

УДК 546.65.68.95:548.314

ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ И Gd_6Ru_2In С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. Д. В. Седельников¹ *, Ж. М. Куренбаева¹, Е. В. Мурашова¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sedelnikov.denis.96@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

В системах $R-Ru-In$ в области с высоким содержанием редкоземельных элементов (>60 ат. %) обнаружен ряд изоструктурных соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), которые кристаллизуются в тетрагональной ячейке ($P4/mbm$) со структурным типом $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$, а также получены соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ с тетрагональной ячейкой ($I4/mcm$) со структурным типом Y_3Rh_2 и Gd_6Ru_2In с ромбической ячейкой ($Immm$) со структурным типом Ho_6Co_2Ga . Все соединения синтезированы методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге из стехиометрических количеств элементарных компонентов. Структуры были определены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла и уточнены методом Ритвелда по порошковым рентгенограммам. Соединения $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) существуют в области гомогенности $0.28 < x < 0.47$. Все кристаллические структуры полученных соединений построены на основе каркаса из атомов редкоземельных элементов, внутри которого находятся меньшие по размеру атомы рутения и индия. Общим фрагментом всех рассмотренных структур являются колонны различной длины из соединенных общими основаниями тетрагональных призм InR_8 и тетрагональных антипризм RuR_8 . Новые соединения имеют конгруэнтный характер плавления.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, микроструктура, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, температура плавления

DOI: 10.31857/S0002337X23040103, EDN: VUNPBG

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения, содержащие индий, переходный металл и редкоземельный элемент, представляют интерес из-за своих разнообразных физических свойств, особенно тех, которые относятся к сильно коррелированным электронным системам (например, тяжелофермионные сверхпроводники $CeCoIn_5$ [1] и $CeIrIn_5$ [2, 3]). Широко исследуются магнитные свойства фаз, богатых Gd , на предмет их возможного применения в качестве хладагентов в магнитных холодильных устройствах [4]. Для систем $R-T-In$ (R – редкоземельный элемент (РЗЭ), T – переходный металл) характерно наличие большого числа тройных соединений, особенно в области с высоким содержанием РЗЭ [5]. Взаимодействие индия с переходными и редкоземельными металлами имеет сложный характер из-за различной электронной конфигурации взаимодействующих компонентов, что обуславливает большое разнообразие соединений в таких системах. Имеются сведения о се-

риях интерметаллидов составов $R_{12}Co_6In$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$) со структурным типом $Sm_{12}Ni_6In$ [6], $R_{14}T_3In_3$ и $R_{14}T_2In_3$ ($R = Sc, Y, Gd-Tm, Lu, T = Co, Rh, Ni$) со структурными типами $Lu_{14}Co_3In_3$ и $Lu_{14}Co_2In_3$ [7–9], а также R_5Ni_2In ($R = Er, Tm$) со структурным типом Mo_5SiB_2 [10]. В работе [11] получены индида лютеция $Lu_{26}T_{17-x}In_x$ с различными переходными металлами ($T = Rh, Ir, Pt$) со структурным типом $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$ [12]. Структуры перечисленных соединений построены на основе каркаса из РЗЭ, в пустотах которого находятся атомы переходных металлов и индия с высокими координационными числами.

Тройные системы $R-Ru-In$ с индием в качестве p -элемента систематически не исследовались, особенно для РЗЭ середины и конца ряда. Из индилов рутения с РЗЭ с содержанием $R > 60$ ат. % описано несколько соединений: $La_{21}Ru_{9+x}In_{5-x}$ ($x = 1.2$) [13] со структурой, производной от Y_3Rh_2 [14],

$Ce_{23}Ru_7In_4$ [15] и ряд интерметаллидов с легкими РЗЭ R_4RuIn ($R = La-Sm$) [16].

В работе [17] были изучены фазовые равновесия в системе $Dy-Fe-In$ при температуре 870 К и получено соединение $Dy_6Fe_{1.72}In$ со структурным типом Ho_6Co_2Ga . Интересным фактом является наличие в структуре $Dy_6Fe_{1.72}In$ укороченных расстояний $Fe-Fe$ (2.294(1) Å), направленных вдоль наибольшего параметра элементарной ячейки c . При этом расстояния $Fe-Fe$ вдоль других направлений имеют обычные значения, близкие к сумме атомных радиусов.

В настоящей работе впервые получен ряд соединений в системе $R-Ru-In$ со структурным типом $Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$ для $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$, а также в ходе исследования получены соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ и Gd_6Ru_2In . Определены границы областей гомогенности, температуры плавления, кристаллические структуры новых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тройных интерметаллических соединений проводили из стехиометрических количеств элементарных компонентов: R (99.85 мас. %), Ru (99.96 мас. %), In (99.9999 мас. %) методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге в атмосфере аргона [18]. Для удаления следовых количеств газов использовали геттер из циркония. Навески образцов плавляли трижды, переворачивая после каждой плавки, для полного взаимодействия компонентов. После этого полученные образцы помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали и отжигали в трубчатых печах при температуре 600°C в течение 30 сут до установления равновесия. Затем ампулы с отожженными образцами закаливали в ледяную воду. Полученные образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), рентгеновской дифракции на порошке (РФА) и монокристалле (РСА), дифференциального термического анализа (ДТА).

ЛРСА выполняли на электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с EDX-спектрометром, оборудованном анализатором INCA Energy 450 (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Погрешность измерения для каждого элемента не превышала 0.5 ат. %.

Образцы для РФА снимали на автодифрактометре STOE STADI P в геометрии “на пропускание” ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, Ge (111)-монокроматор), оборудованном линейным детектором PSD. Съемку проводили в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ с шагом 0.01° и экспозицией 10 с на точку. Индексирование рентгенограмм и расчет параметров элементарных ячеек выполняли с использованием пакета программ STOE WinXpow [19]. При отсутствии мо-

нокристаллов удовлетворительного качества структуры новых соединений уточняли методом Ритвельда, используя экспериментальную порошковую дифрактограмму и известную структурную модель аналога или модель, полученную из РСА. Расчеты проводили с помощью пакета программ FULLPROF [20, 21]. В качестве структурной модели использовали координаты атомов известных прототипов ($Sm_{26}(Co_{0.65}Ga_{0.35})_{17}$, $Dy_6Fe_{1.72}In$).

Кристаллы для РСА отбирали из расколотых отожженных образцов и изучали на автодифрактометрах Bruker APEX2, APEX3 (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор). Определение кристаллических структур проводили с использованием прямых методов (SHELXS) и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELXL) [22]. Поглощение учитывали с помощью программы SADABS [23]. Основные кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, 2. Проекция кристаллических структур, рисунки полиэдров и другие структурные детали были выполнены с применением программы DIAMOND [24].

Структурная информация депонирована в объединенную структурную базу CCDC/FIZ (Karlsruhe), депозиты: 2215021 – $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, 2215022 – $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$, 2215023 – Gd_6Ru_2In .

Дифференциальный термический анализ проводили на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты. Образцы массой до 30 мг нагревали в интервале температур от 25 до 1200°C со скоростью 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ряд полученных соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) является первым среди индидов рутения, принадлежащим к структурному типу $Sm_{26}(Co_xGa_{1-x})_{17}$. Кристаллическую структуру рассматриваемых соединений можно представить в виде колонн из соединенных гранями квадратных призм и антипризм с атомами РЗЭ в вершинах. Более крупные атомы индия заполняют тетрагональные призмы, а позиции внутри тетрагональных антипризм заселены атомами рутения. Укладка из этих призматических единиц имеет строго определенный порядок: одна призма, за которой следуют 4 антипризмы. Координационные полиэдры остальных атомов представляют собой сильно искаженные 8- и 9-вершинники с атомами РЗЭ в вершинах (рис. 1).

