

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Седельников Денис Владимирович

**Тройные интерметаллиды, содержащие индий, рутений и
редкоземельный элемент: синтез, кристаллические структуры,
физические свойства**

Специальность: 1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

С.Н.С., К.Х.Н.

Мурашова Елена Викторовна

Москва – 2024

Содержание

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы.....	10
2.1 Физические и химические свойства исходных компонентов.....	10
2.2 Фазовые диаграммы двойных систем	11
2.3 Тройные интерметаллические соединения в системах R-Ru-In.....	21
2.4 Тройные интерметаллические соединения в системах R-Fe-In	38
2.5 Тройные интерметаллические соединения в системах R-Rh-In.....	44
2.4 Выводы из литературного обзора.....	46
3. Экспериментальная часть.....	48
3.1 Методика приготовления сплавов.....	48
3.2 Методы исследования сплавов	50
3.2.1 Рентгенофазовый анализ	50
3.2.2 Рентгеноструктурный анализ.....	50
3.2.3 Локальный рентгеноспектральный анализ	51
3.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия	51
3.2.5 Измерение магнитных свойств	51
4. Результаты исследований.....	52
4.1 Соединения $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$	54
4.2 Соединения $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$	63
4.3 Соединения $Pr_{23}Ru_7In_4$ и $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$	74
4.4 Соединение Gd_6Ru_2In	87
4.5 Соединения $R_{10}RuIn_3$ и $R_{10}RuAl_3$	95
4.6 Соединения $R_{11}Ru_4In_9$	107
5. Обсуждение результатов	113
6. Заключение	122
7. Список литературы	125
8. Приложение	141
9. Благодарности.....	153

1. Введение

Интерметаллические соединения (ИМС) в системах R-T-X (R – редкоземельный элемент, T – переходный *d*-металл, X – *p*-элемент 13-15 групп) являются перспективными объектами для исследования в области неорганической химии. Широкое многообразие структурных типов ИМС, их физические свойства, которым успешно находят применение в науке и технике, обуславливают интерес ученых-исследователей к таким соединениям.

Отдельно следует отметить характер изменения физических свойств соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) при достижении температуры близкой к температуре жидкого гелия (4.2 К). Атомы редкоземельных элементов имеют заполняющуюся 4*f*-оболочку, близкую по значениям энергии к внешней электронной оболочке, но обладающую значительно меньшим эффективным радиусом; поэтому магнитный момент, связанный с 4*f*-орбиталью оказывается сильно локализованным и сохраняется при образовании соединений с другими металлами. В интерметаллидах неспаренные электроны 4*f*-орбитали взаимодействуют с электронами проводимости, что влияет на поведение последних и ведет к изменению свойств ИМС. В результате такого взаимодействия начинает расти электросопротивление при достижении температуры ниже определенного значения – Кондо-эффект. Этот эффект может также влиять на теплоемкость соединения: электроны проводимости замедляются, что эквивалентно увеличению их массы и вклад электронов в теплоемкость увеличивается, что ведет к росту теплоемкости соединения. Кроме того, для ряда интерметаллидов на основе редкоземельных элементов была открыта тяжелофермионная сверхпроводимость, при которой сохраняется магнитное упорядочение вещества [1,2]. Среди ИМС с такой нестандартной сверхпроводимостью известны: CeCu₂Si₂ [3], CeRhIn₅ [4], Ce₂PdIn₈ [5]. Интерметаллиды, для которых обнаружен Кондо-эффект: Ce₃RhSi₃ [6], CePdAl [7], Ce₂RuGe₂ [8], CePdIn₂ [9]. Другим интересным магнитным свойством соединений РЗЭ является состояние спинового стекла, которое представляет собой неупорядоченное распределение магнитных моментов атомов,

формирующееся в результате конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий. На сегодняшний день реализуются алгоритмы искусственного интеллекта, работающие на микросхемах из спинового стекла [10]. Магнитные свойства соединений РЗЭ могут влиять и на другие их функциональные характеристики. Так, для интерметаллидов R_4CoMg ($R = Ho, Er, Tm$) и R_2Ni_2In ($R = Pr, Nd, Dy, Ho$) обнаружен магнитокалорический эффект, который, потенциально, может найти применение в технологиях магнитного охлаждения взамен компрессорной технологии сжатия газа, что особо актуально в настоящее время ввиду обострения экологических и энергетических проблем [11].

Известно большое количество тройных соединений РЗЭ в системах R-T-X с $T = Fe, Co, Ni, Rh, Pd$ в качестве переходного металла и с $X = Al, Mg, Ga, Ge, Sn$ в качестве р-элемента, у которых обнаружены магнитные и электропроводящие свойства: ферро- и антиферромагнетизм, эффект Кондо, тяжелофермионная сверхпроводимость. В то же время системы с комбинацией элементов R, Ru и In (за исключением $R = Ce$) систематически не исследовали. В научной литературе имеются лишь сведения о кристаллическом строении небольшой группы соединений, полученных в данных системах, а сведения о физических свойствах интерметаллидов отсутствуют, что оставляет обширные возможности и перспективы для дальнейших исследований систем R-Ru-In и обуславливает актуальность данной работы [12].

Цель работы: поиск и синтез новых тройных соединений в системах R-Ru-In ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), определение кристаллических структур, температур плавления и исследование магнитных свойств полученных соединений.

Задачи исследования:

- Получение новых тройных интерметаллидов в системах R-Ru-In ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) в области с большим (> 40 ат. %) содержанием РЗЭ. В случае необходимости синтеза модельных аналогов,

изоструктурных изучаемым ИМС, круг объектов может быть расширен за счет привлечения других *p*-элементов 13 группы Периодической системы.

- Определение состава, кристаллических структур и температур плавления полученных соединений физико-химическими методами анализа, а также границ областей гомогенности для соединений переменного состава.
- Кристаллохимический анализ строения новых соединений и сравнение со структурами интерметаллидов, известными из литературных данных.
- Выявление взаимосвязи между составами и структурами интерметаллидов из систем R-Ru-In.
- Исследование магнитных свойств новых соединений из систем R-Ru-In.

Объекты исследования: отождённые при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплавленные образцы из тройных систем R-Ru-In ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и R-Ru-Al ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$).

Предмет исследования: интерметаллические соединения, образующиеся в системах R-Ru-In ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и R-Ru-Al ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$) при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, их кристаллические структуры, температуры плавления и перехода в магнитоупорядоченное состояние, тип магнитного перехода.

Методы синтеза и исследования: высокотемпературный жидкофазный синтез в электродуговой печи в атмосфере аргона, термическая обработка полученных сплавов в вакуумированных кварцевых ампулах при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, рентгенофазовый анализ (РФА), уточнение структур соединений по методу Ритвельда, рентгеноструктурный анализ монокристаллов (РСА), локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Измерение намагниченности, статической и динамической магнитной восприимчивости.

Научная новизна:

- Впервые синтезированы, определены составы и кристаллические структуры 23 новых соединений в системах R-Ru-In ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и 6 новых соединений в системах R-Ru-Al ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$).
- Для соединений переменного состава $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ и $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) впервые определены границы их областей гомогенности.
- Выявлена зависимость кристаллических структур полученных соединений от содержания РЗЭ.
- Установлены температуры плавления и характер плавления новых соединений.
- Измерены полевые и температурные зависимости намагниченности, а также получены температурные зависимости статической магнитной восприимчивости для интерметаллидов $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47$, $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$; получены температурные и полевые зависимости динамической магнитной восприимчивости для соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Полученные новые интерметаллиды расширяют многообразие неорганических соединений и могут служить справочным материалом для прогнозирования и направленного синтеза ИМС в родственных системах. Кристаллографическая информация о соединениях Tm_2RuIn , Lu_2RuIn , $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ $x = 0.47$, $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$, $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$, $\text{Dy}_{10}\text{RuAl}_3$, $\text{Ho}_{9.93}\text{RuAl}_{3.07}$, $\text{Tm}_{10}\text{RuAl}_3$, депонированных в объединенную структурную базу CCDC/FIZ, может быть основой для кристаллохимического анализа структур и принципов построения новых родственных соединений. Полученные результаты магнитных измерений могут найти применение в качестве теоретических моделей, описывающих магнитные свойства соединений на основе редкоземельных элементов. Интерметаллиды $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$, $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ являются ферромагнетиками, которые могут быть использованы как

легирующие добавки к постоянным магнитам, увеличивающие величины коэрцитивных сил материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- Соединения в системах R-Ru-In ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) распределены по трем группам в зависимости от содержания РЗЭ и принципа формирования кристаллической структуры: ИМС первой группы ($\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$, $\text{R}_3\text{Ru}_{1-x}\text{In}_3$, $\text{R}_{39}\text{Ru}_{12-x}\text{In}_{35}$, $\text{R}_{16}\text{Ru}_5\text{In}_{14}$, $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, $\text{R}_3\text{Ru}_2\text{In}_4$) построены из фрагментов типа AlB_2 и CsCl ; второй ($\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$, $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$, $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$, $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$) – из сочетания тетрагональных призм и антипризм из атомов РЗЭ, центрированных индием и рутением; третьей (R_4RuIn , $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$) – из тригональных призм RuR_6 , пустых октаэдров R_6 и кластеров из атомов p -элемента.
- Интерметаллиды переменного состава $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ и $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($R = \text{Dy, Tm, Lu}$) существуют в области гомогенности за счет взаимного замещения атомов рутения и индия в своих позициях.
- Геометрическая форма кластеров, образованных атомами индия или индия и рутения, меняется с тетраэдрической на плоскую треугольную при переходе от структур соединений R_4RuIn ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$) и $\text{R}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ ($R = \text{Ce, Pr}$) к структурам интерметаллидов $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ($R = \text{Ho, Er, Lu}$) при $x = 1.1$.
- Температуры плавления повышаются в изоструктурных рядах тройных соединений из систем R-Ru-In при увеличении порядкового номера РЗЭ, входящего в состав интерметаллидов.
- Соединения $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$, $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ являются ферромагнетиками, а интерметаллид $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ – спиновым стеклом в области криогенных температур.

Апробация результатов:

Результаты работы представлены на Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» «Ломоносов-2021»,

«Ломоносов-2022», «Ломоносов-2023» (г. Москва, Россия, 2019, 2021-2023г.), на XIV Международной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений (ИМС, 2019, г. Львов, Украина) на Международной конференции по соединениям переходных металлов (SCTE, г. Вроцлав, Польша, 2021г.), на X Национальной кристаллохимической конференции (Приэльбрусье, Россия, 2021г.), на XIII и XIV Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, Россия, 2023 и 2024г.), на Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы устойчивого развития региона» (г. Улан-Удэ, Россия, 2023г.), на 61-й Международной научной студенческой конференции (г. Новосибирск, Россия, 2023г.), на XI Национальной кристаллохимической конференции (Нальчик, Россия, 2024г.). По теме работы опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 12 тезисов докладов на международных и национальных конференциях.

Личный вклад автора:

Автор провел сбор и анализ литературных данных по теме диссертационного исследования, выполнил синтез тройных ИМС и дальнейшую термическую обработку полученных образцов, а также их пробоподготовку для исследования физико-химическими методами анализа. Диссертантом определены структуры соединений по результатам РСА и РФА, проведен анализ и интерпретация данных ЛРСА и ДСК. Автор выполнил систематизацию полученных результатов и подготовил материалы для публикаций в научных журналах и докладов на конференциях. Регистрацию порошковых рентгенограмм, микроструктур, термограмм проводили на кафедре общей химии при непосредственном участии автора. Рентгеноструктурный монокристалльный эксперимент проводили совместно с в.н.с. лаб. кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН д.х.н. Илюхиным А.Б. Измерения магнитных свойств новых тройных соединений проводили зав. лаб. магнитных материалов ИОНХ РАН к.х.н. Ефимов Н.Н. и с.н.с. отдела низких температур и криогенной техники ИОФ РАН к.ф.-м.н.

Семенов А.В. Автор принимал участие в обработке и обсуждении полученных результатов магнитных измерений.

Структура и объем диссертационной работы:

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследований, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, приложения и благодарностей. Работа изложена на 153 страницах печатного текста (из них 12 страниц приложения), содержит 73 рисунка и 51 таблицу. Список литературы включает 137 наименований.

2. Обзор литературы

2.1 Физические и химические свойства исходных компонентов

К семейству редкоземельных элементов относят 16 элементов периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева: иттрий, лантан и 14 лантаноидов (Ce-Lu). В таблице 1 представлены некоторые физико-химические характеристики РЗЭ, а также рутения, индия и алюминия (табл. 1), информация о которых необходима при синтезе и исследовании ИМС.

Таблица 1. Физико-химические характеристики редкоземельных элементов, рутения, индия и алюминия [13].

	Электронная конфигурация в основном состоянии	Металлический радиус, Å	Атомный радиус, Å	Ковалентный радиус, Å	Температура плавления °C
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	1.81	1.81	1.62	1522
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	1.87	1.90	1.69	920
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1.81	1.85	1.65	795
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	1.83	1.84	1.65	931
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	1.82	1.83	1.62	1021
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	1.84	1.84	1.69	1170
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1.80	1.82	1.62	1074
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	2.07	2.08	1.85	822
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1.79	1.80	1.61	1313
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	1.78	1.81	1.59	1356
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	1.80	1.81	1.59	1412
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	1.77	1.79	1.58	1474
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	1.77	1.78	1.57	1529
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1.76	1.77	1.56	1545
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1.93	1.94	1.70	824
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1.74	1.75	1.56	1663
Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	1.33	1.34	1.24	2334
In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	1.63	1.63	1.50	157
Al	[Ne]3s ² 3p ¹	1.43	1.43	1.25	660

В заполнении валентными электронами электронных оболочек атомов лантаноидов наблюдается определенная периодичность: порядок заполнения электронами атомов второй половины семейства (Tb-Lu) повторяет порядок заполнения электронами атомов из первой половины (Ce-Gd). Изменение некоторых других свойств лантаноидов имеет более сложный характер. Зависимость металлического радиуса атомов от порядкового номера имеет

немонотонный характер с максимумами на 63 и 70 номере, что соответствует Eu и Yb (рис.1). Аномально высокие значения металлических радиусов у Eu и Yb связаны с тем, что участие в образовании связи принимают только два внешних s-электрона. Аналогичным образом меняются большинство других свойств лантаноидов, поэтому в литературе для такого типа зависимости свойств лантаноидов от их порядкового номера: резкий скачок у Gd и постоянство в середине цериевой (Ce-Eu) и иттриевой (Gd-Lu) групп, существует название - тетрад-эффект [14].

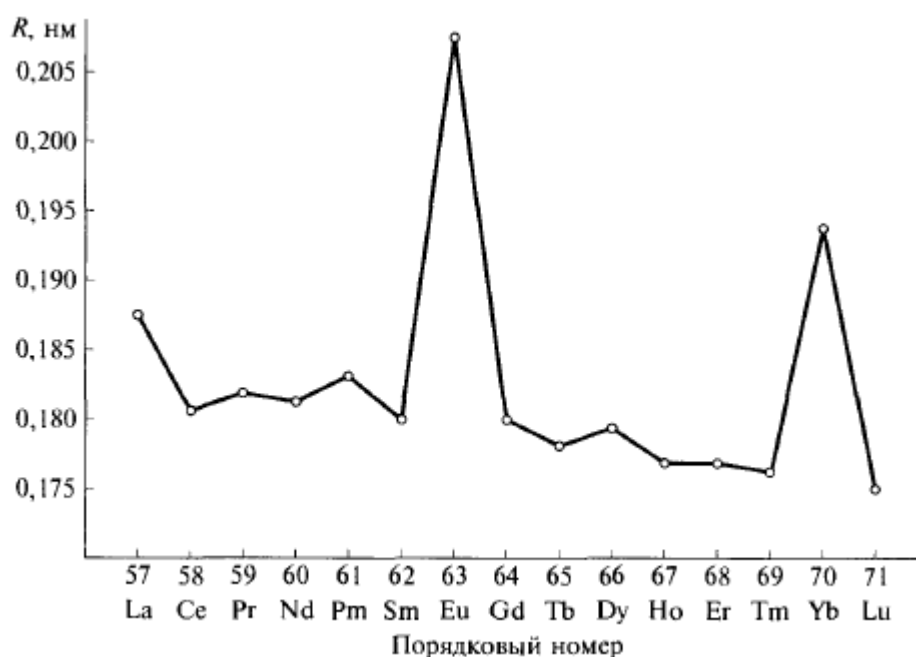


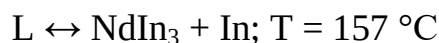
Рис. 1. Зависимость металлического радиуса от порядкового номера в ряду РЗЭ [14].

2.2 Фазовые диаграммы двойных систем

Ввиду достаточно большого количества рассматриваемых элементов число вариантов двойных систем будет крайне велико, поэтому рационально будет сгруппировать двойные системы по типу образующихся в них соединений и обсуждать только одну в качестве представителя всей группы. Кроме того, будут исключены из рассмотрения двойные системы с РЗЭ, которые не использовали в работе, а именно: Y, La, Ce, Pm, Eu, Yb. По совокупности проанализированных

литературных данных системы R-In можно разбить на 3 группы: {Pr, Nd, Sm}-In, {Gd, Tb, Dy, Ho, Er}-In, {Tm, Lu}-In.

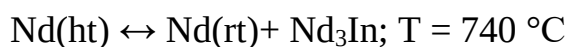
Первую группу {Pr, Nd, Sm}-In будем рассматривать на примере системы Nd-In. В двойной системе образуется пять соединений состава: NdIn_3 , Nd_3In_5 , NdIn , Nd_2In , Nd_3In (табл. 2), четыре из которых существуют в узких областях гомогенности, отвечающих идеальной стехиометрии, а область гомогенности соединения NdIn сначала увеличивается от начала плавления достигает своего максимума при температуре 1070 °C, а затем сужается и становится практически постоянной, равной около 3.5 ат. % (рис. 2). Соединения NdIn_3 , Nd_3In_5 , NdIn образуются реакциям:



Соединения Nd_2In и Nd_3In образуются по перитектическим реакциям:



Растворимость In в высокотемпературной модификации Nd(ht) достаточно велика и достигает около 12 ат. % In при температуре 880 °C. Твердый раствор In в Nd эвтектоидно распадается по реакции:



Растворимость In в низкотемпературной модификации Nd(rt) становится меньше и при достижении температуры 500 °C практически отсутствует [15].

