.819
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.0904	0.0402
R_w	0.2119	0.0926
R_F (все отражения)	0.1062	0.0648
R_w	0.2212	0.1042
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{Å}^3$	9.904/-9.445	4.310/-1.880

Таблица П2. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре $Ce_4Ru_3Ga_3$ (РСА и порошковая дифрактограмма (*курсив*)) и структуре $La_3Ru_2Ga_2$.

Атом	Кратность позиции и символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2 / B_{\text{ИЗО}}$ (<i>курсив</i>)
$Ce_4Ru_3Ga_3$					
Ce1	8e	0.10062(15) <i>0.1017(3)</i>	0.42703(6) <i>0.4277(2)</i>	0.1474(2) <i>0.1462(4)</i>	0.0131(4) <i>0.6(1)</i>
Ce2	8e	0.22993(14) <i>0.2292(4)</i>	0.32755(6) <i>0.3262(2)</i>	0.6036(2) <i>0.6011(5)</i>	0.0119(4) <i>0.5(1)</i>
Ru1	8e	0.0393(2) <i>0.0374(4)</i>	0.56853(9) <i>0.5687(21)</i>	0.3437(3) <i>0.3426(6)</i>	0.0140(4) <i>1.1(1)</i>
Ru2	4d	0.0833(3) <i>0.0783(7)</i>	1/4 <i>1/4</i>	1/4 <i>1/4</i>	0.0126(5) <i>0.2(2)</i>
Ga1	8e	0.3951(3) <i>0.3910(6)</i>	0.30778(13) <i>0.3080(3)</i>	0.1049(5) <i>0.1000(8)</i>	0.0127(5) <i>0.5(2)</i>
Ga2	4c	-1/4 <i>-1/4</i>	1/2 <i>1/2</i>	0.3599(6) <i>0.363(2)</i>	0.0124(7) <i>0.9(2)</i>
$La_3Ru_2Ga_2$					
La1	4f	0.27563(7)	0.59412(3)	0.23466(3)	0.02984(9)
La2	4f	0.32628(7)	0.09436(3)	0.43579(3)	0.02986(8)
La3	4f	0.54130(7)	0.09690(3)	0.10208(3)	0.02936(8)
La4	2e	0.01999(10)	1/4	0.00294(5)	0.02973(11)
La5	2e	0.17179(10)	1/4	0.67206(5)	0.03049(12)
La6	2e	0.82917(10)	1/4	0.33986(5)	0.03082(12)
Ru1	4f	0.05792(10)	0.09102(4)	0.18579(5)	0.03007(11)
Ru2	4f	0.13909(10)	0.59136(5)	0.48012(5)	0.03009(11)
Ru3	4f	0.23866(10)	0.08776(5)	0.86374(5)	0.03072(11)
Ga1	4f	0.16932(14)	0.00210(6)	0.66948(6)	0.02930(15)

Ga2	2e	0.2855(2)	1/4	0.23936(9)	0.0296(2)
Ga3	2e	0.4752(2)	1/4	0.90093(9)	0.0293(2)
Ga4	2e	0.6563(2)	1/4	0.56879(9)	0.0293(2)
Ga5	2a	0	0	0	0.0300(2)

Таблица ПЗ. Межатомные расстояния (Å) в структуре Ce₄Ru₃Ga₃.

Атом1	Атом2	Расстояние (РСА)	Расстояние (порошок)	Атом1	Атом2	Расстояние (РСА)	Расстояние (порошок)
Ce1	Ru1	2.894(2)	2.889(5)	Ce2	Ru2	2.7167(17)	2.713(4)
	Ru1	2.989(3)	2.986(4)		Ru1	2.852(2)	2.867(5)
	Ru1	2.995(2)	2.986(4)		Ru1	3.012(2)	3.046(5)
	Ga1	3.078(3)	3.100(6)		Ga1	3.057(3)	3.017(6)
	Ru1	3.083(3)	3.110(4)		Ga1	3.090(3)	3.130(5)
	Ga1	3.183(3)	3.158(6)		Ga1	3.125(3)	3.123(5)
	Ga2	3.258(2)	3.264(4)		Ga1	3.138(3)	3.130(5)
	Ga2	3.313(3)	3.309(8)		Ru2	3.195(2)	3.152(6)
	Ce2	3.333(2)	3.363(4)		Ga2	3.2141(19)	3.255(3)
	Ru2	3.343(2)	3.374(3)		Ce2	3.326(3)	3.303(5)
	Ga2	3.384(3)	3.395(8)		Ce1	3.687(2)	3.724(4)
	Ce1	3.544(3)	3.524(4)				
	Ce1	3.560(3)	3.532(4)				
	Ce2	3.687(2)	3.724(4)				
Ru1	Ga2	2.572(2)	2.552(3)	Ru2	2Ga1	2.705(3)	2.696(6)
	Ga2	2.663(3)	2.664(7)		2Ce2	2.7167(17)	2.713(4)
	Ga1	2.715(3)	2.746(6)		2Ga1	2.760(3)	2.760(7)
	Ce2	2.852(2)	2.867(5)		2Ce2	3.195(2)	3.152(6)
	Ce1	2.894(2)	2.889(5)				
	Ce1	2.989(3)	2.986(4)				
	Ce1	2.995(2)	2.986(4)				
	Ce2	3.012(2)	3.046(5)				
	Ce1	3.083(3)	3.110(4)				
Ga1	Ru2	2.705(3)	2.760(3)	Ga2	2Ru1	2.572(2)	2.552(3)
	Ga1	2.705(5)	2.753(7)		2Ru1	2.663(3)	2.664(7)
	Ru1	2.715(3)	2.746(6)		2Ce2	3.2141(19)	3.255(3)
	Ru2	2.760(3)	2.760(7)		2Ce1	3.258(2)	3.264(4)
	Ce2	3.057(3)	3.017(6)		2Ce1	3.313(3)	3.309(8)
	Ce1	3.078(3)	3.100(6)		2Ce1	3.384(3)	3.395(8)

	Ce2	3.090(3)	<i>3.123(5)</i>				
	Ce2	3.125(3)	<i>3.123(5)</i>				
	Ce2	3.138(3)	<i>3.130(5)</i>				
	Ce1	3.183(3)	<i>3.158(6)</i>				

Таблица П4. Межатомные расстояния (Å) в структуре La₃Ru₂Ga₂.

Атом1	Атом2	Расстояние	Атом1	Атом2	Расстояние	
La1	Ru1	2.9070(10)	La2	Ru2	2.8956(10)	
	Ru3	3.0673(10)		Ru2	3.0260(10)	
	Ga3	3.2035(10)		Ru2	3.1377(11)	
	Ru2	3.2084(10)		Ga4	3.1936(11)	
	Ru3	3.2216(10)		Ga2	3.2246(11)	
	Ga4	3.2272(11)		Ru1	3.2337(10)	
	Ga1	3.2506(11)		Ga1	3.2800(11)	
	Ga5	3.3550(8)		Ga1	3.3733(11)	
	Ga1	3.5220(12)		La2	3.5541(10)	
	La3	3.5832(8)		La1	3.5880(9)	
	La2	3.5880(9)		Ga1	3.6235(11)	
	La5	3.6938(9)		La6	3.6786(9)	
	La4	3.8417(8)				
La3	Ru3	2.8859(10)	La4	Ga3	3.0790(14)	
	Ru1	3.0386(10)		Ga2	3.0824(14)	
	Ru1	3.1236(9)		2Ru1	3.1380(9)	
	Ru3	3.1911(10)		2Ru3	3.2026(9)	
	Ga2	3.2098(10)		Ga3	3.2410(15)	
	Ga3	3.2424(11)		2Ga5	3.4970(8)	
	Ga1	3.3532(11)		2La3	3.7721(9)	
	Ga5	3.3813(7)		2La3	3.8390(9)	
	Ga5	3.4955(8)		2La1	3.8417(8)	
	La1	3.5832(8)				
	La3	3.6697(11)				
	La4	3.7721(9)				
	La4	3.8390(9)				

La5	Ga4	3.0880(15)	La6	Ga2	3.0754(14)
	Ga3	3.0942(14)		Ga4	3.1017(14)
	Ga4	3.2440(14)		2Ru2	3.1117(9)
	2Ru3	3.2455(9)		Ga2	3.2303(15)
	2Ru2	3.2737(9)		2Ru1	3.3091(9)
	2Ga1	3.4658(12)		2Ga1	3.5264(12)
	2La1	3.6938(9)		2 La2	3.6786(9)
Ru1	Ga5	2.5843(8)	Ru2	Ga4	2.6246(10)
	Ga2	2.6232(10)		Ga1	2.6427(11)
	Ga1	2.6869(11)		Ga1	2.6854(11)
	La1	2.9070(10)		La2	2.8955(10)
	La3	3.0386(10)		La2	3.0260(10)
	Ru3	3.0497(10)		Ru2	3.0981(14)
	La3	3.1236(9)		La6	3.1117(9)
	La4	3.1380(9)		La2	3.1377(11)
	La2	3.2337(10)		La1	3.2084(10)
	La6	3.3091(9)		La5	3.2737(9)
Ru3	Ga5	2.6167(7)	Ga1	Ru3	2.6402(11)
	Ga1	2.6402(11)		Ru2	2.6427(11)
	Ga3	2.6591(10)		Ru2	2.6854(11)
	La3	2.8859(10)		Ru1	2.6869(11)
	Ru1	3.0497(10)		La1	3.2506(11)
	La1	3.0673(10)		La2	3.2800(11)
	La3	3.1911(10)		La3	3.3532(11)
	La4	3.2026(9)		La2	3.3733(11)
	La1	3.2216(10)		La5	3.4658(12)
	La5	3.2455(9)		La1	3.5220(12)
				La6	3.5264(12)
		La2	3.6235(11)		
Ga2	2Ru1	2.6232(10)	Ga3	2Ru3	2.6591(10)
	La6	3.0754(14)		La4	3.0790(14)
	2La3	3.2098(10)		La5	3.0942(14)
	2La2	3.2246(11)		2La1	3.2035(10)
	La4	3.0824(14)		La4	3.2410(15)

	La6	3.2303(15)		2La3	3.2424(11)
Ga4	2Ru2	2.6246(10)	Ga5	2Ru1	2.5843(8)
	La5	3.0880(15)		2Ru3	2.6167(7)
	La6	3.1017(14)		2La1	3.3550(8)
	2La2	3.1936(11)		2La3	3.3813(7)
	2La1	3.2272(11)		2La3	3.4955(8)
	La5	3.2440(14)		2La4	3.4970(8)

Таблица П5. Результаты уточнения методом Ритвельда структуры $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$.