Кристаллическая структура соединения была определена по монокристалльным данным для $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$). По полученной структурной модели было проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ (монокристалльные данные)

Формула соединения	$\text{Nd}_{26}\text{Ru}_8\text{In}_9$	$\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$	$\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$
Молекулярная масса	5592.18	4361.98	1260.46
Состав по ЛРСА, ат. %	$\text{Nd}_{60}\text{Ru}_{19}\text{In}_{21}$		$\text{Gd}_{67}\text{Ru}_{22}\text{In}_{11}$
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
$a, \text{\AA}$	12.1415(4)	11.9789(12)	9.4350(16)
$b, \text{\AA}$	12.1415(4)	11.9789(12)	9.6038(16)
$c, \text{\AA}$	16.2303(6)	25.326(3)	10.4204(17)
$V, \text{\AA}^3$	2392.61(18)	3634.1(8)	944.2(3)
Пр. гр.	$P4/mbm$	$I4/mcm$	$Immm$
Z	2	4	4
$D_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	7.762	7.972	8.867
$\mu, \text{мм}^{-1}$	34.271	33.890	46.900
$F(000)$	4706	7379	2084
Размер кристалла, мм	$0.12 \times 0.08 \times 0.04$	$0.12 \times 0.06 \times 0.04$	$0.12 \times 0.08 \times 0.06$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	2.372–30.519	2.404–27.942	2.884–28.374
Диапазон hkl	$-17 \leq h \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-17 \leq k \leq 14$	$-15 \leq k \leq 15$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-23 \leq l \leq 23$	$-33 \leq l \leq 33$	$-13 \leq l \leq 13$
Коррекция поглощения	Полуэмпирическая из эквивалентов		
Max, min пропускания	0.0326, 0.0061	0.0533, 0.0172	0.0137, 0.0013
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2		
Собрано отражений	36602	67971	8571
Независимых отражений	2003	1193	693
$\sigma I > 2\sigma(I), R_{\text{int}}$	1640, 0.0597	1180, 0.0480	583, 0.0501
Количество уточняемых параметров	85	54	33
GoF	1.289	1.273	1.609
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.042, 0.080	0.040, 0.094	0.047, 0.115
$R1, wR2$ (все отражения)	0.054, 0.083	0.040, 0.094	0.055, 0.117
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e \AA}^3$	1.735, –1.776	1.621, –1.753	2.292, –2.510

всех полученных соединений. Параметры и объемы элементарных ячеек для всего ряда соединений уменьшаются от Pr к Lu вследствие лантаноидного сжатия (табл. 3, рис. 2).

Пример такого уточнения для интерметаллида $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ представлен на рис. 3. На вставке показана микроструктура этого образца. Основная фаза $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$) представлена светло-серым цветом на микроструктуре, а небольшие черные вкрапления являются оксофторидами диспрозия. Согласно данным ЛРСА, образцы с другими РЗЭ получились практически однофазными.

Для изоструктурных соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) установлено, что они существуют в области гомогенности. Для определения границ областей гомогенности этих интерметаллидов были приготовлены образцы составов $\text{R}_{60}\text{Ru}_{10}\text{In}_{30}$, $\text{R}_{60}\text{Ru}_{15}\text{In}_{25}$, $\text{R}_{60}\text{Ru}_{20}\text{In}_{20}$ для $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$. На рис. 4 представлены фрагменты рентгенограмм для образцов с лутецием. По мере увеличения содержания рутения и уменьшения содержания индия в образце происходит сдвиг самых интенсивных отражений в сторону больших углов 2θ , что свидетельствует об

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (монокристалльные данные) в структурах $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ и Gd_6Ru_2In

Атом	Позиции Уайкова	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
$Nd_{26}Ru_8In_9$					
Nd(1)	16l	0.5698(1)	0.7024(1)	0.8755(1)	0.028(1)
Nd(2)	8g	0.4199(1)	0.2979(1)	1/2	0.032(1)
Nd(3)	16l	0.3015(1)	0.4248(1)	0.6846(1)	0.035(1)
Nd(4)*	8k	0.1718(2)	0.3282(2)	0.0163(2)	0.025(1)
Nd(4B)*	4g	0.1504(14)	0.3496(14)	0	0.050(6)
Nd(5)*	8k	0.4940(20)	−0.0060(20)	0.6090(1)	0.042(3)
Nd(6)*	8k	0.0242(2)	0.4758(2)	0.8195(2)	0.029(1)
Nd(6B)*	4f	0	1/2	0.8442(8)	0.036(3)
In(7)	8k	0.3377(1)	0.1623(1)	0.7030(1)	0.028(1)
In(8)	4g	0.0907(1)	0.5907(1)	0	0.028(1)
In(9)	2a	1/2	1/2	0	0.030(1)
In(10)	4h	0.3444(1)	−0.1556(1)	1/2	0.032(1)
Ru(11)	4e	1/2	1/2	0.7870(1)	0.027(1)
Ru(12)	4e	1/2	1/2	0.5930(1)	0.027(1)
Ru(13)*	8k	0.1962(2)	0.3038(2)	0.8198(2)	0.025(1)
Ru(14)*	8k	0.1665(2)	0.3335(2)	0.8230(3)	0.025(1)
$Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$					
Pr(1)	32m	0.0792(1)	0.2024(1)	0.1916(1)	0.027(1)
Pr(2)	32m	0.2090(1)	0.0766(1)	0.0726(1)	0.022(1)
Pr(3)*	16l	0.0158(6)	0.5158(6)	0.2477(5)	0.033(3)
Pr(4)	8h	0.6521(1)	0.1521(1)	0	0.024(1)
Pr(5)	8g	0	1/2	0.1031(1)	0.030(1)
In(1)	16l	0.1569(1)	0.6569(1)	0.1863(1)	0.028(1)
In(2)	4c	0	0	0	0.023(1)
Ru(1)*	16l	0.6880(1)	0.1880(1)	0.1094(1)	0.032(1)
Ru(2)	8h	0.0964(1)	0.5964(1)	0	0.025(1)
Ru(3)	8f	0	0	0.1266(1)	0.024(1)
Ru(4)	4a	0	0	1/4	0.024(1)
Gd_6Ru_2In					
Gd(1)	8n	0.2838(1)	0.1847(1)	0	0.036(1)
Gd(2)	8m	0.3116(1)	0	0.3268(1)	0.036(1)
Gd(3)	8l	0	0.2002(1)	0.2391(1)	0.037(1)
Ru(1)	4j	1/2	0	0.1189(4)	0.050(1)
Ru(2)	4g	0	0.3308(3)	0	0.037(1)
In(1)	2c	1/2	1/2	0	0.035(1)
In(2)	2a	0	0	0	0.038(1)

* Заселенность позиций атомами в $Nd_{26}Ru_8In_9$: Nd(4) – 0.42, Nd(4B) – 0.16, Nd(5) – 0.5, Nd(6) – 0.42, Nd(6B) – 0.16, Ru(13) – 0.58, Ru(14) – 0.42; в $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$: Pr(3) – 0.25, Ru(1) – 0.8.