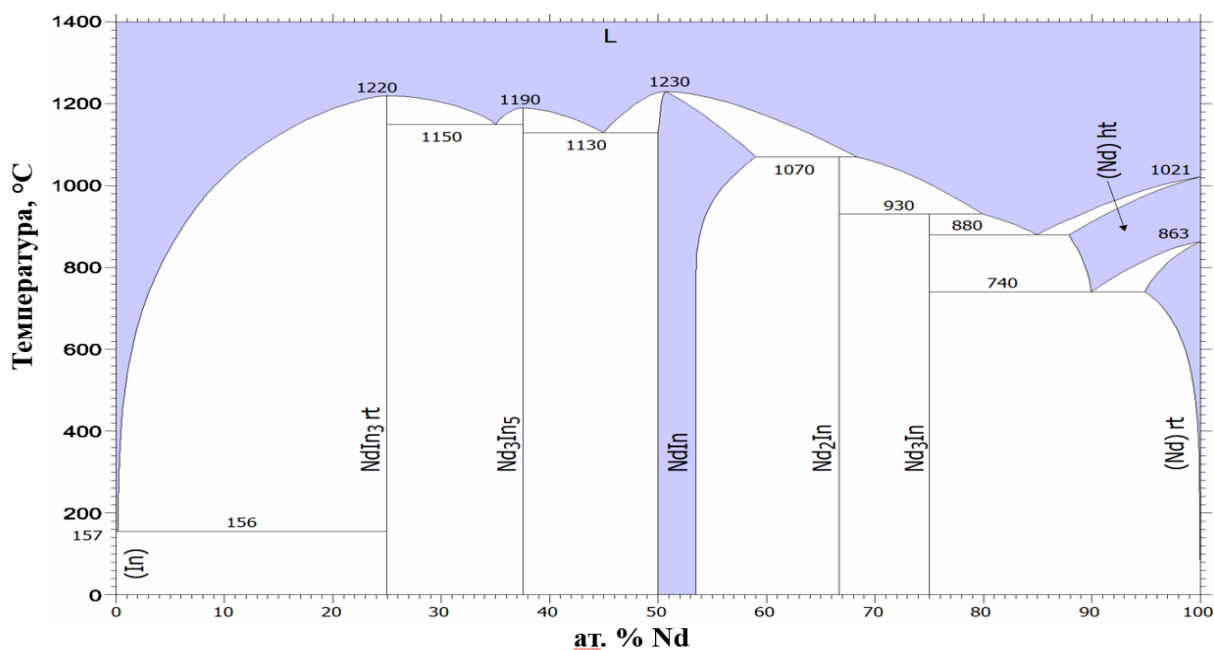


Рис. 2. Диаграмма состояния Nd-In [16].

Таблица 2. Кристаллографические характеристики соединений системы Nd-In [17-19].

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
NdIn ₃	<i>Pm-3m</i>	AuCu ₃	4.642	-	-
Nd ₃ In ₅	<i>Cmcm</i>	Pu ₃ Pd ₅	10.081	8.155	10.44
NdIn	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.819	-	-
Nd ₂ In	<i>P6₃/mmc</i>	Ni ₂ In	5.511	-	6.872
Nd ₃ In	<i>Pm-3m</i>	AuCu ₃	4.943	-	-

Вторую группу систем {Gd, Tb, Dy, Ho, Er}-In рассмотрим на примере системы Dy-In (рис. 3). В двойной системе образуются пять соединений состава: DyIn₃, Dy₃In₅, DyIn, Dy₂In, Dy₅In₃ (табл. 3), четыре из которых плавятся конгруэнтно, а соединение Dy₅In₃ образуется по единственной в системе перитектической реакции, что отличает системы второй группы от первой:



Стоит отметить ряд сходств между этими системами: наличие эвтектик в одинаковом температурном диапазоне, существование соединения эквиатомного состава в области гомогенности, зависимость которой от температуры меняется

подобным образом в системах, перетектоидное превращение с участием высокотемпературной модификации РЗЭ и значительная растворимость индия в РЗЭ при высокой температуре.

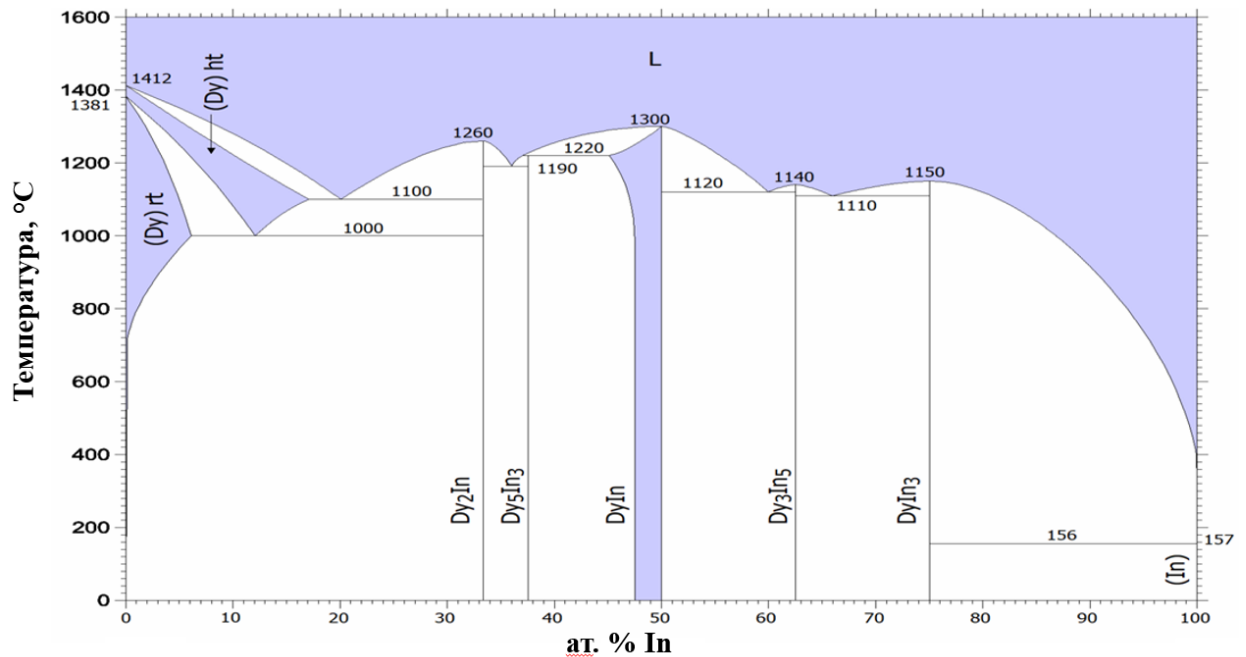
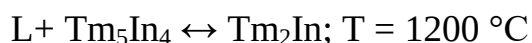


Рис. 3. Диаграмма состояния Dy-In [20].

Таблица 3. Кристаллографические характеристики соединений системы Dy-In [21,22].

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
DyIn ₃	<i>Pm-3m</i>	AuCu ₃	4.573	-	-
Dy ₃ In ₅	<i>Cmcm</i>	Pu ₃ Pd ₅	9.835	7.99	10.26
DyIn	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.791	-	-
Dy ₂ In	<i>P6₃/mmc</i>	Ni ₂ In	5.349	-	6.675
Dy ₅ In ₃	<i>I4/mcm</i>	W ₅ Si ₃	12.120	-	5.960

Последнюю группу систем R-In представляют системы: Tm-In, Lu-In. Рассматривать будем их на примере системы Tm-In (рис. 4). В двойной системе образуется пять соединений: TmIn₃, Tm₃In₅, Tm₅In₄, TmIn, Tm₂In (табл. 4), из которых первые три плавятся конгруэнтно, а соединения TmIn и Tm₂In образуются по перитектическим реакциям:



Соединение Tm_5In_4 , характерное только для этой группы систем существует в области гомогенности, границы которой максимальны при высоких температурах, а при понижении сужаются и выходят на константу, равную около 2.5 ат. %. Соединения TmIn_3 и Tm_3In_5 образуются по эвтектическим реакциям, аналогичным реакциям из предыдущих систем, однако соединение Tm_3In_5 имеет структуру, отличную от структур изоформульных соединений с РЗЭ начала и середины ряда. Растворимость индия в высокотемпературной модификации РЗЭ в системах с тулием и лютецием наибольшая и достигает 20 ат. %.

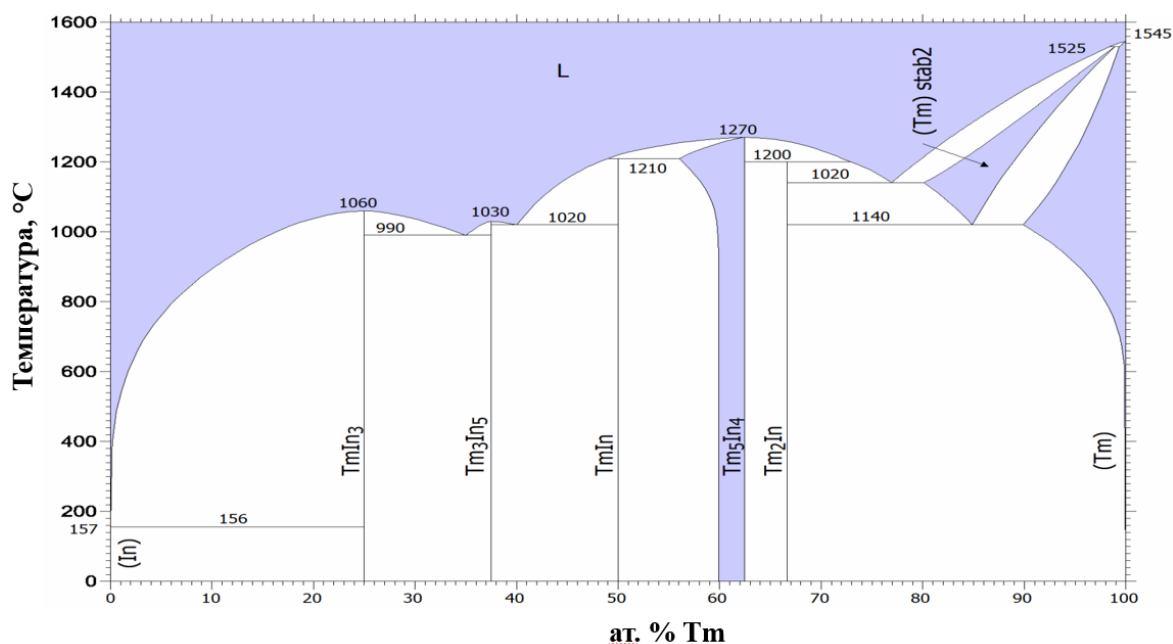


Рис. 4. Диаграмма состояния Tm-In [23].

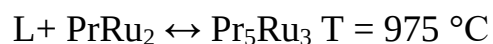
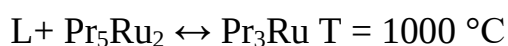
Таблица 4. Кристаллографические характеристики соединений системы Tm-In [24,25].

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TmIn_3	<i>Pm-3m</i>	AuCu_3	4.549	-	-
Tm_3In_5	<i>Pnma</i>	Tm_3Ga_5	12.107	10.243	6.351
TmIn	<i>Pm-3m</i>	CsCl	3.739	-	-

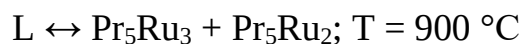
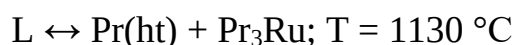
Tm_2In	$P6_3/mmc$	Ni_2In	5.273	-	6.620
Tm_5In_4	$P6_3/mcm$	Ti_5Ga_4	9.095	-	6.568

Двойные системы R-Ru разделим на четыре группы {Pr, Nd}-Ru, {Sm, Gd, Tb}-Ru, {Dy, Ho, Er}-Ru, {Tm, Lu}-Ru.

Пару систем {Pr, Nd}-Ru будем рассматривать на примере системы с Pr (рис. 5). В системе образуется четыре соединения состава: Pr_3Ru , Pr_5Ru_2 , Pr_5Ru_3 , PrRu_2 (табл. 5). Только одно соединение Pr_5Ru_2 плавится конгруэнтно, а остальные образуются по перитектическим реакциям:



В системе устанавливаются два эвтектических равновесия:



Компоненты образуют ограниченные твердые растворы: твердый раствор на основе высокотемпературной модификации празеодима и твердый раствор на основе рутения. Растворимость компонентов друг в друге невелика и составляет несколько атомных процентов.

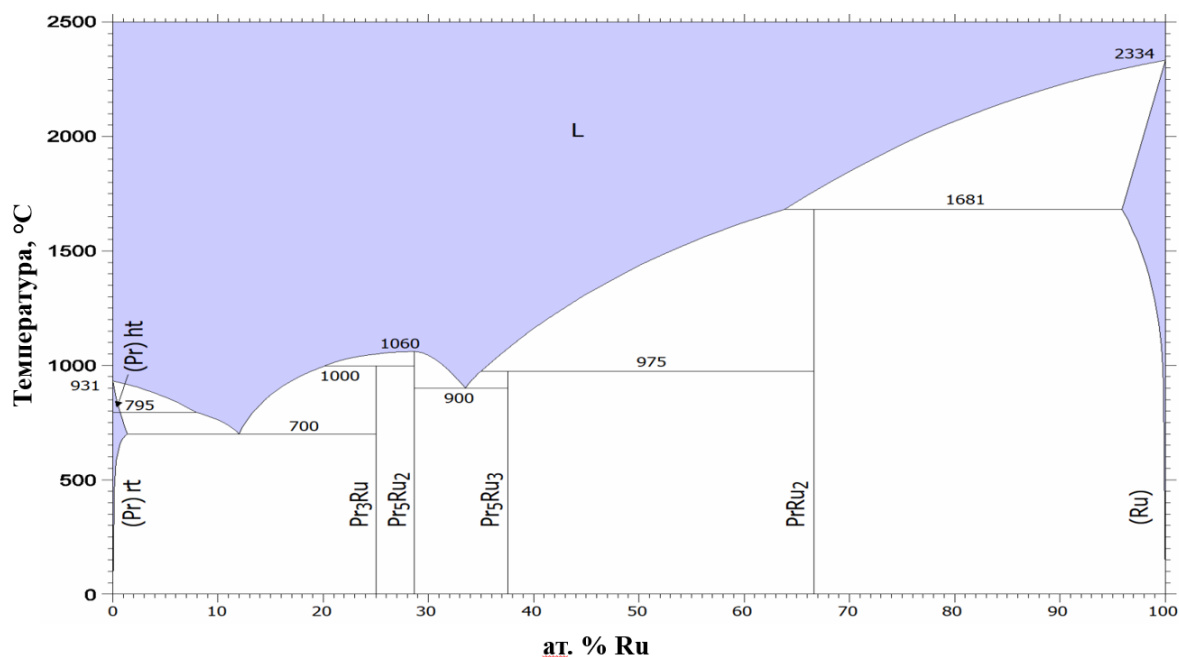


Рис. 5. Диаграмма состояния Pr-Ru [26].

Таблица 5. Кристаллографические характеристики соединений системы Pr-Ru [27-30].

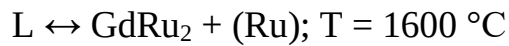
Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Pr ₃ Ru	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	7.379	9.768	6.435
Pr ₅ Ru ₂	<i>C2/c</i>	Mn ₅ C ₂	16.424	6.545 $\beta=96.46^\circ$	7.341
Pr ₅ Ru ₃	-	-	-	-	-
PrRu ₂	<i>Fd-3m</i>	MgCu ₂	7.624	-	-

Следующую группу систем {Sm, Gd, Tb}-Ru рассмотрим на примере системы Gd-Ru (рис. 6). В двойной системе образуется четыре соединения: GdRu₂, Gd₅Ru₂, Gd₄₄Ru₂₅, Gd₃Ru (табл. 6). Первые два соединения плавятся конгруэнтно, а два других образуются по перитектическим реакциям:



В системе имеется три эвтектических равновесия:





Соединение $\text{Gd}_{44}\text{Ru}_{25}$ близко по составу к соединению из системы Pr-Ru (Pr_5Ru_3) и является его аналогом в системе с гадолинием. Оба двойных интерметаллида принадлежат к серии соединений с общей формулой $\text{R}_{5n+14}\text{Ru}_{3n+7}$ [29].