Пространственная группа	$Pnna$
Параметры элементарной ячейки, Å	7.68101(16), 18.6504(5), 5.70289(14)
Объем ячейки, Å ³	816.96(3)
Интервал углов, шаг (градусы)	10.00 - 90.09, 0.01
Всего отражений	361
Число уточняемых параметров	36
η (псевдо-Войт)	0.94(4)
Параметры полуширины:	
U	0.06(3)
V	0.06(2)
W	0.010(3)
Факторы достоверности (%):	
R_p	0.028
R_{wp}	0.036
R -фактор Брэгга	0.060
R_F	0.034
χ^2	2.06

Таблица Пб. Результаты монокристалльного эксперимента образцов $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ и $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$

	$\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$	$\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$
Молярная масса, г/моль	2228.58	2013.96
Параметры эл. ячейки, Å	10.604(3), 8.535(5)	10.1132(4), 8.1212(3)
Пр. гр., Z	$I4/mmm$ (№139), 2	$I4mm$ (№107), 2
Объем ячейки, Å ³	959.7(7)	830.61(6)
Плотность, g/cm ³	7.71	8.05
Излучение, λ, Å	AgKα, 0.56087	MoKα, 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	15.0	35.5
F(000)	1868	1706
Диапазон hkl	-14÷0, 0÷14, 0÷11	-16÷17, -17÷11, -9÷13
Всего отражений	705	4259
Всего независимых отражений	380	1117
(R_{int})	(0.080)	(0.034)
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_σ)	230 (0.092)	1095 (0.032)
Число уточняемых параметров	19	33
GoF	0.791	1.004
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.0418	0.0229
R_w	0.1011	0.0586
R_F (все отражения)	0.1008	0.0236
R_w	0.1326	0.0591
Коэффициент экстинкции	-	0.00128(9)
BASF	-	0.50(3)
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}, e/\text{Å}^3$	4.511/-2.551	2.508/-2.256

Таблица П7. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структурах $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ и $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$.

АТОМ	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
$\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$					
La1	16 <i>n</i>	0	0.27270(14)	0.29791(16)	0.0107(4)
La2	2 <i>a</i>	0	0	0	0.0206(11)
Ru1	8 <i>i</i>	0.3703(3)	0	0	0.0114(8)
In1	8 <i>h</i>	0	0	0.5	0.0108(6)
In2	2 <i>b</i>	0.21864(17)	0.21864(17)	0	0.0161(12)
$\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$					
Ce1	2 <i>a</i>	0	0	0.22160(11)	0.00857(14)
Ce2	8 <i>d</i>	0.27905(4)	0	0.50000(5)	0.00733(8)
Ce3	8 <i>d</i>	0.25468(4)	0	0.88587(6)	0.00692(8)
Ru1	8 <i>d</i>	0.35158(6)	0	0.22297(8)	0.00696(11)
Ga1	2 <i>a</i>	0	0	0.6536(2)	0.0084(3)
Ga2	8 <i>c</i>	0.22024(6)	0.22024(6)	0.19075(12)	0.00814(14)

Таблица П8. Межатомные расстояния (Å) в структурах интерметаллидов $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ и $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$.

$\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$			$\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$		
Атом1	Атом2	Расстояние	Атом1	Атом2	Расстояние
La1	Ru	2.745(2)	Ce1	Ru	2.3664(8)
	2Ru	3.268(2)		Ga1	3.0856(9)
	In1	3.3670(17)		Ce3	3.1434(6)
	2In2	3.4474(19)		2Ga2	3.2256(8)
	La1	3.450(3)		2Ru	3.2442(6)
	2In2	3.4885(18)		2Ga2	3.4092(9)
	2La1	3.505(2)		2Ce3	3.4652(5)
	La2	3.8506(18)		Ce2	3.6161(7)
	2La1	4.089(2)		2Ce1	3.9910(6)
La2	4In1	3.279(3)	Ce2	4Ga2	3.1599(9)
	8La1	3.8506(18)		Ga1	3.509(2)
	4Ru	3.926(4)		4Ru	3.5556(6)
	2In2	4.267(3)		4Ce1	3.6160(7)
			Ce3	Ru	2.9077(8)
				Ce1	3.1434(6)
				2Ru	3.1872(6)
				Ga1	3.1923(12)
				2Ga2	3.2527(8)
				2Ga2	3.3486(9)
				2Ce1	3.4652(5)
				2Ce3	3.6426(6)
				Ce2	3.7507(8)
Ru	2In1	2.821(2)	Ru	Ce1	2.3664(8)
	4La1	3.268(2)		2Ga2	2.6065(4)
	2La1	2.745(2)		Ce3	2.9077(8)
	Ru	2.751(7)		2Ce3	3.1872(6)
				Ru	3.0021(11)
				2Ce1	3.2443(6)

In1	8La1	3.3670(17)	Ga1	4Ce1 4Ce3	3.0856(8) 3.1923(12)
In2	2Ru La2 4La1 4La1	2.821(2) 3.279(3) 3.4474(19) 3.4885(18)	Ga2	2Ru Ce2 2Ce1 2Ce3 2Ce3 2Ce1	2.6065(4) 3.1600(9) 3.2256(8) 3.2527(8) 3.3486(9) 3.4092(9)

Таблица П9. Результаты уточнения методом Ритвельда структуры $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$.

Пространственная группа	$I4mm$
Параметры элементарной ячейки, Å	10.11136(7), 8.14297(7)
Объем ячейки, Å ³	832.63(2)
Интервал углов, шаг (градусы)	5.00 - 95.09, 0.01
Всего отражений	138
Число уточняемых параметров	23
η (псевдо-Войт)	0.63(2)
Параметры полуширины:	
U	0.064(9)
V	-0.009(7)
W	0.027(1)
Факторы достоверности (%):	
R_p	0.029
R_{wp}	0.036
R -фактор Брэгга	0.049
R_F	0.035
χ^2	1.57

Таблица П10. Результаты уточнения методом Ритвельда структуры $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.

Пространственная группа	$P2_12_12_1$
Параметры элементарной ячейки, Å	4.48561(11), 6.92508(22), 17.08174(52)
Объем ячейки, Å ³	530.61(2)
Интервал углов, шаг (градусы)	10.0 – 90.19, 0.01
Всего отражений	307
Число уточняемых параметров	38
Параметры полуширины:	
U	0.57(1)
V	-0.444(7)
W	0.114(1)
Факторы надежности (%):	
R_p	0.043
R_{wp}	0.0534
R -фактор Брэгга	0.0747
R_F	0.069
χ^2	2.53

Таблица III. Результаты рентгеноструктурного анализа соединения $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.

Молярная масса, г/моль	691.54
Параметры эл. ячейки, Å	4.488(2), 6.912(4), 17.092(9)
Пр. гр., Z	$P2_12_12_1$ (№19), 4
Объем ячейки, Å ³	530.2(5)
Плотность, г/см ³	8.7
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	37.2
F(000)	1188
Диапазон hkl	-5÷5; -8÷8; -20÷20
Всего отражений	4019
Всего независимых отражений (R_{int})	938 (0.077)
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	656 (0.068)
Число уточняемых параметров	65
GoF	1.086
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.054
R_w	0.128
R_F (все отражения)	0.091
R_w	0.149
Коэффициент экстинкции	0.0008(3)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e/$	4.171/ -2.061

Таблица III2. Атомные координаты и параметры атомного смещения в структуре $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Ce1	4a	0.1972(5)	0.1990(3)	0.64520(11)	0.0132(5)
Ce2	4a	0.1952(5)	-0.2940(3)	0.57566(11)	0.0128(5)
Ru1	4a	-0.3054(9)	-0.0016(4)	0.53282(19)	0.0136(7)
Ru2	4a	-0.1880(8)	0.1955(6)	0.78199(17)	0.0220(8)
Ga1	4a	0.3109(13)	-0.0013(6)	0.8073(3)	0.0179(10)
Ga2	4a	0.3064(13)	0.3911(6)	0.8143(2)	0.0149(10)
Ga3	4a	0.1915(12)	0.1158(5)	0.4682(2)	0.0129(9)

Таблица III.3. Межатомные расстояния в структуре $Ce_2Ru_2Ga_3$.

