

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей химии

Грибанова Вера Александровна

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

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия
Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., с.н.с., Е. В. Мурашова

На правах рукописи
Москва - 2017 г.

Список условных обозначений и сокращений

a, b, c – параметры элементарных ячеек

d – межплоскостное расстояние

R_1, R_F – факторы достоверности методов рентгеновской дифракции

$Ce_xRu_ySn_z$ ($x+y+z=100$) – состав сплава в атомных процентах

$Ce_xRu_ySn_z$ ($x+y+z=100$) – состав тройного соединения в атомных процентах

X, Y, Z – координатные направления

x, y, z – координаты атомов

α, β, γ – углы между направлениями кристаллографических осей

μ_B – магнетон Бора

μ_{eff} – эффективный магнитный момент

ат. % – атомный процент

АФМ – антиферромагнетик

ВТСП – высокотемпературная сверхпроводимость

ДТА – дифференциальный термический анализ

ЗАП – заселенность кристаллографических позиций

ИМС – интерметаллические соединения

КЧ – координационное число

МНК – метод наименьших квадратов

ПВ – позиция Вайкоффа

Пр. Гр. – пространственная группа

Эл. Яч. – элементарная ячейка

РЗЭ – редкоземельный элемент

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ЛРСА – локальный рентгеноспектральный анализ

СКЭС – сильнокоррелированные электронные системы

Стр.тип. – структурный тип

ТФ – тяжелофермионное состояние

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список условных обозначений и сокращений	2
1. Введение.....	5
2. Обзор литературы.....	10
2.1. Общая информация о физических свойствах тройных интерметаллидов РЗЭ.....	10
2.1.2. Кондо-эффект	12
2.1.4. Флуктуация валентности	14
2.1.5. Сверхпроводимость и тяжелофермионное состояние	16
2.2. Эквиатомные соединения с редкоземельными элементами и их физические свойства	17
2.3. ИМС с высоким содержанием редкоземельного элемента и их особенности	22
2.4. Основные физико-химические свойства исходных компонентов систем Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	28
2.5. Сведения об известных тройных соединениях системы Ce-Ru-Sn.....	28
2.6. Тройные соединения системы Sm-Ru-Sn.....	30
2.7. Сведения о соединениях системы Ce-Ru-In	32
2.8. Выводы из литературного обзора.....	35
3. Экспериментальная часть.....	37
3.1. Синтез сплавов и методология работы	37
3.2. Методы исследования сплавов	38
3.2.1. Метод рентгенофазового анализа	38
3.2.2. Метод Ритвельда в РФА	38
3.2.3. Синхротронное излучение.....	39
3.2.4. Метод РСА.....	40
3.2.5. Локальный рентгеноспектральный анализ.	41
3.2.6. Энерго-дисперсионная рентгеновская дифракция.....	41
3.2.7. Метод дифференциально-термического анализа.....	41
3.2.8. Измерение магнитной восприимчивости и физических свойств	41
4.1. Взаимодействие компонентов при синтезе	43
4.2. Взаимодействие компонентов в системе Ce-Ru-Sn	43
4.2.1. Фаза τ_1 -Ce _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x} (0≤x≤1)	46
4.2.2. Фаза τ_3 -CeRu ₄ Sn ₆	50
4.2.3. Фаза τ_7 -CeRuSn.....	51
4.2.4. Фаза τ_8 -Ce ₁₃ Ru ₂ Sn ₅ – новый структурный тип.....	57
4.2.5. Фаза τ_2 - Ce ₃ Ru _{1+x} Sn _{6-x} (0≤x≤0.5)	62
4.2.6. Тройные соединения τ_4 -Ce ₃₃ Ru ₁₇ Sn ₅₀ , τ_5 -Ce ₄₆ Ru ₈ Sn ₄₆ , τ_6 -Ce ₃₃ Ru ₂₃ Sn ₄₄ , и τ_9 -Ce ₅₉ Ru ₂₉ Sn ₁₂	68
4.2.7. Твердый раствор на основе Ce ₅ Sn ₃	69
4.2.8. Твердый раствор на основе CeRu ₂	70
4.3. Взаимодействие компонентов в системе Sm-Ru-Sn.	72
4.3.1. Фаза z_1 -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x} (0≤x≤1).....	76
4.3.2. Новое соединение Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	80
4.3.3. Фаза z_5 -SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	85
4.3.4. Фаза z_4 -SmRuSn ₂	90
4.3.5. Фаза z_7 -SmRuSn.....	94
4.3.6. Твердый раствор на основе SmRu ₂	96
4.4. Взаимодействие компонентов в системе Ce-Ru-In.....	98
4.4.1. Фаза s_6 -Ce ₁₁ Ru _{3.83} In ₉	101
4.4.2. Фаза s_{10} -Ce ₂₃ Ru _{7+x} In _{4-x}	106
4.4.3. Фаза s_5 -CeRuIn.....	112
4.4.4. Фаза s_9 -Ce ₄ RuIn.....	119
5. Физические свойства новых ИМС.....	125

5.1. Свойства соединения $Ce_{11}Ru_4In_9$.	125
5.2. Физические свойства соединения Ce_3RuSn_6 .	127
5.3 Физические свойства соединения $Ce_{13}Ru_2Sn_5$.	129
6. Обсуждение результатов.	132
6.1. Новые ИМС в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	132
6.2. Область с содержанием более 45 ат% Ru в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	133
6.3. Область образования эквиатомных ИМС в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	134
6.4. Область с высоким содержанием РЗЭ в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	138
6.5. Область с высоким содержанием р-элемента в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	142
Рис.113. Область с высоким содержанием р-элемента (более 45 ат. %) в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In	142
6.6.Физические свойства.	146
7. Выводы.	148
Список литературы.	149
Приложение	158

1. Введение.

Тройные интерметаллические соединения (ИМС) играют особую роль в развитии химической науки, так как они представляют уникальный экспериментальный материал для изучения фундаментальных проблем образования химической связи. ИМС важны и для науки о материалах в связи с широким спектром проявляемых ими физических свойств, которые актуальны для последующего практического использования. Одной из приоритетных задач материаловедения считается синтез материалов с заранее заданными свойствами – механическими, тепловыми, электрическими и магнитными. Свойства ИМС во многом определяются их составом, строением и, как правило, особенностями кристаллической структуры. Это ставит задачу установления связи между составом и кристаллической структурой ИМС в ряд первоочередных.

Интерметаллические соединения в системах РЗЭ-ПМ-Х (РЗЭ – редкоземельный элемент, ПМ - переходный *d*-металл, Х - *p*-элемент 13-15 групп) активно изучаются в последние 15 лет. Интерес к таким ИМС обусловлен тем, что они демонстрируют уникальные магнитные и электрические свойства, обусловленные электронными корреляциями, гибридизацией между *4f*-оболочкой атомов РЗЭ и электронами *s* и/или *p*-орбиталей соседних атомов, а также необычными взаимодействиями коллективизированных электронов проводимости с атомной решеткой [1]. В фундаментальных исследованиях особое внимание уделяют тройным ИМС с редкоземельными элементами Ce, Sm, Eu и Yb, так как соединения именно этих РЗЭ чаще всего обладают интересными для исследования свойствами: сильным Кондо-эффектом, тяжелофермионным состоянием носителей тока, необычной тяжелофермионной сверхпроводимостью, флуктуацией валентности атомов РЗЭ, квантовыми критическими явлениями [2,3].

В особую группу можно выделить ИМС, содержащие Ce и Ru, так как в ряде таких соединений наблюдаемые межатомные расстояния Ce-Ru оказываются укороченными (2.4-2.8 Å) или даже аномально короткими (до 2.23 Å), в то время как сумма даже ковалентных радиусов атомов Ce и Ru составляет 2.89 Å [4]. Чрезвычайно короткие величины межатомных расстояний наблюдались в тройных индидах и станнидах Ce₃Ru₂In₃ (2.38 Å) [5], Ce₁₆Ru₈In₃₇ (2.37 Å) [6], Ce₃Ru₂In₂ (2.23 Å) [7], Ce₂Ru₂In₃ (2.32 и 2.37 Å) [7], CeRuSn (2.33 и 2.46 Å) [8, 9, 10], а также в алюминиде Ce₅Ru₃Al₂ (2.4 Å) [11]. В настоящее время особенности химической связи, приводящие к аномальному сближению атомов Ce и Ru, не ясны и требуют дополнительных исследований. Несомненно, образование коротких расстояний РЗЭ-ПМ должно влиять на магнитные и транспортные свойства вещества [12]. Для объяснения наблюдаемого структурного феномена требуется получение новых сведений о кристаллическом строении и свойствах подобных ИМС.

Электронная конфигурация валентных уровней атома самария - $6s^25d^04f^6$. Самарий находится вблизи середины лантаноидного ряда и характеризуется, подобно церию, двумя возможными валентными состояниями ионов в соединениях: Sm^{+2} и Sm^{+3} . Атомные ($R_{Ce}=1.81 \text{ \AA}$ / $R_{Sm}=1.82 \text{ \AA}$) и ковалентные ($R_{Ce}=1.62 \text{ \AA}$ / $R_{Sm}=1.65 \text{ \AA}$) радиусы церия и самария близки по своим значениям [4]. Это вызывает дополнительный интерес к сравнению проявляемых физических свойств и дает основания предполагать подобие кристаллических структур соединений с одинаковой стехиометрией. Также представляется важным поиск новых самариевых индивидов и станнидов рутения, изучение их строения и определение величин межатомных расстояний Sm-Ru.

Тройные системы {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In не подвергалась систематическому изучению в полном концентрационном интервале. Поскольку химические элементы Ce и Sm имеют схожие физические параметры и способны проявлять флуктуации валентности, а Sn и In имеют близкие атомные радиусы 1.62 \AA и 1.66 \AA [1], то представляет интерес установление закономерностей появления подобных структур и физических свойств у ИМС систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn.

Цели и задачи исследования

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

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

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

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

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

Методы исследования: высокотемпературный жидкофазный синтез в инертной атмосфере с последующей термической обработкой образцов, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, уточнение структур ИМС по методу Ритвельда, локальный рентгеноспектральный анализ, дифференциально-термический анализ, измерение удельного электрического сопротивления, удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости

Научная новизна

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

Практическое значение полученных результатов

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

объясняющих связь кристаллической структуры и уникальных физических свойств ИМС, образованных с участием РЗМ.

Кристаллографические характеристики трех соединений – $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$, Ce_3RuSn_6 и $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{Sn}_9$ – вошли в базу Международного Центра дифракционных данных (ICDD, США).

На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Построены сечения Т-х-у диаграмм состояния тройных систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn при температурах 720, 650 и 600°C соответственно, определены составы равновесных фаз.
2. Установлены составы 16 фаз в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn.
3. Получены данные о кристаллических структурах 12 новых ИМС, две из которых – $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ и $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ – представляют собой новые структурные типы.
4. Определено и детально рассмотрено кристаллическое строение 6 новых ИМС с короткими связями Ce-Ru, меньшими, чем сумма ковалентных радиусов элементов.
5. Измерены магнитные и электрофизические параметры новых ИМС систем Ce-Ru-{Sn/In}.
6. Для трех ИМС систем Ce-Ru-{Sn/In} установлена взаимосвязь "состав-структура-свойство"

Апробация результатов диссертации

Результаты настоящей работы были представлены на Международной конференции по соединениям переходных металлов (SCTE, 2012, г. 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), Всероссийской научной конференции с международным участием "II Байкальский материаловедческий форум" (г. Улан-Удэ, Россия, 2015), Международном кристаллографическом конгрессе "Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014)" (2014, г. Монреаль, Квебек, Канада).

Публикации

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

Личный вклад автора

Автором была проведена работа по сбору и детальному анализу литературных данных о свойствах ИМС с редкоземельными элементами. Проведены синтезы и термическая обработка тройных интерметаллидов, при этом усовершенствована методика синтеза ИМС, содержащих самарий. Автор самостоятельно выполнил большую работу по расшифровке и интерпретации данных РФА, РСА и ЛРСА. На основании данных физико-химического анализа автором были построены сечения Т-х-у диаграмм тройных систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn при заданных температурах, проведен детальный сравнительный анализ характера установленных равновесий и кристаллохимический анализ структур ИМС различных систем. Автор самостоятельно систематизировал результаты работы, подготовил материалы для публикации в международных журналах и представления на международных и национальных конференциях, сформулировал положения, выносимые на защиту, и выводы.

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

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов исследований, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (133 источника), благодарностей и приложения. Работа изложена на 173 страницах печатного текста (из них 19 страниц приложения), содержит 116 рисунков и 77 таблиц (из них 11 таблиц содержится в приложении).

2. Обзор литературы

2.1. Общая информация о физических свойствах тройных интерметаллидов РЗЭ.

Химические компоненты, образующие рассматриваемые тройные системы, кратко охарактеризованы в табл. П1 (приложение).

Церий обладает несколькими выдающимися особенностями среди рассматриваемых в данной работе элементов, входящих в состав ИМС. Область фазовой диаграммы церия при низком давлении показана на рисунке 1. Сверхпроводящая фаза α' ($T_c=0.5$ К) существует при более высоком давлении. В виде жидкой фазы церий существует при температуре 947 К и давлении 0 ГПа. Фазы α и γ , как полагают исследователи, имеют одинаковую кристаллическую структуру, они кристаллизуются в гранцентрированных кубических элементарных ячейках (табл.1). В работе [3, 18] авторы указывают, что объем ячейки α -фазы меньше на 14-17% объема γ -фазы церия. Границы фазового перехода α -церия в γ -церий заканчиваются в критической точке, где две фазы перестают быть различимыми. При низких температурах фаза β -Ce располагается между зонами существования α - и γ -Ce и имеет отличную от них кристаллическую структуру – гексагональную плотную упаковку. Такой фазовый переход – это беспрецедентный уникальный случай в химии элементов, он является первым изоструктурным фазовым переходом.

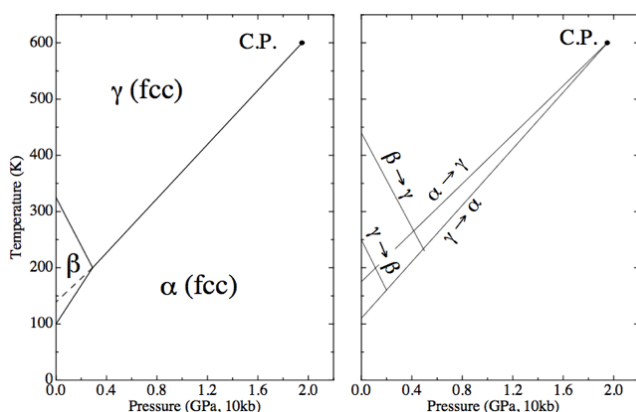


Рис. 1. Левая панель: область фазовой диаграммы церия при низком давлении. Правая панель: неравновесная диаграмма состояний церия, гистерезис заметен при движении от одной фазы к другой. Обе схемы являются собирательным результатом нескольких исследований. С.Р. - критическая точка [18]. На схеме граница фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \gamma$ отмечена восходящей линией вместе с увеличением температуры и давления.

Данный переход называют изоструктурным и относят к переходам, совершаемым за счет электронных взаимодействий. Начиная с прошлого века, многие исследователи изучают данный феномен, однако, его точный механизм до сих пор не объяснен. Согласно одной из наиболее популярных теорий, данный переход связан с изменением валентности атомов церия с Ce^{+3} на Ce^{4+} , это объясняет увеличение объема элементарной ячейки: радиус $4f$ -орбитали много меньше, чем радиусы $5d$ - и $6s$ -орбиталей и она ближе расположена к ядру атома. Если $4f$ -электрон переходит

на другой уровень, ядро менее экранировано, $5d$ -орбитали и $6s$ -орбитали существенно приближаются к ядру и формируют атом меньшего объема.

Таблица. 1. Полиморфные модификации церия.

Фаза	Радиус (А)	Валентность	Смещение $K_{\alpha,\beta}$ линий
Трехвалентный Ce (расчет)	1.85	3	-
β -Ce	1.83	3.04 (300 К)	-
γ -Ce	1.82	3.06 (300 К)	3.00-3.06
α -Ce	1.73	3.67 (116 К)	3.25-3.30
Четырехвалентный Ce (расчет)	1.67	4	-

Физические свойства тройных ИМС на основе РЗЭ вида $R_3Z_xPM_yX_z$ в большой степени обусловлены электронным строением атомов редкоземельных атомов, а именно, наличием глубоко расположенной $4f$ -оболочки. Вследствие небольшой величины эффективного радиуса $4f$ -

оболочки, магнитный момент, связанный с ней, оказывается сильно локализованным. Поэтому магнитные свойства атомов РЗЭ сохраняются в кристаллах, что приводит к большому разнообразию как магнитных, так и других физических свойств соединений и сплавов РЗЭ.

Особенность электронного строения атомов церия заключается в энергетической близости внутреннего $4f$ -подуровня к внешним $5d$ - и $6s$ -, что играет важную роль при взаимодействии магнитных моментов атомов решетки с электронами проводимости. К наиболее интересным явлениям в физике тройных соединений церия относятся: Кондо-взаимодействие, тяжелофермионное состояние носителей, сосуществование сверхпроводимости и магнетизма в одном и том же веществе, флуктуации валентности и анизотропия в магнитоупорядоченных материалах.

Среди наиболее ярких примеров физических свойств, проявляемых интерметаллическими соединениями церия можно отметить следующие:

Ce_2Cu_2In – антиферромагнитная Кондо-решетка [13];

$CeNi_2Ge_2$ – ТФ-соединение, проявляет неферми-жидкостное поведение при низких температурах [14];

$YbRh_2Si_2$ – электронно-дырочная симметрия Кондо-решетки [15].

Для лучшего понимания многообразия и необычности свойств интерметаллидов на основе РЗЭ следует кратко рассмотреть такие явления, как магнитные упорядочения и Кондо эффект, которые являются следствием взаимодействия электронов проводимости с магнитными моментами атомов.

2.1.1. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм

Явление ферромагнетизма обусловлено косвенным обменным взаимодействием по механизму РККИ (по фамилиям ученых Рудермана, Киттеля, Касуя, Иосиды). Атомы с незаполненной d - или f -оболочкой обладают магнитными моментами и создают магнитную

подрешетку в кристалле. Между электронами проводимости и периодически расположенными магнитными моментами происходит обменное взаимодействие, благодаря которому ниже определенной температуры магнитные моменты упорядочиваются в ферро- или в антиферромагнитное состояние. Соответствующие этим процессам значения температуры называются температурой Кюри и температурой Нееля [16].

Среди изучаемого класса ИМС наиболее часто обсуждаются в литературе следующие ИМС, проявляющие ферромагнитное упорядочение: YbNi_4P_2 , $\text{Ce}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$ и другие [17, 18].

Явление антиферромагнетизма, подобно ферромагнетизму, обусловлено косвенным обменным взаимодействием между электронами d - и f -уровней переходных металлов и электронами проводимости. В отсутствие внешнего магнитного поля количество электронов с разными магнитными спинами будет одинаковым и вещество не будет обладать намагниченностью. При повышении температуры выше температуры Нееля T_N упорядоченность исчезает [16]. Чаще всего в литературе встречаются сведения о проявлении антиферромагнитного упорядочения в ИМС на основе церия, гафния, гольмия и иттербия, например: CeAuSb_2 , $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$, $\text{Ce}_6\text{Pt}_{11}\text{In}_{14}$ и другие ИМС [19-21].

Известные из литературы соединения с самарием часто проявляют магнитное упорядочение при различных температурах. Авторы [22] с помощью жидкофазного высокотемпературного синтеза синтезировали ряд соединений состава $\text{R}_3\text{Co}_2\text{Ge}_3$, где $\text{R} = \text{Sm}$, Ho , Er , Y , Tm . Полученные соединения были проанализированы методом дифракции на порошке, а также с помощью SQUID магнетометра. Полученные зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры показали значительное отличие самариевого образца от остальных анализируемых, соединение $\text{Sm}_3\text{Co}_2\text{Ge}_3$ отвечает закону Кюри-Вейса в диапазоне температур 100-300 К и имеет антиферромагнитное упорядочение структуры при 10 и 60 К. Температура Кюри составила 271 К.

2.1.2. Кондо-эффект

Кроме обменного взаимодействия по механизму РККИ между электронами проводимости и магнитными моментами атомов в кристалле существует и так называемое взаимодействие по механизму Кондо, приводящее в Кондо-эффекту, суть которого состоит в аномальном увеличении электросопротивления при понижении температуры ниже какого-то значения, называемого характеристической температурой Кондо. Этот эффект был объяснен в 1964 году японским физиком Дзюном Кондо и носит его имя. Впервые Кондо-эффект наблюдали на температурной зависимости электрического сопротивления сплавов немагнитных металлов (Cu , Al , Ag , La) с переходными или редкоземельными металлами, атомы которых имеют локализованный магнитный момент. При понижении температуры

электросопротивление таких сплавов сначала убывает по типичному для металлов закону, затем проходит через минимальное значение, после чего возрастает (Рис. 2).

Данный эффект вызван результатом обменного взаимодействия. Он соответствует процессу рассеяния электронов проводимости на магнитных атомах металлов с незаполненными d - и f -оболочками, а также изменению спинов электронов на противоположный знак. Электроны проводимости создают повышенную спиновую плотность вокруг переходного или редкоземельного атома и полностью компенсируют её магнитный момент в соответствии с принципом Паули. Вследствие этого при понижении температуры рассеяние электронов проводимости усиливается, атом примеси теряет магнитный момент и примесный вклад в электросопротивление возрастает [23].

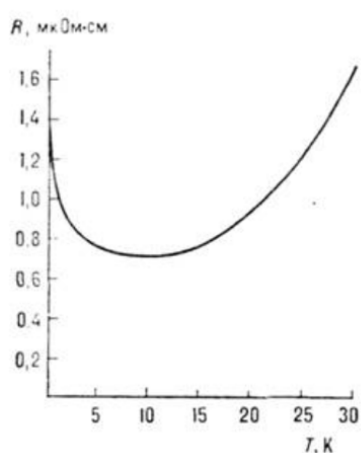


Рис. 2. Зависимость электросопротивления R сплава $(\text{LaCl})\text{Al}_2$ (0,63 ат. % Cl) от температуры T [23].

В Кондо-эффекте амплитуда обменного рассеяния электронов проводимости на примеси, приводящего к изменению проекции магнитного момента примеси на направление спина электронов, эффективно растёт с понижением температуры или магнитного поля [24].

Среди наиболее изученных и обсуждаемых в литературе ИМС, проявляющих Кондо-эффект, можно отметить CePdSi_3 [25], CePd_2Si_2 [26], $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ [27], Ce_3NiGe_2 [28] и ряд других.

2.1.3. Диаграмма Дониаха

При изучении ИМС на основе РЗЭ с большой концентрацией магнитных атомов с неспаренным f -электроном, которые периодически встроены в кристаллическую структуру ИМС, были обнаружены аномальные эффекты в физических свойствах материалов. Происхождение этих эффектов обусловлено тем, что оба указанных выше механизма – РККИ и Кондо – действуют одновременно и конкурируют друг с другом. Схематично закономерности формирования аномального состояния в зависимости от энергии взаимодействия между магнитными моментами атомов РЗЭ и электронами проводимости продемонстрированы на диаграмме Дониаха (Рис. 3).

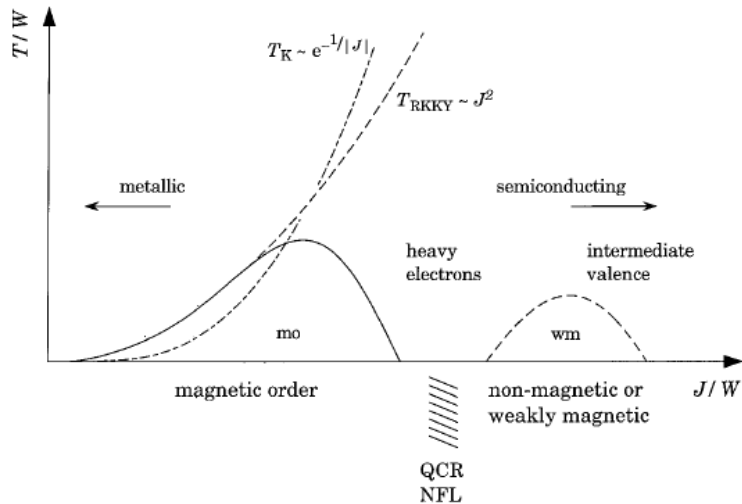


Рис. 3. Диаграмма Дониаха [1] (J – энергия эффективного обменного взаимодействия, W – ширина зоны проводимости).

Энергия гибридизация между $4f$ электронами и электронами зоны проводимости, V_{hyb} , и внутриатомное кулоновское отталкивание, U , f -электронов являются ключевыми параметрами в этих физических системах. Отношение V_{hyb}/U пропорционально отношению J/W на диаграмме дониаха (Рис. 3). Отношение параметров V_{hyb} и U определяет основное состояние f -электронных систем: когда оно относительно мало – f -электроны сильно локализованы и система претерпевает магнитный фазовый переход при низких температурах через РККИ взаимодействие между f -спинами. При возрастании отношения V_{hyb}/U температура магнитного упорядочения, T_m , как правило, подавляется вследствие преобладания Кондо эффекта над РККИ взаимодействием, что приводит к возникновению ТФ состояния. Дальнейшее увеличение отношения V_{hyb}/U вызывает состояние с флуктуацией валентности.

В результате действия разных факторов в различных сочетаниях получаются необычные состояния электронов проводимости, что проявляется в виде необычных, (и даже аномальных) характеристик тех физических свойствах вещества, которые формируются его электронной подсистемой. Из наиболее ярких феноменов, наблюдаемых у интерметаллидов редкоземельных элементов, следует назвать состояние Кондо-решетки, тяжелофермионное состояние, тяжелофермионную сверхпроводимость, сосуществование дальнего магнитного порядка и сверхпроводимости, флуктуации валентности, квантовые критические явления. Перечисленные свойства могут проявляться в одном соединении в разных комбинациях.

2.1.4. Флуктуация валентности

Типичное значение валентности РЗЭ – 3^+ , но есть редкоземельные элементы, у которых часть атомов имеет нестандартную валентность, близкую по значению к 2^+ или 4^+ : Ce, Pr, Sm, Eu, Tm, Yb.

Таблица 2. Элементы лантаноидного ряда, проявляющие промежуточно-валентное состояние.

Элемент	Электронная конфигурация нейтрального атома РЗЭ	Основная электронная конфигурация в соединениях	Электронная конфигурация в соединениях с $f-s$ и $f-d$ гибридизацией
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Валентность 3 $4f^1 5d^0 6s^0$	Валентность 4 $4f^0 5d^0 6s^0$
Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	Валентность 2 $4f^6 5d^0 6s^0$	Валентность 3 $4f^5 5d^0 6s^0$
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	Валентность 2 $4f^7 5d^0 6s^0$	Валентность 3 $4f^6 5d^0 6s^0$
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	Валентность 2 $4f^{13} 5d^0 6s^0$	Валентность 3 $4f^{12} 5d^0 6s^0$
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	Валентность 2 $4f^{14} 5d^0 6s^0$	Валентность 3 $4f^{13} 5d^0 6s^0$

Легко заметить, что переменная валентность атомов лантаноидов характерна для ионов с электронной конфигурацией (табл. 2), близкой к стабильным f^0 , f^7 , f^{14} состояниям внешнего электронного уровня и, таким образом, проявляется в начале, середине и конце лантаноидного ряда элементов [29].

Среди наиболее изученных соединений с промежуточной валентностью можно назвать следующие: CeF_4 , CeO_2 , SmS , SmB_6 . Наибольшее количество исследований явления флуктуации валентности посвящено церию и европию. Во многих работах было показано, что электронная оболочка церия, в частности, подуровень $4f$, устроен таким образом, что валентность изменяется на один электрон, но более поздние эксперименты показали, что валентность церия меняется не на 1, а не более чем на 0.5 или меньше. Наибольшая величина смещения валентности наблюдается у CeF_4 . Конфигурация атома церия в этом соединении, близка к $4f^0$, т. е. осуществляется полный переход одного (единственного) $4f$ -электрона в валентную зону и формируется валентность, близкая к 4^+ . Валентность металлического церия Ce близка к значению 3^+ [30].

Заполненная $4f$ -оболочка атомов РЗЭ расположена в глубине атома, согласно квантовым расчетам максимумы электронной плотности $4f$ -подуровня относительно ядра находятся на расстоянии гораздо меньшем, чем другие орбитали более высоких энергетических уровней $5d$ и $6p$. По этой причине электроны $4f$ -орбитали находятся в изолированном пространстве от валентных электронов соседних атомов и не участвуют в образовании химической связи при обычных условиях. Однако с помощью спектральных методов анализа экспериментально было доказано и подтверждено квантовыми расчетами, что существуют условия, при которых энергия перехода электрона с $4f$ -подуровня на уровень валентных $6s$ - и $5d$ -электронов оказываются сравнимыми с энергиями, выделяющимися при образовании химической связи металлического или смешанного характера [31]. Для электронной системы оказывается энергетически выгодным возбуждение одного из $4f$ -электронов и его перемещение на валентный уровень. Становится ясно, что из-за особенностей строения атомов РЗЭ, $4f$ -

электроны при некоторых условиях могут переходить в валентную зону или, наоборот, покидать ее [32].

Такой переход (перемещение одного $4f$ -электрона на внешний уровень) в системах с РЗЭ имеет характер фазового перехода первого рода, сопровождается резким изменением плотности и удельного объема вещества. Он также обуславливает изменение магнитных свойств и параметров проводимости [32], что часто и наблюдается в ИМС на основе РЗЭ. Переход одного $4f$ -электрона на внешний электронный уровень встречается в разнообразных ИМС на основе Ce, Sm, Eu и Yb в силу особенностей строения электронных орбиталей данных лантаноидов. Так, полупроводник SmB_6 обсуждается в большом количестве научных работ [33]. В работе [31] авторы связывают явление аномальной зависимости электрического сопротивления от температуры со свойством переменной валентности в соединениях, богатых церием, иттербием и европием. В современной литературе к последним сообщениям о флуктуациях валентности атомов церия можно отнести статьи о соединениях $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ [34] и $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Al}$ [35]. В 2016 году на Международной Конференции химии твердого тела переходных элементов в г. Сарагоса (Испания) были представлены результаты авторов [36] - измерения валентности в новом соединении CeRh_6Si_4 . Авторы обращают внимание на то, что свойство возникновения переменной валентности во многом зависит от содержания переходного металла – родия в составе ИМС, а также от особенностей взаимодействия элементов Rh и Si с церием.

2.1.5. Сверхпроводимость и тяжелофермионное состояние

Явление сверхпроводимости характерно для многих металлов и известных интерметаллидов. Оно объясняется в рамках традиционной теории БКШ (Бардина-Куппера-Шриффера) действием электрон-фононного механизма – взаимодействием электронов проводимости с квантами колебаний кристаллической решетки материала [37]. Как правило, причиной электрон-фонноного взаимодействия является притяжение электрона к узлу кристаллической решетки, в которой находится ион. Как показал Купер, электрон-фонноное взаимодействие связывает два электрона с противоположными по знаку полуцелыми спинами (два фермиона) в одну Бозе-частицу с нулевым спином (или бозон) – так называемую Купперовскую пару. Благодаря преодолению энергии взаимного отталкивания, бозоны способны проводить электрический ток без диссипации в кристаллической решетке кристалла [38]. По теории БКШ магнитный порядок и сверхпроводимость в одном материале несовместимы.

В 1979 году было открыто явление нетрадиционной, так называемой тяжелофермионной, сверхпроводимости у тройного CeCu_2Si_2 [39], в котором куперовские пары образуются не при участии фононов кристаллической структуры материала, а из-за

нестабильности магнитных моментов у атомах РЗЭ, обусловленной сильным взаимодействием по механизму Кондо. Тяжелофермионным состоянием электронов называется состояние, в котором электроны образуют Ферми-жидкость из квазичастиц, эффективная масса которых превышает эффективную массу электронов в 10^2 - 10^3 раз. Чаще всего явление тяжелофермионного состояния наблюдается в ИМС на основе урана и церия, свойства которых формируются подвижными носителями тока со значительно увеличенной эффективной массой [40]. В отличие от традиционных сверхпроводников при нетрадиционной сверхпроводимости согласно формализму Бозе-Энштейна нарушается симметрия: точечная группа, нечетность кристаллографических позиций, а также время обращения электронов [38]. Примером проводников, проявляющих нетрадиционную сверхпроводимость, может служить открытие мультиплетных спиновых сверхпроводников - UPt_3 , UPd_2Al_3 .

В последнее время в целом ряде тяжелофермионных цериевых соединений было обнаружено явления сосуществования антиферромагнетизма и сверхпроводимости ($CeIn_3$, $CeRhIn_5$) [41]. В системах с тяжелофермионной проводимостью критическая температура T_C может быть сравнима с температурой Ферми $T_F^* \sim T_C$. Природа данного явления мало изучена. На основе экспериментальных данных предложена модель, описывающая возникновение аномальных свойств в соединениях UBe_{13} [42], $CeCoIn_5$ [43]. По данным [44] явление тяжелофермионной сверхпроводимости обусловлено двумя причинами: наличием Кондо-примесей в решетке или гибридизационными процессами локализованных электронов и электронов проводимости, приводящими к тяжелофермионному состоянию ниже некоторой температуры T^* (температура когерентности). Гибридизационные процессы тесно связаны с неустойчивостью $4f$ - и $5f$ -оболочек, так как вблизи уровня Ферми электроны f -уровня взаимодействуют либо с электронами проводимости, либо с фононами. Электрон-фононное взаимодействие обуславливает поляронный эффект, когда электрон в своем движении по кристаллу деформирует решётку вокруг себя. Взаимодействия f -электрона с электронами проводимости обуславливает перестройку последних и образование электронного полярона. Результатом обоих взаимодействий является утяжеление эффективной массы f -электрона [44, 45]. В литературе большое внимание на данный момент уделяется нецентросимметричным тяжелофермионным сверхпроводникам на основе церия – $CePt_3Si$, а также открытым позднее $CeRhSi_3$ и $CeIrSi_3$ [46, 47, 48].

2.2. ЭквИАтомные соединения с редкоземельными элементами и их физические свойства

Среди большого многообразия возможных интерметаллических соединений состава $(Ce,Sm)_xT_yX_z$ следует уделить внимание образующимся эквИАтомным соединениям рассматриваемых тройных систем. Класс эквИАтомных ИМС с РЗЭ, а именно с церием и

самарием, демонстрирует большое количество различных физических свойств, которые варьируются в зависимости от входящих в состав элементов. ЭквИАтомные интерметаллиды на основе церия всегда вызывали большой интерес из-за своих аномальных свойств при низких температурах: CePdSn, CePtSn и CeAgSn - антиферромагнитные Кондо-решетки, CeAgSn проявляет антиферромагнетизм при 6.5 К, CeAuSn – единственный из ряда цериевых интерметаллидов, проявляющий ферромагнитные свойства [49, 50]. Среди известных тройных цериевых соединений с уникальными свойствами значительную часть составляют силициды и германиды, содержащие в качестве переходного элемента металл платиновой группы.

Рассматривая класс эквИАтомных соединений церия и самария, необходимо отметить, что практически все из них могут быть получены прямым высокотемпературным жидкофазным синтезом с помощью электродуговой печи. Наибольшие сложности в процессе синтеза возникают при использовании самария: образцы с данным редкоземельным элементом требуют более трудоемкого подхода, чем образцы с церием, из-за большей летучести паров самария. В рассматриваемых тройных системах встречаются эквИАтомные соединения с Ce и Sm, которые кристаллизуются в нескольких основных кристаллических типах: TiNiSi (*Pnma*), ZrNiAl (*P-62m*), ZrBeSi (*P6₃/mmc*), NdPtSb (*P6₃mc*), PbFCl (*P4/nmm*), LaPtSi (*I4₁md*). Однако, существуют и отличные от них, например, соединения с типом кристаллической решетки, образованным от структуры AlB₂ (Табл. 3).

Таблица 3. Основные структурные типы эквИАтомных ИМС с РЗЭ, их пространственные группы: цериевые и самариевые представители [51].

Структ. тип	Простр. группа	ИМС	Параметры, Å		
			<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å
ZrNiAl	<i>P-62m</i>	CeMgIn	7.749	7.749	4.777
		SmMgIn	7.613	7.613	4.703
		CeMgGa	7.527	7.527	4.528
ZrBeSi	<i>P6₃/mmc</i>	CeCuSi	4.238	4.238	7.980
		SmCuSi	4.185	4.185	7.699
		CeRuSi	4.198	4.198	6.899
		SmRuSi	4.183	4.183	6.668
		CeNiSb	4.387	4.387	7.699
		SmNiSb	4.384	4.384	4.110
		CeCuGe	4.387	4.387	7.699
		SmCuGe	4.255	4.255	3.847
TiNiSi	<i>Pnma</i>	CeMgSn	7.731	7.731	4.649
LaNiAl	<i>Pnma</i>	CeRuAl	7.205	4.058	15.872
		CeRhAl	7.107	4.223	15.965
CeFeSi	<i>P4/nmm</i>	CeMnSi	4.123	4.123	7.290
		SmMnSi	4.074	4.047	7.256
		CeFeSi	4.062	4.062	6.752
		SmFeSi	4.035	4.035	6.831
		CeRuSi	7.105	4.256	7.301

		SmRuSi	4.183	4.183	6.686
NdPtSb	$P6_3mc$	α -CeCuSn	4.585	4.585	7.857
		SmCuSn	4.551	4.551	7.461
		CeAuGe	4.456	4.456	7.910
AlB ₂	$P6/mmm$	CeNiSb	4.384	4.384	4.110
		SmNiSb	4.387	4.387	7.699
		CeCuGe	4.291	4.291	7.889
		SmCuGe	4.255	4.255	3.847
		CeCuSi	4.219	4.219	7.954
		SmCuSi	4.185	4.185	7.669
		CeAlGa	4.378	4.378	4.329
		SmAlGa	4.451	4.451	3.759
CaIn ₂	$P6_3/mmc$	CeAgPb	4.836	4.836	7.670
		SmAgPb	4.782	4.782	7.557
		CePdSi	10.813	5.865	7.892
		SmPdSi	7.098	4.363	7.496
		CeCuSn	4.585	4.585	7.857
		SmCuSn	4.551	4.551	7.461
		CeAgGe	4.535	4.535	7.746

Эквиатомные соединения церия и самария, несмотря на близкие свойства последних, при взаимодействии с одними и теми же элементами могут давать различные структурные типы элементарной ячейки. Например, соединения CeAgSi и SmAgSi кристаллизуются в кристаллических решетках различных типов – AlB₂ и ZrNiAl соответственно, в то время, как схожие по составу CeCuGe и SmCuGe – в кристаллических решетках типа AlB₂ [52, 53]. До сих пор предсказания заведомо истинного кристаллического типа элементарной ячейки, который синтетики получают после синтеза, является большой сложностью.

Эквиатомные соединения CeCuGe и SmCuGe структурного типа AlB₂ описаны в работе [54], CeCuGe проявляет ферромагнитный переход при 10 К, в диапазоне температур от 10 до 30 К обладает аномальной зависимостью термоэлектрической силы от температуры. График зависимости электрического сопротивления от температуры имеет параболический вид, что дает авторам основание предполагать наличие спиновых флуктуаций при повышении температуры в указанном материале. При этом согласно работе [55] подобное соединение SmCuGe не имеет уникальных магнитных или электрических свойств. Данный пример иллюстрирует большую сложность в прогнозировании физических свойств эквиатомных соединений.

Среди соединений, кристаллизующихся в структурном типе ZrNiAl, автором отмечены соединения составов Ce(Sm)TX, T=Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, X=Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, Tl, Sn и Pb. Данные соединения условно можно назвать семейством интерметаллидов,

сформированных богатыми электронами элементами. На некоторых из них следует остановиться более подробно:

- Соединения CeCuCd и SmCuCd были получены в работе [56] в чистом виде. Они кристаллизуются в структурной ячейке типа TiNiSi и отжигались при 750 °С.
- В соединениях CePtSn, (Ce,Sm)AuZn, (Ce,Sm)PdSn, (Ce,Sm)AgSn наблюдается дуализм свойств и переход при высокой температуре и высоком давлении в другую кристаллическую модификацию – из кристаллического типа ZrNiAl в TiNiSi-тип, что также является интересной структурной особенностью [57-59].
- Соединение CePdIn представляет собой соединение с тяжелыми электронами, имеет антиферромагнитное упорядочение при температуре Нееля $T=1.8$ К, а также проявляет Кондо-эффект при температуре $T_K=3.3$ К [60]. В то же время соединение SmPdIn, синтезированное авторами работы [61], по данным исследования магнитных свойств на монокристалле и порошке имеет аномальный температурный переход при $T=54$ К, а также аномальную зависимость удельной теплоемкости от температуры. Авторы также упоминают об эффекте возбужденного мультиплетного кристаллического поля исследуемого кристалла.
- В работе [62, 63] изучалась триада эквивалентных индивидов – CePdIn, CeNiIn и CePtIn. Установлено, что они являются конденсированными Кондо-системами со значениями $T_K=3.3, 94$ и 11 К, соответственно. Отмечено, что в соединении CeNiIn атом церия демонстрирует переменную валентность. Проанализированные температурные зависимости магнитной восприимчивости (от 0 до 1000 К) при различных давлениях (от 0 до 20 Кбар) позволили сделать выводы о конкуренции между РККИ-взаимодействием [64] и магнитным упорядочением в CePdIn [65].

В работе [66] при исследовании соединений CeRuAl и CeRhAl методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа было установлено наличие кристаллохимической особенности строения данных ИМС – коротких дистанций между атомами редкоземельного элемента и переходного металла. Схожие значения уменьшенных межатомных расстояний Ce-M до значений 2.715 \AA в структуре CeRhAl и 2.803 \AA в структуре CeRuAl, по-видимому, вызвано подобием физических параметров рутения и родия, а также особенностями взаимодействия электронной оболочки алюминия с оболочками рутения и родия. Авторы отметили, что все атомы в соединениях CeRuAl и CeRhAl занимают 4с кристаллографические позиции с координатами $(x; 0.25; z)$, однако, в структуре CeRhAl все параметры положения атомов смещены относительно начала координат на $0.01-0.03 \text{ \AA}$ и отличаются на эту величину от координат атомов в CeRuAl. Атомные радиусы атомов Ru и Rh близки, и замещение атомов Ru атомами Rh приводит к незначительным изменениям в

кристаллической структуре. Изменения параметров элементарной ячейки являются результатом сдвигов позиций атомов, что отражается на межатомных расстояниях.

В 2007 году в работах [10, 67] было описано эквиатомное соединение CeRuSn в сравнении с уже известным ранее CeCoAl.

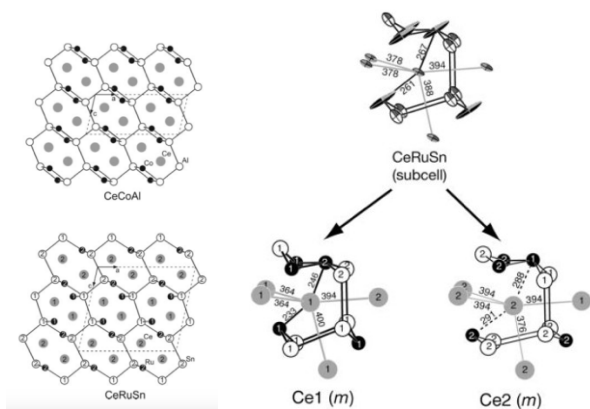


Рис. 4. Левая панель: проекция элементарных ячеек соединений CeCoAl, CeRuSn. Правая панель: координационное окружение атомов Ce1 и Ce2 с указанием величины коротких контактов Ce-Ru [10].

Интересной особенностью данного соединения

является наличие коротких контактов Ce-Ru: $d(\text{Ce-Ru1})=2.33 \text{ \AA}$, $d(\text{Ce-Ru2})=2.46 \text{ \AA}$, авторы предполагают, что данная особенность является подтверждением переменной валентности атомов церия (Рис. 4).

Анализ формы кривой зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры также указывает на то, что в структуре станнида присутствует две независимые кристаллографические позиции атомов церия, которые отвечают двум разным электронным конфигурациям: одна характерна для трехвалентного атома, вторая – для атома с переменной валентностью (Рис. 5). Процентное содержание трехвалентных и переменн валентных атомов церия в CeRuSn составляет 47.3% и 50%.

Среди эквиатомных антимонидов с рассматриваемыми редкоземельными элементами церием и самарием, наряду с большой группой ИМС структурного типа ZrNiAl также важно отметить образование и структур других типов.

Антимониды CeNiSb и SmNiSb известны как представители гексагональных структур типа ZrBeSi и AlB₂ [68, 69]. При этом интерметаллид SmNiSb единственный в серии подобных антимонидов проявляет парамагнетизм Ван-Флека, в то время как цериевый аналог строго подчиняется закону Кюри-Вейса, а также имеет эффективный момент атомов церия, равный $\mu_{\text{эфф}}=2.59 \mu_{\text{B}}$. Эти результаты указывают на отсутствие флуктуаций валентности атомов церия в CeNiSb.

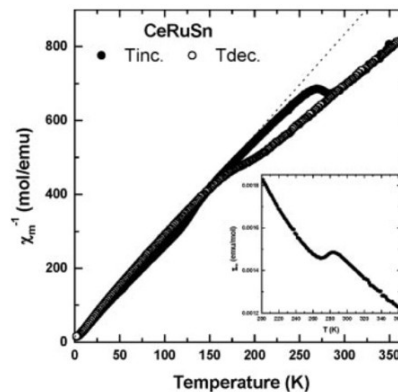


Рис. 5. График зависимости обратной магнитной восприимчивости соединения CeRuSn от температуры: измерения проведены при значении поля 4 Тл в режиме постепенного увеличения и последующего уменьшения температуры [10].

Исследованию соединений SmCuSi и CeCuSi посвящены работы авторов [70-72], в [70] было синтезировано и проанализировано методами РФА и ДТА интерметаллическое соединение SmCuSi , кристаллизующееся в гексагональной элементарной ячейке со структурным типом AlB_2 . По результатам измерений серия соединений RCuSi проявляет валентность атомов редкоземельного элемента +3. Однако, структурный гомолог из данной серии с церием – CeCuSi - кристаллизуется в структурных типах ZrBeSi или Ni_2In в зависимости от температуры, проявляет парамагнитное состояние при $T=15.5$ К, обусловленное атомным окружением ионов редкоземельного элемента, подобно соединению PrCuSi , с величиной магнитного момента $1.25 \mu_B$. [71, 72].

Авторы работы [73] исследовали кристаллическое строение и особенности проявления физических свойств в эквивалентных соединениях CePdSn и CeMgSn , принадлежащих к TiNiSi -типу с пространственной группой симметрии $Pnma$, и CeMgPb , относящиеся к структурному типу CeScSi с симметрией пространственной группы $I4/mmm$. Анализ методом функционала плотности (DFT) показал локализацию электронной плотности у олова и свинца, дальнейшие расчеты привели к заключению о том, что в соединениях CeMgSn , CeMgPb характер связи между атомами не является ковалентным и имеет более сложную природу. В большинстве случаев исследование и точное определения характера связи в ИМС является сложной задачей, что выделяет данную работу из числа других, так как в ней выполнено определение природы связи в ИМС, исходя из знаний о строении серии соединений схожего состава.

2.3. ИМС с высоким содержанием редкоземельного элемента и их особенности

Соединения с высоким содержанием РЗЭ встречаются в литературе нередко. Однако на данный момент не во всех тройных системах возможен синтез однофазных образцов с целью детального изучения кристаллической структуры и свойств. Часто затруднения синтеза ИМС с высоким содержанием РЗЭ (более 45% ат.) связаны с особенностями взаимодействия РЗЭ с переходными металлами – большая разница температур плавления создает сложности в получении однородных образцов. Как правило, образующиеся фазы не достигают равновесного состояния или представляют собой области твердых растворов.

Авторами работы [74] была синтезирована серия ИМС состава $\text{RE}_4\text{TAl(In)}$, где $T=\text{Ru, Rh, Ir}$. Все соединения данной серии кристаллизуются в кубической кристаллической ячейке и соответствуют структурному типу Gd_4RhIn , группа симметрии $F-43m$. Авторами также были проведены измерения магнитной восприимчивости при разных температурах, которые показали наличие переменной валентности атомов церия в соединениях Ce_4RuAl и Ce_4RuIn и отсутствие магнитного упорядочения структур при понижении температуры до 3 К (Рис.6).

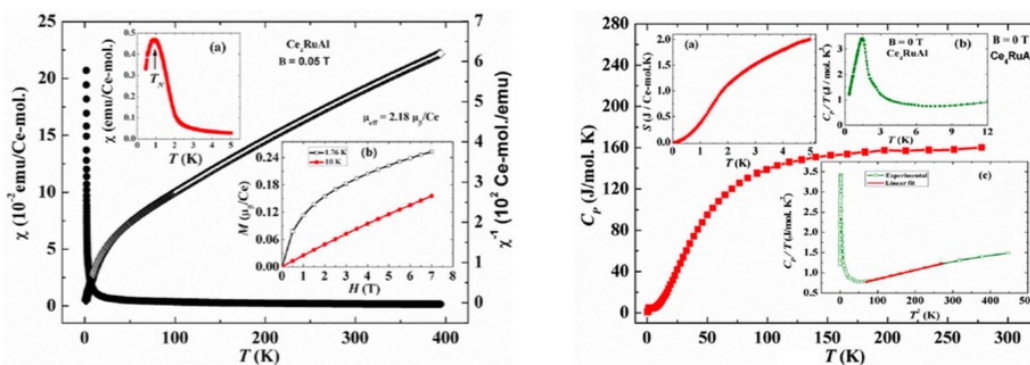


Рис. 6. Левая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости ИМС Ce_4RuAl при 0.05 Т, вставка (а) демонстрирует подтверждение магнитного перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние; вставка (б) демонстрирует магнетизацию при разных температурах. Правая панель: температурная зависимость удельной теплоёмкости Ce_4RuAl от температуры при нулевом магнитном поле. вставка (а): энтропия как функция от температуры. Вставка (б): температурная зависимость удельной теплоемкости; вставка (с): температурная зависимость удельной теплоемкости Ce_4RuAl при низких температурах [74].

По данным статьи [74] полученные значения коэффициента гамма для удельной теплоемкости Ce_4RuAl $\gamma = 158 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ дополнительно указывает на сильные электронные корреляции в соединении, причиной которых может быть сильный Кондо-эффект, при котором происходит гибридизация между f -электронами и электронами проводимости.

Соединение Ce_4RhAl не проявляет флуктуаций валентности, что соответствует трехвалентному состоянию атомов церия в присутствии родия в данном атомном соотношении. Структура данной серии соединений интересна с точки зрения атомного порядка и может быть представлена в виде тригональных призм RE_6T , которые образуют сетку. В пустотах, образованных данными призмами, находятся октаэдры и тетраэдры из атомов RE и [Al, In] (табл. 5). Похожими фрагментами кристаллической структуры характеризуется соединение с высоким содержанием церия – $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, подробнее о котором речь пойдет ниже.

В работе [75] авторы синтезировали и проанализировали рентгеновскими методами соединение с высоким содержанием неодима – $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$, кристаллическая структура которого относится к ромбической сингонии с пространственной группой симметрии $Cmmt$ и представляет собственный структурный тип. Позднее в 2014 году были опубликованы синтез и исследование серии других ИМС с похожим составом $\text{RE}_{m+n}\text{M}_{2n}\text{X}_m$ с отношением $m:n = 2:9$ [76]. Авторами приводится подробное сравнение кристаллических структур соединений серии $\text{RE}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy). На основании PCA было установлено, что соединения данной серии с самарием и церием – $\text{Sm}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ и $\text{Ce}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ – могут быть получены в чистом виде. Параметры их элементарных ячеек составляют соответственно: $a=14.701$, $b=22.046$, $c=3.722 \text{ \AA}$ и $a=14.883$, $b=22.319$, $c=3.736 \text{ \AA}$. Кристаллические структуры данных интерметаллидов интересны тем, что они могут быть

рассмотрены в виде отдельных простых фрагментов структур AlB_2 и $CsCl$, и представлены, как соответствующие слои из искаженных тригональных и четырехугольных призм с атомами церия в узлах, внутри которых располагаются атомы индия и палладия (Рис. 7).

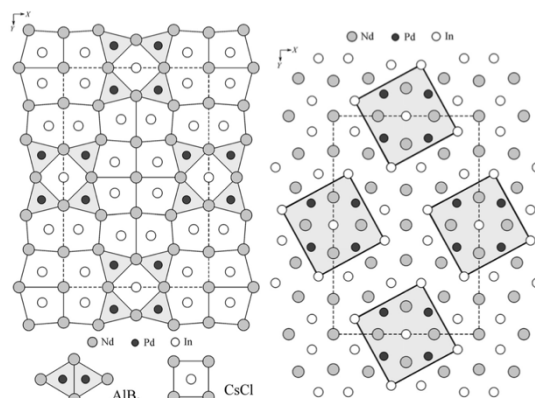


Рис. 7. Проекция элементарной ячейки ИМС $Nd_{11}Pd_4In_9$ на координатную плоскость XY и характер структуры в виде упаковки простых фрагментов [75].

В работе [77] было синтезировано и исследовано соединение $Ce_5Ru_3Al_2$. Данный интерметаллид с большим содержанием церия кристаллизуется в тригональной элементарной ячейке, относится к группе симметрии $R\bar{3}$ и имеет характерную особенность: короткие контакты $Ce-Ru$, величины которых составляют $d(Ce1-Ru1)=2.530 \text{ \AA}$ и $d(Ce1-Ru2)=2.597 \text{ \AA}$. Магнитные исследования были проведены в диапазоне температур от 4.2 до 400 К в присутствии магнитного поля 5 Т. Результаты исследования зависимостей намагниченности и

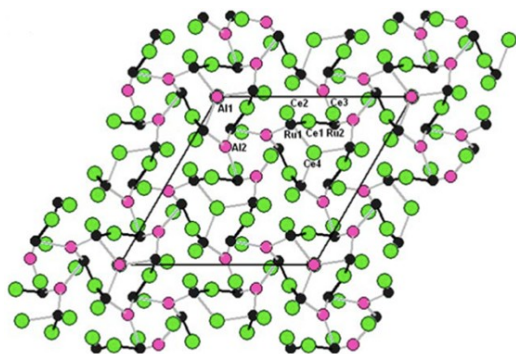


Рис. 8. Расширенная проекция элементарной ячейки соединения $Ce_5Ru_3Al_2$ на координатную плоскость XY . Короткие контакты $Ce-Ru$ отмечены черным цветом [77].

электрического сопротивления от температуры дали основание полагать, что атомы церия в данном соединении находятся в состоянии переменной валентности. Проекция элементарной ячейки соединения $Ce_5Ru_2Al_3$ вдоль $[001]$ с указанием коротких расстояний представлена на рис. 8.

Годом позднее авторы [78] исследовали еще одно соединение с высоким содержанием церия - $Ce_{11}Ru_2Al_6$, отвечающее орторомбической кристаллической ячейке с группой симметрии $Pbam$. В этом соединении наблюдаются anomalously короткие контакты $Ce-Ru$ равные 2.440 \AA . Объемная

проекция элементарной ячейки на координатную плоскость XY представлена на рис. 9.

Соединение состава $Ce_{16}Ru_{8+x}In_{3-x}$ [79] имеет область гомогенности в пределах x от 0 до 1.: Оно кристаллизуется в элементарной ячейке с симметрией $P4/mbm$ и параметрами $a=b=11.8047 \text{ \AA}$, $c=9.5464 \text{ \AA}$. Особенностью является наличие укороченных и аномально коротких расстояний между атомами церия и рутения в позициях Ce2 и Ce3: $d(Ce2-Ru1)=2.875 \text{ \AA}$ и $d(Ce3-Ru1)=2.575 \text{ \AA}$ соответственно.

Соединения составов $Ce_{11}Ru_2Al_6$ и $Ce_{16}Ru_8In_3$ можно объединить в пару ИМС с относительно схожими фрагментами структуры. Присутствуют одинаковые слои, составленные из тригональных и четырехугольных призм, сопряженных по вершинам и повернутых относительно друг друга на одинаковый угол в пространстве.

Соединение $Ce_{26}Ru_{11}Ga_6$ [80, 81] кристаллизуется в тетрагональной кристаллической ячейке с симметрией $P4/mbm$. Соединение такого же состава ($Sm_{26}Co_{11}Ga_6$) было обнаружено ранее [82], что указывает на возможность существования схожих структур с высоким содержанием РЗЭ в рассматриваемых автором системах – Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn.

Соединение $Ce_{23}Ru_7Mg_4$ было изучено в 2012 году [83]. У него была обнаружена переменная валентность атомов церия, что могло быть связано с укорочением длины связи между атомами церия и рутения. Позднее в [84] свойство переменной валентности атомов церия также наблюдали у $Ce_{23}Ru_7Cd_4$, которое изоструктурно предыдущему ИМС и имеет укороченные контакты $d(Ce-Ru)=2.52 \text{ \AA}$.

Кристаллографические параметры ИМС с высоким содержанием РЗЭ приведены в табл. 4. Изображения элементарных ячеек – представлены в табл. 5.

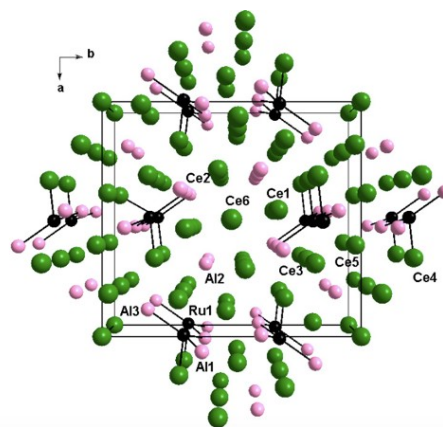
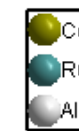
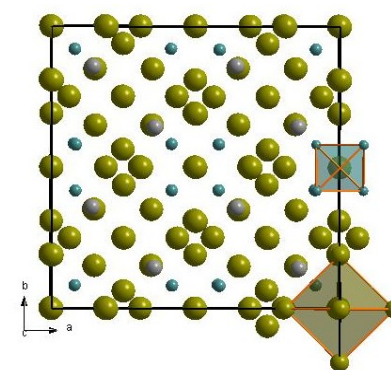
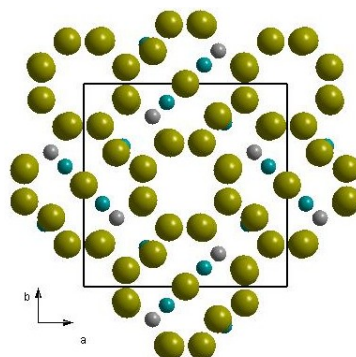
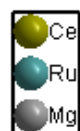
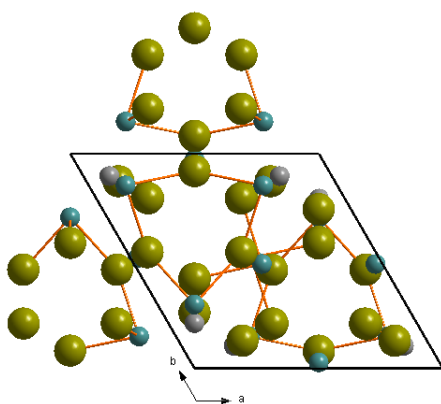
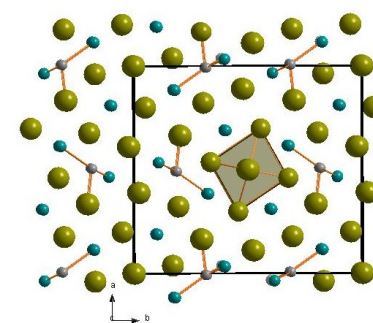
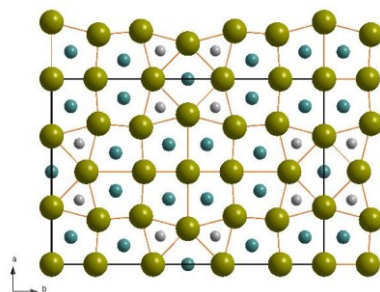
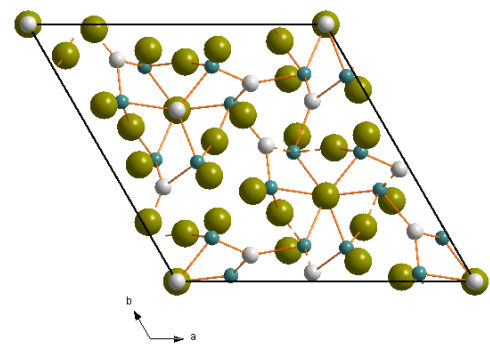


Рис. 9. Объёмная проекция элементарной ячейки $Ce_{11}Ru_2Al_6$ на координатную плоскость XY, характерные фрагменты – наличие искаженного куба внутри каждой ячейки с атомами церия в вершинах, внутри куба – один атом церия. Данная упаковка и параметры элементарной ячейки обуславливают высокое содержание церия в ИМС [78].

Таблица 4. Структуры ИМС на основе Ce и Sm с высоким содержанием РЗЭ (более 50% ат.).