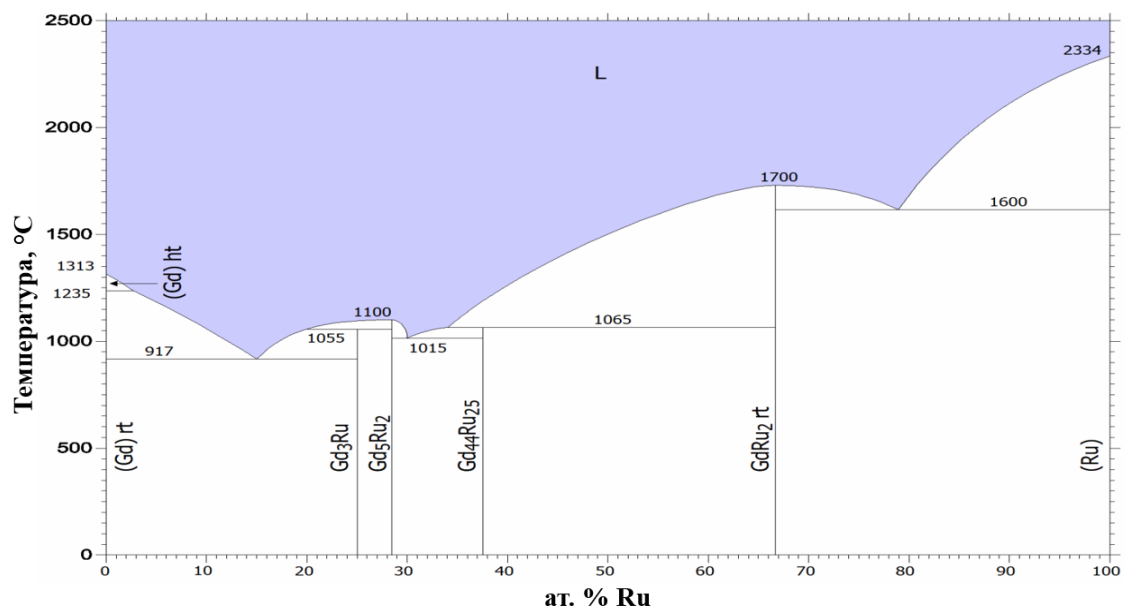


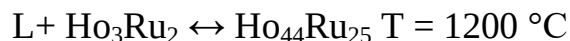
Рис. 6. Диаграмма состояния Gd-Ru [31].

Таблица 6. Кристаллографические характеристики соединений системы Gd-Ru [29,31].

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Gd_3Ru	<i>Pnma</i>	Fe_3C	7.308	9.342	6.332
Gd_5Ru_2	<i>C2/c</i>	Mn_5C_2	15.94	6.39 $\beta=97.06^\circ$	7.33
$\text{Gd}_{44}\text{Ru}_{25}$	<i>Pnna</i>	$\text{Y}_{44}\text{Ru}_{25}$	28.201	15.314	15.314
GdRu_2	<i>P6_3/mmc</i>	MgZn_2	5.259	-	8.896

Третью группу систем {Dy, Ho, Er}-Ru рассмотрим на примере двойной системы Ho-Ru (рис. 7). В данной системе образуется пять соединений: Ho_3Ru_2 ,

Ho_5Ru_2 , Ho_3Ru , $\text{Ho}_{44}\text{Ru}_{25}$, HoRu_2 (табл. 7), первые три из которых плавятся конгруэнтно, а остальные два образуются по перитектическим реакциям:



Соединение со стехиометрией Ho_3Ru_2 встречается только с РЗЭ второй половины ряда, начиная с Dy и не имеет структурных аналогов в двойных системах R-In. В системе Ho-Ru взаимная растворимость компонентов практически отсутствует.

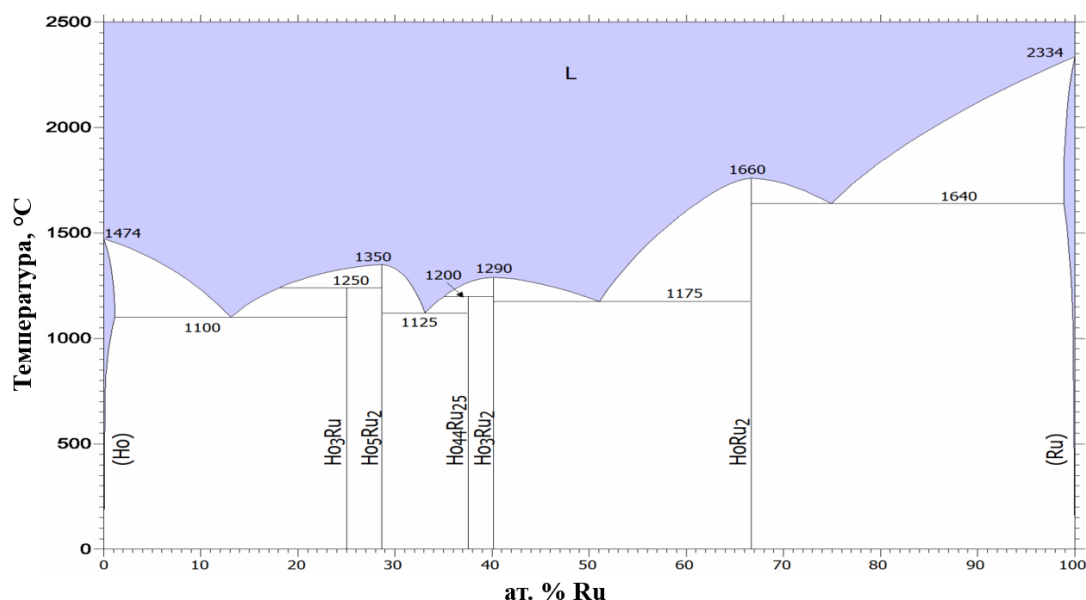
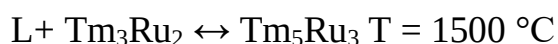


Рис. 7. Диаграмма состояния Ho-Ru [32].

Таблица 7. Кристаллографические характеристики соединений системы Ho-Ru [28,29,33].

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ho_3Ru	<i>Pnma</i>	Fe_3C	7.242	9.087	6.225
Ho_5Ru_2	<i>C2/c</i>	Mn_5C_2	15.564	6.251 $\beta=97.26^\circ$	7.264
$\text{Ho}_{44}\text{Ru}_{25}$	<i>Pnna</i>	$\text{Y}_{44}\text{Ru}_{25}$	27.811	15.043	15.043
Ho_3Ru_2	<i>P6_3/m</i>	Er_3Ru_2	7.919	-	3.958
HoRu_2	<i>P6_3/mmc</i>	MgZn_2	5.246	-	8.820

Последнюю группу систем {Tm, Lu}-Ru рассмотрим на примере системы Tm-Ru (рис. 8). В двойной системе образуется пять соединений: Tm_3Ru_2 , Tm_5Ru_2 , Tm_5Ru_3 , Tm_3Ru , $TmRu_2$ (табл. 8), последние два из которых образуются по перитектическим реакциям, а остальные соединения плавятся конгруэнтно:



Система Tm-Ru схожа с системами первой и третьей группы, поскольку в ней существуют соединения характерные как для первой группы систем (Tm_5Ru_3), так и для третьей (Tm_3Ru_2), первое из которых образуется по перитектической реакции, а второе – кристаллизуется из расплава без изменения состава, аналогично соединениям Pr_5Ru_3 и Ho_3Ru_2 .

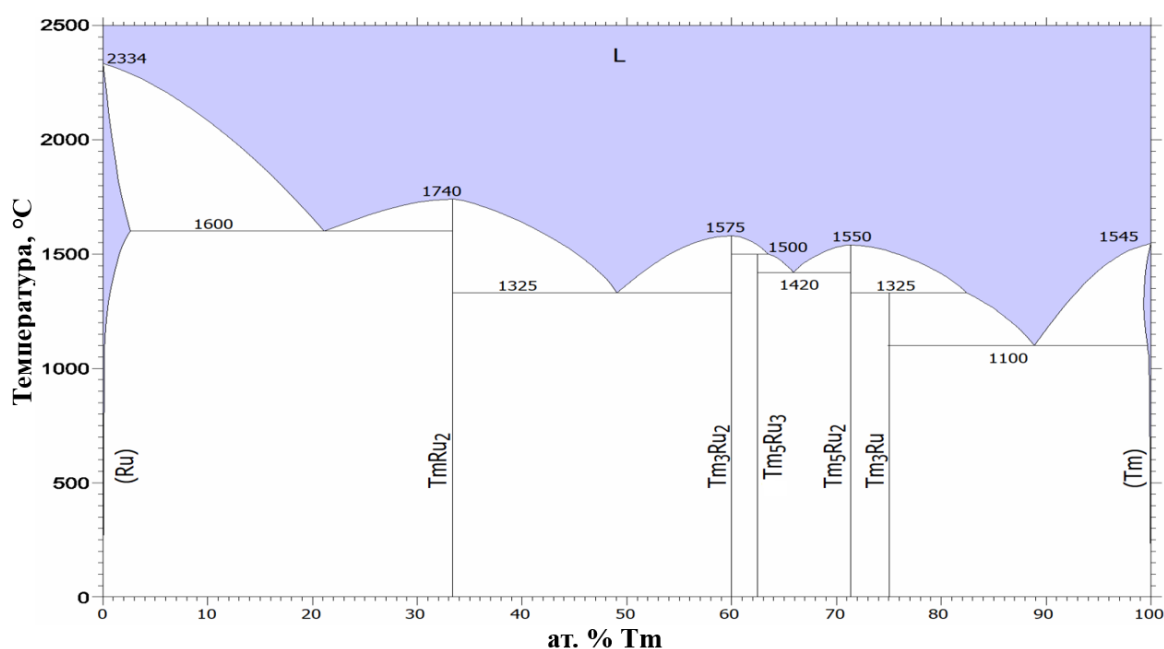


Рис. 8. Диаграмма состояния Tm-Ru [34].

Таблица 8. Кристаллографические характеристики соединений системы Tm-Ru [28,29,35].

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	Параметры элементарной ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$TmRu_2$	$P6_3/mmc$	$MgZn_2$	5.23	-	8.74

Tm_3Ru_2	$P6_3/m$	Er_3Ru_2	7.844	-	3.919
Tm_5Ru_2	$C2/c$	Mn_5C_2	15.362	6.152 $\beta=97.44^\circ$	7.229
Tm_3Ru	$Pnma$	Fe_3C	7.26	8.986	6.173
Tm_5Ru_3	-	-	-	-	-

Характер взаимодействия РЗЭ с рутением и индием коррелирует с закономерностью изменения свойств лантаноидов в ряду. Распределение двойных систем R-Ru и R-In по группам в зависимости от совокупности соединений, существующих в системах, схоже с распределением РЗЭ по тетрадам в зависимости от проявляемых ими свойств. При этом стоит отметить ряд отличий между границами тетрад и границами групп двойных систем. Система Tb-Ru относится ко второй группе в классификации систем R-Ru, однако у самих лантаноидов Tb относится к третьей тетраде. В системах R-In лантаноиды второй и третьей тетрад образуют изоструктурные соединения, поэтому объединены в одну группу. Сравнивая системы R-Ru и R-In, можно обратить внимание на существенное различие в стехиометрии и кристаллической структуре образующихся соединений, что дает основание полагать о преобладании фактора электронной концентрации над размерным фактором в образовании двойных соединений, поскольку размеры атомов рутения и индия близки, а сами элементы относятся к разным электронным семействам.

2.3 Тройные интерметаллические соединения в системах R-Ru-In

В работе [36] получены серии индидов рутения и РЗЭ состава: $\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$, $\text{R}_3\text{Ru}_{1-x}\text{In}_3$, $\text{R}_{39}\text{Ru}_{12-x}\text{In}_{35}$, $\text{R}_{16}\text{Ru}_5\text{In}_{14}$ и $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$.

Соединения $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ получены для гадолиния, тербия и церия. Структура соединения $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_{3.83}\text{In}_9$ определена по результатам монокристалльного эксперимента, а остальные – по порошковым рентгенограммам с последующим уточнением по методу Ритвельда. Интерметаллиды относятся к структурному типу $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ и кристаллизуются в ромбической ячейке с пространственной группой $Cmmm$ (табл. 9). Соединения со структурным типом $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ образуются и в других индиевых системах: R-Co-In (R = Tb, Dy, Ho, Er) [37] и R-Ni-In (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) [38].

Табл. 9. Кристаллографические характеристики соединений $R_{11}Ru_4In_9$ [36].

Формула соединения	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем элементарной ячейки, Å ³
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
Gd ₁₁ Ru ₄ In ₉	14.4633	21.7047	3.7319	1171.3
Tb ₁₁ Ru ₄ In ₉	14.3975	21.6524	3.6922	1151.0
Ce ₁₁ Ru _{3.83} In ₉	14.9523	22.0133	3.8240	1258.7

Кристаллическую структуру соединений $R_{11}Ru_4In_9$ ($R = Gd, Tb, Ce$) можно представить в виде последовательного чередования двух типов атомных слоев, перпендикулярных кратчайшему параметру c элементарной ячейки. Первый слой находится на высоте $z=0$ и представляет собой сетки из треугольников и четырехугольников, в вершинах которых находятся атомы РЗЭ. Второй слой расположен на высоте $z=1/2$ и состоит из сеток в виде четырехугольников и пятиугольников с атомами рутения и индия в вершинах. Соединения $R_{11}Ru_4In_9$ вместе с интерметаллидами состава: Cr_3AlB_2 , Mo_2FeB_2 , Gd_2Ni_2In , Yb_2Cu_2In , Y_2Ni_2In , $Lu_5Ni_2In_4$, относятся к серии соединений, построенных из искаженных структурных фрагментов типа $CsCl$ и AlB_2 . Состав указанной серии соединений можно описать общей формулой $R_{m+n}T_{2n}X_m$, где n и m число фрагментов AlB_2 и $CsCl$ соответственно. Для соединений Y_2Ni_2In , Mo_2FeB_2 , Gd_2Ni_2In , Yb_2Cu_2In выполняется соотношение $m:n = 1:1$, для соединения Cr_3AlB_4 $m:n = 1:2$, для соединения $Lu_5Ni_2In_4$ $m:n = 4:1$ и наибольшее соотношение получается для соединений $R_{11}Ru_4In_9$ $m:n = 9:2$ [39].

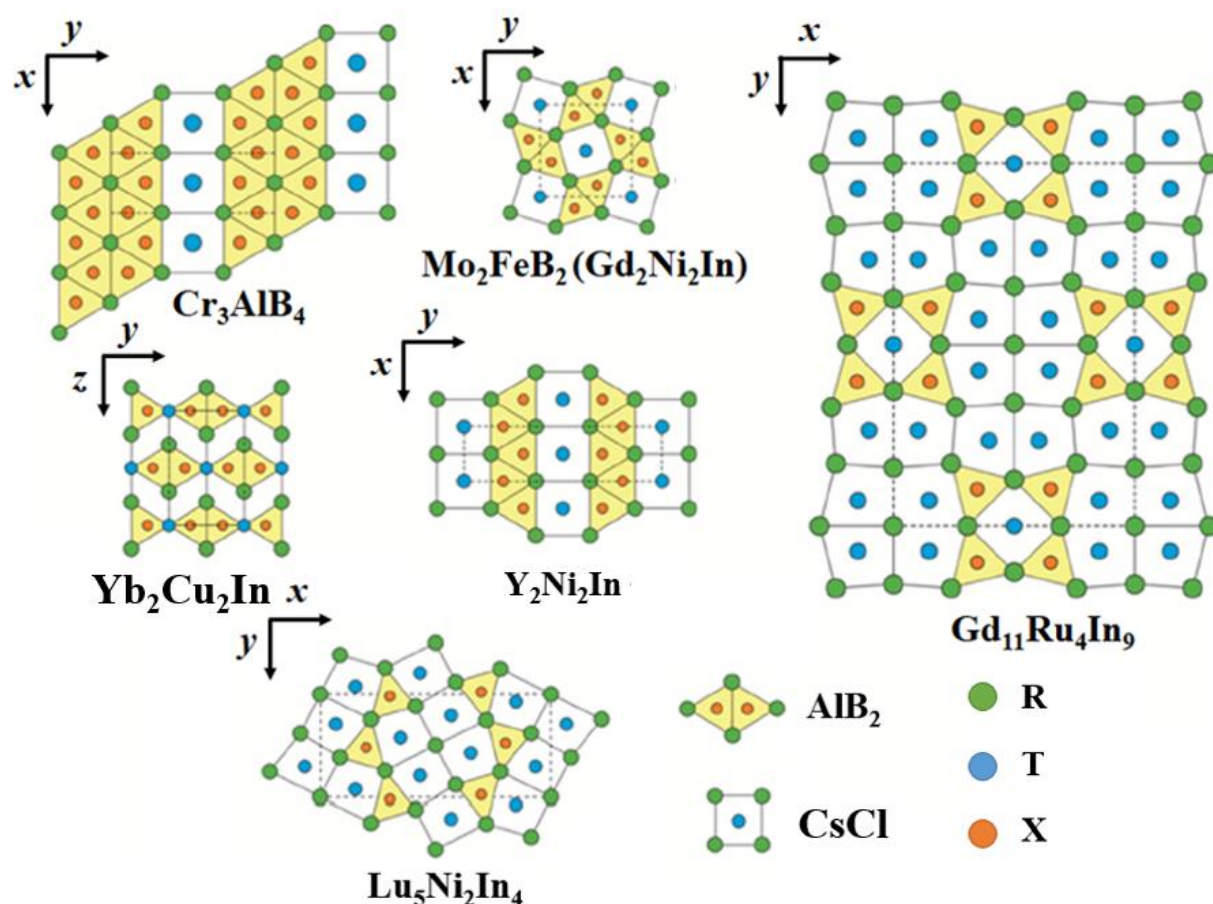


Рис. 9. Проекция структур гомологической серии $R_{m+n}T_{2n}X_m$ [39].

Соединения состава $R_3Ru_{1-x}In_3$ получены для Tb, Ho, Er, Lu. Структура соединений определена по результатам РСА монокристаллов соответствующих интерметаллидов. Соединения кристаллизуются в собственном структурном типе Tb₃Ru_{0.97}In₃ в ромбической ячейке с пространственной группой *Pbam*. Атомы РЗЭ и индия полностью занимают свои кристаллографические позиции, напротив, позиции атомов рутения заселены в диапазоне от 91% до 98% (табл. 10).

Табл. 10. Кристаллографические характеристики соединений $R_3Ru_{1-x}In_3$ [36].