Атом1	Атом2	Расстояние, Å	Атом1	Атом2	Расстояние, Å
Ce1	Ru1	2.332(4)	Ru2	Ce1	2.434(4)
	Ru2	2.434(4)		Ga2	2.652(6)
	Ru1	3.105(4)		Ga2	2.655(7)
	Ru1	3.110(4)		Ga3	2.657(7)
	Ga3	3.189(6)		Ga2	2.664(7)
	Ga3	3.202(5)		Ga3	2.697(7)
	Ga1	3.235(5)		Ga3	2.724(6)
	Ga1	3.260(5)		Ce2	2.908(4)
	Ga2	3.311(6)		Ce2	3.617(4)
	Ga2	3.348(6)			
	Ga1	3.376(5)			
	2Ce1	3.478(3)			
	Ce2	3.609(4)			
	Ce2	3.700(4)			
	Ce2	Ru2		2.908(4)	Ga1
Ga1		3.079(5)	Ru1	2.642(7)	
Ga2		3.134(5)	Ru1	2.666(5)	
Ga3		3.140(5)	Ga2	2.861(6)	
Ga3		3.157(5)	Ce2	3.079(5)	
Ga3		3.182(6)	2Ga1	3.108(5)	
Ga2		3.185(6)	Ce2	3.211(5)	
Ga1		3.211(5)	Ce1	3.235(5)	
Ga3		3.218(5)	Ce2	3.248(6)	
Ga1		3.248(6)	Ce1	3.260(5)	
Ru1		3.255(4)	Ce1	3.376(5)	
Ru1		3.271(4)			
Ce1		3.609(4)			
Ru2		3.617(4)			
Ru2		3.650(5)			
Ru1		3.692(4)			
Ru2		3.697(5)			
Ce1		3.700(4)			

Ru1	Ce1	2.332(4)	Ga2	Ru2	2.652(6)
	Ga1	2.617(7)		Ru2	2.655(7)
	Ga1	2.642(7)		Ru2	2.664(7)
	Ga1	2.666(5)		Ga3	2.715(6)
	Ga3	2.717(5)		Ga3	2.796(6)
	Ce1	3.105(4)		Ga1	2.861(6)
	Ce1	3.110(4)		Ce2	3.134(5)
	Ce2	3.255(4)		Ce2	3.140(5)
	Ce2	3.692(4)		Ce2	3.185(6)
			Ce1	3.311(6)	
			Ce1	3.348(6)	
			Ga3	3.545(6)	
			Ga3	Ru2	2.657(7)
				Ru2	2.697(7)
				Ga2	2.715(6)
				Ru1	2.717(5)
				Ru2	2.724(6)
				Ga2	2.796(6)
				Ce2	3.157(5)
				Ce2	3.182(6)
				Ce1	3.189(6)
				Ce1	3.202(5)
				Ce2	3.218(5)
				Ga2	3.545(6)

Таблица П14. Результаты рентгеноструктурного анализа интерметаллида $Ce_5Ru_3Ga_2$.

	$Ce_5Ru_3Ga_2$	$La_5Ru_3Ga_2$
Молярная масса, г/моль	1143.5	1137.2
Параметр эл. ячейки a , Å	9.688(3)	9.914(2)
Пр. гр., Z	$I2_13$ (№199), 4	$I2_13$ (№199), 4
Объем ячейки, Å ³	909.3(5)	974.4(4)
Плотность, g/cm ³	8.351	7.752
Излучение, λ , Å	MoK α ; 0.71073 Å	MoK α ; 0.71073 Å
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	35.025	31.248
F(000)	1936	1916
Диапазон hkl	-12÷12, -11÷11, -11÷11	-16÷16, -5÷16, -15÷8
Всего отражений	166	3232
Всего независимых отражений (R_{int})	134	857
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_σ)	124	781
Число уточняемых параметров	18	17
GoF	1.225	0.997
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.0491	0.0343
R_w	0.1241	0.0717
R_F (все отражения)	0.0591	0.0401
R_w	0.1284	0.0741
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$, e/Å ³	1.776/-1.624	1.956/-1.172

Таблица П15. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структурах $Ce_5Ru_3Ga_2$ и $La_5Ru_3Ga_2$.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{изо}} (\text{\AA}^2)$
$Ce_5Ru_3Ga_2$				
Ce1	0.4434(4)	0	1/4	0.0106(7)
Ce2	0.1098(3)	0.1098(3)	0.1098(3)	0.0191(9)
Ru	0.8772(5)	0	1/4	0.0266(16)
Ga	0.2966(6)	0.2966(6)	0.2966(6)	0.0096(14)
$La_5Ru_3Ga_2$				
La1	0.55945(7)	1/2	1/4	0.01324(12)
La2	0.89144(4)	0.39144(4)	0.10856(4)	0.01360(14)
Ru	1/2	1/4	0.13031(9)	0.01422(16)
Ga	0.70587(10)	0.20587(10)	0.29413(10)	0.0137(3)

Таблица III6. Основные межатомные расстояния (Å) в структурах кубической модификации $Ce_5Ru_3Ga_2$ (курсив – по порошку) и $La_5Ru_3Ga_2$.

$Ce_5Ru_3Ga_2$-куб				$La_5Ru_3Ga_2$		
Атом 1	Атом 2	Расстояние		Атом 1	Атом 2	Расстояние
Ce1	2Ru	2.772(2)	2.7656	La1	2Ru	2.8103(7)
	2Ga	3.230(8)	3.235		2Ga	3.2866(9)
	2Ga	3.238(4)	3.245		2Ga	3.3580(15)
	2Ru	3.285(3)	3.300		2Ru	3.3735(9)
	2Ce2	3.664(5)	3.675		2La2	3.7359(11)
	2Ce2	3.680(4)	3.692		2La2	3.7459(10)
Ce2	3Ru	2.838(5)	2.852	La2	3Ru	2.9551(10)
	Ga	3.134(12)	3.093		Ga	3.1865(11)
	3Ce2	3.451(1)	3.451		3La2	3.5352(8)
	3Ce1	3.664(5)	3.675		2La1	3.7359(11)
	3Ce1	3.680(4)	3.692		2La1	3.7459(10)
Ru	2Ga	2.631(3)	2.624	Ru	2Ga	2.6447(8)
	2Ce1	2.772(2)	2.766		2La1	2.8104(7)
	2Ce2	2.838(5)	2.852		2La2	2.9551(10)
	2Ce1	3.285(3)	3.3001		2La1	3.3735(9)
Ga	3Ru	2.631(3)	2.624	Ga	3Ru	2.6447(8)
	Ce2	3.135(12)	3.093		La2	3.1865(11)
	3Ce1	3.230(8)	3.235		3La1	3.2866(9)
	3Ce1	3.238(4)	3.245		3La1	3.3580(15)

Таблица П17. Результаты уточнения структуры кубической модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ по методу Ритвельда.

Пространственная группа	$I2_13$
Параметры элементарной ячейки, Å	9.69344(27)
Объем ячейки, Å ³	910.82(4)
Плотность, г/см ³	
Интервал углов, шаг (градусы)	10.0 – 90.19, 0.01
Всего отражений	91
Число уточняемых параметров	20
η (псевдо-Войт)	
Параметры полуширины:	
U	0.19(8)
V	0.21(6)
W	-0.007(10)
Факторы достоверности (%):	
R_p	0.0395
R_{wp}	0.050
R -фактор Брэгга	0.0114
R_F	0.0728
χ^2	3.04

Таблица П18. Результаты уточнения структуры тригональной модификации $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ по методу Ритвельда.

Пространственная группа, Z	$R\bar{3}$ (№146), 6
Параметры элементарной ячейки, Å	13.7886(5), 8.3092(4)
Объем ячейки, Å ³	1368.13(9)
Плотность, г/см ³	8.326
Интервал углов, шаг (градусы)	10.0-99.89
Всего отражений	343
Число уточняемых параметров	42
η (псевдо-Войт)	0.95(5)
Параметры полуширины:	
U	0.07(5)
V	0.08(3)
W	0.012(6)
Факторы достоверности (%):	
R_p	0.0410
R_{wp}	0.0519
R -фактор Брэгга	0.0887
R_F	0.040
χ^2	4.29

Таблица П19. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -триг.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (Å ²)
Ce1	9b	0.1895(13)	0.0708(11)	0.295(5)	0.8(3)
Ce2	9b	0.4102(7)	0.0944(7)	0.016(5)	0.6(3)
Ce3	9b	0.4585(11)	0.3577(11)	0.217(5)	1.0(3)
Ce4	3a	0	0	0.633(6)	2.3(7)
Ru1	9b	0.0312(14)	0.2086(14)	0.005(5)	0.9(4)
Ru2	9b	0.1670(9)	0.1872(13)	0.488(5)	1.1(4)
Ga1	9b	0.205(2)	0.314(2)	0.222(5)	0.5(5)
Ga2	3a	0	0	0	0.4(9)

Таблица. П20. Основные межатомные расстояния (Å) в тригональной модификации Ce₅Ru₃Ga₂.