изменении параметров элементарной ячейки $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ в области гомогенности. При этом, согласно правилу Вегарда, параметры a и c уменьшаются при увеличении концентрации рутения,

аналогичные зависимости прослеживаются для других соединений РЗЭ $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm$). Протяженность области гомогенности у соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ практически одинако-

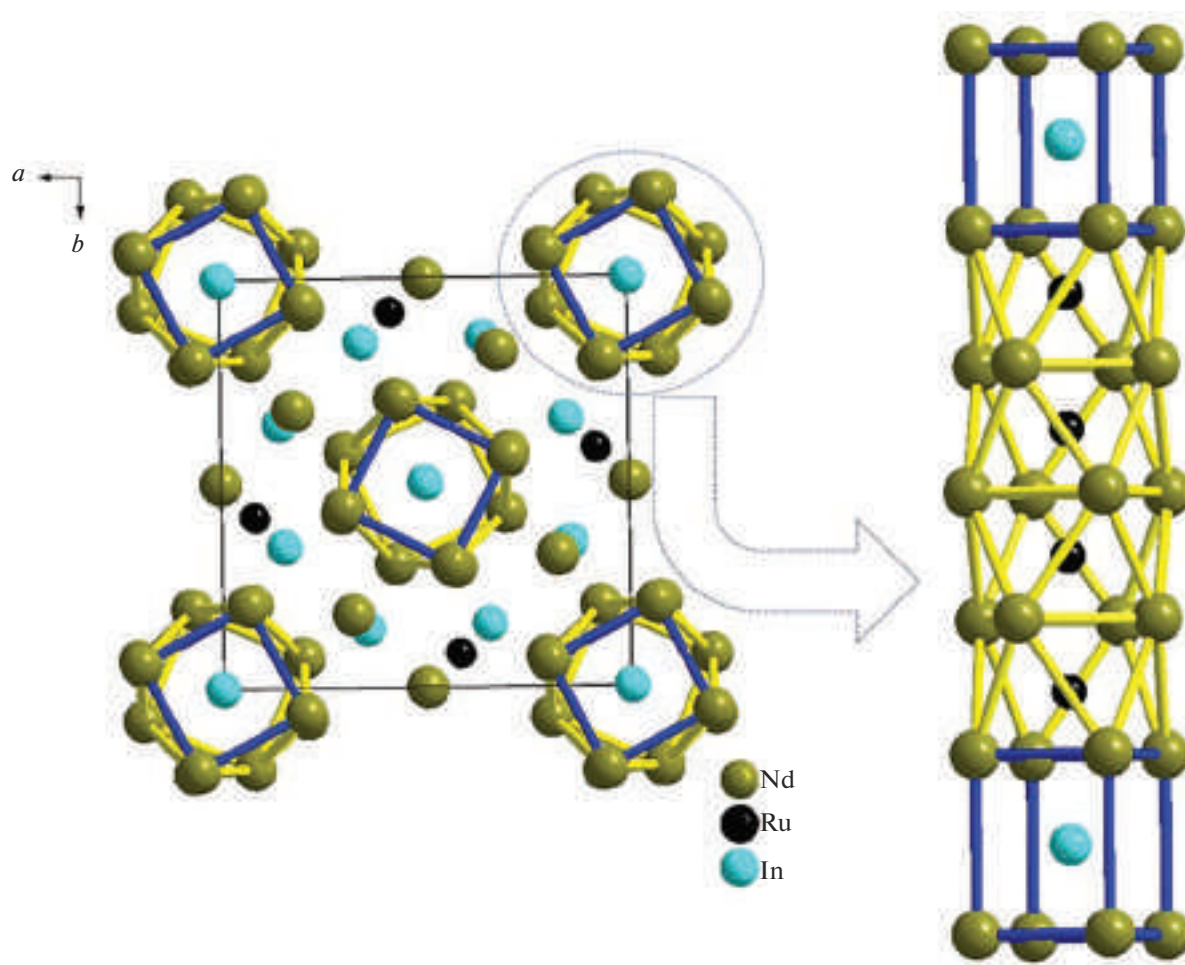


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$.

ва, составляет 8 ат. %, согласно ЛРСА исследованных образцов, и лежит в пределах $0.28 < x < 0.47$.

Температуры плавления новых соединений были определены по результатам дифференциального термического анализа (табл. 3). Температу-

ры плавления соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ увеличиваются в ряду от празеодима к лутецию. Согласно ДТА, соединения не претерпевают фазовых переходов до плавления. Рентгенофазовый анализ образцов, охлажденных после плавления,

Таблица 3. Параметры и объемы элементарных ячеек, температуры плавления соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$)

R	a , Å	c , Å	V , Å ³	$t_{\text{пл}}$, °C
Pr	12.2050(17)	16.195(5)	2412.5(7)	754(1)
Nd	12.1549(19)	16.267(4)	2403.3(5)	812(1)
Sm	12.0377(20)	16.193(5)	2346.5(6)	823(1)
Gd	11.9022(13)	15.998(5)	2266.4(6)	941(1)
Tb	11.8721(15)	16.087(3)	2267.4(4)	1031(1)
Dy	11.8011(10)	16.018 (2)	2230.8(3)	1046(1)
Ho	11.7186(16)	15.937(6)	2188.6(7)	1054(1)
Er	11.7092(9)	15.9520(20)	2187.1(3)	1070(1)
Tm	11.6165(9)	15.823(3)	2135.2(3)	1117(1)
Lu	11.5790(5)	15.8365(11)	2123.25(16)	1150(1)

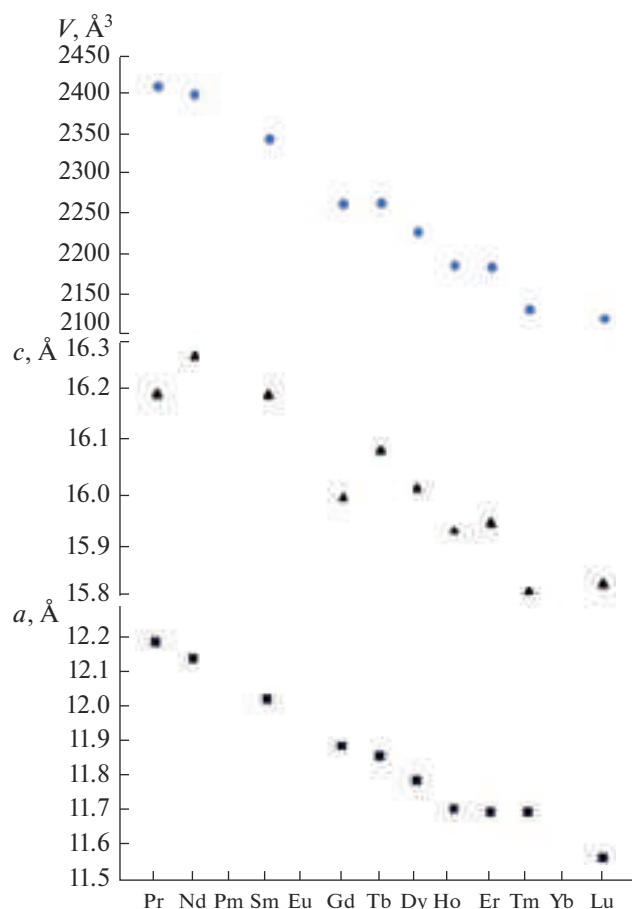


Рис. 2. Закономерность изменения параметров и объемов элементарных ячеек соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$.

демонстрирует тот же фазовый состав, что и до плавления, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления интерметаллидов $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$. На рис. 5 представлена ДСК-кривая образца $Du_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$. Появление небольшого пика после начала плавления, вероятно, связано с присутствием оксофторида диспрозия в исследуемом образце (рис. 3), который разлагается при температуре 1075°C [25].

В ходе исследования образца с высоким содержанием РЗЭ $Pr_{66}Ru_{23}In_{11}$ методом ДТА был получен монокристалл неизвестного соединения и определена его структура. В результате РСА было установлено, что состав соединения — $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$, а его структура является производной от структуры двойного интерметаллида Y_3Rh_2 (рис. 6).