Название ИМС	Состав, ат. %	Пр.гр.	Параметры ЭЯ, Å	Особенности	Источник
Ce₄RuAl (Sm₄RuAl)	Ce66.6Ru16.6Al16.8	<i>F-43m</i> , Z=16	<i>a</i> =13.774(3)	Переменная валентность атомов церия и магнитное упорядочение при 3 К	[73-74]
Ce₂₃Ru₇Mg₄	Ce67.6Ru20.6Al11.8	<i>P6₃mc</i> Z=4	<i>a</i> = 9.857(1) <i>c</i> =22.150(3)	Короткие контакты Ce-Ru, переменная валентность атомов церия и магнитное упорядочение ниже температуры 2.5 К	[83]
Ce₅Ru₃Al₂	Ce50.0Ru30.0Al20.0	<i>R3</i> Z=6	<i>a</i> =13.9097(1) <i>c</i> =8.3141(1)	Короткие контакты Ce-Ru, переменная валентность атомов церия	[77]
Ce₁₁Pd₄In₉ (Sm₁₁Pd₄In₉)	Ce45.8Ru16.7In37.5	<i>Cmmm</i> Z=2	<i>a</i> =14.701 <i>b</i> =22.046 <i>c</i> =3.722	Не наблюдается	[75]
Ce₁₁Ru₂Al₆	Ce57.9Ru10.5In31.6	<i>Pbma</i> Z=2	<i>a</i> =14.0799(14) <i>b</i> =15.4879(16) <i>c</i> =4.4685(4)	Короткие расстояния Ce-Ru	[78]
Ce₂₆Ru₁₁Ga₆	Ce60.5Ru25.6Ga13.9	<i>P4/mbm</i> Z=2	<i>a</i> = 11.597(3) <i>c</i> =15.562(5)	Не наблюдается	[80]

Таблица 5. Проекция элементарных ячеек рассматриваемых ИМС с высоким содержанием церия.



Резюмируя литературные данные о строении и свойствах тройных ИМС, заметим, что в системах, где присутствует церий, интерметаллиды с высоким содержанием РЗЭ встречаются чаще, чем в системах с самарием. Свойства таких соединений привлекают внимание исследователей, специализирующихся в низко-температурной физике. Изучая структуры вышеописанных ИМС с содержанием РЗЭ более 50 ат%, можно сделать вывод о том, что прогноз появления устойчивой фазы является нетривиальной интересной задачей для синтетиков, а проявление повторяющихся фрагментов в структурах разных соединений – плотных каркасных сеток из редкоземельного элемента или схожих координационных полиэдров – дает основание полагать, что в рассматриваемых системах {Ce/Sm}-Ru-In и Ce-Ru-In могут существовать подобные ИМС.

2.4. Основные физико-химические свойства исходных компонентов систем Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

Основные физико-химические свойства исходных компонентов, фазовые диаграммы двойных систем, ограничивающих тройные, а также кристаллографические данные двойных соединений содержатся в разделе "Приложения" (табл. П2-П8).

2.5. Сведения об известных тройных соединениях системы Ce-Ru-Sn

В литературе упоминается о существовании четырёх известных интерметаллических соединений системы Ce-Ru-Sn: CeRuSn, CeRuSn₃, CeRu₄Sn₆, Ce₃Ru₄Sn₁₃. Эквипольное соединение CeRuSn имеет уникальные особенности кристаллической структуры (аномально короткие расстояния Ce-Ru), остальные три известных ИМС демонстрируют уникальные физические свойства.

Тройная система Ce-Ru-Sn в полном концентрационном интервале не изучена. Однако имеются сведения о четырех тройных интерметаллидах (табл. 6 и рис. 10).

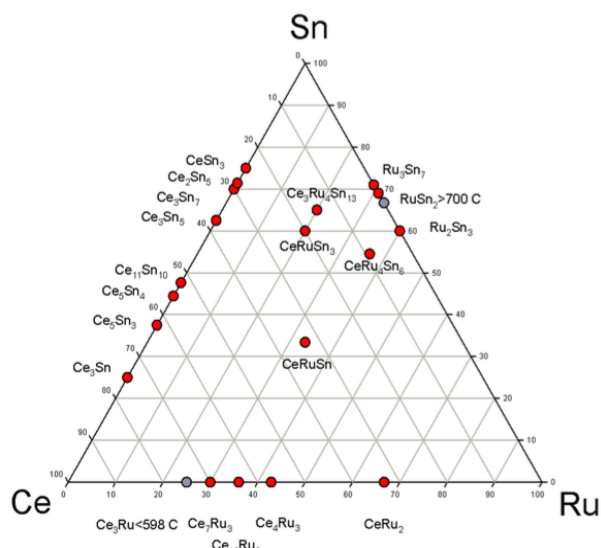


Рис. 10. Концентрационный треугольник системы Ce-Ru-Sn при 720°C согласно литературным данным.

Таблица 6. Тройные соединения системы Ce-Ru-Sn.

Соединения	Структ. тип	Прост. группа	Параметры ячейки, Å	Лит. источник
<u>CeRuSn</u>	CeCoAl	<i>C2/m</i>	$a=11.561$ $b=4.759$ $c=10.233$ $\beta=102.89$	[85, 67, 10]
<u>CeRu₄Sn₆</u>	YRu ₄ Sn ₆	<i>I-42m</i>	$a=6.881$ $c=9.752$	[86, 87, 88]
<u>CeRuSn₃</u>	Pr ₃ Rh ₄ Sn ₁₃	<i>Pm-3n</i>	$a=9.731$	[89, 91]
<u>Ce₃Ru₄Sn₁₃</u>	Pr ₃ Rh ₄ Sn ₁₃	<i>Pm-3n</i> ,	$a=9.720$	[90]

Авторы работы [10] сообщают о существовании эквиатомного интерметаллида CeRuSn. Кристаллическая структура CeRuSn является сверхструктурой к моноклинному типу CeCoAl с удвоением параметра c . Пространственная группа *C2/m*, $a=11.560$, $b=4.759$, $c=10.233$ Å, $\beta=102.89^\circ$. Атомы церия занимают две независимые кристаллографические позиции ($x, 0, z$). Для Ce1 $x=0.13956$, $z=0.41450$; для Ce2 $x=0.12251$, $z=0.90628$. Авторы [85] на основании данных РСА и выполненных расчётов электронной структуры утверждают, что атомы Ce1 находятся в промежуточно-валентном состоянии с укороченными межатомными контактами $2.33 < d(\text{Ce1-Ru}) < 2.46$ Å, в то время как атомы Ce2 трёхвалентны и имеют обычные расстояния с близлежащими атомами $2.88 < d(\text{Ce2-Ru}) < 2.91$ Å.

Тройное соединение CeRu₄Sn₆ впервые было описано в работе [86]. Авторы сообщали, что кристаллическая структура CeRu₄Sn₆ относится к тетрагональному типу YRu₄Sn₆ (пространственная группа *I-42m*, $a=6.881$ Å, $c=9.752$ Å [87]). В работе [88] сообщается об аномальном поведении зависимостей удельного электросопротивления и теплоёмкости CeRu₄Sn₆ от температуры при охлаждении в интервале 300 – 1 К.

Соединение CeRuSn₃ описывается в работе [89]. Оно кристаллизуется в примитивной кубической решетке (пространственная группа *Pm-3n*, $a=9.73$ Å.) и относится к структурному типу Pr₃Rh₄Sn₁₃. Авторы [90] показали, что CeRuSn₃ является тяжело-фермионным соединением со значением удельной теплоёмкости 1.4 Дж/ моль * К² при 0.6 К.

В работе [91] утверждается, что соединения CeRuSn₃ и Ce₃Rh₄Sn₁₃ являются изоморфными, отвечают структурному типу Pr₃Rh₄Sn₁₃. Единственное отличие состоит в занятости $2a$ позиции пространственной группы *Pm-3m* разными атомами: в соединении CeRuSn₃ там располагаются атомы церия, а в Ce₃Rh₄Sn₁₃ – атомы олова. Также авторами данной работы сообщается о существовании соединения Ce₃Ru₄Sn₁₃. В полученном образце Ce₃Ru₄Sn₁₃ были обнаружены включения фазы Ru₃Sn₇.

2.6. Тройные соединения системы Sm-Ru-Sn

В системе Sm-Ru-Sn известно существование трех соединений, по составу аналогичных цериевым соединениям - SmRuSn_3 , SmRu_4Sn_6 , $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. (таблица 7 и рис. 11). До сих пор они исследованы не очень подробно. В особенности это касается транспортных и магнитных характеристик соединений SmRu_4Sn_6 и $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Данные ИМС интересны, поскольку они несколько отличаются от подобных соединений на базе других редкоземельных элементов, таких как RRuSn_3 ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd}$). Соединения SmRuSn_3 и SmRu_4Sn_6 показывают необычные зависимости электрического сопротивления, магнитной восприимчивости и термо-ЭДС от температуры [93, 94, 95].

Интерес к исследованию данных соединений возник благодаря тому, что одно из них – SmRuSn_3 – демонстрирует флуктуации валентности и аномальные магнитные свойства, что сильно отличает его от других соединений ряда RRuSn_3 ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd}$). Впервые данные о соединении SmRuSn_3 были опубликованы в 1991 в работе [92]. Авторы определили химический состав соединения с использованием элементного микроанализа и по данным рентгенофазового анализа установили, что его кристаллическая структура относится к кубической группе симметрии $Pm-3n$. Ионы самария занимают два различных кристаллографически неэквивалентных положения: $2a$ (0, 0, 0) и $6d$ (0.25, 0.25, 0).

Таблица 7. Тройные соединения системы Sm-Ru-Sn.

Соединение	Структ. тип	Прост. группа	Параметры ячейки, Å	Лит. источник
<u>SmRu_4Sn_6</u>	YRu_4Sn_6	$I-42m$	$a = 6.861$ $c = 9.777$	[95]
<u>SmRuSn_3</u>	LaRuSn_3	$Pm-3n$	$a = 9.732$	[91-94]
<u>$\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$</u>	$\text{Pr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$	$Pm-3n$	$a = 9.674$	[93]

На основании анализа магнитных и транспортных свойств авторы [94] сделали вывод, что ионы самария находятся в состоянии переменной валентности, а также что в SmRuSn_3 наблюдается антиферромагнитное упорядочение при температуре 6 К. Появление одновременного магнитного упорядочения и переменной валентности можно отнести к ионам самария. Случай наличия одновременно магнитного упорядочения и состояния переменной валентности является аномальным. К примеру, два известных двойных самарий-содержащих соединения – SmS и SmB_6 – показывали переменную валентность. В отличие от SmRuSn_3 , они не обладают магнитным фазовым переходом. В работе [94] было также высказано предположение, что ионы самария в позиции $6d$ находятся в трехвалентном состоянии, в то время как ионы самария в позиции $2a$ находятся в переменнo-валентном или двухвалентны и поэтому находятся в немагнитном состоянии.

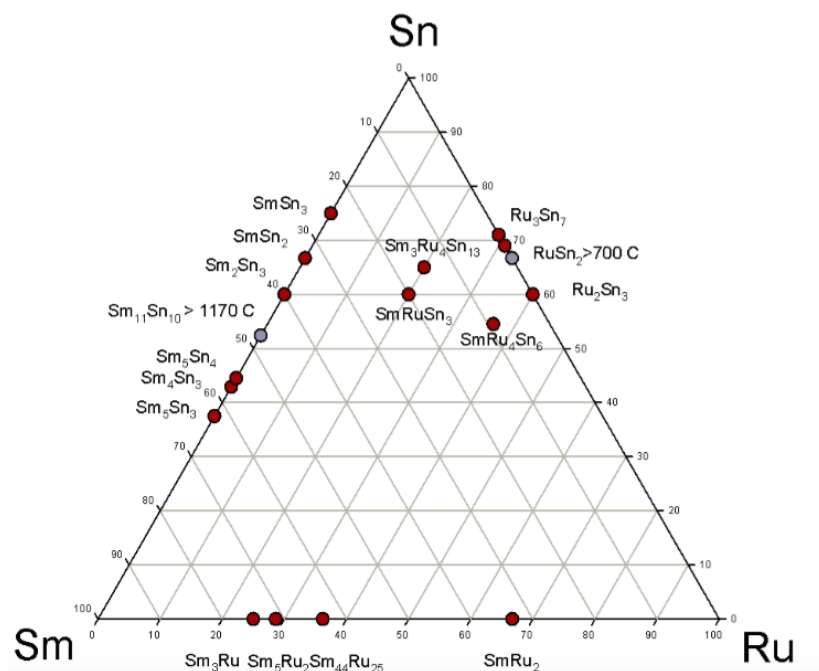


Рис. 11. Известные двойные и тройные ИМС системы Sm-Ru-Sn согласно литературным данным.

Первое упоминание о соединении $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ относится к 1982 г. – в работе [93]. Исследование структуры проводилось рентгенофазовым анализом в камере Дебая-Шеррера с использованием $\text{CrK}\alpha$ -излучения. Структура соединения имеет симметрию пространственной группы $Pm\bar{3}n$ (№ 223) (параметр элементарной ячейки $a=9.674 \text{ \AA}$) и является близкой к структуре SmRuSn_3 . Данные о свойствах этого соединения отсутствуют, и начиная с 1982 г. работы по его исследованию не публиковались.

В работе [96] были проанализированы удельное электрическое сопротивление, термо-ЭДС, эффект Холла, магнитосопротивление, магнитная восприимчивость и намагниченность SmRuSn_3 . Изменения термо-ЭДС SmRuSn_3 показали широкий положительный максимум 20 мВ/к в районе 150 К. Знак термо-ЭДС менялся после 1.5 К. Стоит отметить, что такое поведение характерно для соединений с переменной валентностью, таких как CeSn_3 .

Другое соединение системы Sm-Ru-Sn – SmRu_4Sn_6 - было получено в работе [95]. В отличие от двух других известных соединений системы Sm-Ru-Sn, SmRu_4Sn_6 кристаллизуется в тетрагональной структуре, относится к группе симметрии $I-42m$ и отвечает известному структурному типу YRu_4Sn_6 . В работе была измерена и определена зависимость магнитной восприимчивости от температуры. В эксперименте было выявлено, что при температуре $T=8.3 \text{ К}$ происходит магнитный переход, однако, его причины и более точную информацию о магнитном упорядочении получить не удалось.

2.7. Сведения о соединениях системы Ce-Ru-In

Система Ce-Ru-In не изучалась в полном концентрационном интервале. На рис. 12 представлены все известные из литературы ИМС, а их основные структурные параметры – в таблице 8.

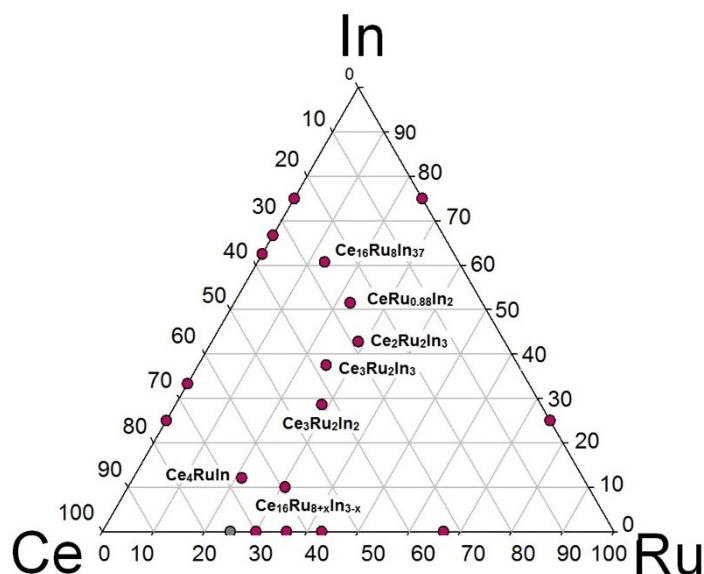


Рис. 12. Концентрационный треугольник системы Ce-Ru-In согласно литературным данным.

В 2006 году было синтезировано и исследовано соединение состава $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$. Кристаллическая структура данного ИМС была определена методом рентгеноструктурного анализа, а состав подтвержден локальным рентгеноспектральным анализом. Структура данного соединения отвечает орторомбической элементарной ячейке с группой симметрии $Cmcm$ и параметрами $a=4.5449 \text{ \AA}$, $b=10.014 \text{ \AA}$ и $c=7.6854 \text{ \AA}$ (структурный тип MgCuAl_2). Структура индида может быть представлена в виде 3D – каркаса из фрагментов состава $[\text{Ru}_{0.88}\text{In}_2]$, в пустотах которого размещены атомы церия (рис. 13). Соединение имеет в своей структуре anomalно короткие межатомные расстояния $\text{Ce-Ru } d_{\text{Ce-Ru}}=2.530(4) \text{ \AA}$ [97].

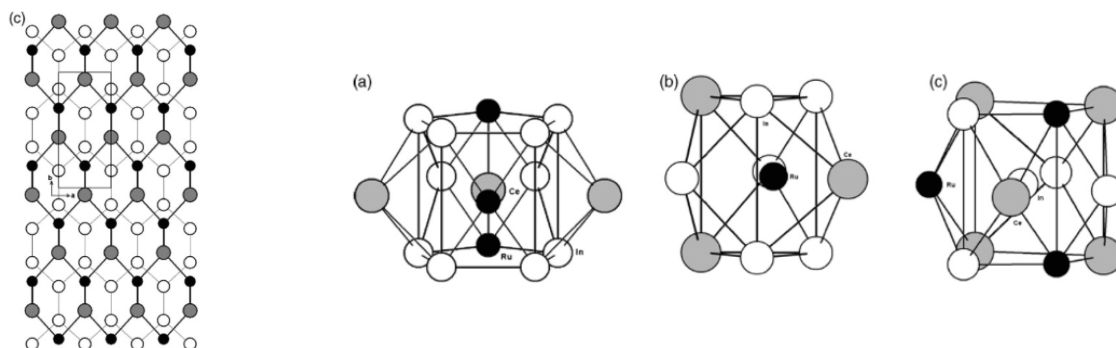


Рис. 13. Левая панель: проекция элементарной ячейки $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ на координатную плоскость XY; правая панель: координационное окружение атомов церия (a), рутения (b), и индия (c).[97]

Тройное соединение $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ было синтезировано и охарактеризовано в 2007 году [98]. Кристаллическая структура интерметаллида имеет симметрию пространственной группы $Im\bar{m}$ (ромбическая сингония) и характеризуется параметрами элементарной ячейки: $a=4.7451 \text{ \AA}$, $b=9.3518 \text{ \AA}$, $c=32.6162 \text{ \AA}$, $Z=1$. По данным ЛРСА образец содержал две фазы: 18.3% соединения CeIn_3 , 81.7% - основная фаза $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$. Согласно данным РФА и РСА величины параметров соответствующих фаз относятся друг к другу согласно уравнениям: $a=a_1$, $b=2a_1$, $c=7a_1$ (где a , b , c – параметры элементарной ячейки $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$, a_1 – параметр элементарной ячейки CeIn_3). Структуру соединения можно представить, как чередование моноатомных слоев, перпендикулярных направлению $[001]$ (рис. 14). Структура интересна тем, что имеет 9 независимых позиций индия и содержит anomalно короткие дистанции Ce2-Ru: $d(\text{Ce2-Ru})=2.374 \text{ \AA}$.

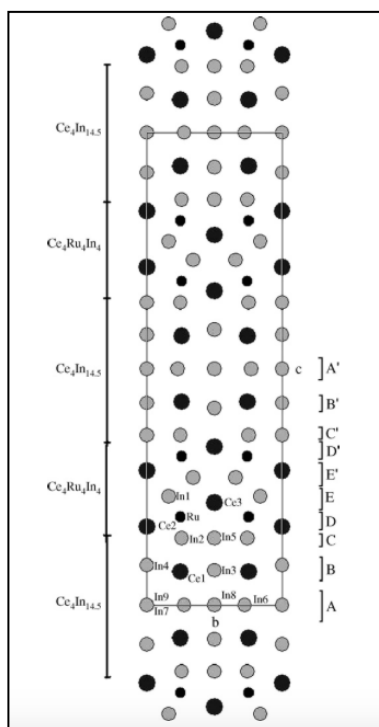


Рис. 14. Проекция элементарной ячейки $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ на координатную ось YZ [98].

Цериевые индиды $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$ были синтезированы и исследованы в работе [7]. Обе структуры были определены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Авторы сообщают о том, что эти ИМС кристаллизуются в ромбической структуре с симметриями пространственной группы $Pn\bar{m}$, но имеют различное распределение атомов по

Серия ИМС с редкоземельными элементами в составе вида R_4TAl и RE_4TIn ($T = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$) были ранее синтезированы и исследованы группой ученых в работе [74]. По данным порошковой дифракции и РСА монокристалла все они кристаллизуются в кубической структуре (пространственная группа $F-43m$) и относятся к структурному типу Gd_4RhIn . Авторами были измерены зависимости магнитной восприимчивости при изменении температуры. С учетом результатов РСА соединения на основе церия авторами приведен более точный состав - $\text{Ce}_4\text{Ru}_{1.27(5)}\text{In}_{0.73(5)}$. Результаты магнитных измерений показали наличие в этом соединении переменновалентного состояния атомов церия, а также отсутствие магнитного упорядочения ниже температуры $T=3 \text{ K}$ (рис. 15).

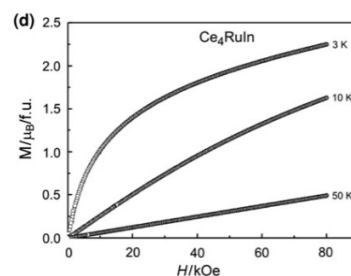


Рис. 15. Фрагмент (d) работы [74] - изотермы магнетизации образца Ce_4RuIn при $T=3, 10, 50 \text{ K}$.

кристаллографическим позициям (Рис. 16). В структуре обоих соединений отмечена кристаллографическая особенность – anomalно короткие расстояния Ce-Ru: $d(\text{Ce1-Ru1})=2.323 \text{ \AA}$, $d(\text{Ce1-Ru2})=2.368 \text{ \AA}$ в $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ и $d(\text{Ce1-Ru1})=2.235 \text{ \AA}$, $d(\text{Ce3-Ru2})=2.281 \text{ \AA}$ в $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$.

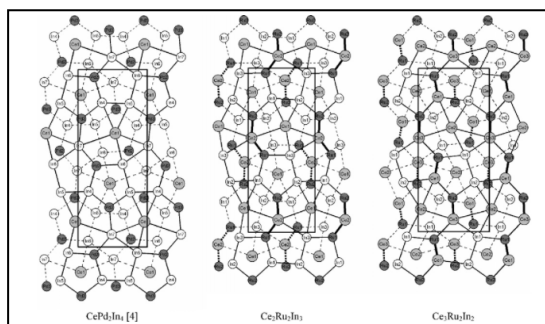


Рис. 1+. Сравнение кристаллических структур известных соединений CePdIn_4 , $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$, $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$ [7].

Ce-Ru: $d(\text{Ce1-Ru2})=2.731 \text{ \AA}$ и $d(\text{Ce1-Ru1})=2.375 \text{ \AA}$.

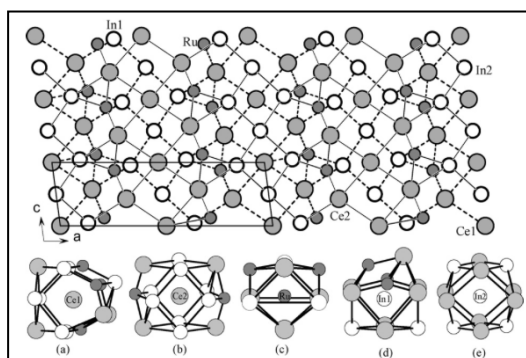


Рис. 17. Проекция элементарной ячейки $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$ на координатную плоскость XZ. Нижняя панель: координационные полиэдры атомов в структуре $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$ [101].

позиции $2a$ могут замещаться атомами рутения. Это обуславливает образование области гомогенности в пределах изменения параметра x : $0 < x < 1$. Позиция $2a$ характеризуется смешанной заселенностью атомами индия (71%) и атомами рутения (29%). Подобно другим ИМС данной тройной системы структура $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8.29}\text{In}_{2.71}$ характеризуется укороченными и anomalно короткими значениями межатомных расстояний Ce-Ru: $d(\text{Ce2-Ru1})=2.875 \text{ \AA}$, $d(\text{Ce3-Ru1})=2.576 \text{ \AA}$.

В работе [99] авторы исследуют еще один индид - $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$. Соединение кристаллизуется в моноклинной структуре, относящейся к пространственной группе $C2/m$ с параметрами $a=16.441 \text{ \AA}$, $b=4.8102 \text{ \AA}$, $c=4.942 \text{ \AA}$, $\beta=97.52^\circ$ и является новым структурным типом (рис. 17).

Аналогично другим индидам из этой тройной системы в структуре данного ИМС присутствуют anomalно короткие дистанции

Авторами [100] была обнаружена фаза переменного состава $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$, а методом РСА монокристалла была определена кристаллическая структура ИМС состава $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8.29}\text{In}_{2.71}$. Соединение кристаллизуется в тетрагональной структуре и представляет собой новый структурный тип. Параметры элементарной ячейки представлены в таблице 8. Структура $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8.29}\text{In}_{2.71}$ имеет 4 независимых кристаллографических положения атомов церия, Атомы индия в кристаллографической

Таблица 8. Тройные соединения системы Ce-Ru-In.

Соединения	Структ. тип	Прост. группа	Параметры ячейки, Å	Лит. источник
<u>Ce₁₆Ru₈In₃₇</u>	Ce ₁₆ Ru ₈ In ₃₇	<i>Immm</i>	$a=4.7451(1)$ $b=9.3518(2)$ $c=32.6162(7)$	[98]
<u>Ce₂Ru₂In₃</u>	CePd ₂ In ₄	<i>Pnma</i>	$a=17.7054(4)$ $b=4.7144(1)$ $c=7.4072(1)$	[7]
<u>Ce₃Ru₂In₂</u>	CePd ₂ In ₄	<i>Pmma</i>	$a=17.394(2)$ $b=4.9073(6)$ $c=7.669(1)$	[7]
<u>CeRu_{0.88}In₂</u>	MgCuAl ₂	<i>Cmcm</i>	$a=4.5449(11)$ $b=10.014(2)$ $c=7.6854(10)$	[97]
<u>Ce₄RuIn</u>	Gd ₄ RhIn	<i>F-43m</i>	$a=13.963(2)$	[74]
<u>Ce₃Ru₂In₃</u>	Ce ₃ Ru ₂ In ₃	<i>C2/m</i>	$a=16.441(7)$ $b=4.8102(18)$ $c=4.942(3)$ $\beta=97.52(3)$	[99]
<u>Ce₁₆Ru_{8+x}In_{3-x}</u>	Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x}	<i>P4/mbm</i>	$a=11.8047(15)$ $c=9.5464(13)$	[100]

По итогам работы с литературными данными на интерметаллиды системы Ce-Ru-In можно сделать вывод о том, что в тройных соединениях, как правило, встречаются укороченные контакты РЗЭ–ПМ, а составы изученных фаз не совпадают с рассмотренными ранее ИМС систем Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn. Все полученные ранее соединения системы Ce-Ru-In являются новыми структурными типами, но, к сожалению, измерение их физических свойств значительно осложнено из-за невозможности получения фаз в чистом виде. Из трех рассмотренных систем только в одной из них – в системе Ce-Ru-Sn – ранее было обнаружено эквиатомное соединение CeRuSn.

2.8. Выводы из литературного обзора

1. ИМС вида (Ce/Sm)_xT_yX_z на основе церия и самария характеризуются свойствами, отличными от поведения обычных металлов при низких температурах, наиболее интересными для исследования являются группы эквиатомных ИМС, а также ИМС с высоким содержанием РЗЭ.
2. Взаимодействие компонентов в тройных системах {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In и в соответствующих им двойных системах приводит к образованию большого числа

соединений, которые могут служить новыми объектами для исследования кристаллической структуры и свойств.

3. В системах Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn образуются схожие по составу ИМС, в то время как составы ИМС системы Ce-Ru-In заметно отличаются.
4. В системах Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn преимущественно образуются соединения, обладающие необычными физическими свойствами. В системе Ce-Ru-In данных о наличии физических свойств ИМС значительно меньше.
5. Известные тройные ИМС на основе церия и рутения содержат в своей структуре аномально короткие межатомные расстояния Ce–Ru, что отличает их от ИМС с другими РЗЭ.
6. Требуется более детальное изучение рассматриваемых тройных систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In с целью поиска новых тройных ИМС, установления их кристаллического строения, проведения сравнительного анализа близких составов и исследования физических свойств.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез сплавов и методология работы

Для приготовления сплавов использовались металлы церий (99.8 мас. % Ce, слиток), самарий (99.99 мас.% Sm, слиток), рутений (99.99 мас. % Ru, порошок), индий (99.99 мас.% In, пластина), олово (99.999 мас. % Sn, пластина). Выбор исследуемых составов образцов осуществлялся на основании сведений о существующих составах тройных систем и предполагаемых областей образования новых фаз.

Навески массой до 1 г. взвешивали на электронных весах "Explorer" (Ohaus) с точностью до 0,0001 г. После чего шихты сплавляли в электродуговой печи "МММ 1" фирмы Edmund Bühler с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне.

В связи с высокой химической активностью церия, его навески брали непосредственно перед плавкой не ранее, чем за 20 минут. Темная оксидная пленка с церия удалялась механическим путем при помощи надфиля. Откачка печи проводилась до остаточного давления 10^{-2} Па, плавка осуществлялась в атмосфере очищенного аргона при давлении 1–1.5 атм. Цирконий использовался в качестве геттера, поглощающего остаточные количества кислорода и азота. В связи с малым значением температуры кипения и большим значением давления паров самария шихты с содержанием самария были увеличены по массе, в каждый из синтезируемых образцов была добавлена дополнительная навеска самария массой равной 5% от общего содержания самария. Образцы переворачивали и сплавляли 3-4 раза для достижения однородности. После синтеза сплавы взвешивали на весах «Explorer», для дальнейшей работы использовались только те образцы, потери в массе которых не превышали 0.5 %. Среднее значение потерь массы составило не более 0.2 %.

Для достижения равновесного состояния сплавы подвергались отжигу в вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па кварцевых ампулах. Выбранные параметры процессов отжига представлены в табл. 9.

Таблица 9. Температуры отжига для сплавов систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn.

Тройная система	Температура отжига, °С	Примечания
Ce-Ru-Sn	720	-
Ce-Ru-In	650	-
Sm-Ru-Sn	620	Температура отжига регулировалась в процессе синтеза образцов. Из выбранного широкого диапазона температур 700-600 °С был выбран оптимальный режим.

Ампулы находились в электрических трубчатых печах сопротивления на протяжении 720 часов при температурах 720°С, 650°С и 620°С соответственно для систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn (регулировка температуры осуществлялась автоматически с точностью до ± 5 °С). После отжига образцы закаливались в ледяной воде. Стенки ампул оставались прозрачными и чистыми, что свидетельствовало об отсутствии взаимодействия сплавов с материалом ампулы. После отжига образцы были взвешены, отсутствие потери массы сплавов также являлось подтверждением отсутствия взаимодействия сплавов между собой или со стенками ампул.

Чистоту синтезированных образцов и контроль составов осуществляли методами РФА и ЛРСА. Сравнение результатов РФА до и после отжига являлось средством установления завершенности реакций и установления фазовых равновесий между соединениями.

3.2. Методы исследования сплавов

3.2.1. Метод рентгенофазового анализа

В настоящей работе съемку образцов для рентгенофазового анализа проводили на автодифрактометре STOE STADI-P (Ge(111)-монокроматор, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, линейный детектор) в геометрии на пропускание. Угол 2θ изменяли в диапазоне от 5-10 до 90.090° с шагом 0.01° при установленном значении времени экспозиции 10 секунд на точку. Дальнейшее индцирование рентгенограмм и идентификацию фаз в образцах проводили с помощью программного обеспечения WinXPOW [101].

3.2.2. Метод Ритвельда в РФА

В случае невозможности получения монокристалла исследуемого вещества для определения его кристаллической структуры в данной работе использовалось уточнение структуры по порошковым рентгенограммам методом Ритвельда. Метод основан на сопоставлении экспериментальных и расчетных значений интенсивностей отражений, полученных из структурной модели. В качестве исходной структурной модели в уточнении методом Ритвельда использовались уже известные из литературы структурные модели аналогов

или модели, полученные методом PCA с кристалла невысокого качества или сростка. Уточнение методом Ритвельда проводилось с использованием рентгенограмм новых соединений и программного обеспечения FullProf [102]. За основу была взята следующая последовательность операций:

- Рентгенограмму высокого качества обрабатывали пакетом программ FullProf [102];
- Первичное индицирование рентгенограммы проводили с помощью TREOR90, ITO, AUTOX и DICVOL [103-107];
- Полученные параметры элементарной ячейки использовали в уточнении профилей отражений и получении массива интегральных интенсивностей отражений;
- Вычисленный массив интегральных интенсивностей отражений пересчитывался в структурные факторы F^2 , полученный массив затем использовали для определения структурной модели SHELXS [108, 109];
- При обработке рентгенограмм, полученных с помощью СИ, были использованы пакет программ MRIA [110] и соответствующее программное обеспечение для графической обработки результатов уточнения.

Критерий F_N использовался при выборе наилучшего набора параметров элементарной ячейки, в дальнейшем именно эти параметры с наибольшим значением F_N использовались для уточнения методом Ритвельда. В настоящей работе по порошку были определены структуры $CeRuIn$ и $Sm_2Ru_3Sn_5$,

3.2.3. Синхротронное излучение

Синхротронное излучение является особенно полезным инструментом для получения рентгенограмм высокой интенсивности в широком диапазоне углов 2θ . В настоящей работе часть образцов, требующих особо точной обработки и внимательного рассмотрения или определения структуры, была проанализирована на рабочей станции ID22 синхротрона ESRF (г.

Гренобль, Франция) (рис. 18).

Синхротрон можно разделить на три основные части: линейный ускоритель частиц (на схеме ESRF обозначен LINAC), ускоритель (на схеме - Booster), накопительное кольцо (Storage ring) и рабочие пучки электронов (Beamlines, в дальнейшем речь пойдет о рабочем пучке

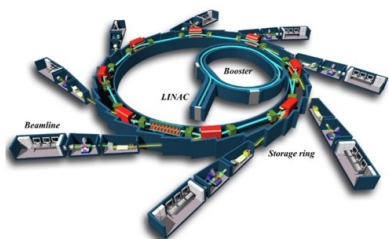


Рис. 18. Общая схема синхротрона 3-го поколения.

станции ID22).

В настоящее время дифрактометр на станции ID22 представляет собой сверхточный прибор механически устойчивый с точностью: $\Delta 2\theta = \pm 1$ угл/сек, и чувствительностью к смещениям 5×10^{-5} °. В штатном режиме используется подставка-банк из пятнадцати ячеек для образцов. Станция ID22 располагается в области накопления β -лучей. Рентгеновские лучи образуются с помощью внутривакуумного ондуктора U23 (длиной 2 м, минимальный зазор - 6 мм). Станция работает в диапазоне энергий от 6 кэВ до 80 кэВ (значения длин волн $\lambda = 0.15 \text{ \AA} - 2.07 \text{ \AA}$, используемая в наших исследованиях $\lambda = 0.399927 \text{ \AA}$). Для кристаллографических исследований применялись стеклянные капилляры, установленные на оси дифрактометра, что значительно снижает эффекты ориентации. Капиллярный диаметр может быть выбран в зависимости от степени аморфности образца материала или от размера частиц порошка: диаметром 1 мм, 0.5 мм или 0.3 мм, чтобы свести к минимуму поглощение даже для образцов, содержащих тяжелые кристаллы ИМС. Изображение рабочей конструкции станции ID22 представлено на рис. 19.



Рис. 19. Фотография рабочей установки ID22. Дифрактометр (справа), мобильный робот «рука» для смены образцов (посередине).

В ходе выполнения работы с помощью СИ рабочей станции ID22 были исследованы образцы $\text{Sm}_{30.5}\text{Ru}_{7.7}\text{Sn}_{61.8}$ и $\text{Ce}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{In}_{33.4}$. Дифрактограммы высокого разрешения были использованы для решения кристаллических структур.

3.2.4. Метод PCA.

Часть рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах была проведена в.н.с. ИОНХ РАН, д.х.н. Илюхиным А.Б., а большая часть экспериментов была проведена в аналитическом центре Химического факультета МГУ.

Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа в ходе данной работы отбирали с поверхности расколотых образцов или находили фрагменты кристаллов из внутренней части образца. Кристалл клеили на стеклянные волоски, закрепленные в металлические держатели под оптическим микроскопом CARL ZEISS KL1500 LCD. Затем держатели с кристаллом монтировали на автодифрактометре Bruker AXS SMART 1000 CCD (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), а также на автодифрактометрах CAD4 или STOE STADIVARI.

Определение кристаллической структуры выполнено методом Паттерсона или прямыми методами (программа SHELXS-97 под оболочкой Oscale [112]). Затем структура уточнялась при помощи программы SHELXL-97. Поглощение учитывалось с использованием программы SADABS [113]. Построение изображений структур выполняли с помощью программы Diamond 3.0e [114].

Методом рентгеноструктурного анализа и комплекса компьютерных программ были определены структуры тройных интерметаллических соединений: CeRuSn(II), Ce₃RuSn₆, Ce₁₃Ru₂Sn₅, SmRuSn₂, SmRu_{0.26(1)}Sn₂, Ce₁₁Ru₄In₉, Ce₄RuIn, Ce₂₃Ru_{7-x}In_{4-x} (x=0).

3.2.5. Локальный рентгеноспектральный анализ.

Съемку микроструктуры образцов 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 использовалась вместе со встроенной базой данных для кристаллических образцов, содержащей стандарты для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности элементов при тех же условиях). В качестве стандартного образца были выбраны известные и полученные в чистом виде по данным РФА ИМС из исследуемых систем [115].

3.2.6. Энерго-дисперсионная рентгеновская дифракция

Развитие источников рентгеновского излучения (например, синхротронного) и создание новых детекторов во второй половине 20-го века привело к созданию метода EDX (ENERGY Dispersive X-ray diffraction method), который был предложен впервые в 1968 году. Благодаря сравнительно высокой скорости сбора данных дифракции рентгеновских лучей, этот метод является мощным инструментом в экспресс-анализе состава фаз (например, для образцов, которые являются нестабильными или существуют короткий период времени) и позволяют изучать изменения структуры с течением времени.

3.2.7. Метод дифференциально-термического анализа.

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 25 до 1500 °C [116]. Скорость нагрева составляла 20 °C/мин. Масса навески образца не превышала 0.1 г. По результатам термического анализа были определены температуры плавления 4-х соединений.

3.2.8. Измерение магнитной восприимчивости и физических свойств

Измерения физических свойств проводились профессором Д. Качаровски (Институт

Низких температур, город Вроцлав, Польша), доктором О. И. Лебедевым (Университет Каена, Франция), а также активное участие в первичной расшифровке полученных данных принимали коллеги из научной группы доктора Адама Слабона (Рейнско-Вестфальский технический Университет Ахена, Калифорнийский университет в Беркли).

Измерение электрического сопротивления и магнетосопротивления синтезированных образцов, а также анализ полученных данных, проводились в следующих научных организациях следующими специалистами: профессором Д. Качаровским (Институт Низких температур, город Вроцлав, Польша), доктором О. И. Лебедевым (Университет Каена, Франция), а также активное участие в первичной расшифровке полученных данных принимали коллеги из научной группы доктора Адама Слабона (Рейнско-Вестфальский технический Университет Ахена, Калифорнийский университет в Беркли).

Магнитные измерения проводили в температурном диапазоне от 1.72 до 400 К и во внешних полях от 0 до 5 Тл с использованием Quantum Design MPMS-5 SQUID магнитометра. Электрическое сопротивление измеряли в температурном интервале от 0 до 300 К, применяя стандартный четырёхзондовый метод, реализованный в виде самодельной установки.

4. Результаты исследований

4.1. Взаимодействие компонентов при синтезе

При сплавлении навесок чистых элементов в электродуговой печи отмечалось, что элементарный рутений медленно или не полностью реагирует с расплавом, содержащим олово. Это приводило к тому, что корольки сплавов при рассмотрении в оптическом микроскопе были неоднородны. Подобная ситуация наблюдалась и при синтезе сплавов в системе Sm-Ru-Sn. При механическом разрушении ряда сплавов и натирке их в порошок для рентгеновского исследования отмечались области внутри сплава, по твердости и прочности похожие на рутений. В случае с образцами системы Sm-Ru-Sn неоднократно наблюдались области чистого рутения размерами от 1 до 1.5 мм. По этой причине часть сплавов была приготовлена по обычной методике через 3-4 процедуры плавления, а другая часть переплавлялась до 8 раз. Как показало дальнейшее исследование, все приготовленные таким образом сплавы были равновесными. В исследовании также встретились трудности при приготовлении шлифов для ЛРСА, которые выражались в частичном окислении обрабатываемой поверхности сплавов с низким содержанием рутения при шлифовке и полировке. Кроме того, сплавы таких составов обладали свойством частично распадаться при комнатной температуре, что приводило к появлению тонких кристаллитов олова после полировки образца. Часть образцов из области концентраций с высоким содержанием церия или прилегающих к двойной системе Ce-Sn, демонстрировала высокую степень поглощения медного рентгеновского излучения. Поэтому рентгенограммы таких сплавов имели невысокое качество. Описанные трудности не позволили точно описать часть фазовых равновесий в тройных областях, прилегающих к двойной системе Ce-Sn. При концентрации церия 70 ат. % при выбранной температуре отжига сплавы содержали жидкую фазу, и равновесия в них не изучались.

4.2. Взаимодействие компонентов в системе Ce-Ru-Sn

Для исследования тройной системы Ce-Ru-Sn было синтезировано 53 сплава, составы которых приведены на рис. 20. В табл. П2 (Приложение) даны результаты ЛРСА сплавов этой системы, на основании которых установлены фазовые равновесия.

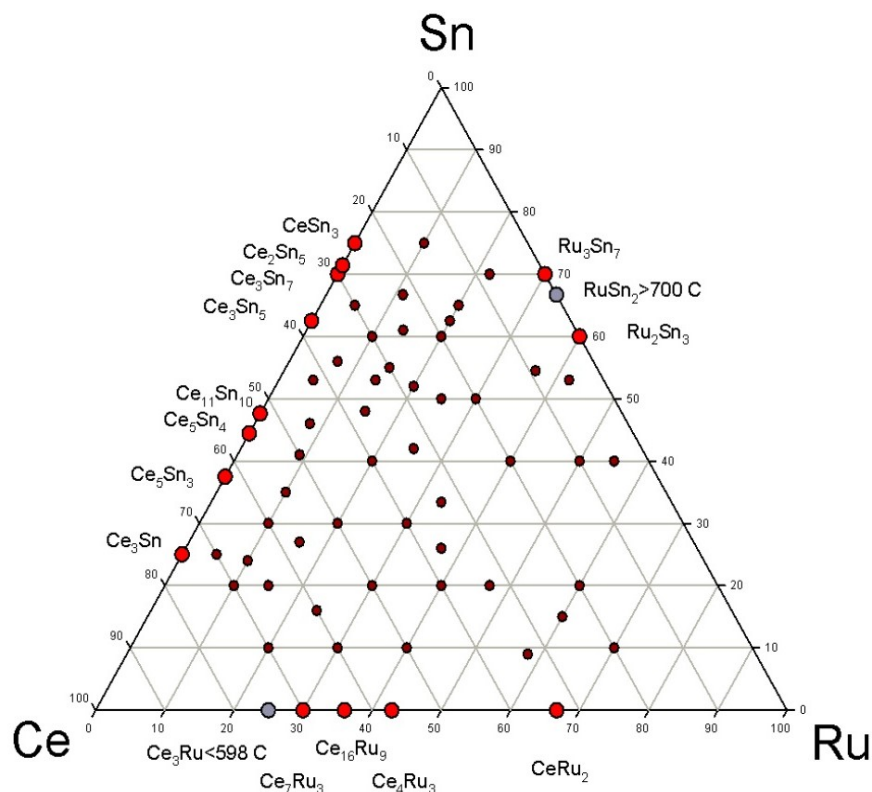


Рис. 20. Количественные составы сплавов системы Ce-Ru-Sn (ат.%). Красными точками обозначены высокотемпературные двойные фазы, известные из литературы. Черными точками обозначены 53 синтезированных сплава.

Полученные результаты представлены на рис. 21 в виде изотермического сечения системы при 720 °С. На рисунке сплошными линиями обозначены установленные тройные равновесия. Области гомогенности двойных фаз отмечены голубым цветом, тройных - темно-синим. Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия, которые в настоящее время нуждаются в дополнительной проверке. Предположения о таких равновесиях основаны на литературных и экспериментальных данных настоящего исследования. Знаком вопроса обозначена концентрационная область, в которой фазовые равновесия в настоящее время не определены, их установление затруднено по причине плохого качества полученных рентгенограмм.

Сведения о тройных соединениях системы Ce-Ru-Sn представлены в таб. 10. Выделенные зеленым цветом соединения представляют собой новые фазы, полученные в настоящем исследовании. Результаты ЛРСА и РФА для сплавов из каждой тройной фазовой области представлены в таб. П2 (приложение).

Таблица 10. Тройные соединения системы Ce-Ru-Sn.

Фаза	Прототип	Пр.группа	Параметры элементарной ячейки (Å)			Примечания	Температура плавления (°C)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
$\tau_1, \text{Ce}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x} (0 \leq x \leq 1)$	$\text{Pr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$	<i>Pm-3n</i>	9.7207(4)	-	-	При 65 ат.% Sn Монокристалл	
$\tau_2, \text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x} (x=0)$	Y_3CoSn_6	<i>Cmcm</i>	4.6744 (4)	16.8542 (15)	13.3227 (12)	Монокристалл	1200(1)
$\tau_3, \text{CeRu}_4\text{Sn}_6$	YRu_4Sn_6	<i>I-42m</i>	6.8832(3)	-	9.7645(5)	Порошок	
$\tau_4, \text{Ce}_{33}\text{Ru}_{17}\text{Sn}_{50}$ (ат. %)	Неизвестно	Неизвестно	-	-	-	ЛРСА	
$\tau_5, \text{Ce}_{46}\text{Ru}_8\text{Sn}_{46}$ (ат. %)							
$\tau_6, \text{Ce}_{33}\text{Ru}_{23}\text{Sn}_{44}$ (ат. %)							
τ_7, CeRuSn (I)	Сверхструктура (I) к CeCoAl	<i>C2/m</i>	11.5516(9)	4.7489(3) $\beta=102.89^\circ$	10.2235(8)	Порошок	
τ_7, CeRuSn (II)	Сверхструктура (II) к CeCoAl	<i>C2/m</i>	11.5702(12)	4.7429(5) $\beta=103.51^\circ$	15.241(2)	Монокристалл	1053(1)
$\tau_8, \text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$	$\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ новый	<i>I4/mcm</i>	22.8999(2)	-	9.16680(10)	Монокристалл	790(1)
$\tau_9, \text{Ce}_{59}\text{Ru}_{29}\text{Sn}_{12}$ (ат. %)	Неизвестно	Неизвестно	-	-	-	ЛРСА	

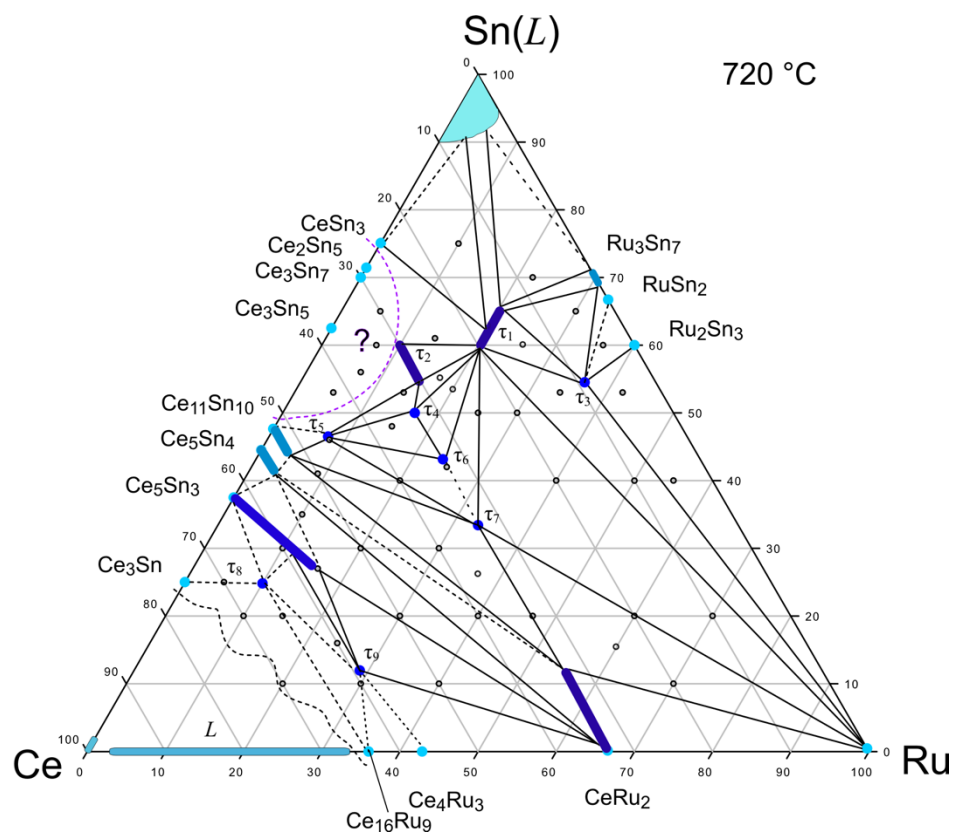


Рис. 21. Изотермическое сечение диаграммы состояния Ce-Ru-Sn при 720 °С.

В системе при этой температуре обнаружены следующие тройные соединения: $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ (τ_1), $Ce_3Ru_{1+x}Sn_{6-x}$ (τ_2), $CeRu_4Sn_6$ (τ_3), $Ce_{33}Ru_{17}Sn_{50}$ (τ_4), $Ce_{46}Ru_8Sn_{46}$ (τ_5), $Ce_{33}Ru_{23}Sn_{44}$ (τ_6), $CeRuSn$ (τ_7), $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ (τ_8), $Ce_{59}Ru_{29}Sn_{12}$ (τ_9).

Методами физико-химического анализа в работе установлено, что простые вещества церий и рутений при 720 °С практически не растворяют другие компоненты. В тройной системе Ce-Ru-Sn при 720 °С наблюдается сложный характер взаимодействия компонентов, что проявляется в образовании большого количества ИМС, о которых речь пойдет ниже.

4.2.1. Фаза τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

В работе установлено, что между составами $Ce_{20}Ru_{20}Sn_{60}$ и $Ce_{15}Ru_{20}Sn_{65}$ (ат. %), соответствующими описанным в литературе соединениям $CeRuSn_3$ и $Ce_3Ru_4Sn_{13}$, существует область гомогенности протяженностью 5 ат.%. Поэтому оба ранее известных ИМС на самом деле представляют собой одну и ту же фазу переменного состава $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Данное соединение кристаллизуется в кубической структуре типа $Pr_3Rh_4Sn_{13}$, пространственная группа $Pm-3n$.

Характерной особенностью соединения $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ является то, что одна из кристаллографических позиций – $(2a)$ – может быть полностью занята как большими атомами церия, так и меньшими в размере атомами олова, а также статистической смесью этих атомов, что и обуславливает наличие области гомогенности, вытянутой вдоль изоконцентраты рутения. Протяженность области гомогенности (от 60 до 65 ат. % Sn) строго связана с кратностью

позиции: при $x=0$ два атома олова в позиции $(2a)$ (65 ат.% Sn), а при $x=1$ два атома церия в той же позиции (60 ат.%). Заполнение позиции атомами церия приводит к смещению атомов Sn в позиции $24k$ $(0, 0.3057, 0.1533)$ ($x=0$) в положение с координатами $(0, 0.3075, 0.1560)$ ($x=1$). Это было установлено после обработки рентгенограмм сплавов, находящихся в крайних точках области гомогенности (составы $Ce_{20}Ru_{20}Sn_{60}$ и $Ce_{15}Ru_{20}Sn_{65}$, ат. %) по методу Ритвельда. Таким образом, τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ – фаза переменного состава, образующая с церием твердый раствор замещения.

Увеличение содержания церия сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки от $a=9.7207(4)$ до $9.7266(9)$ Å. Кроме основной фазы τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ сплав $Ce_{15.0}Ru_{20.0}Sn_{65.0}$ (ат. %) содержал олово и двойную фазу Ru_3Sn_7 (69.7 ат. % Sn). Порошковая рентгенограмма этого образца приведена на рис. 22, а условия рентгеновского эксперимента и основные структурные характеристики фазы τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ (для $x=0$) представлены в табл. 11.

Таблица 11. Условия съемки порошковой дифрактограммы и структурные характеристики соединения τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$, $x=0$.

Параметр	Значение
a , (Å)	9.7207(4)
Объем ячейки (Å ³)	918.52(7)
Пространственная группа	$Pm-3n$ (№ 223)
Символ Пирсона	$cP40$
Число формульных единиц	$Z=2$
Структурный тип	$Pr_3Rh_4Sn_{13}$
Область углов $2\theta_{min}-2\theta_{max}$ (градусы)	10 — 90
Шаг (градусы)	0.01
Число собранных отражений	43
Число уточняемых параметров	8
$R_F = 100 \cdot \sum F_o - F_c / (\sum F_o)$	0.021
$R_B = 100 \cdot \sum I_o - I_c / (\sum I_o)$	0.042

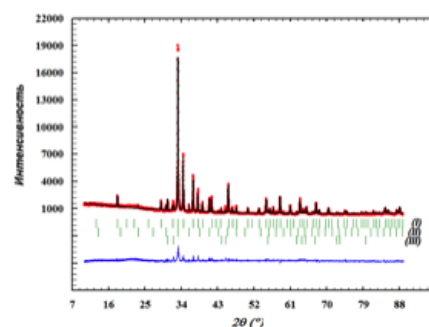


Рис. 22. Уточнение методом Ритвельда рентгенограммы образца состава $Ce_{15.0}Ru_{20.0}Sn_{65.0}$.

Экспериментальная (красная линия), теоретическая (черная линия) рентгенограммы, и их разностная диаграмма (нижняя синяя линия) сплава $Ce_{15}Ru_{20}Sn_{65}$, содержащего основную фазу τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ ($x=0$), (I - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$, II - Ru_3Sn_7 , III - Sn), $R_F=0.021$, $R_B=0.042$.

Атомные параметры соединения τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ при $x=0$ и $x=1$ представлены в табл. 13 и 14. На рис. 23 и 24 представлены проекции элементарной ячейки соединения τ_1 - $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ при $x=0$ и $x=1$ на плоскость XY и координационное окружение атомов. Величины расстояний для $x=0$ представлены в табл. 12.

Таблица 12. Величины межатомных расстояний в структуре $\text{Ce}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=0$.

Атом 1, КЧ	Атом(ы) 2	Расстояние, Å
Ce 16	4Sn1	3.3803(6)
	8Sn1	3.3880(6)
Sn1 11	2Ru	2.6481(4)
	1Sn1	3.0082(7)
	2Sn1	3.1752(7)
	2Sm	3.3880(6)
Ru1 9	5Sn1	2.6481(4)
	2Sm	3.4183(5)
Sn2 12	8Sn1	3.3243(7)

Таблица 13. Координаты атомов в соединении $\tau_1\text{-Ce}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=0$.

Атом	ПВ	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Ce1	6d	0.25	0.5	0	0.90(5)
Ru1	8e	0.25	0.25	0.25	1.10(7)
Sn1	24k	0	0.3057(2)	0.1533(2)	0.92(6)
Sn2	2a	0	0	0	0.92(6)

Таблица 14. Координаты атомов в соединении $\tau_1\text{-Ce}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=1$.

Атом	ПВ	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Ce1	6d	0.25	0.5	0	1.2(1)
Ce2	2a	0	0	0	1.2(1)
Ru1	8e	0.25	0.25	0.25	1.4(2)
Sn1	24k	0	0.3075(5)	0.1560(5)	1.1(1)

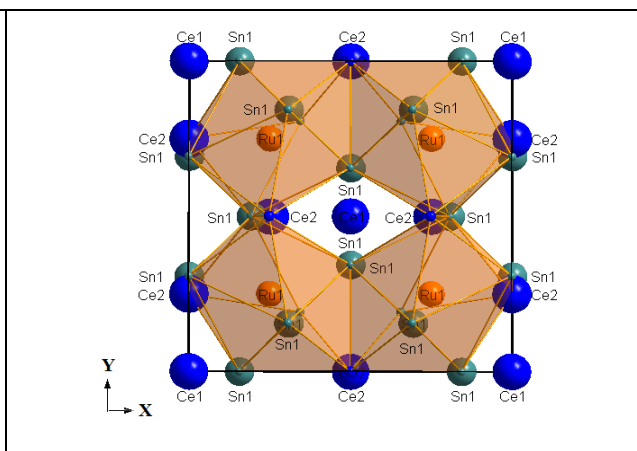
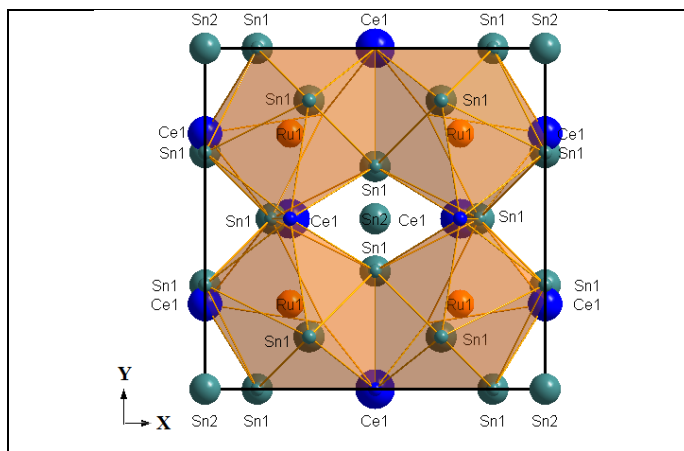
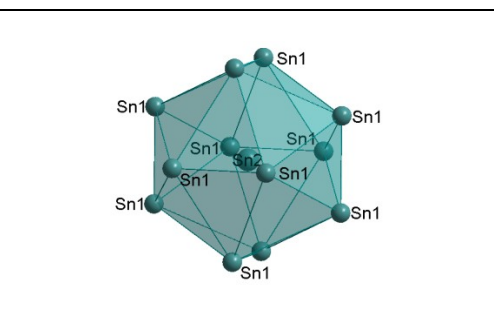
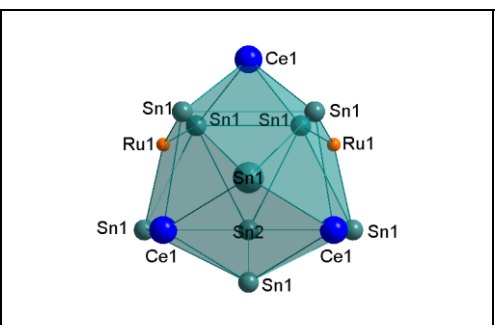
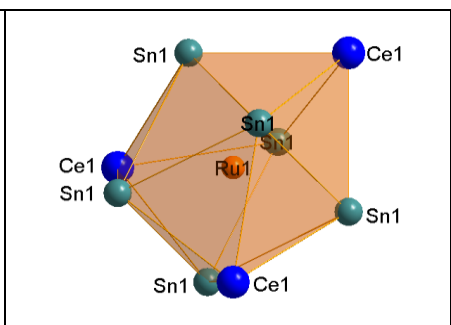
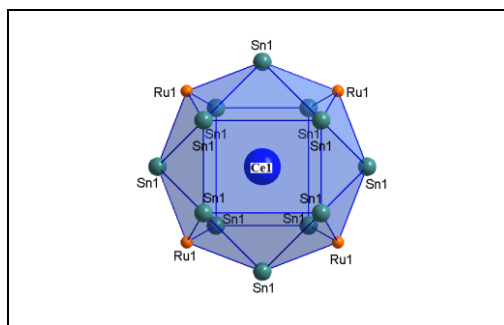


Рис. 23. Сравнение проекций элементарных ячеек соединений $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ в крайних точках области гомогенности на плоскость XY
Левая панель: при $x=0$ ($Ce_3Ru_4Sn_{13}$); правая панель: при $x=1$ ($CeRuSn_3$).

Рис. 24. Координационное окружение атомов в структуре $Ce_{3+x}Ru_4Sn_{13-x}$ Верхняя панель: при $x=0$ ($Ce_3Ru_4Sn_{13}$); нижняя панель: $x=1$ ($CeRuSn_3$)

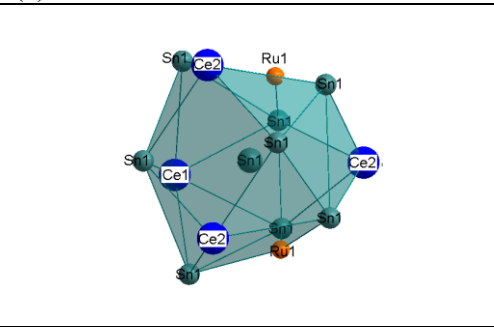
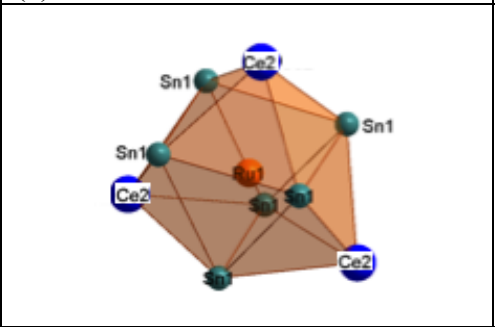
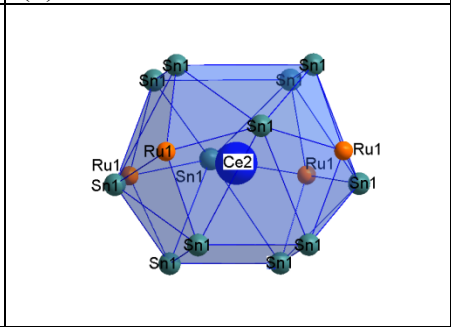
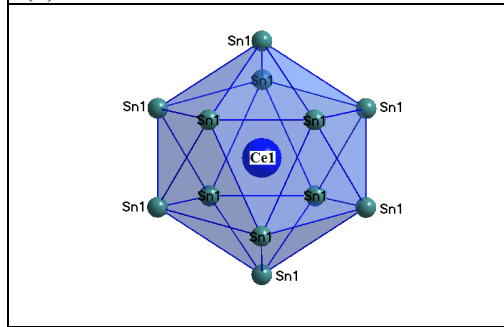


(а) $6d$

(б) δe

(в) $24k$

(г) $2a$



(д) $2a$

(е) $6d$

(ж) δe

(з) $24k$

4.2.2. Фаза τ_3 -CeRu₄Sn₆.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что тройная фаза CeRu₄Sn₆ имеет тетрагональную полностью упорядоченную кристаллическую структуру типа YRu₄Sn₆. пространственная группа $I-42m$, параметры решетки $a = 6.8832(3) \text{ \AA}$, $c = 9.7645(5) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными сведениями [89, 90]. В приготовленном сплаве состава Ce_{9.1}Ru_{36.4}Sn_{54.5} (ат.%) кроме основного соединения CeRu₄Sn₆, содержалась вторая фаза – Ce₃Ru₄Sn₁₃, ее содержание не превышает 8 %, а также следовые количества фазы Ru₃Sn₇. Используя полученную рентгенограмму удовлетворительного качества, было выполнено уточнение по методу Ритвельда (рис. 25).