Атом 1	Атом 2	Расстояние	Атом 1	Атом 2	Расстояние
Ce1	Ru2	2.40(4)	Ce2	Ru1	2.78(6)
	Ru1	2.76(5)		Ru1	2.785(17)
	Ga1	3.076(4)		Ga1	3.08(4)
	Ru1	3.30(3)		Ru2	3.12(3)
	Ga1	3.31(3)		Ce4	3.447(10)
	Ru2	3.33 (3)		2Ce2	3.46(5)
	Ga2	3.35 (3)		Ce3	3.57(3)
	Ga1	3.44(3)		Ce1	3.63(5)
	Ce4	3.62 (5)		Ce3	3.68(3)
	Ce2	3.63(5)		Ce1	3.71(4)
	Ce2	3.71 (4)		Ce3	3.74(3)
	Ce3	3.81(5)		Ru2	3.79(3)
	Ce3	3.893(18)		Ru1	3.98(5)
	2Ce1	3.961(18)			
Ce3	Ru1	2.95(3)	Ce4	3Ru2	2.73(3)
	Ru2	3.00(3)		Ga2	3.05(5)
	Ga1	3.14(5)		3Ce2	3.447(10)
	Ru1	3.16(2)		3Ce1	3.62(5)
	Ga2	3.20(2)		3Ce3	3.70(4)
	Ga1	3.24(3)			
	Ga1	3.28(5)			
	Ru2	3.38(6)			
	Ce2	3.57(3)			
	Ce2	3.68(2)			
	Ce4	3.670(4)			
	Ce2	3.74(3)			

Ru1	Ga2	2.69(2)	Ru2	Ce1	2.40(4)
	Ce1	2.76(5)		Ga1	2.41(3)
	Ga1	2.77(4)		Ga1	2.70(5)
	Ce2	2.78(3)		Ce4	2.73(3)
	Ce2	2.78(6)		Ce3	3.00(2)
	Ce3	2.95(3)		Ce2	3.12(4)
	Ce3	3.16(2)		Ce1	3.33(3)
	Ce1	3.297(20)		Ce3	3.38(6)
Ga1	Ru2	2.41(3)	Ga2	3Ru1	2.69(2)
	Ru2	2.70(5)		Ce4	3.05(5)
	Ru1	2.77(4)		3Ce3	3.20(2)
	Ce1	3.08(5)		3Ce1	3.35(3)
	Ce2	3.08(4)			
	Ce3	3.14(5)			
	Ce3	3.24(3)			
	Ce3	3.28(5)			
	Ce1	3.31(4)			
	Ce1	3.44(3)			

Таблица. П21. Результаты рентгеноструктурного эксперимента для интерметаллидов $\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$, $\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$, $\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$ и $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$.

	$\text{CeRu}_{1.7}\text{Ga}_{1.3}$	$\text{LaRu}_{2.33}\text{Ga}_{0.67}$	$\text{Ce}_2\text{Ru}_4\text{Ga}_3$	$\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{29.28}\text{Ga}_{34.72}$
Молярная масса, г/моль	402.54	922.61	925.03	2020.92
Параметры эл. ячейки, Å	5.4149(13), 25.148(6)	5.4442(4), 25.744(2)	5.4394(3), 24.641(2)	9.195(5), 17.313(9)
Пр. гр., Z	$R-3m$, 9	$R-3m$, 9	$P6_3mc$, 4	$P6_3/mmc$, 1
Объем ячейки, Å ³	638.6(3)	660.81(9)	631.38(7)	1267.7(15)
Плотность, г/см ³	9.421	9.524	9.402	9.004
Излучение, λ, Å	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073	MoKα, 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	36.463	23.698	33.957	21.884
F(000)	1558	1188	1592	1729
Диапазон hkl	-9÷4, -5÷9, -42÷39	-6÷9, -9÷8, -44÷40	-9÷9, -9÷9, -42÷41	-13÷14, -13÷13, -26÷26
Всего отражений	459	2279	10862	20392
Всего независимых отражений (R_{int})	342 (0.0463)	496 (0.0586)	1413 (0.0586)	971 (0.0314)
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_σ)	230 (0.0360)	393 (0.0380)	959 (0.0380)	682 (0.0994)
Число уточняемых параметров	17	17	47	52
GoF	1.017	1.135	1.131	1.376
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.0597	0.0498	0.0605	0.0783
R_w	0.1139	0.1363	0.0777	0.1300
R_F (все отражения)	0.0408	0.0419	0.0332	0.0434
R_w	0.1022	0.1267	0.0687	0.1169
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	7.144/-2.667	8.245/-2.827	2.845/-2.246	5.311/-4.490

Таблица П22. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структурах $CeRu_{1.7}Ga_{1.3}$, $LaRu_{2.33}Ga_{0.67}$, $Ce_2Ru_4Ga_3$ и $Ce_{10}Ru_{29.28}Ga_{34.72}$.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{ani}(\text{Å}^2)$	Заселенность позиции
$CeRu_{1.7}Ga_{1.3}$						
Ce1	6c	0	0	0.36144(4)	0.0156(2)	1
Ce2	3b	0	0	0.5	0.0109(3)	1
Ru1/Ga1	18h	0.4987(6)	0.5013(6)	0.4178(3)	0.0132(2)	0.78/0.22
Ru2/Ga2	3a	0	0	0	0.0104(4)	0.39/0.61
Ga3	6c	0	0	0.16594(7)	0.0083(3)	1
$LaRu_{2.33}Ga_{0.67}$						
La1	6c	0	0	0.35938(4)	0.0134(3)	1
La2	3b	0	0	0.5	0.0125(2)	1
Ru1	18h	0.49904(8)	0.50096(8)	0.41907(3)	0.0143(2)	1
Ru2	3a	0	0	0	0.0144(4)	1
Ga	6c	0	0	0.16594(7)	0.0124(4)	1
$Ce_2Ru_4Ga_3$						
Ce1	2b	1/3	2/3	0.65704(14)	0.0106(6)	1
Ce2	2b	1/3	2/3	0.80156(17)	0.0151(8)	1
Ce3	2b	1/3	2/3	0.51132(14)	0.0103(6)	1
Ce4	2b	1/3	2/3	0.36547(17)	0.0160(8)	1
Ru11	6c	0.1696(2)	0.8304(2)	0.24965(9)	0.0125(5)	1
Ru12	6c	0.16575(9)	0.83425(9)	0.08319(17)	0.01040(13)	1
Ru13	6c	0.8313(3)	0.1687(3)	0.41687(10)	0.0170(6)	1
Ru2/Ga2	2b	1/3	2/3	0.1646(2)	0.0104(12)	0.22/0.78
Ru3/Ga3	2a	0	0	0.3320(4)	0.0092(3)	0.46/0.54
Ru4/Ga4	2b	1/3	2/3	0.0001(2)	0.0104(13)	0.10/0.90
Ru5/Ga5	2a	0	0	0.0000(3)	0.0117(11)	0.22/0.78
Ga1	2a	0	0	0.1675(3)	0.0101(11)	1
$Ce_{10}Ru_{29.28}Ga_{34.72}$						
Ce1	2d	1/3	2/3	3/4	0.0141(4)	1
Ce2	2b	1	1	3/4	0.0150(4)	1
Ce3	2a	1	1	1/2	0.0216(5)	1

Ce41	4f	1/3	2/3	0.5142(19)	0.018(6)	0.10
Ce42	4f	1/3	2/3	0.5408(2)	0.0088(13)	0.57
Ce43	4f	1/3	2/3	0.5637(12)	0.006(4)	0.12
Ce44	4f	1/3	2/3	0.3750(7)	0.014(2)	0.21
Ru1	12k	0.84042(7)	0.68083(15)	0.61535(6)	0.0135(3)	1
Ru2	12k	0.48718(8)	0.51282(8)	0.62138(6)	0.0149(3)	1
Ru3/Ga3	4f	2/3	1/3	0.65097(18)	0.0089(7)	0.54/0.46
Ru4/Ga4	12j	0.66861(19)	0.62272(19)	3/4	0.0133(3)	0.26/0.74
Ga1	12k	1.16245(10)	0.83755(10)	0.64106(10)	0.0146(3)	1
Ga2	12i	0.65981(18)	0.65981(18)	1/2	0.0160(4)	1

Таблица П23. Межатомные расстояния (Å) в структурах интерметаллидов CeRu_{1.7}Ga_{1.3}, LaRu_{2.33}Ga_{0.67}, Ce₂Ru₄Ga₃ и Ce₁₀Ru_{29.28}Ga_{34.72}.

CeRu _{1.7} Ga _{1.3}			LaRu _{2.33} Ga _{0.67}			Ce ₂ Ru ₄ Ga ₃			Ce ₁₀ Ru _{29.28} Ga _{34.72}		
Атом 1	Атом 2	Расст-ие	Атом 1	Атом 2	Расст-ие	Атом 1	Атом 2	Расст-ие	Атом 1	Атом 2	Расст-ие
Ce1	6Ru1/Ga1	3.056(3)	La1	6Ga1	3.1432(2)	Ce1	3Ru2/Ga2	3.1456(5)	Ce1	Ce43	3.23(2)
	3Ru2/Ga2	3.205(6)		3Ru3	3.2139(5)		3Ga1	3.1522(10)		6Ru41/Ga41	3.303(2)
	3Ru1/Ga1	3.214(4)		3Ru3	3.2746(5)		6Ru12	3.270(4)		6Ru2	3.311(3)
	3Ce1	3.431(5)		3La2	3.4174(11)		Ce2	3.561(5)		6Ga1	3.311(2)
	Ce2	3.485(5)		La2	3.6201(11)		6Ru11	3.563(4)		2Ce42	3.622(2)
Ce2	6Ga1	3.127(4)	La2	6Ga1	3.1260(7)	Ce2	6Ru11	3.005(2)	Ce2	6Ga1	3.202(2)
	12Ru1/Ga1	3.415(5)		12Ru1	3.4171(6)		3Ru3/Ga3	3.233(3)		Ru41/Ga41	3.279(2)
	2Ce1	3.483(5)		2La1	3.6194(11)		Ru13	3.239(6)		6Ru1	3.449(3)
Ru1/Ga1	Ga3	2.598(6)	Ru1	Ga1	2.6003(17)	Ce3	3Ru4/Ga4	3.1528(7)	Ce3	6Ga2	3.128(2)
	Ga3	2.607(4)		Ga1	2.6190(16)		3Ru5/Ga5	3.1516(9)		6Ru1	3.2322(17)
	Ru3/Ga3	2.637(5)		2Ru1	2.7065(13)		6Ru12	3.247(4)		6Ga1	3.558(3)
	2Ru1/Ga1	2.676(5)		Ru2	2.7149(8)		6Ru13	3.580(6)			
	2Ru1/Ga1	2.738(4)		2Ru1	2.7377(13)		Ce1	3.591(5)			
	2Ce1	3.049(9)		2La1	3.1260(7)		Ce4	3.594(6)			
	Ce1	3.214(6)		La1	3.2748(12)						
	2Ce2	3.415(5)		2La2	3.4275(7)						