Формула соединения	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем элементарной ячейки, Å ³
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
Tb ₃ Ru _{0.97} In ₃	11.338	16.262	3.645	672.1
Ho ₃ Ru _{0.96} In ₃	11.299	16.195	3.6034	659.4
Er ₃ Ru _{0.91} In ₃	11.289	16.173	3.590	655.5
Lu ₃ Ru _{0.98} In ₃	11.2601	16.0996	3.53820	641.42

Структуру соединений можно представить чередованием двух типов слоев, перпендикулярных кратчайшему параметру c элементарной ячейки, аналогично структурам соединений $R_{11}Ru_4In_9$. Первый слой на высоте $z=0$ образован сетками из искаженных четырехугольников и пятиугольников с атомами рутения и индия в вершинах, на каждый сегмент сетки приходится только один атом рутения, а остальные узлы занимают атомы индия. Второй слой на высоте $z=1/2$ состоит из только из атомов РЗЭ, которые образуют сетки из треугольников и четырехугольников. Таким образом, рутений расположен внутри тригональной призмы из атомов РЗЭ, атомы индия – внутри тригональной и тетрагональной призм из атомов РЗЭ (рис. 10) [36].

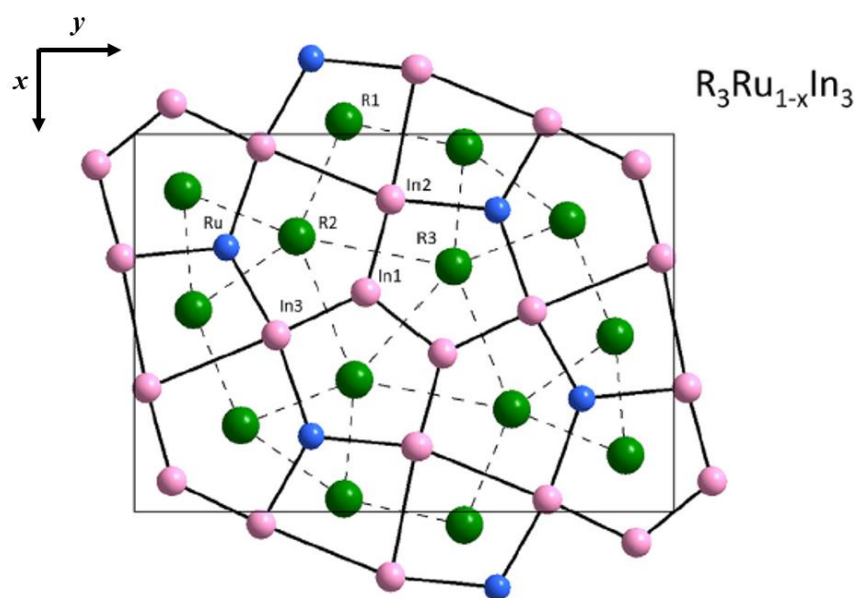


Рис. 10. Проекция элементарной ячейки структуры соединений $R_3Ru_{1-x}In_3$ на плоскость xy . Сплошными линиями показаны сетки на высоте $z=0$, пунктирными линиями – сетки на высоте $z=1/2$ [36].

Соединения $R_{16}Ru_5In_{14}$ получены для $R = Dy, Ho, Er$. Структура соединений установлена по монокристаллу для Dy, Ho и по порошку для Er . Соединения относятся к собственному структурному типу $Ho_{16}Ru_5In_{14}$ с моноклинной ячейкой и пространственной группой $P2/m$ (табл. 11).

Табл. 11. Кристаллографические характеристики соединений $R_{16}Ru_5In_{14}$ [36].

Формула соединения	Параметры элементарной ячейки,				Объем элементарной ячейки
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$
$Ho_{16}Ru_5In_{14}$	12.9267	3.5688	18.9908	105.58	843.91
$Dy_{16}Ru_5In_{14}$	12.902	3.5571	18.959	105.58	838.1
$Er_{16}Ru_5In_{14}$	12.9151	3.5247	18.9911	105.472	833.2

Структурный тип содержит 17 кристаллографически независимых позиций, все из которых полностью заселены. Элементарная ячейка соединений может быть послойно заполнена двумя типами атомных сеток. Первый тип состоит из четырехугольников и пятиугольников с атомами рутения и индия в вершинах, на каждый многоугольник приходится только один атом рутения, а все остальные вершины занимает индий. Второй тип сеток образуют только атомы РЗЭ, размещенные в вершинах четырехугольников и треугольников (рис. 11). В объеме элементарной ячейки атомы рутения, также как и атомы индия, имеют два типа полиэдров в отличие от предыдущих структур: тригональные и тетрагональные призмы с атомами РЗЭ в вершинах [36].

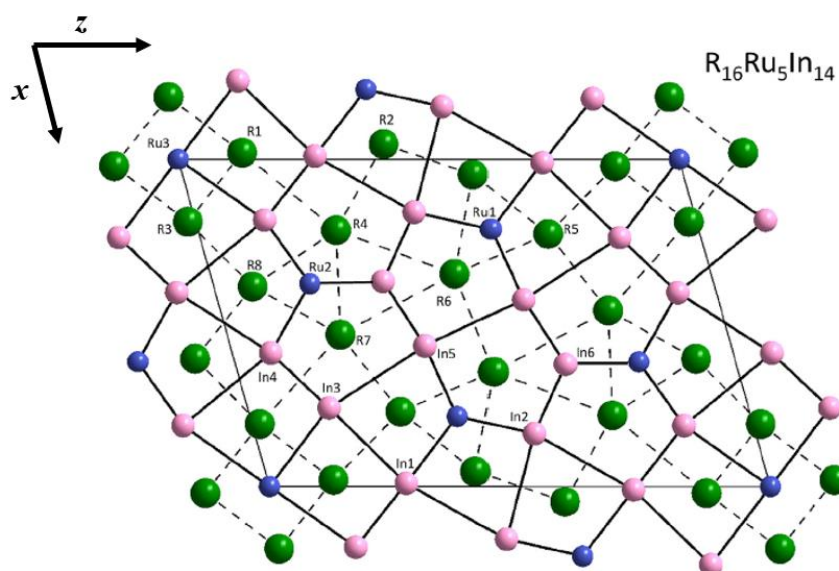


Рис. 11. Проекция элементарной ячейки структуры соединений $R_{16}Ru_5In_{14}$ на плоскость xz . Сплошными линиями показаны сетки на высоте $z=0$, пунктирными линиями – сетки на высоте $z=1/2$ [36].

Соединения $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$ получены для $R = Sm, Gd$. Кристаллическую структуру соединений определили по монокристалльным данным. Соединения кристаллизуются в структурном типе $Nd_{39}Ir_{10.98}In_{36.02}$ [40] с ромбической ячейкой и пространственной группой $Pbam$ (табл. 12).

Табл. 12. Кристаллографические характеристики соединений $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$ [36].

Формула соединения	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем элементарной ячейки, Å ³
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
$Sm_{39}Ru_{11.68}In_{35}$	31.451	37.221	3.7268	4362.8
$Gd_{39}Ru_{11.63}In_{35}$	31.366	37.09	3.6797	4281

Структуру соединений можно представить схожим образом через послойное заполнение элементарной ячейки сеткой, образованной атомами РЗЭ и сеткой из атомов Ru и атомов In. Однако, в отличие от своего структурного типа $Nd_{39}Ir_{10.98}In_{36.02}$, в котором одну из кристаллографических позиций тригонально-призматических пустот совместно заселяли *p*-элемент (In) и *d*-элемент (Ir), в структуре соединений $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$ все тригональные призмы, построенные из атомов РЗЭ занимают только атомы Ru, причем заселенность двух кристаллографических позиций внутри призм атомами Ru составляет около 90%. Остальные позиции в структуре соединений $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$ имеют полную заселенность [36]. В совокупности кристаллическая структура состоит из комбинаций структурных фрагментов типа AlB_2 и CsCl, соединенных общими гранями (рис. 12).

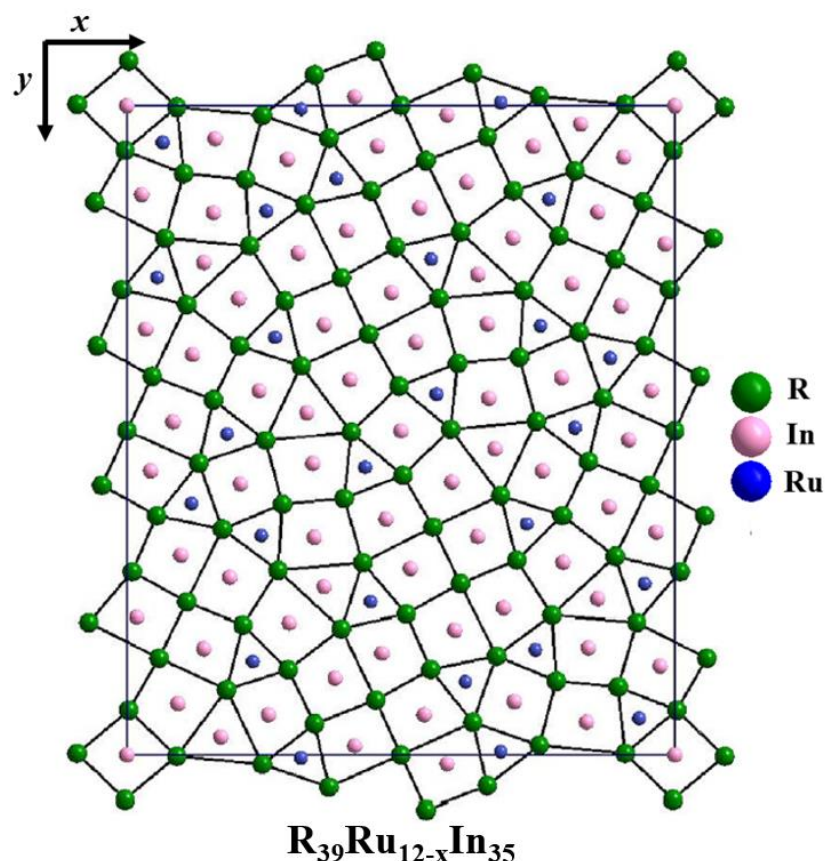


Рис. 12. Проекция элементарной ячейки структуры соединений $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$ на плоскость xy . Сплошными линиями соединены атомы, находящиеся в одном слое на высоте $z=1/2$ [36].

Соединения состава $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ известны для $R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$. Кристаллическая структура установлена по порошковым рентгенограммам для La и Nd , а для остальных – по результатам монокристалльного эксперимента. Структуры соединений принадлежат к структурному типу $Y_5Cu_5Mg_8$ [41] с ромбической ячейкой и пространственной группой $Pnma$. В ряду соединений $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ от $R = La$ до $R = Tb$ параметры и объемы их элементарных ячеек уменьшаются, что связано с эффектом лантанидного сжатия (табл. 13).

Табл. 13. Кристаллографические характеристики соединений $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ [36].

Формула соединения	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем элементарной ячейки, Å ³
	a	b	c	V
$La_8Ru_3In_7$	29.7671	3.9979	8.2666	983.8
$Pr_8Ru_3In_7$	29.3940	3.9128	8.1356	935.70

$\text{Nd}_8\text{Ru}_3\text{In}_7$	29.3145	3.8877	8.1218	925.6
$\text{Sm}_{7.72}\text{Ru}_3\text{In}_{7.28}$	29.1608	3.8509	8.1022	909.84
$\text{Gd}_8\text{Ru}_3\text{In}_7$	28.869	3.7660	8.030	873.0
$\text{Tb}_{7.60}\text{Ru}_3\text{In}_{7.40}$	28.7450	3.7364	8.0883	868.71

Для соединений $\text{Sm}_{7.72}\text{Ru}_3\text{In}_{7.28}$, $\text{Tb}_{7.60}\text{Ru}_3\text{In}_{7.40}$ в процессе уточнения структур установлено разупорядочение одной из кристаллографических позиций РЗЭ (R5) вдоль параметра c элементарной ячейки, причем разупорядоченную позицию занимают совместно атомы РЗЭ и атомы In [36]. В остальных структурах все позиции упорядочены и полностью заселены. Структуру соединений $\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$, аналогично предыдущим, можно представить в виде чередования двух типов слоев, однако в этих слоях нарушается порядок в распределении атомов по слоям. Первый слой во всех рассмотренных выше структурах в данном разделе работы состоит только из атомов рутения и индия, а в структурах соединений $\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$ в этом слое появляются атомы РЗЭ (R5). Во втором слое, состоящем в предыдущих структурах только из атомов РЗЭ, появляются атомы Ru в узлах сеток (рис. 13).

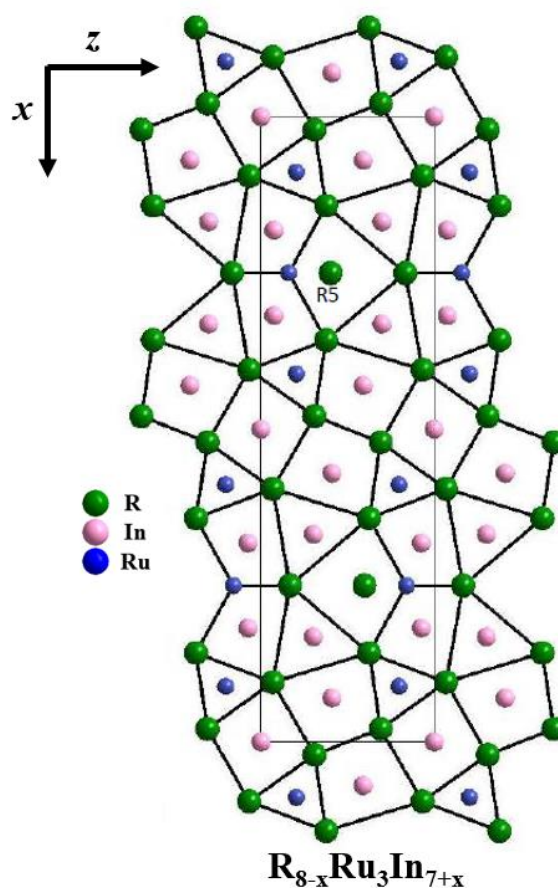


Рис. 13. Проекция элементарной ячейки структуры соединений $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ на плоскость xu . Сплошными линиями соединены атомы, находящиеся в одном слое на высоте $z=1/2$ [36].

Инди́ды состава $R_3T_2In_4$ известны для ряда переходных элементов ($T = Ru, Ni, Rh, Co$), РЗЭ второй половины ряда и иттрия [42, 43] со структурным типом $Lu_3Ru_2In_4$ производным от $ZrNiAl$ [44]. Структуры соединений $ZrNiAl$ и $R_3Ru_2In_4$ можно представить как последовательное чередование слоев двух типов. В элементарной ячейке интерметаллида $ZrNiAl$ первый слой на высоте $z=0$ образован треугольниками из атомов Zr , разделенных между собой пятиугольниками из атомов Zr и Ni , а второй слой состоит из атомов Al и Ni , образующих треугольники и искаженные четырехугольники. При переходе от структуры $ZrNiAl$ к структуре соединений $R_3Ru_2In_4$ все позиции атомов алюминия занимают атомы РЗЭ, рутений занимает позиции никеля на ребрах ячейки и часть позиций на гранях, оставшиеся позиции никеля на гранях и все позиции циркония занимает индий. Количества атомов рутения и индия, занимающих позиции никеля на гранях, находятся в соотношении 1:1. В результате такого упорядочения при переходе от структуры $ZrNiAl$ к структурам $R_3Ru_2In_4$ происходит понижение симметрии структуры ($P-62m \rightarrow P-6$) (рис. 14). Список известных индидов рутения $R_3Ru_2In_4$ приведен в таблице 14.

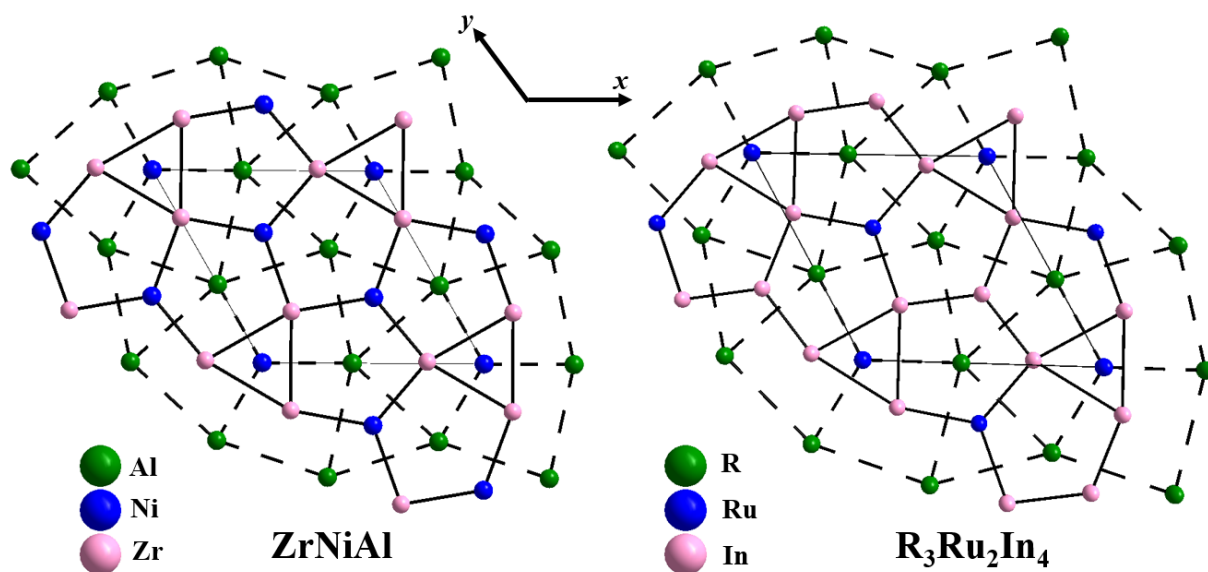


Рис. 14. Проекция кристаллических структур соединений $ZrNiAl$ и $R_3T_2In_4$ на плоскость xy . Сплошными линиями соединены атомы, находящиеся в одном слое на высоте $z=0$, пунктирными линия – атомы на высоте $z=1/2$.

Табл. 14. Кристаллографические характеристики соединений $R_3Ru_2In_4$ [42].