Соединение $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пр. гр. $I4/mcm$. Результаты монокристалльного эксперимента и кристаллографические данные полученного соединения представлены в табл. 1, 2. Одна из позиций атома рутения в структуре $Ru(1)$ заселена не полностью, а только на 80%. Атом празеодима $Pr(3)$ в отличие от

аналогичного атома своего прототипа Y_3Rh_2 смещен из позиции $4a$ (табл. 2). Структуру соединения можно представить в виде вертикальных колонн из квадратных призм и антипризм, соединенных четырехугольными основаниями. Внутри призм находятся атомы индия, а внутри антипризм — атомы рутения, в вершинах многогранников находятся атомы празеодима. В расположении призм и антипризм прослеживается определенный порядок: квадратные призмы отделены друг от друга колонной из трех антипризм. Координационные полиэдры атомов рутения и индия, находящихся между этими колоннами, представляют собой искаженные многогранники с атомами празеодима в вершинах: $Ru1$ находится внутри искаженной тригональной призмы, $Ru2$ находится внутри искаженной тетрагональной антипризмы, $In1$ — внутри искаженного десятивершинника (рис. 7).

В процессе исследования системы $Gd-Ru-In$ получено новое соединение Gd_6Ru_2In в образце состава $Gd_{67}Ru_{22}In_{11}$. Соединение Gd_6Ru_2In кристаллизуется в орторомбической ячейке с пр. гр. $Immm$ со структурным типом Ho_6Co_2Ga . Структура была определена из монокристалльного эксперимента (табл. 1, 2). Полученная структурная модель была уточнена по методу Ритвельда (рис. 8). Атомы в структуре тройного интерметаллида Gd_6Ru_2In распределены по семи кристаллографически независимым позициям, три из которых занимают атомы РЗЭ, две занимают атомы рутения и две — атомы индия (табл. 2). В структуре можно выделить колонны из тетрагональных призм и антипризм, внутри которых расположены атомы индия и рутения соответственно. Кроме этого, часть атомов рутения расположены в тригональных призмах, образуя фрагменты типа AlB_2 , а часть атомов индия, расположенных в центрах икосаэдров, объединяются с ними общими ребрами. В вершинах многогранников находятся атомы гадолиния (рис. 9).

Согласно ЛРСА, основной фазой в образце с гадолинием является фаза состава $Gd_{66}Ru_{22}In_{11}$, что соответствует Gd_6Ru_2In . В образце обнаружены еще 2 фазы с атомными составами: $Gd_{72}Ru_{27}In$ и $Gd_{66}Ru_{18}In_{16}$. Фаза состава $Gd_{66}Ru_{18}In_{16}$ соответствует известному в литературе тройному соединению Gd_4RuIn с высоким содержанием РЗЭ. Вторая примесная фаза является твердым раствором на основе одного из двойных соединений в системе $Gd-Ru$ с высоким содержанием гадолиния Gd_3Ru . Однако на рентгенограмме не обнаружено отражений, соответствующих этим фазам, ввиду их малого содержания в образце.

Методом ДТА была определена температура плавления соединения Gd_6Ru_2In (рис. 10). Соединение не претерпевает фазовых переходов до плавления (867°C) и фазовый состав охлажденного образца после термической обработки иденти-

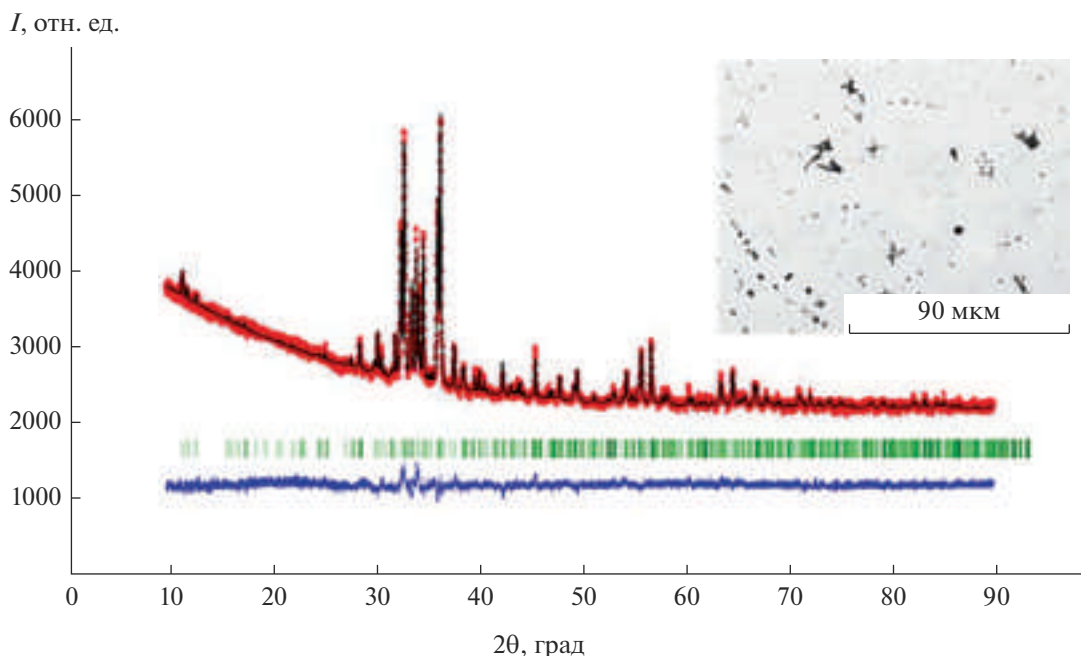


Рис. 3. Экспериментальная (красная линия), теоретическая (черная линия) рентгенограммы и разностные кривые (синие линии) для образца $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга; на вставке приведена микроструктура образца с диспрозием.

чен исходному, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления образца. На ДСК-кривой наблюдается небольшой пик выше 900°C , появление которого может быть связано с присутствием в образце оксофторида гадолиния, разлагающегося при температуре 932°C [26].

Структуры всех рассмотренных соединений имеют общий фрагмент: колонны из тетрагональных призм InR_8 и тетрагональных антипризм RuR_8 различной длины, соединенных общими основаниями. Полученные соединения $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ дополняют известную из литературы

серию соединений E.Parthé $\text{A}_{5n+6}\text{B}_{3n+5}$ ($n = 3, 4$) [27, 28] и являются ее новыми представителями (рис. 11). Структура $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$, несмотря на то что содержит колонны из тетрагональных призм и двух антипризм, не относится к этой серии с $n = 2$.

В бинарных представителях серии E.Parthé квадратные призмы и антипризмы заполнены либо переходным металлом, либо p -элементом. В структурах соединений W_5Si_3 [29], Y_3Rh_2 [30], $\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$ [31] характерной особенностью является наличие коротких расстояний металл–металл,

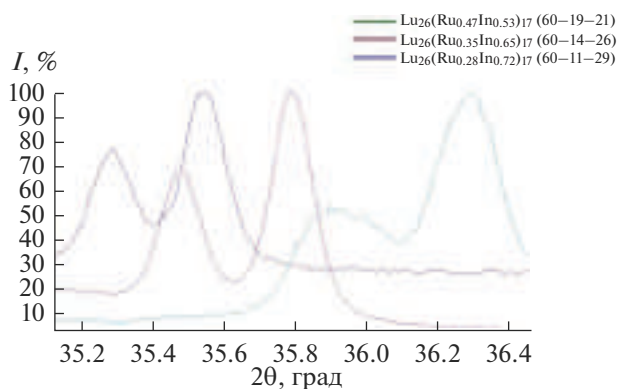


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.35$), $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.28$).