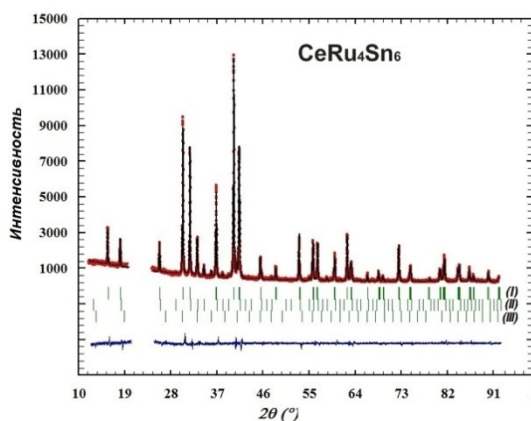


Рис. 25. Обработка рентгенограммы сплава состава Ce_{9.1}Ru_{36.4}Sn_{54.5} по методу Ритвельда с использованием моделей трёх кристаллических фаз. (I)–CeRu₄Sn₆, (II)–Ce₃Ru₄Sn₁₃, (III)–Ru₃Sn₇. Экспериментальная (красная линия) и теоретическая (черная линия) рентгенограммы и их разностная диаграмма (нижняя синяя линия) для сплава, содержащего основную фазу τ_1 -CeRu₄Sn₆. Полученный результат имеет показатели достоверности, $R_F=0.031$, $R_B=0.062$.

Методам ЛРСА было подтверждено образование тройного ИМС CeRu₄Sn₆. Микроструктуры сплава состава Ce_{9.1}Ru_{36.4}Sn_{54.5} (ат. %) приведены на рис. 26. По границам зерен основной фазы CeRu₄Sn₆ видны выделения фаз Ce₃Ru₄Sn₁₃ и Ru₃Sn₇.

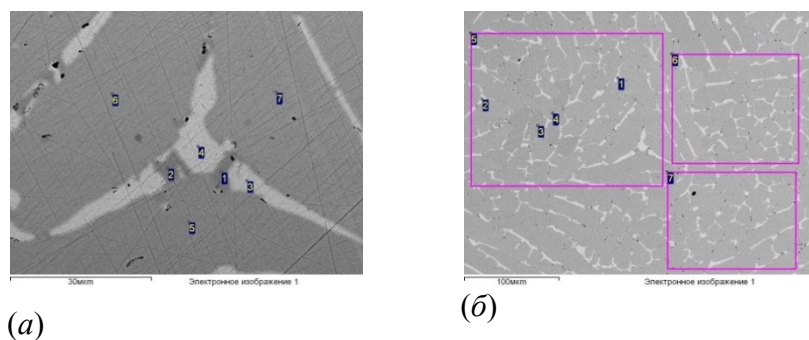
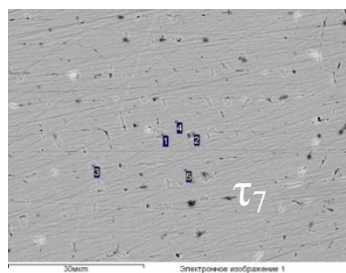


Рис. 26. Изображения микроструктур отожженного сплава Ce_{9.1}Ru_{36.4}Sn_{54.5} (ат.%) при разном увеличении a -30мкм, b -100мкм: CeRu₄Sn₆ – основная фаза, светлые выделения по границам зерен – Ce₃Ru₄Sn₁₃, тёмные области - микроколичества Ru₃Sn₇.

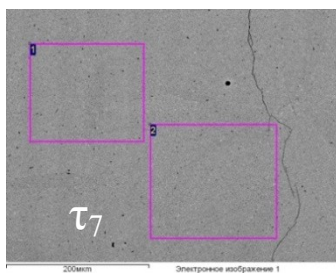
4.2.3. Фаза τ_7 -CeRuSn.

Впервые эквиатомное соединение CeRuSn было описано в литературе в 2007 году. Оно охарактеризовано авторами [10], как кристаллизующееся в моноклинной ячейке и представляющее собой сверхструктуру к известному структурному типу CeCoAl: пространственная группа $C2/m$, параметры элементарной ячейки: $a=11.561 \text{ \AA}$, $b=4.759 \text{ \AA}$, $c=10.233 \text{ \AA}$, $\beta=102.89^\circ$, $Z=8$. Параметр c элементарной ячейки вдвое увеличен по сравнению с параметром c ячейки соединения CeCoAl, равным 4.806 \AA . В отличие от соединения CeCoAl в структуре эквиатомного станида CeRuSn есть не одна, а две независимые кристаллографические позиции ($4i$), занятые атомами церия. Авторы работы [10] приписывают одну из них атомам трехвалентного церия, в то время, как вторую – атомам церия с переменной валентностью. Данные выводы были сделаны на основе измерения зависимостей изменения обратной магнитной восприимчивости при изменении температуры от 5 до 150 К и последующего вычисления константы Кюри. Соотношения атомов трехвалентного и переменного-валентного церия составило 47:53.

В настоящей работе был выполнен синтез образца с таким же исходным составом $\text{Ce}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{Sn}_{33.4}$ (ат.%). Данные локального рентгеноспектрального анализа подтвердили, что состав основной фазы образца соответствует пропорции исходных элементов 1:1:1 – $\text{Ce}_{33.6}\text{Ru}_{32.7}\text{Sn}_{33.7}$ (ат.%). На рис. 27 (а и б) показаны два изображения микроструктуры сплава $\text{Ce}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{Sn}_{33.4}$ (ат.%) при разном увеличении. При большом увеличении на рис. 27 (а) видны мелкие кристаллы незначительного количества второй фазы τ_5 - $\text{Ce}_{46}\text{Ru}_8\text{Sn}_{46}$ (точки 1, 2, 3).



(а)



(б)

Рис. 27. Микроструктура сплава $\text{Ce}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{Sn}_{33.4}$ при разном увеличении. Точки 1, 2, 3 на изображении (а) соответствуют микро-количествам фазы τ_5 - $\text{Ce}_{46}\text{Ru}_8\text{Sn}_{46}$.

Полученная экспериментальная рентгенограмма удовлетворительного качества, снятая с порошка приготовленного сплава, имела большие отклонения в значениях интенсивностей по сравнению с теоретической рентгенограммой, рассчитанной по модели кристаллической структуры, впервые опубликованной в работе [10].

Попытка учесть текстурирование порошка при уточнении структуры методом Ритвельда успеха не имела. В связи с этим для проверки известной из литературы структурной модели был выполнен поиск монокристалла и изучение структуры методом РСА. В результате нами получены новые данные о кристаллическом строении соединения CeRuSn.

Рентгеновская съемка монокристалла размерами $0.03 \times 0.03 \times 0.03$ проводилась при температуре 173 К. Кристаллическая структура CeRuSn была определена как сверхструктура к

известному структурному типу CeCoAl с утроением параметра c . Соединение кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке (пространственная группа $C2/m$) с параметрами $a=11.5702(12)$ Å, $b=4.7529(5)$ Å, $c=15.2414(16)$ Å, $\beta=103.511(2)^\circ$, $Z=12$. Результаты РФА, РСА и ЛРСА представлены в табл. 15-18. Проекция элементарной ячейки представлена на рис. 29-30.

Таким образом, полученный результат отличается от опубликованной ранее версии структуры для CeRuSn тем, что было установлено не удвоение, а утроение параметра c моноклинной элементарной ячейки. Сравнение структур CeCoAl и двух версий для CeRuSn приведено на рис. 28.

Отличительной чертой всех трех структур является наличие экстремально коротких межатомных расстояний между атомами церия и ближайшими атомами переходного металла: $d(\text{Ce-Co}) = 2.459$ и 2.536 Å в структуре прототипа CeCoAl, $d(\text{Ce-Ru}) = 2.33$ и 2.46 Å в структуре CeRuSn по данным [10] и $d(\text{Ce-Ru}) = 2.267$ и 2.429 Å в структуре CeRuSn по данным настоящего исследования.

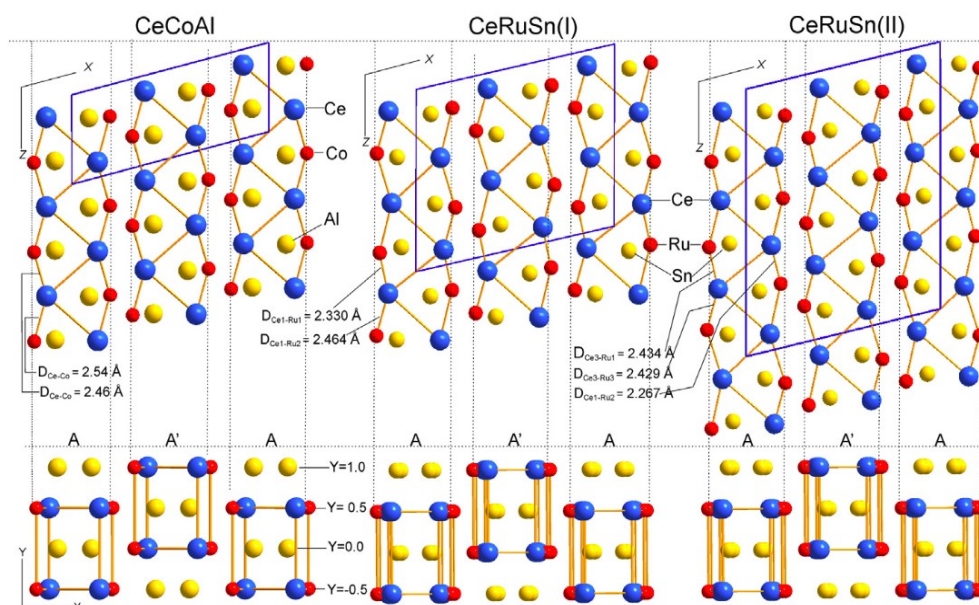


Рис. 28. Сравнение проекций элементарных ячеек эквиатомных соединений CeCoAl, CeRuSn(I), CeRuSn(II) на ось XZ: во всех структурах присутствуют короткие расстояния Ce-Ru. Сохранение чередование слоев типов А и А' соблюдается во всех эквиатомных структурах вдоль направления оси X.

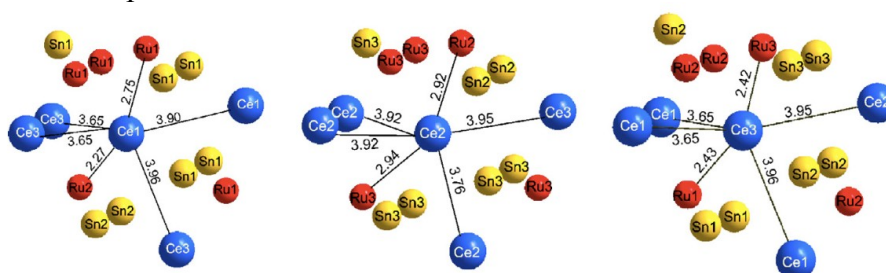


Рис. 29. Атомное окружение атомов церия в структуре полиморфной модификации CeRuSn(II) в кристаллографических позициях Ce1, Ce2 и Ce3. Для каждого атома церия характерно присутствие как минимум одного укороченного контакта Ce-Ru.

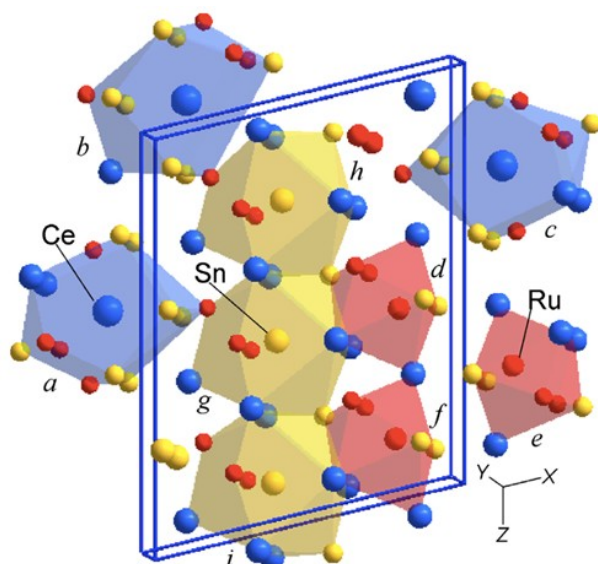


Рис. 30. Проекция элементарной ячейки полиморфной модификации CeRuSn(II)
Координационное окружение атомов церия (синим цветом), рутения (красным цветом) и олова (желтым цветом)

Таблица 15. Условия рентгеноструктурного эксперимента для полиморфной модификации CeRuSn(II) при T=173 К и его кристаллографические параметры.

Состав фазы по ЛРСА [ат. %]	Ce _{33.6} Ru _{32.7} Sn _{33.7}
Размер кристалла, мм	0.03*0.03*0.03
Излучение, длина волны λ, Å	MoKα; 0.71073
Пространственная группа	C2/m (No.12)
Параметры эл.яч., Å°	a=11.5702(12) b=4.7429(5), c=15.2414(16) β=103.511(2)
Объем элем. ячейки, Å ³ , Z	813.24(5), 12
Молекулярная масса, г/моль	359.91
Расчитанная плотность, г/см ³	8.82
Коэффициент абсорбция, мм ⁻¹	30.766
Коэффициент F (000)	1824
Диапазон съемки 2θ, °	4.29 ≤ 2θ ≤ 72.72
Интервал съемки	-19 ≤ h ≤ 19
	-8 ≤ k ≤ 8
	-25 ≤ l ≤ 26
Общее кол-во рефлексов	11143
Кол-во независимых рефлексов (R _{int})	2331 (0.044)
Количество рефлексов с I > 2σ(I) (R _σ)	2461 (0.039)
Число уточняемых параметров	55
GOF по F ²	0.920
R1 / R1 (все рефлексy)	0.034 / 0.044
wR2 / wR2 (все рефлексy)	0.083 / 0.088

Таблица 16. Координаты атомов и тепловые параметры (Å²) в структуре полиморфной модификации CeRuSn(II).

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Ce1	4i	0.36946(4)	0	0.39267(3)	0.0211(1)
Ce2	4i	0.37780(4)	0	0.06261(3)	0.0222(1)
Ce3	4i	0.64410(4)	0	0.27858(3)	0.0220(1)
Ru1	4i	0.30979(6)	0	0.55719(4)	0.0222(1)
Ru2	4i	0.32176(6)	0	0.23972(4)	0.0221(1)
Ru3	4i	0.70109(6)	0	0.13495(4)	0.0223(1)
Sn1	4i	0.08586(5)	0	0.43772(4)	0.0218(1)
Sn2	4i	0.06859(5)	0	0.76868(4)	0.0226(1)
Sn3	4i	0.09680(5)	0	0.10066(4)	0.0224(1)

Таблица 17. Анизотропные тепловые параметры атомов в структуре CeRuSn(II).

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U [*] ₁₃
Ce1	0.0213(2)	0.0221(2)	0.0198(2)	0.0045(1)
Ce2	0.0232(2)	0.0231(2)	0.0207(2)	0.0058(1)
Ce3	0.0234(2)	0.0223(2)	0.0207(2)	0.0060(1)
Ru1	0.0212(2)	0.0203(2)	0.0249(3)	0.0050(2)
Ru2	0.0227(3)	0.0216(3)	0.0222(3)	0.0053(2)
Ru3	0.0218(3)	0.0216(3)	0.0235(3)	0.0053(2)
Sn1	0.0210(2)	0.0203(2)	0.0239(2)	0.0046(2)
Sn2	0.0237(2)	0.0210(2)	0.0230(2)	0.0052(2)
Sn3	0.0230(2)	0.0206(2)	0.0234(2)	0.0053(2)

$$*U_{23}=U_{12}=0$$

Таблица 18. Межатомные расстояния в структуре CeRuSn(II) ($\Delta < 0.0010 \text{ \AA}$).

Атом 1	Атом 2	$D, \text{ \AA}$	Атом 1	Атом 2	$D, \text{ \AA}$	Атом1	Атом 2	$D, \text{ \AA}$
Ce1 КЧ=14	1 Ru2	2.2667	Ru1 КЧ=9	1 Ce3	2.4343	Sn1 КЧ=12	2 Ru1	2.6540
	1 Ru2	2.7520		2 Sn1	2.6540		1 Ru1	2.7972
	2 Ru1	3.3540		1 Ce1	2.7520		1 Sn1	3.0519
	2 Sn1	3.4002		1 Sn1	2.7972		1 Sn2	3.2347
	2 Sn1	3.4568		2 Ru1	3.0742		2 Ce1	3.4002
	1 Sn1	3.5059		2 Ce1	3.3540		2 Ce1	3.4568
	2 Sn2	3.6068					1 Ce1	3.5059
	1 Ru1	3.6099					2 Ce3	3.5672
	2 Ce3	3.6507						
Ce2 КЧ=13	1 Ru2	2.9197	Ru2 КЧ=9	1 Ce1	2.2667	Sn2 КЧ=12	2 Ru2	2.7066
	1 Ru3	2.9353		2 Sn2	2.7066		2 Ru3	2.7258
	2 Sn3	3.4196		1 Ce2	2.9197		1 Sn3	3.0672
	1 Sn3	3.4333		1 Sn3	2.9477		1 Sn1	3.2347
	2 Sn2	3.4460		2 Ru3	3.0135		2 Ce3	3.3719
	2 Ru3	3.4746		2 Ce3	3.2816		2 Ce2	3.4460
	2 Sn3	3.4993					1 Ce3	3.5622
	1 Ru3	3.6442					2 Ce1	3.6068
	1 Ce2	3.7632						
Ce3 КЧ=14	1 Ru3	2.4292	Ru3 КЧ=9	1 Ce3	2.4292	Sn3 КЧ=12	2 Ru3	2.6568
	1 Ru1	2.4343		2 Sn3	2.6568		1 Ru2	2.9477
	2 Ru2	3.2816		1 Sn2	2.7258		1 Sn2	3.0672
	2 Sn2	3.3719		1 Ce2	2.9353		1 Sn3	3.3498
	2 Sn3	3.5472		2 Ru2	3.0135		2 Ce2	3.4196
	1 Sn2	3.5621		2 Ce2	3.4746		1 Ce2	3.4333
	S Sn1	3.5672					2 Ce2	3.4993
	1 Ru2	3.6370					2 Ce3	3.5472
	2 Ce1	3.6507						

Обе версии кристаллической структуры эквиатомного соединения CeRuSn являются производными от прототипа CeCoAl. Как и прототип, они характеризуются симметрией пространственной группы $C2/m$, но принципиально отличаются от него разной величиной параметра c . В табл. 19 приведены кристаллографические параметры структур CeCoAl и двух ее производных CeRuSn(I) и CeRuSn(II). Найденная модификация CeRuSn (II) подобно

CeRuSn(I) является сверхструктурой к типу CeCoAl с утроением параметра c . Результат уточнения структуры соединения методом Ритвельда с использованием полученной нами модели CeRuSn(II) представлен на рис. 31. В табл. 19 приведены основные структурные параметры соединений CeCoAl, CeRuSn (I) и CeRuSn (II).

Таблица 19. Сравнение основных кристаллографических параметров CeCoAl, CeRuSn(I) и CeRuSn(II).

Соединение	Простр. группа, символ Пирсона	Параметры элементарной ячейки		
		a , Å	b , Å	c , Å
CeCoAl	$C2/m, mC18$	10.978	4.367 $\beta=102.99^\circ$	4.840
CeRuSn(I)	$C2/m, mC36$	11.561	4.759 $\beta=102.89^\circ$	10.223
CeRuSn(II)	$C2/m, mC54$	11.570	4.743 $\beta=102.99^\circ$	15.214

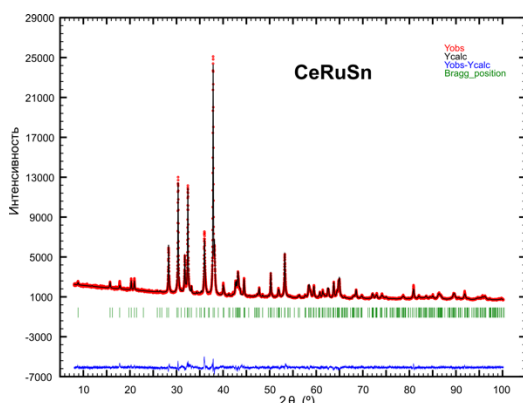


Рис. 31. Обработка рентгенограммы образца состава Ce_{33.3}Ru_{33.3}Sn_{33.5} (ат.%) по методу Ритвельда.

Различие структурных моделей CeRuSn (I) и CeRuSn (II) могло быть обусловлено полиморфизмом материала. Для проверки этого положения нами выполнены исследования полученного образца методами РФА и ДТА после отжига и последующей закалки. Установлено, что в диапазоне температур от комнатной до 1063 °C образец не имеет термических эффектов, а плавится при 1085 °C. Высокотемпературный эндотермический эффект при 1053 °C (рис. 30)

может быть обусловлен как полиморфным превращением, так и реакцией распада в твердом состоянии. Стоит отметить, что и в нашем структурном исследовании монокристалла, и в работе [10] монокристаллы отбирались сразу после синтеза из литого сплава. В случае полиморфного перехода при этой температуре существует вероятность того, что его кинетические параметры оказались чувствительны к режиму охлаждения образца в печи после плавки, а таковой должен быть разным в разных печах. Что могло послужить причиной различия в образовавшихся кристаллических структурах. Как известно, для подтверждения результатов РСА необходимо выполнять РФА исследования. Это было сделано в нашей работе. Полученный результат РСА удовлетворительно соответствовал рентгенограмме, снятой на поликристаллическом образце. В работе [10] отжиг сплава не проводился, а снятый РФА эксперимент упомянут в тексте как успешный без его иллюстрации.

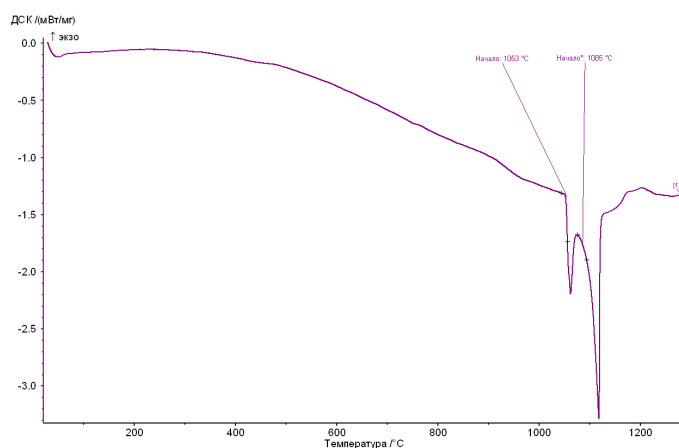


Рис. 32. Термограмма образца состава $\text{Ce}_{33.3}\text{Ru}_{33.3}\text{Sn}_{33.4}$.

4.2.4. Фаза $\tau_8\text{-Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ – новый структурный тип.

В результате рентгенофазового анализа одного из образцов с высоким содержанием церия была обнаружена новая фаза постоянного состава. В расколотом сплаве были обнаружены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного эксперимента. Было установлено, что соединение $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ представляет новый структурный тип, кристаллизуется в тетрагональной элементарной ячейке с параметрами: $a=22.8999(2)$ Å, $c=9.1668(1)$ Å, $Z=8$ ($R_1=0.038$ для 2461 независимых отражений, 62 переменных). Условия и результаты рентгеноструктурного эксперимента, включая данные рентгенофазового анализа поликристаллического образца, представлены в табл. 20-23. Изображение микроструктуры образца приведено на рис. 33.

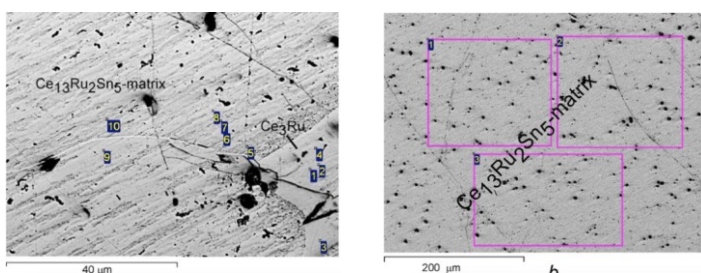


Рис. 33. Микроструктура сплава состава $\text{Ce}_{65.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{25.0}$. Присутствие второй фазы Ce_3Ru незначительно.

Результаты ЛРСА показали, что состав основной фазы образца $\text{Ce}_{65.3}\text{Ru}_{10.4}\text{Sn}_{24.3}$ (ат.%). Кроме основной фазы было обнаружено незначительное количество двойного Ce_3Ru – его содержание согласно данным ЛРСА составило не более 3 ат. %.

Атомные координаты, параметры смещения атомов и межатомные расстояния собраны соответственно в табл. 30-33. Существенной особенностью структуры является наличие восьми кристаллографически независимых позиций атомов Ce. Проекция элементарной ячейки представлена на рис. 34.

Окружение атома Ce1 представляет собой выпуклый двенадцативершинник ($[\text{Ce}_8\text{Ru}_2\text{Sn}_2]$, координационное число $\text{КЧ}=12$, межатомные расстояния до 3.95 Å). Координационные полиэдры для атомов Ce2 и Ce3 подобны друг другу и могут быть описаны

как 10-вершинные выпуклые фигуры ($[\text{Ce}_5\text{Sn}_4\text{Ru}_1]$, $\text{KЧ}=10$, межатомные расстояния до 3.90 \AA) (Рис. 34, фрагменты *b* и *c*). Координационный полиэдр атома Ce_4 имеет 13 вершин ($[\text{Ce}_8\text{RuSn}_4]$, $\text{KЧ}=13$, межатомные расстояния до 4.26 \AA) (Рис. 32, фрагмент *d*). Ближайшей координационной сферой атома Ce_5 является сильно искаженный кубоктаэдр ($[\text{Ce}_8\text{Ru}_2\text{Sn}_2]$, $\text{KЧ}=12$, межатомные расстояния до 4.27 \AA) (Рис. 34, фрагмент *e*). Ce_6 -атом расположен внутри 14-вершинного выпуклого многогранника состава ($[\text{Ce}_8\text{Ru}_2\text{Sn}_4]$, $\text{KЧ}=14$, до 3.87 \AA) (Рис. 34, фрагмент *f*). Координационные сферы атомов Ce_7 и Ce_8 очень близки друг к другу и представляют собой кубоктаэдры с атомами рутения и церия в вершинах ($\text{KЧ}=12$, межатомные расстояния до 3.82 \AA) (Рис. 34, фрагменты *g* и *h*). Атомы рутения занимают одну кристаллографическую позицию $16k$. Каждый атом Ru окружен 8 атомами Ce , образующими 8-вершинный полиэдр на расстояниях менее 3.59 \AA , $\text{KЧ}=8$ (Рис. 34, фрагменты *i*). Два из трех кристаллографически независимых положений Sn_1 и Sn_2 (Рис. 34, фрагменты *j* и *k* соответственно) характеризуются очень близкой координационной средой: атомы Ce располагаются на расстояниях менее 3.47 \AA , образуя слабо искаженные тригональные призмы с тремя дополнительными атомами (состав $[\text{Ce}_9]$, $\text{KЧ}=9$). Атомы олова в последнем кристаллографически независимом положении Sn_3 окружены 8 атомами Ce .

Чтобы подтвердить структурную модель, полученную из РСА данных, в настоящей работе был получен дифракционный эксперимент с порошка отожженного образца. Индексирование рефлексов дифрактограммы позволило отнести структуру $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=22.8840(15) \text{ \AA}$, $c=9.1597(6) \text{ \AA}$, $V=4797.0(5) \text{ \AA}^3$ – очень близкими к результатам, полученным из монокристалльного эксперимента. Уточнение структуры по методу Ритвельда демонстрирует хорошее соответствие между экспериментальной и теоретической рентгенограммами ($R_B=0.054$, $\chi^2=1.37$, рис. 36).

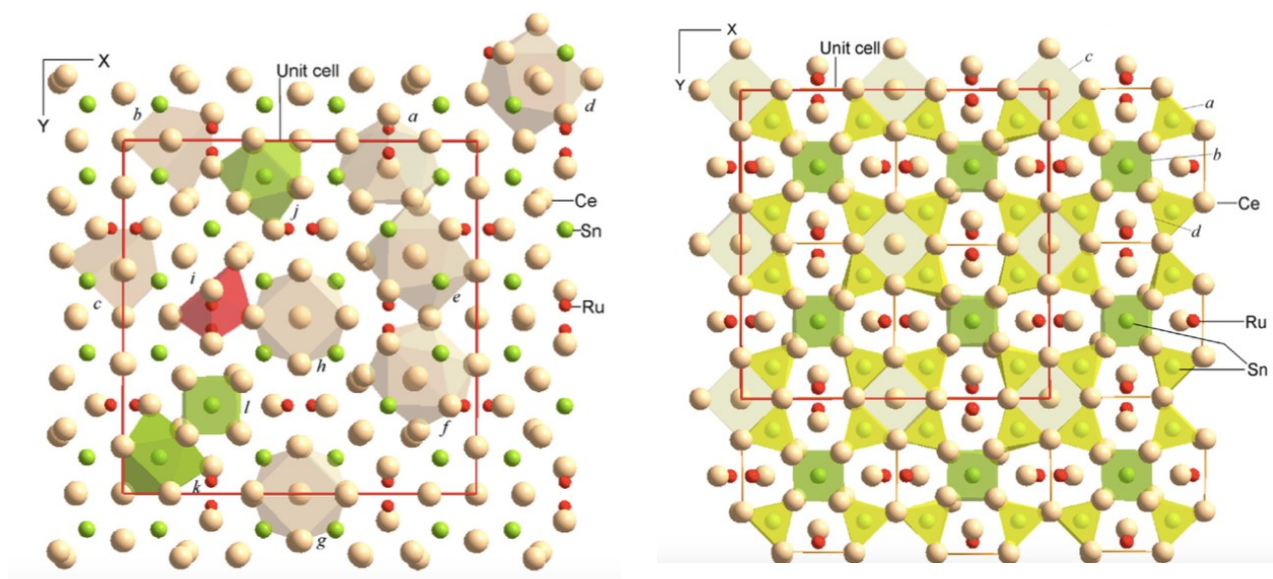


Рис. 34. Координационное окружение атомов в $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ (верхняя панель).

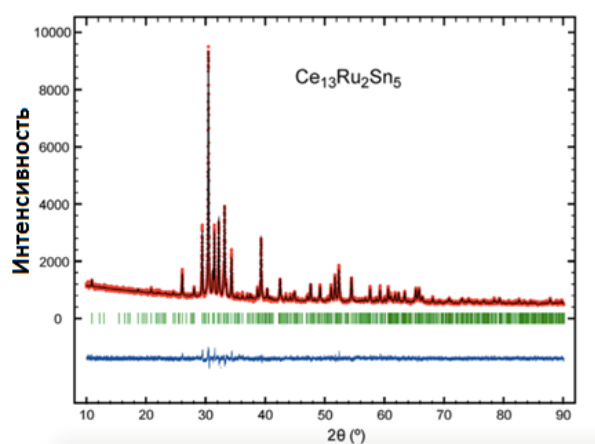


Рис. 36. Обработка рентгенограммы образца состава $\text{Ce}_{65.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{25.0}$ (ат.%) по методу Ритвельда (нижняя панель).

Рис. 35. Проекция элементарной ячейки $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ на плоскость XY. Характерные фрагменты кристаллической структуры: *a* – искаженные тригональные призмы с атомами церия в вершинах, отвечающие структурному типу AlB_2 (желтым цветом), малые (*b*, зеленые) и большие (*c*, светло-серые) кубические фрагменты типа CsCl , *d* – искаженные кубы.

Таблица 20. Кристаллографические параметры и условия рентгеноструктурного эксперимента (РСА) $Ce_{13}Ru_2Sn_5$.

Состав, ЛРСА, at.%	$Ce_{65.3}Ru_{10.4}Sn_{24.33}$
Размер кристалла, мм	0.03×0.03×0.03
Излучение, длина волны, λ , Å	MoK α ; 0.71073
Пространственная группа	$I4/mcm$ (No.140)
Размеры элементарной ячейки, Å	$a=22.8999(2)$ $c=9.1668(1)$
Объем элементарной ячейки, Å ³ , Z	4807.12(8), 8
Молярная масса, гр/моль	20937.20
Вычисленная плотность, гр/см ³	7.23
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	30.31
F (000)	8736
Диапазон углов, 2θ , °	4.29 - 72.72
Диапазон индексов Миллера	$-60 \leq h \leq 54$
	$-54 \leq k \leq 60$
	$-24 \leq l \leq 24$
Количество отражений	37822
Количество независимых отражений (Rint)	2463 (0.067)
Количество рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ (R σ)	2461 (0.033)
Количество уточняемых параметров	62
GOF по F ²	1.166
R1 / R1 (все отражения)	0.038 / 0.038
wR2 / wR2 (все отражения)	0.039 / 0.039

Таблица 21. Атомные координаты и параметры теплового смещения в структуре $Ce_{13}Ru_2Sn_5$.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	U_{eq} , Å ²
Ce1	$32m$	0.24991(2)	0.07501(1)	0.21497(3)	0.01336(4)
Ce2	$16k$	0.00157(2)	0.13291(4)	0	0.01078(18)
Ce3	$16k$	0.00487(2)	0.36697(4)	0	0.01060(17)
Ce4	$16k$	0.16460(3)	0.18152(3)	0	0.01269(9)
Ce5	$8h$	0.17625(3)	0.67625(3)	0	0.01249(13)
Ce6	$8h$	0.66963(3)	0.16863(3)	0	0.01393(15)
Ce7	$4b$	0	0.50	0.25	0.0169(11)
Ce8	$4a$	0	0	0.25	0.0159(11)
Ru1	$16k$	0.03494(3)	0.25020(4)	0	0.01744(10)
Sn1	$16l$	0.10167(4)	0.60167(4)	0.29304(7)	0.0099(2)
Sn2	$16i$	0.10202(4)	0.10202(4)	0.25	0.0109(2)
Sn3	$8e$	0.25	0.25	0.25	0.01344(9)

Таблица 22. Параметры анизотропного смещения атомов (Å²) в структуре $Ce_{13}Ru_2Sn_5$.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.01249(10)	0.01525(10)	0.01233(8)	0.000(2)	0.00112(8)	0.0002(1)
Ce2	0.0099(2)	0.0125(3)	0.0100(5)	0	0	0.0006(2)
Ce3	0.0103(3)	0.0117(3)	0.0098(5)	0	0	-0.0006(2)
Ce4	0.0127(2)	0.0125(3)	0.0129(2)	0	0	-0.0009(2)
Ce5	0.0119(2)	0.0119(2)	0.0138(3)	0	0	-0.0008(2)
Ce6	0.0150(2)	0.0150(2)	0.0118(3)	0	0	-0.0041(2)
Ce7	0.0116(5)	0.0116(5)	0.027(4)	0	0	0
Ce8	0.0112(5)	0.0112(5)	0.025(4)	0	0	0
Ru1	0.0226(3)	0.0140(2)	0.0157(2)	0	0	0.0011(3)
Sn1	0.0103(3)	0.0103(3)	0.0091(3)	0.00004(12)	0.00004(12)	-0.0005(4)
Sn2	0.0112(3)	0.0112(3)	0.0103(3)	0.00035(12)	0.00035(12)	-0.0015(4)
Sn3	0.0163(1)	0.0163(1)	0.0078(2)	0.0001(2)	-0.0001(2)	0.0014(11)

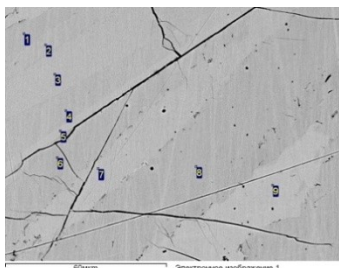
Таблица 23. Межатомные расстояния (Å) в соединении Ce₁₃Ru₂Sn₅ ($\Delta < 0.0013 \text{ \AA}$).

Атом 1	Атом(ы) 2	Расстояние	Атом 1	Атом(ы) 2	Расстояние	Атом 1	Атом(ы) 2	Расстояние	
КЧ			КЧ			КЧ			
Ce1 12	1 Ru	2.7693	Ce4 13	2 Sn2	3.2587	Ru 8	1 Ce3	2.7612	
	1 Ru	3.1973		1 Ru	3.3600		2 Ce1	2.7693	
	1 Sn2	3.4577		2 Sn3	3.3965		1 Ce2	2.7925	
	1 Sn1	3.4601		1 Ce6	3.4108		2 Ce1	3.1973	
	1 Ce5	3.4810		1 Ce5	3.6466		1 Ce4	3.3600	
	1 Ce1	3.4949		2 Ce1	3.6728		1 Ce6	3.5894	
	1 Ce4	3.6728		2 Ce1	3.6944		1 Ce6	3.2505	
	1 Ce4	3.6944		1 Ce2	3.8958		1 Ce5	3.2611	
	1 Ce2	3.7599		1 Ce2	4.2549	1 Ce7	3.2942		
	1 Ce3	3.7966		Ce5 12	2 Sn1	3.2611	Sn1 9	2 Ce3	3.3394
	1 Ce6	3.8622			2 Sn3	3.3101		2 Ce3	3.3571
	1 Ce1	3.9411			4 Ce1	3.4810		2 Ce1	3.4602
Ce2 13	1 Ru	2.7925	2 Ce4		3.6466	Sn2 9		2 Ce4	3.2587
	2 Sn1	3.3233	2 Ce3	4.2641	1 Ce8			3.3040	
	2 Sn1	3.3733	Ce6 14	2 Sn1	3.2505			2 Ce2	3.3233
	2 Ce1	3.7599		2 Ce4	3.4108		2 Ce2	3.3733	
	2 Ce7	3.8101		2 Sn3	3.4680		2 Ce1	3.4577	
	1 Ce6	3.8958		2 Ru	3.5894		2 Ce5	3.3101	
Ce3 10	1 Ru	2.7612		4 Ce1	3.8622	Sn3 8	4 Ce4	3.3965	
	2 Sn1	3.3394		2 Ce3	3.8648		2 Ce6	3.4680	
	2 Sn1	3.3571	4 Sn1	3.2942					
	2 Ce1	3.7966	8 Ce3	3.8138					
	2 Ce7	3.8138	4 Sn2	3.3040					
	1 Ce6	3.8648	8 Ce2	3.8101					

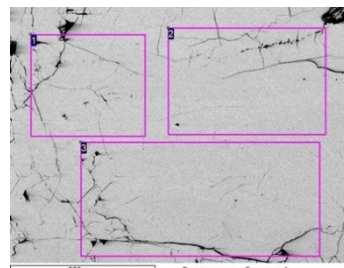
4.2.5. Фаза τ_2 - $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Синтезированные сплавы составов $\text{Ce}_{30}\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{60}$ и $\text{Ce}_{30}\text{Ru}_{15}\text{Sn}_{55}$ были исследованы методами РФА и ЛРСА. Данные ЛРСА позволяют сделать вывод об однофазности образцов. Результаты индирования соответствующих рентгенограмм с помощью программы TREOR подтвердили, что кристаллические структуры полученных однофазных образцов относятся к одной группе симметрии $Cmcm$, имеют близкие по значению параметры a , b , c . Это позволило сделать вывод о существовании твердого раствора $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ в рассматриваемой области концентрационного треугольника. Направление, вдоль которого вытянута область гомогенности, параллельно изоконцентрате церия, указывает на замещение атомов рутения атомами олова. На рис. 37 показаны микроструктуры сплавов состава $\text{Ce}_{30}\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{60}$ и $\text{Ce}_{30}\text{Ru}_{15}\text{Sn}_{55}$ (ат. %) при разных увеличениях.

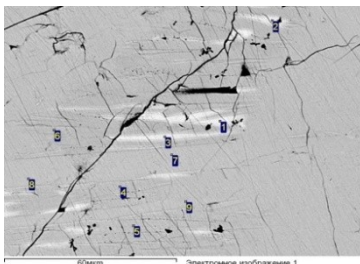
Выполненные аналитические замеры концентраций компонентов показали присутствие фазы τ_2 - $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$. Различие в интенсивности серой окраски разных участков на рис. 37 (а) вызвано разной ориентацией зерен, поскольку измеренные концентрации отличались в пределах ошибки метода.



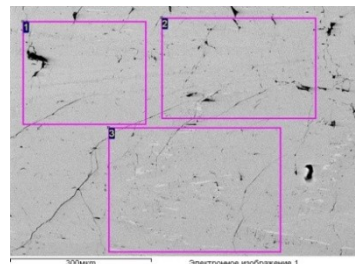
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 37. Результаты ЛРСА для сплавов $\text{Ce}_{30}\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{60}$ (а, б) и $\text{Ce}_{30}\text{Ru}_{15}\text{Sn}_{55}$ (в, г). Небольшие белые области на рисунке (в) - выделения микроколичеств фазы $\text{Ce}_{46}\text{Ru}_8\text{Sn}_{46}$.

относится к структурному типу Y_3CoSn_6 .

Распределение атомов по независимым кристаллографическим позициям представлено в табл. 25. Проекция элементарной ячейки на плоскость YZ и координационные многогранники

С поверхности однофазного литого сплава состава $\text{Ce}_{30.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{60.0}$ был отобран монокристалл размерами 0.09 мм x 0.03 мм x 0.03 мм. Кристаллическая структура впервые обнаруженного соединения $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ (τ_2) была определена методом РСА (при $x=0$) монокристалла и подтверждена методом порошковой дифракции. Параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 24. По данным РСА монокристалла кристаллическая структура соединения τ_2 - $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ при $x=0$ полностью упорядочена. Соединение

атомов показаны на рис. 38 и 39. Координационный многогранник атома Ce1 - одиннадцативершинник, а атома Ce2 – пентагональная призма с двумя дополнительными атомами (КЧ=12, табл. 26). Атом рутения находится внутри тетрагональной антипризмы с одним дополнительным атомом (КЧ=9). Окружение атомов Sn1 и Sn3 составляют фигуры, производные от сильно искаженных тетрагональных призм, имеющих по два дополнительных атома (КЧ=10). Атом Sn2 имеет координационный многогранник в виде тригональной призмы с тремя дополнительными атомами (КЧ=9), а атом Sn4 – в виде фигуры, происходящей от сильно искаженной тригональной призмы с 4 дополнительными атомами (КЧ=10).

Таблица 24. Условия рентгеновской съемки и структурные характеристики соединения τ_2 -Ce₃Ru_{1+x}Sn_{6-x} (при $x=0$).

Химическая формула	Ce ₃ RuSn ₆
Размер кристалла, мм	0.09 × 0.03 × 0.03
Пространственная группа,	<i>Cmcm</i> (No 63)
Структурный тип	Y ₃ CoSn ₆
Число формульных единиц, Z	4
Излучение, Å	MoK α ; 0.71073
<i>a</i> , Å	4.6744 (4)
<i>b</i> , Å	16.8542 (15)
<i>c</i> , Å	13.3227 (12)
Объем элементарной ячейки, V (Å ³)	1049.61(16)
Пределы измерений, 2 θ	4.84 - 75.65 °
Набор отражений	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число измеренных рефлексов	9391
Число измеренных независимых рефлексов	1578
Число рефлексов в уточнении I ₀ > 2 σ (I ₀)	1021
Число уточняемых параметров	36
R1	0.038
wR2	0.0943
Максимальное значение остаточной электронной плотности	3.82 e/ Å ³

Таблица 25. Координаты атомов и тепловые параметры соединения τ_2 -Ce₃Ru_{1+x}Sn_{6-x} при $x=0$.

Атом	ПВ	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ce1	4 <i>c</i>	0	0.39766(5)	¼	0.0242(2)
Ce2	8 <i>f</i>	0	0.60112(4)	0.09350(4)	0.0253(1)
Ru1	4 <i>c</i>	0	0.19721(7)	¼	0.0268(2)
Sn1	8 <i>f</i>	0	0.06852(5)	0.57735(5)	0.0300(2)
Sn2	4 <i>c</i>	0	0.04184(7)	¼	0.0270(2)
Sn3	8 <i>f</i>	0	0.25396(5)	0.06853(6)	0.0300(2)
Sn4	4 <i>c</i>	0	0.76524(7)	¼	0.0285(2)

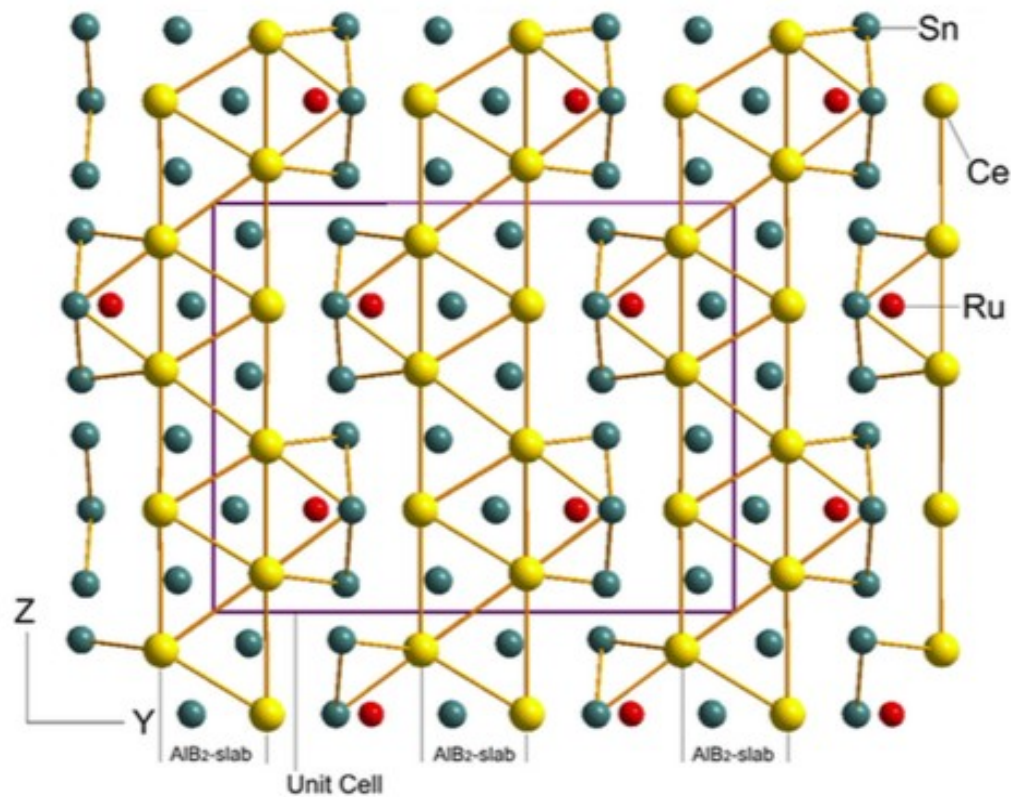


Рис. 38 .Связь между тетрагональной структурой соединения τ_2 - $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ и гексагональной структурой AIB_2 . Структура Ce_3RuSn_6 может быть представлена как последовательность слоёв AIB_2 (I), между которыми расположены плоские сетки из атомов олова и атомов рутения (II).

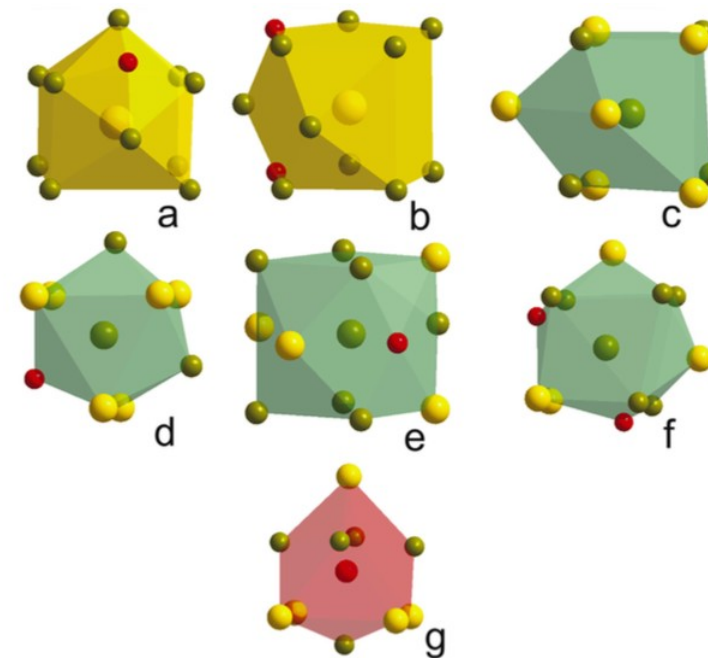


Рис. 39. Координационные полиэдры в структуре τ_2 - $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ при $x=0$. (Церий (a, b) -желтым цветом, Олово (c-f) – зеленым цветом, рутений (g) – красным цветом)

Структура τ_2 -Ce₃Ru_{1+x}Sn_{6-x} может быть представлена в виде чередующихся слоев структурного типа AlB₂, образованных церием и оловом. Между слоями AlB₂ содержатся плоские сетки из атомов олова, а также атомы рутения, расположенные по обе стороны от этих плоских сеток (Рис. 38). Значения межатомных расстояний в структуре соединения Ce₃RuSn₆ представлены в табл. 36. Синтезированный сплав имеет удовлетворительную фазовую чистоту, что было доказано уточнением рентгенограммы сплава методом Ритвельда на основании модели структуры, полученной из монокристалльного эксперимента (Рис. 40).

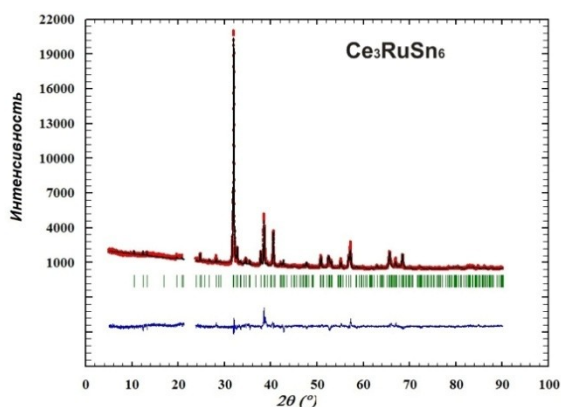


Рис. 40. Уточнение рентгенограммы образца состава Ce_{30.0}Ru_{10.0}Sn_{60.0} методом Ритвельда. Экспериментальная (красная линия) и теоретическая (черная линия) рентгенограммы и их разностная диаграмма (нижняя синяя линия) для фазы τ_2 -Ce₃Ru_{1+x}Sn_{6-x}, R_F = 0.093, R_B = 0.130, χ^2 = 2.03.

То, что соединение τ_2 -Ce₃Ru_{1+x}Sn_{6-x} получается однофазным из жидкости и имеет состав жидкой фазы, дает возможность предполагать, что оно плавится конгруэнтно.

Таблица 26. Межатомные расстояния в структуре τ_2 - $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1+x}\text{Sn}_{6-x}$ (при $x=0$). ($\Delta < 0.0016 \text{ \AA}$).

Атом КЧ 1,	Атом 2	D, Å	Атом КЧ 1,	Атом 2	D, Å	Атом КЧ 1,	Атом 2	D, Å	Атом КЧ 1,	Атом 2	D, Å
Ce1 8	Ce1	4.6643	Ce2 10	Ce1	4.1542	Sn4 8	Ce1	3.3333	Ru1 8	Ce1	3.6715
	Ce2	4.1542		Ce1	4.5151		Ce2	3.2890		Ce2	3.3913
	Ce2	4.5151		Ce2	4.1624		Ru1	2.6651		Ru1	3.6354
	Ru1	3,3333		Ce2	4.3015		Sn1	3.7513		Sn1	4.6918
	Sn1	3,2929		Ru1	3,3913		Sn2	4.2827		Sn1	4.6643
	Sn2	3,3590		Sn1	3,2966		Sn2	4.8320		Sn2	2.3029
	Sn3	3,4116		Sn2	3,3590		Sn3	3.3312		Sn3	2.6748
	Sn4	3,3333		Sn3	3,3444		Sn3	4.2872		Sn4	2.6651
Sn1 13	Sn3	3.5710	Sn2 8	Sn3	3,3710	Sn3 11	Sn4	4.6643			
	Sn4	3.7513		Sn4	3,2890		Ce1	3,4116			
	Ce1	3,2929		Ce1	3,3828		Ce2	3,3444			
	Ce2	3,7421		Ce2	3,3590		Ce2	3,3710			
	Ce2	3,2966		Ru1	2,3021		Ru1	3,3444			
	Ru1	3,2650		Sn1	2.8856		Sn1	3,5710			
	Ru1	3,5710		Sn1	4.4668		Sn1	3.8622			
	Sn1	3,2650		Sn2	4.6643		Sn2	4.2538			
	Sn1	4.4761		Sn3	4.2538		Sn3	4.6643			
	Sn1	4.6643		Sn4	4.8320		Sn3	4.7555			
	Sn2	2.8856					Sn4	4.2872			
	Sn2	4.4688					Sn4	3.3312			
	Sn3	3.8622									

4.2.6. Тройные соединения τ_4 -Ce₃₃Ru₁₇Sn₅₀, τ_5 -Ce₄₆Ru₈Sn₄₆, τ_6 -Ce₃₃Ru₂₃Sn₄₄, и τ_9 -Ce₅₉Ru₂₉Sn₁₂.

Основываясь на экспериментальных данных ЛРСА и РФА, в работе установлено образование тройных соединений τ_4 -Ce₃₃Ru₁₇Sn₅₀, τ_5 -Ce₄₆Ru₈Sn₄₆, τ_6 -Ce₃₃Ru₂₃Sn₄₄ и τ_9 -Ce₅₉Ru₂₉Sn₁₂ (ат. %) при 720 °С. Составы этих соединений измерены методом ЛРСА с точностью до 1 ат.%. Для изучения кристаллических структур этих фаз (следовательно, и более точного определения их химического состава) не удалось найти монокристаллы удовлетворительного качества и выполнить съемку на рентгеновском автодифрактометре. Провести определение кристаллических структур по данным порошковой рентгеновской дифракции невозможно из-за сложного характера взаимодействия в изучаемой тройной системе и недостаточного качества порошковых рентгенограмм.

Ниже приведены несколько изображений микроструктур сплавов, содержащих тройные соединения τ_4 , τ_5 , τ_6 , и τ_9 (рис. 41, *a-d*).

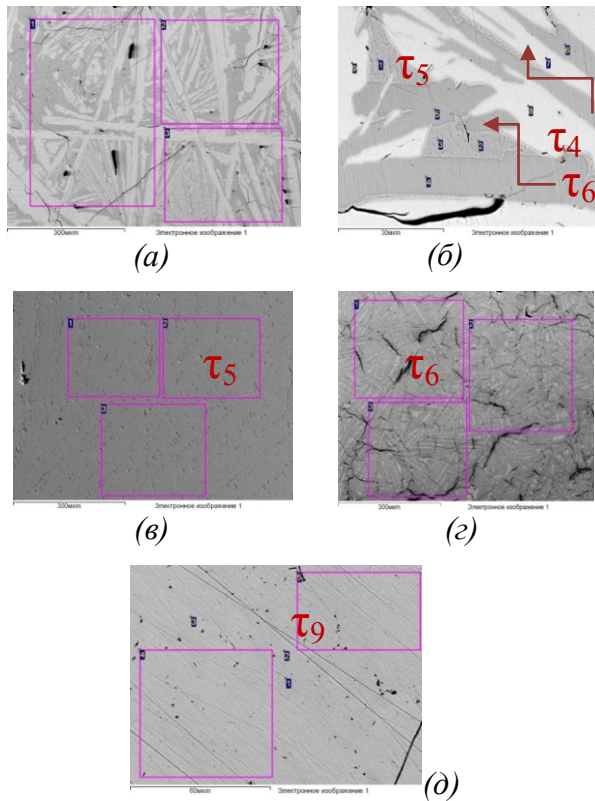


Рис. 41. Микроструктуры сплавов $\text{Ce}_{37.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{47.0}$: $\tau_4 + \tau_5 + \tau_6$ (а и б), $\text{Ce}_{46.0}\text{Ru}_{8.0}\text{Sn}_{46.0}$: τ_5 (в), $\text{Ce}_{33.0}\text{Ru}_{25.0}\text{Sn}_{42.0}$: τ_6 (г) и $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{30.0}\text{Sn}_{10.0}$: τ_9 (д).

структурой известного из литературы соединения Ce_5Sn_3 , что позволяет сделать вывод о наличии области гомогенности переменного состава на основе двойного соединения Ce_5Sn_3 . Таким образом, нами показано, что рассматриваемый твердый раствор содержит до 16 атомных процентов рутения. Направление образуемой области гомогенности не совпадает с направлением изоконцентраты церия, а отклоняется в сторону большего содержания олова. В области точки состава $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$ находится край области гомогенности, а сплав состава $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{30.0}$ лежит в самой области твердого раствора. Данные

4.2.7. Твердый раствор на основе Ce_5Sn_3 .

Синтезированные сплавы составов $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$ и $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{30.0}$ были исследованы с помощью ЛРСА и РФА. По результатам ЛРСА в сплаве $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$ содержатся три фазы: $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$, CeRu_2 и $\text{Ce}_{59.0}\text{Ru}_{29.0}\text{Sn}_{12.0}$ (τ_9). В электронном микроскопе на шлифе сплава $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{30.0}$ видны выделения второй фазы, которая в соответствии с величинами концентраций компонентов оказалась фазой τ_9 . Результаты ЛРСА представлены на рис. 41. На микроструктуре сплава $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$ наблюдается начало выделения фаз CeRu_2 (точки 1, 2, 3) и τ_9 (точки 4, 5, 6).

Данные рентгенофазового анализа показали, что образцы составов $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$ и $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{30.0}$ имеют кристаллическую структуру, схожую со

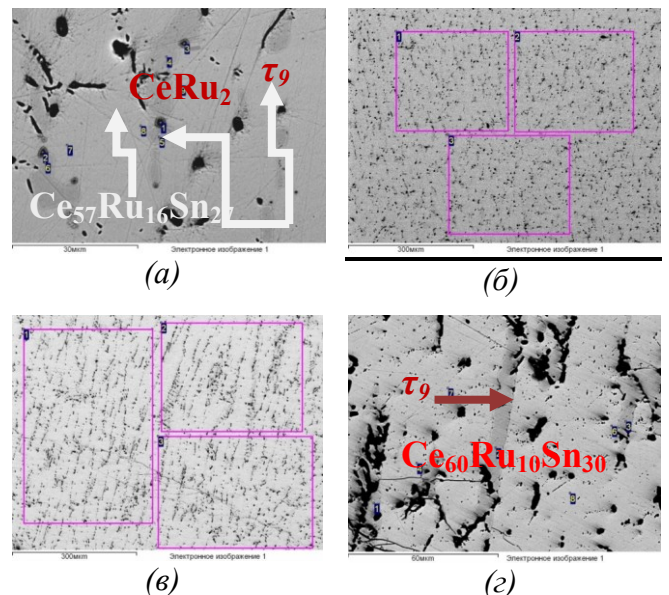


Рис. 42. Микроструктуры сплавов $\text{Ce}_{57.0}\text{Ru}_{16.0}\text{Sn}_{27.0}$ (а, б) и $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{30.0}$ (в, г) при разном увеличении. В сплаве $\text{Ce}_{60.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{30.0}$ черные области соответствуют микроколичествам фазы τ_9 .

рентгенофазового анализа также показали, что при увеличении содержания рутения параметр a и объем элементарной ячейки V уменьшаются, а значение параметра c проходит через максимум. Значения параметров элементарной ячейки для чистого Ce_5Sn_3 и двух исследуемых сплавов из области твердого раствора приведены в табл. 27. Рентгенограммы образцов составов $Ce_{57.0}Ru_{16.0}Sn_{27.0}$ и $Ce_{60.0}Ru_{10.0}Sn_{30.0}$ приведены на рис. 43 и 44 соответственно.

Таблица 27. Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе Ce_5Sn_3 .

Состав соединения	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Ce_5Sn_3	12.6015	-	6.1913	983.16
$Ce_{60.0}Ru_{10.0}Sn_{30.0}$	12.4965(20)	-	6.2246(19)	972.04(25)
$Ce_{57.0}Ru_{16.0}Sn_{27.0}$	12.4314(11)	-	6.1288(7)	947.15(12)

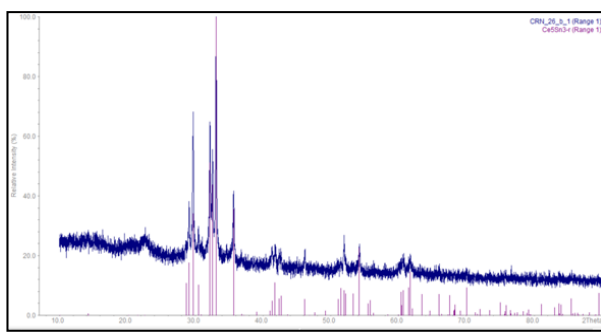


Рис. 43. Рентгенограмма сплава $Ce_{57.0}Ru_{16.0}Sn_{27.0}$. Значительное поглощение снижает качество рентгенограммы и не позволяет зарегистрировать другие фазы ($CeRu_2$ и τ_9), содержащиеся в малых количествах.