Формула соединения	Параметры элементарной ячейки, Å		Объем элементарной ячейки, Å ³
	a	c	V
$Y_3Ru_2In_4$	8.030	3.6645	204.6
$Gd_3Ru_2In_4$	7.983	3.752	207.1
$Tb_3Ru_2In_4$	7.995	3.691	204.3
$Dy_3Ru_2In_4$	7.982	3.660	201.9
$Ho_3Ru_2In_4$	8.004	3.621	200.9
$Er_3Ru_2In_4$	8.008	3.588	199.3
$Tm_3Ru_2In_4$	7.990	3.563	197.0
$Lu_3Ru_2In_4$	7.984	3.5251	194.6

Все рассмотренные выше в данном разделе структуры соединений состоят из фрагментов типа $CsCl$ и AlB_2 , однако только состав соединений $R_{11}Ru_4In_9$ подчиняется формуле $R_{m+n}T_{2n}X_m$, характерной для соединений, с подобным принципом формирования структуры. Такое отклонение от формулы гомологического ряда связано с тем, что в соединениях $R_{11}Ru_4In_9$ и им предшествующих фрагменты $CsCl$ образовывали атомы РЗЭ и непереходного металла, а фрагменты AlB_2 – атомы РЗЭ и переходного металла. В структурах же соединений $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$, $R_3Ru_{1-x}In_3$, $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$, $R_{16}Ru_5In_{14}$ увеличивается вариативность в способах формирования фрагментов $CsCl$ и AlB_2 . Атомы рутения, помимо образования фрагментов RRu_2 , также могут образовывать фрагменты RRu , а атомы индия, кроме фрагментов RIn , участвуют в образовании фрагментов RIn_2 . В структуре же соединений $R_3Ru_2In_4$ в формировании фрагментов $CsCl$ участвуют все три вида атомов и добавляется еще один вариант фрагмента AlB_2 , который в данной структуре формируется только из атомов рутения и индия ($InRu_2$).

Соединения состава R_4TX известны для широкого круга металлов $T = Ru, Rh, Ir, Ni, Co$ и $X = Mg, Al, Cd, In$ [45-48], которые кристаллизуются в структурном типе Gd_4RhIn [48] с кубической ячейкой и пространственной группой $F-43m$. Интерметаллиды R_4RuIn получены для РЗЭ первой половины ряда (табл. 15) и имеют отличный от всех уже рассмотренных соединений в системах $R-Ru-In$ принцип построения кристаллической структуры.

Табл. 15. Кристаллографические характеристики соединений R_4RuIn [44].

Формула соединения	Параметр элементарной ячейки, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³
	a	V
La_4RuIn	14.159	2793.1
Ce_4RuIn	13.962	2721.7
Pr_4RuIn	13.999	2743.4
Nd_4RuIn	13.911	2692.2
Sm_4RuIn	13.809	2633.1

Элементарная ячейка соединений заполнена тригональными призмами из атомов РЗЭ, центрированных атомами рутения. Призмы соединены между собой ребрами и вершинами, образуя октаэдрические пустоты, которые характерны для соединений со структурным типом Gd_4RhIn (рис. 15). Все атомы индия собраны в изолированные тетраэдрические кластеры, что достаточно необычно при низком содержанием индия (около 17 ат. %).

Ввиду наличия в структурах соединений R_4TX октаэдрических полостей проведены исследования по способности ряда интерметаллидов адсорбировать водород. Так, авторам работы [47] удалось адсорбировать до 11 атомов водорода на одну формульную единицу соединений Gd_4NiMg , и Y_4NiMg . Кроме того, зафиксировано изменение магнитных свойств гидрированных интерметаллидов. Тройное соединение Gd_4NiMg проявляет антиферромагнитные свойства при низких температурах, в то же время его гидрид парамагнитен.

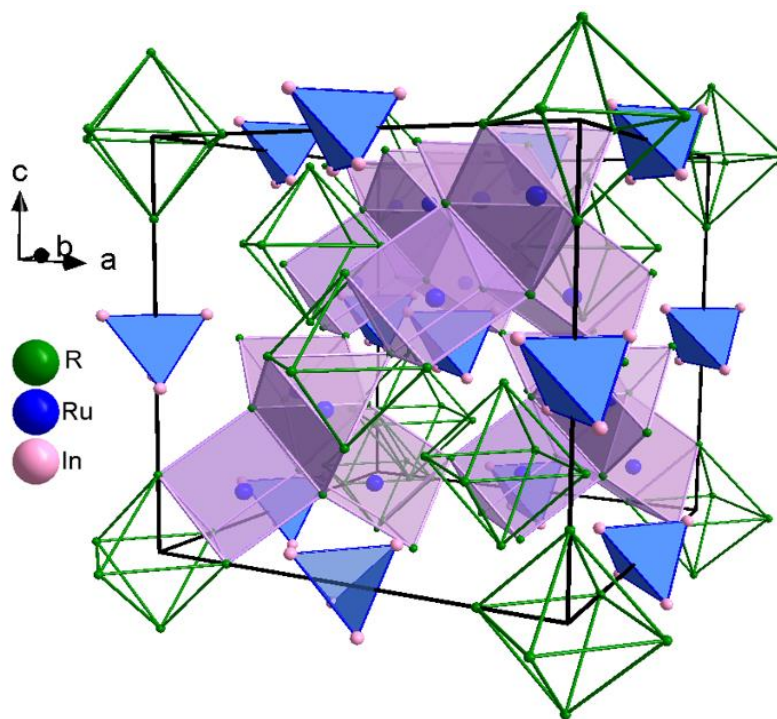


Рис. 15. Кристаллическая структура соединений R_4RuIn .

Соединения $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$, $R_3Ru_{1-x}In_3$, $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$, $R_{16}Ru_5In_{14}$ и $R_{11}Ru_4In_9$, $R_3Ru_2In_4$, находятся вблизи экваторной области концентрационного треугольника системы R-Ru-In, исключение составляет соединение R_4RuIn с высоким содержанием РЗЭ (67 ат. %). В других концентрационных областях исследование данных систем не проводили. Для указанных соединений определены только их кристаллические структуры, а данные о температурах плавления, магнитных и других физических свойствах отсутствуют. В то же время родственная система Ce-Ru-In изучена систематически, установлены составы соединений, кристаллизующихся в системе, определены их кристаллические структуры, границы областей гомогенности для соединений переменного состава (табл. 16). По совокупности известных данных построено изотермическое сечение системы Ce-Ru-In при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ [49].

Таблица 16. Список тройных соединений в системах Ce-Ru-In [49-52].

Соединения	Особенности
$Ce_{16}Ru_8In_{37}$	Укороченные расстояния Ce-Ru (2.374 Å)
$Ce_2Ru_2In_3$	Укороченные расстояния Ce-Ru (2.323 Å)
$Ce_3Ru_2In_2$	Укороченные расстояния Ce-Ru (2.323 Å)

$\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$	Укороченные расстояния Ce-Ru (2.235 Å)
$\text{Ce}_3\text{Ru}_2\text{In}_3$	Укороченные расстояния Ce-Ru (2.375 Å)
$\text{Ce}_{16}\text{Ru}_{8+x}\text{In}_{3-x}$	Укороченные расстояния Ce-Ru (2.576 Å)
$\text{Ce}_{11}\text{Ru}_{3.83}\text{In}_9$	Ферромагнетизм
$\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$	Формирование изолированных кластеров In_4
CeRuIn	Полиморфизм
Ce_4RuIn	Формирование изолированных кластеров In_4

Для структур ИМС с церием, характерно наличие коротких расстояний Ce-Ru, величины которых оказываются меньше суммы не только атомных, но даже ковалентных радиусов Ce (1.65 Å) и Ru (1.24 Å). Наличие укороченных расстояний Ce-Ru связано с флуктуациями валентности церия в интерметаллидах. В основном состоянии церий имеет конфигурацию $[\text{Xe}]4f^1$ и обладает парамагнитными свойствами. В возбужденном состоянии церий имеет конфигурацию $[\text{Xe}]4f^0$ и обладает диамагнитными свойствами. В соединениях из системы Ce-Ru-In валентные флуктуации церия экспериментально не подтверждены, имеется лишь косвенное доказательство этого феномена, такое как аномально короткие межатомные расстояния Ce-Ru. Однако в родственных системах с другим p -элементом (Ce-Ru-Al и Ce-Ru-Ga) флуктуации валентности церия в соединениях подтверждены результатами XANES-спектроскопии и измерений физических свойств соединений церия (рис. 16) [53-55].

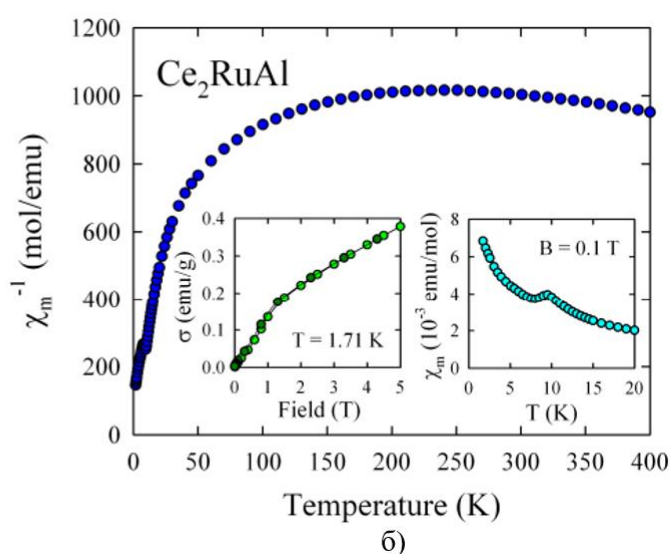
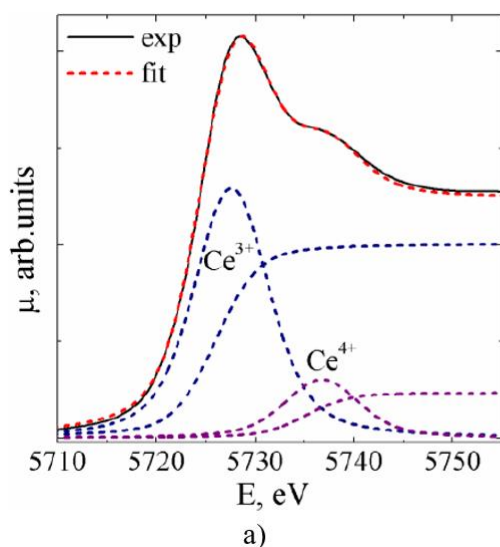


Рис. 16. а) Спектр XANES соединения Ce_2RuAl . б) Зависимость величины обратной магнитной восприимчивости от температуры для соединения Ce_2RuAl [55].

Так, в интерметаллиде Ce_2RuAl на основании спектров поглощения рассчитана средняя валентность атомов церия, распределенных по двум кристаллографически независимым позициям. Спектр XANES содержит два максимума, отвечающих двум электронным состояниям атомов церия $\text{Ce}^{+3} [\text{Xe}]4f^1$ и $\text{Ce}^{+4} [\text{Xe}]4f^0$. По результатам расчёта значение средней валентности церия составило 3.19. Нестабильность $4f$ оболочки церия в соединениях сказывается и на магнитных свойствах вещества. Во всем измеренном температурном интервале молярная магнитная восприимчивость соединения Ce_2RuAl невелика и не подчиняется закону Кюри-Вейса. При понижении температуры от 400 К до 250 К значения магнитной восприимчивости уменьшаются, выходя на минимум при $T = 250$ К. Дальнейшее понижение температуры сопровождается резким ростом магнитной восприимчивости. Наличие такого широкого экстремума на зависимости магнитной восприимчивости от температуры и рост восприимчивости в области высоких и низких температур характерен для соединений ИМС с переменной валентностью [56,57] и согласуется с результатами XANES-спектроскопии.

Другим ярким примером флуктуаций валентности церия и сопутствующих им физических свойств у интерметаллидов церия с рутением является нецентросимметричное соединение $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$. В работе [58] для оценки валентного состояния атомов церия проведен эксперимент по XANES-спектроскопии, по результатам которого рассчитано среднее значение валентности церия (3.1). Авторы работы отмечают, что рассчитанное значение валентности хорошо согласуется с данными монокристалльного эксперимента, по результатам которого атомы церия, принадлежащие одной из трех независимых кристаллографических позиций, образуют короткую связь Ce-Ru (2.3664 Å). Последующие исследования низкотемпературных физических свойств

соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ подтверждают существование флуктуаций валентности церия. В работе [59] исследователи провели измерения магнитной восприимчивости, теплоемкости и электросопротивления соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$. В температурном диапазоне от 50 К до 400 К зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры аппроксимируется модифицированным законом Кюри-Вейса $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta)$. Рассчитанные значения постоянной Кюри (C) и парамагнитной температуры Кюри (Θ) отличаются от значений констант, характерных для соединений только с трехвалентным церием. При понижении температуры от 50 К до температуры близкой к 0 К происходит резкий рост магнитной восприимчивости и появление слабого максимума в районе 3.5 К, что связывают с вкладом магнитных моментов $4f$ электронов трехвалентного церия и переходом в антиферромагнитное состояние (рис. 17а).

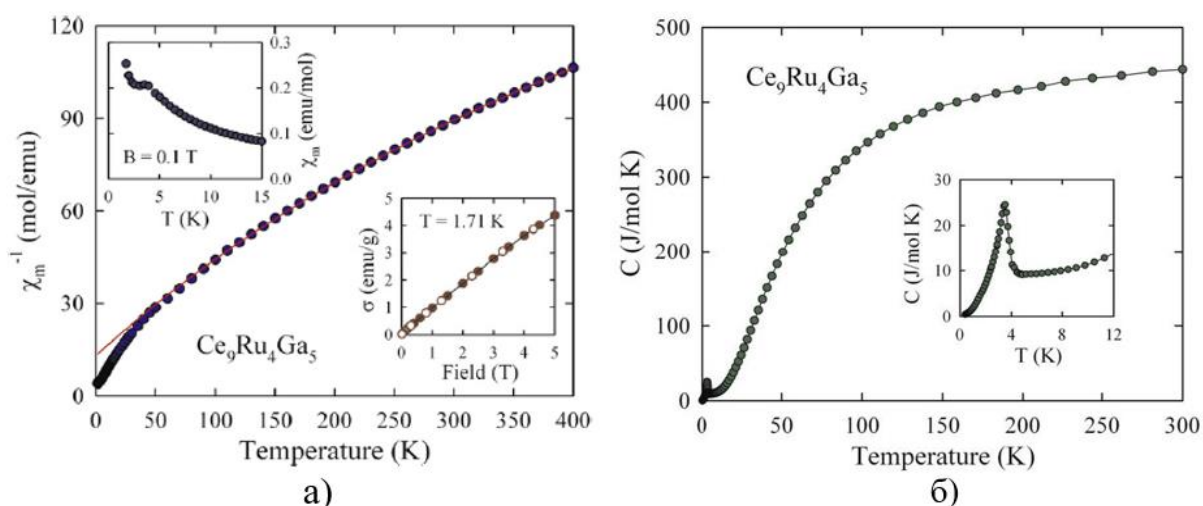


Рис. 17. а) Зависимость величины обратной магнитной восприимчивости от температуры для соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$. б) Зависимость величины теплоемкости от температуры для соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ [59].

Предположение о магнитном переходе подтверждают зависимости теплоемкости и удельного электросопротивления от температуры. На кривой теплоемкости появляется резкий максимум в районе 4 К, величина которого составляет 18 Дж/(моль*К). Величина скачка теплоемкости близка к рассчитанному значению в приближении простейшего антиферромагнетика 20

Дж/(моль*К). При повышении температуры до комнатной значение теплоемкости выходит на константу и составляет около 450 Дж/(моль*К), что соответствует закону Дюлонга-Пти ($C = 3nR$), где n - число атомов в одной формульной единице, равное 18 для соединения $Ce_9Ru_4Ga_5$ (рис. 17б). Электросопротивление соединения линейно уменьшается с понижением температуры, что свидетельствует о проводимости металлического типа. При понижении температуры от 40 К до 15 К значения электросопротивления несколько повышаются, выходя на пологий максимум, а затем при дальнейшем уменьшении температуры происходит резкий спад значений электросопротивления, что соответствует переходу в антиферромагнитное состояние за счет рассеяния электронов проводимости на магнитных моментах атомов церия (рис. 18).

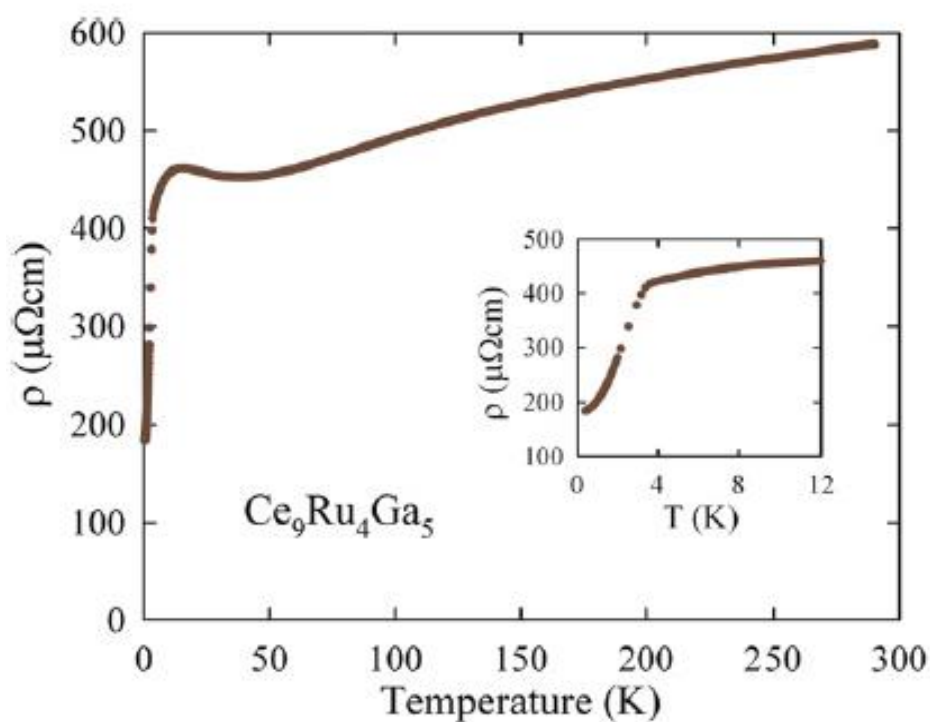


Рис. 18. Зависимость величины электросопротивления от температуры для соединения $Ce_9Ru_4Ga_5$ [59].