Ru2/Ga2	6Ru2/Ga2 6Ce1	2.637(5) 3.205(6)	Ru2	6Ru1 6La2	2.7149(8) 3.2139(3)	Ce4	4Ru13 3Ru11 3Ru3/Ga3 3Ce2 Ce3	3.001(3) 3.244(4) 3.247(5) 3.513(3) 3.594(6)	Ce41	Ce44 Ru31/Ga31 5Ga2 3Ru2 3Ru1	2.41(4) 2.86(3) 3.044(3) 3.07(2) 3.562(2)
Ga3	6Ru1/Ga1 3Ce2 3Ga3	2.598(2) 3.126(4) 3.127(4)	Ga1	6Ru1 3La2 3Ga1	2.6003(17) 3.1432(2) 3.1433(2)	Ru11	Ga1 Ru3/Ga3 Ru2/Ga2 2Ru11 2Ru11 2Ce2 Ce4 2Ce1	2.583(8) 2.596(8) 2.602(7) 2.672(5) 2.767(5) 3.005(2) 3.244(4) 3.563(4)	Ce42	3Ru2 Ce44 6Ga2 3Ga1 Ru31/Ga31 Ce1	2.819(3) 2.871(13) 3.115(2) 3.228(3) 3.320(3) 3.622(4)
						Ru12	Ru2/Ga2 Ru5/Ga5 Ru4/Ga4 Ga1 2Ru12 2Ru12 2Ce3 2Ce1	2.553(5) 2.568(8) 2.586(5) 2.607(9) 2.7047(14) 2.7347(14) 3.247(4) 3.270(4)	Ce43	3Ru2 3Ga1 6Ga2 Ce1 Ce44	2.646(8) 3.033(10) 3.228(8) 3.23(2) 3.27(2)

						Ru13	Ru4/Ga4 Ru5/Ga5 Ru3/Ga3 2Ru13 2Ru13 2Ce4 Ce2 2Ce3	2.552(7) 2.588(8) 2.615(8) 2.686(5) 2.754(5) 3.001(3) 3.239(6) 3.580(6)	Ce44	Ce41 3Ru1 3Ru2 Ce42 Ce43 6Ru41/Ga41	2.41(4) 2.772(2) 2.859(2) 2.871(13) 3.27(2) 3.423(8)
						Ru2/Ga2	3Ru12 3Ru11 3Ga1 3Ce1	2.553(5) 2.602(7) 3.141(4) 3.1456(5)	Ru1	2Ga2 2Ga1 2Ru41/Ga41 Ce44 2Ru2 Ru31/Ga31 Ce3 Ce2	2.5421(14) 2.6030(17) 2.7151(17) 2.772(2) 2.8159(18) 2.835(2) 3.2322(17) 3.449(3)
						Ru3/Ga3	3Ru11 3Ru13 3Ce2 3Ce4	2.596(8) 2.615(8) 3.233(3) 3.247(5)	Ru2	2Ga2 2Ga1 Ce43 2Ru41/Ga41 2Ru1 Ce42 Ce44 Ru31/Ga31	2.5723(17) 2.6188(18) 2.646(8) 2.6603(17) 2.8159(18) 2.819(3) 2.859(2) 2.904(2) 3.07(2)

									Ce41 Ce1	3.311(3)	
						Ru4/Ga4	3Ru13 3Ru12 3Ru5/Ga5 3Ce3	2.552(7) 2.586(5) 3.140(6) 3.1528(7)	Ru31/Ga31	3Ru1 3Ru2 6Ru41/Ga41 Ru31/Ga31 Ce43	2.835(2) 2.904(2) 3.158(3) 3.429(3) 3.716(2)
						Ru5/Ga5	3Ru12 3Ru13 3Ru4/Ga4 3Ce3	2.568(8) 2.588(8) 3.140(6) 3.1516(9)	Ru41/Ga41	Ru41/Ga41 2Ru2 Ru41/Ga41 2Ru1 2Ga1 2Ru31/Ga31 Ce1 2Ce44 Ce2	2.625(3) 2.6603(17) 2.679(3) 2.7151(17) 2.7102(18) 3.158(3) 3.303(2) 3.423(8) 3.279(2)
						Ga1	3Ru11 3Ru12 2Ru2/Ga2 2Ce1	2.583(8) 2.607(9) 3.141(4) 3.1522(10)	Ga1	2Ru1 2Ru2 2Ru41/Ga41 2Ga2 Ce2 Ce1	2.6030(17) 2.6188(18) 2.7102(18) 2.9026(19) 3.202(2) 3.311(2) 3.558(3)

										Ce3	3.033(10)
										Ce43	3.228(3)
										Ce42	3.497(3)
										Ce41	
									Ga2	2Ru1	2.5421(14)
										2Ru2	2.5723(17)
										2Ga1	2.9026(19)
										Ga2	2.939(4)
										2Ga2	3.1281(17)
											3.128(2)
										Ce3	3.044(3)
										2Ce41	3.115(2)
										2Ce42	3.228(8)
										2Ce43	

Таблица П24. Основные кристаллографические данные структуры CeRu_{0.9}Ga_{1.1}.

Молярная масса, г/моль	310.91
Параметры эл. ячейки, Å	5.4249(15), 8.675(3)
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P6₃/mmc</i> , 12
Объем ячейки, Å ³	221.10(12)
Плотность, г/см ³	9.340
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	38.607
F(000)	532
Диапазон <i>hkl</i>	-9÷9; -9÷9; -14÷14
Всего отражений	258
Всего независимых отражений (<i>R_{int}</i>)	199
Всего отражение с <i>I</i> >2σ(<i>I</i>) (<i>R_σ</i>)	656
Число уточняемых параметров	10
GoF	4.240
<i>R_F</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0611
<i>R_w</i>	0.1204
<i>R_F</i> (все отражения)	0.0725
<i>R_w</i>	0.1210
Δρ _{max} , Δρ _{min} , e/	1.484/ -3.742

Таблица П25. Координаты атомов в структуре CeRu_{0.9}Ga_{1.1}.

Атом	x/a	y/b	z/c	U _{iso} (Å ²)	Заселенность
Ce1	1/3	2/3	0.5552(2)	0.0084(7)	1
Ru1	0	0	0	0.0078(11)	0.80(1)
Ga1	0	0	0	0.0078(11)	0.20(1)
Ru2	0.1683(3)	0.3317(3)	1/4	0.00291(4)	0.66(1)
Ga2	0.1683(3)	0.3317(3)	1/4	0.00291(4)	0.33(1)

Таблица П26. Межатомные расстояния в структуре соединения CeRu_{0.9}Ga_{1.1}.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å
Ce1	3Ru1/Ga1	3.0725(16)
	3Ru2/Ga2	3.1686(9)
	6Ru1/Ga1	3.1950(9)
	3Ce1	3.2760(10)
	Ce1	3.3775(8)
Ru1/Ga1	2Ru2/Ga2	2.6803(14)
	2Ru1/Ga1	2.697(4)
	2Ru1/Ga1	2.728(4)
	2Ce	3.0725(16)
	4Ce	3.1950(9)
Ru2/Ga2	6Ce	3.1686(9)
	6Ru1/Ga1	2.6803(14)

Таблица П27. Результаты уточнения методом Ритвельда структуры CeRu_{0.9}Ga_{1.1}.

Пространственная группа	<i>P6₃/mmc</i>
Параметры элементарной ячейки, Å	5.44501(6), 8.67188(15)
Объем ячейки, Å ³	222.660(5)
Интервал углов, шаг (градусы)	10.0 – 95.09
Всего отражений	58
Число уточняемых параметров	19
η (псевдо-Войт)	0.82(3)
Параметры полуширины:	
<i>U</i>	0.13(1)
<i>V</i>	-0.05(1)
<i>W</i>	0.027(4)
Факторы надежности (%):	
<i>R_p</i>	0.0404
<i>R_{wp}</i>	0.0527
<i>R</i> -фактор Брэгга	0.149
<i>R_F</i>	0.193
χ^2	2.59

Таблица П28. Результаты уточнения структуры LaRuGa методом Ритвельда.

Пространственная группа	4.47664(9), 6.7596(3)
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>P4/nmm</i> (№ 129), 2
Объем ячейки, Å ³	135.419(6)
Интервал углов, шаг (градусы)	5.00 – 95.19, 0.01
Всего отражений	61
Число уточняемых параметров	20
η (псевдо-Войт)	0.71735
Параметры полуширины:	
<i>U</i>	0.19(5)
<i>V</i>	0.35(2)
<i>W</i>	-0.015(2)
Факторы достоверности (%):	
<i>R_p</i>	0.0413
<i>R_{wp}</i>	0.0566
<i>R</i> -фактор Брэгга	0.0587
<i>R_F</i>	0.0375
χ^2	6.71

Таблица П29. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре LaRuGa.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{iso}</i> (Å ²)
La	2c	1/4	1/4	0.69786(22)	0.00787
Ru	2a	3/4	1/4	0	0.00341
Ga	2c	1/4	1/4	0.17921(44)	0.01348

Таблица П30. Основные межатомные расстояния в структуре LaRuGa.