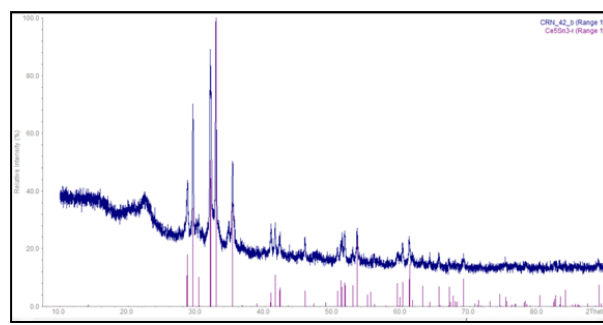


Рис. 44. Рентгенограмма сплава $Ce_{60.0}Ru_{10.0}Sn_{30.0}$. Розовым цветом обозначены положения теоретических пиков для соединения Ce_5Sn_3 . Из-за значительного поглощения также невозможно выделить рефлексы второй фазы, содержащейся в небольшом количестве.

4.2.8. Твердый раствор на основе $CeRu_2$.

Синтезированный сплав состава $Ce_{33.0}Ru_{58.0}Sn_{9.0}$ был исследован методами ЛРСА и РФА. Полученные результаты подтвердили что, рассматриваемый образец является двухфазным. Индексирование рентгенограммы синтезированного образца показало, что структура основной фазы соответствует структурному типу $MgCu_2$, в котором кристаллизуется двойное соединение $CeRu_2$. Согласно ЛРСА основной фазой в этом сплаве является твердый раствор на основе двойного $CeRu_2$, а темные микроколичества второй фазы соответствуют составу также известного соединения Ce_5Sn_4 (рис. 45). Граница области гомогенности твердого раствора на основе $CeRu_2$ была определена по данным ЛРСА сплавов, расположенных внутри двух областей трехфазных равновесий ($Ce_{20.0}Ru_{70.0}Sn_{10.0}$: $\tau_7 + Ru + CeRu_2$), ($Ce_{40.0}Ru_{40.0}Sn_{20.0}$: $\tau_7 + CeRu_2 + Ce_5Sn_4$) и двухфазной области ($Ce_{33.0}Ru_{47.0}Sn_{20.0}$: $\tau_7 + CeRu_2$).

Таким образом, двойное соединение $CeRu_2$ растворяет до 12 атомных процентов олова, что отображено на изотермическом сечении. Направление, вдоль которого вытянута его область гомогенности, параллельно изоконцентрате церия, указывает на замещение атомов рутения атомами олова. Результаты ЛРСА представлены на рис. 43.

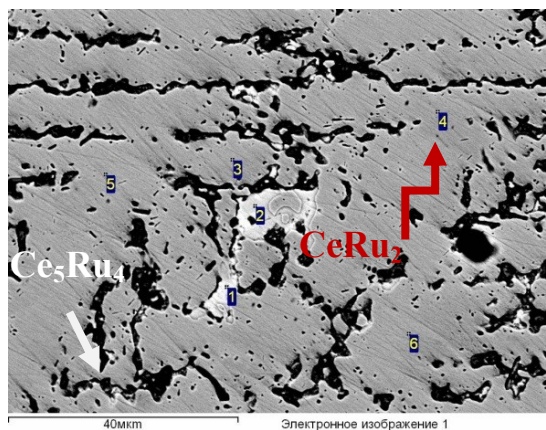


Рис. 45. Микроструктура сплава $Ce_{33.0}Ru_{58.0}Sn_{9.0}$. Серые области соответствуют фазе $CeRu_2$ (красные стрелки) Темные области соответствуют микроколичествам фазы Ce_5Sn_4 (белые стрелки)

По данным рентгенофазового анализа параметр кубической элементарной ячейки твердого раствора на основе двойной фазы $CeRu_2$ изменяется от $a = 7.5460(3) \text{ \AA}$ при 1.5 ат. % олова до $a = 7.6559(12) \text{ \AA}$ при 12 ат. % олова. Увеличение параметра ячейки (и ее объема) связано с большим размером атомов олова: металлический радиус атомов олова равен 1.62 \AA , а атомов рутения – 1.34 \AA . Рентгенограмма образца $Ce_{33.0}Ru_{58.0}Sn_{9.0}$ представлена на рис. 46.

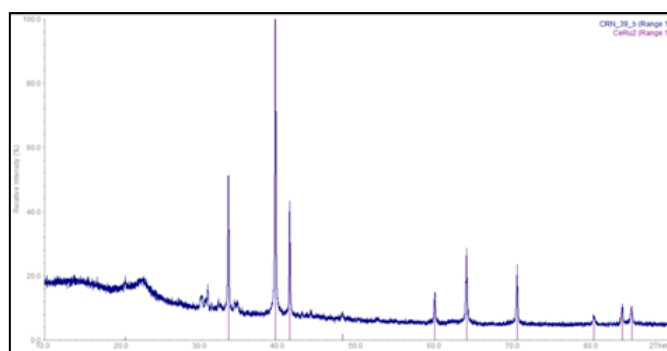


Рис. 46. Рентгенограмма сплава $Ce_{33.0}Ru_{58.0}Sn_{9.0}$. Розовым цветом отмечены теоретические пики фазы $CeRu_2$. На рентгенограмме заметно присутствие второй фазы, которую из-за небольшого количества невозможно идентифицировать.

4.3. Взаимодействие компонентов в системе Sm-Ru-Sn.

Для исследования тройной системы Sm-Ru-Sn было синтезировано 45 сплавов, составы которых приведены на рис. 47 и в таблице П10 (Приложение)

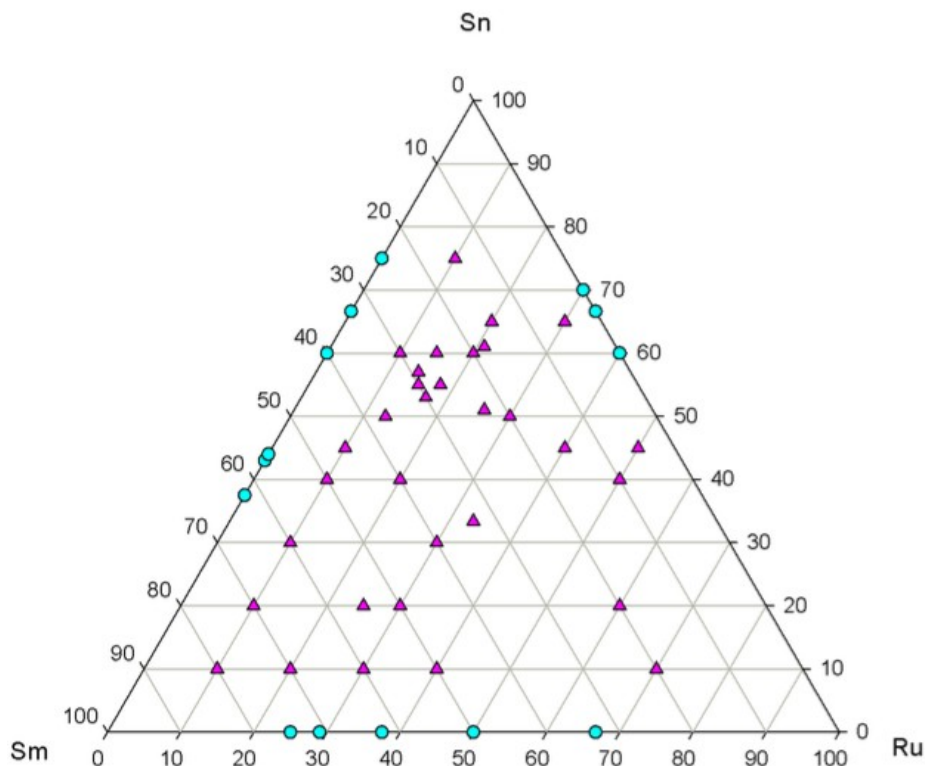


Рис. 47. Количественные составы сплавов системы Sm-Ru-Sn (ат.%). Голубыми точками обозначены двойные соединения. Розовыми точками обозначены 45 синтезированных сплавов.

Синтезированные сплавы были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. Полученные результаты представлены на рис. 46 в виде изотермического сечения диаграммы состояния системы при 600 °С. На рисунке сплошными линиями обозначены установленные нами тройные равновесия. Области гомогенности двойных фаз отмечены голубым цветом, а тройных - красным. Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия, которые в настоящее время нуждаются в дополнительной проверке. Предположения о таких равновесиях основаны на данных из литературы и экспериментальных данных настоящего исследования.

Методами электронной микроскопии и ЛРСА в ряде образцов этой системы обнаруживались области размером от 1 до 1.5 мм, содержащие застывший из жидкого состояния чистый рутений. Это могло быть обусловлено замедленным процессом смешивания компонентов в жидком состоянии. Поэтому часть сплавов была приготовлена по обычной методике через 3-4 процедуры плавления, а другая часть переплавлялась до 8 раз. Как показало дальнейшее исследование, после отжига все приготовленные таким образом сплавы были равновесными.

Некоторые сплавы с высоким содержанием самария частично окислялись на поверхности при шлифовке и полировке образцов, предназначенных для исследования методом ЛРСА. Рентгенофазовый анализ образцов с высоким содержанием самария был затруднен из-за невысокого качества получаемых рентгенограмм. Поэтому установленные в работе равновесия при концентрации самария выше 65 ат.% при выбранной температуре отжига требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Сплавы с содержанием олова более 50 ат.%, а рутения 10 ат.% обладали свойством частично распадаться даже при комнатной температуре, что приводило к появлению чрезвычайно тонких, заметных только в электронном микроскопе кристаллитов олова после полировки образца. Из-за этого эффекта, а также из-за близости составов бинарных соединений SmSn_2 , Sm_3Sn_7 и Sm_2Sn_5 прилегающая к ним область на фазовой диаграмме оказалась слишком сложной для анализа.

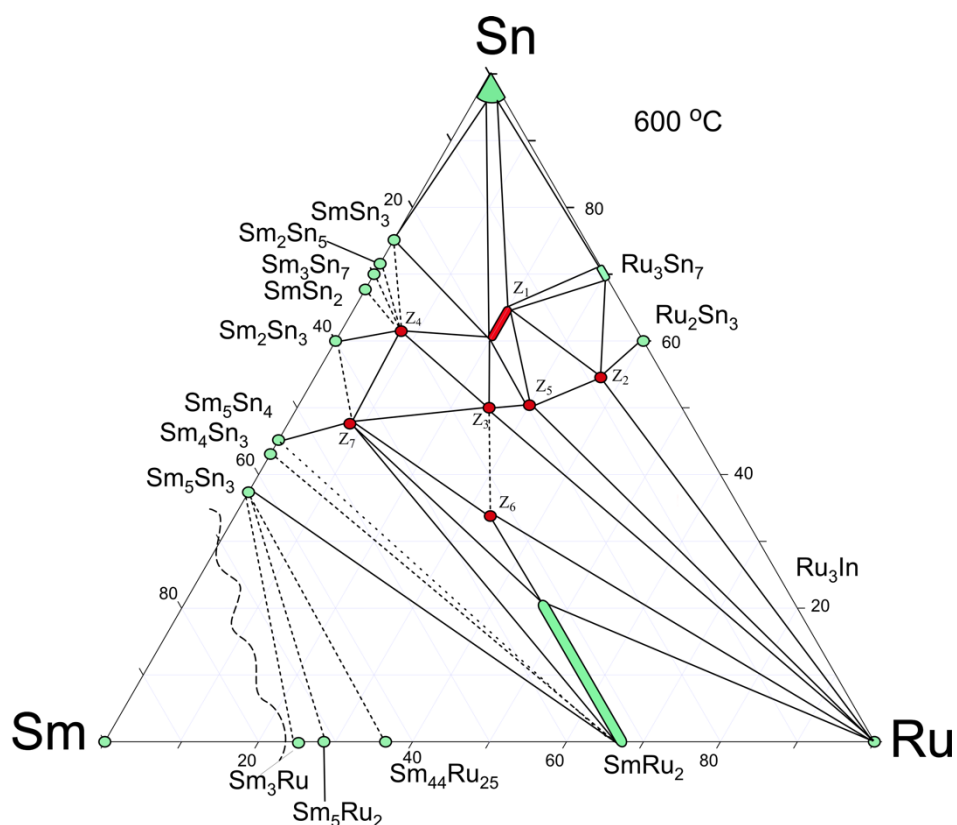


Рис. 48. Изотермическое сечение диаграммы состояния Sm-Ru-Sn при 600 °C. В системе при этой температуре обнаружены следующие тройные соединения: $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ (z_1), SmRu_4Sn_6 (z_2), SmRuSn_2 (z_3), $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ (z_4), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ (z_5), SmRuSn (z_6), $\text{Sm}_{43}\text{Ru}_9\text{Sn}_{48}$ (z_7). Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия.

Основные кристаллографические характеристики тройных соединений системы Sm-Ru-Sn приведены в таб. 28. В настоящем исследовании было установлено, что при 600 °C описанные в литературе два соединения SmRuSn_3 и $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ являются одним тройным интерметаллидом переменного состава $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ (z_1) ($0 \leq x \leq 1$), имеющим область гомогенности от 60 до 65 ат.% Sn. Составы описанных ранее ИМС SmRuSn_3 и $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

находятся на двух противоположных границах этой области. Кроме того, в настоящей работе подтверждено образование известного ранее SmRu_4Sn_6 (z_2), а также обнаружены пять новых тройных интерметаллидов: SmRuSn_2 (z_3), $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ (z_4), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ (z_5), SmRuSn (z_6), $\text{Sm}_{43}\text{Ru}_9\text{Sn}_{48}$ (z_7), отмеченные в табл. 28 зеленым цветом.

Таблица 28. Тройные соединения системы Sm-Ru-Sn.

Фаза	Прототип	Пр. группа	Параметры элементарной ячейки (Å)			Примечания	Температура плавления, °С
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Z ₁ , Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x} (0 ≤ x ≤ 1)	Pr ₃ Rh ₄ Sn ₁₃	<i>Pm-3n</i>	9.6684(5) 9.6839(5)	-	-	Монокристалл, 15 ат.% Се Порошок	
Z ₂ , SmRu ₄ Sn ₆	YRu ₄ Sn ₆	<i>I-42m</i>	6.8832(3)	-	9.7645(5)	Порошок	
Z ₃ , SmRuSn ₂	MgCuAl ₂	<i>Cmcm</i>	4.3954(19)	10.783(13)	7.417(2)	Монокристалл	1132(1)
Z ₄ , SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	Производный CeNi _{1-x} Si ₂	<i>Cmcm</i>	4.5398(7)	16.5651(3)	4.40448(7)	Монокристалл	1160
Z ₅ , Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅ (новый)	<i>I-43m</i>	9.4540(1)	-	-	Монокристалл	
Z ₆ , SmRuSn	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	7.5016(17)	-	4.2068(11)	Порошок	
Z ₇ , Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	Неизвестно	Неизвестно	-	-	-	ЛРСА	

4.3.1. Фаза $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ ($0 \leq x \leq 1$).

В настоящей работе установлено, что между составами $\text{Sm}_{20.0}\text{Ru}_{20.0}\text{Sn}_{60.0}$ и $\text{Sm}_{15.0}\text{Ru}_{20.0}\text{Sn}_{65.0}$ (ат. %), соответствующими формулам описанных в литературе соединений SmRuSn_3 и $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, существует область гомогенности, подобно тому, как это наблюдалось в системе Ce-Ru-Sn. В этой области концентраций были приготовлены и исследованы методами ЛРСА и РФА сплавы, составы которых приведены в таблице 39. На поверхности одного из образцов был найден кристалл удовлетворительного качества, что позволило изучить структуру основной фазы методом РСА.

Было установлено, что в этой области системы существует кубическая фаза переменного состава $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Она кристаллизуется в структуре типа $\text{Pr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, пространственная группа $Pm\bar{3}n$. Подобно аналогичной структуре в системе Ce-Ru-Sn, особенностью структуры $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ является то, что одна из кристаллографических позиций – $2a$ – может быть полностью занята как атомами олова, так и атомами церия, а также их статистической смесью. (Рис. 49, 50), что и обуславливает образование области гомогенности на изоконцентрате 20 ат.% Ru в интервале от 15 до 20 ат.% Sm. Это было установлено анализом рентгенограмм сплавов, находящихся в крайних точках области гомогенности ($\text{Sm}_{20.0}\text{Ru}_{20.0}\text{Sn}_{60.0}$ и $\text{Sm}_{15.0}\text{Ru}_{20.0}\text{Sn}_{65.0}$, ат.%) по методу Ритвельда. Таким образом, в ходе работы были с одной стороны подтверждены литературные данные о существовании соединений в точках, соответствующих составам SmRuSn_3 и $\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, а с другой – впервые показано, что между этими точками существует область гомогенности. В таблице 29 приведены параметры элементарной кубической ячейки в зависимости от концентрации.

Таблица 29. Составы сплавов, относящиеся к фазе переменного состава $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$.
Изменение параметра элементарной ячейки в зависимости от содержания олова и самария.

Образец	Sm, ат. %	Ru, ат. %	Sn, ат. %	a , Å
SRN-1	15	20	65	9.6684(5)
SRN-28	18	20	62	9.6774(6)
SRN-2	20	20	60	9.6839(5)

Для подтверждения существования области гомогенности были синтезированы дополнительные сплавы с промежуточными составами элементов – самария и олова (Табл. 29). Исходя из результатов ЛРСА нескольких образцов, а также проведенного

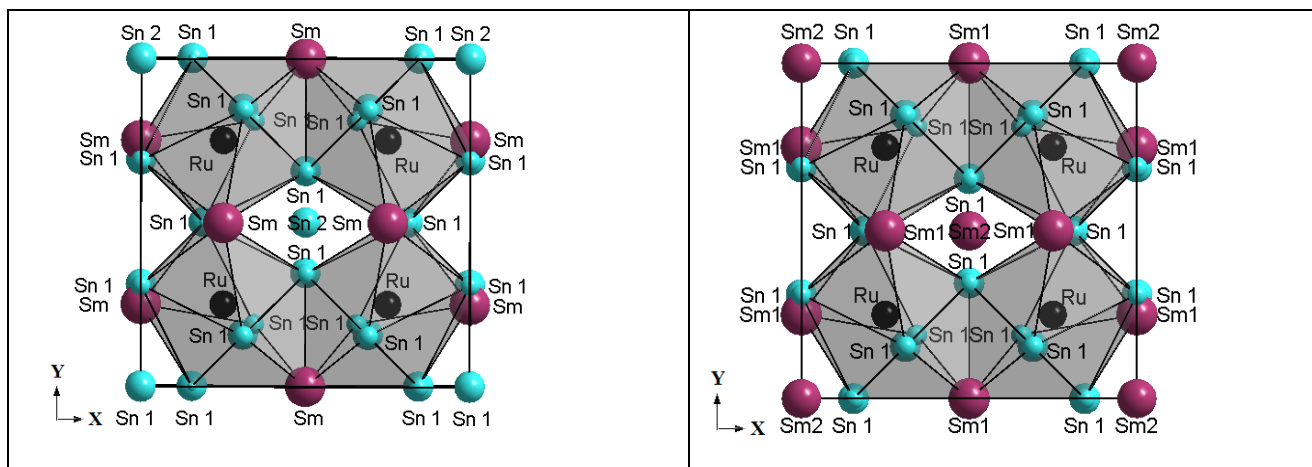


Рис. 49. Сравнение проекций элементарных ячеек соединений $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ в крайних точках области гомогенности на плоскость XY. Левая панель: при $x=0$ ($\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$); правая панель: при $x=1$ (SmRuSn_3).

Рис. 50. Координационное окружение атомов в структуре $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$. Верхняя панель: при $x=0$ ($\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$); нижняя панель: $x=1$ (SmRuSn_3).

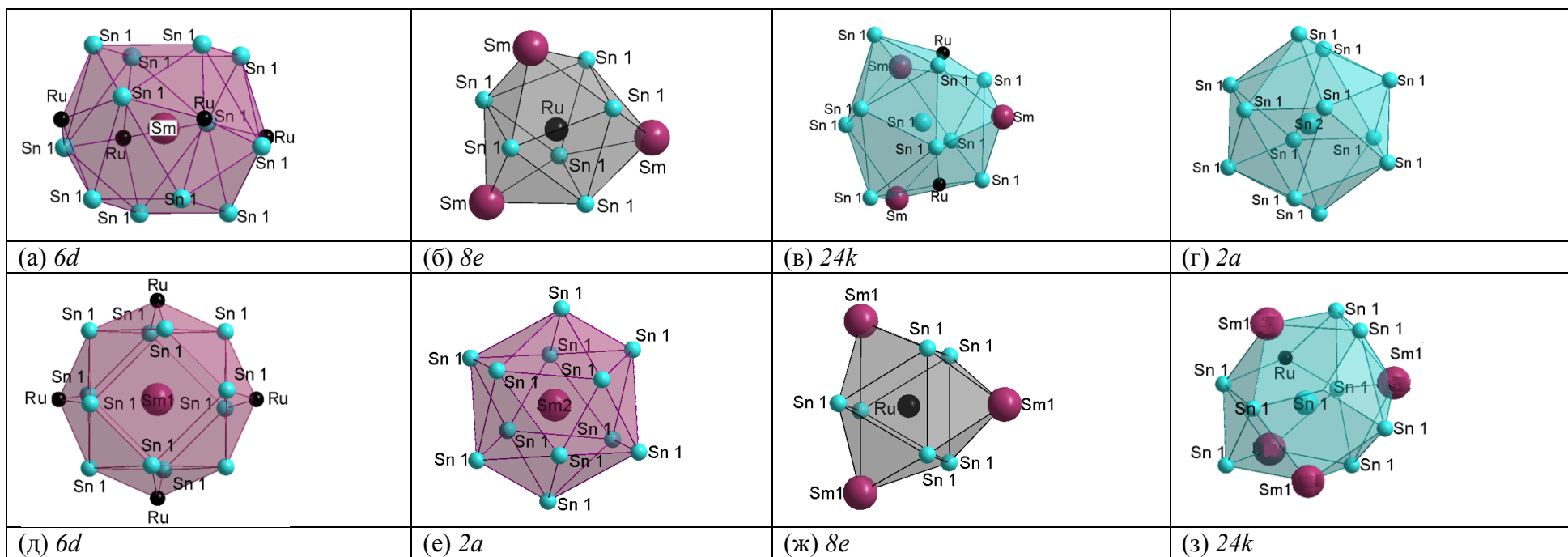


Таблица 30. Условия рентгеноструктурного эксперимента для соединения $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $T=298\text{ K}$ и его кристаллографические параметры при $x=0$.

Состав фазы по ЛРСА [ат. %]	$\text{Sm}_{16.6}\text{Ru}_{20.5}\text{In}_{62.9}$
Размер кристалла, мм	0.04*0.04*0.04
Излучение, длина волны λ , Å	MoK α ; 0.71073
Пространственная группа	$Pm-3n$ (No.223)
Параметры эл.яч., Å	$a = 9.6684(15)$
Объем эл. яч., Å ³ , Z	903.8(2), 8
Молекулярная масса, г/моль	370.11
Расчитанная плотность, г/см ³	5.44
Коэффициент абсорбция, мм ⁻¹	21.377
Коэффициент F (000)	1248
Диапазон съемки θ , °	$2.98 \leq \theta \leq 38.43$
Интервал съемки	$-16 \leq h \leq 16$
	$-16 \leq k \leq 16$
	$-16 \leq l \leq 16$
Общее кол-во рефлексов	19415
Кол-во независимых рефлексов (R_{int})	483 (0.059)
Количество рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	429 (0.015)
Число уточняемых параметров	13
GOF по F^2	1.286
R1 / R1 (все рефлексы)	0.036 / 0.041
wR2 / wR2 (все рефлексы)	0.121 / 0.125

Таблица 31. Координаты атомов и тепловые параметры (Å²) в структуре $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=0$.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sm1	6d	0.25	0.5	0	0.091(2)
Sn1	24k	0	0.31002(3)	0.15561(7)	0.0122(2)
Sn2	2a	0	0	0	0.0108(3)
Ru1	8e	0.25	0.25	0.25	0.0181(6)

Таблица 32. Некоторые значения межатомных расстояний в соединении $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=0$ в атомном окружении (до 3.5 Å).

Атом 1, КЧ	Атом(ы) 2	Расстояние
Sm 16	4Sn1	3.3803(6)
	8Sn1	3.3880(6)
Sn1 14	2Ru	2.6481(4)
	1Sn1	3.0082(7)
	2Sn1	3.1752(7)
	2Sm	3.3880(6)
Ru1 9	5Sn1	2.6481(4)
	2Sm	3.4183(5)
Sn2 12	8Sn1	3.3536(12)

рентгенофазового анализа по порошку была определена зависимость изменения параметра элементарной ячейки. Увеличение содержания самария от 15 до 20 ат.% сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки от $a=9.6684(5)$ до $9.6839(5)$ Å (Табл. 29).

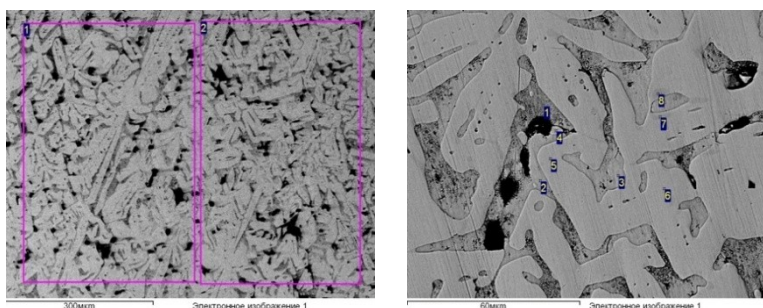


Рис. 51. Микроструктура образца системы Sm-Ru-Sn маркировкой SRN-28 ($\text{Sm}_{18.0}\text{Ru}_{20.0}\text{Sn}_{62.0}$), основной фазой является фаза переменного состава $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$. В образце обнаружены микроколичества дополнительной фазы SmSn_3 (правая панель: точки 1, 8, 4).

Кроме основной фазы $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ сплав $\text{Sm}_{15}\text{Ru}_{20}\text{Sn}_{65}$ (ат. %) содержал олово и двойную фазу Ru_3Sn_7 . Порошковая рентгенограмма этого образца приведена на рис. 52, а условия рентгеновского эксперимента и основные структурные характеристики фазы $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ (для $x=0$) представлены в табл. 30-32.

Проекции элементарной ячейки $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=0$ и $x=1$ представлены на рис. 49, координационное окружение атомов в независимых кристаллографических позициях приведены на рис. 50.

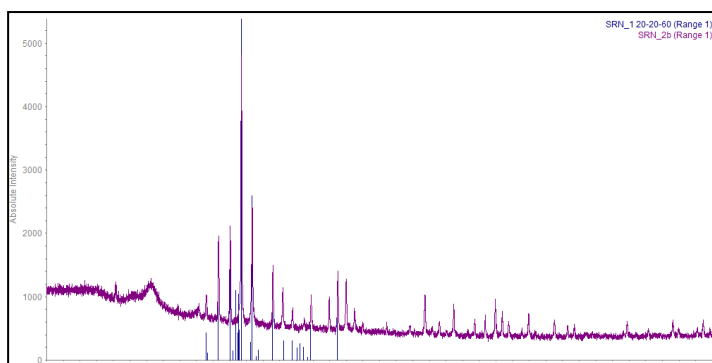


Рис. 52. Соотношение рентгенограммы образца маркировкой SRN-1 и основных пиков образца SRN-2. Положение и интенсивность основных пиков, относящихся к фазе переменного состава $z_1\text{-Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$, совпадают.

При движении по изоконцентрате от точки содержания самария от 15 (ат. %) до 20 (ат. %) атомы олова в кристаллографических позициях $2a$ замещаются на атомы самария, большие по размеру, что сопровождается ростом параметра a элементарной ячейки. При сравнении координационного окружения в кристаллографических позициях, занимаемых атомами самария и олова -

$2a$ и $6d$ – можно наблюдать отсутствие весомых изменений в окружении атомами-соседями. Координационный полиэдр атома самария $\text{Sm}2$ в позиции $2a$ в структуре соединения $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=1$ (SmRuSn_3) представляет собой искаженный икосаэдр (Рис. 50, е), в вершинах которого находятся атомы олова $\text{Sn}1$. В другой крайней точке области гомогенности $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ при $x=0$ ($\text{Sm}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$) в позиции $2a$ находятся атомы олова $\text{Sn}2$. Его

координационное окружение также представляет собой икосаэдр с атомами олова Sn1 в вершинах, но правильный (Рис. 50, г).

4.3.2. Новое соединение $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$.

В сплаве с маркировкой SRN-45 было обнаружено новое соединение состава $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, которое представляет собой новый структурный тип и не имеет аналогов. Новую фазу удалось зарегистрировать в образцах различных составов - SRN-5, SRN-34, SRN-24 и SRN-45. Соединение находится в равновесном состоянии при температуре 600 °С и образует фазовые равновесия с близлежащими интерметаллидами – фазой переменного состава $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ и SmRuSn_2 .

Микроструктуры сплавов, содержащих в своем фазовом составе соединение $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, представлены на рис. 53.

В большинстве случаев, когда основной фазой образца является фаза $z_6 - \text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, в процессе синтеза возникали сложности из-за непроплава рутения. Образец с маркировкой SRN-45 исходного состава Sm10.0Ru60.0Sn30.0 по данным РФА содержал три фазы – рутений, $z_1 - \text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ и $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, - и служил для исследования структуры $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ методом РФА.

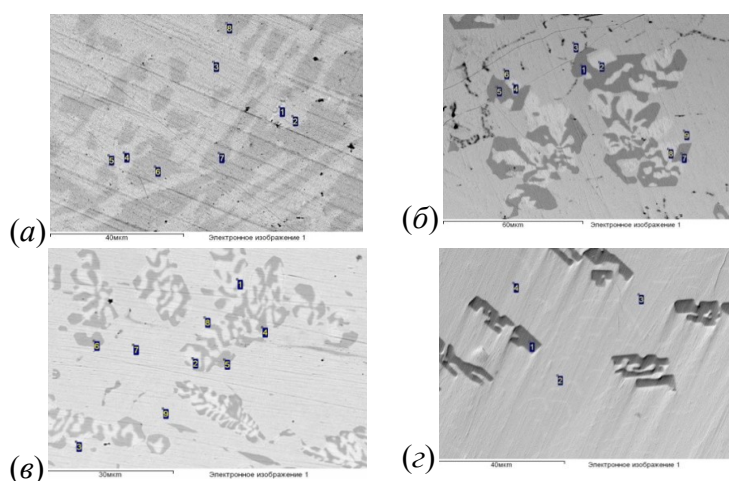


Рис. 53. Микроструктуры сплавов: (а) – $\text{Sm}_{20.0}\text{Ru}_{30.0}\text{Sn}_{50.0}$, фаза $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ соответствует точкам 6, 7, 8 – темно-серая область; (б) – $\text{Sm}_{15.0}\text{Ru}_{40.0}\text{Sn}_{45.0}$, фаза $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ соответствует точкам 3, 6, 8 – светло-серые области; (в) – $\text{Sm}_{70.0}\text{Ru}_{10.0}\text{Sn}_{20.0}$, фаза $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ соответствует точкам 7, 8, 9 – является основной; (г) – $\text{Sm}_{10.0}\text{Ru}_{60.0}\text{Sn}_{30.0}$, фаза $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ соответствует точкам 2, 3, 4 – является основной.

Соединение $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ кристаллизуется в кубической элементарной ячейке с параметром $a=9.4540(1) \text{ \AA}$, пр.гр. $I-43m$ и имеет 4 независимых кристаллографических позиции, две из которых занимают атомы олова. Проекция элементарной ячейки на координатную плоскость XY, а также координационные полиэдры, представлены на рис. 54-55.

Координационным окружением атомов самария является тригональная призма с семью дополнительными атомами (Рис. 54, а).

Координационные полиэдры атомов рутения Ru и олова Sn1 представляют собой тригональные призмы с тремя дополнительными атомами (Рис. 54, б и в). Координационным полиэдром атомов олова Sn2 является выпуклый

10-ти вершинник, который условно можно считать производным от тригональной призмы с четырьмя дополнительными атомами (Рис. 54, з).

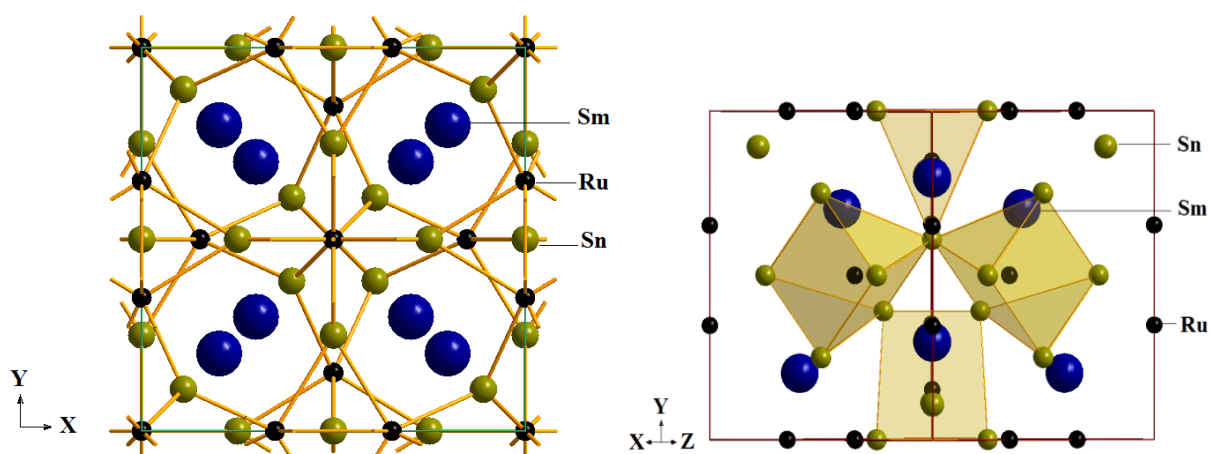


Рис. 55. Проекция элементарной ячейки $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ на координатную плоскость XY (левая панель); проекция элементарной ячейки $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ на плоскость, содержащую главную диагональ (правая панель).

Структура $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ (рис. 55) может быть представлена как производная от структуры известного ранее двойного соединения Ru_3Sn_7 (рис. 56), которое кристаллизуется в кубической элементарной ячейке и относится к centrosymmetric пространственной группе $Im\bar{3}m$ с параметром $a=9.3721 \text{ \AA}$, близким к значению параметра $a=9.4540 \text{ \AA}$ соединения $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$. Сходство данных структур также подтверждается наличием близких координат атомов. Атомы олова в кристаллографической позиции $12d$ и атомы рутения в позиции $12e$ в обеих структурах имеют одинаковые координаты. А отсутствие в структуре $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ центра инверсии приводит к тому, что позиция $16f$ в Ru_3Sn_7 , занимаемая атомами олова, распадается в $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ на две позиции $8c$, одну из которых занимают атомы олова, а другую – атомы самария. Таким образом, путем упорядоченного замещения половины атомов олова на атомы самария, сопровождающегося потерей центра симметрии, структура двойного станнида Ru_3Sn_7 преобразуется в структуру тройного станнида $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$. Координационным окружением атомов олова ($12d$) в Ru_3Sn_7 является четырехугольная искаженная антипризма (Рис. 51), в то время как в $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ координационный полиэдр Sn_2 представляет собой искаженную антипризму с явно уменьшенными сторонами одного из оснований (Рис. 50, з).

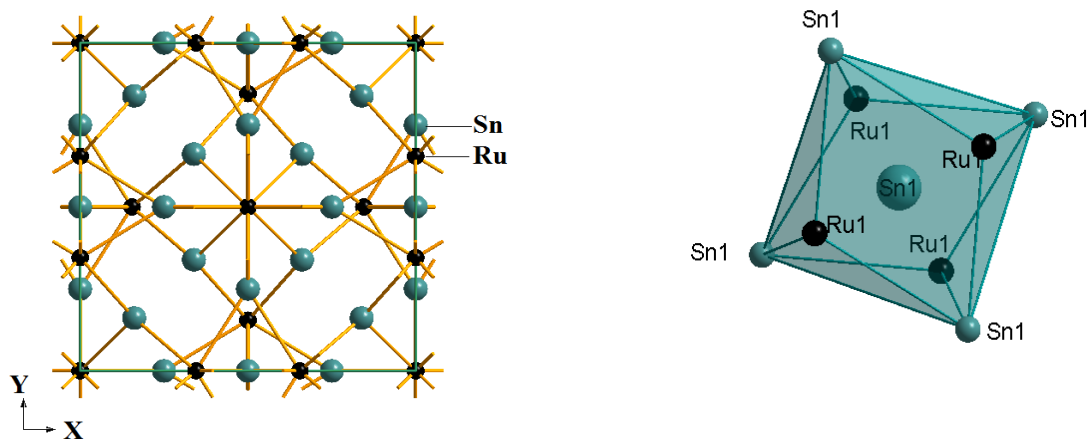


Рис. 56. Проекция элементарной ячейки Ru_3Sn_7 на координатную плоскость XY.

Структура $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ представляет собой новый структурный тип. Кристаллографические параметры представлены в табл. 33-34, некоторые межатомные расстояния ($d < 3.9 \text{ \AA}$) - в табл. 35.

Согласно результатам РФА и ЛРСА сплав состава $\text{Sm}_{10.0}\text{Ru}_{60.0}\text{Sn}_{30.0}$ содержит три фазы: основную $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ и дополнительные – Ru и SmRu_4Sn_6 . Рентгенограмма сплава состава была уточнена методом Ритвельда с использованием структурных моделей трех фаз. Результаты уточнения представлены на рис. 57. Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы хорошо соответствуют друг другу. Результаты критериев достоверности являются приемлемыми для данного типа уточнения: $R_F=0.013$, $R_B=0.017$, $\chi^2=1.47$.

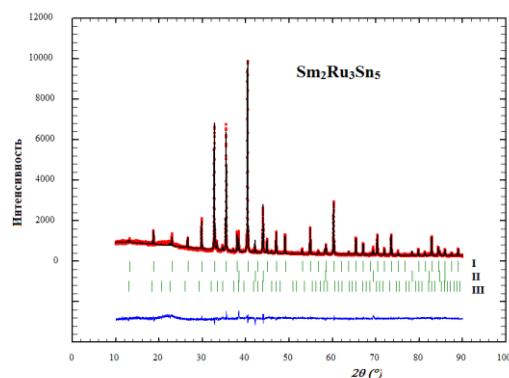


Рис. 57. Результаты уточнения структуры $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ методом Ритвельда с учетом содержания трех фаз (I – $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, II – Ru, III – SmRu_4Sn_6). Содержание основной фазы $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ составляет 73.8%.

Таблица 33. Кристаллографические данные и параметры РФА эксперимента с учетом уточнения методом Ритвельда для соединения $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$.

Состав, EDX, at. %	$\text{Sm}_{17.4}\text{Ru}_{31.5}\text{Sn}_{51.1}$
Излучение, длина волны λ , Å	$\text{CuK}_{\alpha 1}$; 1.54056
Простр. Группа, №	$I-43m$ (No.217)
Параметры элементарной ячейки, Å	$a=9.4540(1)$
Объем ячейки, Å ³ , Z	844.98(1), 4
Молярная масса, г/моль	708.56
Диапазон углов 2θ , °	$10.0 \leq \theta \leq 89.99$
Кол-во измеренных рефлексов	146
Кол-во независимых рефлексов для фазы $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	56
Кол-во уточняемых параметров	25
R_p / wR_p	0.037/0.058
R_B / R_F	0.017/0.013
χ^2	1.47

Таблица 34. Атомные координаты в параметры теплового смещения в $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	U_{iso} , Å ²
Sm1	$8c$	0.29972(12)	0.29972(12)	0.29972(12)	0.0205(7)
Sn1	$8c$	0.11571(15)	0.11571(15)	0.11571(15)	0.0179(9)
Sn2	$12d$	0.25	0.5	0	0.0207(8)
Ru1	$12i$	0	0.3512(2)	0	0.0188(6)

Таблица 35. Некоторые межатомные расстояния в структуре $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом1	Атом 2	Расстояние, Å
Sm1	1 Sn1	3.0131(18)	Ru1	2 Sn1	2.711(2)	Sn1	Ru1	2.711(2)
КЧ=12	3 Ru1	3.0341(14)	КЧ=9	2 Sm1	3.0341(14)	КЧ=10	1 Sm1	3.0131(18)
	2 Sn1	3.1942(18)		4 Sn2	2.7505(10)		3 Sn1	3.094(2)
	6 Sn2	3.4402(11)		1 Ru1	2.814(3)		3 Sm1	3.1942(18)
						Sn2	4 Ru1	2.7505(10)
						КЧ=12	4 Sm1	3.4402(11)
							4 Sn2	3.3424(10)

4.3.3. Фаза z_5 -SmRu_{0.26(1)}Sn₂

На поверхности отожженного сплава состава Sm30.0Ru10.0Sn60.0 были обнаружены кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа. Дальнейшие исследования сплава были проведены методами локального рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа.

Согласно полученным результатам рентгеноструктурного анализа соединение SmRu_{0.26(1)}Sn₂ кристаллизуется в ромбической структуре (пространственная группа *Cmcm*) с параметрами элементарной ячейки $a=4.5398(7)$ Å, $b=16.5651(3)$ Å, $c=4.40448(7)$ Å. Такие параметры соответствуют модели, производной от структурного типа CeNi_{1-x}Si₂ [131]. Проекция элементарной ячейки SmRu_{0.26(1)}Sn₂ представлена на рис. 61, координационное окружение на рис.62, а основные кристаллографические параметры и массив межатомных расстояний, полученных в ходе PCA для структуры SmRu_{0.26(1)}Sn₂, представлены в таблицах 36-39.

Достоверность полученной кристаллической модели SmRu_{0.26(1)}Sn₂ была подтверждена экспериментами по порошковой дифракции медного и синхротронного излучений. Для этого были синтезированы дополнительные образцы состава Sm30.0Ru10.0Sn60.0, Их фазовый и химический составы были протестированы методами ЛРСА и РФА. Лучшие образцы SRN-54-1 (Sm30.8Ru7.7Sn61.5) и SRN-54-2 (Sm31.0Ru7.5Sn61.5) были отобраны для съемки на синхротронном излучении. Микроструктуры этих сплавов представлены на рис. 58. Существенным является практически однофазный состав образцов. Однако, в образце SRN-54-1 было некоторое количество второй фазы в эвтектике состава Sm17.0Ru66.0Sn17.0.

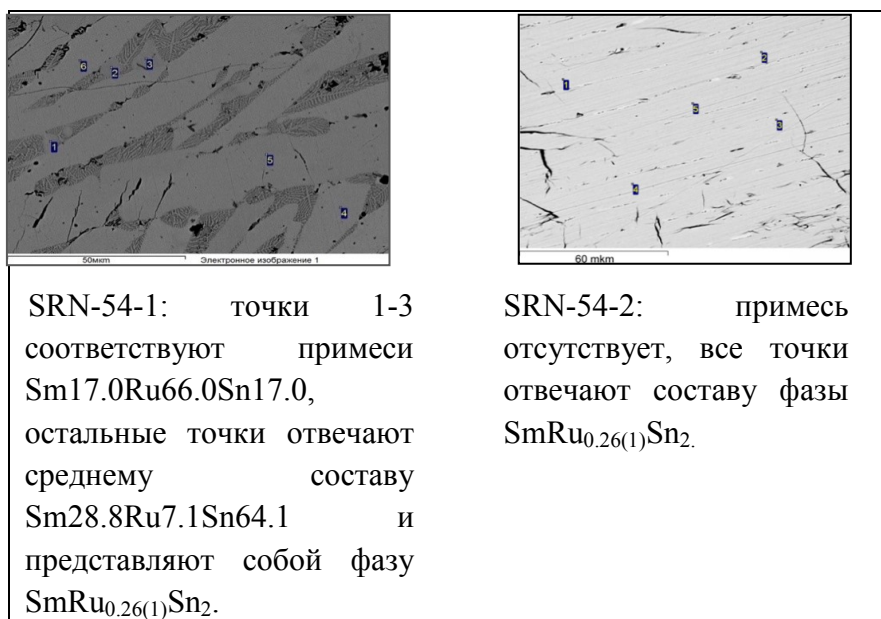


Рис. 58. Изображение микроструктуры образцов SRN-54-1 (слева), SRN-54-2 (справа).

Рентгеновские дифрактограммы двух дополнительных образцов из табл. 46 представлены на рис. 59.

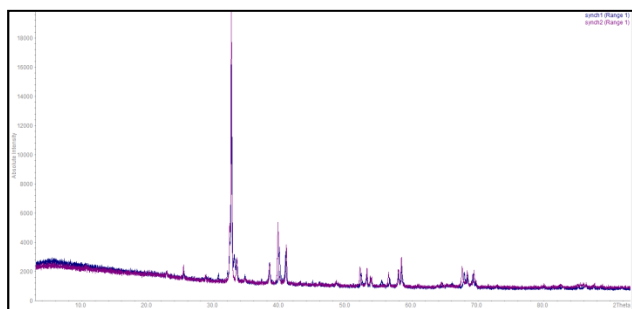


Рис. 59. Рентгеновские дифрактограммы образцов SRN-54-1, SRN-54-2 на одном графике. Измерены на лабораторном порошковом дифрактометре STOE STADI-P.

На рентгеновских дифрактограммах двух сплавов (Рис. 55) удается точно идентифицировать рефлексы, соответствующие примесной фазе. Значительные различия видны при сравнении двух рентгеновских дифрактограмм образцов SRN-54-1 и SRN-54-2 при значениях $2\theta=33.1^\circ$, 37.1° , 55.4° , 66.0° , дополнительные рефлексы соответствуют неизвестной фазе в образце SRN-54-1. Образец SRN-54-2 по результатам первичного локального и рентгенофазового анализа являлся практически чистым. Этот образец использован для получения дифракционной картины на международной станции синхротронного излучения ID22 с целью окончательного выбора одной из двух кристаллических моделей нового соединения $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$.

Полученные интенсивности были обработаны с помощью программы MRIA. Методом Ритвельда было определено, что кристаллическая модель соединения $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ относится к семейству, производному от структурно типа $\text{CeNi}_{1-x}\text{Si}_2$. Полученные значения $R_p=0.038$,

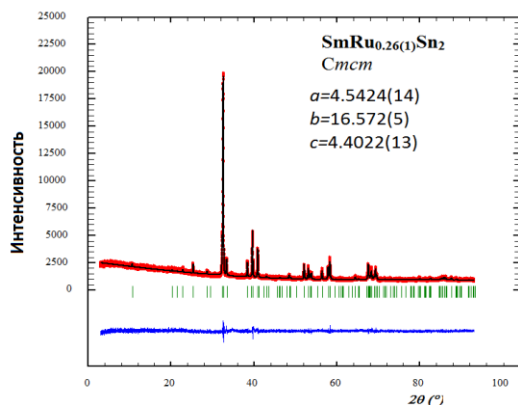


Рис. 60. Уточнение методом Ритвельда структуры $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ на основании полученной дифрактограммы образца SRN-54-2 с использованием кристаллической модели, производной от $\text{CeNi}_{1-x}\text{Si}_2$. $R_p=0.038$, $R_{wp}=0.050$, $\chi^2=2.07$.

$R_{wp}=0.050$, $\chi^2=2.07$ свидетельствуют о правильности структурной модели. Результат уточнения методом Ритвельда с использованием отражений, полученных на синхротронном излучении, представлен на рис. 60.

Проекция элементарной ячейки представлена на рис. 61. Условия проведения и результаты рентгеноструктурного эксперимента, включая координаты атомов и параметры тепловых колебаний – в табл. 36-38, соответственно.

Координационное окружение независимых атомных позиций представлено на рис. 62. Полиэдры построены в пределах величин межатомных расстояний до 3.75 Å (таблица 39). Ближайшее окружение атомов самария представляет собой искаженную шестиугольную призму состава [Ru₄Sn₈] с тремя дополнительными атомами – 2 атомами Sn₃ и 1 атомом Ru (Рис. 62,

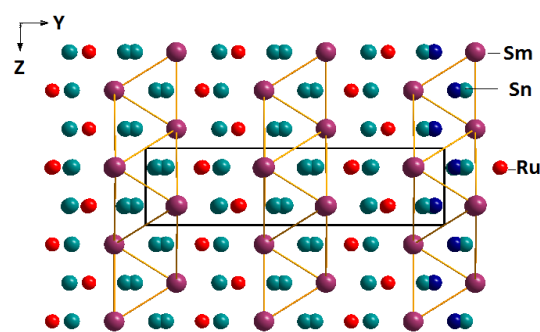


Рис. 61. Проекция элементарной ячейки $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ на координатную плоскость YZ. Темно-синим цветом выделены атомы олова Sn₂, расположенные на допустимом расстоянии от атомов рутения.

фиолетовым цветом, КЧ=15). Атомы рутения окружены искаженной четырехугольной призмой, состоящей из атомов самария и рутения [Sm₄Ru₄] с дополнительными атомами над каждой гранью. Один атом самария [Sm] и один атом олова [Sn] располагаются над верхним и нижним основаниями призмы, еще 4 атома олова [Sn₄] – над боковыми гранями. (Рис. 62, красным цветом, КЧ=14). Характер координационного окружения атомов рутения в Sm_4RuSn_8 существенно отличается от окружения атомов этого сорта в Ce_3RuSn_6 , где они окружены искаженной четырехугольной призмой только с двумя дополнительными атомами (рис. 62).

Атомы олова Sn₁ имеют в своем координационном окружении 9 атомов в форме тригональной призмы с тремя дополнительными атомами над четырехугольными гранями - Sm, Sn₂ и Ru – [Sm₆Sn₂Ru] (Рис. 58, нижняя панель, голубым цветом, КЧ=9). Координационное окружение атомов олова Sn₂ представляет собой искаженную тетрагональную призму состава [Sm₄Sn₄] с двумя дополнительными атомами самария (Рис. 62, нижняя панель, голубым цветом, КЧ=10). Координационным полиэдром атомов олова Sn₃ является искаженная тетрагональная призма [Sm₂Sn₆] с двумя дополнительными атомами рутения, расположенными на основаниях призмы, а также дополнительными парами атомов самария и рутения, располагающихся над боковыми гранями (Рис. 62, нижняя панель, голубым цветом, КЧ=14).

Таблица 36. Кристаллографические параметры и условия рентгеноструктурного эксперимента (PCA) $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$.

Состав, ЛРСА, at. %	Sm30.8Ru7.7Sn61.5	
Размер кристалла, мм	0.1×0.06×0.05	
Излучение, длина волны, λ, Å	MoKα; 0.71073	
Пространственная группа	Cmcm (No. 63)	
Размеры элементарной ячейки, Å	РСА данные	РФА данные
	a=4.5398(7) b=16.5651(3) c=4.4022(13)	a=4.5351(1) b=16.5643(4) c=4.4137(3)
Объем элементарной ячейки, Å ³ , Z	331.38(17), 4	
Молярная масса, гр/моль	1165.70	
Вычисленная плотность, гр/см ³	11.683	
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	37.407	
F (000)	988	
Диапазон углов θ, °	2.46 - 34.90	
Диапазон индексов Миллерае	-7 ≤ h ≤ 7	
	0 ≤ k ≤ 26	
	-7 ≤ l ≤ 2	
Количество отражений	996	
Количество независимых отражений (Rint)	434 (0.067)	
Количество рефлексов с I > 2σ(I) (Rσ)	335 (0.033)	
Количество уточняемых параметров	22	
GOF по F ²	1.176	
R1 / R1 (все отражения)	0.068 / 0.053	
wR2 / wR2 (все отражения)	0.147 / 0.14	

Таблица 37. Атомные координаты и параметры теплового смещения в структуре $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	U _{eq} , Å ²
Sm1	4c	0	0.39896(6)	¼	0.0070(3)
Ru1	4c	0	0.1973(3)	¼	0.0032(11)
Sn1	4c	0	0.0389(5)	¼	0.0022(13)
Sn2	4c	0	0.0680(2)	¼	0.0089(5)
Sn3	4c	0	0.75205(16)	¼	0.0283(5)

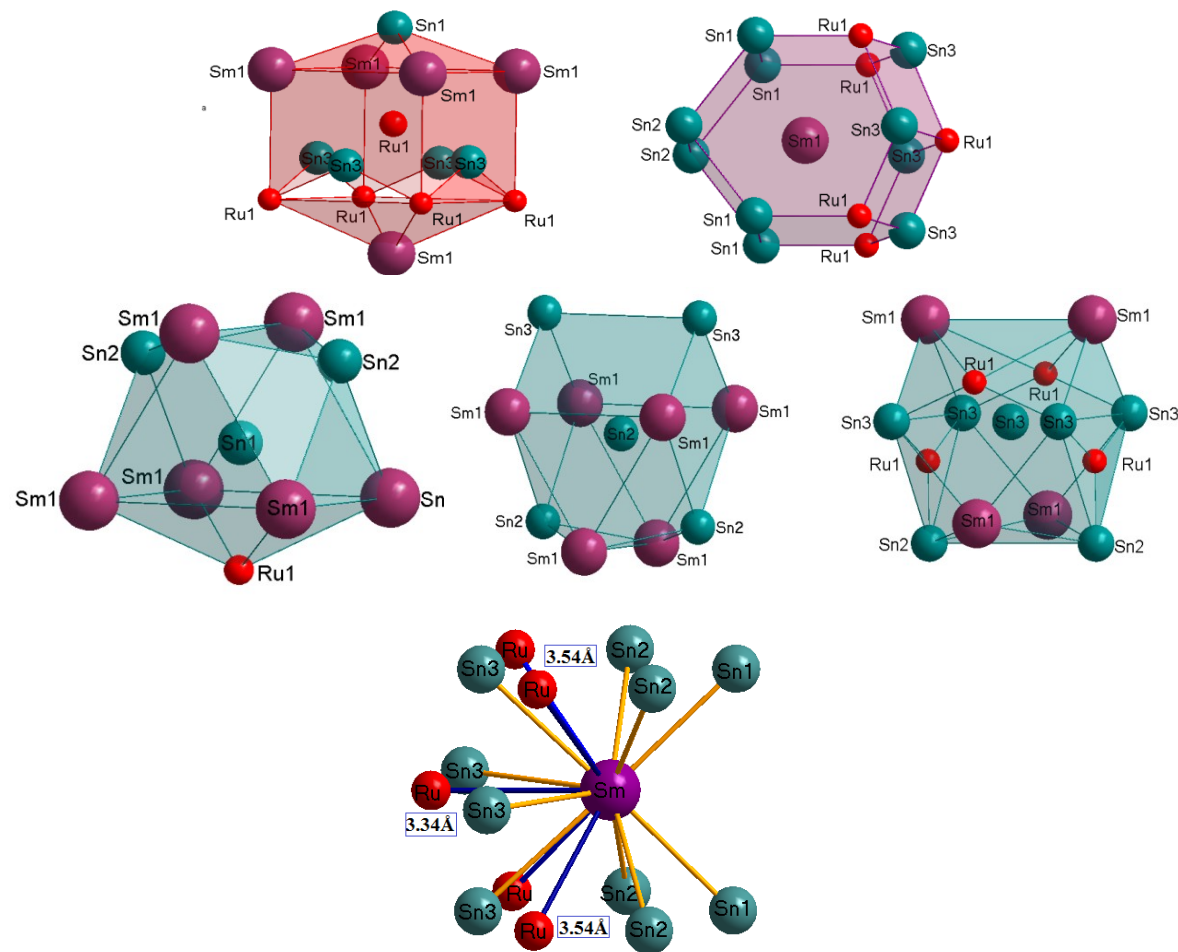
Таблица 38. Параметры анизотропного смещения (Å²) в структуре $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$.

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sm1	0.0034(4)	0.0028(4)	0.0147(5)	0	0	0
Ru1	0.007(2)	0.000(2)	0.000(2)	0	0	0
Sn1	0.0035(19)	0.003(2)	0.0030(19)	0	0	0
Sn2	0.0029(7)	0.0166(14)	0.0072(8)	0	0	0
Sn3	0.0139(7)	0.0365(11)	0.0346(11)	0	0	0

Таблица 39.

Некоторые значения межатомных расстояний в соединении (\AA) $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ ($\Delta < 0.0013 \text{\AA}$).

Атом 1,	Атом(ы) 2	Расстояние
КЧ		
Sm 15	4Sn2	3.2099(10)
	2Sn1	3.246(6)
	4Sn1	3.326(3)
	2Sn3	3.330(2)
Ru 14	1Sn2	2.144(6)
	2Sn3	2.356(2)
	2Sn3	2.446(2)
	4Sm	3.542(2)
Sn1 9	2Sn1	2.551(9)
	1Ru	2.625(10)
	2Sn2	2.825(7)
	2Sm	3.246(6)
	4Sm	3.346(3)
	Sn2 10	2Sn1
2Sn2		3.149(6)
4Sm		3.2099(10)
2Sm		3.606(3)
Sn3 14	2Ru	2.446(2)
	4Sn3	3.1635(7)
	2Sm	3.330(2)
	2Sm	3.333(2)

Рис. 62. Координационное окружение атомов в структуре $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$.

4.3.4. Фаза z_4 -SmRuSn₂.

Кристаллическая структура соединения SmRuSn₂ была впервые определена в ходе изучения фазовых равновесий в тройной системе Sm-Ru-Sn при помощи метода рентгеноструктурного анализа. В процессе определения структуры нового соединения было установлено, что соединений аналогичного состава не было обнаружено в тройной системе Ce-Ru-Sn.

Состав нового соединения SmRuSn₂ был подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа, результаты представлены в табл. 40. Изображение микроструктуры представлено на рис. 63.

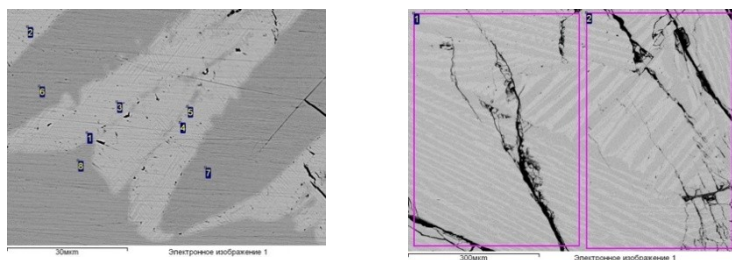


Рис. 63. Микроструктура образца SRN-50: точки 1-5 соответствуют фазе SmRuSn₂ - Sm_{23.2}Ru_{25.7}Sn_{51.1}, точки 6-8 (светло-серая фаза) отвечают среднему составу Sm_{27.7}Ru_{11.6}Sn_{60.6} и представляют собой фазу SmRu_{0.26(1)}Sn₂.

Первоначально синтезированный образец с маркировкой SRN-50 содержал примесную фазу – SmRu_{0.26(1)}Sn₂, что было подтверждено с помощью рентгенофазового анализа.

Однако, на поверхности образца удалось найти кристаллы, пригодные для проведения PCA. Согласно монокристалльным данным, новое

соединение кристаллизуется в ромбической элементарной ячейке, отвечает структурному типу MgCuAl₂ [168], пространственная группа *Cmcm*, и имеет параметры элементарной ячейки: $a=4.3954(19)$ Å, $b=10.3783(13)$ Å, $c=7.417(2)$ Å, $Z=4$. Условия проведения рентгеноструктурного эксперимента, атомные координаты и анизотропные параметры смещения атомов представлены в табл. 40-42. Изображение проекций элементарной ячейки нового соединения SmRuSn₂ на различные координатные плоскости, а также координационное окружение атомов представлены на рис. 64 и 65, соответственно.

Таблица 40. Кристаллографические параметры и условия рентгеноструктурного эксперимента SmRuSn₂.

Состав, ЛРСА, at. %	Sm _{23.14} Ru _{26.36} Sn _{50.5}
Размер кристалла, мм	0.3×0.03×0.05
Излучение, длина волны, λ, Å	CuKα; 1.5406
Пространственная группа	<i>Cmcm</i> (No. 63)
Размеры элементарной ячейки, Å	РСА данные
	<i>a</i> =4.3954(19) <i>b</i> =10.783(13) <i>c</i> =7.417(2)
Объем элементарной ячейки, Å ³ , Z	348.19(7), 4
Молярная масса, гр/моль	448.80
Вычисленная плотность, гр/см ³	9.325
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	268.64
F (000)	824
Диапазон углов 2θ, °	10.0 - 89.99
Диапазон индексов Миллерае	0 ≤ h ≤ 8
	0 ≤ k ≤ 3
	0 ≤ l ≤ 9
Количество отражений	206
Количество независимых отражений (Rint)	196 (0.084)
Количество рефлексов с I > 2σ(I) (Rσ)	135 (0.036)
Количество уточняемых параметров	12
GOF на F ²	1.152
R1 / R1 (все отражения)	0.066 / 0.069
wR2 / wR2 (все отражения)	0.084 / 0.088

Таблица 41. Атомные координаты и параметры теплового смещения в структуре SmRuSn₂.

Атом	ПВ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq.} , Å ²
Sm	4c	0	0.07118(8)	0.75	0.0087(2)
Sn	4c	0	0.35802(8)	0.54734(10)	0.0083(2)
Ru	4c	0	0.20953(16)	0.25	0.0083(3)

Таблица 42. Параметры анизотропного смещения в структуре SmRuSn₂*.