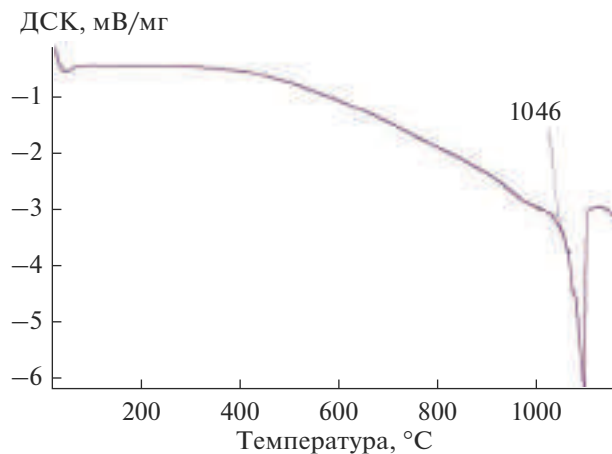
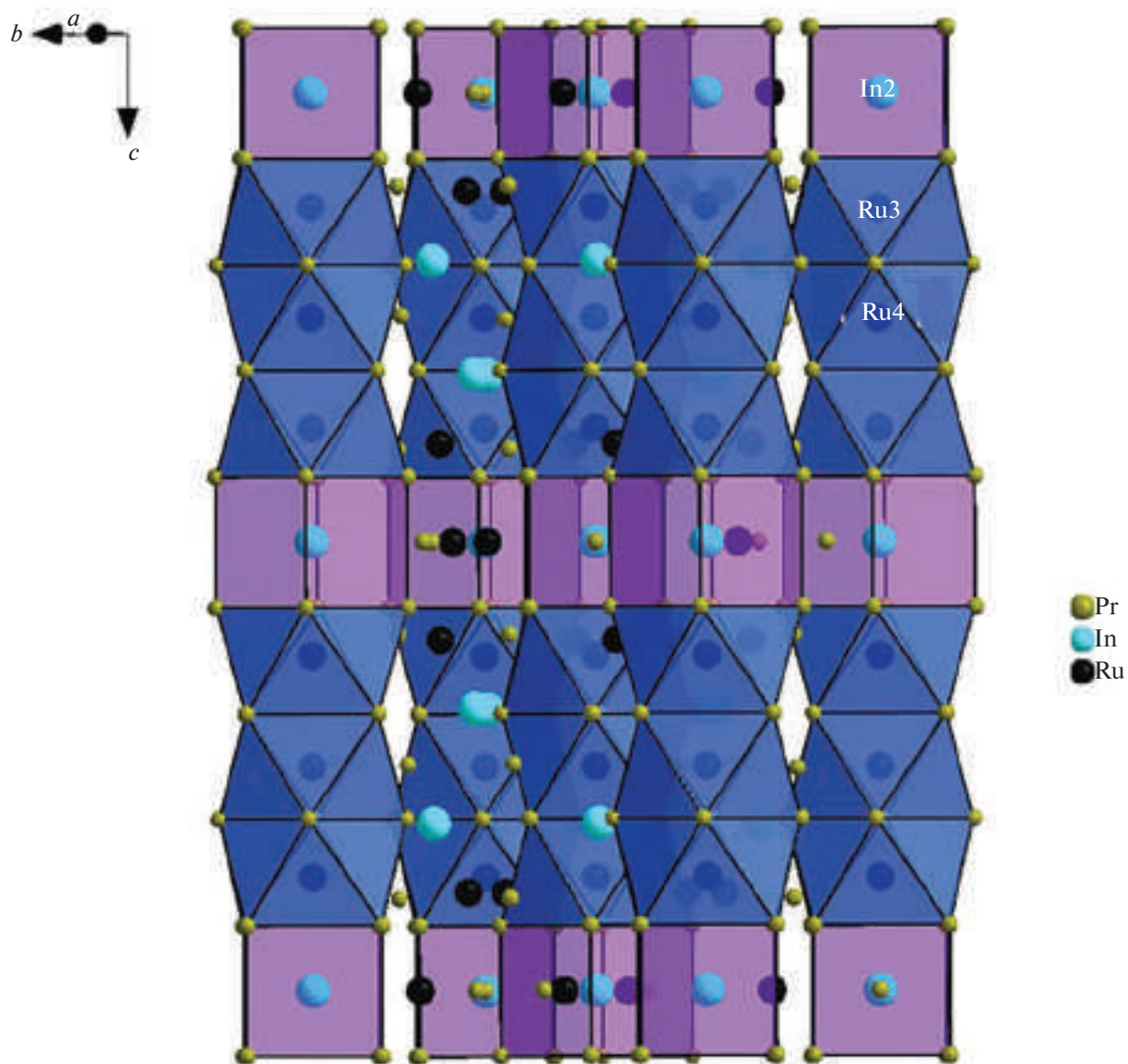
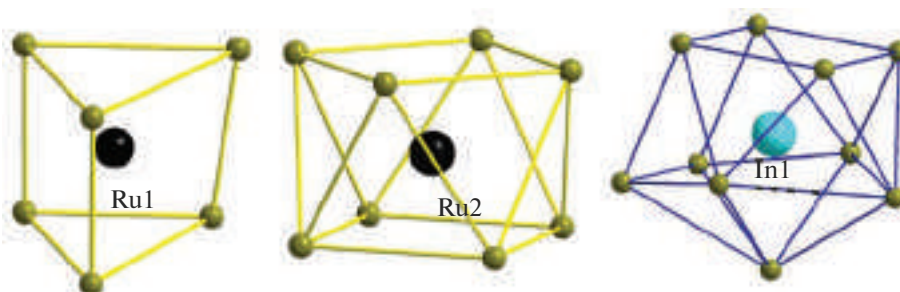


Рис. 5. ДСК-кривая образца $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

Рис. 6. Кристаллическая структура $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$.Рис. 7. Координационные полиэдры атомов рутения и индия в структуре $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$.

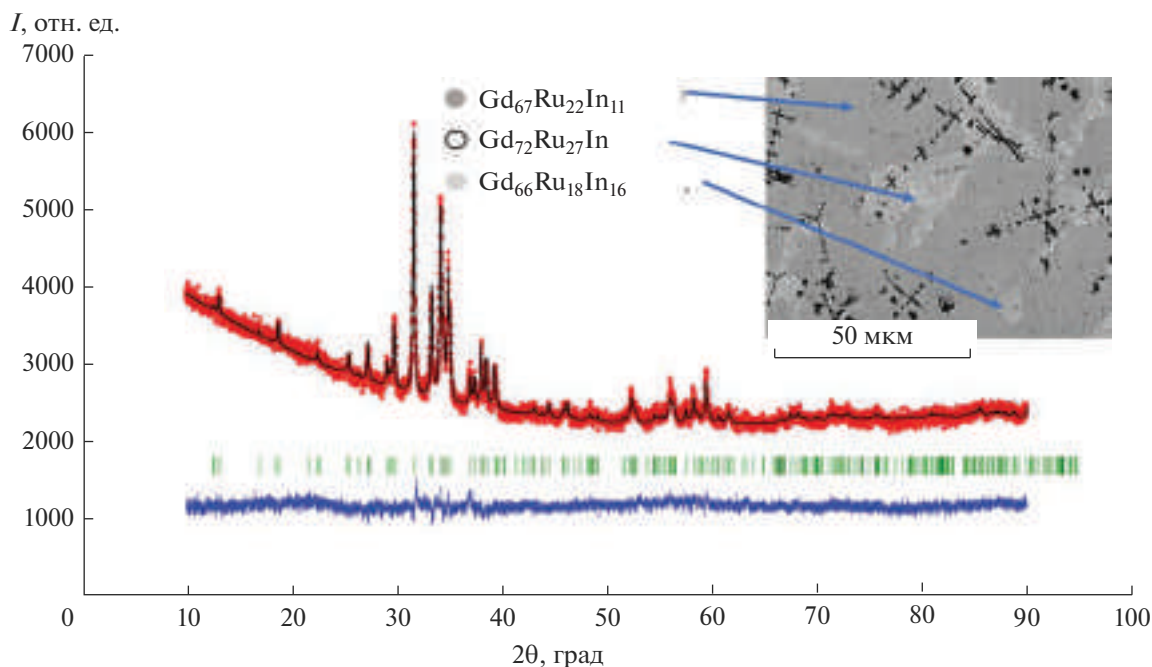


Рис. 8. Экспериментальная (красная линия), теоретическая (черная линия) рентгенограммы и разностные кривые (синие линии) для образца состава $\text{Gd}_{67}\text{Ru}_{22}\text{In}_{11}$, полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга; на вставке приведена его микроструктура.