В работе [60] проведен расчёт электронной структуры соединения $Ce_9Ru_4Ga_5$, который показал, что нестабильное валентное состояние атомов церия обусловлено эффектом гибридизации между валентными f -орбиталями церия и валентными d -орбиталями рутения. По результатам расчётов построена карта

электронной плотности кристаллической структуры соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ (рис. 19). На карте видно, что распределение валентных электронов вокруг атомов галлия и одной из кристаллографических позиций церия (Ce1) изотропно. Напротив, распределение электронной плотности вокруг атомов Ce3 и, в особенности, вокруг атомов Ce2 и Ru сильно смещено и максимально вдоль связей Ce3-Ru и Ce2-Ru, последняя из которых является укороченной.

Расчет числа электронов на валентной 4*f*-оболочке атомов церия показал, что атомы Ce1 трехвалентны, в то время как атомы Ce2 и Ce3 имеют дробную валентность. Таким образом, для соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ одновременно характерны флуктуация валентности атомов церия и антиферромагнетизм. Сосуществование таких двух разных явлений достаточно редко, поскольку нестабильные 4*f*-орбитали будут подавлять магнитное упорядочение, однако в данном случае эти явления пространственно разделены и развиваются в двух разных подрешетках. Атомы церия со стабильной валентностью вносят вклад в магнитное упорядочение, а остальные два типа атомов проявляют флуктуацию валентности.

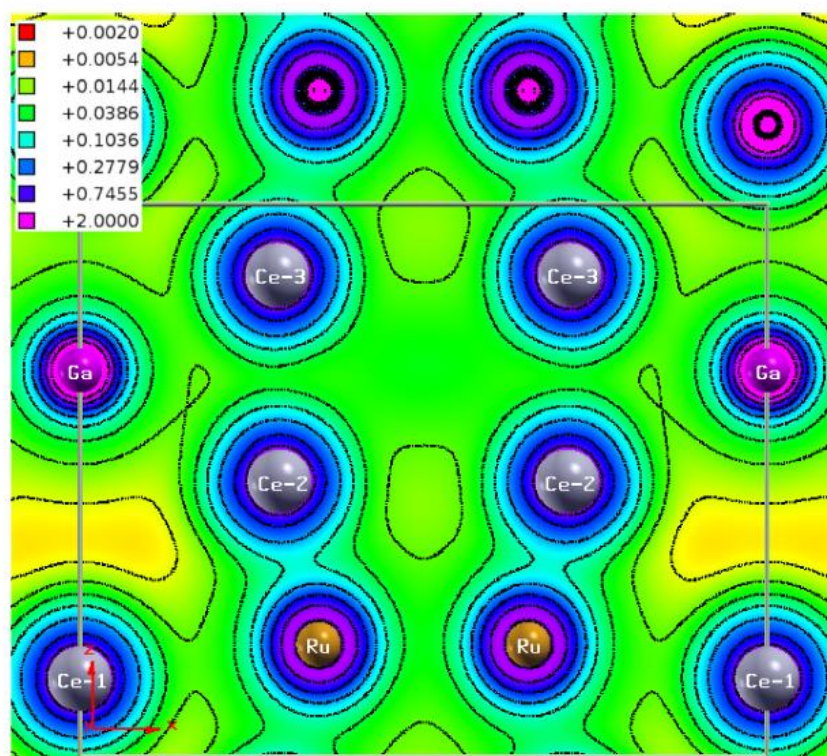


Рис. 19. Электронная плотность структуры соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ вдоль кристаллографической плоскости (010) [60].

Стоит отметить, что в индиевой системе Ce-Ru-In соединения, изоструктурного интерметаллиду $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, не обнаружено. В то же время в системе La-Ru-In известно центросимметричное соединение состава $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$. Ввиду наличия центра инверсии в структуре указанного соединения, атомы лантана распределены только по двум кристаллографически независимым позициям, в то время как атомы церия в структуре соединения $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ занимают три неэквивалентные позиции. Длины связей между рутением и атомами лантана одной из позиций составляют 2.745 Å, что меньше, чем сумма ковалентных радиусов La (1.69 Å) и Ru (1.24 Å), однако в сравнении с величинами некоторых межатомных расстояний Ce-Ru (2.3664 Å) в соединении $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$, расстояния La-Ru не являются аномально короткими. Дальнейших исследований, посвященных изучению низкотемпературных физических свойств соединения $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$, не проводили.

2.4 Тройные интерметаллические соединения в системах R-Fe-In

Тройные ИМС на основе лантаноидов известны и с другими переходными металлами помимо рутения, поэтому для сравнения с рутениевыми системами и полноты картины будет рационально рассмотреть тройные системы с ближайшими к рутению по периоду и подгруппе переходными элементами.

Таблица 17. Список тройных соединений в системах R-Fe-In.

Соединения	Особенности	Источник
$\text{R}_{12}\text{Fe}_{2+x}\text{In}_{3-x}$ R = Ho, Er, Tm, Lu	Укороченные расстояния Fe-Fe	[61]
$\text{Dy}_6\text{Fe}_{2-x}\text{In}$	Укороченные расстояния Fe-Fe	[62]
$\text{RFe}_x\text{In}_{3-x}$ R = Pr, Nd, Gd, Ho	Ферромагнетизм	[63]
$\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2$	Аномально высокое значение теплоемкости в области криогенных температур	[64]
$\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{In}$ R = La, Pr, Nd, Sm	Антиферромагнетизм	[65]

$\text{Gd}_5\text{Fe}_{1.29}\text{In}_{0.79}$	-	[66]
$\text{R}_3\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}$ R = Gd, Tb	-	[67]
$\text{TbFe}_{1.84}\text{In}_{0.16}$	-	[67]

Для систем R-Fe-In характерно образование тройных нестехиометрических соединений (табл. 17). Отклонение составов соединений от целых соотношений обусловлено неполной заселенностью атомами железа своих позиций, либо, в некоторых случаях, замещением атомов индия атомами железа ввиду достаточно близких размеров атомов. Среди совокупности известных соединений в системе R-Fe-In можно отметить группу интерметаллидов, которые принадлежат к семейству ИМС с общей формулой $\text{R}_{3(a+b)}\text{T}_{2a}\text{X}_b$. Представителями семейства ИМС в индиевых системах являются $\text{R}_{12}\text{Fe}_{2+x}\text{In}_{3-x}$ (R = Ho, Er, Tm, Lu) и $\text{Dy}_6\text{Fe}_{2-x}\text{In}$, которые принадлежат к структурным типам $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ [61] и $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ [68] соответственно и являются производными от структуры соединения AuCu_3 [69]. Структуры соединений построены на основе каркаса из атомов РЗЭ, которые образуют колонны из икосаэдров, тетрагональных призм и антипризм. Позиции внутри полиэдров занимают атомы железа и индия (рис. 20). Отличительной особенностью данной группы соединений является формирование в их структурах укороченных расстояний Fe-Fe, величина которых, для интерметаллида $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ составляет 2.294 Å [62], а для $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.31}\text{In}_{2.69}$ – 2.24 Å [61]. Кроме того, известен интерметаллид $\text{Er}_6\text{Co}_{2.19}\text{In}_{0.81}$, структура которого также является сверхструктурой на основе AuCu_3 и характеризуется укороченными гомоатомными связями между атомами кобальта (2.23 Å) [70]. Такие значения межатомных расстояний оказываются меньше даже соответствующих расстояний в структурах простых веществ, образованных этими металлами: α -Fe (2.48 Å) [71] и гексагональной модификации Co (2.49 Å) [72].

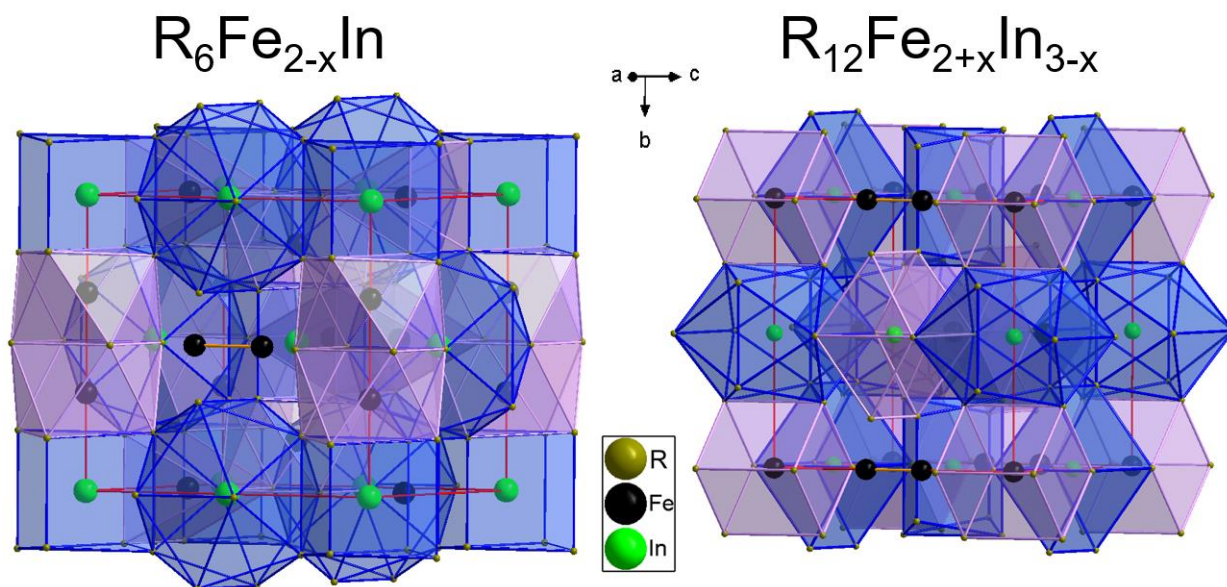


Рис. 20. Кристаллические структуры соединений $Dy_6Fe_{2-x}In$ и $R_{12}Fe_{2+x}In_{3-x}$.

Авторы работы [63] проводили легирование железом двойных индидов RIn_3 и исследовали магнитные свойства полученных сплавов. Интерметаллиды RFe_xIn_{3-x} ($R = Pr, Nd, Gd, Ho$) кристаллизуются в структурном типе $AuCu_3$, в котором позиции атомов золота занимают атомы РЗЭ, а позиции меди совместно заселены атомами железа и индия. Для полученных интерметаллидов зафиксирован магнитный фазовый переход от парамагнитного к ферромагнитному состоянию. Появление ферромагнетизма соединений исследователи связывают с $3d-3d$ взаимодействием между атомами железа и косвенными взаимодействиями $3d$ орбиталей железа и $4f$ орбиталей РЗЭ посредством $6s$ электронов проводимости в рамках теории Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосиды (РККИ).

Авторы работы [64] исследовали влияние замещения атомов железа атомами индия в интерметаллиде $Ce(Fe_{1-x}In_x)_2$ на его физические свойства. Исследованное соединение представляет собой твердый раствор на основе $CeFe_2$ со структурой фазы Лавеса $MgCu_2$ [73]. В ходе низкотемпературных измерений теплоемкости интерметаллида зафиксирован резкий скачок измеряемой величины в районе 3 К, который исследователи интерпретируют, как результат взаимодействий магнитных кластеров, индуцированных замещением атомов железа атомами

индия. Помимо магнитной составляющей, вклад в итоговое значение теплоемкости по результатам расчётов вносит эффект гибридизации $3d$ и $4f$ орбиталей, увеличивающий электронную составляющую теплоемкости.

В области с высоким содержанием железа известна серия соединений $R_6Fe_{13}In$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$), которая кристаллизуется в структурном типе $La_6Co_{11}Ga_3$ [74]. Структуру соединений можно представить в виде слоев из двухшапочных тетрагональных антипризм, образованных атомами РЗЭ. Позиции внутри антипризм занимают атомы индия, которые находятся на ребрах элементарной ячейки. В пространстве между такими слоями расположены атомы железа, которые образуют совокупность тетраэдров, соединенных общими вершинами и гранями (рис. 21). В работе [65] интерметаллиды $R_6Fe_{13}In$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$) исследованы методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и проведены измерения намагниченности сплавов в температурном диапазоне 5-500 К. По совокупности результатов проведенных исследований установлено, что в области криогенных температур соединения переходят в антиферромагнитное состояние за счет антипараллельного выравнивания магнитных моментов атомов в подрешетках R и Fe.

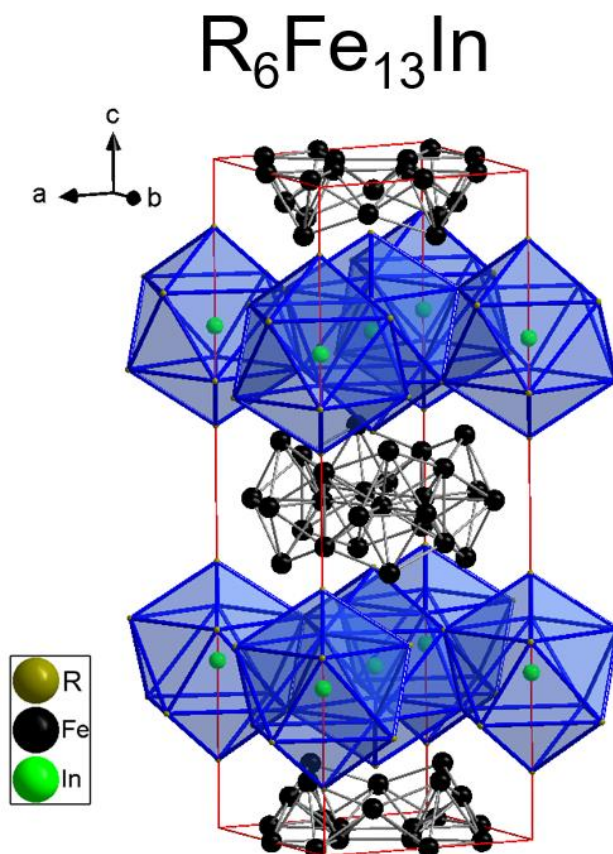


Рис. 21. Кристаллическая структура соединений $R_6Fe_{13}In$.

В ходе систематического исследования тройных систем R-Fe-In (R = Gd, Tb) авторами работы [66] получено соединение $Gd_5Fe_{1.29}In_{0.79}$, которое кристаллизуется в структурном типе Mo_5SiB_2 [75]. Структуру соединения можно представить в виде слоев из тетрагональных антипризм и двухшапочных тригональных призм, соединенных общими гранями. В вершинах многогранников находится гадолиний, позиции внутри антипризм заселены совместно атомами железа и индия, а позиции внутри тригональных призм характеризуются неполной заселенностью атомами железа (рис. 22). Измерений физических свойств интерметаллида $Gd_5Fe_{1.29}In_{0.79}$ не проводили.

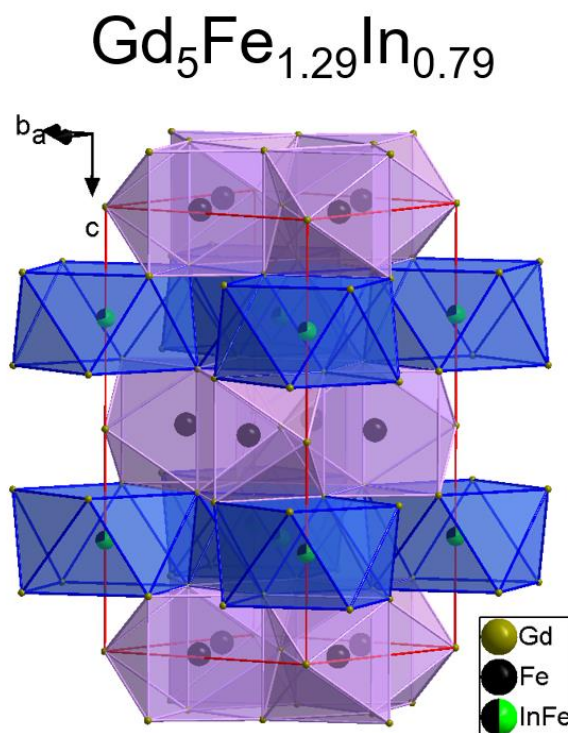


Рис. 22. Кристаллическая структура соединения $\text{Gd}_5\text{Fe}_{1.29}\text{In}_{0.79}$.

Оставшиеся соединения $\text{R}_3\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$) и $\text{TbFe}_{1.84}\text{In}_{0.16}$, полученные в системах R-Fe-In , представляют собой твердые растворы на основе двойных интерметаллидов R_3Fe и TbFe_2 и кристаллизуются в структурных типах AuCu_3 и TbFe_2 [76] соответственно. В литературных источниках имеются сведения о кристаллическом строении соединений, а данные о физических свойствах отсутствуют.

Ряд рассмотренных соединений ($\text{Ce}_{11}\text{Ru}_{3.83}\text{In}_9$, $\text{R}_3\text{Ru}_{1-x}\text{In}_3$, $\text{R}_{39}\text{Ru}_{12-x}\text{In}_{35}$, $\text{CeRu}_{0.88}\text{In}_2$, $\text{Dy}_6\text{Fe}_{2-x}\text{In}$, $\text{Gd}_5\text{Fe}_{1.29}\text{In}_{0.79}$) известных в системах R-Ru-In и R-Fe-In имеет общую структурную особенность, которая заключается в неполном заселении атомами переходных металлов своих позиций.