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Sm1	0.0067(4)	0.0132(4)	0.0061(4)
Sn1	0.0063(3)	0.0140(4)	0.0045(3)
Sn2	0.0057(7)	0.0130(7)	0.0060(6)
Ru1	0.0067(4)	0.0132(4)	0.0061(4)

*U₂₃ = U₁₃ = U₁₂

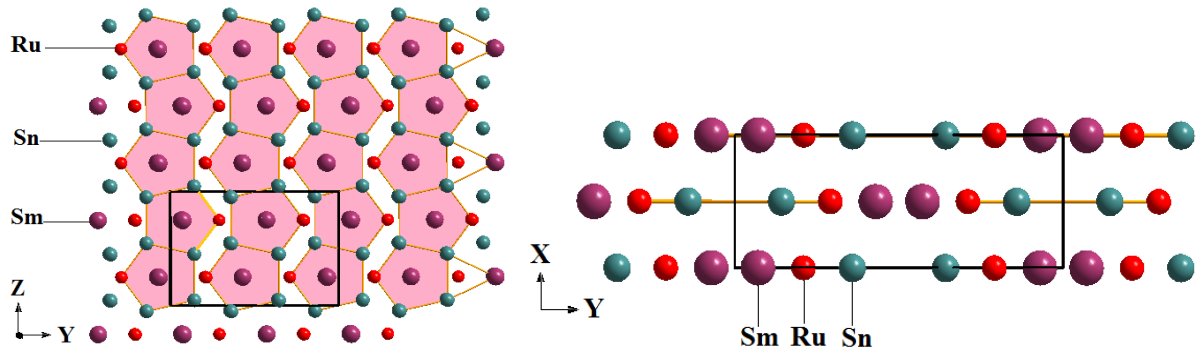


Рис. 64. Проекция элементарной ячейки SmRuSn_2 на плоскость YZ и проекция элементарной ячейки SmRuSn_2 на плоскость XY .

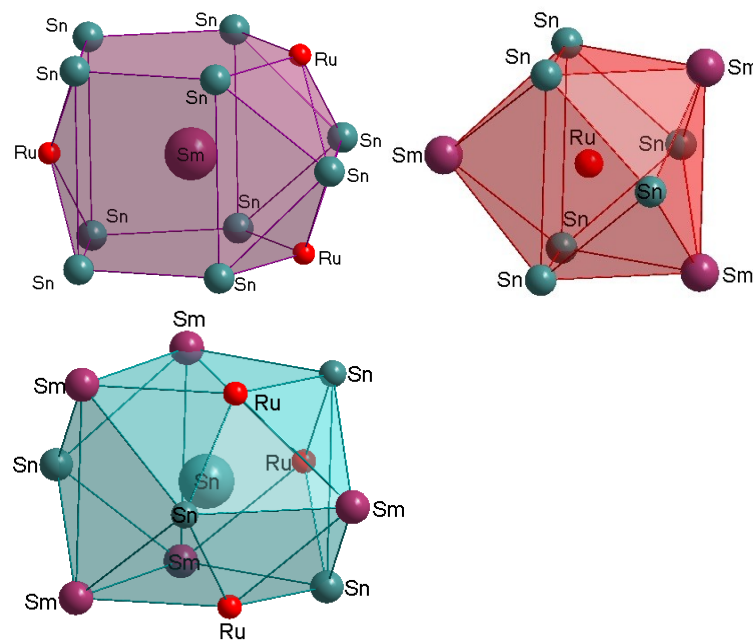
Новое соединение представляет собой структуру, построенную из сконденсированных по общим боковым граням полиэдров самария (Рис. 60). Атомы самария в структуре занимают одну независимую кристаллографическую позицию и расположены внутри искаженных пентагональных призм, с атомами рутения и олова в вершинах.

Таблица 43.

Некоторые значения межатомных расстояний (Å) в соединении SmRuSn₂.

Атом 1,	Атом(ы) 2	Расстояние
КЧ		
Sm 13	Ru	3.027(2)
	4Sn	3.1882(10)
	2Ru	3.2107(17)
	4Sn	3.4389(14)
	2Sn	3.5015(12)
Ru 9	1Sn2	2.7254(14)
	3Sn	2.7400(10)
	Sm	3.027(2)
	2Sm	3.2107(16)
Sn1 12	Ru	2.7254(14)
	2Ru	2.7400(10)
	2Sn	3.0064(18)
	Sn	3.1415(19)
	2Sm	3.1882(10)
	2Sn	3.2615(15)
	2Sm	3.5014(12)

Рис. 65. Координационные полиэдры в структуре SmRuSn₂ (величины межатомных расстояний до 3.6 Å).



Координационными полиэдрами атомов самария являются искаженные пентагональные призмы с тремя дополнительными атомами рутения и олова (Рис. 65, фиолетовым цветом), КЧ=13 (таблица 43). В ближайшей координационной сфере атомов рутения представлена искаженная тригональная призма $[\text{Sm}_2\text{Sn}_4]$ с тремя дополнительными атомами (Рис. 65, красным цветом), КЧ=9, до 3.2 Å. Координационный полиэдр атомов олова представляет собой искаженную тетрагональную призму $[\text{Sm}_4\text{Ru}_2\text{Sn}_2]$ с четырьмя дополнительными атомами (Рис. 65, голубым цветом), КЧ=12, до 3.55 Å.

Дифрактограмма порошка образца SRN-50 была уточнена методом Ритвельда (рис. 66).

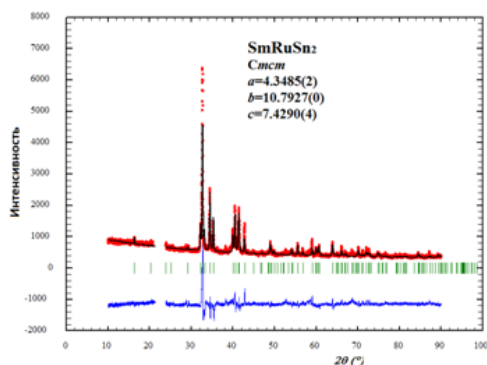


Рис. 66. Уточнение методом Ритвельда структуры SmRuSn_2 на основании кристаллической модели, полученной в РСА, $R_p = 0.076$, $R_{wp} = 0.11$, $\chi^2 = 6.84$.

определения трехфазных областей на диаграмме состояний системы Sm-Ru-Sn. Микроструктуры сплавов, в которых была обнаружена фаза SmRuSn , представлены на рис. 67.

4.3.5. Фаза $z_7\text{-SmRuSn}$.

В составе нескольких образцов системы Sm-Ru-Sn методом ЛРСА была обнаружена новая фаза экваториального состава SmRuSn . Многократные попытки синтезировать и выделить в однофазном виде соединение этого состава при отжиге 600 °C не

удались. По данным ЛРСА данная фаза присутствует, как правило, в трехфазных образцах. Они же являлись основой для установления равновесий и на диаграмме состояний системы Sm-Ru-Sn.

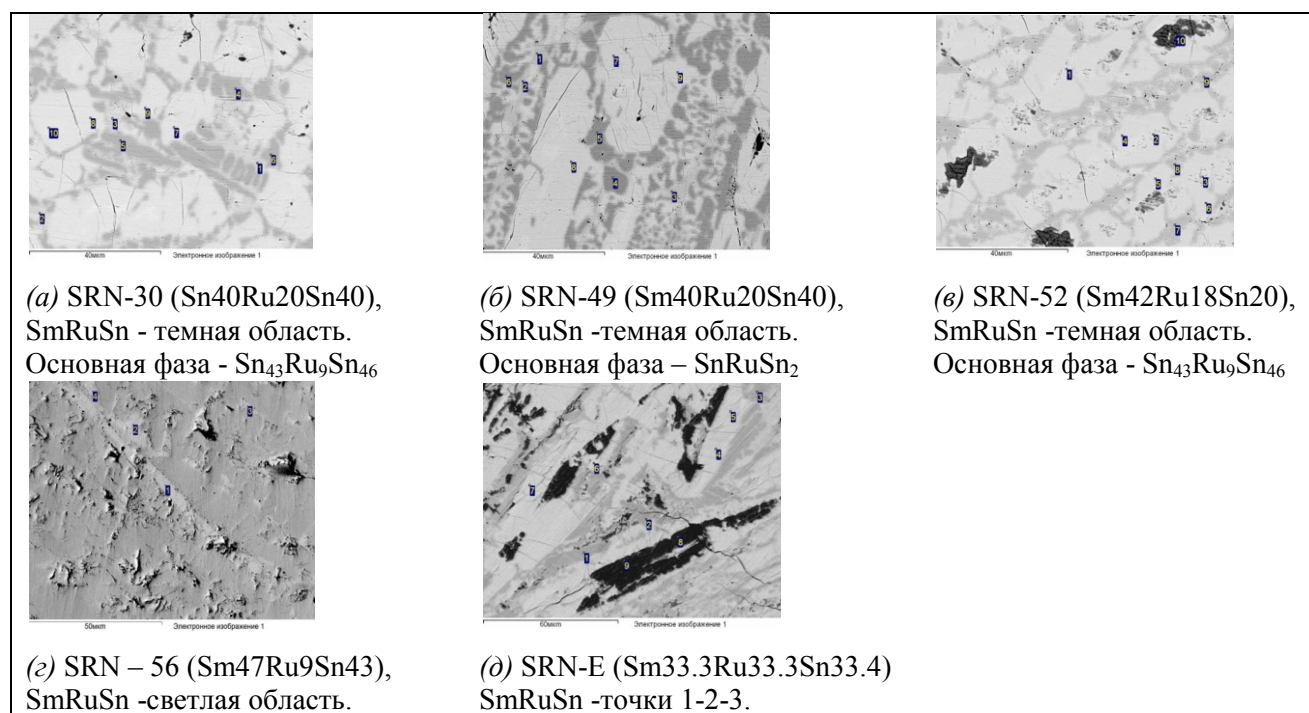


Рис. 67. Микроструктура сплавов SRN-30, SRN-49, SRN-52, SRN-56, SRN-E.

В образце состава Sm_{33.3}Ru_{33.3}Sn_{33.4} фаза SmRuSn также присутствует по данным ЛРСА (Рис. 67, д). Светлые области соответствуют составу Sm_{31.3}Ru_{33.9}Sn_{34.8}.

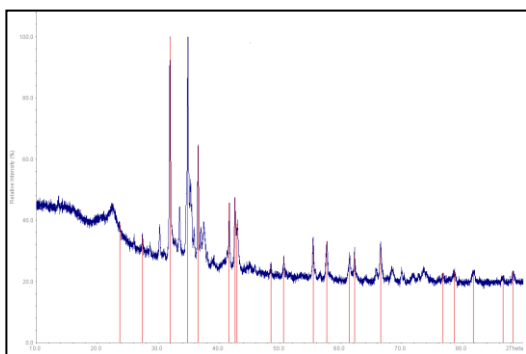


Рис.68. Рентгенограмма образца SRN-48, линии основной фазы SmRuSn выделены розовым цветом

При сравнении рентгенограмм, соответствующих данным образцам, удалось выделить характерный набор пиков, отвечающих фазе – SmRuSn. При помощи автоиндексирования в программе WinXrow было обнаружено, что данное соединение кристаллизуется в гексагональной элементарной ячейке и соответствует структурному типу ZrNiAl (рис. 69). Кристаллографические параметры представлены в табл. 44.

Изображение элементарной ячейки и координационных полиэдров представлено на рис. 65 и 66.

Таблица 44 .Параметры проведения РФА и кристаллографические данные SmRuSn.

Химическая формула	SmRuSn
Пространственная группа,	<i>P</i> -62 <i>m</i> (No 189)
Структурный тип	ZrNiAl
Число формульных единиц, <i>Z</i>	3
Излучение, Å	CuK _{α1} ; 1.5406
<i>a</i> , Å	7.5016 (17)
<i>c</i> , Å	4.2068(11)
Объем элементарной ячейки, <i>V</i> (Å ³)	205.01(6)
Пределы измерений, 2θ	10.00 - 89.99 °
Шаг, δ2θ	0.01
F(20)	19.6

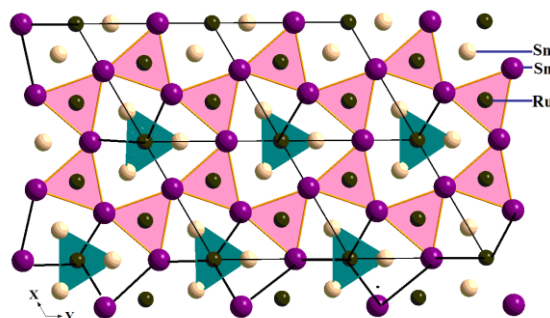
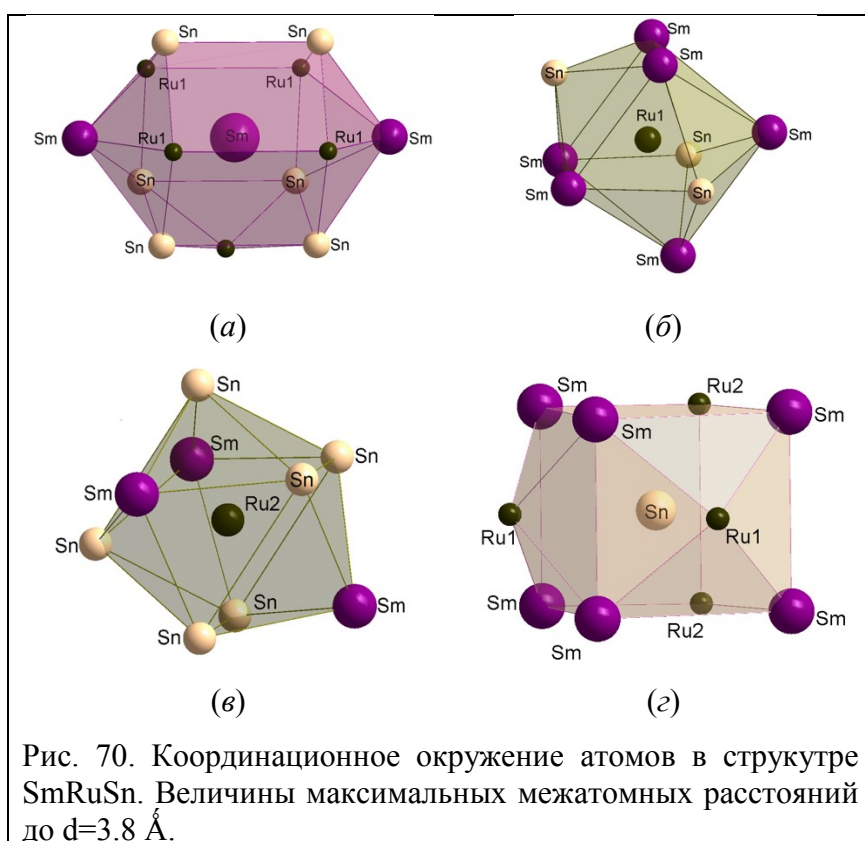


Рис. 69. Проекция элементарной ячейки SmRuSn на координатную плоскость XY. Характерные фрагменты структуры выделены розовым и синим цветом.

Особенностью структуры SmRuSn является то, что она может быть представлена в виде сопряженных шестичленных колец из соединенных общими ребрами тригональных искаженных призм с атомами самария в вершинах. Пустоты внутри этих призм занимают атомы рутения. Атомы олова также образуют тригональные призмы с атомом рутения внутри. Эти изолированные призмы располагаются в цетрах шестичленных колец. Структура имеет 4 независимых атомных позиции, атомы самария и олова занимают по одной независимой позиции, а атомы рутения занимают две независимых кристаллографических позиции.

Координационное окружение атомов представлено на рис. 70. Координационное окружение атомов самария представляет собой искаженные пентагональные призмы с двумя дополнительными атомами (КЧ=12, рис. 70, а) Атомы рутения Ru1 и Ru2 имеют координационное окружение в виде искаженных тригональных призм с тремя дополнительными атомами (Рис. 70, б и в). Атомы олова окружены искаженными кубами, в вершинах которых располагаются атомы самария и рутения, с двумя дополнительными атомами рутения около двух сопряженных граней. (Рис. 70, г). В отличие от эквиатомных соединений CeRuSn и CeRuIn, в структуре SmRuSn по данным РФА анализа отсутствуют anomalно короткие или укороченные контакты Sm-Ru.



4.3.6. Твердый раствор на основе SmRu₂.

В ходе изучения сплавов с маркировкой SRN-39, SRN-41, SRN-44 была обнаружена область гомогенности на основе известного из литературы двойного соединения SmRu₂ – SmRu_{2-x}Sn_x ($0 < x < 0.66$).

Синтезированные сплавы составов Sm_{20.0}Ru_{40.0}Sn_{40.0}, Sm_{20.0}Ru_{50.0}Sn_{30.0}, Sm_{40.0}Ru_{40.0}Sn_{20.0}, Sm_{40.0}Ru_{40.0}Sn_{20.0}, Sm_{30.0}Ru_{60.0}Sn_{10.0} были исследованы методами ЛРСА и РФА. Полученные результаты показали, что рассматриваемые образцы являются двухфазными или трехфазными. Основной фазой является твердый раствор на основе двойного соединения SmRu₂. Другими фазами являются соединения - Sm₅Sn₄, SmRuSn, Ru, Sm₄₃Ru₈Sn₄₉. При обработке рентгенограмм трех сплавов был выделен массив отражений, присутствующий

во всех образцах и относящийся к фазе $\text{SmRu}_{2-x}\text{Sn}_x$ на основе твердого раствора со структурой SmRu_2 ($a=7.580 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fd-3m$ (No. 227), $Z=8$, стр. тип MgCu_2). Граница области гомогенности твердого раствора на основе SmRu_2 была определена по данным ЛРСА сплавов, расположенных внутри двух областей трехфазных равновесий.

Установлено, что двойное соединение SmRu_2 растворяет до 22 ат.% олова. Это отображено на изотермическом сечении Sm-Ru-Sn (Приложение, рис. П2.). Область гомогенности вытянута параллельно изоконцентрате самария, что указывает на замещение атомов рутения атомами олова. Результаты ЛРСА представлены на рис. 71. Составы исследуемых сплавов представлены в табл. 45.

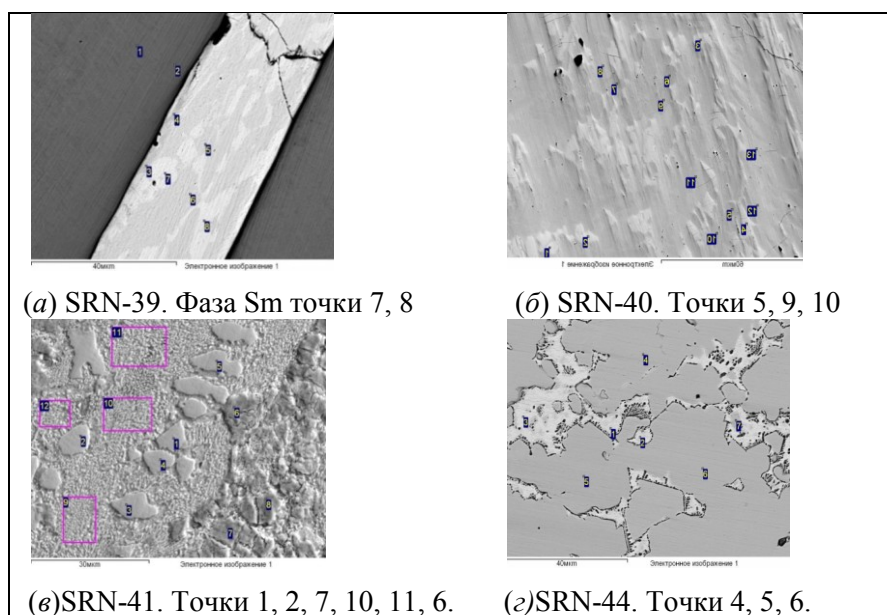


Рис. 71. Микроструктура сплавов SRN-39, 40, 41, 44.

Таблица 45. Составы исследованных сплавов.

Маркировка сплава	Шихта	Состав основной фазы
SRN-39	$\text{Sm}_{20.0}\text{Ru}_{40.0}\text{Sn}_{40.0}$	$\text{Sm}_{31.57}\text{Ru}_{58.48}\text{Sn}_{9.95}$
SRN-41	$\text{Sm}_{20.0}\text{Ru}_{50.0}\text{Sn}_{30.0}$	$\text{Sm}_{32.53}\text{Ru}_{53.55}\text{Sn}_{13.69}$
SRN-44	$\text{Sm}_{20.0}\text{Ru}_{40.0}\text{Sn}_{20.0}$	$\text{Sm}_{30.89}\text{Ru}_{58.54}\text{Sn}_{10.57}$

Замещение атомов рутения сопровождается монотонным увеличением параметра элементарной ячейки a , которое соответствует правилу Вегарда для неорганических соединений. Результаты расчета параметра элементарной ячейки представлены табл. 46.

Таблица 46. Результаты РФА анализа сплавов SRN-39, SRN-40, SRN-41.

Сплав	Содержание Sn, ат. %.	Параметр a , Å
SRN-39	9.95	7.5603(5)
SRN-40	13.69	7.6879(13)
SRN-44	10.57	7.664(3)

4.4. Взаимодействие компонентов в системе Ce-Ru-In.

Для исследования тройной системы Ce-Ru-In было синтезировано 65 сплавов, составы которых приведены на рис. 72.

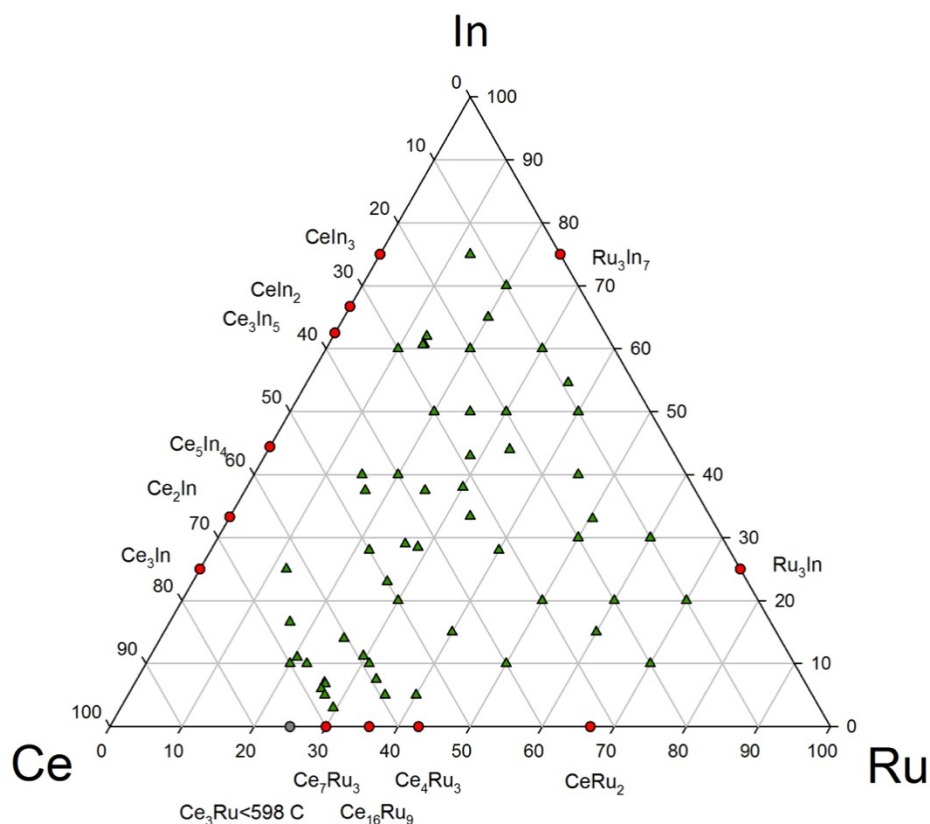


Рис. 72. Количественные составы сплавов системы Ce-Ru-In (ат.%). Красными точками обозначены существующие по литературным данным двойные и тройные соединения. Зелеными точками обозначены 65 синтезированных сплавов.

При приготовлении образцов сплавов системы Ce-Ru-In смешиваемость компонентов в жидком состоянии была удовлетворительной, поэтому в образцах не обнаружены области, содержащие металлический рутений. Все приготовленные сплавы после отжига были равновесными.

Синтезированные сплавы были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. Полученные результаты представлены на рис. 73 в виде изотермического сечения диаграммы состояния системы при 650 °С. На рисунке сплошными линиями обозначены установленные тройные равновесия. Пунктирными линиями обозначены предполагаемые равновесия.

Результаты ЛРСА и РФА для сплавов из каждой тройной фазовой области представлены в табл. П11 (приложение).

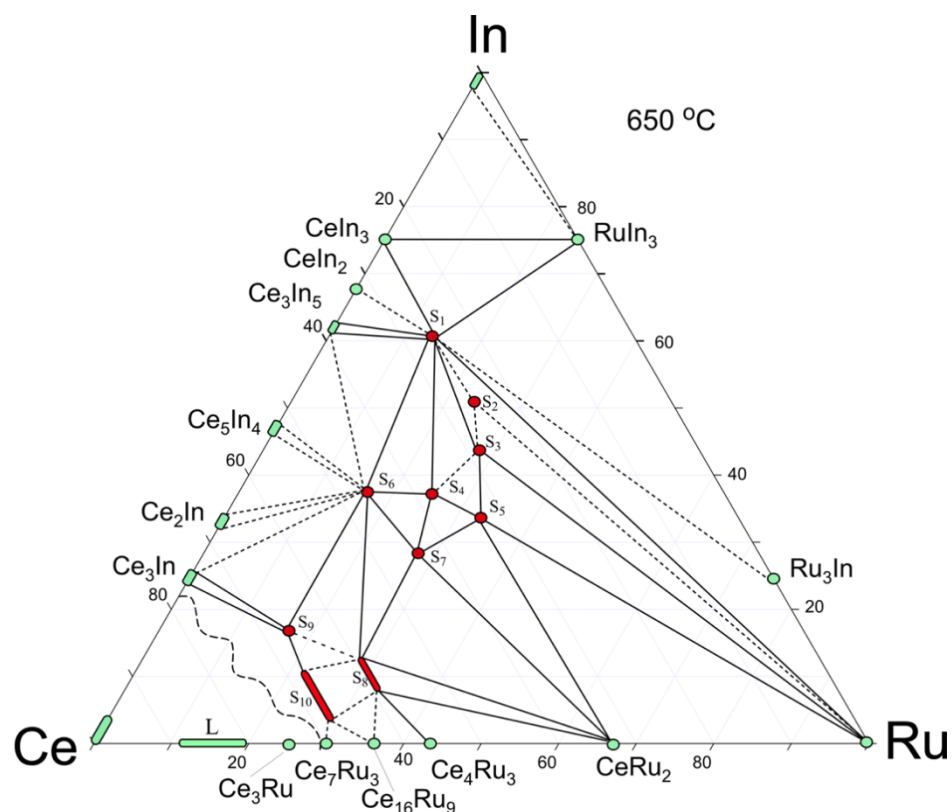


Рис. 73. Изотермическое сечение диаграммы состояния Ce-Ru-In при 650 °С. В системе при этой температуре обнаружены следующие тройные соединения: $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ (s_1), $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ (s_2), $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ (s_3), $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$ (s_4), CeRuIn (s_5), $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ (s_6), $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$ (s_7), $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$ (s_8), Ce_4RuIn (s_9), $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ (s_{10}).

Основные кристаллографические характеристики тройных соединений системы Ce-Ru-In приведены в табл. 47, серым цветом выделены известные из литературы ИМС, зеленым цветом – новые.

Таблица 47.Тройные соединения системы Ce-Ru-In.

Фаза	Прототип	Пр.группа	Параметры элементарной ячейки (Å)			Метод	Температура плавления, °С
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
s ₁ , Ce ₁₆ Ru ₈ In ₃₇	Ce ₁₆ Ru ₈ In ₃₇	<i>Immm</i>	4.7451(1)	9.3518(2)	32.6162(7)	Порошок	
s ₂ , CeRu _{0.88} In ₂	MgCuAl ₂	<i>Cmcm</i>	4.5449(11)	10.014(2)	7.6854(10)	Порошок	
s ₃ , Ce ₂ Ru ₂ In ₃	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	17.7054(4)	4.7144(1)	7.4072(1)	Порошок	
s ₄ , Ce ₃ Ru ₂ In ₃	Ce ₃ Ru ₂ In ₃	<i>C2/m</i>	16.441(7)	4.8102(18) $\beta=97.52(3)^\circ$	4.942(3)	Порошок	
s ₅ , CeRuIn	CeCoAl	<i>C2/m</i>	11.5925(5)	4.81553(9) $\beta=106.152(3)$	4.93140(12)	Порошок	930(1)
s ₆ , Ce ₁₁ Ru _{3.83} In ₉	Nd ₁₁ Pd ₄ In ₉	<i>Cmcm</i>	14.9523(10)	22.0133(15)	3.8240(2)	Монокристалл	
s ₇ , Ce ₃ Ru ₂ In ₂	NdRh ₂ Sn ₄	<i>Pnma</i>	17.394(2)	4.9073(6)	7.669(1)	Порошок	
s ₈ , Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x}	Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x}	<i>P4/mbm</i>	11.8047(15)	-	9.5464(13)	Порошок	
s ₉ , Ce ₄ RuIn	Gd ₄ RhIn	<i>F-43m</i>	13.9662(11)	-	-	Монокристалл	717(1)
s ₁₀ , Ce ₂₃ Ru _{7+x} In _{4-x}	La ₂₃ Ni ₇ Mg ₄	<i>P6₃mc</i>	9.861(5)	-	22.520(12)	Монокристалл	673(1) при $x=0$

4.4.1. Фаза s_6 - $Ce_{11}Ru_{3.83}In_9$

В процессе исследования фазовых равновесий в тройной системе Ce-Ru-In было обнаружено новое соединение с высоким содержанием церия. Кристаллы, пригодные для РСА эксперимента, были найдены на поверхности литого образца CRI-253 после синтеза.

Результаты ЛРСА и измерения EDX образца CRI-253 на поверхности показали состав $Ce_{47.6}Ru_{15.6}In_{36.8}$ (ат.%), что соответствует ожидаемому составу новой фазы - $Ce_{11}Ru_{3.83}In_9$. (Для простоты далее в тексте используется формула $Ce_{11}Ru_4In_9$). Микроструктура образца приведена на рис. 70. Полученный образец является практически однофазным, обнаружены следовые количества второй фазы $Ce_3Ru_2In_2$ (На рис. 74 соответствует точкам №12, 13, 14 и среднему составу $Ce_{43.5}Ru_{29.1}In_{27.4}$).

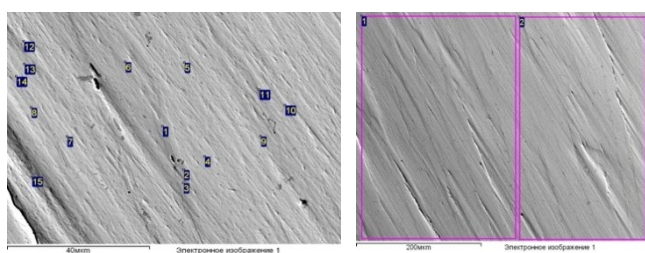


Рис. 74. Микроструктура образца CRI-253 при увеличении: 40 мкм (слева), 200 мкм (справа).

На основании уточнения методом Ритвельта с использованием порошковой рентгенограммы было установлено, что содержание второй фазы $Ce_3Ru_2In_2$ не превышает 5% (Рис. 71).

Кристаллическая структура нового ИМС $Ce_{11}Ru_4In_9$ принадлежит к ромбической сингонии, структурный тип - $Nd_{11}Pd_4In_9$, соответствует пространственной группе $Cmcm$, параметры элементарной ячейки: $a=14.9523(10)$ Å, $b=22.0133(15)$ Å, $c=3.8240(2)$ Å, $Z=2$. Условия рентгеноструктурного эксперимента и основные параметры элементарной ячейки приведены в табл. 48. Атомные координаты и величины расстояний между атомами приведены в табл. 49 и 50, соответственно.

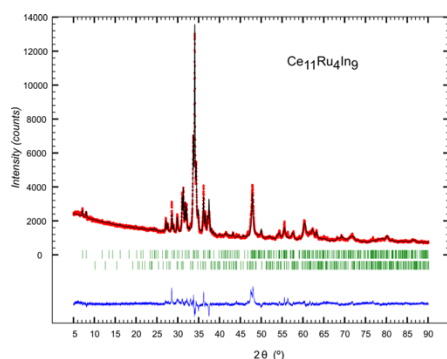


Рис. 75. Уточнение структуры нового ИМС $Ce_{11}Ru_4In_9$ методом Ритвельда по порошку: красным – экспериментальные данные, черным – теоретические данные, синим – разница между теоретическими и экспериментальными данными.

Процедура уточнения методом Ритвельда подтвердила полученную модель (Рис. 75), уточненные параметры элементарной ячейки составляют: $a=14.886(1)$ Å, $b=21.877(2)$ Å, $c=3.8030(3)$ Å. Данные значения удовлетворительно согласуются с результатом из РСА.

Проекция элементарной ячейки на координатную плоскость XY представлена на рис. 76. При рассмотрении литературных источников было найдено другое ИМС с аналогичным составом с палладием - $Ce_{11}Pd_4In_9$, ИМС было структурно охарактеризовано при помощи

рентгенофазового анализа по порошку [75]. Его кристаллическая структура относится к тому же ранее известному структурному типу $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ и имеет элементарную ячейку с параметрами: $a=15.431(6)$ Å, $b=22.516(9)$ Å, $c=3.763(2)$ Å, объем ячейки $V=1307(1)$ Å³. Таким образом, можно заметить, что замена в составе ИМС палладия на рутений приводит к значительному уменьшению параметров элементарной a и b , а также уменьшению объема.

Структура $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ характеризуется 3D-мотивом, который построен из больших Ce-атомов. Меньшие атомы Ru и In расположены в пустотах цериевого каркаса. Пустоты каркаса можно рассматривать как фрагменты AlB_2 -типа (сетка из слегка искаженных тригональных призм), а также искаженные фрагменты ячейки CsCl-типа. Атомы Ru заполняют пустоты внутри исключительно тригональных призм. Все остальные пустоты - производные кубической структуры CsCl-типа - центрированы атомами In (Рис. 76). Координационные полиэдры представлены на рис. 77.

Таблица 48. Кристаллографические данные и параметры РСА для $Ce_{11}Ru_4In_9$.

Состав, EDX, at. %	$Ce_{47.6}Ru_{15.6}In_{36.8}$
Размер кристалла, мм	0.03*0.03*0.05
Излучение, длина волны λ , Å	MoK α ; 0.71073
Простр. Группа, №	<i>Cmmm</i> (No.65)
Параметры элементарной ячейки, Å	$a=14.9523(10)$ $b=22.0133(15)$ $c=8240(2)$
Объем ячейки, Å ³ , Z	1258.7(1), 2
Молярная масса, г/моль	4506.42
Расчитанная плотность, г/см ³	11.9
Коэффициент абсорбции, mm ⁻¹	45.95
F (000)	3792
Диапазоне углов θ , °	$3.7 \leq \theta \leq 27.49$
Индексы Миллера	$-19 \leq h \leq 19$ $-28 \leq k \leq 28$ $-4 \leq l \leq 4$
Кол-во измеренных рефлексов	5414
Кол-во независимых отражений (R_{int})	866 (0.059)
Кол-во отражений с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	748 (0.039)
Кол-во уточняемых параметров	45
GOF по F^2	1.123
R1 / R1 (все рефлексy)	0.041 / 0.052
wR2 / wR2 (все рефлексy)	0.094 / 0.099

Таблица 49. Атомные координаты и эквивалентные параметры теплового смещения атомов в $Ce_{11}Ru_4In_9$.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	$U_{eq.}, \text{Å}^2$
Ce1	8p	0.24670(6)	0.17079(4)	0	0.0176(3)
Ce2	4i	0	0.16050(6)	0	0.0177(3)
Ce3	4i	0	0.37495(6)	0	0.0151(3)
Ce4	4g	0.31405(9)	0	0	0.0153(3)
Ce5	2a	0	0	0	0.0171(4)
Ru*	8q	0.34441(11)	0.09621(9)	0.5	0.0297(6)
In1	8q	0.10144(8)	0.26519(5)	0.5	0.0185(3)
In2	8q	0.15082(8)	0.06955(5)	0.5	0.0181(3)
In3	2c	0.5	0.	0.5	0.0162(5)

*96% заселенность кристаллографической позиции рутения

Таблица 50. Некоторые межатомные расстояния в структуре Ce₁₁Ru₄In₉.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å			
Ce1 КЧ=14	2 In2	3.2678(12)	Ce2 КЧ=13	4 In1	3.3567(13)	Ru КЧ=	2 Ce4	2.8892(15)			
	2 In1	3.2859(12)		1 Ce5	3.5331(14)		2 Ce1	2.9130(15)			
	1 Ce1	3.489(2)		1 In2	3.5706(13)		1 In2	2.954(2)			
	2 In1	3.5624(13)		1 Ce1	3.6957(10)		2 Ce3	3.0774(14)			
	1 Ce2	3.6957(10)		1 Ce2	3.8240(2)		1 In3	3.1461(18)			
	2 Ce1	3.8240(2)					1 In1	3.157(2)			
	1 Ce4	3.8923(11)									
1 Ce3	3.9190(10)										
Ce3 КЧ=16	4 Ru	3.0774(14)				In1 КЧ	1 In1	3.034(2)			
	2 In3	3.3516(11)					1 Ru	3.157(2)			
	4 In1	3.4344(13)					1 Ce1	3.2859(12)			
Ce4 КЧ=16	4 Ru	2.8892(15)				In2 КЧ	1 Ru	2.954(2)		1 In2	3.062(2)
	2 In3	3.3744(11)					2 Ce1	3.2678(12)			
	4 In1	3.4575(13)					2 Ce5	3.3294(10)			
							2 Ce4	3.4578(13)			
							2 Ce2	3.5706(13)			
							2 In2	3.8240(2)			
Ce5 КЧ=12	8 In2	3.3294(10)	In3 КЧ	4 Ru	3.1461(18)		4 Ce3	3.3516(11)			
	2 Ce2	3.5331(14)		4 Ce4	3.3744(11)						
	2 Ce5	3.8240(2)		2 In3	3.8240(2)						

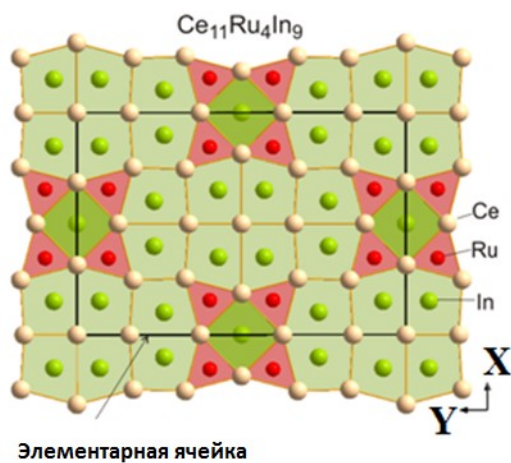


Рис. 76. Проекция элементарной ячейки на координатную плоскость XY.

Как в прототипе $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ [80], в кристаллической структуре нового $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ интерметаллида имеется пять независимых позиций, занимаемых атомами Ce. Координационные многогранники кристаллической структуры $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ показаны на рис. 77. Атомы Ce1, Ce2 и Ce5 расположены внутри искаженных тетрагональных призм с шестью, пятью и четырьмя дополнительными атомами, соответственно (КЧ=14, 13 и 12). Координационное окружение атомов Ce3 и Ce4 может быть описано как пятиугольные призмы с шестью дополнительными атомами (КЧ=16). Атомы Ru находятся внутри тригональных призм атомов Ce с дополнительными атомами, центрированными у боковых сторон (КЧ=9). Координационные полиэдры атомов In1 и In2 являются тетрагональными призмами с четырьмя дополнительными атомами (КЧ=12). В отличие от других ИМС с РЗЭ с соотношением 11: 4: 9, все из которых являются полностью упорядоченными [80], кристаллографическая позиция рутения в $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ имеет заселенность 96%. Данный факт был учтен при вычислениях формульной единицы, формальная заселенность кристаллографической позиции рутения принимается равной 100%. В структуре присутствуют укороченные расстояния Ce-Ru: 2.889 Å (Табл. 50).

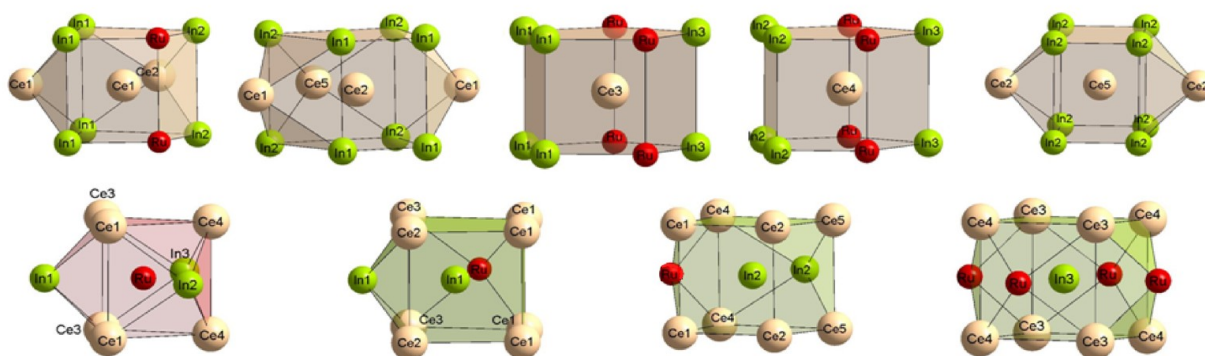


Рис. 77. Координационные полиэдры для атомов в структуре $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$. Ce – розовым цветом, Ru – красным цветом, In – зеленым цветом.

4.4.2. Фаза $s_{10}\text{-Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$.

При исследовании тройной системы Ce-Ru-In в области с большим содержанием церия было обнаружено новое тройное соединение переменного состава $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$. Новое ИМС относится к структурному типу $\text{La}_{23}\text{Ni}_7\text{Mg}_4$ и кристаллизуется в гексагональной элементарной ячейке, пространственная группа $R\bar{3}m$. Пригодные для РСА съемки кристаллы были обнаружены в составе литого образца, результаты РСА анализа и параметры эксперимента представлены в табл. 65.

Проведенный РФА и ЛРСА серии соединений с различным составом показали, что данное соединение переменного состава кристаллизуется в области гомогенности от 3.0 до 11.8 % ат. In. Изображения микроструктуры образца состава $\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{20.4}\text{In}_{12.0}$, в котором был найден кристалл для РСА, представлена на рис. 78. По данным ЛРСА образец представляет собой чистую фазу.

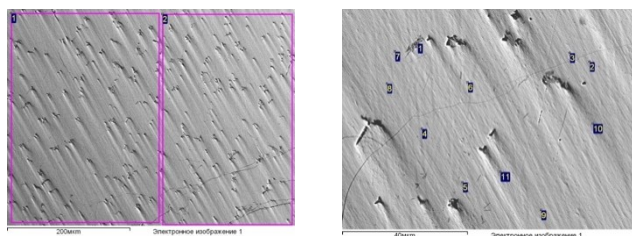


Рис. 78. Изображение микроструктуры образца состава $\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{20.4}\text{In}_{12.0}$ при различном увеличении: 200 мкм (слева) и 40 мкм (справа) основная фаза - $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$. Все измеренные точки соответствуют основной фазе.

Данные ЛРСА показали средний состав образца равным: $\text{Ce}_{67}\text{Ru}_{21}\text{In}_{12}$, что соответствует закладываемой шихте. Полученные результаты хорошо соотносятся с формулой соединения указанной выше - $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ при $0 < x < 3$. В структуре данного ИМС атомы индия замещаются на атомы рутения. Такое замещение сопровождается изменением параметров кристаллической

решетки a и c , а также ее объема (\AA^3). Полученные значения параметров элементарной ячейки $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ представлены в табл. 51 и на рис. 75. Изменение параметров элементарной ячейки с изменением содержания индия соответствует линейной зависимости и подчиняется закону Вегарда.

Таблица 51. Изменение параметров элементарной ячейки $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ в зависимости от состава образца ат.% по данным РФА.

Номер образца	Параметры ЭЯ		Объем ЭЯ, \AA^3	Состав образца, ат. %.	Содержание индия, In ат. %
	a , \AA	c , \AA			
CRI-248	9.7652(19)	22.338(6)	1844.7(5)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{30.9}\text{In}_{1.5}$	1.5
CRI-242	9.7759(20)	22.332(6)	1848.3(5)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{29.4}\text{In}_{3.0}$	3.0
CRI-241	9.8105(19)	22.387(6)	1866.0(5)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{27.4}\text{In}_{5.0}$	5.0
CRI-252	9.8207(19)	22.430(4)	1873.4(4)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{26.4}\text{In}_{6.0}$	6.0
CRI-231	9.816(4)	22.424(11)	1871.0(11)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{25.6}\text{In}_{6.8}$	6.8
CRI-230	9.819(4)	22.473(18)	1876.3(14)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{25.4}\text{In}_{7.0}$	7.0
CRI-234	9.8428(16)	22.490(5)	1887.0(9)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{23.8}\text{In}_{8.6}$	8.6
CRI-232	9.8633(24)	22.563(9)	1901.0(7)	$\text{Ce}_{67.6}\text{Ru}_{50.6}\text{In}_{11.8}$	11.76

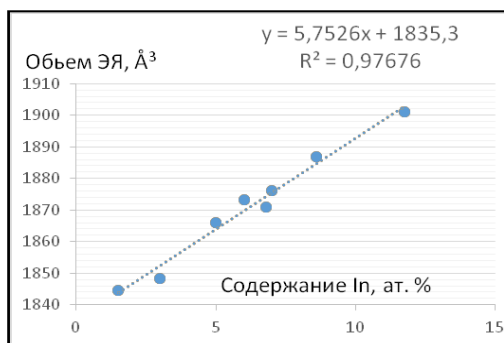


Рис. 79. Графическая зависимость изменения объема ЭЯ $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ от содержания индия в образце.

металлический характер связи. Данное ИМС характеризуется наличием укороченных контактов Ce – Ru в своей структуре, величиной менее чем сумма ковалентных радиусов $r_{\text{Ce}} + r_{\text{Ru}} = 2.89 \text{ \AA}$.

Условия выполненного рентгеноструктурного эксперимента, его результаты и величина межатомных расстояний представлены в табл. 53-55.

Судя по результатам РСА, межатомные расстояния In-In в кластерах в $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ близки по своим значениям к сумме атомных радиусов, что дополнительно указывает на

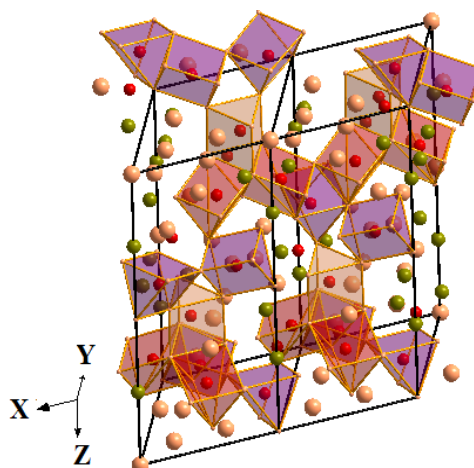
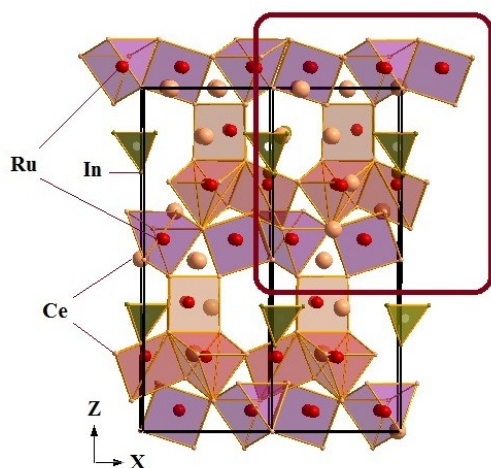


Рис. 80. Проекция элементарной ячейки соединения $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ на координатную плоскость XZ.

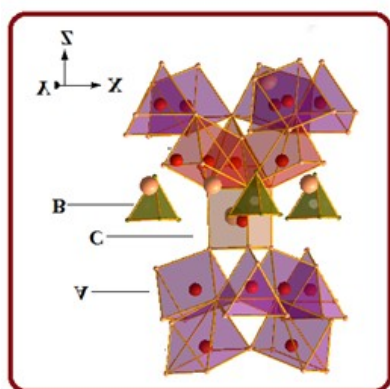


Рис. 81. Фрагмент структуры элементарной ячейки соединения $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$. Фрагмент состоит из характерных полиэдров – тригональные призмы с атомами церия в узлах, в центре которых находятся атомы рутения. Характерные тетраэдры из атомов церия и индия не содержат внутри себя атомов.

Согласно результатам РСА соединение $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ при $x=0$ содержит в своей структуре anomalно короткие контакты Ce-Ru. Значения межатомных расстояний в координационном окружении до 4.0 \AA представлены в табл. 55. Из таблицы видно, что 6 из 9 атомов церия, находящихся в независимых кристаллографических позициях формируют

укороченные расстояния Ce-Ru, их значения не превышают величины 2.89 Å более, чем на $\delta=0.09$ Å (3% от величины нормального значения контакта Ce-Ru). Однако, один из атомов церия – Ce3, формирует в ближайшем координационном окружении аномально короткий контакт Ce-Ru, величина которого не превышает 2.64 Å. Согласно рис. 75 и табл. 64 можно сделать вывод о том, что все укороченные контакты Ce-Ru располагаются на границе двух типов слоев: двойного слоя из искаженных тригональных призм и слоя из кластеров атомов индия цериевых атомов не входящих в состав тригональных призм.

В структуре имеется 13 независимых кристаллографических позиции атомов, из них 9 – занимают атомы церия, 2 – индия и 3- рутения. На рис. 82 представлены координационные полиэдры всех атомов в структуре $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$, величины укороченных и коротких расстояний между атомами Ce-Ru представлены в табл. 52. В структуре наблюдается появление двух коротких контактов (Ce3-Ru2, Ce3-Ru3) и трех укороченных контактов (Ce9-Ru2, Ce5-Ru2, Ce9-Ru2).

Проекция элементарной ячейки представлена на рис. 95, координационные полиэдры – на рис. 97.

Таблица 52. Величины укороченных и коротких расстояний в структуре $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$.

Атом 1-Атом 2	Расстояние, Å
Ce3-Ru2	2.638(7)
Ce7-Ru1	2.734(4)
Ce9-Ru2	2.871(6)
Ce5-Ru2	2.872(4)
Ce9-Ru2	2.929(5)

Таблица 53. Кристаллографические данные и параметры РСА для нового соединения $Ce_{27}Ru_{7-x}Sn_{4+x}$ при $x=0$.

Состав, EDX, at. %	$Ce_{67.26}Ru_{20.71}In_{12.03}$
Размер кристалла, мм	0.03*0.03*0.06
Излучение, длина волны λ , Å	MoK α ; 0.71073
Простр. Группа, №	$R\bar{6}_3mc$ (No.186)
	$a = 9.861(5)$
Параметры элементарной ячейки, Å	$b = 9.861(5)$
	$c = 22.520(12)$
Объем ячейки, Å ³ , Z	1896.6(18), 2
Молярная масса, г/моль	4389.53
Расчитанная плотность, г/см ³	7.686
Коэффициент абсорбции, mm ⁻¹	31.98
F (000)	3676
Диапазоне углов θ , °	$2.55 \leq \theta \leq 25.00$
Индексы Миллера	$-11 \leq h \leq 11$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-26 \leq l \leq 23$
Кол-во измеренных рефлексов	12740
Кол-во независимых отражений (R_{int})	1259 (0.1525)
Кол-во отражений с $I > 2\sigma(I)$ (R_{σ})	816 (0.0834)
Кол-во уточняемых параметров	74
GOF на F^2	0.806
R1 / R1 (все отражения)	0.049 / 0.084
wR2 / wR2 (все отражения)	0.109 / 0.125

Таблица 54. Атомные координаты в параметры теплового смещения в ИМС $Ce_{23}Ru_{7-x}Sn_{4+x}$ при $x=0$.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{Å}^2$
Ce1	6c	0.12934(17)	0.87066(17)	0.36058(13)	0.0322(6)
Ce2	6c	0.20131(19)	0.79869(19)	0.21191(15)	0.0349(8)
Ce3	6c	0.20582(19)	0.79418(19)	0.04881(14)	0.0335(8)
Ce4	6c	0.53958(16)	0.46042(16)	0.13994(12)	0.0339(7)
Ce5	6c	0.54119(17)	0.45881(17)	0.41046(14)	0.0338(7)
Ce6	6c	0.79109(19)	0.20891(19)	0.00314(15)	0.0384(9)
Ce7	6c	0.79456(17)	0.20544(17)	0.27482(17)	0.0337(7)
Ce8	2b	1/3	2/3	0.3461(3)	0.0467(16)
Ce9	2a	0	0	0	0.0369(13)
In1	6c	0.8932(2)	0.1068(2)	0.1321(2)	0.0340(8)
In2	2a	0	0	0.2484(3)	0.0342(15)
Ru1	6c	0.4875(3)	0.5125(3)	0.2820(3)	0.0534(13)
Ru2	6c	0.8516(3)	0.1484(3)	0.4401(3)	0.0232(5)
Ru3	2b	1/3	2/3	0.1231(4)	0.0162(5)

Таблица 55. Межатомные расстояния в структуре $Ce_{27}Ru_{7-x}Sn_{4+x}$ при $x=0$.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å
Ce1 КЧ=12	2 Ru2	2.984(5)	Ce6 КЧ=12	1 In1	3.387(6)	Ru1 КЧ=10	2 In1	3.159(6)
	1 In2	3.356(7)		2 Ru2	3.483(4)		1 In2	3.192(8)
	1 Ce6	3.486(5)		1 Ce1	3.486(5)		2 Ce4	3.364(3)
	1 Ce8	3.499(4)		1 Ce9	3.569(4)		2 Ce2	3.480(4)
	1 Ce2	3.567(5)		2 Ce6	3.681(6)		1 Ce9	3.489(7)
	2 Ru1	3.610(4)		2 Ce3	3.688(3)		2 Ce3	3.576(4)
	2 Ce7	3.629(4)		2 Ce5	3.732(4)			
	2 Ce5	3.693(3)		1 Ce4	3.732(4)			
Ce2 КЧ=11	2 Ru1	2.929(5)	Ce7 КЧ=12	2 Ru1	2.734(4)	In2 КЧ=12	3 In1	3.192(8)
	1 Ru3	3.014(7)		1 In2	3.559(4)		3 Ce1	3.356(7)
	2 In1	3.480(4)		2 Ce1	3.629(4)		3 Ce2	3.535(4)
	2 Ce4	3.490(3)		1 In1	3.630(6)		3 Ce7	3.559(4)
	1 In2	3.535(4)		2 Ce4	3.737(5)			
	1 Ce3	3.674(5)		2 Ce5	3.744(4)			
	2 Ce7	3.752(3)		2 Ce2	3.752(3)			
Ce3 КЧ=10	1 Ru2	2.638(7)	Ce8 КЧ=9	3 Ru1	3.003(7)	Ru1 КЧ=6	2 Ce7	2.734(4)
	1 Ru3	2.746(6)		2 Ce1	3.499(4)		2 Ce2	2.929(5)
	2 In1	3.576(4)		2 Ce2	3.770(7)		2 Ce1	3.609(4)
	1 Ce9	3.683(4)		2 Ce5	3.835(4)			
	1 Ce6	3.688(3)						
	2 Ce4	3.700(3)						
	2 Ce3	3.772(6)						
Ce4 КЧ=11	1 Ru1	3.321(7)	Ce9 КЧ=12	3 Ru2	2.871(6)	Ru2 КЧ=8	1 Ce3	2.638(7)
	2 In1	3.364(3)		3 In1	3.489(7)		1 Ce9	2.871(6)
	2 Ce2	3.490(3)		3 Ce6	3.569(4)		2 Ce5	2.872(4)
	1 Ru3	3.543(3)		3 Ce3	3.569(4)		2 Ce1	2.984(5)
	1 Ce3	3.700(3)					2 Ce6	3.483(4)
	2 Ce7	3.737(5)						
	2 Ce6	3.756(4)						

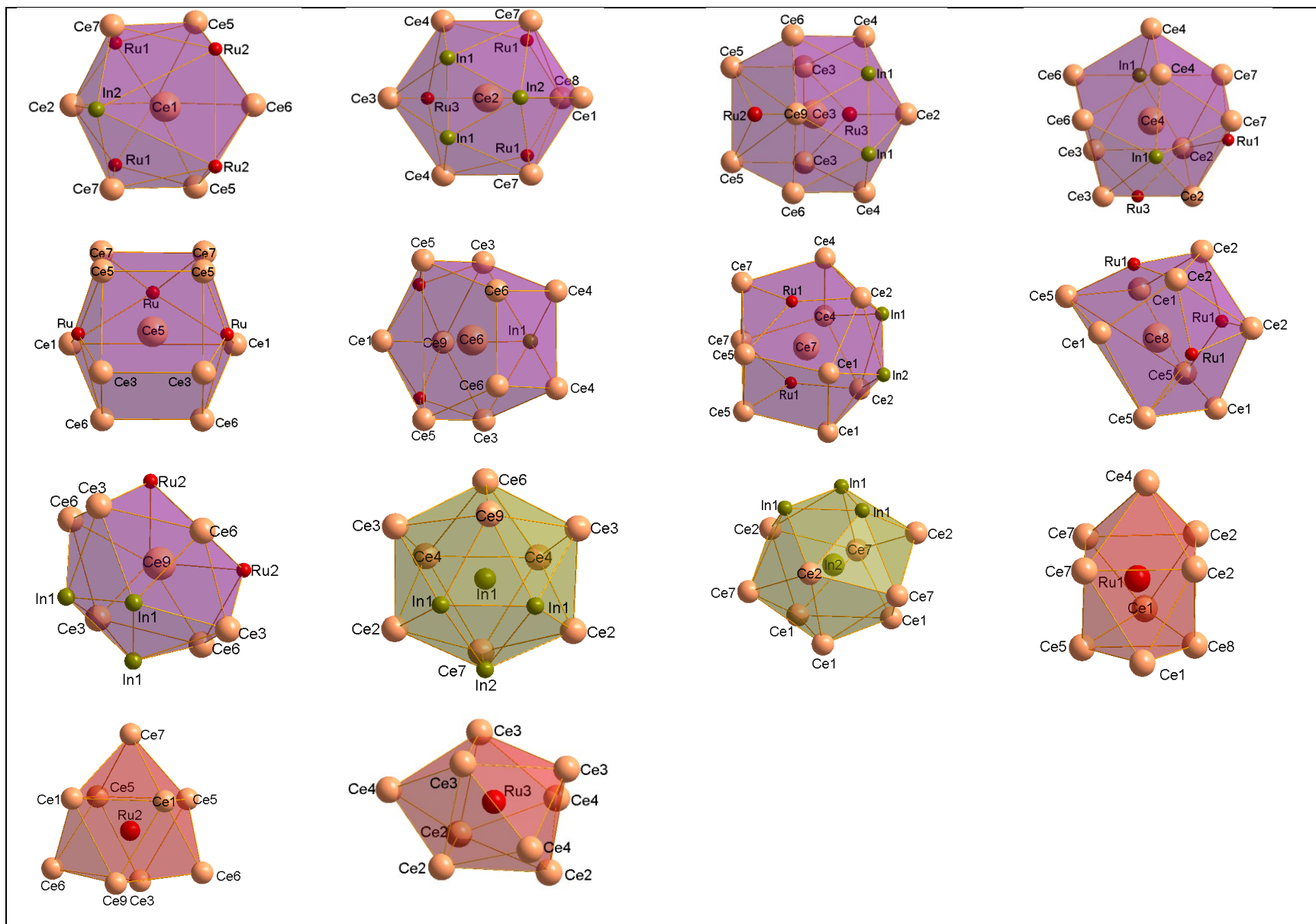


Рис. 82. Координационные полиэдры атомов в $Ce_{23}Ru_{7-x}In_{4+x}$.

4.4.3. Фаза s_5 -CeRuIn

Структура соединения CeRuIn определена по порошку методом Ритвельда с помощью дифракционного эксперимента высокого качества. Образцы состава $Ce_{33.3}Ru_{33.3}In_{33.4}$ были исследованы методом рентгенофазового анализа в г. Гренобль (Франция) в Европейском исследовательском ускорительном комплексе, центре синхротронного излучения (ESRF). Четыре образца одинаковой исходной шихты были проанализированы с использованием электронного пучка рабочей станции ID22 в диапазоне углов 2θ от 0 до 98° . Полученный набор рефлексов был обработан с помощью программы MR1A, а потом был использован для решения структуры прямыми методами.

Результаты проведенного ЛРСА подтвердили средний состав исходной шихты, близкий к эквиатомному в пределах допустимой погрешности. Согласно ЛРСА в образце присутствуют две фазы, основной из которых является фаза эквиатомного состава CeRuIn. Дополнительная фаза в образце по данным ЛРСА представляла собой известное из литературы соединение $Ce_3Ru_2In_3$ [7], ее распределение в объеме образца было неоднородным, содержание в образце не превышало 7-8%. Изображение микроструктуры исследуемого образца показано на рис. 83.

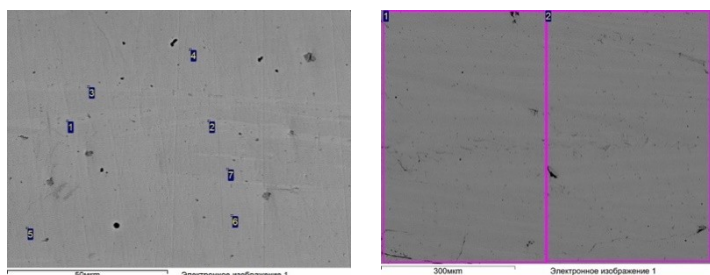


Рис. 83. Микроструктура образца $Ce_{33.3}Ru_{33.3}In_{33.4}$ при увеличениях 50 и 350 мкм соответственно. Образец содержит примесные количества фазы $Ce_3Ru_2In_3$. Основной фазой образца является CeRuIn (точки 4,5,6,7 при увеличении 50 мкм).