Атом 1	Атом 2	Расстояние. Å
La	4Ru	3.0262(9)
	Ga	3.247(3)
	Ga	3.510(3)
	4Ga	3.2716(8)
Ru	4Ga	2.5446(13)
	4La	3.0262(9)
	4Ru	3.165451(5)
Ga	4Ru	2.5446(13)
	La	3.247(3)
	4La	3.2716(8)
	La	3.510(3)

Таблица П31. Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$ методом Ритвельда.

Параметры эл. ячейки, Å	13.6285(5), 4.3524(2)
Пр. гр., Z	$P4/mbm$ (№127), 2
Объем ячейки, Å ³	808.38(5)
Излучение, λ, Å	CuKα, 1.54056 Å
Интервал 2θ	5.00-95.19
Всего отражений	269
Число уточняемых параметров	28
Параметры полуширины:	
U	0.43(8)
V	0.04(5)
W	0.015(6)
R_p ; R_{wp}	0.0488; 0.006.21
χ^2	3.59
R_F	0.0394

Таблица П32. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Ce1	2a	0	0	0	0.00726
Ce2	4h	0.37373	0.87373	1/2	0.00474
Ce3	8i	0.26322	0.05347	0	0.00421
Ru1	4h	0.08011	0.58011	1/2	0.00279
Ru2	8i	0.29798	0.34697	0	0.00686
Ga1	2d	0	1/2	0	0.00633
Ga2	4h	0.21820	0.71749	1/2	0.00397
Ga3	8j	0.08250	0.14186	1/2	0.00483

Таблица П33. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре Ce₇Ru₆Ga₇.

Атом 1	Атом 2	Расстояние	Атом 1	Атом 2	Расстояние
Ce1	8Ga3	3.117(6)	Ru2	2Ga3	2.516(5)
	4Ru2	3.453(5)		Ce3	2.510(6)
				Ru2	2.795(7)
				2Ga2	2.818(3)
				Ce3	2.950(7)
				2Ce2	3.217(4)
				Ce1	3.453(5)
Ce2	2Ru1	2.88212(10)	Ga1	4Ru1	2.66828(7)
	2Ga3	3.226(7)		4Ce2	3.26473(7)
	4Ru2	3.217(4)		3Ce3	3.309(4)
	2Ga1	3.26473(7)			
	Ga2	3.020(11)			
Ce3	Ru2	2.510(6)	Ga2	Ru1	2.639(11)
	Ru2	2.950(6)		4Ru2	2.818(10)
	2Ru1	3.067(3)		2Ga3	2.903(11)
	2Ga2	3.111(3)		Ce2	3.020(11)
	Ga1	3.309(4)		4Ce3	3.111(11)
	2Ga3	3.326(7)			
	2Ga3	3.484(7)			
	Ce3	3.508(6)			
Ru1	Ga2	2.639(11)	Ga3	2Ru2	2.516(5)
	2Ga1	2.66828(7)		Ga2	2.903(16)
	2Ce2	2.88212(10)		2Ce1	3.117(6)
	4Ce3	3.067(3)		2Ga3	3.156(10)
	Ru1	3.08800(8)		Ce2	3.226(9)
				2Ce3	3.326(7)
			2Ce3	3.484(7)	

Таблица П34. Результаты рентгеноструктурного анализа соединения $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.42}\text{Ga}_{2.58}$.

Параметры эл. ячейки, Å	7.992(11), 4.335(8)
Пр. гр., Z	$P-62m$, 3
Объем ячейки, Å ³	239.8(6)
Плотность, g/cm ³	6.459
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	26.698
F(000)	399
Диапазон hkl	-9÷9; -9÷9; -5÷5
Всего отражений	2186
Всего независимых отражений (R_{int})	208
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	186
Число уточняемых параметров	8
GoF	2.090
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.1020
R_w	0.2645
R_F (все отражения)	0.1117
R_w	0.2868
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e/$	5.889 / -4.524

Таблица П35. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.42}\text{Ga}_{2.58}$.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Ce1	3f	0.5801(8)	0.5801(8)	0	0.0297(19)
Ce2	3g	0.2483(8)	0.2483(8)	1/2	0.040(2)
Ga1	2d	1/3	2/3	1/2	0.026(3)
Ru2/Ga2	1a	0	0	0	0.52/0.48

Таблица П36. Основные межатомные расстояния в структуре $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.42}\text{Ga}_{2.58}$.

Атом 1	Атом 2	Расстояние. \AA
Ce1	4Ga1	3.229(4)
	Ru2/Ga2	3.355(8)
	2Ce2	3.426(7)
	4Ce2	3.638(6)
Ce2	2Ru2/Ga2	2.938(5)
	2Ga1	3.063(6)
	2Ce1	3.426(7)
	2Ce2	3.435(12)
	4Ce1	3.638(6)
Ga1	3Ce2	3.063(6)
	6Ce1	3.229(4)
Ru2/Ga2	6Ce2	2.938(5)
	3Ce1	3.355(8)

Таблица П37. Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры $\text{Ce}_6\text{Ru}_{0.42}\text{Ga}_{2.58}$ методом Ритвельда.

Пространственная группа	$P-62m$ (№189), 3
Параметры элементарной ячейки, Å	8.09286(33), 4.38426(22)
Объем ячейки, Å ³	248.67(2)
Интервал углов, шаг (градусы)	10.000-89.995
Всего отражений	65
Число уточняемых параметров	17
η (псевдо-Войт)	0.97(4)
Параметры полуширины:	1.26
U	0.10(6)
V	0.15(4)
W	0.000(7)
Факторы надежности (%):	
R_p	0.0395
R_{wp}	0.0499
R -фактор Брэгга	0.0184
R_F	0.0132
χ^2	1.28

Таблица П38. Результаты рентгеноструктурного анализа соединения $\text{Ce}_{24.62}\text{Ru}_7\text{Ga}_{2.38}$.

Параметры эл. ячейки, Å	9.866(7), 22.150(14)
Пр. гр., Z	$R\bar{6}_3mc$ (№186), 2
Объем ячейки, Å ³	1867(2)
Плотность, g/cm ³	7.655
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	31.955
F(000)	3610
Диапазон hkl	-13÷13; -12÷13; -29÷29
Всего отражений	20127
Всего независимых отражений (R_{int})	1847
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	1487
Параметр Флека	1.01(6)
Число уточняемых параметров	8
GoF	0.996
$R_{\text{F}} [I > 2\sigma(I)]$	0.0405
R_{w}	0.0943
R_{F} (все отражения)	0.0561
R_{w}	0.1040
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e/$	1.983 / -1.412

Таблица П39. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре $\text{Ce}_{24.62}\text{Ru}_7\text{Ga}_{2.38}$.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ani}} (\text{Å}^2)$
Ce1	6c	0.79340(8)	0.20660(8)	0.27524(8)	0.0350(3)
Ce2	6c	0.54121(8)	0.45879(8)	0.41087(6)	0.0307(3)
Ce3	6c	0.79303(9)	0.20697(9)	0.00407(6)	0.0347(3)
Ce4	6c	0.53978(8)	0.46022(8)	0.13929(5)	0.0328(3)
Ce5	6c	0.20866(8)	0.79134(8)	0.04654(6)	0.0322(3)
Ce6	6c	0.12665(8)	0.87335(8)	0.35957(7)	0.0329(3)
Ce7	2b	1/3	2/3	0.35102(10)	0.0327(5)
Ce8	2a	0	0	-0.00004(12)	0.0388(6)
Ce9	6c	0.20401(9)	0.79599(9)	0.21362(6)	0.0365(3)
Ce10/Ga10*	6c	0.89510(14)	0.10490(14)	0.13315(10)	0.0458(5)
Ru1	6c	0.85400(15)	0.14600(15)	0.44225(13)	0.0520(6)
Ru2	6c	0.48402(16)	0.51598(16)	0.28450(11)	0.0563(7)
Ru3	2b	1/3	2/3	0.12341(19)	0.0504(10)
Ga1	2a	0	0	0.2514(3)	0.0444(12)

* Заселенность позиции Ce10/Ga10 составляет 0.54(1) Ce и 0.46(1) Ga.

Таблица П40. Межатомные расстояния (Å) в структуре Ce_{24.62}Ru₇Ga_{2.38}.