Вторым ближайшим соседом рутения по группе является элемент осмий, однако тройные системы R-Os-In не исследованы, известны лишь двойные соединения в системах R-Os .

2.5 Тройные интерметаллические соединения в системах R-Rh-In

Системы R-Rh-In подробно изучены, синтезировано большое число тройных ИМС, определена их кристаллическая структура, а также для большинства соединений исследованы их физические свойства (табл. 18).

Таблица 18. Список тройных соединений в системах R-Rh-In.

Соединения	Особенности	Источник
RRhIn ₅ R = Y-Nd, Sm, Gd-Yb	Тяжелофермионная сверхпроводимость, антиферромагнетизм, Кондо-эффект	[77, 78, 79, 80]
RRhIn R = La-Nd, Sm, Gd-Lu	Кондо-эффект, ферро и антиферромагнетизм	[81, 82, 83, 84]
R ₂ RhIn ₈ R = Ce-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu	Тяжелофермионная сверхпроводимость, антиферромагнетизм	[85, 86, 87, 88]
EuRh ₂ In ₈	Антиферромагнетизм	[89]
R ₃ Rh ₂ In ₄ R = Gd-Tm, Lu	-	[42]
R ₅ Rh ₂ In ₄ R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu	-	[90]
R ₃ Rh _{2-x} In _x R = Gd-Dy, Er, Tm	-	[91]
R ₄ RhIn R = Gd-Tm, Lu	-	[48]
R ₁₀ Rh _{10-x} In ₂₀ R = Tb-Tm, Lu	-	[92]
R ₁₄ Rh _{3-x} In ₃ R = Dy-Tm, Lu	Укороченные расстояния R-Rh и In-In	[93]
YbRhIn ₄	-	[94]
RRhIn ₂ R = La-Nd, Sm, Gd	Укороченные расстояния R-Rh	[94, 95]
R ₂ Rh ₂ In R = Ce, Pr, Nd	Тяжелофермионное состояние	[96]
La _{1.18} Rh ₃ In ₂	-	[97]
R ₁₆ Rh _{11-x} In _x R = La, Pr, Nd	-	[98]

Среди всей совокупности известных соединений в системах R-Rh-In в первую очередь следует отметить серию соединений RRhIn₅. Интерметаллид CeRhIn₅ обладает уникальными свойствами: тяжелофермионная

сверхпроводимость, сосуществование дальнего магнитного упорядочения и сверхпроводимости, эффект Кондо. Для соединений $RRhIn_5$, образованных РЗЭ за церием ($R = Nd, Sm, Gd-Tm$) зафиксировано антиферромагнитное упорядочение при криогенных температурах. Переход в тяжелофермионное состояние и антиферромагнитное упорядочение отражаются и на других физических свойствах вещества помимо магнитных. Так при измерении теплоемкости соединения $CeRhIn_5$ в области гелиевых температур зафиксирован резкий скачок измеряемой величины. Для остальных соединений $RRhIn_5$ проводили измерение электросопротивления и для ряда интерметаллидов ($R = Nd, Sm, Gd-Tm$) зафиксировано отклонение величин электросопротивления от линейной зависимости от температуры, что исследователи связывают с переходом соединений в антиферромагнитное состояние. Помимо родия соединения состава RIn_5 получены и с кобальтом. Интерметаллид $CeCoIn_5$ является сверхпроводником и магнитно-упорядоченным соединением одновременно [99]. Кобальтовые соединения $RCoIn_5$ с другими РЗЭ (Pr, Nd) являются антиферромагнетиками при криогенных температурах [100].

Известно большое количество эквиатомных соединений $RRhIn$, среди которых интерметаллид $CeRhIn$ обладает эффектом Кондо — электросопротивление соединения резко возрастает в области температур, близких к абсолютному нулю. Для соединений $PrRhIn$ и $SmRhIn$ обнаружено ферромагнитное (5.8 К) и антиферромагнитное упорядочение (8.2 К) соответственно.

Другим представителем тяжелофермионных сверхпроводников является соединение Ce_2RhIn_8 , структура которого состоит из последовательного чередования двух типов слоев, встречающихся у тяжелофермионных соединений $CeRhIn_5$ и $CeIn_3$ [101]. Сверхпроводящее состояние соединения Ce_2RhIn_8 не исключает его магнитные свойства — интерметаллид является антиферромагнетиком. В работе [102] исследовали влияние легирования празеодимом соединения Ce_2RhIn_8 на температуру его магнитного упорядочения. Авторы работы установили, что с увеличением содержания празеодима в

соединении $(\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{RhIn}_8$, который замещает атомы церия в его позициях, температура Нееля снижается и линейно зависит от концентрации легирующего компонента. Остальные изоформульные соединения R_2RhIn_8 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) являются антиферромагнетиками. Магнитные свойства интерметаллидов определены по результатам нейтронографии, зависимостям магнитной восприимчивости, электросопротивления и теплоемкости соединений от температуры.

Резюмируя, можно отметить, что в системах R-T-In тройные соединения образуются преимущественно в областях с высоким содержанием индия или редкоземельного элемента, а также в эквиатомной области, при этом соединений с высоким содержанием переходного элемента практически не обнаружено. Каждая из рассмотренных систем имеет свой собственный набор соединений, которые кристаллизуются в структурных типах, не встречающихся в остальных рассмотренных системах за исключением двух серий ИМС $\text{R}_3\text{Rh}_2\text{In}_4$ и R_4RhIn , которые имеют структурные аналоги в системах R-Ru-In: $\text{R}_3\text{Ru}_2\text{In}_4$ и R_4RhIn соответственно. Системы R-Ru-In и R-Fe-In характеризуются сравнительно небольшим количеством соединений, у которых измерены физические свойства. В то же время у интерметаллидов из систем R-Rh-In обнаружены эффект Кондо, тяжелофермионное состояние и нетипичное для ИМС сочетание свойств, таких как сверхпроводимость и магнитное упорядочение.

2.4 Выводы из литературного обзора

1. Двойные системы R-Ru и R-In подробно изучены, построены их диаграммы состояния и определены кристаллические структуры соединений, существующих в этих системах. В свою очередь системы R-Ru и R-In можно разбить на группы в зависимости от типа образующихся в них двойных соединений подобно разбиению РЗЭ на тетрады.
2. Тройные системы R-Ru-In с РЗЭ с порядковым номером >58 систематически не изучали. Для известных же соединений определены только их кристаллические структуры, измерения термических и магнитных свойств не проводили.

3. Кристаллические структуры большинства полученных тройных соединений из систем R-Ru-In состоят из фрагментов известных структурных типов CsCl и AlB_2 и, как следствие, для атомов рутения и индия в этих структурах характерно тригонально- и тетрагонально-призматическое окружение атомами РЗЭ соответственно.
4. Структуры соединений в системе Ce-Ru-In, родственной рассмотренным системам R-Ru-In, имеют аномально короткие расстояния Ce-Ru, наличие которых сопутствует валентным флуктуациям атомов церия и возникновению магнитных свойств у интерметаллидов при криогенных температурах. Интерметаллиды, изоструктурные соединениям церия, таким как Ce_4RuIn и $Ce_{11}Ru_4In_9$, известны и для других РЗЭ, что дает основания полагать, ввиду близкой природы исходных компонентов, существование и других изоструктурных соединений с церием интерметаллидов для остальных РЗЭ, обладающих магнитными свойствами.
5. Среди известных соединений в системах R-Fe-In и R-Rh-In преобладают интерметаллиды с низким содержанием (<30 ат. %) переходного металла, некоторые из них обладают совокупностью нетипичных для ИМС магнитных и электропроводящих свойств.

3. Экспериментальная часть

3.1 Методика приготовления сплавов

Для получения образцов использован метод высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи «МАН 1» фирмы Edmund Bühler с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в инертной атмосфере аргона. Перечень металлов, использованных при синтезе, представлен в таблице 19.

Таблица 19. Металлы, использованные для синтеза образцов.

Металл	Степень чистоты, масс. %	Температура плавления, °C
Ru	99.96	2334
Al	99.999	660
In	99.999	157
Pr	99.85	931
Nd	99.85	1021
Sm	99.85	1074
Gd	99.85	1313
Tb	99.85	1356
Dy	99.85	1412
Ho	99.85	1474
Er	99.85	1529
Tm	99.85	1545
Lu	99.85	1663

Массы металлов рассчитывали в соответствии с химическими формулами предполагаемых соединений, а затем пересчитывали на 0.7 г. сплава. Кусочки металлов взвешивали на электронных аналитических весах "Sartorius" с точностью до 0.0001 г. Первым взвешивали рутений, а затем индий (алюминий) поскольку они не требуют особых условий хранения. Редкоземельные металлы химически активны, поэтому их взвешивали непосредственно перед синтезом, предварительно механически зачищая поверхность металлов от оксидной пленки. Полученные навески и геттер помещали на поддон электродуговой печи. Геттер являлся газопоглотителем и необходим для адсорбирования остатков кислорода в процессе синтеза. Перед синтезом печь вакуумировали, а затем заполняли аргоном. Такую процедуру проводили трижды. Плавил навески в атмосфере

аргона. После синтеза образцы переворачивали и переплавляли для достижения однородности сплавов. В итоге каждую серию образцов плавил три раза. Кроме того, между плавками образцы повторно взвешивали для контроля возможной потери массы образцов из-за высокой летучести редкоземельных металлов, и, в случае необходимости, добавляли к шихте навески металлов для компенсации потерь.

Для достижения равновесного состояния полученных образцов их отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в электрических трубчатых печах при температуре 600 °С в течение 720 часов. Температура 600 °С выбрана на основании результатов ЛРСА и РФА сплавов, отожженных при $T = 500, 600$ и 700 °С в течение 720 часов. При температуре 500 °С равновесное состояние сплавов не было достигнуто за указанное время термической обработки, поскольку в отожженных образцах содержалось более трех фаз, что подтверждено результатами ЛРСА и РФА. При температурах 600 и 700 °С фазовый состав отожженных образцов идентичен, а число образовавшихся фаз соответствовало правилу фаз Гиббса и не превышало трёх. Температуры плавления интерметаллидов в системах R-Ru-In в области с высоким содержанием РЗЭ начала ряда (Ce-Nd) близки к 700 °С, поэтому велика вероятность расплавления образцов в ампуле в случае проведения отжига при 700 °С. На основании анализа литературных данных по системе Ce-Ru-In, а также результатов ДСК, полученных в данной работе, выбрана температура 600 °С.

Время отжига устанавливали экспериментально, проводя серию синтезов с различной по длительности термической обработкой. Если при увеличении длительности отжига фазовый состав образцов не изменялся, то считали, что фазы сплава пришли в равновесие и дальнейшее увеличение длительности отжига не требуется. Таким образом выбрана оптимальная длительность отжига сплавов. После отжига ампулы с образцами закаливали в ледяной воде для фиксации равновесий, установившихся при выбранной температуре.

3.2 Методы исследования сплавов

3.2.1 Рентгенофазовый анализ

Регистрацию рентгенограмм проводили на дифрактометре STOE STADI P (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, Ge-монокроматор, в геометрии «на пропускание»), в интервале углов $2\theta = 5(10)\text{--}90^\circ$ с шагом 0.01° и временем экспозиции на точку не менее 10 секунд. Анализ рентгенограмм и идентификацию фаз, присутствующих в образцах, проводили с помощью комплекса компьютерных программ STOE WinXPOW [103] путем сопоставления теоретических рентгенограмм известных структурных моделей и рентгенограмм, полученных из эксперимента. Уточнение кристаллических структур полученных ИМС по порошковым рентгенограммам выполняли методом Ритвельда [104] с применением программы FullProf [105] под оболочкой WinPLOTR [106]. В качестве исходных структурных моделей для уточнения структур по методу Ритвельда использованы координаты атомов известных из литературных данных прототипов или структурные данные, полученные методом рентгеноструктурного анализа монокристалла.

3.2.2 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллы для проведения рентгеноструктурного анализа отбирали с использованием оптического микроскопа из расколотых отоженных образцов и помещали в капли вазелинового масла. Отобранные кристаллы помещали на держатель, который монтировали на автодифрактометр Bruker APEX2 (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор). Рентгеноструктурный монокристалльный эксперимент проводили совместно с в.н.с. лаб. кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН д.х.н. Илюхиным А.Б. Определение кристаллических структур выполняли с использованием прямых методов (SHELXS, SHELXT) и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELXL) [107]. Поглощение учитывали с помощью программы SADABS [108]. Построение изображений кристаллических структур соединений, проекций их элементарных ячеек, рисунков полиэдров и других структурных деталей выполняли с использованием программы DIAMOND [109].

3.2.3 Локальный рентгеноспектральный анализ

Регистрацию микроструктуры сплавов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с EDX-спектрометром, оборудованном системой энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450 (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Для проведения измерений кусочки сплавов запрессовывали в термопластичную электропроводящую смолу, а затем поверхности образцов шлифовали на наждачных бумагах различной зернистости и полировали на окиси хрома или алюминия. Для получения изображения использованы детекторы отраженных и вторичных электронов.

3.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термический анализ проводили на сканирующем калориметре производства фирмы NETZSCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты. Кусочки сплавов массой около 30 мг нагревали от 25 до 1200 °С, скорость нагревания составляла 20 град/мин.

3.2.5 Измерение магнитных свойств

Измерения динамической магнитной восприимчивости образцов проведены в ИОНХ РАН под руководством зав. лаб. магнитных материалов к.х.н. Ефимова Н.Н. на приборе PPMS-9 Quantum Design в диапазоне температур 2–300 К с напряженностью переменного поля 1 и 10 Э в нулевом внешнем магнитном поле и с приложенным внешним магнитным полем напряженностью 100 Э.

Измерения намагниченности образцов проведены в ИОФ РАН с.н.с. отдела низких температур и криогенной техники к.ф.-м.н. Семено А.В на магнитометре MPMS-5 Quantum Design в диапазоне температур 2–370 К в магнитных полях до 50 кЭ.

4. Результаты исследований

В работе синтезировано 114 сплавов, из них 108 непосредственно в системах R-Ru-In, а шесть остальных в системах R-Ru-Al, которые использовали как модельные и вспомогательные при исследовании целевых систем (рис. 23). Составы сплавленных образцов выбраны исходя из стехиометрии соединений известных в родственных системах, в частности, в системе Ce-Ru-In, а также на основании результатов фазового анализа, проведенного в ходе работы.

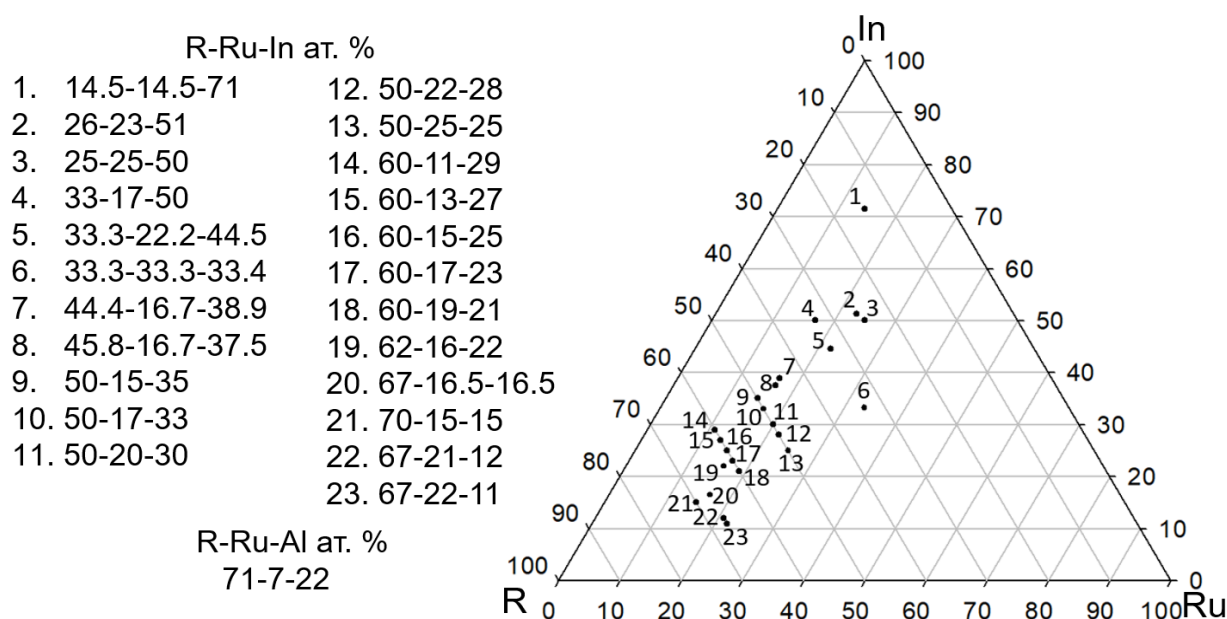


Рис. 23. Составы синтезированных сплавов.

В итоге проведенных исследований обнаружено и охарактеризовано 29 новых тройных ИМС, для 10 из которых определены границы областей гомогенности соединений. Для всех полученных интерметаллидов определены их температуры плавления и установлен характер их плавления. Список новых полученных соединений представлен в таблице 20.

Таблица 20. Новые тройные ИМС.