Уточнение методом Ритвельда (программой MR1A) с учетом только одной основной фазы показало, что соединение CeRuIn кристаллизуется в моноклинной базоцентрированной элементарной ячейке, относится к пространственной группе $C2/m$ и имеет параметры: $a=11.5925(5) \text{ \AA}$, $b=4.81553(9) \text{ \AA}$, $c=4.93140(12) \text{ \AA}$ при

угле моноклинности $\beta=106.152(3)^\circ$. Уточнение привело к следующим показателям качества процедуры – $\chi^2=16.80$, $R_p=0.078$, $R_{exp}=0.031$ (рис. 84). Условия съемки, координаты атомов и величины межатомных расстояний для эквиатомного соединения CeRuIn приведены в табл. 56-58. Проекция элементарной ячейки CeRuIn на координатную плоскость XZ показана на рис. 85.

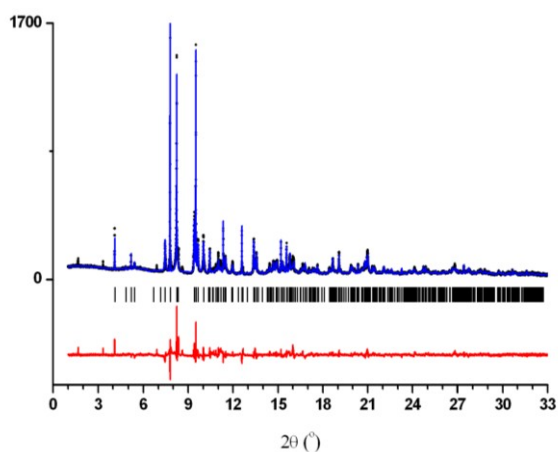


Рис. 84. Результат уточнения методом Ритвельда кристаллической структуры CeRuIn. Экспериментальная синхротронная дифрактограмма показана черными точками, вычисленная – синей кривой, разность между экспериментальной и вычисленной – красной кривой. Вертикальные отрезки показывают рассчитанные положения пиков для кристаллической структуры CeRuIn.

индицируются в примитивной моноклинной ячейке с параметрами $a=13.745 \text{ \AA}$, $b=4.823 \text{ \AA}$, $c=4.954 \text{ \AA}$, $\beta=91.77^\circ$ и объемом 328 \AA^3 . Предположительно полиморфная модификация CeRuIn, подобна соединению CeRuSn, присутствует при комнатной температуре в образце CRI-237 в малом количестве, кристаллизуется в примитивной моноклинной ячейке, относится к возможным группам симметрии: $P2/m$, $P2$, Pm и не дает погасаний. Так как полиморфную модификацию невозможно отличить при исследовании образца методом ЛРСА, на данный момент не представляется возможным предсказать ее точное содержание в образце, а также точные условия образования.

Детальное исследование рентгенограммы экваторного образца CRI-237 в программе MR1A на участке углов 2θ от 0° до 7° показало наличие дополнительных пиков при $2\theta=1.64^\circ$ и 3.34° , не относящихся к основной фазе CeRuIn и также не принадлежащих к известной фазе $\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$. Это дало основание предполагать наличие полиморфной модификации CeRuIn в составе образца. С помощью программы MR1A были отобраны рефлексы $\{h, k, l\}$, относящиеся к полиморфной модификации CeRuIn. Для решения ее структуры были использованы прямые методы.

Все слабые дифракционные пики, оставшиеся на разностной кривой (Рис. 84),

Таблица 56. Кристаллографические данные и параметры РФА для нового соединения CeRuIn.

Состав, EDX, at. %	Ce _{34.5} Ru _{28.7} In _{36.8}
Размер кристалла, мм	0.3*0.3*0.5
Излучение, длина волныλ, Å	0.399927
Простр. Группа, №	C2/m (No.12)
Параметры элементарной ячейки, Å	a=11.5925(5)
	b=4.81553(9)
	c=4.93140(12)
	β=106.152(3)
Объем ячейки, Å ³ , Z	264.4(13), 4
Молярная масса, г/моль	356.01
Расчитанная плотность, г/см ³	8.898
Коэффициент абсорбции, mm ⁻¹	241.14
Диапазоне углов 2θ, °	3.0 ≤ θ ≤ 103.09
Кол-во измеренных рефлексов	179
Кол-во уточняемых параметров	24
R _p	0.0591
wR	0.0807

Таблица 57 . Атомные координаты в параметры теплового смещения в CeRuIn.

Атом	ПВ	x/a	y/b	z/c	B _{iso.} , Å ²
Ce1	4i	0.36449(3)	0	0.15938(6)	0.528(9)
Ru1	4i	0.31398(5)	0	0.68269(7)	0.401(11)
In1	4i	0.07380(4)	0	0.29827(7)	0.638(9)

Таблица 58. Величины некоторых межатомных расстояний в структуре CeRuIn.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å
Ce1	1 Ru1	2.259(4)	Ru1	1 Ce1	2.259(4)	In1	2 Ru1	2.726(4)
КЧ=16	1 Ru1	2.800(5)	КЧ=10	2 In1	2.726(4)	КЧ=12	1 Ru1	2.900(6)
	2 In1	3.351(4)		1 Ce1	2.800(5)		1 In1	2.964(5)
	2 Ru1	3.403(5)		1 In1	2.900(6)		1 In1	2.963(6)
	2 In1	3.507(4)		2 Ru1	3.124(3)		2 Ce1	3.351(4)
	2 In1	3.521(3)		2 Ce1	3.403(5)		2 Ce1	3.507(4)
	1 Ru1	3.589(7)		1 Ce1	3.589(7)		2 Ce1	3.521(3)
	2 Ce1	3.605(3)					1 Ce1	3.621(6)
	1 In1	3.621(6)						
	1 Ce1	3.884(5)						
	1 Ce1	3.909(4)						

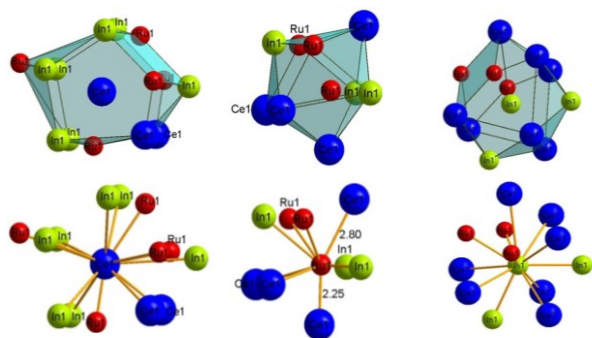


Рис. 85. Координационные полиэдры в структуре CeRuIn. В структуре имеются anomalно короткие контакты: $d_{\text{Ce-Ru}}=2.80 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ce-Ru}}=2.25 \text{ \AA}$ атомами (Рис. 85, атомы рутения выделены красным цветом, КЧ=9). Атомы индия расположены в выпуклом 12-ти вершиннике, который можно считать производным от искаженной тетрагональной призмы с четырьмя дополнительными атомами. Автор предполагает, что смещение и изменение координационного окружения в структурах ИМС на основе церия во многом связано с наличием укороченных и anomalно коротких расстояний Ce-Ru (рис. 85-86, атомы индия выделны зеленым цветом).

В структуре CeRuIn присутствуют три независимые кристаллографические позиции атомов. Координационное окружение церия представляет собой искаженную пентагональную призму с четырьмя дополнительными атомами (Рис. 85, синим цветом обозначены атомы церия, КЧ=14). Атомы рутения формируют в ближней координационной сфере вокруг себя искаженную тригональную призму с тремя дополнительными

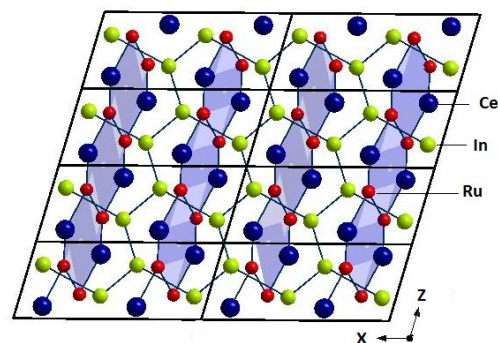


Рис. 86. Проекция кристаллической решетки CeRuIn на координатную плоскость XZ: Структуру можно представить как каркас из шестиугольников, состоящих из атомов индия. Плоскость каркаса пересекают слои шестиугольников из атомов церия и рутения (Синим цветом).

На изотермическом сечении тройной системы Ce-Ru-In соединение CeRuIn располагается вблизи ИМС $Ce_3Ru_2In_3$ (Рис. 87).

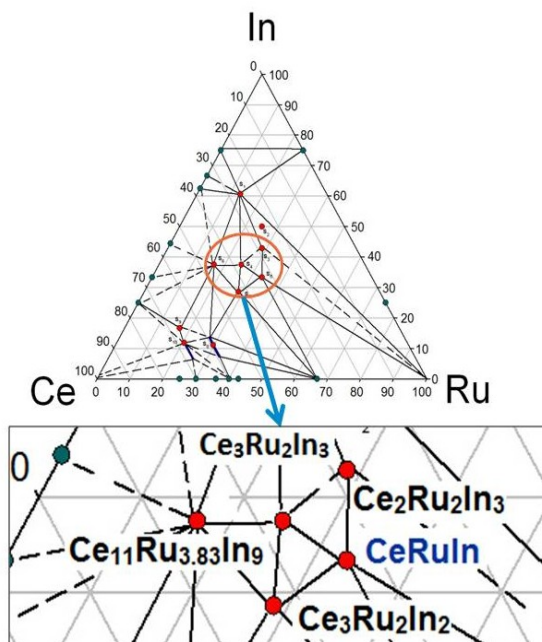


Рис. 87. Фрагмент тройной системы Ce-Ru-In при 650 °С, в области образования ИМС эвдиатомного состава находятся несколько трехфазных областей, которые содержат ИМС близких составов.

CeRuIn образует устойчивое равновесие с ближайшими ИМС: $Ce_3Ru_2In_2$, $Ce_3Ru_2In_3$ и $Ce_2Ru_2In_3$. $Ce_3Ru_2In_3$ представляет собой структуру, наиболее близкую по составу к структуре CeRuIn и имеющую с ней общие характерные фрагменты. Проекция элементарной ячейки $Ce_3Ru_2In_3$ представлена на рис. 88 и 89.

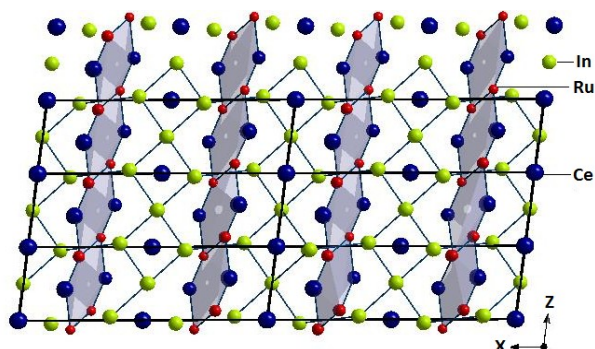


Рис. 88. Проекция кристаллической решетки $Ce_3Ru_2In_3$ на координатную плоскость XZ.

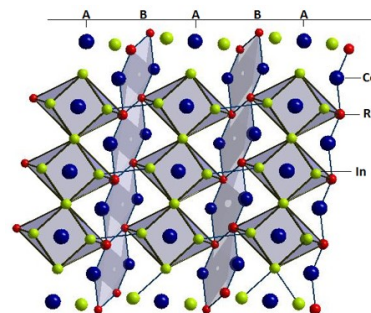


Рис. 89. Проекция кристаллической решетки $Ce_3Ru_2In_3$ на координатную плоскость XZ.

На рис. 88-89 приведено изображение проекции кристаллической решетки $Ce_3Ru_2In_3$, в котором заметно чередование слоев, условно названных А и В. А – слой из неплоских шестиугольников из атомов церия и рутения. В – дополнительный слой атомов церия и индия. Слои соединены через ребра Ru-In выпуклых искаженных призм $[In_8Ru_2]$.

Координационное окружение атомов Ce1, Ce2 в структуре $Ce_3Ru_2In_3$ представлено на рис. 90.



Рис. 90. Координационное окружение атомов Ce1, Ce2 в структуре $Ce_3Ru_2In_3$: В координационном окружении атомов церия Ce2 присутствуют anomalно короткие и укороченные контакты Ce-Ru.

Таким образом, очевидно, что структуры $CeRuIn$ и $Ce_3Ru_2In_3$ не только имеют близкое расположение на изотермическом сечении системы Ce-Ru-In, но и образованы почти идентичными структурными фрагментами. Оба соединения в своей структуре содержат по одному anomalно короткому и по одному укороченному межатомному расстоянию Ce-Ru (табл. 59).

Таблица 59. Величины контактов Ce-Ru в структурах $CeRuIn$ и $Ce_3Ru_2In_3$.

CeRuIn	Атом 1-Атом 2	Расстояние, Å
	d(Ce-Ru)	2.259
	d(Ce-Ru)	2.800
Ce₃Ru₂In₃	Атом 1-Атом 2	Расстояние, Å
	d(Ce2-Ru)	2.371
	d(Ce2-Ru)	2.734

Структуру $CeRuIn(I)$ можно сравнить с другими представителями класса эквиатомных соединений – $CeRuSn$.

Отметим, что кристаллическая структура $CeRuIn$ близка по своему строению к известной из литературы эквиатомной модификации $CeRuSn$. Схожими особенностями структур $CeRuSn$ и $CeRuIn$ можно назвать наличие в структуре каркаса из шестиугольников *p*-элемента – индия (в случае с $CeRuSn$ – каркаса из атомов олова), соединенных общей гранью. Перпендикулярно данной сетке из *p*-элемента расположены неплоские шестиугольники из атомов церия и рутения (в случае $CeCoAl$ – церия и алюминия).

Подробное сравнение соединения $CeRuIn$ с ранее известными из литературы соединениями $CeCoAl$, $CeRuSn$ и $Ce_3Ru_2In_3$ будет представлено в главе "Обсуждение результатов".

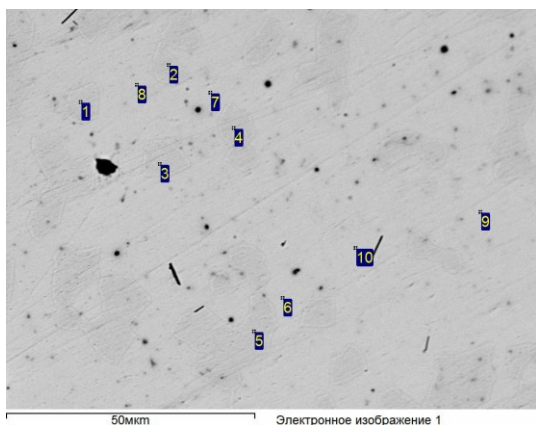


Рис.. 91. Микроструктура сплава состава $Ce_{66.67}Ru_{16.66}In_{16.67}$. Точки 1, 2, 3 – отвечают фазе состава $Ce_{58.0}Ru_{29.5}In_{12.5}$ ($Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$), точки 4, 5, 6 и др. отвечают фазе состава $Ce_{65.0}Ru_{18.0}In_{15}$ (Ce_4RuIn).

Изображения микроструктуры образца представлены на рис. 91.

Изображение проекции элементарной ячейки на различные координатные плоскости, пространственное строение элементарной ячейки и координационные полиэдры представлены на рис. 92, 93 (правая панель).

Впервые соединение Ce_4RuIn было синтезировано и охарактеризовано по порошковым данным в 2010 году, результаты были представлены на кристаллографической конференции [74]. Монокристалльные исследования образца с близким составом $Ce_4Ru_{1.27(5)}In_{0.73(5)}$ представлены в [75]. Параметры атомного смещения атома рутения в структуре значительно (в 2-4 раза) превышали значения для других атомов.

Повторное решение кристаллической структуры в настоящей работе было проведено на монокристалле. Если атом рутения располагается в позиции $16e$ на оси третьего порядка, как в [88], то параметр атомного смещения составляет $0.0350(20) \text{ \AA}^2$. Если атом рутения сместить из положения на оси 3 в позицию $48f$ и считать эту позицию заселенной на 33%, то в таком случае уточнения анизотропное смещение атомов становится вполне реальным и составляет $0.0266(15) \text{ \AA}^2$. Это смещение связано с расстоянием между атомами Ce-Ru внутри тригональной призмы $[Ce_6Ru]$, из которых построена структура. В отличие от структуры из литературного источника [88], в настоящем исследовании, не наблюдалось совместного заселения позиции атомами индия и рутения, но были получены другие величины расстояний Ce-Ru, представленные в таблице 62. Структура Ce_4RuIn характеризуется аномально короткими и укороченными контактами, подобно другим соединениям с высоким содержанием церия, а значит, атомы

4.4.4. Фаза s_9 - Ce_4RuIn .

При синтезе образца CRI-203 состава $Ce_{66.67}Ru_{16.66}In_{16.67}$ на поверхности был обнаружен кристалл, годный для РСА съемки. В ходе проведенного ЛРСА и дополнительного РФА анализов было обнаружено, что образец является двухфазным и содержит два ИМС - Ce_4RuIn и $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$. Соединение Ce_4RuIn кристаллизуется в кубической элементарной ячейке, относится к структурному типу Gd_4RhIn . Параметры эксперимента и полученные кристаллографические данные представлены в таблицах 60-61. Результаты ЛРСА и

церия могут находиться в состоянии переменной валентности. Для наглядности, такие контакты собраны в отдельной таблице 63.

Из рис. 92 (левая и правая панели) видно, что в элементарной ячейке можно выделить характерные фрагменты – полые тетраэдры с атомами индия в вершинах (зеленым цветом) и октаэдры с центром в вершинах элементарной кубической ячейки (бежевым цветом). Такие же характерные фрагменты были выделены авторами [75] при первичном рассмотрении структур кристаллического семейства RE_4TIn .

В структуре Ce_4RuIn присутствуют 3 независимые кристаллографические позиции атомов церия и по одной кристаллографической позиции для атомов рутения и индия. Координационный полиэдр атомов Ce1 представляет собой выпуклый двенадцативершинник вида $[Ce_6Ru_3In_3]$, КЧ=12. Координационный полиэдр атомов Ce2 представляет собой искаженную пентагональную призму с атомами церия в вершинах и двумя дополнительными атомами индия $[Ce_{10}In_2]$ КЧ=12. Атомы Ce3 в ближней координационной сфере окружены искаженными пентагональными призмами из атомов церия и четырьмя дополнительными атомами индия и рутения $[Ce_{10}In_2Ru_2]$, КЧ=14. Координационные полиэдры для атомов рутения представляют собой искаженные тригональные призмы $[Ce_6]$ с дополнительным атомом рутения и тремя атомами церия, КЧ=10. Атомы индия окружены искаженным икосаэдром из атомов церия и индия $[Ce_8In_4]$, КЧ=12.

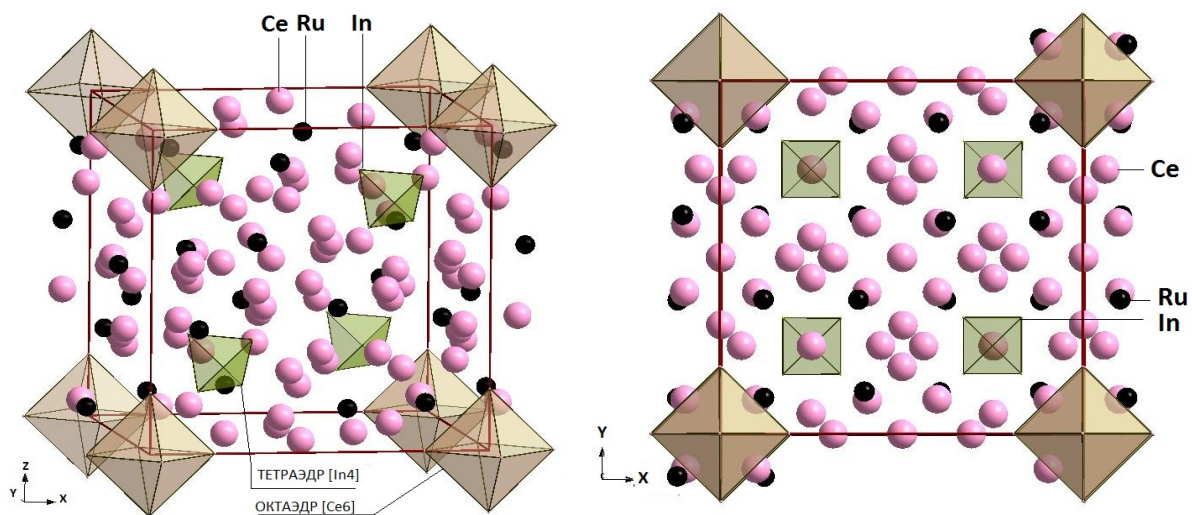


Рис. 92. Левая панель: пространственное изображение элементарной ячейки Ce_4RuIn ; правая панель: проекция элементарной ячейки соединения Ce_4RuIn на координационную плоскость XY.

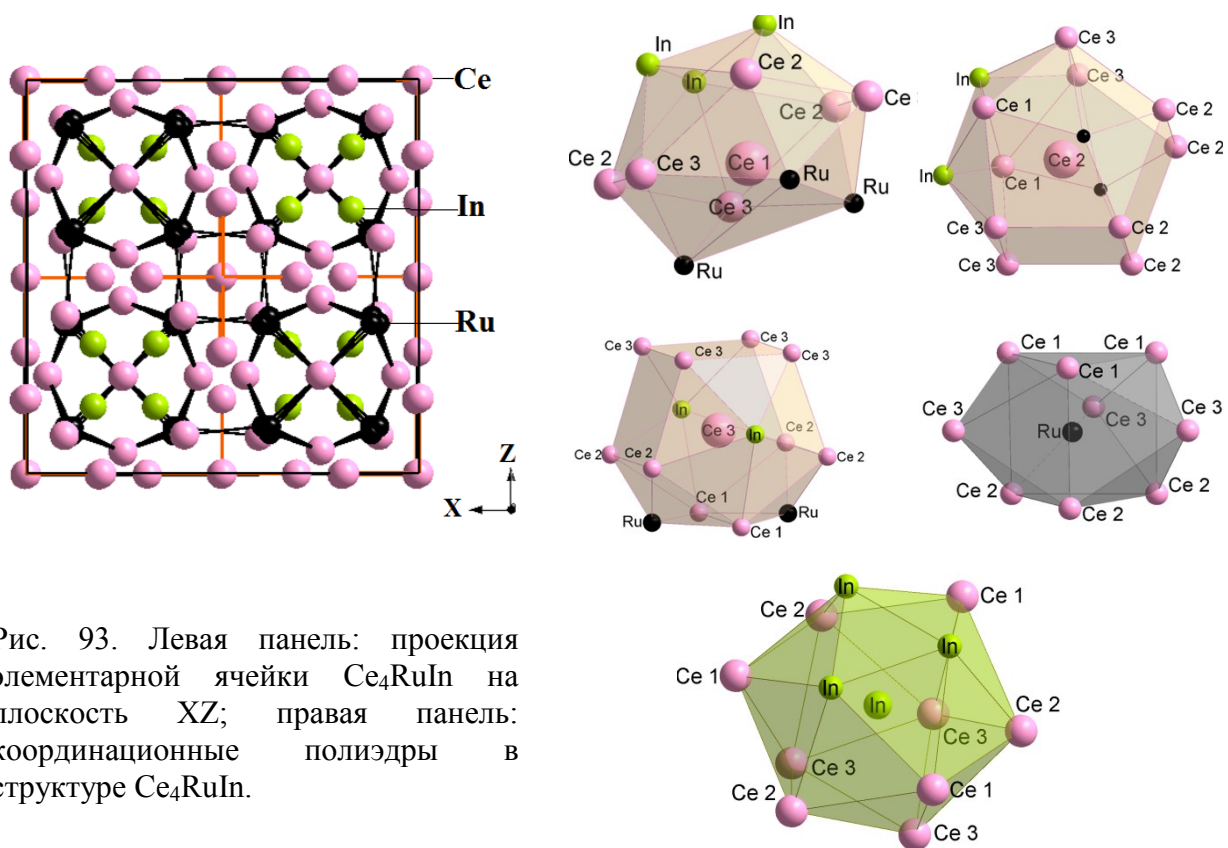


Рис. 93. Левая панель: проекция элементарной ячейки Ce_4RuIn на плоскость XZ; правая панель: координационные полиэдры в структуре Ce_4RuIn .

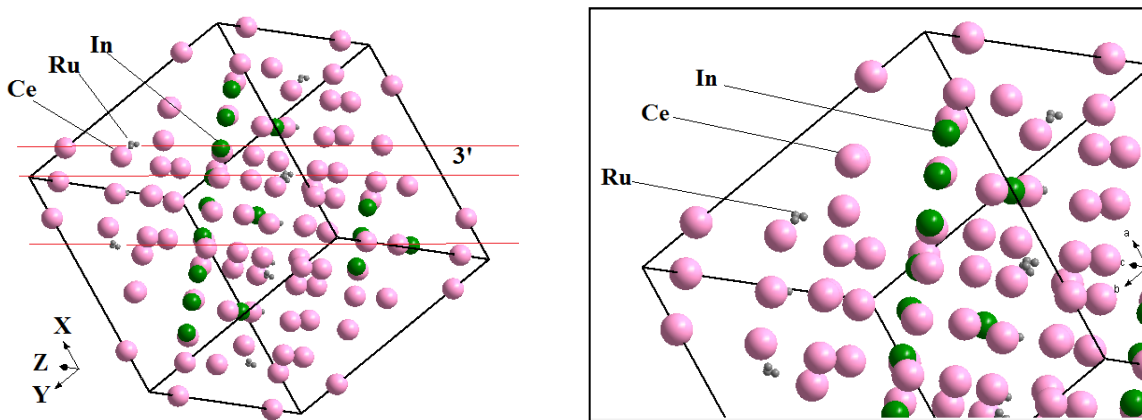


Рис. 94. Левая панель: кубическая элементарная ячейка Ce_4RuIn , поставленная на ребро, красным цветом проведены оси третьего порядка. Правая панель: увеличенный фрагмент, атомы рутения выделены темно-серым цветом и смещены с оси третьего порядка, разупорядочены относительно ее.

Таблица 60. Кристаллографические данные и параметры РСА для нового соединения Ce₄RuIn.

Состав, EDX, at. %	Ce _{67.5} Ru _{16.3} In _{16.2}
Размер кристалла, мм	0.03*0.03*0.05
Излучение, длина волны λ, Å	MoKα; 0.71073
Простр. Группа, №	<i>F</i> -43 <i>m</i> (No.216)
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>a</i> = 13.9662(11)
Объем ячейки, Å ³ , <i>Z</i>	2724.2(4), 16
Молярная масса, г/моль	776.37
Расчитанная плотность, г/см ³	7.572
Коэффициент абсорбции, mm ⁻¹	31.552
<i>F</i> (000)	5200
Диапазоне углов θ, °	2.53 ≤ θ ≤ 37.45
Индексы Миллера	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 20
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Кол-во измеренных рефлексов	4572
Кол-во независимых отражений (R _{int})	765 (0.033)
Кол-во отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (R _σ)	725 (0.022)
Кол-во уточняемых параметров	22
GOF по <i>F</i> ²	1.104
R1 / R1 (все отражения)	0.042/ 0.043
wR2 / wR2 (все отражения)	0.118 / 0.120

Таблица 61. Атомные координаты в параметры теплового смещения в ИМС Ce₄RuIn.

Атом	ПВ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq.} , Å ²
Ce1	16 <i>e</i>	0.40211(4)	0.40211(4)	0.40211(4)	0.0221(2)
Ce2	24 <i>g</i>	0.55814(6)	0.25	0.25	0.0229(2)
Ce3	24 <i>f</i>	0.19033(6)	0	0	0.0242(2)
Ru*	48 <i>h</i>	0.1197(2)	0.1197(2)	0.1026(4)	0.0266(15)
In	16 <i>e</i>	0.57022(6)	0.57022(6)	0.57022(6)	0.0240(3)

* – Заселенность позиции 33%

Таблица 62. Величины некоторых межатомных расстояний в структуре Ce₄RuIn.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å
Ce1	3 Ru1	2.832(6)	Ru	1 Ce2	2.648(5)
КЧ=12	6 Ru1	3.054(3)	КЧ=9	1 Ce1	2.832(6)
	3 Ce3	3.5336(8)		2 Ce2	2.880(4)
				2 Ce1	3.054(3)
				2 Ce3	3.448(3)
				1 Ce3	3.7356(2)
Ce2	2 Ru1	2.648(5)	In1	3 In1	3.1514(2)
КЧ=12	4 Ru1	2.880(4)	КЧ=12	3 Ce3	3.3738(2)
	2 In1	3.5573(9)		3 Ce1	3.5336(2)
	4 Ce3	3.6803(4)		3 Ce2	3.5573(2)
Ce3	2 In	3.3738(11)			
КЧ=14	2 Ru1	3.448(3)			
	2 Ce1	3.5336(8)			
	4 Ce2	3.6803(4)			
	4 Ce3	3.7593(2)			

Таблица 63. Величины межатомных расстояний Ce-Ru в структуре Ce_4RuIn .

Ce_4RuIn	Атом 1-Атом 2	Расстояние, Å
	d(Ce2-Ru1)	2.648(5)
	d(Ce1-Ru1)	2.832(6)
	d(Ce2-Ru1)	2.880(4)

При рассмотрении элементарной ячейки Ce_4RuIn в проекции на плоскость, содержащую главную диагональ кубической ячейки, видно, что структура может быть представлена как чередование слоев координационных полиэдров (рис. 95, фрагменты А, В, С).

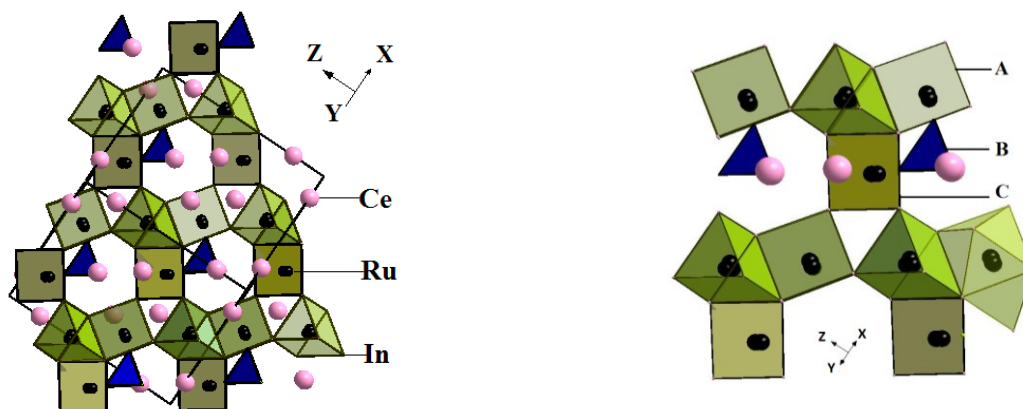


Рис. 95. Левая панель: проекция элементарной ячейки Ce_4RuIn . Правая панель: характерное чередование слоев полиэдров в структуре Ce_4RuIn . А – искаженные тригональные призмы атомов церия с атомами рутения внутри. В – полые тетраэдры с атомами индия в вершинах. С – искаженные тригональные призмы из атомов церия, развернутые относительно оси третьего порядка, атомы рутения располагаются внутри.

Похожий фрагмент кристаллической структуры наблюдался при рассмотрении соединения $Ce_{23}Ru_{7+x}In_{4-x}$ и будет подробнее рассмотрен в главе "Обсуждение результатов".

5. Физические свойства новых ИМС.

5.1. Свойства соединения $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$.

Магнитные измерения фазы $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ были выполнены в диапазоне температур 1.72 - 400 К во внешнем поле до 5 Тл с использованием магнетометра SQUID. Электрическое сопротивление было измерено в температурном интервале от 0.4 до 300 К в магнитном поле напряженностью до 9 Тл.

Результаты магнитных измерений $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ приведены на рисунке 96.

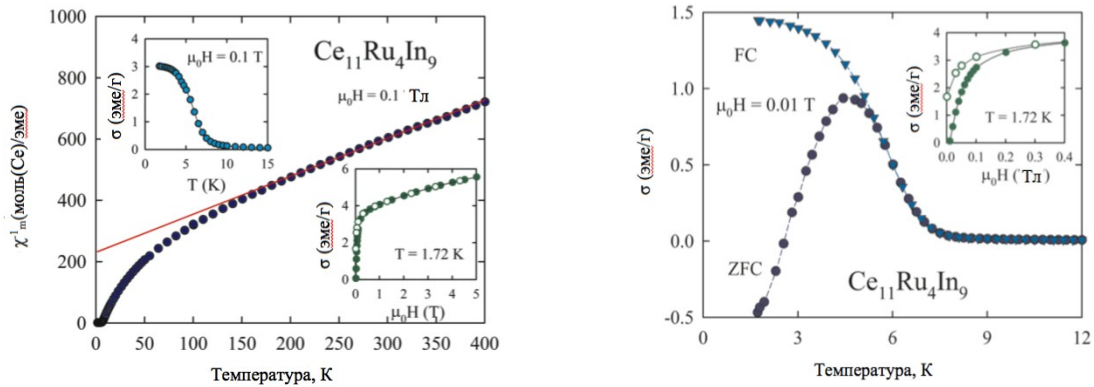


Рис. 96. (а) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$. Сплошная прямая линия является отображением закона Кюри-Вейсса. Верхняя вставка: изменение низкотемпературной намагниченности в $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, измеренной в магнитном поле 0.1 Тл при охлаждении образца в приложенном внешнем поле. Нижняя вставка: зависимости намагниченности $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, измеренной при 1.72 К при увеличении (полные символы) и уменьшении (открытые символы) внешнего поля. (б) Изменение намагниченности $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, измеренной при охлаждении образца в нулевом (режим ZFC) и не нулевом приложенном магнитном поле (режим FC).

Соединение представляет собой парамагнетик и подчиняется закону Кюри-Вейсса со значительным криволинейным изменением обратной магнитной восприимчивости в широком температурном диапазоне. Ниже 200 К зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$ заметно отклоняется от закона Кюри-Вейсса, по всей видимости, из-за сильного эффекта кристаллического электрического поля (CEF) с исключительно большим расщеплением мультиплета $^2F_{5/2}$ ионов Ce^{3+} . Аналогичное нелинейное поведение $\chi^{-1}(T)$ было обнаружено ниже 200 К для изоструктурных соединений $\text{Ce}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$ и $\text{Ce}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ [123], поэтому можно считать, что большое расщепление является характерной чертой фаз, отвечающих структурному типу $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$.

Упорядоченное состояние в $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, вероятно, не является простым ферромагнитным выравниванием магнитных моментов церия, а скорее ферримагнитным, как это следует из характерного изменения намагниченности, измеренной при 1.75 К в зависимости от напряженности магнитного поля (нижняя вставка к рисунку 110,а). Сначала намагниченность быстро растет с ростом поля до 4 эме/г во внешнем поле $\mu_0H = 1$ Тл, а затем

изменяется квазилинейно, достигая 5.6 эме/г в конечном поле 5 Тл. Последнее значение соответствует магнитному моменту $3\mu_B$, то есть величина, приходящаяся на 1 атом церия должна составить согласно расчетам $\mu_{5Тл}=0.27 \mu_B$ при условии, что все атомы церия участвуют в магнитном упорядочении. Такая малая величина магнитного момента $\mu_{5Тл}$ говорит о сложной магнитной структуре $Ce_{11}Ru_4In_9$ с сетчатой ферромагнитной составляющей, образованию которой может способствовать кристаллическая структура $Ce_{11}Ru_4In_9$ с пятью неэквивалентными центрами атомов Се.

Изменение температуры электросопротивления $Ce_{11}Ru_4In_9$ показано на рис. 97(а).

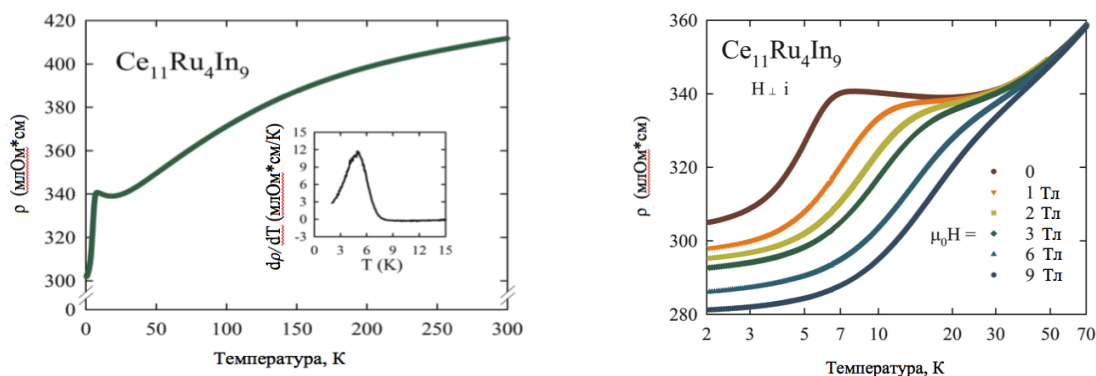


Рис. 97. (а) Температурная зависимость электросопротивления $Ce_{11}Ru_4In_9$. Вставка: температурное изменение производной электросопротивления $Ce_{11}Ru_4In_9$ в окрестности магнитного фазового перехода. (б) Низкотемпературные изменения электросопротивления $Ce_{11}Ru_4In_9$, измеренные в нескольких внешних магнитных полях, приложенных перпендикулярно электрическому току.

Хотя соединение проявляет металлическую проводимость, несколько специфических признаков указывают на то, что данное ИМС не может считаться простым металлом. Во-первых, величина удельного сопротивления значительно увеличивается во всем исследованном диапазоне температур ($\rho_{300K}=412 \text{ K}$, $\rho_{0.38K}=302 \text{ K}$) и, следовательно, коэффициент остаточного удельного сопротивления $RRR=\rho_{300K}/\rho_{0.38K}=1.4$. Аналогично изогнутые $\rho(T)$ кривые зависимостей наблюдались для $Ce_{11}Pd_4In_9$ [123] и интерпретировались как проявление значительного эффекта кристаллического электрического поля, сопровождающего спин-флип-кондо-рассеяние электронов проводимости на локализованных магнитных моментах церия. Принимая во внимание вышеописанные данные $\chi(T)$, такое обоснование представляется целесообразным также для $Ce_{11}Ru_4In_9$.

При низких температурах $\rho(T)$ $Ce_{11}Ru_4In_9$ образует неглубокий минимум, за которым следует падение удельного сопротивления ниже $T_C = 6.3 \text{ K}$. Возникновение магнитного упорядочения связано с перегибом температурной зависимости производной удельного сопротивления (вставка к рисунку 97, а). В магнитных полях, приложенных перпендикулярно движению электрического тока, минимум быстро исчезает, а аномалия в зависимостях $\rho(T)$,

обозначающая магнитный фазовый переход, постепенно движется к более высоким температурам с увеличением напряженности поля, как и ожидалось для ферро- или ферримагнетиков (Рис. 97, б).

5.2. Физические свойства соединения Ce_3RuSn_6 .

Магнитные измерения Ce_3RuSn_6 были выполнены в диапазоне температур 1.72 - 400 К во внешнем поле до 5 Тл с использованием магнетометра SQUID. Электрическое сопротивление было измерено в температурном интервале от 0.4 до 300 К в магнитных полях напряженностью до 9 Тл. Удельная теплоемкость образца была измерена в температурном диапазоне 0.4 - 7 К с использованием релаксационного метода на платформе Quantum Design PPMS.

На рисунке 98 изображена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединения. Около значения температуры 50 К она демонстрирует поведение по закону Кюри-Вейса со значением эффективного магнитного момента атомов Ce $\mu_{\text{eff}}=2.52$ (3) μ_B . При более низкой температуре зависимость $\chi^{-1}(T)$ отклоняется от прямой линии. Экспериментальное значение μ_{eff} очень близко к теоретическому значению для Ce^{+3} иона (2.54 μ_B).

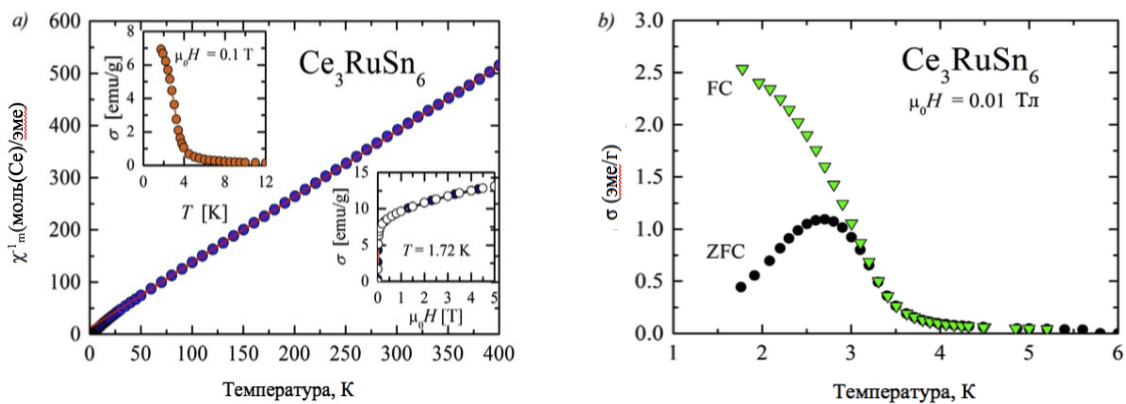


Рис. 98. (а) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости Ce_3RuSn_6 . Сплошная прямая линия является отображением закона Кюри-Вейса. Верхняя вставка: изменение низкотемпературной намагниченности в Ce_3RuSn_6 , измеренной в магнитном поле 0.1 Тл при охлаждении образца в приложенном внешнем поле. Нижняя вставка: зависимости намагниченности Ce_3RuSn_6 , измеренной при 1.72 К при увеличении (полные символы) и уменьшения (открытые символы) внешнего поля. (б) Изменения намагниченности Ce_3RuSn_6 , измеренной при охлаждении образца в нулевом (режим ZFC) и не нулевом приложенном магнитном поле (режим FC).

Как следует из более подробного рассмотрения рисунка 98 (а), намагниченность образца значительно увеличивается ниже температуры 4 К, что характерно для поведения ферромагнетиков. Кроме того, зависимость намагниченности от температуры $\sigma(T)$ в

присутствии слабого магнитного поля разветвляется при охлаждении образца в нулевом и конечном приложенном поле (Рис. 98, б), а намагниченность при $T = 1.72$ К (нижняя вставка на рисунке 98, а) имеет форму, характерную для ферромагнетиков. Температура Кюри по точке излома изотермы $\sigma(T)$ составила $T_C = 3.0(1)$ К.

Магнитное упорядочение в соединении подтверждается результатами измерений теплоемкости, показанных на рис. 95. Ниже 6 К зависимость теплоемкости от температуры $C(T)$ имеет отчетливые признаки тяжелофермионного состояния соединения с увеличенным значением коэффициента Зоммерфельда 330 мДж/моль* K^2).

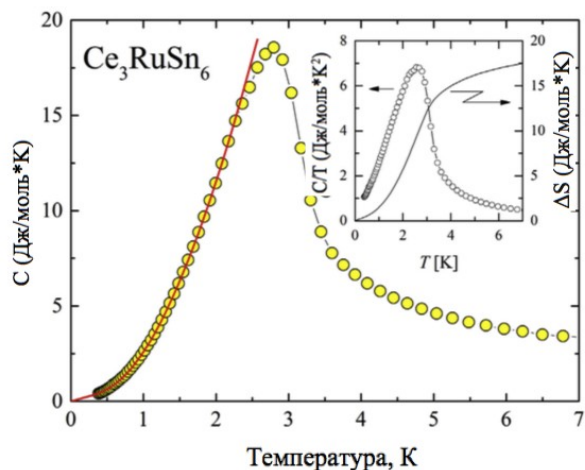


Рис. 99. Низкотемпературная зависимость удельной теплоемкости Ce_3RuSn_6 . Сплошная линия является результатом вычислений методом наименьших квадратов. Вставка: отношение удельной теплоемкости при низких температурах (круглые символы, левая шкала) и данные энтропии (сплошная кривая, правая шкала) в зависимости от температуры.

имеет общую форму, характерную для сильно коррелированных интерметаллидов на основе Се (Рис. 100, а). Ферромагнитный фазовый переход проявляет себя в качестве падения удельного сопротивления и соответствующего резкого минимума во второй температурной производной удельного сопротивления, имеющего место при $T_K = 3,0(2)$ К (Вставка к рисунку 100, а).

Скачок теплоемкости при T_C составляет около 7 Дж/(моль* К) на каждый Се-ион, т.е. заметно меньше, чем величина 12.48 Дж/моль*К, теоретически ожидаемая для основного дублетного состояния. Это отличительное снижение может быть связано с эффектом Кондо. Энтропия, реализованная в Ce_3RuSn_6 (вставка на рис. 99) при температуре Кюри, колеблется около значения $0.72 \cdot R \cdot \ln 2$, что предполагает значение Кондо-температуры $T_K = 3.9$ К, если применять анализ, разработанный авторами [126,127].

Температурная зависимость электрического сопротивления Ce_3RuSn_6

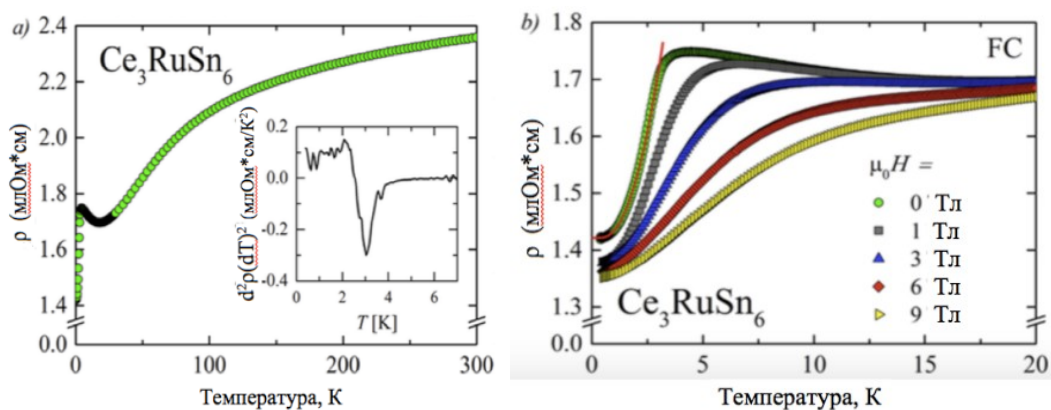


Рис. 100. (а) Температурная зависимость электросопротивления Ce_3RuSn_6 . Вставка: температурное изменение второй производной электросопротивления Ce_3RuSn_6 в окрестности магнитного фазового перехода. (б) Низкотемпературные изменения электросопротивления Ce_3RuSn_6 , измеренные в нескольких внешних магнитных полях, приложенных перпендикулярно электрическому току. Сплошная линия по данным с нулевым полем представляет собой результат метода наименьших квадратов.

5.3 Физические свойства соединения $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$.

Согласно результатам проведенного ДТА анализа, температура плавления нового соединения составляет $790(1)^\circ\text{C}$. Изображение термограммы плавления представлено на Рисунке 101.

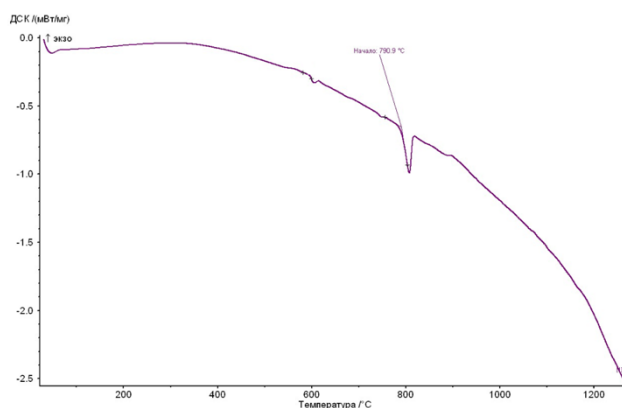


Рис. 101. Термограмма чистого образца маркировкой CRN-45, содержащего фазу $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$. Температура плавления составляет $790(1)^\circ\text{C}$.

Температурная зависимость электрического сопротивления $\rho(T)$ при охлаждении от 325 К показывает наличие металлического поведения ($d\rho/dT > 0$), где $\rho = 0.55 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ при 300 К (Рис. 102).

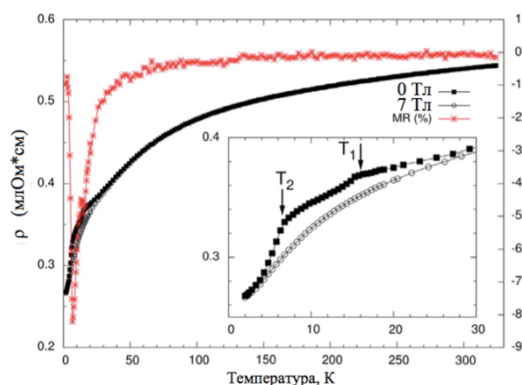


Рис. 102. Зависимость электросопротивления (левая ось) и магнетосопротивления (в %, левая ось) $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ как функция температуры в диапазоне температур от 2 до 300 К в магнитном поле величиной 0 и 7 Тл. Вставка: низкотемпературный режим измерения от 2 до 30 К.

при температурах ниже 2 К.

Дополнительно были проведены измерения намагниченности (M), по результатам которых была определена магнитная восприимчивость ($\chi=M/H$). Серия кривых зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ от температуры, полученные в режимах нулевого и ненулевого начального внешнего поля (ZFC и FC), приведена на рис. 103.

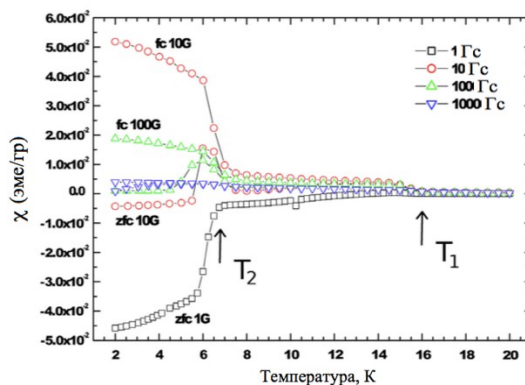


Рис. 103. Низкотемпературная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ при понижении температуры до $T=2$ К при различных значениях индукции магнитного поля.

На рисунке видно, что переходы при $T_1=16$ К и $T_2=6.5$ К, наблюдаемые на зависимости электросопротивления (Рис. 102, вставка), имеют место и на зависимости магнитной восприимчивости от температуры (Рис. 103). Полученные кривые в режиме ZFC при значениях магнитной индукции 1 Гс и 10 Гс характерны для поведения диамагнетиков при $T < T_2$, все кривые в режиме ненулевого начального поля FC демонстрируют положительные значения намагничиваемости $\chi > 0$. Такие значения часто наблюдаются при изучении поведения ферромагнетиков. Кривые зависимости намагничиваемости $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ от величины

Ниже температуры 125 К линейная зависимость электросопротивления от температуры начинает претерпевать изменения и наблюдается быстрое падение электросопротивления, которое характеризуется двумя изломами при 16 К и 6 К (Рис. 98, вставка). Следует отметить, что ниже 16 К электросопротивление образца падает под большим углом, начиная со значения 0.37 мОм*см при 16 К до значения 0.26 мОм*см при 2 К (Рис. 102, вставка). Отсутствие полного перехода в нулевое сопротивление образца подтверждает отсутствие сверхпроводимости

напряженности магнитного поля $M(H)$ при температурах ниже температуры T_2 подтверждают отсутствие сверхпроводимости, демонстрируя характерный гистерезис. При температуре 5 К особенности поведения образца могут быть объяснены взаимодействием двух компонентов: одним из них является магнитоупорядоченная фаза с ненулевым магнитным моментом атомов РЗЭ в узлах кристаллической решетки, а вторым компонентом – парамагнитная фаза. Из этого возможен вывод о том, что большое количество независимых кристаллографических позиций атомов церия в $Ce_{13}Ru_2Sn_5$, а также наличие укороченных дистанций Ce-Ru для некоторых из них, могут отвечать переменнo-валентному состоянию и вследствие этого влиять на физические свойства чистого образца.

Кривые сопротивления $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ напоминают по своему виду характеристические зависимости для чистого церия, который подвергается антиферромагнитному переходу при температуре 100 К, ниже которой сопротивление падает гораздо быстрее. В настоящем исследовании температуры перехода значительно ниже, а соответствующие падения видны только при низкой температуре, около T_1 и T_2 (Рис. 102). При наложении магнитного поля, магнитная низкотемпературная составляющая фазы $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ подавляется, что проявляется в поведении магнетосопротивления: перед падением его величина сначала растет (Рис. 102). Также это подтверждается нелинейной зависимостью магнитной восприимчивости, которая демонстрирует сильную корреляцию от величины магнитного поля при низких температурах. Это может быть результатом поступательного вращения спинов внутри антиферро- или ферромагнитных фаз, проходящих в спин-флоп состояние с последующим переходом спин-флип состояние.

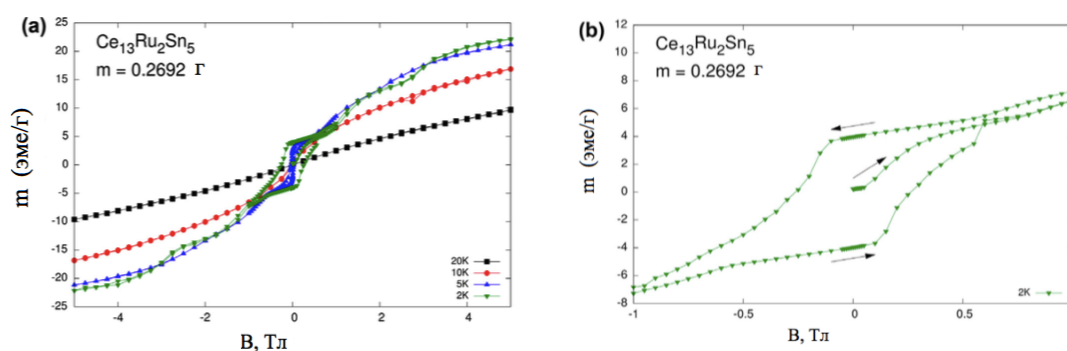


Рис. 104. (а) Зависимость магнитного момента $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ от приложенного магнитного поля при различных температурах; (б) петля гистерезиса при $T=2$ К.

Можно сделать вывод, что при низких температурах появление большой петли гистерезиса при 2 К и 5 К (Рис. 104) связано с магнитоупорядоченной фазой, в то время как фаза, отвечающая характерному переходу при температуре 16 К, влияет на нелинейность в намагничивании, заметную при более высоких значениях поля более 3 Тл. Поведение сложной

магнитной структуры $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ при различных внешних условиях зависит от поведения атомов церия в конкретных кристаллографических позициях элементарной ячейки.

6. Обсуждение результатов.

6.1. Новые ИМС в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

В настоящем исследовании было получено 16 новых фаз: 7 в системе Ce-Ru-Sn, 4 – в системе Ce-Ru-In и 5 – системе Sm-Ru-Sn. Для 12 из 16 зарегистрированных впервые фаз была определена кристаллическая структура. В начале исследования из литературных данных было известно, что составы известных тройных ИМС системы Ce-Ru-Sn не совпадают с составами тройных ИМС системы Ce-Ru-In, и, напротив, совпадают с составами тройных ИМС системы Sm-Ru-Sn. Тем не менее, в настоящем исследовании были обнаружены пары ИМС, являющиеся изоструктурными:

- $CeRuSn$ и $CeRuIn$ (являются производными от структурного типа $CeCoAl$)
- $CeRu_{0.88}In_2$ и $SmRu_{0.26(1)}Sn_2$ (производные структурного типа $CeNi_{1-x}Si_2$)

В системах с церием в области с большим содержанием церия образуются соединения с короткими и укороченными расстояниями Ce-Ru, а в системе с самарием в области с большим содержанием самария не образуются устойчивых фаз. Общей чертой всех тройных систем Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn является то, что при заданных температурах в области богатой рутением не образуются тройных соединений.

Из 12 структурно охарактеризованных новых ИМС два кристаллизуются в новом структурном типе – $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ и $Sm_2Ru_3Sn_5$. Интересно отметить, что среди всех новых ИМС есть пары, которые являются изоструктурными или близкими по своему кристаллическому строению аналогам из другой рассматриваемой системы. Примерами являются пары:

- $SmRuSn_2$ и $CeRu_{0.88}In_2$
- $SmRu_{0.261}Sn_2$ и Ce_3RuSn_6
- $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ и $Ce_{11}Ru_4In_9$
- $CeRuSn(II)$ и $CeRuIn$

В проведенном исследовании среди 12 новых охарактеризованных фаз – 6 содержали аномально короткие или укороченные дистанции Ce-Ru в своей структуре (табл. 64), в то время, как в строении всех новых ИМС на основе самария не обнаружено укороченных расстояний Sm-Ru.

Таблица 64. Величины коротких и укороченных расстояний Ce-Ru в структурах новых ИМС.

ИМС	Атом 1-Атом 2	Расстояние, Å
Ce₄RuIn	Ce2-Ru1	2.648(5)
	Ce1-Ru1	2.832(6)
	Ce2-Ru1	2.880(4)
CeRuIn	Ce-Ru	2.259(3)
	Ce-Ru	2.800(2)
Ce₁₁Ru₄In₉	Ce4-Ru	2.889(2)
	Ce1-Ru	2.913(0)
Ce₂₃Ru_{7+x}In_{4-x}	Ce3-Ru2	2.638(7)
	Ce7-Ru1	2.734(4)
	Ce9-Ru2	2.871(6)
	Ce5-Ru2	2.872(4)
	Ce9-Ru2	2.929(5)
CeRuSn(II)	Ce1-Ru2	2.266(7)
	Ce1-Ru2	2.752(0)
	Ce3-Ru3	2.429(4)
	Ce3-Ru1	2.434(3)
Ce₁₃Ru₂Sn₅	Ce1-Ru	2.769(3)
	Ce2-Ru	2.792(5)
	Ce3-Ru	2.761(2)

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что появление укороченных дистанций Ce-Ru в структуре ИМС преимущественно происходит при повышении содержания церия в составе ИМС (от 45% и выше), однако, пока не удается точно установить причины появления anomalно коротких расстояний ($d=2.2-2.35$ Å). Anomalно короткие контакты Ce-Ru в настоящей работе зарегистрированы в структурах эквиатомного состава (CeRuSn(II) и CeRuIn). При этом одна из структур является второй модификацией к ранее известной структуре CeRuSn(I). Структура CeRuIn по результатам РФА на СИ также имеет вторую модификацию, присутствующую в образцах, но пока не полученную в чистом виде. Следует отметить, что получение образцов эквиатомного состава в чистом виде зачастую является не простой задачей, однако, можно предположить, что в этих ИМС проявляется флуктуации валентности атомов церия (подробнее об их строении речь пойдет дальше).

6.2. Область с содержанием более 45 ат% Ru в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

Общей особенностью тройных систем Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In является то, что при выбранных температурах в области с содержанием рутения больше 45 ат.% не образуется ни одного устойчивого соединения (рис. 105). В настоящей работе были использованы рутений, олово и индий. По характеру взаимодействия рутения с индием и оловом (Глава «Литературный обзор», «Взаимодействие компонентов в двойных системах») стало ясно, что в двойных системах Ru-Sn и Ru-In образуется мало устойчивых фаз. Можно сделать вывод, что

такой же характер взаимодействия компонентов наблюдается в тройных областях исследованных систем.

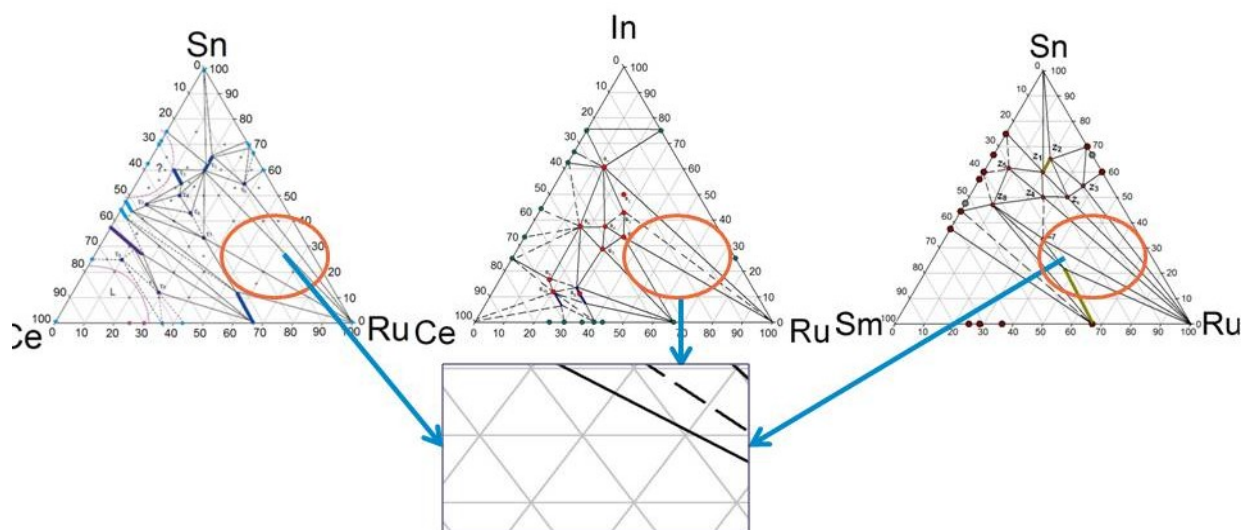


Рис. 105. Область содержания рутения более 45% в системах {Ce/Sm}-Ru-{Sn/In}.

6.3. Область образования эквиатомных ИМС в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

В процессе изучения фазовых равновесий в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In было установлено, что в каждой системе образуется ИМС состава RTX: CeRuSn, CeRuIn и SmRuSn (рис. 106).