Атом 1	Атом 2	Расстояние	Атом 1	Атом 2	Расстояние
Ce1	2Ru2	2.777(3)	Ce8	3Ru1	2.803(3)
	Ga1	3.569(3)		3Ce10/Ga10	3.452(4)
	Ce10/Ga10	3.595(3)		3Ce3	3.538(3)
	2Ce6	3.605(2)		3Ce5	3.712(3)
	2Ce9	3.675(3)		3Ce6	3.789(3)
	2Ce2	3.697(2)			
	2Ce4	3.710(3)			
	2Ce1	3.751(3)			
Ce2	2Ru1	2.909(3)	Ce9	2Ru2	2.879(3)
	Ru2	2.965(3)		Ru3	2.979(3)
	2Ce5	3.688(2)		Ce6	3.493(3)
	2Ce1	3.697(2)		2Ce4	3.499(2)
	2Ce2	3.713(3)		2Ce10/Ga10	3.506(3)
	2Ce6	3.720(2)		Ga1	3.585(3)
	2Ce3	3.725(2)		Ce5	3.702(3)
	Ce7	3.792(3)		2Ce1	3.675(3)
			Ce7	3.761(3)	
Ce3	Ce10/Ga10	3.349(3)	Ce10/Ga10	2Ce10/Ga10	3.105(5)
	2Ru1	3.433(3)		Ga1	3.174(6)
	Ce6	3.482(3)		Ce3	3.349(3)
	Ce8	3.538(3)		2Ce4	3.390(3)
	2Ce5	3.674(2)		Ce8	3.452(4)
	2Ce4	3.695(2)		2Ce9	3.506(3)
	2Ce2	3.725(2)		Ce1	3.595(3)
	2Ce3	3.740(3)		2Ce5	3.635(2)
Ce4	Ru2	3.355(4)	Ru1	Ce5	2.546(3)
	2Ce10/Ga10	3.390(3)		Ce8	2.803(3)
	2Ce9	3.499(2)		2Ce2	2.909(3)
	Ru3	3.545(3)		2Ce6	2.977(3)
	2Ce3	3.695(2)		2Ce3	3.433(3)
	2Ce5	3.700(2)			
	2Ce1	3.710(3)			

	2Ce4	3.756(3)			
Ce5	Ru1	2.546(3)	Ru2	2Ce1	2.777(3)
	Ru3	2.727(3)		2Ce9	2.879(3)
	Ce10/Ga10	3.635(2)		Ce2	2.965(3)
	2Ce3	3.674(2)		Ce7	2.967(3)
	2Ce2	3.688(2)		Ce4	3.355(4)
	2Ce5	3.690(3)		2Ce6	3.574(3)
	2Ce4	3.700(2)			
	Ce9	3.702(3)			
	Ce8	3.712(3)			
Ce6	2Ru1	2.977(3)	Ru3	3Ce5	2.727(3)
	Ga1	3.228(5)		3Ce9	2.979(3)
	Ce3	3.482(3)		Ce4	3.545(3)
	Ce9	3.493(3)			
	Ce7	3.537(3)			
	2Ru2	3.574(3)			
	2Ce1	3.605(2)			
	2Ce2	3.720(2)			
	2Ce6	3.749(3)			
	Ce8	3.789(3)			
Ce7	3Ru2	2.967(3)	Ga1	3Ce10/Ga10	3.174(6)
	3Ce6	3.537(3)		3Ce6	3.228(5)
	3Ce9	3.761(3)		3Ce1	3.569(3)
	3Ce2	3.792(3)		3Ce9	3.585(3)

Таблица П41. Результаты рентгеноструктурного анализа соединения $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ и $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$.

	$\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$	$\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$
Молярная масса, г/моль	5596.38	5016.2
Параметры эл. ячейки, Å	11.965(7), 15.106(9)	12.1632(13), 15.8960(18)
Пр. гр., Z	$P4/mbm$ (№127), 2	$P4/mbm$ (№127), 2
Объем ячейки, Å ³	2163(2)	2351.7(4)
Плотность, г/см ³	8.594	7.082
Излучение, λ , Å	MoK_α , 0.71073	MoK_α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	35.524	42.291
F(000)	4788	5904
Диапазон hkl	-20÷20; -20÷20; -25÷25	-18÷20; -20÷20; -26÷26
Всего отражений	42733	35577
Всего независимых отражений (R_{int})	3233	3332
Всего отражение с $I > 2\sigma(I)$ (R_σ)	2109	2428
Число уточняемых параметров	33	69
GoF	2.174	1.176
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.1126	0.0385
R_w	0.3210	0.1081
R_F (все отражения)	0.1589	0.0640
R_w	0.3464	0.1209
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{Å}^3$	28.057; -15.415	3.825; -6.109

Таблица П42. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структурах $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ и $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
$\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$					
Ce1	16l	0.07041(9)	0.20797(9)	0.11806(7)	0.0167(3)
Ce2	4f	0	1/2	0.15904(15)	0.0198(4)
Ce3	16l	-0.07909(10)	0.20977(11)	0.31341(9)	0.0246(3)
Ce4	4g	0.33459(13)	0.16541(13)	0	0.0180(4)
Ce5	8j	0.08898(16)	0.21613(16)	1/2	0.0271(4)
Ce6	4f	0	1/2	0.38143(19)	0.0294(5)
Ru1	4e	0	0	0.2013(4)	0.0522(13)
Ru2	4e	0	0	0.4004(3)	0.0463(12)
Ru3	4g	0.1028(3)	0.3972(3)	0	0.0479(12)
Ru4	8k	0.3106(3)	0.1894(3)	0.1781(3)	0.0578(11)
Ga1	2a	0	0	0	0.0210(11)
Ga2	4h	-0.1528(3)	0.3472(3)	1/2	0.0182(8)
Ga3	8k	0.16467(19)	0.33533(19)	0.2937(2)	0.0181(6)
$\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$					
La1	16l	0.07196(3)	0.20706(3)	0.11777(3)	0.0149(2)
La2	16l	-0.07966(3)	0.20773(4)	0.31294(3)	0.0210(2)
La3	8j	0.08739(5)	0.20666(6)	1/2	0.0238(1)
La4	4f	0	1/2	0.16324(6)	0.0245(2)
La5	4g	-0.15930(5)	0.34070(5)	0	0.0204(2)
La6	4f	0	1/2	0.38427(6)	0.0272(2)
Ru1	4e	0	0	0.40710(8)	0.0216(2)
Ru2	4g	0.09114(8)	0.40886(8)	0	0.0210(2)
Ru3	8k	-0.19626(6)	0.30374(6)	0.18209(6)	0.0260(2)
Ru41*	4e	0	0	0.20502(16)	0.0209(4)
Ru42*	4e	0	0	0.2409(3)	0.0226(9)
Ga1	4h	0.34891(9)	0.15109(9)	1/2	0.0177(3)

Ga2	2a	0	0	0.008(9)	0.0267(5)
Ga3	8k	-0.33695(7)	0.16305(7)	0.29100(8)	0.0180(2)

* Заселенность позиции Ru41 составляет 0.76, Ru42 – 0.24.

Таблица П43. Основные межатомные расстояния (Å) в структурах $\text{Ce}_{26}\text{Ru}_{10}\text{Ga}_7$ и $\text{La}_{26}\text{Ru}_6\text{Ga}_{11}$.

Атом 1	Атом 2	Расст-ние	Атом 1	Атом 2	Расст-ние	Атом 1	Атом 2	Расст-ние	Атом 1	Атом 2	Расст-ние
Ce1	Ru3	2.908(3)	La1	Ru3	3.0018(9)	Ru1	4Ce1	2.913(3)	Ru1	Ru42	2.642(5)
	Ru1	2.913(3)		Ru41	3.0054(13)		Ru2	3.008(8)		Ru1	2.954(3)
	Ru4	3.022(4)		Ru2	3.0958(8)		Ga1	3.041(7)		4La2	3.0924(8)
	Ga1	3.1753(17)		Ga2	3.2579(5)		4Ce3	3.172(4)		4La3	3.1030(9)
	Ga3	3.261(3)		Ru42	3.307(3)					Ru41	3.2123(29)
	Ce3	3.451(2)		Ga3	3.3625(11)						
	Ru4	3.463(3)		La2	3.6092(7)						
	Ce1	3.567(3)		Ru3	3.6155(7)						
	Ce2	3.647(2)		La4	3.7396(6)						
	Ce4	3.665(3)		La1	3.7441(9)						
	Ce4	3.666(2)		La5	3.7496(5)						
	2Ce1	3.715(3)		2La1	3.7706(6)						
	Ce3	3.724(2)		La1	3.8012(6)						
	Ce1	3.748(3)		La5	3.8114(7)						
		La2	3.8410(7)								
Ce2	2Ru3	2.966(4)	La2	Ru3	2.7752(9)	Ru2	4Ce3	2.987(3)	Ru2	2La4	3.0317(11)
	2Ru4	3.218(5)		Ru42	2.938(2)		Ru1	3.008(8)		3La1	3.0958(8)
	Ce6	3.360(4)		Ru1	3.0924(8)		Ru2	3.008(11)		Ru2	3.135(3)
	2Ga3	3.450(4)		Ga3	3.1954(11)		4Ce5	3.175(3)		2La5	3.1569(10)

	4Ce1 2Ce4	3.647(2) 3.689(3)		Ru41 Ga3 Ga1 La3 La1 La3 La2 2La2 La1 La6	3.2040(15) 3.3626(6) 3.5419(6) 3.6015(6) 3.6092(7) 3.6565(6) 3.6572(10) 3.8269(8) 3.8410(7) 3.8552(7)						
Ce3	Ru4 Ru2 Ga3 Ru1 Ga3 Ga2 Ce1 Ce5 Ce5 Ce3 Ce1 Ce6	2.715(4) 2.987(3) 3.127(3) 3.172(4) 3.294(2) 3.380(2) 3.451(2) 3.463(2) 3.567(2) 3.573(3) 3.724(2) 3.743(2)	La3	2Ru1 Ga1 Ga1 La3 2La2 2La2 2La3 2Ga3	3.1031(9) 3.2519(15) 3.3775(8) 3.5426(14) 3.6015(6) 3.6566(7) 3.8595(11) 3.7942(13)	Ru3	4Ce1 2Ce2 2Ce4 Ru3	2.908(3) 2.966(4) 3.295(4) 3.479(3)	Ru3	2La2 La5 Ga3 2La1 La4	2.7751(9) 2.9634(11) 2.9757(16) 3.0017(9) 3.3891(11)