которые меньше суммы не только атомных, но даже ковалентных радиусов (табл. 4).

В структуре тройного соединения $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_{0.47}\text{In}_{53})_{17}$ расстояния Nd–Ru в антипризмах меньше суммы атомных радиусов Nd ($r = 1.82 \text{ \AA}$), Ru ($r = 1.34 \text{ \AA}$) и лежат в пределах $2.9699(10)$ – $3.0665(11) \text{ \AA}$, а между атомами рутения в соседних антипризмах – превышают сумму их атомных радиусов и составляют $3.018(3)$ и $3.150(2) \text{ \AA}$ (см. Приложение). В тетрагональных призмах межатомные расстояния Nd–In составляют $3.2922(6) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов атомов Nd ($r = 1.82 \text{ \AA}$) и In ($r = 1.63 \text{ \AA}$) [30]. Наличие таких коротких межатомных расстояний свидетельствует об усилении химического взаимодействия между атомами Nd и Ru, Nd и In при введении третьего компонента.

В структуре $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ расстояния Pr1–Ru3, Pr1–Ru4, Pr2–Ru3 и Pr2–In2, в тетрагональных

призмах и антипризмах составляют соответственно $3.0806(13)$, $2.9941(7)$, $2.9978(11)$ и $3.3287(7) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов Pr ($r = 1.83 \text{ \AA}$) и Ru, Pr и In. При этом расстояния между атомами рутения Ru3–Ru4, центрирующими соседние полиэдры, превышают сумму атомных радиусов рутения и составляют $3.1248(19) \text{ \AA}$. Интересно отметить, что в двойном соединении Y_3Rh_2 из серии E. Parthé, структура которого лежит в основе структуры тройного соединения $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$, в указанных колоннах из призм и антипризм межатомные расстояния Rh–Y также меньше суммы соответствующих атомных радиусов (табл. 4). Аномально короткие расстояния Pr–Ru встречаются в тригональных призмах, центрированных атомом рутения Ru1, которые находятся между колоннами из призм и антипризм (рис. 7). Межатомные расстояния Pr1–Ru1 и Pr4–Ru1 меньше суммы не только атомных, но даже ковалентных радиусов ато-

Таблица 4. Межатомные расстояния (d) в бинарных соединениях – представителях серии E. Parthé, атомные и ковалентные радиусы атомов [32]

Соединение	$d, \text{ \AA}$	Атом	Ковалентные радиусы, $\text{ \AA}$	Атомные радиусы, $\text{ \AA}$
W_5Si_3	W–W = $2.48(2)$	W	1.30	1.37
$\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$	Yb–Yb = $3.242(4)$	Yb	1.70	1.94
Y_3Rh_2	Rh–Y = $2.71(1)$	Y	1.62	1.78
		Rh	1.25	1.34

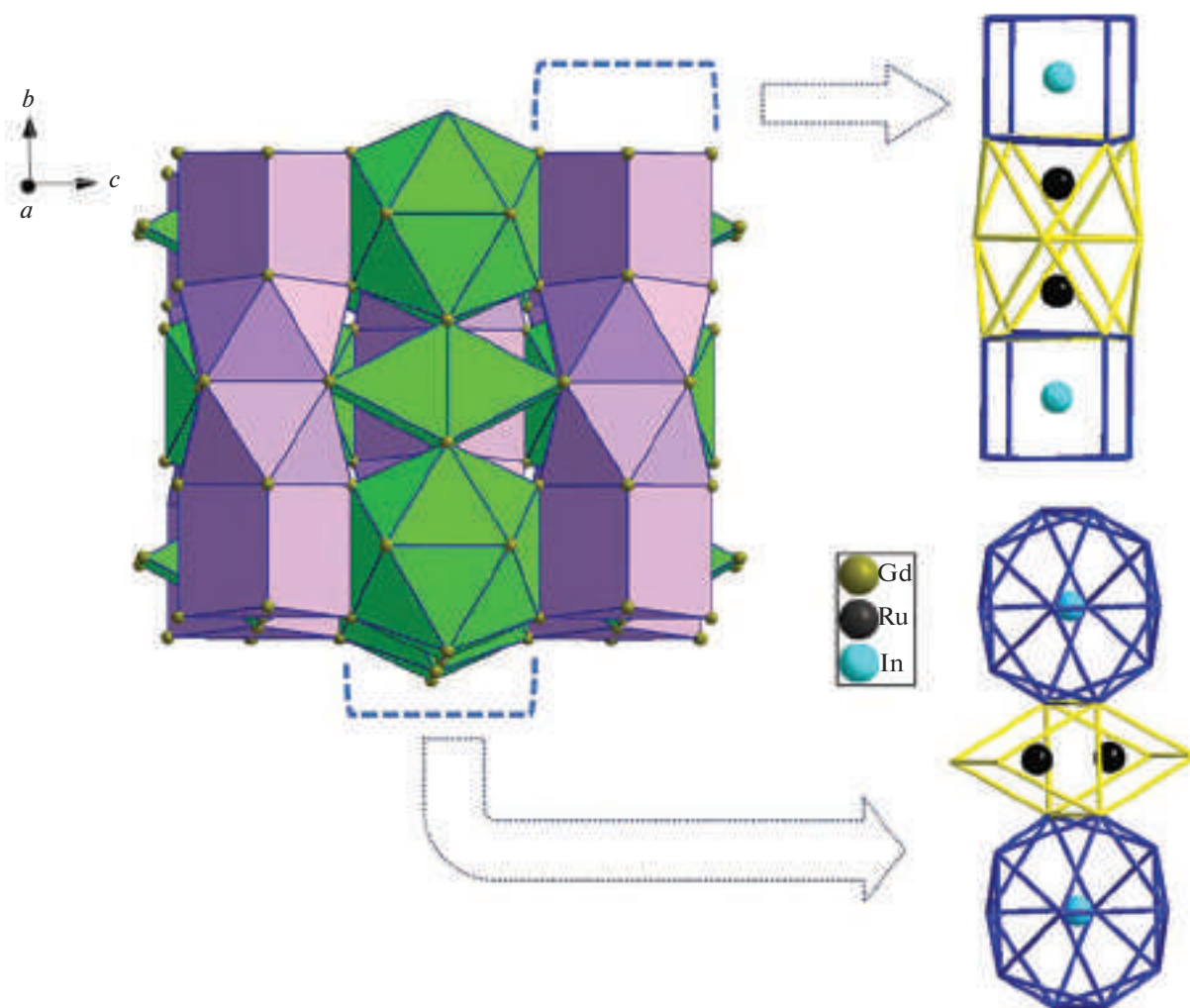


Рис. 9. Кристаллическая структура Gd_6Ru_2In .