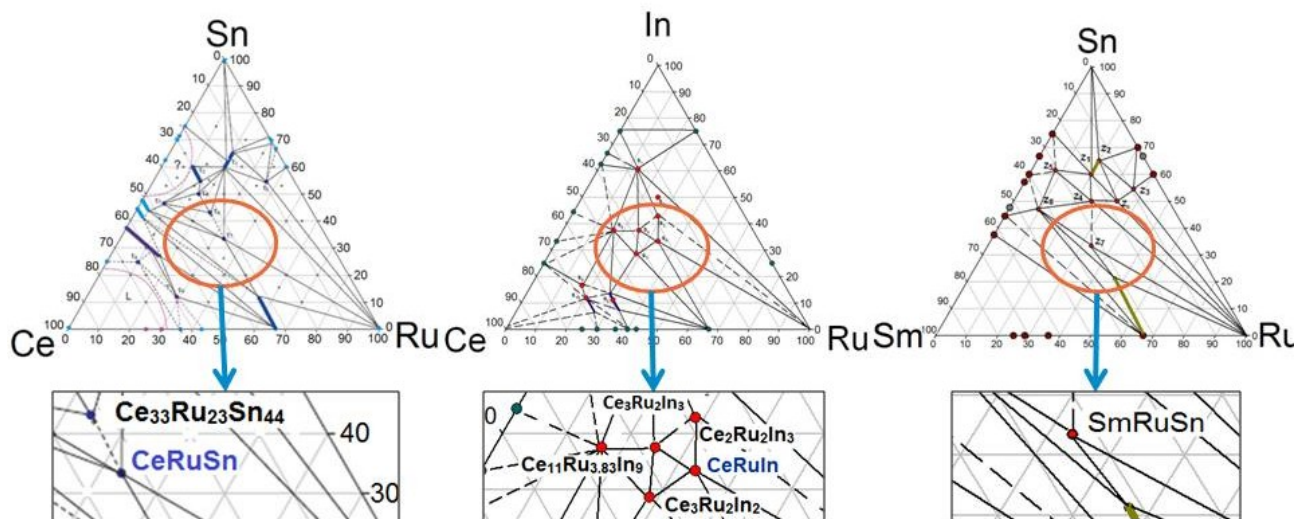


Рис. 106. Область образования ИМС эквиатомного состава в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In.

Существенным отличием системы Ce-Ru-In от систем Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn является то, что в системе в ней при температуре исследования вблизи эквиатомного CeRuIn образуется 4 устойчивых соединения и поэтому существует много областей трехфазных равновесий.

При сравнении эквиатомных соединений CeRuSn, CeRuIn и SmRuSn следует отметить, что они не принадлежат к одному структурному типу. Соединение SmRuSn в отличие от

эквиатомного соединения CeRuSn (структурный тип CeCoAl), кристаллизуется в структуре более высокой симметрии. Соединения CeRuSn и CeRuIn принадлежат к одному структурному типу и кристаллизуются как основные фазы в составе соответствующих сплавов, в то время как фаза SmRuSn после синтеза и отжига образуется в количестве, не превышающем 20-35 % по массе (данные ЛРСА). Данный факт подтверждает большую сложность синтеза в процессе исследования тройной системы Sm-Ru-Sn и сложный характер взаимодействия самария с рутением и оловом.

Согласно анализу литературы, эквиатомные соединения систем РЗЭ-ПМ-Х (с РЗЭ= Ce, Sm+La , ПМ= Ru , Х-рассматриваемые р-элементы Sn и In) часто относятся к разным структурным типам. Например, в работе [131] были получены и изучены чистые CeRuSn и LaRuSn . Лантановый интерметаллид принадлежит имеет состав $\text{La}_{117}\text{Ru}_{57}\text{Sn}_{112}$, кристаллизуется в кубической элементарной ячейке и относится к пространственной группе $Fm-3m$. $\text{La}_{117}\text{Ru}_{57}\text{Sn}_{112}$ является представителем ИМС с «гигантской» элементарной ячейкой: параметр $a=31.529(5)$ Å, что в несколько раз больше параметров элементарной ячейки CeRuSn . Эта пара элементов стала ярким примером зависимости структуры ИМС и электронного строения атомов РЗЭ и близкого к нему атома La (рис. 107).

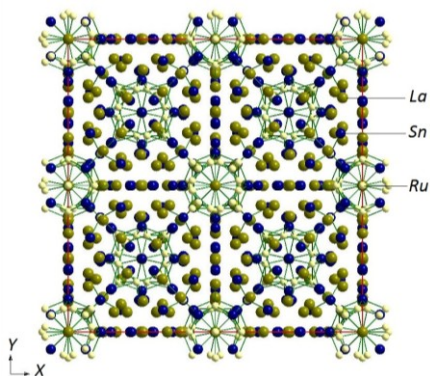


Рис. 107. Проекция элементарной ячейки $\text{La}_{117}\text{Ru}_{57}\text{Sn}_{112}$ на координационную плоскость XY .

эквиатомных соединений, полученных в данной работе, представлено на рис. 108.

В паре $\text{La}_{117}\text{Ru}_{57}\text{Sn}_{112}$ и CeRuSn решающее влияние на структуру ИМС оказывает один f -электрон, появляющийся у атома церия. В случае с парой CeRuSn и SmRuSn , электронная оболочка изменяется на четыре f -электрона, очевидно, что из-за особенностей внешнего строения атомов РЗЭ в середине и начале лантаноидного ряда в строении ИМС одинакового состава проявляются различные особенности строения. Сравнение структур

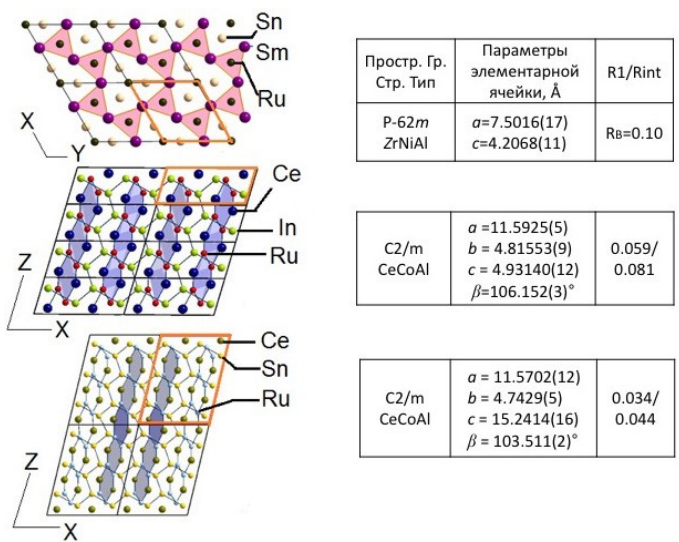


Рис. 108. Проекция элементарных ячеек SmRuSn, CeRuSn(II), CeRuIn на координатные плоскости XZ. CeRuIn и CeRuSn(II) относятся к структурному семейству типа CeCoAl. Структурный тип SmRuSn - к ZrNiAl.

В то же время интересно сравнить структуры всех полученных эквиатомных ИМС на основе церия и находящиеся в равновесии с CeRuIn - Ce₃Ru₂In₃. Проекция элементарных ячеек прототипа CeCoAl, модификаций CeRuIn и CeRuSn(II), CeRuSn(I) и Ce₃Ru₂In₃ на координатную плоскость XZ приведены на рис. 105. Все структуры перечисленных выше соединений построены на основе плотных сеток из атомов p-элемента и содержат anomalно короткие расстояния Ce-Ru, а значит, способны проявлять флуктуацию валентности атомов церия.

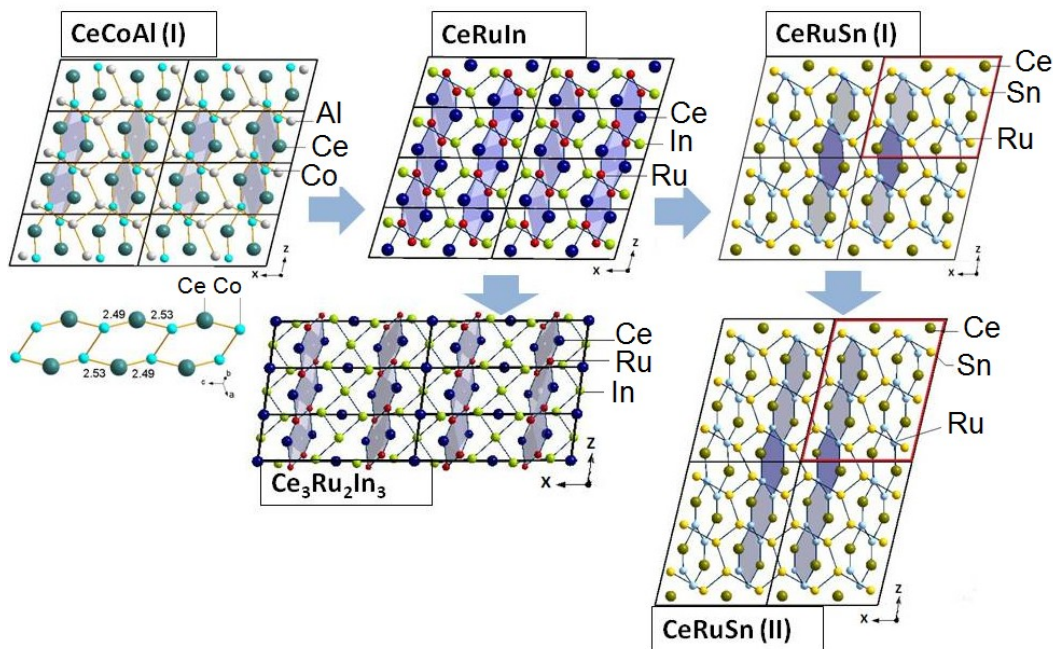
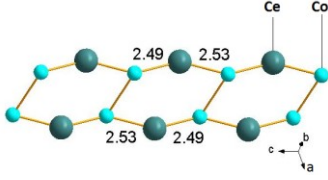
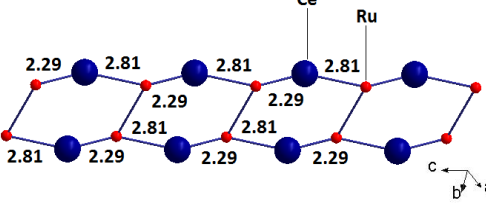
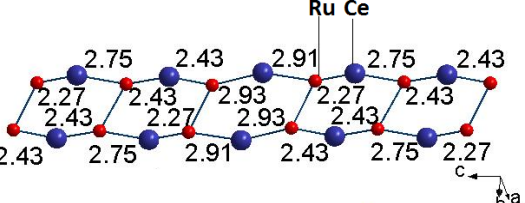
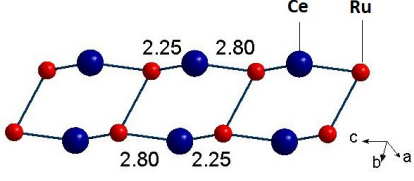
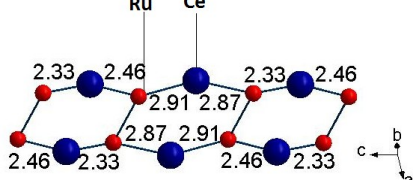


Рис. 109. Сравнение кристаллических структур материнского типа CeCoAl, CeRuIn, CeRuSn(II), CeRuSn(I) и Ce₃Ru₂In₃. Общие фрагменты выделены синим и серым цветами

Отличительной чертой кристаллической структуры прототипа CeCoAl является наличие anomalно коротких расстояний Ce–Co: $d(\text{Ce–Co})=2.48 \text{ \AA}$ и $d(\text{Ce–Co})=2.53 \text{ \AA}$. Эти значения меньше, чем сумма ковалентных радиусов атомов церия и кобальта – 2.81 \AA . Укорочение расстояний между атомами свидетельствует о возможном изменении радиуса атома церия за счет изменения электронного строения внешней оболочки и валентных флуктуаций. У эквиатомного соединения CeRuSn(I) согласно литературным источникам [10] присутствуют валентные флуктуации: 50% атомов церия в структуре является трехвалентными, остальная часть атомов (до 48%) проявляет переменное валентное состояние. Если сравнить данный факт со значениями укороченных расстояний в новом ИМС CeRuIn, разумеется, можно провести корреляцию и предположить, что в новом ИМС атомы церия имеют валентные флуктуации. Укороченные расстояния Ce–Ru в структурах всех рассматриваемых ИМС наблюдаются в слоях шестиугольников, расположенных перпендикулярно основной сетке из атомов *p*-элементов. Изображение характерных фрагментов и сравнение величин межатомных расстояний Ce–Ru представлено в табл. 65.

Таблица 65. Сравнение фрагментов кристаллических структур CeCoAl, CeRuIn, CeRuSn(II), CeRuSn(I) и Ce₃Ru₂In₃, содержащих anomalно короткие и укороченные контакты Ce–Ru.

<p style="text-align: center;">CeCoAl</p> 	<p style="text-align: center;">Ce₃Ru₂In₃</p> 
<p style="text-align: center;">CeRuSn(II)</p> 	<p style="text-align: center;">CeRuIn</p> 
<p style="text-align: center;">CeRuSn(I)</p> 	

6.4. Область с высоким содержанием ПЗЭ в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

Характерной особенностью взаимодействия компонентов в рассматриваемых системах является образование устойчивых ИМС в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In при высоком содержании церия, в то время как в системе Sm-Ru-Sn не удалось обнаружить ни одной фазы, образующейся в области с содержанием самария более 45 ат.% (Рис. 110).

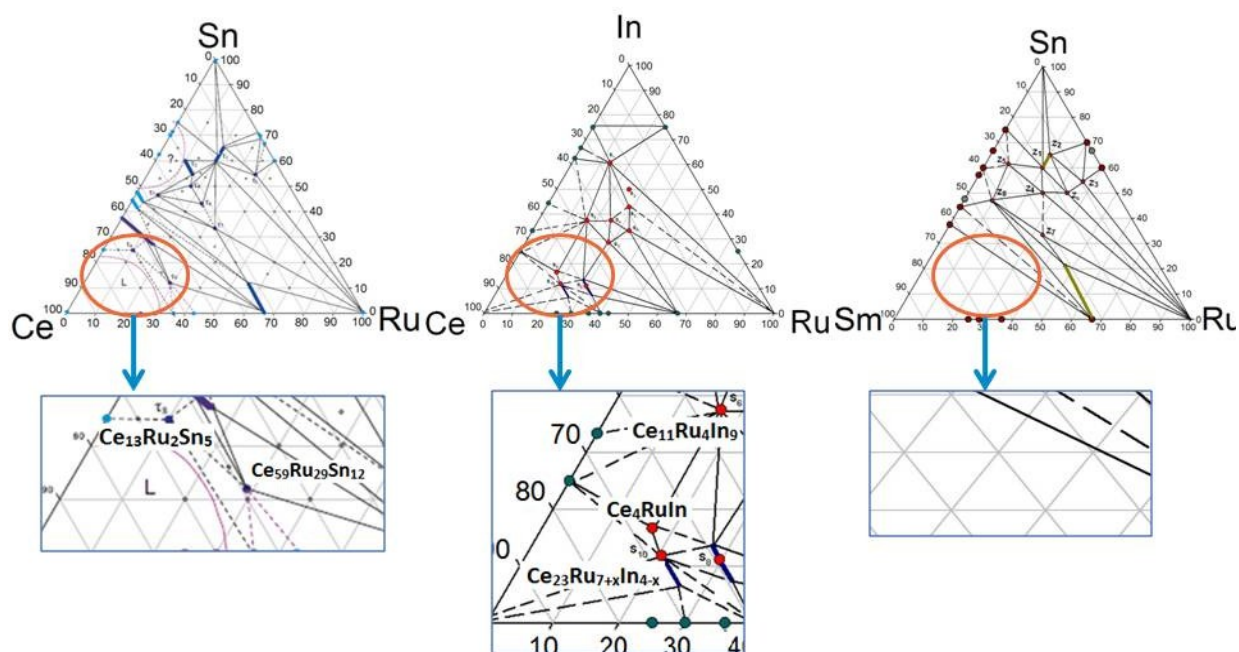


Рис. 110. Область с высоким содержанием ПЗЭ (более 45 ат. %) в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

В кристаллических структурах новых ИМС на основе церия $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ и $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ имеются если не аномально короткие, но укороченные дистанции Ce-Ru (2.70 – 2.85 Å). Кроме этого в обеих структурах есть более 4-х независимых позиций, занятых атомами церия, и наблюдается общий мотив заполнения пустот атомами переходного металла и *p*-элемента в каркасе, составленном из похожих простых фрагментов.

Сравнение кристаллических структур $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ и $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ представлено на рис. 111.

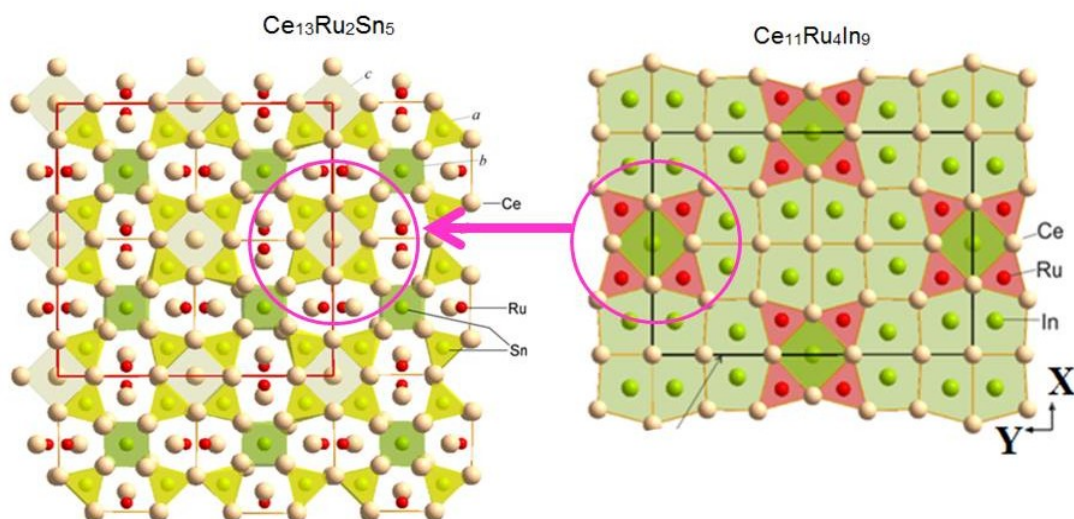


Рис. 111. Проекция элементарной ячейки $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ на плоскость XY, характерные фрагменты структуры: искаженные тригональные призмы, отвечающие структурному типу AlB_2 (желтым цветом), искаженные кубы типа структуры CsCl (зеленым цветом). Характерные фрагменты кристаллической структуры $Ce_{11}Ru_4In_9$: *a* –искаженные тригональные призмы с атомами церия в вершинах (красным цветом), *b*-искаженные кубические фрагменты типа CsCl (темно-зеленым цветом), *c*-искаженные кубические фрагменты типа CsCl (светло-зеленым цветом).

Структуры ИМС $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ и $Ce_{11}Ru_4In_9$ в своих кристаллических мотивах имеют плотные каркасные сетки из атомов церия, которые условно можно рассматривать, как систему взаимосвязанных фрагментов CsCl- и AlB_2 -типа (на рис. 108 выделено розовым овалом).

В литературе были описаны представители гомологического ряда кристаллических структур на основе структурных типов AlB_2 и CsCl, принадлежащие к кристаллическому типу $Nd_{11}Pd_4In_9$ и родственные типам Cr_3AlB_4 , Mo_2FeB_2 , W_2CoB_2 , Mn_2AlB_2 , $o-La_2Ni_2In$ и $Lu_5Ni_2In_4$ [75, 76] (Глава «Литературный обзор») Все структуры тройных соединений этого гомологического ряда полностью упорядочены: более крупные атомы образуют основную трехмерную структуру из кубов и тригональных призм, меньшие атомы второго типа расположены внутри кубов (CsCl-подобные фрагменты), другие более маленькие атомы третьего типа расположены внутри тригональных призм (AlB_2 -фрагменты).

Подобно этому ряду соединений, в соединении $Ce_{13}Ru_2Sn_5$ мотив упаковки в кристалле также может быть представлен как комбинация довольно простых фрагментов – более и менее искаженных кубов и слабо искаженных тригональных призм, в вершинах которых расположены атомы Ce (Рис. 108). Фрагменты связаны между собой общей гранью или общим ребром, формируя, таким образом, основную трехмерную структуру из атомов Ce. Укладка фрагментов соответствует образованию структуры с объемноцентрированной элементарной ячейкой. Атомы Sn занимают тригональные призмы (Рис. 108, фрагмент *a*), а также кубоподобные пустоты (Рис. 108, фрагмент *b*). Большие кубоподобные фрагменты основного каркаса заняты атомами Ce, расположенными в позициях Ce7 и Ce8 (Рис. 108, фрагмент *c*).

Деформированные кубоподобные пустоты (Рис. 108, фрагмент *d*) центрированы атомами Се, или атомами Ru. Таким образом, кристаллическая структура $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ имеет два основных отличия от структур гомологического ряда, описанного в [75]: (I) самые большие атомы (Се) не только образуют трехмерную структуру, но также участвуют в заполнении кубических пустот каркаса, увеличивая тем самым содержание РЗЭ; (II) наименьшие атомы Ru не занимают никаких пустот независимо, но они дозаполняют большие искаженные кубические пустоты, в которых уже находятся большие атомы Се в положениях Ce1. Такое нетипичное расположение характерно для ИМС, содержащих в своей структуре укороченные расстояния РЗЭ-ПМ (табл. 99).

Межатомные расстояния Се-Ru в $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ меньше суммы ковалентных радиусов Се и Ru – 2.89 Å: есть одно расстояние $d(\text{Ce3-Ru1})=2.7612$ Å, два расстояния $d(\text{Ce1 - Ru1})=2.7693$ Å и одно расстояние $d(\text{Ce2-Ru1})=2.7925$ Å. В сравнении с ранее описанными двумя полиморфными модификациями эквиатомного соединения тройной системы Се-Ru-Sn [6,7], где самые короткие расстояния Се-Ru были найдены внутри интервала 2.267-2.464 Å, дистанции Се-Ru в новой фазе $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ не так коротки, и их условно можно считать укороченными. Тем не менее, такая особенность должна быть подчеркнута. Именно поэтому мы включили структуру $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ в семейство интерметаллидов с укороченными контактами РЗЭ – ПМ.

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

Структурный тип $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$, в котором кристаллизуется новое соединение $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, принадлежит к гомологическому ряду $\text{R}_{m+n}\text{T}_n\text{X}_m$ ($\text{R}=\text{РЗЭ}$, $\text{T}=\text{ПМ}$ и X *p*-элементы), в который входят другие структурные типы – Cr_3AlB_4 , Mo_2FeB_2 , W_2CoB_2 , Mn_2AlB_2 , $\text{o-La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ и $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$. Все структурах этого ряда содержатся фрагменты CsCl- и AlB_2 -типов (а *m* и *n* – число CsCl- и AlB_2 -фрагментов соответственно)[75]. Установленное в настоящей работе на примере структуры $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ правило заполнения пустот каркаса большими и меньшими по размеру атомами соблюдается для не только в рамках типа, но и в всем гомологическом ряду Cr_3AlB_4 , Mo_2FeB_2 , W_2CoB_2 , Mn_2AlB_2 , $\text{o-La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ и $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$. Эта серия характеризуется повышенным содержанием атомов РЗЭ или больших аналогов атомов РЗЭ (от 46 ат.% и более), которые строят основной каркас структур ИМС [75]. Как и все остальные члены данного гомологического ряда, в структуре нового $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ все пространство может быть заполнено усеченными многогранниками меньших по размеру атомов In1, In2, In3 и атомов Ru.

Не менее интересной парой ИМС для сравнения кристаллических структур в контексте рассмотрения коротких связей РЗЭ-ПМ, являются соединения Ce_4RuIn и $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$.

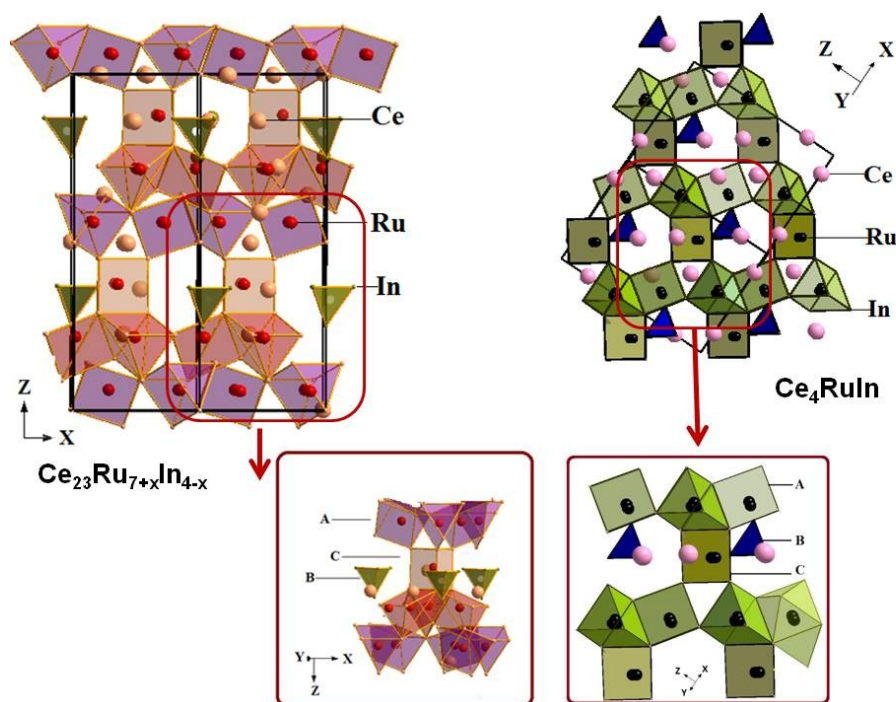


Рис. 112. Кристаллические структуры $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ и Ce_4RuIn : элементарные ячейки содержат одинаковые фрагменты, А, В и С – отмечены в красных рамках.

Как было показано в главе «Результаты», структурный тип $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ может быть представлен в виде слоев из соединенных общими ребрами и вершинами тригональных призм состава $\text{Ru}[\text{Ce}_6]$. Атомы индия объединены в кластеры, состоящие из тетраэдров, и расположены в пустотах между тригональными призмами (Рис. 112, фрагменты **А**, **В**, зеленым и розовым цветом). Слои из соединенных тригональных призм чередуются с такими же слоями, повернутыми относительно оси b_3 (Рис. 112, фрагмент **С**, красным цветом). Подобное расположение атомов церия и рутения наблюдается в структуре соединения Ce_7Ru_3 . Похожие фрагменты мы выделили в структуре Ce_4RuIn – при взаимном расположении элементарных ячеек, как показано на рис. 112, в структуре Ce_4RuIn можно выделить чередующиеся слои: кластеры из полых тетраэдров с атомами индия в вершинах (Фрагмент **В**, синим цветом) и повернутые относительно друг друга слои из соединенных общими ребрами тригональных искаженных призм с атомами рутения внутри. Характерной особенностью двух структур является наличие укороченных расстояний Ce-Ru с величинами в диапазоне от 2.65 Å до 2.88 Å (Табл. 81). Укороченные дистанции проявляется в структурах $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$ и Ce_4RuIn на границах слоев.

По сравнению с системой Ce-Ru-In в системе Ce-Ru-Sn не наблюдается ИМС вблизи двойного соединения Ce_7Sn_3 , что, вероятно, связано с особенностями взаимодействия

компонентов при меньшей температуре: температуры термической обработки сплавов $T(\text{Ce-Ru-Sn})=720\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T(\text{Ce-Ru-In})=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и требует отдельного исследования.

6.5. Область с высоким содержанием *p*-элемента в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

В области, богатой *p*-элементом, во всех трех тройных системах образуются ИМС как фиксированного, так и переменного состава при заданных температурах (Рис. 113).

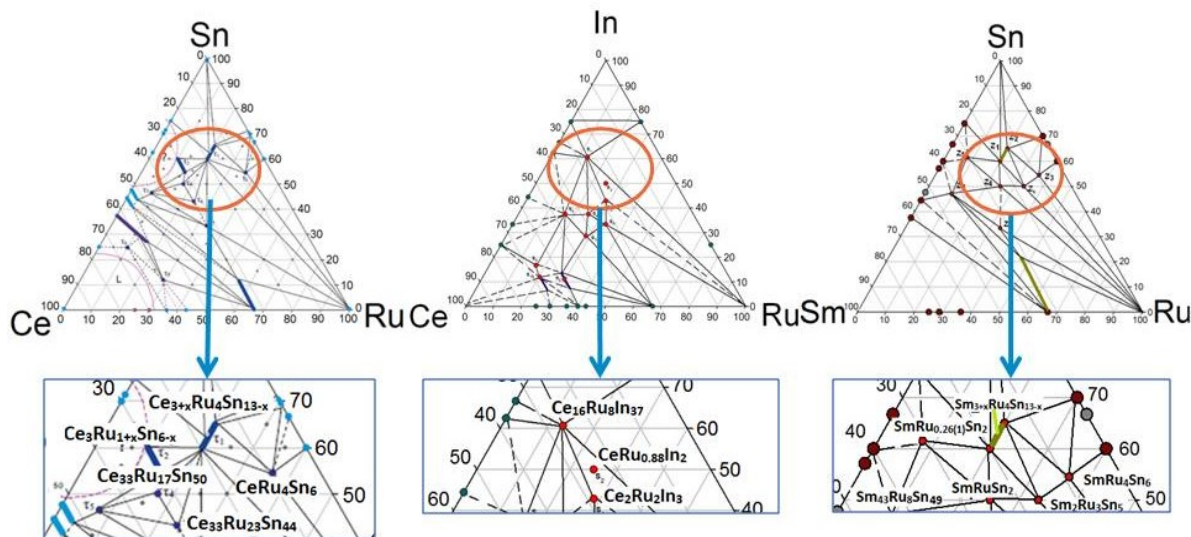


Рис.113. Область с высоким содержанием *p*-элемента (более 45 ат. %) в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In

При этом в системах наблюдается попарная взаимосвязь:

1). Системы Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn обладают одинаковыми фрагментами изотермических сечений, имеют одинаковые составы трех пар фаз:

- Фазы переменного состава $\text{Ce}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ и $\text{Sm}_{3+x}\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}$ протяженностью от 15 до 20 ат.% РЗЭ.
- Фазы фиксированного состава CeRu_4Sn_6 и SmRu_4Sn_6
- Фаза фиксированного состава $\text{SmRu}_{0.261}\text{Sn}_2$ и фаза переменного состава $\text{Ce}_3\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_{6+x}$ (рассматривается в точке при $x=0$).

Известные из литературы, в настоящем исследовании эти фазы были подтверждены при заданных температурах 720 °C и 600 °C.

2) Системы Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn обладают ИМС с близким составом и принадлежат к одному структурному типу:

- Фазы фиксированного состава SmRuSn_2 и $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$.

3) Системы Ce-Ru-In и Ce-Ru-Sn не обладают изоструктурными ИМС и не имеют общих особенностей образования ИМС в этой области концентраций.

Анализ баз данных и литературных источников показал, что структура $\text{SmRu}_{0.261}\text{Sn}_2$ является изоструктурной с ранее опубликованным ИМС $\text{CePd}_{0.427}\text{Sn}_2$. При рассмотрении структур Ce_3RuSn_6 и $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ можно выделить общие фрагменты. Связь между кристаллическими структурами соединений Ce_3RuSn_6 и $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ представлена на рис. 114.

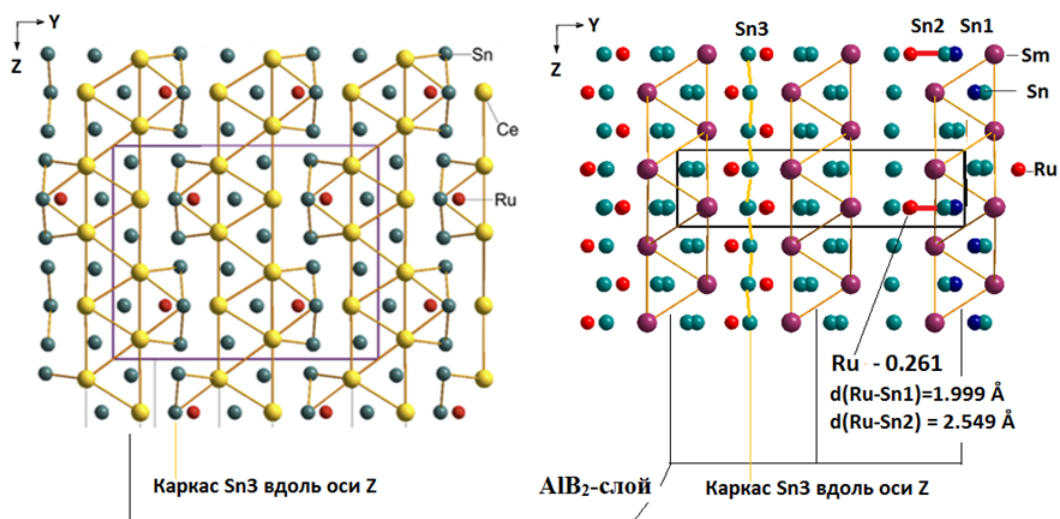


Рис. 114. Связь между кристаллическими структурами соединений Ce_3RuSn_6 и $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$. Правая панель: проекция слоя элементарных ячеек соединения $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ на координатную плоскость YZ . Левая панель: проекция элементарной ячейки соединения Ce_3RuSn_6 на координатную плоскость YZ

По характерным фрагментам, выделенным линиями желтого цвета можно заметить, что упаковка $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ представляет собой известный мотив, состоящий из чередующихся слоев AIB_2 -типа, подобно тому, как это было описано в структуре Ce_3RuSn_6 . Данные слои состоят из атомов самария и олова, при этом атомы рутения располагаются внутри данных слоев в центре искаженных тригональных призм из атомов олова и самария. Аналогичное представление структуры наблюдается при рассмотрении Yb_3CoSn_6 , но с увеличением параметра вдоль оси Z в три раза.

Сравнивая структуру $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ со структурой описанного ранее Ce_3RuSn_6 , необходимо отметить отличие в заселенности независимых кристаллографических позиций атомов (табл. 66).

Таблица 66. Заселенность кристаллографических позиций в структурах $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ с Ce_3RuSn_6 согласно данным PCA.

Ce_3RuSn_6			$\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$		
Атом	Кристаллогр. позиция	Заселенность	Атом	Кристаллогр. позиция	Заселенность
Ce1	4c	1	Sm	4c	1
Ce2	8f	1	Ru	4c	0.26(1)
Ru1	4c	1	Sn1	4c	0.26(1)
Sn1	8f	1	Sn2	4c	0.75(8)
Sn2	4c	1	Sn3	4c	1
Sn3	8f	1			
Sn4	4c	1			

В отличие от структуры Ce_3RuSn_6 , элементарная ячейка $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ меньше в три раза по оси Z. Кроме того, в структуре $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ часть атомов в кристаллографических позициях Вайкоффа 4c неполностью заселена, в отличие от полностью заселенных упорядоченных позиций атомов в Ce_3RuSn_6 . При анализе структуры следует указать укороченное расстояние Ru-Sn2, равное 2.14 Å, что меньше суммы ковалентных радиусов элементов (на рис. 119 данный контакт выделен красным цветом, а атом олова Sn2, находящийся в близости от атома рутения, выделен темно-синим цветом). Заселенности позиций атомов олова Sn1 и Sn2 в сумме дают 1. Их кристаллографические позиции представляют собой расщепленные положения, математически вычисленное расстояние между ними – 0.33 Å - является теоретической величиной и не может существовать в структуре. То есть, одновременное заполнение данных позиций невозможно. Принимая во внимание данные о заселенности позиции атомов рутения и атомов олова Sn1 и Sn2, можно сделать вывод о взаимном статистическом чередовании атомов рутения и Sn2 в структуре $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$: когда атом рутения присутствует в своей позиции 4c, позиция олова Sn2 остается свободной; величина контакта от атома рутения до ближайшего атома олова – $d(\text{Ru-Sn3})=2.356 \text{ Å}$ – является допустимой (Рис. 115).

Данное упорядочение не является уникальным в рассматриваемом классе ИМС. В [133] было описано соединение состава $\text{CePd}_{0.427}\text{Sn}_2$ с аналогичным структурным типом и зигзагоподобной цепью из атомов олова Sn1 и Sn2, имеющих заселенности позиций 0.427 и 0.573 соответственно (рис. 116).

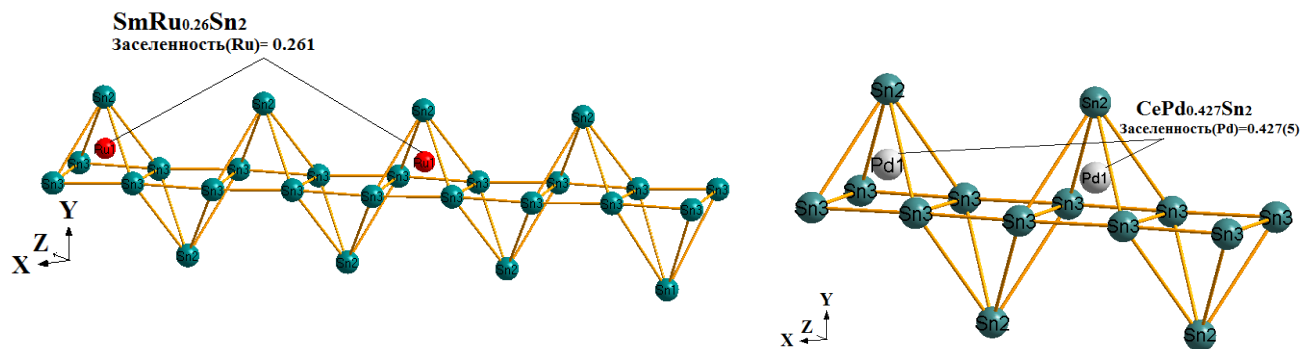


Рис. 115. Фрагменты структур $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ и $\text{CePd}_{0.427}\text{Sn}_2$.

При сравнении нового ИМС SmRuSn_2 с ранее известным соединением $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ можно отметить близкий состав и значительное расхождение величины параметра a : $a(\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2)=4.5449(11) \text{ \AA}$, $a(\text{SmRuSn}_2)=4.3954(19) \text{ \AA}$.

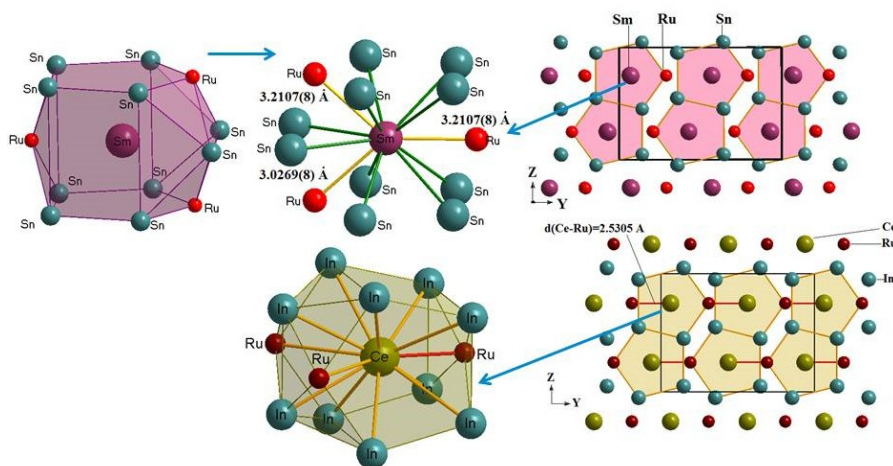


Рис.116. Сравнение кристаллических структур SmRuSn_2 и $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$: координационное окружение атомов РЗЭ с указанием величин связей РЗЭ–Ru, проекции элементарных ячеек на плоскость ZY.

Структура SmRuSn_2 и $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ содержит по одной независимой позиции РЗЭ, рутения и олова (индия). В структуре SmRuSn_2 величины межатомных расстояний между центральными атомами и атомами-соседями в ближайшем координационном окружении достигают значений 3.59 \AA , в то время как кратчайшие расстояния между атомами рутения и олова Sn_2 – $d(\text{Ru}-\text{Sn}_2)=2.86 \text{ \AA}$. Характерной особенностью рассматриваемой структуры в данном классе ИМС с РЗЭ является отсутствие укороченных расстояний РЗЭ–ПМ. Наименьшее значение контактов Sm-Ru в SmRuSn_2 достигает величины 3.02 \AA , что не является близкой величиной к предельному значению суммы ковалентных радиусов $r(\text{Sm})+r(\text{Ru}) = 2.87 \text{ \AA}$. В сравнении с ранее описанным новым соединением $\text{SmRu}_{0.26(1)}\text{Sn}_2$ это значительно меньше ($3.02 \text{ \AA} < 3.34 \text{ \AA}$), однако данная величина не является доказательством электронных корреляций в структуре и возможного возникновения особенных физических свойств.

Напротив, в структуре $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ присутствуют короткие контакты $d(\text{Ce-Ru})=2.530(2)$ Å, это отражается в том, что внутри искаженных пентагональных призм атом церия смещен из центра полиэдра в сторону рутения по сравнению с атомов самария в структуре SmRuSn_2 .

Следует отметить, что среди всех полученных впервые и подтвержденных ИМС тройных систем, пара соединений SmRuSn_2 и $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$ представляет собой единственный пример изоструктурных ИМС с церием и самарием, в одном из которых присутствуют anomalно короткие контакты РЗЭ-ПМ, а в другом их нет. На основании сравнения свойств этих двух соединений можно сделать вывод о причинах появления anomalно коротких контактов, характере связи в структуре, а также о взаимосвязи коротких расстояний и возникновении флуктуаций валентности атомов РЗЭ, что является основной фундаментальной задачей в настоящее время.

6.6. Физические свойства.

В ходе проведенных исследований физических свойств однофазных образцов $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, Ce_3RuSn_6 и $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ можно сделать ряд заключений, которые отражают основные особенности соединений данных тройных систем:

- В соединении $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ферромагнитное дальней упорядочение проявляется при температурах ниже 6.3 К. Вероятный характер магнитной структуры представляет собой ферримагнитное расположение магнитных моментов церия, находящихся в пяти независимых позициях элементарной ячейки. Характерной особенностью $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ является сильный эффект кристаллический электрического поля.
- Физические свойства соединения Ce_3RuSn_6 в присутствии магнитного поля различной величины демонстрируют преимущественно ферромагнитный характер. Возможно, наличие Кондо-взаимодействий, которые возникают в районе температуры 4 К, и конкурируют с магнитными взаимодействиями дальнего порядка. Отличительной особенностью Ce_3RuSn_6 являются близкие значения температуры Кюри и рассчитанной Кондо-температуры.
- Соединение $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ проявляет сложное магнитное поведение и при низких температурах ведет себя так, как будто содержит две фазы, одна из которых является диамагнитной. Поведение электросопротивления при понижении температуры может быть рассмотрено с позиции двух магнитных переходов при температурах 16 и 6 К. Соединение характеризуется образованием гистерезиса магнитного момента сложной формы в области температуры 2 К, за образование которого отвечает ферримагнитная составляющая магнитной

структуры $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$. Ферромагнитная составляющая подавляется посредством двухстадийного процесса, включающего метамагнитный переход при 2.5 Тл из спин-флоп в спин-флип состояние.

Как следует из вышеперечисленного, все исследуемые ИМС с церием проявляют различные физические свойства, поведение которых качественно отличается от поведения обычных металлов в температурном диапазоне 2-400 К.

Из литературы известно, что при низких температурах во многих соединениях церия сначала наблюдается Кондо эффект, а при дальнейшем понижении температуры чаще происходит антиферромагнитное упорядочение. Ферромагнитные превращения не являются исключениями, но наблюдаются гораздо реже. В настоящей работе установлен сложный характер магнитной структуры соединений $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ и Ce_3RuSn_6 с ферромагнитным порядком. Соединения $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ и Ce_3RuSn_6 имеют сходство: их температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в температурном диапазоне от 0 - 50 К (для $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ может быть рассмотрен 0-200 К) не подчиняются закону Кюри-Вейса, а также они имеют близкие значения температур Кюри: $T_K(\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9)=6.3$ К, $T_K(\text{Ce}_3\text{RuSn}_6)=3.05$ К, однако, в соединении Ce_3RuSn_6 наблюдается конкуренция между Кондо-взаимодействиями и обменными взаимодействиями дальнего порядка, что может быть связано с меньшим содержанием церия.

С другой стороны, интересно отметить, что не наблюдается однотипного поведения двух соединений, в которых содержание церия превышает 60 масс.%. Различия в физических свойствах предположительно связаны с увеличением количества кристаллографически независимых атомов церия в структуре $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ (5) по сравнению с $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ (8).

Суммируя, можно заключить, что увеличение количества независимых кристаллографических позиций атомов церия, а значит и наличие коротких или укороченных расстояний Ce-Ru, непосредственно влияет на зависимости электрического сопротивления и магнитные свойства: исследуемые ИМС склонны проявлять сложную магнитную структуру.

Характер зависимостей обратной магнитной восприимчивости, а также теоретические расчеты эффективных магнитных моментов атомов церия, могут быть косвенным признаком наличия в Ce_3RuSn_6 и $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ флуктуаций валентности атомов церия.

7. Выводы.

1. Построены изотермические сечения Т-х-у диаграмм тройных систем Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In при температурах 720, 600 и 650 °С соответственно. Показано, что сечения Т-х-у в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют близкие по составу ИМС с высоким содержанием РЗЭ; системы Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn обладают изоструктурными ИМС в области высокого содержания *p*-элемента. Во всех системах образуются ИМС эквиатомного состава, а в областях, богатых рутением, не образуется ИМС.
2. Впервые обнаружены 16 новых ИМС, определены условия равновесия фаз.
3. Из монокристалльных и порошковых дифракционных данных определены кристаллические структуры 12 ИМС в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn, шесть из которых с короткими связями Ce–Ru, меньшими, чем сумма ковалентных радиусов элементов, были изучены подробно.
4. Две кристаллические структуры – $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ и $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ – представляют новые структурные типы. Установлено, что координационные окружения атомов рутения во всех исследованных структурах ИМС представляют собой искаженные тригональные призмы с атомами РЗЭ и *p*-элемента в шапочных вершинах.
5. Установлено, что ИМС с высоким содержанием РЗЭ в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют короткие связи Ce–Ru, в двух ИМС - $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ и $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ – атомы церия распределены в широком наборе независимых кристаллографических позиций, вследствие этого проявляют электромагнитные свойства, отличные от поведения обычных металлов:
 - $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ - при низких температурах ведет себя, как ферромагнитная фаза, претерпевает метамагнитный переход из спин-флоп в спин-флип состояние.
 - $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ - при низких температурах характеризуется ферромагнитным упорядочением, в парамагнитном состоянии проявляет сильный эффект кристаллического поля.
6. Новое соединение Ce_3RuSn_6 – обладает специфическими физическими параметрами: проявляет Кондо-взаимодействие и ферромагнитное упорядочение и при низких температурах.

Список литературы.

1. Ott H.R., Walti C., *Trends in Superconductivity of Heavy-Electron Metals* // Journal of Superconductivity, 13(5) (2000) 837-846.1;
2. Thompson J.D., Fisk Z., *Progress in Heavy-Fermion Superconductivity: Ce115 and Related Materials* // J. Phys. Soc. Jpn., 81 (2012) 011002(1)-011002(11);
3. Buschow K. H. J., *Intermetallic compound of rare-earth and 3d transition metals* // J. Alloys Compd., 193 (1993) 223-230;
4. Emsley J., *The Elements*, Oxford University Press, Oxford (UK), (1999) 256с.;
5. Kurenbaeva Zh. M., Tursina A.I., Murashova E.V., Nesterenko S.N., Griбанov A.V., Seropegin Y.D., Noël H, *Crystal structure of the new ternary compound Ce₃Ru₂In₃* // J. Alloys Compd., 442 (2007) 86-88;
6. Murashova E. V., Kurenbaeva Z. M., Tursina A. I., Noël H., Rogl P., Grytsiv A. V., Griбанov A. V., Giester G. and Seropegin Y. D., *The crystal structure of Ce₁₆Ru₈In₃₇* // J. Alloys Compd., 442 (2007) 89-92;
7. Tursina A.I., Kurenbaeva Zh. M., Griбанov A.V., Noël H., Roisnel T., Seropegin Y.D., *Ce₂Ru₂In₃ and Ce₃Ru₂In₂: site exchange in ternary indides of a new structure type* // J. Alloys Compd., 442 (2007) 100-103;
8. Fukuhara T., Sakamotoi I., Satoi H., Takayanagit S., Wada N., *Electronic and magnetic properties of a new heavy-fermion compound CeRuSn* // J. Phys.: Condens. Mater., 1 (1989) 7487-7491;
9. Fukuhara T., Sakamotoi I., Sato H., *Magnetic Behaviours in CeRuSn (2.85<x<3.15)* // J. Phys.: Condens. Mater., 3 (1991) 8917-8929;
10. Rieken J., Hermes W., Chevalier B., Hoffman R.-D., Schappacher F.M., Pöttgen R., *Trivalent-Intermediate Valent Cerium Ordering in CeRuSn - A static intermediate valent cerium compound with superstructure of the CeCoAl type* // Z. Anorg. Allg. Chem., 633 (2007) 1094-1099;
11. Murashova E., Tursina A., Bukhanko N., Nesterenko S., Kurenbaeva Zh., Seropegin Y., Noël H., Potel M., Roisnel T. and Kaczorowski D., *New ternary intermetallics RE₅Ru₃Al₂ (RE = La, Ce, Pr): Synthesis, crystal structures, magnetic and electr electric properties* // Mater. Res. Bull., 45(8) (2010) 993-999;
12. Hermes W., Mattar S.F., Pottgen R., *Unusually short Ce-Ru distances in CeRuAl and related compounds* // Natur. Forsch., 64B (2009) 901-908;
13. Iwasieczko W., Kaczorowski D., *Hydrogenation studies on structural and magnetic properties of antiferromagnetic Kondo lattice Ce₂Cu₂In* // J. Alloys Compd., 553 (15) (2013) 364–366;

14. Steglich F., Hellman P., Thomas S., et. all., *Non-Fermi-liquid phenomena in heavy-fermion CeCu₂Si₂ and CeNi₂Ge₂* // Phys. Rev. B.: Condensed Matter., 237 (1997) 192-196;
15. Ernst S., Kirchner S., Krellner C., *Emerging local Kondo screening and spatial coherence in the heavy-fermion metal YbRh₂Si₂* // Nature, 474 (2011) 362–366;
16. Павлов И. В., Хохлов А.Д., Физика твёрдого тела, Москва, изд-во "Знание", (2000), 494с;
17. Kuz'ma Y.B., Chykhrij S.I., Budnyk S.L., *Yb-Ni-P system* // J. Alloys Compd., 298 (2000) 190-194;
18. C. Opagiste, C. Paulsen, E. Lhotel, P. Rodière, R.-M. Galera, P. Bordet, P. Lejay, *Crystal growth, structure and ferromagnetic properties of a Ce₃Pt₂₃Si₁₁ single crystal* // J. Magn. Magn. Mater., 321 (2009) 613–618;
19. Wollesen P., Jeitschko W., Brylak M., Dietrich L., *Ternary antimonides LnM_{1-x}Sb₂ with Ln= La-Nd, Sm, Gd, Tb and M=Mn, Co, Au, Zn, Cd* // J. Alloys Compd., 245 (1996) L5-L8;
20. Iwasieczko W., Kaczorowski D. *Hydrogenation studies on structural and magnetic properties of antiferromagnetic Kondo lattice Ce₂Cu₂In* // J. Alloys Compd., 553 (15) (2013) 364–366;
21. Stepien Damm J., Bukowski Z., Zaremba V.I., Pikul A.P., Kaczorowski D., *Crystal structure of a novel cerium indide Ce₆Pt₁₁In₁₄* // J. Alloys Compd., 379 (2004) 204-208;
22. Morozkin A., Nirmala R., Yao J., Mozharivskiy Y., Isnard O., *Crystal structure and magnetic properties of novel Hf₃Ni₂Si₃-type R₃Co₂Ge₃ compounds (R=Yb, Sm, Tb–Tm)* // J. Solid State Chem., 196 (2012) 93–99;
23. Sulh H., *Dispersion theory of the kondo effect* // Phys. Rev. A, 138 (1965), 515;
24. Cornut B. and Coqblin B., *Influence of the Crystalline Field on the Kondo Effect of Alloys and Compounds with Cerium Impurities* // Phys. Rev. B, 5 (1972) 4541-4543;
25. Muro, Yuji, et al., *Contrasting Kondo-Lattice Behavior in CeTSi₃ and CeTGe₃ (T= Rh and Ir)* // J. Phys. S. Jpn., 67 (10) (1998), 3601-3604;
26. Hippert F., Hennion B., Mignot J.-M. , Lejay P., *Magnetic excitations in the antiferromagnetic Kondo compound CePd₂Si₂* // J. Magn. Magn. Mater., 108(1) (1992), 177-178;
27. Giovannini M., Saccone A., Rogl P., Ferro R., *The isothermal section at 750 °C of the Ce-Pd-In system* // Intermetallics, 11 (2003), 197-205;
28. M. Falkowski, *Thermal and electron transport properties of Ce₂Ni₃Ge₅ and Ce₃NiGe₂: Example of Kondo behavior in the presence of the crystalline field effect.* // J. Alloys Compd., 689 (2016), 1059–1067;
29. Хомский Д. И., Проблема промежуточной валентности, Москва, изд-во "Знание", 129 (1979) 443с.;
30. Suski W., *Intermediate Valence State of Cerium in Intermetallics* // J. Magn. Magn. Mater., 4(3) (1999) 102-106;

31. Lawrence J. M., Risenborough P.S., Parks R.D., *Valence fluctuations phenomena* // Rep. Prog. Phys., 41 (1981) 1084;
32. Tonkov E., Yu., Ponyatovsky E. G., Phase transformation of elements under high pressure, CRS PRESS, СИА (2005) 299-312;
33. Toshimasa U., Yoshiaki C., Satoru K., Mitsuo K., Tadao K. and Muneyuki D., *Higher harmonic electron spin resonance of Eu in SmB₆* // J. Phys. Soc. Jap., 55 (1986) 43–46.
34. Kaczorowski D., Murashova E., Kurenbaeva Zh. , *Antiferromagnetic ordering in an intermediate valence compound Ce₉Ru₄Ga₅* // J. Alloys Compd., 557 (2013) 23-26;
35. Marushina E.V., Kaczorowski D., Murashova E.V., Kurenbaeva Zh. M., Griбанov A.V., *Crystal structure and unstable valence in a novel intermetallic phase Ce₂Ru₂Al* // J. Alloys Compd., 650 (2015) 654-657;
36. Gruner T., Geibel C., *Evolutions of Ce-valence in Ce-Rh-Si compounds intermediate valence in CeRh₆Si₄* // Book of abstracts "Solid compounds of transition elements", SCTE2016, (2016) 199-203;
37. Бардин Д., Шриффер Д., Новое в изучении сверхпроводимости, Москва, изд-во «Физматгиз», (1962), 223с;
38. Тинкхам М., Введение в сверхпроводимость, Москва, изд-во «Атомиздат», (1980), 310с;
39. Steglich F., Aarts J., Bredl C.D., Lieke W., Meschede D., Franz W., Sch., *Superconductivity in the Presence of String Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂* // Phys. R.Let., 43 (25) (1979) 1892-1895;
40. Хомский Д. И., Необычные электроны в кристаллах (промежуточная валентность и тяжелые фермионы), Москва, изд-во "Знание", (1987), 64с;
41. Вальков В. В., Злотников А. О., Сосуществование сверхпроводимости и антиферромагнетизма в тяжелофермионных интерметаллидах CeIn₃, CeRhIn₅, Ce₂PdIn₈, Москва (2011) 258с;
42. Ott H. R. et al., *Influence of impurities and magnetic fields on the normal and superconducting states of UBe₁₃* // Phys.Rev.B., 33 (1) (1986) 126;
43. Tayama T. et al., *Unconventional heavy-fermion superconductor CeCoIn₅: dc magnetization study at temperatures down to 50 mK* // Phys. Rev. B., 65 (18) (2002) 180504-180508;
44. Alekseevskiy N. E., Khomskiy D. I., *Heavy-fermion superconductors* // S. Physics Uspekhi, 28 (12) (1985) 1136-1142;
45. Brison J. P. et al., *Heavy fermion superconductivity* // Physica B: Condensed Matter., 280 (1) (2000) 165-171;
46. Bauer E. et al., *Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt₃Si* // Phys. R. Let., 92 (2) (2004) 027003;

47. Tada Y., Kawakami N., Fujimoto S., *Colossal enhancement of upper critical fields in noncentrosymmetric heavy fermion superconductors near quantum criticality: CeRhSi₃ and CeIrSi₃* // Phys. R. Let., 101 (26) (2008) 267006.
48. Okuda Y., Miyauchi T.D., Ida Y., Takeda Y., et. al., *Magnetic and superconducting properties of LaIrSi₃ and CeIrSi₃ with the non-centrosymmetric crystal structure* // J. Phys. S. Jpn., 76(4) (2010) 528–532;
49. Lenkewitz M., Corsépius S., Stewart G. R., *Specific heat and magnetic susceptibility of CeAuSn and CeAgSn* // J. Alloys Compd., 241(1-2) (1996) 121-123;
50. Espinoza E. T., *Isomorphs of the superconducting of magnetic ternary stannides* // Mater. Res. Bul., 17 (1982) 963;
51. Pöttgen R., Chevalier B., *Cerium intermetallic with ZrNiAl-type structure, Review*, Z. Naturforsch, 70B (2015) 289-764;
52. Oner Y. et al., *Magnetic phase transitions in intermetallic CeCuGe compound* // Solid State Commun., 136 (2005) 533-537;
53. Rieger W., Parthy E., *Ternidre Erdalkali und Seltene Erd-Silicide und Germanide mit AlB₂-Struktur* // Monatshefte Chemie (und verwandte Teile anderer Wissenschaften) 100 (1969) 439-443 (in German);
54. A. Iandeli, *Structure of the ternary phases of RCuGe* // Journal of alloys and compd. 198 (1993) 141–142;
55. O. Janka, O. Niehaus, R. Pottgen, B. Chevalier, *Cerium intemetallics with TiNiSi-type structure* // Z. Naturforsch, 71B (2015) 737-764;
56. Iandelli A., *Equiatomic ternary compounds of rare earths with the Fe₂P or ZrNiAl structure type* // J. Alloys Compd., 182 (1) (1992) 87-90;
57. Sakurai J. et al., *Magnetoresistance of RAgSn (R: rare-earth metals)* // J. Magn Mag. Mat., 108 (1992) 143-144;
58. Mishra T., Pöttgen R., *Structure and homogeneity ranges of the REAuZn series* // Intermetallics, 19 (2011) 947-951;
59. Dwight A. E., *Crystal structure of RENiSn and REPdSn (RE= rare earth) equiatomic compounds* // J. Less C. Met., 93 (2) (1983) 411-413;
60. Tursina A. I., Nesterenko S. N., Seropegin Y. D., *Intermetallic CePdIn* // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online , 60 (5) (2004) i64-i65;
61. Ito T. et al., *Magnetic properties of SmPdIn single crystals* // J. Magn M. Mat., 140 (1995) 873-874;
62. Kurisu M., Takabatake T., Fujii H., *High-pressure study on the dense Kondo system CeNiIn, CePdIn and CePtIn* // J. Magn M. Mat., 90 (1990) 469-470;

63. Fujii H. et al., *Anisotropic Kondo effect in a valence-fluctuating system: CeNiIn* // Physical Review B., 39 (10) (1989) 6840;
64. Egger R., Shcoller H., *RKKY interaction for strongly correlated electrons* // Czechoslovak Journal Physics, 45 (1996) 334-338;
65. Suzuki T. et al., *Elastic properties of heavy-electron compound CePdIn* // Physica B: Cond. Mat., 165 (1990) 421-422;
66. Griбанov A. V. et al., *Crystal structures of isotypic aluminides CeRuAl and CeRhAl* // J. Alloys Compd., 454 (1) (2008) 164-167;
67. Gupta S., Suresh K. G., *Review on magnetic and related properties of RTX compounds* // J. Alloys Compd., 618 (2015) 562-606;
68. Hartjes K., Jeitschko W., *Crystal structures and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Tm, Lu)* // J. Alloys Compd., 226 (1-2) (1995) 81-86;
69. Kido H., Hoshikawa T., Shimada M., Koizumi M.: *Synthesis and Magnetic Properties of RCuSi (R= Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho)* // Physica Status Solidi A., Applied Research 77 (1983) K121-K123;
70. Pasturel M. et al., *Modification by hydrogenation of the CeCuSi magnetic behavior* // J. Alloys Compd., 383 (1) (2004) 118-121;
71. Yang F. et al., *Magnetic properties of CeCuX compounds* // J. App. Phys., 69 (8) (1991) 4705-4707;
72. Samir F. Matar P., Pottgen R., *Chemical bonding in equiatomic cerium intermetallics. The case of CeMgSn, CePdSn, and CeMgPb* // Solid State Sc., 48 (2015) 205-211;
73. Tappe F., Schwickert C., Linsinger S., Püttgen R., *New rare earth-rich aluminides and indides with cubic Gd₄RhIn-type structure* // Monatshefte Chemie (und verwandte Teile anderer Wissenschaften), 142 (2011) 1087-1095;
74. Debnatha J. C. et al., *Magnetic and Thermodynamic Properties of Ce₄RuAl* // Acta Physica Polonica A., 127 (2) (2015) 237-239;
75. Sojka L., Demchyna M., Belan B., Manyako M., Kalychak Ya. Černý R., Ivanyk M., Gladyshevskii R., *Nd₁₁Pd₄In₉ compound – A new member of the homological series based on AlB₂ and CsCl types* // Intermetallics, 16 (5) (2008) 625-628;
76. Sojka L., Demchyna M., Belan B., Manyako M., Kalychak Ya., *New compounds with Nd₁₁Pd₄In₉ structure type in the systems RE–Pd–In (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)* // Intermetallics, 49 (2014) 14-17;
77. Murashova E. V. et al., *New ternary intermetallics RE₅Ru₃Al₂ (RE= La, Ce, Pr): Synthesis, crystal structures, magnetic and electric properties* // Mat. R. Bul., 45 (8) (2010) 993-999;