	2Ce3	3.791(2)									
Ce4	2Ru4	2.721(5)	La4	2Ru2	3.0317(11)	Ru4	2Ce3	2.715(4)	Ru41	Ru42	0.570(4)
	2Ru3	3.295(4)		2Ru3	3.3891(11)		Ce4	2.721(5)		4La1	3.0054(13)
	2Ce1	3.665(3)		2Ga3	3.4626(13)		2Ce1	3.022(4)		4La2	3.2039(15)
	4Ce1	3.666(2)		La6	3.5134(15)		Ga3	3.024(6)		Ru1	3.2123(29)
	2Ce2	3.689(3)		4La1	3.7396(6)		Ce2	3.218(5)		Ga2	3.2590(26)
				2La5	3.7739(10)		2Ce1	3.463(3)			
Ce5	2Ru2	3.175(3)	La5	2Ru3	2.9634(11)				Ru42	Ru1	2.642(5)
	Ga2	3.181(4)		2Ru2	3.1569(10)					4La2	2.938(2)
	Ga2	3.291(3)		4La1	3.7496(5)					4La1	3.307(3)
	Ce5	3.298(4)		2La4	3.7739(10)						
	2Ce3	3.463(2)		4La1	3.8113(8)						
	2Ga3	3.545(3)									
	2Ce3	3.567(2)									
Ce6	2Ga3	3.085(4)	La6	2Ga3	3.1723(13)	Ga1	2Ru1	3.041(7)	Ga1	2La6	3.1842(14)
	2Ga2	3.145(4)		2Ga1	3.1842(14)		8Ce1	3.1752(17)		2La3	3.2518(15)
	Ce2	3.360(4)		La4	3.5134(15)					2La3	3.3776(8)
	Ce6	3.582(6)		La6	3.679(2)					4La2	3.5420(6)

	4Ce3	3.743(2)		4La2	3.8551(7)						
						Ga2	2Ce6 2Ce5 2Ce5 4Ce3	3.145(4) 3.181(4) 3.291(3) 3.380(2)	Ga2	8La1 2Ru41	3.2578(5) 3.2590(26)
						Ga3	Ru4 Ce6 2Ce3 2Ce1 2Ce3 Ce2 2Ce5	3.024(6) 3.085(4) 3.127(3) 3.261(3) 3.294(2) 3.450(4) 3.545(3)	Ga3	La6 2La2 2La1 2La2 La4	3.1724(13) 3.1954(11) 3.3625(11) 3.3626(6) 3.4627(13)

Таблица П44. Результаты рентгеноструктурного анализа соединения LaRu₂Ga₃.

Молярная масса, моль/л	550.21
Параметры эл. ячейки, Å	12.0750(12), 5.8276(6), 6.2391(6)
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>Pnma</i> (№ 62), 4
Объем ячейки, Å ³	439.03(8)
Плотность, g/cm ³	8.324
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	34.148
F(000)	952
Диапазон <i>hkl</i>	-20÷20, -9÷9, -10÷10
Всего отражений	6678
Всего независимых отражений (<i>R</i> _{int})	1235 (0.0408)
Всего отражение с <i>I</i> >2σ(<i>I</i>) (<i>R</i> _σ)	1165 (0.0212)
Число уточняемых параметров	34
GoF	0.804
<i>R</i> _F [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0334
<i>R</i> _w	0.0949
<i>R</i> _F (все отражения)	0.0318
<i>R</i> _w	0.0926
Δρ _{max} , Δρ _{min} , e/	1.758/-2.913

Таблица П45. Координаты атомов и параметры атомного смещения в структуре LaRu₂Ga₃.

Атом	Кратность позиции, символ Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ani}} (\text{Å}^2)$
La1	4c	0.42438(3)	1/4	0.65362(5)	0.02511(10)
Ru1	8d	0.14426(3)	-0.00025(4)	0.60884(5)	0.02419(10)
Ga1	4c	0.23101(5)	1/4	0.32761(10)	0.02552(13)
Ga2	4c	0.48063(5)	-1/4	0.85890(11)	0.02601(13)
Ga3	4c	0.19849(5)	1/4	0.91853(10)	0.02580(13)

Таблица П46. Межатомные расстояния (Å) в структуре LaRu₂Ga₃.

Атом1	Атом2	Расстояние	Атом1	Атом2	Расстояние	Атом1	Атом2	Расстояние
La1	Ga1	3.0966(7)	Ga1	2Ru1	2.5000(6)	Ga3	2Ru1	2.5078(6)
	Ga3	3.1893(7)		Ru1	2.5105(6)		Ga1	2.5823(9)
	Ga2	3.2506(8)		Ga2	2.5630(9)		2Ru1	2.6709(6)
	2Ga2	3.2545(4)		Ga3	2.5823(9)		2Ga1	3.0882(7)
	2Ru1	3.2973(5)		2Ga3	3.0882(7)		La1	3.1893(7)
	Ga3	3.3404(8)		La1	3.0966(7)		La1	3.3404(8)
	2Ru1	3.3723(5)					Ga2	3.4967(9)
	Ga2	3.3972(8)					2La1	3.5837(5)
	2Ga3	3.5837(5)						
Ru1	Ga2	2.4623(6)	Ga2	2Ru1	2.4623(6)			
	Ga1	2.5000(6)		Ga1	2.5630(9)			
	Ga3	2.5078(6)		2Ru1	2.6139(6)			
	Ga1	2.5105(6)		La1	3.2506(8)			
	Ga2	2.6139(6)		2La1	3.2545(4)			
	Ga3	2.6709(6)		La1	3.3972(8)			
	Ru1	2.9109(6)		2Ga2	3.4364(6)			
	Ru1	2.9167(6)		Ga3	3.4967(9)			
	La1	3.2973(5)						
	La1	3.3723(5)						

Таблица П47. Результат автоиндексирования рентгенограммы образца, содержащего фазу LaRuGa₂.

Уточненные параметры ячейки:	
Параметр a	7.5352(14)
Параметр b	6.7723(7)
Параметр c	6.2193(10)
Объём ячейки	317.37(6)

№	$2\theta_{\text{набл}}$	h	k	l	$2\theta_{\text{выч}}$	набл-выч	Инт.	$d_{\text{набл}}$
1	19.354	0	1	1	19.362	-0.0073	23.5	4.5825
2	22.667	1	1	1	22.699	-0.0319	21.5	3.9197
3	23.596	2	0	0	23.595	0.0013	19.5	3.7674
4	26.286	0	2	0	26.298	-0.0122	34.7	3.3877
5	30.697	2	1	1	30.701	-0.0041	48.0	2.9102
6	32.326	1	2	1	32.337	-0.0106	61.5	2.7672
7	33.857	1	1	2	33.850	0.0071	100.0	2.6455
8	35.595	2	2	0	35.620	-0.0249	32.7	2.5202
9	38.543	2	2	1	38.536	0.0075	85.6	2.3339
10	41.178	1	2	2	41.160	0.0186	26.0	2.1904
11	44.311	1	3	1	44.312	-0.0013	29.9	2.0426
12	46.349	2	2	2	46.356	-0.0066	17.0	1.9574
13	46.848	2	3	0	46.881	-0.0330	19.6	1.9377
14	47.346	3	2	1	47.335	0.0111	19.7	1.9185
		1	1	3	47.382	-0.0366		1.9171
15	50.228	2	0	3	50.188	0.0400	13.1	1.8150
		4	1	0	50.230	-0.0018		1.8149
16	51.453	1	3	2	51.428	0.0254	19.6	1.7746
17	52.086	2	1	3	52.126	-0.0205	15.7	1.7545
18	52.477	4	1	1	52.480	-0.0037	19.0	1.7423
19	54.106	0	4	0	54.126	-0.0205	15.7	1.6937
20	56.768	3	3	1	56.747	0.0207	12.9	1.6204

21	57.549	2	2	3	57.336	0.0131	19.0	1.6002
22	59.340	3	1	3	59.343	-0.0033	15.0	1.5562
23	59.879	2	4	0	59.841	0.0371	13.5	1.5434
24	60.781	1	0	4	60.777	0.0040	14.8	1.5227
25	61.885	2	4	1	61.854	0.0307	15.3	1.4981
26	62.451	1	1	4	62.462	-0.0133	14.3	1.4859
27	62.868	3	3	2	62.852	0.0164	13.8	1.4770
28	64.322	4	3	0	64.360	-0.0377	17.4	1.4471
29	65.130	5	1	1	65.107	0.0236	11.0	1.4311
30	66.046	0	2	4	66.070	-0.0243	12.0	1.4135
31	68.443	3	4	1	68.456	-0.0132	14.9	1.3697
32	71.244	2	2	4	71.215	0.0287	11.0	1.3230
		3	0	4	71.276	-0.0320		1.3220
33	73.237	1	4	3	73.203	0.0337	13.0	1.2914
34	75.446	4	4	0	75.429	0.0170	19.5	1.2590
		5	2	2	75.448	-0.0022		1.2592
35	77.896	1	5	2	77.907	-0.0106	15.1	1.2254
36	89.020	1	6	1	89.031	-0.0111	10.1	1.0988

Среднее отклонение 2θ	0.015
Максимальное отклонение 2θ	0.038 (пик 28) = 2.5 · среднее
Критерий качества $F(25)$	29.9 (0.015, 68)