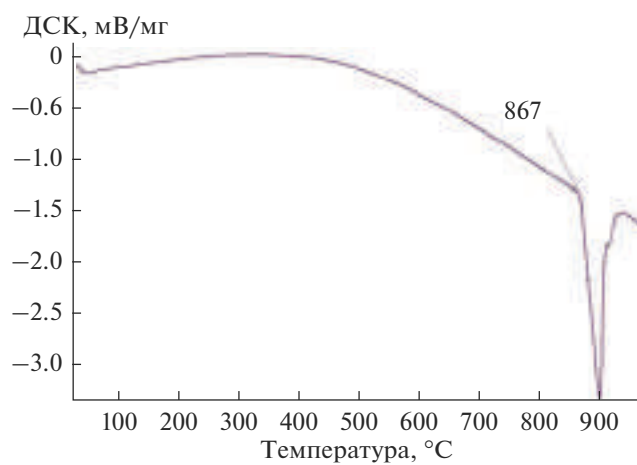


Рис. 10. ДСК-кривая образца Gd_6Ru_2In .

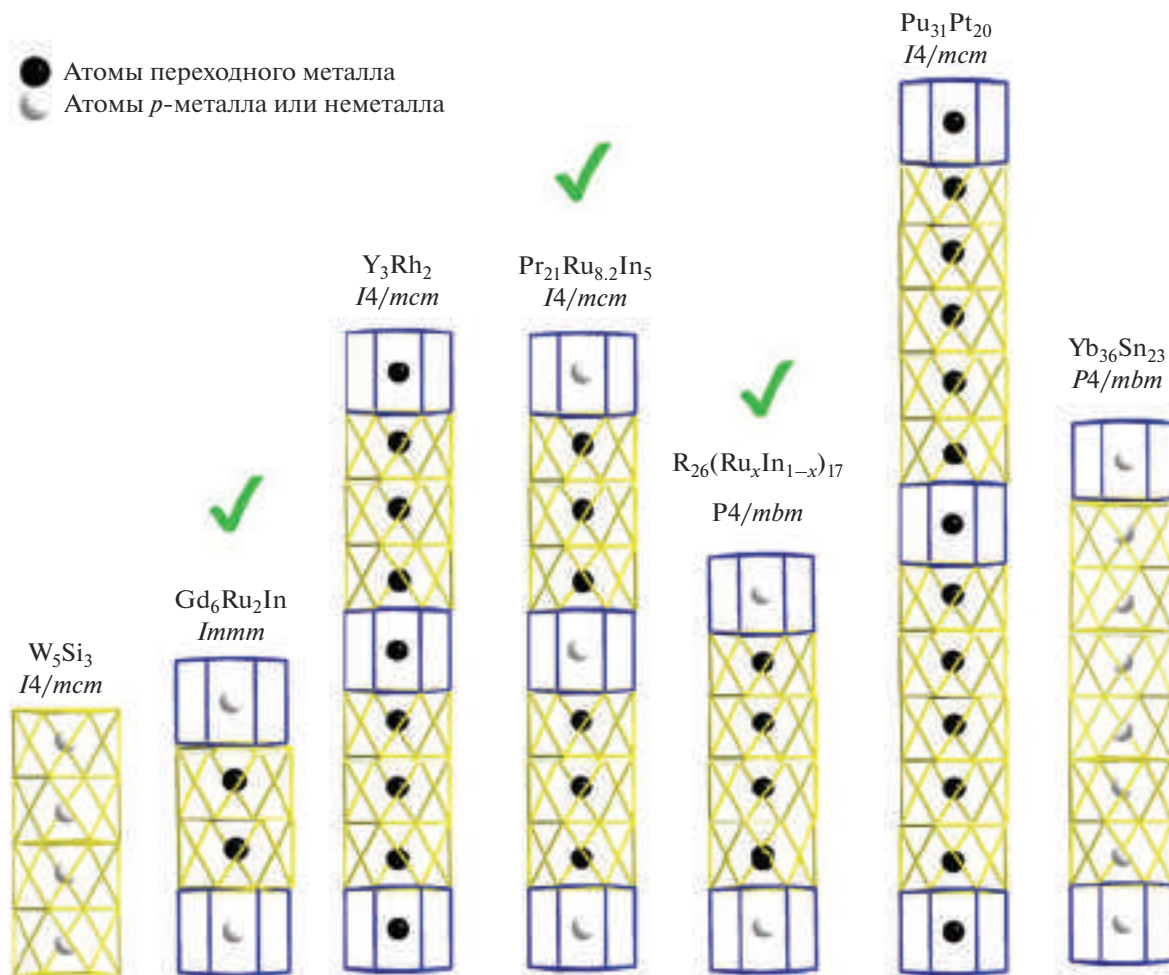


Рис. 11. Сравнение одинаковых структурных фрагментов в соединениях, полученных в настоящей работе и известных из литературы.

мов Pr ($r = 1.65 \text{ \AA}$), Ru ($r = 1.24 \text{ \AA}$) и составляют $2.7850(16)$ и $2.837(2) \text{ \AA}$ соответственно.

В структуре $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ присутствуют укороченные расстояния в колоннах из призм и антипризм. В тетрагональных призмах расстояния между атомами индия и гадолиния лежат в пределах $3.1468(13)–3.2119(13) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов Gd ($r = 1.80 \text{ \AA}$) и In ($r = 1.63 \text{ \AA}$). В антипризмах, центрированных атомами Ru2, межатомные расстояния Ru–Gd лежат в диапазоне $2.7892(19)–3.0227(19) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов Gd ($r = 1.8 \text{ \AA}$) и Ru ($r = 1.34 \text{ \AA}$), при этом расстояние Gd3–Ru2, равное $2.7892(19) \text{ \AA}$, меньше суммы даже ковалентных радиусов атомов Gd ($r = 1.61 \text{ \AA}$) и Ru ($r = 1.24 \text{ \AA}$).

В структуре известного из литературы соединения $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ были обнаружены укороченные расстояния Fe–Fe ($2.294(1) \text{ \AA}$), а в структуре исследованного в настоящей работе интерметаллического соединения $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$, которое ему изоструктур-

но, расстояния между атомами рутения вдоль параметра c элементарной ячейки составляют $2.478(8) \text{ \AA}$, что меньше суммы атомных радиусов атома Ru и близко к сумме ковалентных радиусов атомов Ru. При этом расстояния между атомами Ru в других направлениях имеют обычные значения. Такое уменьшение межатомных расстояний может указывать на значительное химическое связывание между атомами переходного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции тройные интерметаллические соединения: $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$. Все структуры полученных соединений имеют общий фрагмент, который представляет собой колонны различной длины из тетра-

гональных призм и антипризм из атомов РЗЭ с индием и рутением в центре соответственно.