78. Murashova E.V., Tursina A.I., Kurenbaeva Z.M., Noel H., Seropegin Y.D., *Intermetallics La₁₁Ru₂Al₆ and Ce₁₁Ru₂Al₆ with a new structure type* // Chem.Met. Alloys, 3 (2010) 101-107;
79. Kurenbaeva Z. M. et al., *Synthesis and crystal structure of a new ternary intermetallic compound Ce₁₆Ru_{8+x}In_{3-x} (0 < x < 1.0)* // Russ. J. Inorg. Chem., 56 (2) (2011) 218-222;
80. Myakush O.R., Fedorchuk A.A., Zelinskii A.V. *Crystal structure of the R₂₆(Ru_xGa_{1-x})₁₇ (Re=Ce, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) and HoRu_{0.6}Ga_{0.4}* // InorgMater , 34 (1998) 688-691;
81. Myakush O.R., Fedorchuk A.O., *The Ce-Ru-Ga system.* // Visnik L'vivs'kogo (Derzhavnogo) Universitetu, Seriya Khimichna, 40 (2001) 32-35 (in Ukrainian);
82. Sichevich O.M., Grin Y., Yarmolyuk Y.P., *Isothermal sections of the Sm-Co-Ga phase diagram* // Russ. Met., (translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metall), 2 (1989) 198-200;
83. 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. Naturforschung, B: Chem. S., 64 (2009)1345-1352;
84. Tappe F, Hermes W, Eul M, Pottgen R. *Mixed cerium valence and unusual Ce–Ru bonding in Ce₂₃Ru₇Cd₄.* // Elsevier 17 (2009) 1035 – 1040;
85. Matar S. F., Riecken J. F., Chevalier B., Pöttgen R, Alam A., Eyert V, *Electronic and magnetic properties and chemical bonding of CeMSn (M=Rh, Ru) from first Principles.* // Phys. Rev.B, B76 (2007) 12-16;
86. Pöttgen R., Hoffmann R.-D., Sampathkumaran E. V., Das I., Mosel B. D., Mullmann R. *Crystal Structure, Specific Heat, and ¹¹⁹Sn Mossbauer Spectroscopy of CeRu₄Sn₆: a ternary stannide with condensed, distorted RuSn₆ octahedra* // J. of solid state chemistry 134 (1997) 326-331;
87. Strydom A. M., Guoa Z., Paschenb S., Viennoisb R., Steglich F., *Electronic properties of semiconducting CeRu₄Sn₆* // Physica B, (2005) 293–295;
88. M. F. Zumdick, R. Pöttgen., *Condensed [Ru₄Sn₆] units in the stannides LnRu₄Sn₆ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) - Synthesis, structure, and chemical bonding* // Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences, 54(7) (1999) 863-866;
89. Eisenman B., Schafer H., J. // Less-Common Met., 123 (1986) 89-104;
90. Fukuhara T., Sakamoto I., Sato H.. *Transport and magnetic properties of RERuSn₃, (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm): a heavy fermion compound CeRuSn₃, and a new valence fluctuating compound SmRuSn₃* // J. Phys. Condens. Matter 3, 65 (1991) 8917-8921;
91. Mishra T., Schwickert C., Langer T., Pottgen R., *Ternary Stannides RE₃Ru₄Sn₁₃ (RE- La, Ce, Pr, Nd) – structure, magnetic properties, and Sn Mossbauer Spectroscopy.* // Z. Naturforsch. 664 (2011) 664 – 670;

92. C. Godart, H. Wumdas, H. Flandorfer, R. Nagarman, L. C. Gupta, B. D. Padalia, R. Vijayaragha. *Structure and Valence Properties of SmRuSn₃: X-Ray Diffraction and Absorption Studies* // Europhys. Lett., 27 (3) (1994) 215-217;;
93. Espinosa G. P., Cooper A. S., Barz H., *Isomorphs of the superconducting/magnetic ternary stannides* // Materials Research Bulletin, 17 (1982) 963-967;
94. Chinchure A. D., Mazumdar C., Marathe V. R., Nagarajan R, Gupta L. CShah., S. S., *Valence states of Sm in SmRnSn₃* // Phys. Rev. B., 50 (1) (1994) 202-208;
95. Koch N.E., *Crystal structures and electrical resistivities of new YRu₄Sn₆-type rare-earth based compounds*. PhD theses (2009);
96. Godart C., Wumdas H., Flandorfer H., Nagarman R., Gupta L. C., Padalia B. D, Vijayaragha R., *Structure and Valence Properties of SmRuSn₃* // X-Ray Diffraction and Absorption Studies // Europhys. Lett., 27 (3) (1994) 215-217;
97. Murashova E. V., Tursina A. I., Kurenbaeva. Z. M.,Gribanov A. V., and Seropegin Y. D. *Crystal structure of CeRu_{0.88}In₂* // J. Alloys Compd., 454(1-2) (2008) 206-209;
98. Murashova E. V. et al. The crystal structure of Ce₁₆Ru₈In₃₇ //J. Alloys Compd. 442 (2007) 89-92;
99. Kurenbaeva Z.M., Tursina A.I., Murashova E.V., Nesterenko S.N., Gribanov A.V., Seropegin Y.D., Noel H.: *Crystal structure of the new ternary compound Ce₃Ru₂In₃* // J. Alloys Compd. 442 (2007) 86-88;
100. Kurenbaeva Z. M. et al. *Synthesis and crystal structure of a new ternary intermetallic compound Ce₁₆Ru_{8+x}In_{3-x} (0 < x < 1.0)* // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 56 (2011) 218-222;
101. Roisnel T., Rodriguez –Carvajal J., 2000 *WinPLOTR: Windows tool for the powder diffraction patterns analysis* // Materials Science Forum (EPDIC 7). Barcelona, Spain. May 20-23 (2000) 118;
102. Rodrigueuez-Carvajal J., *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis* // Book of Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr. Toulouse. (1990) 127;
103. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 18 (1985) 367-370;
104. Visser J. W. // J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 89–95;
105. Zlokazov V. B. // J. Appl. Crystallogr. 25 (1992) 69–72;
106. Zlokazov V. B. // Comput. Phys. Commun. 85 (1995) 415–422;
107. Boultif A. and Louër D., J. Appl. Cryst, 24 (1991) 987-993;
108. Sheldrick G. M., SYELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structure. University of Gottingen, Germany, 1997;

109. Sheldrick G.M., SYELXT-97: Program for the Refinement of Crystal Structure. University of Gottingen, Germany, 1997;
110. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr., 25 (1992) 447-451;
111. Материалы предоставлены официальным сайтом Центра Синхротронного излучения: <http://www.esrf.eu/>;
112. Sheldrick G.M., SADABS, Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction, University of Gottingen, Germany, 2004;
113. Brandenburg K., DIAMOND. Release 3.0e, Crystal Impact GmbH, Bonn, Germany (2005);
- 114.
115. Калмыков К. Б., Дмитриева Н. Е., Зверева Н. Л. «Электронно-зондовый микроанализ неорганических материалов», МГУ, 2009;
116. Руководство к прибору Jupiter Platinum RT 1150. 60-135;
117. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A., Miller L. L., *Low-temperature heat capacity and magnetic properties of the RNiX₂ compounds (R= La, Ce; X= Si, Ge, Sn)* //Physical Review B. 43 (1991) 10906;
118. Kurenbaeva ZM, Murashova EV, Hannanov DN, Ilyukin AB, Tursina AI, Seropegin YD (2010) XIth international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. Lviv, Ukraine, P61;
119. Kaczorowski D., Ferromagnetic Kondo lattice behavior in Ce₁₁Pd₄In₉//, to be published;
120. Yamada H., Takada S., Negative magnetoresistance of ferromagnetic metals due to spin fluctuations, Prog. Theor. Phys. 48 (1972) 1828-1848;
121. Lei, X., Zhong G., Li M-J., Mao J., J. Solid State Chem. 181 (2008) 2448;
122. Hewson A.C., The Kondo Problem to Heavy Fermions, Cambridge University Press, 1997;
123. Tari A., The Specific Heat of Matter at Low Temperatures, Imperial College Press, 2003;
124. Blanco J., Podesta M., Espeso J., Gomez Sal J., Lester C., McEwen, K., Patrikios N., Rodriguez Fernandez J., Phys. Rev. B, 49 (1994) 15126;
125. Yashima H., Mori H., Sato N., Satoh T., Kohn K., J. Magn. Magn. Mater. 31-34 (1983) 411;
126. Fontes M., Troches J., Giordanengo B., Bud'ko S., Sanchez D., Baggio-Saitovitch E., Continentino M., Phys. Rev. B 60 (1999) 6781;
127. Schlottmann P., Phys. Rep., 1 (1989) 181-185;
128. Yamada H., Takada S., Prog. Theor. Phys. 48 (1972) 1828;
129. Crystallographical Congress, Monreal, Canada, Book of Abstract. M085, 2014;
130. Tursina A., Nesterenko S., Gnida D., Pikul A., Kaczorowski D., Crystal structure and low-temperature physical properties of CePd_{0.427}Sn₂// J. Alloy Compd. 667 (2016) 282-286;

131. D. C. Koskenmaki and K. A. Gschneidner, Jr., in Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Metals, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Vol. 1, Chap. 4;
132. Tonkov E. Yu., Poniatovskiy E.G., Phase transformation of elements under high pressure, CRC PRESS, CIIIA (2005) 299-312;
133. Shilov A.L.: *The thermodynamic instability and structure of the hydrides of intermetallic compounds*. (Russian) Journal of Inorganic Chemistry (translated from Zhurnal Neorganicheskoi Khimii) 36 (1991) 1256-1261;

Приложение

Таблица П1. Основные физико-химические параметры исходных компонентов.

Параметр	Sm	In	Ce	Ru	Sn
Атомный номер	62	49	58	44	50
Атомная масса	150.36	114.82	140.115	101.07	118.7
Металлический радиус, Å	1.81	1.66	1.83	1.34	1.62
Ковалентный радиус, Å	1.62	1.44	1.62	1.25	1.41
Электронная конфигурация внешних оболочек	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² p ¹	[Xe]4f ² 6s ²	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Пространственная группа	<i>R-3m</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fd-3m(α)</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fd-3m(α)</i>
Кристаллическая решетка	Ромбоэдрическая	Тетрагональная	Кубическая	Гексагональная	Кубическая
Структурный тип	Sm	In (α)	Cu (α)	Mg	Алмаз (α)
Параметры решетки, Å	кр. <i>a</i> =3.621 <i>c</i> =26.25	<i>a</i> =3.252 <i>c</i> =4.946	<i>a</i> = 5.161	<i>a</i> =2.706 <i>c</i> =4.282	<i>a</i> =3.571
Плотность, г/см ³	7.52	7.31	6.77	12.41	7.31
Температура плавления, °С	1052	156.4	798	2334	231.9
Температура кипения, °С	1766	2080	3426	4077	2543
ЭО (по Полингу)	1.17	1.78	1.12	2.2	1.96
Теплота плавления, кДж/моль	8.9	3.2	5.2	25.5	7.07
Теплота испарения, кДж/моль	165	225.1	398.1	602	296
Давление паров, мм. рт. ст. (Па)	0.01 (912°С)	-	0.01 (1.3) (1292°С)	0.1(13.3) (2655°С)	0.01 (1.3) (1248°С)

Взаимодействия в системе Ce-Ru

Таблица П2. Основные кристаллографические характеристики двойных соединений системы Ce-Ru

Фаза	Темп. интервал, °C	Простр. группа, символ Пирсона	Структ. тип	Параметры элементарной ячейки, Å
Ce ₃ Ru	< 598	<i>Pnma</i> , <i>oP16</i>	Fe ₃ C	<i>a</i> = 7.242 <i>b</i> = 9.863 <i>c</i> = 6.419
Ce ₇ Ru ₃	< 687	<i>P6₃mc</i> , <i>hP20</i>	Th ₇ Fe ₃	<i>a</i> = 9.802 <i>b</i> = 6.261
Ce ₁₆ Ru ₉	< 720	<i>R-3m</i> , <i>hR150</i>	Ce ₁₆ Ru ₉	<i>a</i> = 13.645 <i>c</i> = 22.742
Ce ₄ Ru ₃	< 752	<i>C2/m</i> , <i>mS28</i>	Ce ₄ Ru ₃	<i>a</i> = 8.400 <i>b</i> = 13.837 <i>c</i> = 5.985 <i>β</i> = 117.90°
CeRu ₂	< 1573	<i>Fd-3m</i> , <i>cF27</i>	MgCu ₂	<i>a</i> = 7.545

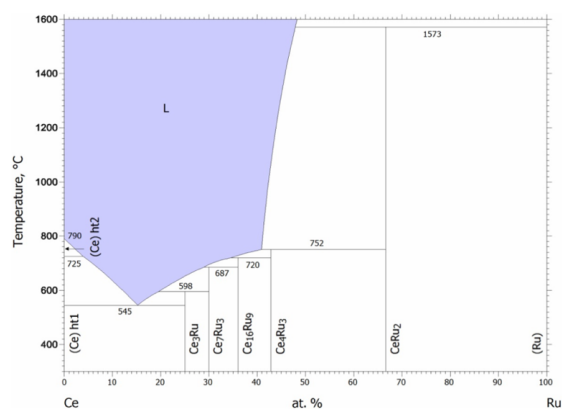


Рис. 114. Диаграмма состояний Ce-Ru.

Взаимодействия в системе Ru-Sn

Таблица П3. Основные кристаллографические данные двойных соединений системы Ru-Sn.

Фаза	Темпер. интервал, °C	Простр. группа, символ Пирсона	Структ. Тип	Параметры элементарной ячейки
Ru ₃ Sn ₇	< 1340	<i>Im3m</i> , <i>cI40</i>	Ru ₃ Sn ₇	<i>a</i> = 9.351
RuSn ₂	700 < <i>t</i> < 1240	<i>I4/mcm</i> , <i>tI12</i>	CuAl ₂	<i>a</i> = 6.381 <i>c</i> = 5.692
Ru ₂ Sn ₃	< 1100	<i>P-4c2</i> , <i>tP20</i>	Ru ₂ Sn ₃	<i>a</i> = 6.172 <i>c</i> = 9.915

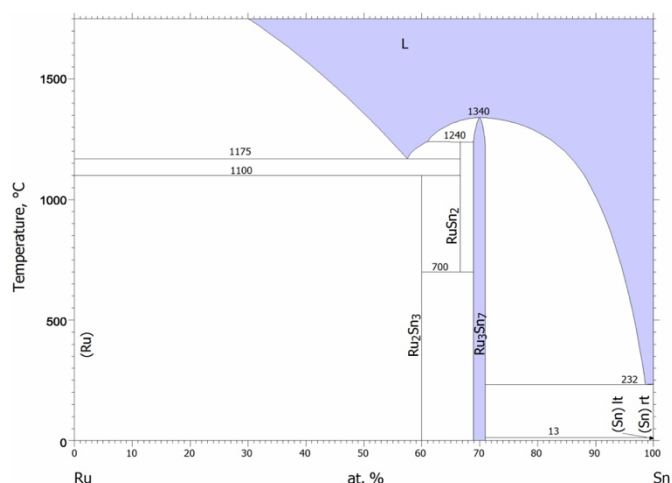


Рис. 115. Фазовая диаграмма системы Ru-Sn.

Взаимодействия в системе Ce-Sn

Таблица П4. Основные кристаллографические данные двойных соединений системы Ce-Sn.

Фаза	Темп. интервал, °C	Простр. группа, символ Пирсона	Структ. тип	Параметры ячейки, Å
Ce ₃ Sn	< 940	<i>Pm3m</i> , <i>cP4</i>	AuCu ₃	$a = 4.935$
α -Ce ₅ Sn ₃	< 473	<i>I4/mcm</i> , <i>tI32</i>	W ₅ Si ₃	$a = 12.599$ $c = 6.179$
β -Ce ₅ Sn ₃	473 < t < 1505	<i>P6₃/mcm</i> , <i>hP16</i>	Mn ₅ Si ₃	$a = 9.330$ $c = 6.790$
Ce ₅ Sn ₄	< 1510	<i>Pnma</i> , <i>oP36</i>	Sm ₅ Ge ₄	$a = 8.333$ $b = 16.03$ $c = 8.473$
Ce ₁₁ Sn ₁₀	< 1375	<i>I4/mmm</i> , <i>tI84</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	$a = 11.97$ $c = 17.82$
Ce ₃ Sn ₅	-	<i>Cmcm</i> , <i>oS32</i>	Pu ₃ Pd ₅	$a = 14.02$ $b = 8.255$ $c = 10.58$
Ce ₃ Sn ₇	-	<i>Cmmm</i> , <i>oS20</i>	Ce ₃ Sn ₇	$a = 4.524$ $b = 25.74$ $c = 4.610$
Ce ₂ Sn ₅	-	<i>Cmmm</i> , <i>oS28</i>	Ce ₂ Sn ₅	$a = 4.559$ $b = 35.013$ $c = 4.619$
CeSn ₃	< 750	<i>Pm-3m</i> , <i>cP4</i>	Cu ₃ Au	$a = 4.7256$

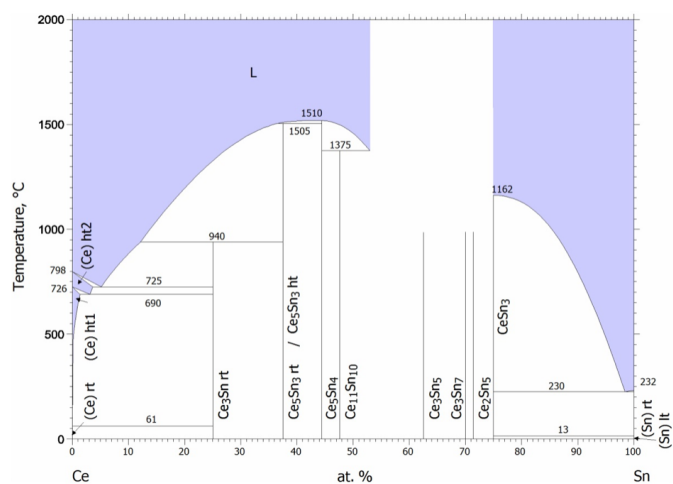


Рис. 116. Диаграмма состояния системы Ce – Sn .

Взаимодействия в системе Ce-In

Таблица П5. Основные кристаллографические характеристики двойных соединений системы Ce-In.

Фаза	Темп. интервал, °C	Простр. группа	Символ Пирсона	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки
Ce ₃ In	<910	<i>Pm-3m</i>	<i>cP4</i>	Cu ₃ Au	<i>a</i> =4.689
Ce ₂ In	<962	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP6</i>	Ce _{1.75} Ge	<i>a</i> =5.557 <i>c</i> =6.908
Ce ₅ In ₄	<1140	-	-	-	-
Ce ₃ In ₅	<1170	<i>Cmcm</i>	<i>oS32</i>	Pu ₃ Pd ₅	<i>a</i> =10.25 <i>b</i> =8.31 <i>c</i> =10.54
CeIn ₂	<1130	<i>Imma</i>	<i>oI12</i>	KHg ₂	<i>a</i> =4.740 <i>b</i> =7.610 <i>c</i> =9.018
CeIn ₃	<1180	<i>Pm-3m</i>	<i>cP4</i>	Cu ₃ Au	<i>a</i> =4.689

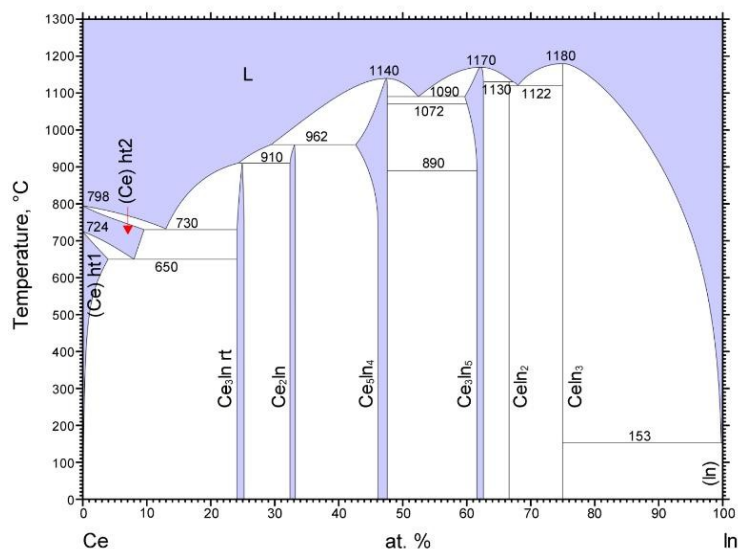


Рис. 117. Диаграмма состояния системы Ce-In.

Взаимодействия в системе Ru-In

Таблица П6 .Основные кристаллографические характеристики двойных соединений системы Ru-In.

Фаза	Темп. интервал	Простр. группа	Символ Пирсона	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки
RuIn ₃	-	<i>P-4n2</i>	<i>tP16</i>	CoGa ₃	<i>a</i> =6.99 <i>c</i> =7.24
Ru ₃ In	-	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP8</i>	Mg ₃ Cd	<i>a</i> =5.942 <i>c</i> =4.689

Взаимодействия в системе Sm-Ru

Таблица П7. Основные кристаллографические данные двойных соединений системы Ru-Sm.

Фаза	Темп. интервал, °С	Простр. группа, символ Пирсона	Структ. тип	Параметры ячейки, Å
SmRu ₂	Cub: <1230	<i>Fd3m, cF24</i>	MgCu ₂	<i>a</i> = 7.580
	Hex: >1230	<i>P6/mmc, hP12</i>	MgZn ₂	<i>a</i> = 5.298 <i>c</i> = 8.946
Sm ₄₄ Ru ₂₅	<945	<i>Pnma, oP276</i>	Y ₄₄ Ru ₂₅	<i>a</i> = 28.339 <i>b</i> = 15.451 <i>c</i> = 15.451
Sm ₅ Ru ₂	<960	<i>C2/c, mS28</i>	Mn ₅ C ₂	<i>a</i> = 16.045 <i>b</i> = 6.435 <i>c</i> = 7.298
Sm ₃ Ru	<925	<i>Pnma, oP16</i>	Fe ₃ C	<i>a</i> = 7.329 <i>b</i> = 9.477 <i>c</i> = 6.355

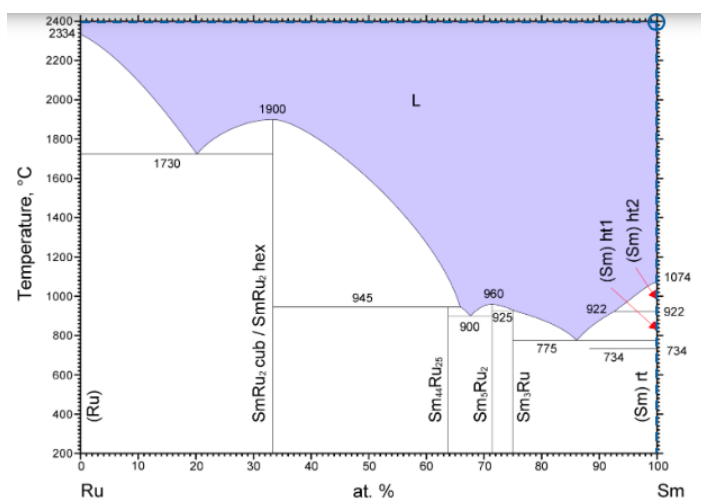


Рис. 118. Диаграмма состояния системы Ru – Sm.

Взаимодействия в системе Sm-Sn

Таблица П8. Основные кристаллографические данные двойных соединений системы Sm-Sn.

Фаза	Темп. интервал, °C	Простр. группа, символ Пирсона	Структ. тип	Параметры ячейки, Å
Sm ₅ Sn ₃	<1505	<i>Pm3m</i> , <i>cP4</i>	AuCu ₃	<i>a</i> = 4.774
Sm ₄ Sn ₃	<1440	<i>I4/mcm</i> , <i>tI32</i>	Th ₃ P ₄	<i>a</i> = 12.455 <i>c</i> = 6.228
Sm ₅ Sn ₄	<1420	<i>P6₃/mcm</i> , <i>hP16</i>	Mn ₅ Si ₃	<i>a</i> = 9.35 <i>c</i> = 6.88
Sm ₁₁ Sn ₁₀	1170-1240	<i>I4/mmm</i> , <i>tI84</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>a</i> = 11.342 <i>c</i> = 17.432
Sm ₂ Sn ₃	<1105	<i>Pnma</i> , <i>oP36</i>	Sm ₅ Ge ₄	<i>a</i> = 8.355 <i>b</i> = 16.00 <i>c</i> = 8.765
SmSn ₂	?	<i>Cmmm</i> , <i>oS12</i>	ZrGa ₂	<i>a</i> = 4.4203 <i>b</i> = 15.8399 <i>c</i> = 4.5054
SmSn ₃	< 1090	<i>Pm-3m</i> , <i>cP4</i>	Cu ₃ Au	<i>a</i> = 4.6866
Sm ₂ Sn ₅ *	?	<i>Cmmm</i>	Ce ₂ Sn ₅	<i>a</i> = 4.4203 <i>b</i> = 34.9123 <i>c</i> = 5.8610
Sm ₃ Sn ₇ *	?	<i>Cmmm</i>	Ce ₂ Sn ₇	<i>a</i> = 4.4468 <i>b</i> = 25.9918 <i>c</i> = 4.5229

* - не показано на диаграмме 1990 года

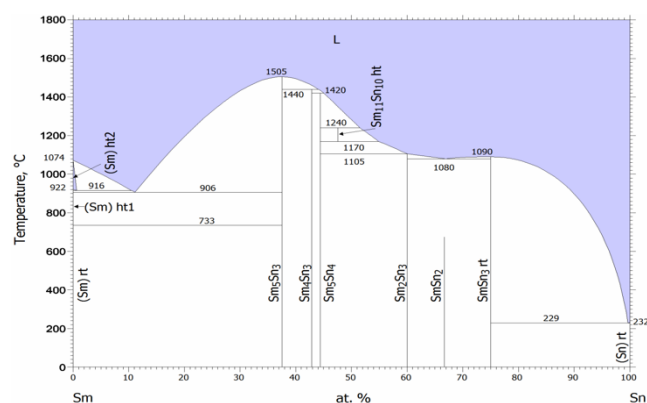


Рис. 119. Диаграмма состояния системы Sm – Sn.

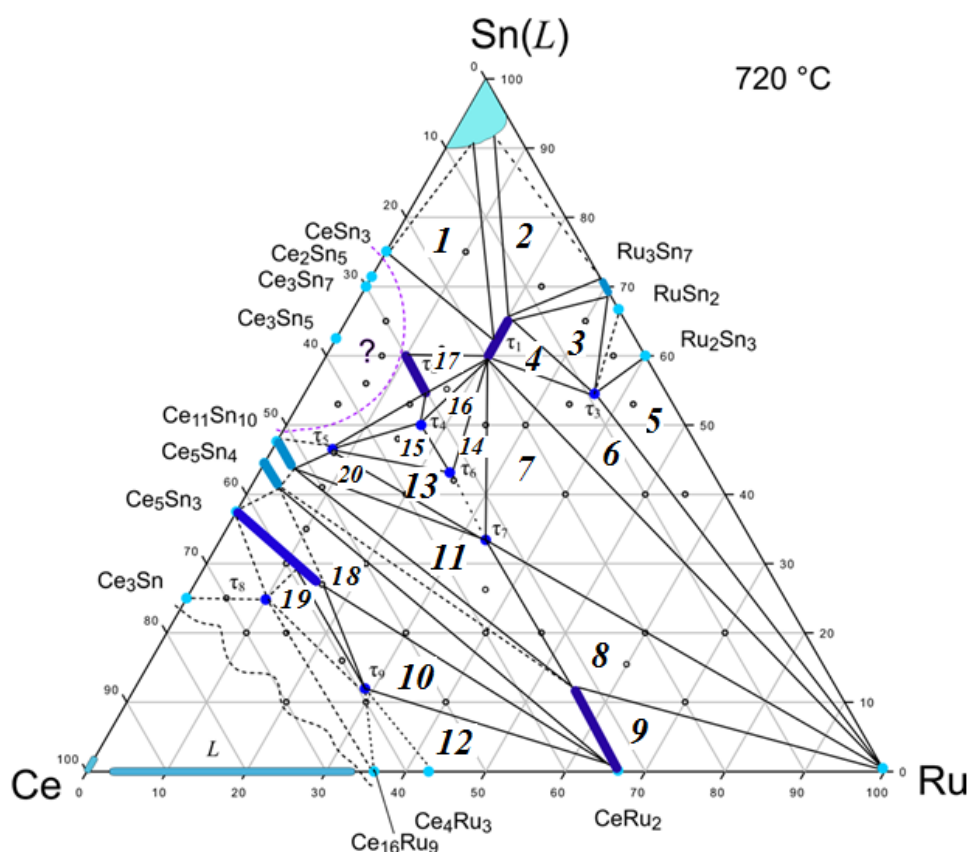


Рис.120 Фазовые равновесия в системе Ce-Ru-Sn при T=720° C.

Таблица П9. Результаты ЛРСА сплавов системы Ce-Ru-Sn при T=720° C.

Состав исходной шихты	Результаты РФА	Результаты ЛРСА. ат. % ($\Delta < 0,5$)			
		Фаза	Ce	Ru	Sn
Ce20Ru20Sn60 CRN-1	τ_1	τ_1	19.4	20.5	60.1
	τ_2	τ_2	30.2	13.7	56.1
	Sn	Sn	0.2	0.3	99.5
Ce15Ru20Sn65 CRN-2	τ_1	τ_1	17.2	19.8	63.0
	Ru ₃ Sn ₇	Ru ₃ Sn ₇	0.1	30.2	69.7
	Sn	Sn	0.2	0.4	99.4
Ce9.1Ru36.4Sn54.5 CRN-3	τ_1	τ_1	16.9	20.1	63.0
	RuSn ₂	RuSn ₂	0.3	30.4	69.3
	τ_3	τ_3	8.9	36.7	54.3
Ce33.3Ru33.3Sn33.4	τ_7	τ_7	34.6	32.4	33.0
Ce20Ru30Sn50 CRN-4	τ_7	τ_7	33.7	32.8	33.5
	τ_1	τ_1	17.2	19.8	63.0
	Ru	Ru	0.5	99.3	0.2
Ce25Ru25Sn50 CRN-5	τ_7	τ_7	34.7	32.4	33.9
	τ_1	τ_1	20.0	20.1	63.0
Ce20Ru40Sn40 CRN-6	τ_7	τ_7	35.1	30.1	34.8
	τ_1	τ_1	19.0	20.2	61.8
	Ru	Ru	0.3	99.7	0.1
Ce20Ru60Sn20 CRN-7	Ru	Ru	0.1	99.7	0.2
	τ_7	τ_7	33.6	33.8	32.6

Ce40Ru40Sn20 CRN-8	CeRu ₂	CeRu ₂	35.3	60.0	4.7
	Ce ₅ Sn ₄	Ce ₅ Sn ₄	54.0	4.3	41.7
Ce50Ru30Sn20 CRN-9	CeRu ₂	CeRu ₂	33.6	66.2	0.2
	Ce ₅ Sn ₃	Ce ₅ Sn ₃	57.3	0.6	31.1
Ce10Ru70Sn20 CRN-10	τ_1	τ_1	20.4	20.5	59.1
	Ru	Ru	0.0	99.2	0.8
	τ_7	τ_7	33.7	33.2	33.1
Ce40Ru20Sn40 CRN-11	τ_7	τ_7	33.9	33.2	32.9
	τ_5	τ_5	46.2	8.3	45.5
Ce5Ru30Sn65 CRN-12	τ_1	τ_1	16.0	20.8	63.2
	τ_3	τ_3	9.3	37.0	53.7
	Ru ₃ Sn ₇	Ru ₃ Sn ₇	0.2	31.8	68.0
Ce4Ru36Sn60 CRN-13	RuSn ₂	RuSn ₂	0.0	31.8	68.2
	τ_3	τ_3	9.0	36.8	54.2
Ce5Ru42Sn53 CRN-14	Ru ₂ Sn ₃	Ru ₂ Sn ₃	0.4	40.2	59.4
	τ_3	τ_3	9.1	36.7	54.2
	Ru	Ru	0.1	99.1	0.8
Ce15Ru10Sn75 CRN-20	Sn	Sn	0.0	0.1	99.9
	CeSn ₃	CeSn ₃	26.2	0.1	73.7
	τ_1	τ_1	17.7	20.5	61.9
Ce30Ru15Sn55 CRN-21	Ce ₃ RuSn ₆	Ce ₃ RuSn ₆	30.4	11.1	58.5
	τ_5	τ_5	46.5	8.7	45.8
	τ_2	τ_2	29.5	15.0	54.5
Ce30Ru5Sn65 CRN-22	Ce ₃ Sn ₇	Ce ₃ Sn ₇	31.4	0.1	69.5
	τ_2	τ_2	29.3	14.1	56.6
Ce33Ru25Sn42 CRN-23	τ_6	τ_6	33.4	22.0	43.6
	τ_7	τ_7	31.9	34.1	34.0
Ce46Ru8Sn46 CRN-24	τ_5	τ_5	46.3	7.5	46.2
	τ_4				
Ce33Ru17Sn50		τ_4	33.1	16.8	50.1
Ce50Ru9Sn41 CRN-35	Ce ₁₁ Sn ₁₀	Ce ₁₁ Sn ₁₀	52.7	3.6	43.7
	τ_7	τ_7	33.5	34.0	31.5
	CeRu ₂	CeRu ₂	33.7	66.3	0.0
Ce57Ru16Sn27 CRN-36	CeRu ₂	CeRu ₂	35.70	63.82	0.49
	Ce ₅ Sn ₄	Ce ₅ Sn ₄	33.8	66.2	0.0
	τ_9	τ_9	59.4	30.7	9.0
Ce40Ru30Sn30 CRN-37	CeRu ₂	CeRu ₂	34.3	55.3	10.5
	τ_7	τ_7	33.0	34.0	32.9
	Ce ₁₁ Sn ₁₀	Ce ₁₁ Sn ₁₀	52.5	3.9	43.6
Ce33Ru14Sn53 CRN-38	τ_2	τ_2	30.1	14.4	55.5
	τ_5	τ_5	47.2	8.5	45.3
Ce15Ru25Sn60 CRN-42	τ_1	τ_1	17.6	20.4	62.0
	τ_3	τ_3	9.3	36.5	54.2
Ce60Ru30Sn10 CRN-43	τ_9	τ_9	59.3	30.7	9.0
	Ce ₁₆ Ru ₉	Ce ₁₆ Ru ₉	65.2	0.4	34.4
Ce25Ru18Sn58 CRN-44	τ_1	τ_1	16.6	20.1	62.3
	τ_2	τ_2	30.7	10.4	58.9
	τ_4	τ_4	33.4	16.8	55.8

Ce5Ru55Sn40 CRN-47	Ru ₂ Sn ₃	Ru ₂ Sn ₃	0.5	40.6	58.9
	τ_3	τ_3	9.2	36.6	54.2
	Ru	Ru	0.4	98.6	1.0
Ce50Ru40Sn10 CRN-48	τ_9	τ_9	59.2	29.8	10.0
	CeRu ₂	CeRu ₂	33.5	65.0	0.5
	Ce ₅ Sn ₃	Ce ₅ Sn ₃	56.4	18.0	25.6
Ce8Ru22Sn70 CRN-49	Sn	Sn	0.3	0.0	98.7
	τ_1	τ_1	16.3	20.7	63.0
	Ru ₃ Sn ₇	Ru ₃ Sn ₇	0.3	30.7	68.0
Ce10Ru50Sn40 CRN-15	τ_3	τ_3	33.8	62.1	4.1
	τ_1	τ_1	16.8	20.0	65.3
	Ru	Ru	2.0	97.7	0.3
Ce13Ru34Sn53 CRN-16	τ_3	τ_3	9.63	37.00	53.36
	τ_1	τ_1	18.61	21.30	60.09
	Ru	Ru	0.07	99.47	0.46
Ce20Ru70Sn10 CRN-17	τ_7	τ_7	35.5	31.8	32.7
	CeRu ₂	CeRu ₂	33.2	55.0	0.1
	Ru	Ru	0.0	99.9	0.1
Ce25Ru14Sn61 CRN-18	τ_1	τ_1	31.3	8.1	60.6
	τ_2	τ_2	19.8	20.6	59.6
Ce33Ru58Sn9 CRN-19	CeRu ₂	CeRu ₂	33.2	64.7	2.1
Ce42Ru5Sn53 CRN-20	τ_5	τ_5	45.2	7.0	46.8
	τ_2	τ_2	45.2	2.5	52.3
Ce55Ru10Sn35 CRN-25	CeRu ₂	CeRu ₂	33.6	65.1	1.3
	Ce ₅ Sn ₃	Ce ₅ Sn ₃	57.3	0.6	31.1
	Ce ₅ Sn ₄	Ce ₅ Sn ₄	56.9	0.1	43.0
Ce60Ru10Sn30 CRN-26	τ_9	τ_9	58.6	28.4	12.0
	Ce ₅ Sn ₃	Ce ₅ Sn ₃	60.2	26.0	12.8
	τ_8	τ_8	66.1	10.5	24.4
Ce60Ru24Sn16 CRN-27	Ce ₅ Sn ₃	Ce ₅ Sn ₃	56.3	1.5	31.2
	τ_9	τ_9	58.6	27.4	13.0
	τ_8	τ_8	66.1	10.5	24.4
Ce65Ru15Sn20 CRN-28	τ_8	τ_8	67.1	31.2	1.7
	Ce ₁₆ Ru ₉	Ce ₁₆ Ru ₉	63.0	34.4	2.6
Ce65Ru10Sn25 CRN-29	τ_8	τ_8	67.2	31.3	1.5
Ce70Ru5Sn25 CRN-30	τ_8	τ_8	66.9	10.2	22.9
	Ce ₃ Sn	Ce ₃ Sn	64.1	2.1	33.8
Ce37Ru15Sn48 CRN-31	τ_6	τ_6	33.8	22.2	44.0
	τ_4	τ_4	34.9	13.8	51.3
	τ_5	τ_5	45.5	8.2	46.3
Ce50Ru20Sn30 CRN-32	CeRu ₂	CeRu ₂	32.8	65.9	1.3
	Ce ₅ Sn ₄	Ce ₅ Sn ₄	53.4	3.6	42.9
Ce30Ru10Sn60 CRN-33	τ_2	τ_2	30.7	10.7	58.6
Ce37Ru37Sn26 CRN-34	τ_7	τ_7	63.8	28.6	13.6
	Ce ₁₁ Sn ₁₀	Ce ₁₁ Sn ₁₀	56.5	0.8	42.7
	CeRu ₂	CeRu ₂	33.6	66.4	0.0

Ce ₆₀ Ru ₃₀ Sn ₁₀ CRN-54	Ce ₁₆ Ru ₉ τ_9	Ce ₁₆ Ru ₉	66.0	0.6	33.4
		τ_9	59.25	31.02	9.72
Ce ₂₈ Ru ₂₀ Sn ₅₂ CRN-55	τ_1 τ_4 τ_6	τ_1	33.3	33.3	33.4
		τ_4	34.9	13.9	51.2
		τ_6	33.1	22.4	44.5
Ce ₂₅ Ru ₆₀ Sn ₁₅ CRN-56	Ru CeRu ₂ τ_7	Ru	0.3	99.5	0.2
		CeRu ₂	33.0	66.2	0.8
		τ_7	32.9	32.9	34.0
Ce ₃₃ Ru ₄₇ Sn ₂₀ CRN-57	Ce ₅ Sn ₄ τ_7 CeRu ₂	Ce ₅ Sn ₄	54.3	0.4	45.3
		τ_7	32.9	32.9	34.0
		CeRu ₂	33.2	66.0	0.8

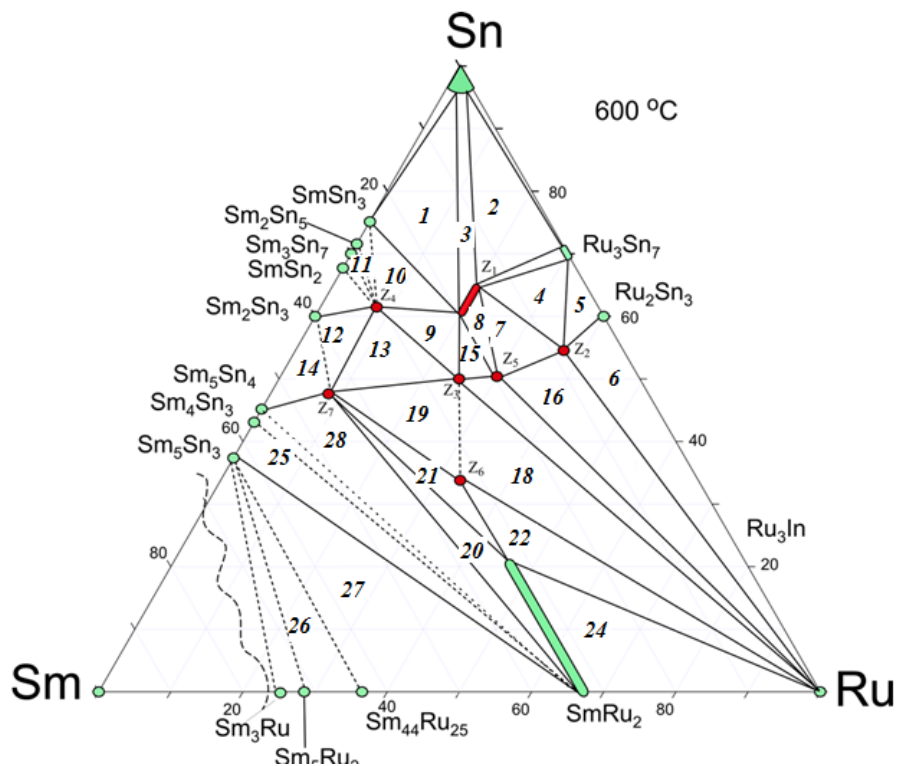


Рис.121. Фазовые равновесия в системе Sm-Ru-Sn при T=600° C.

Таблица П10. Фазовые равновесия в системе Sm-Ru-Sn при T=600 °C.

Области трехфазных и двухфазных равновесий	Состав исходной шихты сплава	Результаты ЛРСА. ат. % ($\Delta < 0.5 $)				Результаты РФА
		Фаза	Sm	Ru	Sn	
1 Sn—Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x} —SmSn ₃	Sm ₂₀ Ru ₁₀ Sn ₇₀ SRN-6	z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	14.85	21.13	64.02	z ₁
		SmSn ₃	22.17	0.70	77.13	SmSn ₃
		Sn	0.81	0.34	98.85	β -Sn
2 Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x} — Ru ₃ Sn ₇ —Sn	Sm ₁₅ Ru ₂₀ Sn ₆₅ SRN-2	z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	15.77	20.63	63.60	z ₁
		Ru ₃ Sn ₇	0.33	10.10	89.58	Ru ₃ Sn ₇

		Sn	0.97	0.00	99.03	β -Sn
3 Sn—Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	Sm18Ru21Sn61 SRN-28	Sn	23.79	0.04	76.17	β -Sn
		z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	15.98	20.94	63.08	z ₁
4 Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x} — SmRu ₄ Sn ₆ —Ru ₃ Sn ₇	Sm5Ru35Sn60 SRN-11	z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	14.88	20.98	64.14	z ₁
		z ₂ -SmRu ₄ Sn ₆	8.43	36.82	54.76	z ₂
		Ru ₃ Sn ₇	0.38	30.72	68.91	Ru ₃ Sn ₇
5 SmRu ₄ Sn ₆ — Ru ₂ Sn ₃ — —Ru ₂ Sn ₃	Sm5Ru50Sn45 SRN-9	z ₂ -SmRu ₄ Sn ₆	8.26	37.14	54.60	z ₂
		Ru ₂ Sn ₃	0.18	41.25	58.57	Ru ₂ Sn ₃
		Ru ₂ Sn ₃	0.30	41.20	58.80	-
6 Ru ₂ Sn ₃ — SmRu ₄ Sn ₆ —Ru	Sm9.1Ru36.4Sn5 6.5 SRN-8	Ru ₂ Sn ₃	0.07	40.24	59.69	Ru ₂ Sn ₃
		z ₂ -SmRu ₄ Sn ₆	6.92	36.84	56.25	z ₂
		Ru	0.75	96.46	2.79	Ru
7 Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅ — SmRu ₄ Sn ₆ — Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	Sm12Ru28Sn60 SRN-21	z ₅ -Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	23.33	32.34	44.33	z ₅
		z ₂ -SmRu ₄ Sn ₆	8.00	37.20	55.80	z ₂
		z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	17.74	19.60	59.67	z ₁
8 Sm ₃ Ru ₄ Sn ₁₃ — Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	Sm15Ru22Sn69 SRN-11	z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	14.88	20.98	64.14	z ₁
		z ₅ -Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	18.43	33.82	48.76	z ₅
9 SmRu _{0.26(1)} Sn ₂ — SmRuSn ₃ —SmRuSn ₂	Sm27Ru18Sn55 SRN-26	z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	18.20	21.28	60.53	z ₁
		z ₄ -SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	27.72	10.43	61.86	z ₄
		z ₃ -SmRuSn ₂	24.89	24.48	50.63	z ₃
10 SmRuSn ₃ -SmSn ₃ — SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	Sm25Ru15Sn60 SRN-7	z ₄ -SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	28.26	7.61	64.13	z ₄
		z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	17.56	21.64	60.80	z ₁
		SmSn ₃	26.26	0.61	73.13	SmSn ₃
11 SmRu _{0.26(1)} Sn ₂ — Sm ₂ Sn ₃ — SmSn ₃	Sm30Ru10Sn60 SRN-14	z ₄ -SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	30.78	10.02	59.20	z ₄
		Sm ₂ Sn ₃	44.03	0.87	55.10	Sm ₂ Sn ₃
						-
12 Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉ — SmRu _{0.26(1)} Sn ₂ — Sm ₂ Sn ₃	Sm37Ru13Sn50 SRN-22	z ₇ -Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	42.55	7.09	50.36	z ₇
		z ₄ -SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	28.50	9.40	62.11	z ₄
						-
13 SmRu _{0.26(1)} Sn ₂ — Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉ — SmRuSn ₂	Sm30Ru15Sn55 SRN-13	z ₄ -SmRu _{0.26(1)} Sn ₂	28.05	9.73	62.23	z ₅
		z ₇ -Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	43.73	7.82	48.45	z ₈
		z ₄ -SmRuSn ₂	26.77	25.06	62.18	z ₄

14 Sm ₂ Sn ₃ — Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉ — Sm ₅ Sn ₄	Sm50Ru5Sn45 SRN-18	Sm ₂ Sn ₃	41.15	2.99	56.68	Sm ₂ Sn ₃
		z ₇ -Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	42.74	7.70	49.57	z ₇
		Sm ₅ Sn ₄	56.91	0.76	42.33	Sm ₅ Sn ₄
15 SmRuSn ₂ — SmRuSn ₂ — Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	Sm20Ru30Sn50 SRN-5	z ₃ -SmRuSn ₂	21.33	24.87	53.80	z ₃
		z ₁ -Sm _{3+x} Ru ₄ Sn _{13-x}	17.93	21.73	60.35	z ₁
		z ₅ -Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	19.27	30.20	50.53	z ₅
16 Ru ₃ Sn ₇ — Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅ — SmRu ₄ Sn ₆	Sm8Ru32Sn60 SRN-16	Ru ₃ Sn ₇	0.27	30.19	69.54	Ru ₃ Sn ₇
		z ₅ -Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	19.53	30.26	50.21	z ₅ z ₂
17 SmRuSn ₂ — Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅ — Ru	Sm15Ru40Sn45 SRN-24	z ₃ -SmRuSn ₂	24.89	24.48	50.63	z ₃
		z ₅ -Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	18.30	31.09	50.61	z ₅
		Ru	0.28	0.51	98.21	Ru
18 SmRuSn ₂ — SmRuSn— Ru	Sm37Ru35Sn38 SRN-21	z ₃ -SmRuSn ₂	24.89	24.48	50.63	z ₃
		z ₆ -SmRuSn	18.30	31.09	50.61	z ₆
		Ru	2.85	2.15	95.00	Ru
19 SmRuSn ₂ — Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉ — SmRuSn	Sm50Ru40Sn10 SRN-18	z ₃ -SmRuSn ₂	26.33	22.99	50.68	z ₃
		z ₇ -Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	42.74	7.70	49.57	z ₇
		z ₆ -SmRuSn	30.91	33.76	35.33	z ₆
20 Sm ₃ Ru—Sm ₅ Sn ₃ — SmRu ₂	Sm70Ru10Sn20 SRN-33	Sm ₃ Ru	75.14	21.20	3.66	Sm ₃ Ru
		Sm ₅ Sn ₃	72.69	0.00	27.31	Sm ₅ Sn ₃
		SmRu ₂	33.15	62.17	3.68	SmRu ₂
21 SmRuSn— Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	Sm ₅₀ Ru ₁₀ Sn ₄₀ SRN-15	z ₆ -SmRuSn	33.59	28.75	37.67	z ₆
		z ₇ -Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	47.06	9.13	43.82	z ₇
22 Ru—SmRuSn— SmRu _{2-x} Sn _x (0<x<0.66)	Sm40Ru40Sn20 SRN-41	Ru	53.56	2.76	43.69	Ru
		SmRu _{2-x} Sn _x	33.16	60.57	7.37	SmRu _{2-x} Sn _x
		z ₆ -SmRuSn	57.56	0.77	43.45	z ₆ z ₇
23 Ru—SmRu _{2-x} Sn _x — Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	Sm47Ru10Sn43 SRN-44	SmRu _{2-x} Sn _x	30.89	58.54	10.57	SmRu _{2-x} Sn _x
		Ru	02.88	97.06	0.06	Ru
		z ₇ -Sm ₄₃ Ru ₈ Sn ₄₉	46.36	11.13	43.52	z ₇
24 Ru—SmRu _{2-x} Sn _x (0<x<0.66)	Sm30Ru60Sn10 SRN-43	SmRu _{2-x} Sn _x	30.89	58.54	10.57	SmRu _{2-x} Sn _x
		Ru	02.88	97.06	0.06	Ru

<p>25 Sm₅Sn₃-SmRu_{2-x}Sn_x (0<x<0.66)</p>	Sm40Ru40Sn20 SRN-41	Sm ₅ Sn ₃ SmRu _{2-x} Sn _x Sm ₅ Sn ₄	53.56 35.16 57.56	2.76 57.97 0.77	43.69 6.87 43.45	Sm ₅ Sn ₃ SmRu _{2-x} Sn _x Sm ₅ Sn ₄
<p>26 Sm₅Sn₃—Sm₃Ru— Sm</p>	Sm80Ru10Sn21 0 SRN-34	Sm Sm ₅ Sn ₃ Sm ₃ Ru	96.75 71.63 62.63	0.00 26.95 0.12	3.25 1.42 37.25	- Sm ₅ Sn ₃ Sm ₃ Ru
<p>27 Sm₃Ru—Sm₅Sn₃— Sm₄₄Ru₂₅</p>	Sm70Ru10Sn20 SRN-33	Sm ₃ Ru Sm ₅ Sn ₃ -	75.14 72.69 -	21.20 0.00 -	3.66 27.31 -	Sm ₃ Ru Sm ₅ Sn ₃ -

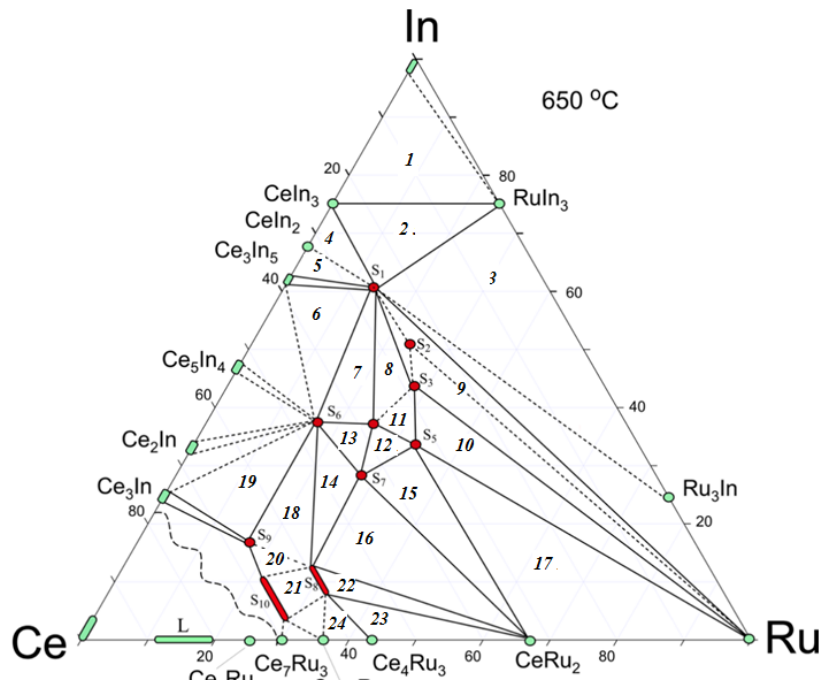


Рис. 122. Фазовые равновесия в системе Ce-Ru-In при T=650° С.

Таблица П11. –Фазовые равновесия в системе Ce-Ru-In при T=650 °С.

Области трехфазных и двухфазных равновесий	Состав исходной шихты сплава	Результаты ЛРСА. ат. % ($\Delta < 0.5 $)				Результаты РФА
		Фаза	Sm	Ru	Sn	
1 In–RuIn ₃ –CeIn ₃	Ce14.3Ru28.6In57.7 CRI-40	RuIn ₃	0.39	25.01	74.60	RuIn ₃
		CeIn ₃	24.39	1.66	73.95	CeIn ₃
		In	-	-	-	In
2	Ce25.0Ru13.0In62.0 CRI-105	s ₁ -Ce ₁₆ Ru ₈ In ₃₇	26.28	18.45	55.26	s ₁

$\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-RuIn}_3\text{-CeIn}_3$		CeIn_3 RuIn_3	25.57 -	1.04 -	73.39 -	CeIn_3 RuIn_3
3 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-RuIn}_3\text{-Ru}$	$\text{Ce}_{20.0}\text{Ru}_{30.0}\text{In}_{50.0}$ CRI-218	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ RuIn_3 Ru	27.41 3.54 1.05	19.90 21.65 95.44	52.69 74.81 3.51	s_1 - Ru
4 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-CeIn}_2\text{-CeIn}_3$	$\text{Ce}_{26.0}\text{Ru}_{13.3}\text{In}_{60.7}$ CRI-159	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ CeIn_2 CeIn_3	26.23 35.45 -	12.65 0.63 -	61.12 63.92 -	s_1 CeIn_2 CeIn_3
5 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-CeIn}_2\text{-Ce}_3\text{In}_5$	$\text{Ce}_{30.0}\text{Ru}_{10.0}\text{In}_{60.0}$ CRI-30	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ CeIn_2 Ce_3In_5	28.56 33.89 -	13.78 1.25 -	57.66 64.89 -	s_1 CeIn_2 Ce_3In_5
6 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9\text{-Ce}_3\text{In}_5$	$\text{Ce}_{45.0}\text{Ru}_{15.0}\text{In}_{40.0}$ CRI-140	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ $s_6\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ Ce_3In_5	29.10 45.89 -	12.96 17.11 -	57.94 37.01 -	s_1 s_6 Ce_3In_5
7 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	$\text{Ce}_{40.0}\text{Ru}_{20.0}\text{In}_{40.0}$ CRI-29	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ $s_6\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ $s_4\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	28.12 46.41 36.56	13.01 16.49 24.85	58.87 37.10 38.59	s_1 s_6 s_4
8 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	$\text{Ce}_{30.0}\text{Ru}_{20.0}\text{In}_{50.0}$ CRI-150	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ $s_3\text{-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ $s_4\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	27.94 29.05 38.02	12.36 26.35 26.13	59.7 44.60 35.85	s_1 s_3 s_4
9 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}\text{-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3\text{-Ru}$	$\text{Ce}_{25.0}\text{Ru}_{25.0}\text{In}_{50.0}$ CRI-162	$s_1\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_8\text{In}_{37}$ $s_3\text{-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3\text{-Ru}$	25.90 29.06 -	13.70 28.54 -	60.40 42.40 -	s_1 s_3 Ru
10 $\text{CeRuIn-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3\text{-Ru}$	$\text{Ce}_{31.0}\text{Ru}_{35.0}\text{In}_{34.0}$ CRI-239	$s_5\text{-CeRuIn}$ $s_3\text{-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ Ru	34.52 27.98 -	32.01 29.56 -	33.47 42.46 -	s_5 s_3 Ru
11 $\text{CeRuIn-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	$\text{Ce}_{25.0}\text{Ru}_{25.0}\text{In}_{50.0}$ CRI-221	$s_5\text{-CeRuIn}$ $s_3\text{-Ce}_2\text{Ru}_2\text{In}_3$ $s_4\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	34.01 - 37.00	30.52 - 25.55	35.47 - 37.45	s_5 s_3 s_4
12 $\text{CeRuIn-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	$\text{Ce}_{67.7}\text{Ru}_{22.4}\text{In}_{10.0}$ CRI-236	$s_5\text{-CeRuIn}$ $s_7\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$	31.62 -	34.02 -	34.37 -	s_5 s_7

		$s_4\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	37.81	24.56	37.63	S_4
13 $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	$\text{Ce}_{45.0}\text{Ru}_{25.0}\text{In}_{35.0}$ CRI-241	$s_6\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$	46.32	16.98	36.7	S_6
		$s_7\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$	43.51	26.89	29.5	S_7
		$s_4\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	36.74	24.96	38.3	S_4
14 $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	$\text{Ce}_{50.0}\text{Ru}_{27.0}\text{In}_{23.0}$ CRI-240	$s_6\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$	45.01	17.85	37.14	S_6
		$s_7\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$	43.62	29.05	27.33	S_7
		$s_8\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	60.25	29.65	10.10	S_8
15 $\text{CeRuIn-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2\text{-CeRu}_2$	$\text{Ce}_{32.0}\text{Ru}_{40.0}\text{In}_{28.0}$ CRI-209	$s_5\text{-CeRuIn-}$	31.20	33.65	35.15	S_6
		$s_7\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$	41.52	29.56	28.92	S_7
		CeRu_2	35.26	0.96	28.52	CeRu_2
16 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2\text{-CeRu}_2$	$\text{Ce}_{50.0}\text{Ru}_{30.0}\text{In}_{20.0}$ CRI-209	$s_8\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	58.59	30.1	11.31	S_8
		$s_7\text{-Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_2$	43.65	28.96	27.39	S_7
		CeRu_2	33.41	0.05	66.54	CeRu_2
17 CeRuIn-Ru-CeRu_2	$\text{Ce}_{25.0}\text{Ru}_{60.0}\text{In}_{15.0}$ CRI-217	$s_5\text{-CeRuIn-}$	31.55	33.95	34.29	S_5
		Ru	0	100	0	Ru
		CeRu_2	-	-	-	CeRu_2
18 $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9\text{-Ce}_4\text{RuIn-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	$\text{Ce}_{66.7}\text{Ru}_{16.7}\text{In}_{16.7}$ CRI-204	$s_6\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$	46.23	17.00	36.77	S_6
		$s_9\text{-Ce}_4\text{RuIn}$	67.88	17.52	14.6	S_9
		$s_8\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	58.45	30.01	11.54	S_8
19 $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9\text{-Ce}_4\text{RuIn-Ce}_3\text{In}$	$\text{Ce}_{63.0}\text{Ru}_{12.0}\text{In}_{25.0}$ CRI-199	$s_6\text{-Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$	46.39	17.05	36.56	S_6
		$s_9\text{-Ce}_4\text{RuIn}$	67.85	17.42	15.03	S_9
		Ce_3In	-	-	-	Ce_3In
20 $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}\text{-Ce}_4\text{RuIn-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	$\text{Ce}_{65.5}\text{Ru}_{20.5}\text{In}_{14.0}$ CRI-180	$s_{10}\text{-Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$	67.65	22.15	10.2	-
		$s_9\text{-Ce}_4\text{RuIn}$	-	-	-	S_9
		$s_8\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	-	-	-	-
21 $\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}\text{-Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$	$\text{Ce}_{70.0}\text{Ru}_{20.5}\text{In}_{10.0}$ CRI-179	$s_{10}\text{-Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$	45.96	16.82	37.22	S_{10}
		$s_8\text{-Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	-	-	-	-
		$s_{10}\text{-Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$	57.00	0.36	42.64	-

22 Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x} -CeRu ₂	Ce59.0Ru31.0In10.0 CRI-171	s ₈ -Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x} CeRu ₂	60.05 35.26	30.02 63.46	9.97 1.28	s ₈ CeRu ₂
23 Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x} -CeRu ₂ - Ce ₄ Ru ₃	Ce59.3Ru35.7In5.0 CRI-174	s ₈ -Ce ₁₆ Ru _{8+x} In _{3-x} CeRu ₂ Ce ₄ Ru ₃	58.45 35.46 -	30.61 61.89 -	10.94 2.65 -	s ₈ CeRu ₂ -
24 Ce ₇ Ru ₃ -Ce ₂₃ Ru _{7+x} In _{4-x} - Ce ₄ Ru ₃	Ce67.5Ru29.5In3.0 CRI-177	s ₁₀ - Ce ₂₃ Ru _{7+x} In _{4-x} Ce ₇ Ru ₃ Ce ₄ Ru ₃	65.26 - -	23.15 - -	11.49 - -	s ₁₀ - -