Для всех представленных структур характерно наличие укороченных расстояний металл–металл: Nd–Ru, Nd–In, Pr–Ru, Pr–In, Gd–Ru, Gd–In, а в структуре Gd_6Ru_2In присутствует укороченное расстояние Ru–Ru, что может указывать на наличие значительного химического связывания между этими атомами. При этом расстояния между атомами Ru и In в структурах имеют обычные значения. Все полученные соединения имеют конгруэнтный характер плавления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания (№АААА-А21-121011590083-9) по теме “Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов”.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные данные для рентгеноструктурного анализа получены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

Авторы благодарят С.Е. Филиппову за помощь в проведении термического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrovic C., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Movshovich R., Sarrao J.L., Thompson J.D., Fisk Z., Monthoux P. Heavy-Fermion Superconductivity in $CeCoIn_5$ at 2.3 K // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 13. № 17. P. 337–342. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/17/103>
2. Petrovic C., Movshovich R., Jaime M., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Sarrao J.L., Fisk Z., Thompson J.D. A New Heavy-Fermion Superconductor $CeIrIn_5$: a Relative of the Cuprates? // *Europhys. Lett*. 2001. V. 53. № 3. P. 354–359. <https://doi.org/10.1209/epl/i2001-00161-8>
3. Moshopoulou E.G., Fisk Z., Sarrao J.L., Thompson J.D. Crystal Growth and Intergrowth Structure of the New Heavy Fermion Materials $CeIrIn_5$ and $CeRhIn_5$ // *J. Solid State Chem*. 2001. V. 158. № 1. P. 25–33. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9052>
4. Canepa F., Napolitano M., Fornasini M.L., Merlo F. Structure and Magnetism of Gd_2Co_2Ga , Gd_2Co_2Al and $Gd_{14}Co_3In_{2.7}$ // *J. Alloys Compd*. 2002. V. 345. № 1–2. P. 42–49. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00395-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00395-X)
5. Kalychak Y.M., Zaremba V.I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth-Transition Metal-Indides // Gschneider K.A., Pecharsky V.K., Bünzli J.-C. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. Elsevier, 2005. V. 34. № 218. P. 1–133.
6. Калычак Я.М., Заремба В.И., Степень-Дамм Дж., Галаджун Я.В., Аксельруд Л.Г. Кристаллическая структура $Sm_{12}Ni_6In$ и родственных соединений // *Кристаллография*. 1998. Т. 43. С. 17–20. <https://doi.org/10.1134/1.170758>
7. Заремба В.И., Калычак Я.М., Завали П.Ю. Кристаллическая структура $R_{14}Co_2In_3$ // *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 2. С. 352–355.
8. Lukachuk M., Galadzhun Y.V., Zaremba R.I., Dzevenko M.V., Kalychak Y.M., Zaremba R.I., Rodewald U.Ch., Pöttgen R. New Rare Earth Metal-Rich Indides $RE_{14}Ni_3In_3$ (RE = Sc, Y, Gd–Tm, Lu) – Synthesis and Crystal Chemistry // *J. Solid State Chem*. 2005. V. 178. № 9. P. 2724–2733. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.021>
9. Zaremba R.I., Pöttgen R. Rare Earth Metal-Rich Indides $RE_{14}Rh_{3-x}In_3$ (RE=Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) // *J. Solid State Chem*. 2007. V. 180. № 9. P. 2452–2458. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.005>
10. Lukachuk M., Kalychak Y.M., Dzevenko M., Pöttgen R. On the Crystal Chemistry of $Tm_2Ni_{1.896(4)}In$, $Tm_{2.22(2)}Ni_{1.81(1)}In_{0.78(2)}$, $Tm_{4.83(3)}Ni_2In_{1.17(3)}$, and Er_5Ni_2In // *J. Solid State Chem*. 2005. V. 178. № 4. P. 1247–1253. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.11.023>
11. Gulay N.L., Kösters J., Reimann M.-K., Kalychak Y.M., Pöttgen R. $Lu_{26}T_{17-x}In_x$ (T = Rh, Ir, Pt) – First Indium Intermetallics with $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ -Type Structure // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci*. 2022. V. 77. № 10. P. 735–741. <https://doi.org/10.1515/znbs-2022-0111>
12. Ярмолюк Я.П., Гринь Ю.Н., Олеш О.М. Кристаллическая структура соединений $R_{26}Ga_xCo_{17-x}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) и $R_{26}Ga_xNi_{17-x}$ (R = Ce, Pr, Nd, Sm) // *Кристаллография*. 1980. Т. 25. № 2. С. 248–255.
13. Tursina A.I., Chervikov S.G., Noël H., Chernyshev V.V., Seropegin Y.D. Lanthanum Ruthenium Indide, $La_{21}Ru_{9+x}In_{5-x}$ (x = 1.2) // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. 2010. V. 66. P. i40. <https://doi.org/10.1107/S1600536810014509>
14. Moreau J.M., Paccard D., Parthe E. The Tetragonal Crystal Structure of R_3Rh_2 Compounds with R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*. 1976. V. 32. P. 1767–1771. <https://doi.org/10.1107/S0567740876006365>
15. Шаблинская К.В., Грибанова В.А., Марушина Е.В., Куренбаева Ж.М., Мурашова Е.В. Тройные интерметаллические соединения церия со структурой $La_{23}Ni_7Mg_4$ // Матер. Всерос. науч. конф. с международным участием “II Байкальский материаловедческий форум”. Т. 1. (29 июня–5 июля) Россия: БНЦ СО РАН Улан-Удэ, 2015. С. 136–137.
16. Tappe F., Schwickert C., Linsiger S., Pöttgen R. New Rare Earth-Rich Aluminides and Indides with Cubic Gd_4RhIn -Type Structure // *Monatsh. Chem*. 2011. V. 142. P. 1087–1095. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0622-3>
17. Demchyna M., Belan B., Manyako M., Akselrud L., Gagor A., Dzevenko M., Kalychak Y. Phase Equilibria in the Dy–Fe–In System and Crystal Structure of $Dy_6Fe_{1.72}In$ // *Intermetallics*. 2013. V. 37. P. 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.01.010>
18. Мурашова Е.В., Куренбаева Ж.М. Синтез и кристаллическая структура новых тройных интерметаллидов системы Ce–Ru–Ga с известными структурными типами // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 8. С. 833–840. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080104>

19. *STOE WINXPOW*, Version 2.24. Stoe & Cie GmbH, Germany, Darmstadt, 2007.
20. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse. 1990. P. 127.
21. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* Materials Science Forum // Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). 2000. P. 118.
22. *Sheldrick G.M.* Crystal Structure Refinement with SHELXL // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Sheldrick G.M.* SADABS – Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction. University of Göttingen, 2004.
24. *Brandenburg K.* DIAMOND. Release 3.2k. Crystal Impact GmbH, Bonn. 2014.
25. *De Kozak A., Samouel M., Erb A.* Le Système $\text{DyF}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ // Rev. Chim. Miner. 1980. V. 17. P. 440–444.
26. *De Kozak A., Samouel M., Chrétien A.* Les Systèmes $\text{GdF}_3\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) et $\text{GdF}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 259–271.
27. *Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthé E.* Rare Earth-Iridium Compounds with Pu_5Rh_3 and Y_3Rh_2 Structure Types: Members of a New Structural Series with Formula $\text{R}_{5n+6}\text{T}_{3n+5}$ // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. № 1–2. P. 131–135.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90016-8)
28. *Tappe F., Schappacher F.M., Langer T., Schellenberg I., Pöttgen R.* Solid Solutions $\text{RE}_{16}\text{Rh}_{11-x}\text{Z}_x$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \text{Z} = \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$) – Centrosymmetric $n = 2$ Variants of Parthé's Homologous Series $\text{A}_{5n+6}\text{B}_{3n+5}$ // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2012. V. 67. P. 594–604.
<https://doi.org/10.5560/znb.2012-0070>
29. *Aronsson B.* The Crystal Structure of Mo_5Si_3 and W_5Si_3 // Acta Chem. Scand. 1955. V. 9. № 7. P. 1107–1110.
30. *Moreau J.M., Paccard D., Parthé E.* The Tetragonal Crystal Structure of R_3Rh_2 Compounds with $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1976. V. 32. P. 1767–1771.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876006365>
31. *Leon-Escamilla E.A., Corbett J.D.* Solid State Compounds with Tin-Tin Bonding. $\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$: A Novel Compound Containing Oligomeric Tin Anions // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 4. P. 738–743.
<https://doi.org/10.1021/ic980861x>
32. *Emsley J.* The Elements. Oxford: Oxford University Press, 1999. P. 255.