№	Формула соединения	x	Пр. гр.	Параметры эл. яч., Å		Т _{пл.} °C	Магнитные свойства
				a(b)	c		
1	Dy ₂ Ru _{1-x} In _{1+x}	0	P4/mmm	3.4616(8)	7.596(3)	1028(1)	
2	Ho ₂ Ru _{1-x} In _{1+x}		P4/mmm	3.4550(16)	7.561(8)	1084(1)	
3	Er ₂ Ru _{1-x} In _{1+x}		P4/mmm	3.4474(19)	7.504(4)	1173(1)	

4	*Tm ₂ Ru _{1-x} In _{1+x}		<i>P4/mmm</i>	3.4343(11)	7.439(3)	1117(1)	
5	*Lu ₂ Ru _{1-x} In _{1+x}		<i>P4/mmm</i>	3.4253(4)	7.4059(8)	1167(1)	
6	Pr ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇	0.47	<i>P4/mbm</i>	12.2050(17)	16.195(5)	754(1)	
7	*Nd ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	12.1415(4)	16.2303(6)	812(1)	Ферромагнетизм. H _c =1600Э, T _c =17K
8	Sm ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	12.0377(20)	16.193(5)	823(1)	
9	Gd ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.9022(13)	15.998(5)	941(1)	
10	Tb ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.8721(15)	16.087(3)	1031(1)	
11	Dy ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.8011(10)	16.018 (2)	1046(1)	Ферромагнетизм. H _c =10кЭ, T _c =30K
12	Ho ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.7186(16)	15.937(6)	1054(1)	
13	Er ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.7092(9)	15.9520(20)	1070(1)	
14	Tm ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.6165(9)	15.823(3)	1117(1)	
15	Lu ₂₆ (Ru _x In _{1-x}) ₁₇		<i>P4/mbm</i>	11.5790(5)	15.8365(11)	1150(1)	
16	Pr ₂₃ Ru ₇ In ₄		<i>P6₃mc</i>	9.9260(7)	22.4109(2)	756(1)	Спин-стекольное состояние. T _g =12K
17	*Pr ₂₁ Ru _{8,2} In ₅		<i>I4/mcm</i>	11.9789(12)	25.326(3)		
18	*Gd ₆ Ru ₂ In		<i>Immm</i>	9.4350(16) 9.6038(16)	10.4204(17)	867(1)	Ферромагнетизм. H _c =110Э, T _c =20K
19	Ho ₁₀ Ru _{1+x} In _{3-x}	1.1	<i>P6₃/mmc</i>	9.4891(11)	9.3254(9)	977(1)	
20	Er ₁₀ Ru _{1+x} In _{3-x}		<i>P6₃/mmc</i>	9.4385(10)	9.2798(10)	1006(1)	
21	Lu ₁₀ Ru _{1+x} In _{3-x}		<i>P6₃/mmc</i>	9.3340(1)	9.2170(2)	1056(1)	
22	Gd ₁₀ RuAl ₃		<i>P6₃/mmc</i>	9.5901(19)	9.6504(17)	753(1)	
23	Tb ₁₀ RuAl ₃		<i>P6₃/mmc</i>	9.5029(17)	9.5746(20)	818(1)	
24	*Dy ₁₀ RuAl ₃		<i>P6₃/mmc</i>	9.4767(3)	9.5586(4)	865(1)	
25	*Ho ₁₀ RuAl ₃		<i>P6₃/mmc</i>	9.4123(4)	9.5056(4)	917(1)	
26	Er ₁₀ RuAl ₃		<i>P6₃/mmc</i>	9.3967(6)	9.4761(5)	954(1)	
27	*Tm ₁₀ RuAl ₃		<i>P6₃/mmc</i>	9.3573(4)	9.4135(4)	974(1)	
28	Pr ₁₁ Ru ₄ In ₉		<i>Cmmm</i>	14.736(2) 22.013(2)	3.7892(3)	922(1)	
29	Nd ₁₁ Ru ₄ In ₉		<i>Cmmm</i>	14.669(3) 21.929(3)	3.7805(3)	956(1)	

*Монокристалльные данные, цветом выделены изоструктурные серии соединений,
T_c – температура Кюри, T_g – температура перехода в спин-стекольное состояние,
H_c – коэрцитивная сила.

4.1 Соединения $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$

При подготовке данной главы диссертации использована статья автора:

Седельников Д.В., Гришина Ю.А., Турсина А.И., Куренбаева Ж.М., Мурашова Е.В. Синтез и кристаллические структуры новых галлидов RRu_xGa_{1-x} ($R = Er, Tm, Lu$) и индидов $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) // Неорган. материалы. — 2022. — Т. 58. — С. 596-605.

В ходе работы синтезировано 8 сплавов состава $R_{50}Ru_{25}In_{25}$ (ат. %), в пяти из которых получены новые соединения R_2RuIn ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). В трёх остальных образцах ($R = Sm, Gd, Tb$) кристаллизуются двойные и тройные соединения известных структурных типов, а интерметаллиды R_2RuIn не образуются. Состав и кристаллическую структуру новых соединений установили методами ЛРСА и РФА соответственно. Кроме того, структуры соединений Tm_2RuIn и Lu_2RuIn определены методом РСА по монокристаллам (табл. 21-23), отобранным из расколотых отожжённых образцов.

Таблица 21. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур Tm_2RuIn и Lu_2RuIn (монокристалльные данные).

Формула соединения	Tm_2RuIn	Lu_2RuIn
Сингония	Тетрагональная	
Излучение	MoK_{α} , 0.71073	
a (Å)	3.4343(11)	3.4253(4)
c (Å)	7.439(3)	7.4059(8)
V (Å ³)	87.74(7)	86.89(2)
Пространственная группа	$P4/mmm$	
Структурный тип	Pt_2ZnCd	
Z	1	
$D_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	10.480	10.813
μ (мм ⁻¹)	60.486	66.831
$F(000)$	231	235
Размер кристалла, мм	0.14 x 0.11 x 0.1	0.1 x 0.04 x 0.04
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	2.738 - 30.229	2.750 - 31.938
Диапазон hkl	$-4 \leq h \leq 4$ $-4 \leq k \leq 4$ $-10 \leq l \leq 10$	$-4 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-11 \leq l \leq 10$
Коррекция поглощения	полуэмпирическая из эквивалентов	
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2	

Собрано отражений	1080	1054
Независимых отражений	111	124
Отражений с $I > 2\sigma(I)$, R_{int}	111, 0.0748	124, 0.0329
Количество уточняемых параметров	8	9
GoF	1.225	1.113
$R1$, $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.040, 0.105	0.017, 0.041
$R1$, $wR2$ (все отражения)	0.042, 0.105	0.017, 0.041
$\Delta\rho_{\text{max}} - \Delta\rho_{\text{min}}$, $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	4.683, -3.547	1.481, -1.933

Таблица 22. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} в структурах Tm_2RuIn и Lu_2RuIn (монокристалльные данные).

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Tm_2RuIn					
Tm	$2h$	$1/2$	$1/2$	0.2158(2)	0.021(1)
In	$1b$	0	0	$1/2$	0.024(1)
Ru	$1a$	0	0	0	0.021(1)
Lu_2RuIn					
Lu	$2h$	$1/2$	$1/2$	0.2171(1)	0.012(1)
In	$1b$	0	0	$1/2$	0.013(1)
Ru	$1a$	0	0	0	0.010(1)

Таблица 23. Основные межатомные расстояния в структурах Tm_2RuIn и Lu_2RuIn (монокристалльные данные).

Tm_2RuIn			Lu_2RuIn		
Атом1	Атом2	$d, \text{\AA}$	Атом1	Атом2	$d, \text{\AA}$
Tm	4Ru	2.9109(11)	Lu	4Ru	2.9070(4)
	Tm	3.210(3)		4In	3.2026(4)
	4In	3.2199(12)		Lu	3.2152(11)
	4Tm	3.4343(11)		4Lu	3.4253(4)
Ru	8Tm	2.9109(11)	Ru	8Lu	2.9070(4)
In	8Tm	3.2199(12)	In	8Lu	3.2026(4)

Соединения R_2RuIn кристаллизуются в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mmm$ и принадлежат к структурному типу Pt_2ZnCd [110], производному от структурного типа CsCl [111]. Кристаллическую структуру соединений можно представить в виде колонн, состоящих из двух типов чередующихся тетрагональных призм типа CsCl . Первый тип призм

центрирован атомами рутения, а второй тип – атомами индия. В вершинах всех призм находятся атомы редкоземельных элементов. Расположение атомов рутения и индия внутри призм упорядочено, в результате чего элементарная ячейка структур соединений R_2RuIn представляет собой удвоенный вариант ячейки CsCl (рис. 24). Различие в размерах центрирующих призмы атомов (Ru и In) влечет за собой изменение в размерах тетрагональных призм. Так, расстояния Lu-Ru и Lu-In внутри призм различаются почти на $0.3 \text{ \AA}$ (табл. 23). При этом величины межатомных расстояний Lu-Ru лишь немного превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов, в то время как значения расстояний Lu-In выше даже суммы атомных радиусов атомов Lu и In.

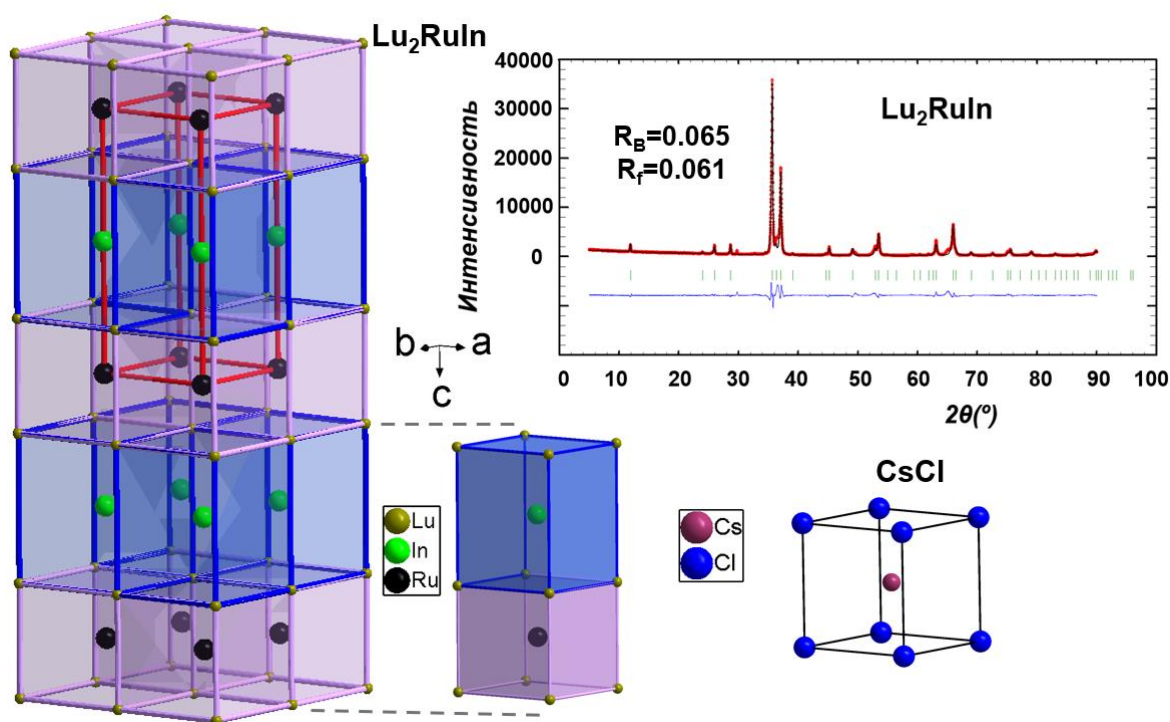


Рис. 24. Кристаллическая структура соединения Lu_2RuIn и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Для подтверждения результатов PCA структуры соединений R_2RuIn ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) уточнены методом Ритвельда по порошковым рентгенограммам. В качестве исходной модели использовали данные, полученные из

рентгеноструктурного эксперимента. Рентгенограммы порошков хорошо согласуются со структурной моделью из РСА (рис. 24 и П1, табл. 24 и П1).

Таблица 24. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры соединения Lu_2RuIn по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	Lu_2RuIn
Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4/mmm$
Z	1
Параметры элементарной ячейки a , Å	3.4229(2)
c , Å	7.4110(5)
V , Å ³	86.83(9)
$D_{\text{расч.}}$, г/см ³	10.821
2θ , (°)	5-90.09
Количество отражений	46
Количество уточняемых параметров*	20
Параметры полуширины, U	0.13(3)
V	0.11(2)
W	0.014(4)
R_p/R_{wp}	0.048/0.065
R_{exp}	0.0354
χ^2	5.81
R_B/R_F	0.065/0.061

*Здесь и далее представлены профильные и структурные параметры.

По результатам ЛРСА все образцы получились неоднородными с основной фазой R_2RuIn , отклонение состава от стехиометрического (50-25-25) составило не более 3 ат. %. Примесные фазы, обнаруженные в образцах, представляют собой: оксид Lu_2O_3 [112], твердые растворы на основе двойного соединения RRu_2 [113], ($\text{HoRu}_{2-x}\text{In}_x$ и $\text{TmRu}_{2-x}\text{In}_x$), известный из литературных данных тройной интерметаллид $\text{Er}_{16}\text{Ru}_5\text{In}_{14}$ [36] и новые тройные соединения с областью гомогенности $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}$), которые будут обсуждаться в следующей части работы (рис. 25).

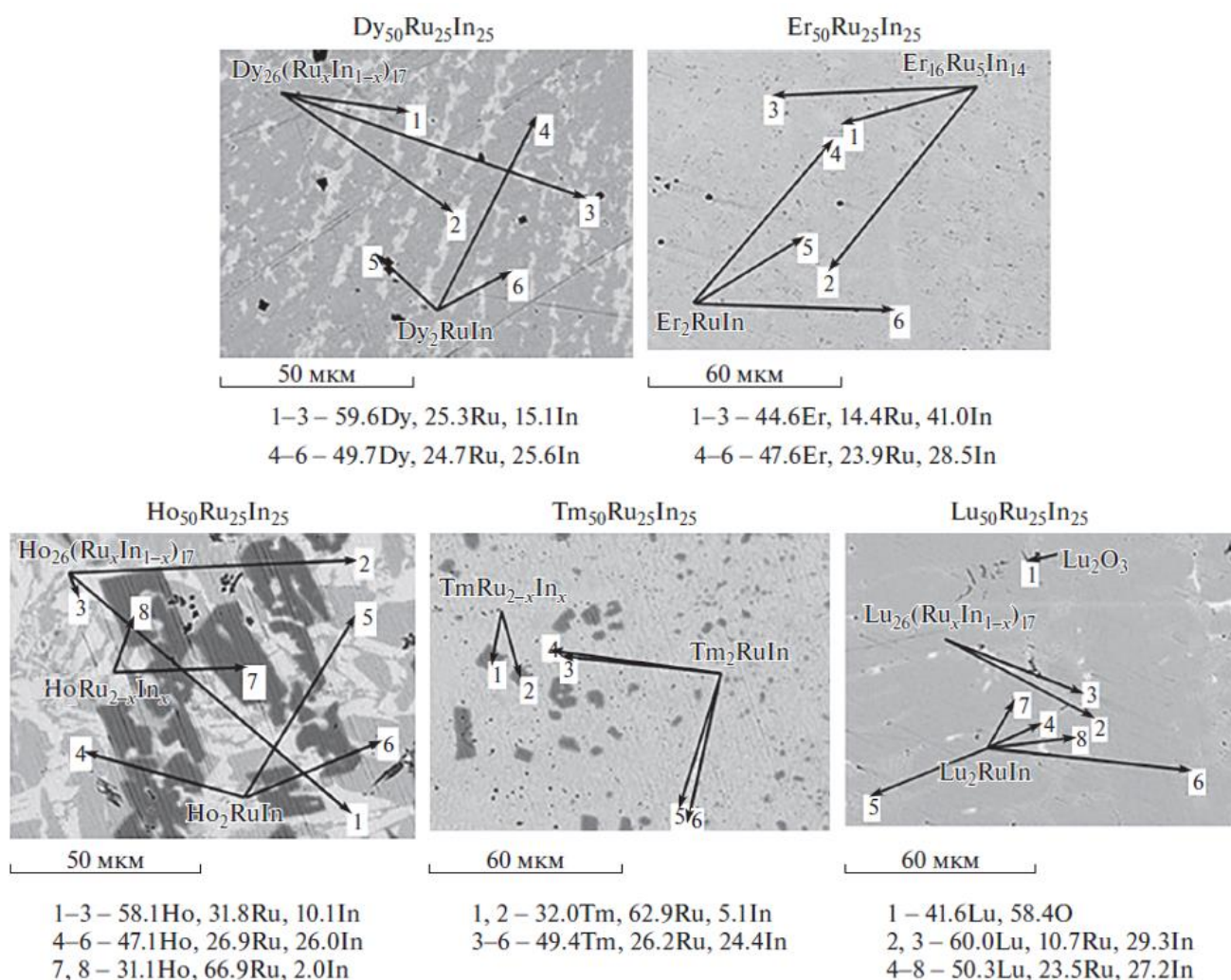


Рис. 25. Микроструктура образцов R₅₀Ru₂₅In₂₅ (ат. %).

В ходе работы получены образцы, состав фаз которых близок к 50-25-25, однако содержание рутения и индия варьировалось, но в сумме составляло около 50 ат. %. В рентгенограммах таких образцов присутствовали все отражения характерные для соединений R₂RuIn. В связи с чем сделано предположение о существовании соединений R₂RuIn в области гомогенности, лежащей на изоконцентрате 50 ат. % R. Для проверки этой гипотезы приготовлены сплавы R₅₀Ru₂₂In₂₈, R₅₀Ru₂₀In₃₀, R₅₀Ru₁₅In₃₅, R₅₀Ru₁₀In₄₀ для R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Результаты РФА полученных образцов подтверждают существование области гомогенности для всех пяти соединений. На рисунке 26 приведены фрагменты рентгенограмм образцов Dy₅₀Ru₂₅In₂₅, Dy₅₀Ru₂₂In₂₈, Dy₅₀Ru₂₀In₃₀, Dy₅₀Ru₁₅In₃₅, Dy₅₀Ru₁₀In₄₀, в первых трех из которых присутствуют оба наиболее интенсивных

рефлекса с hkl 110 и 102, характерных для соединений R_2RuIn , а в последних двух – только по одному рефлексу с hkl 110.

Отсутствие одного из рефлексов на рентгенограммах образцов $Dy_{50}Ru_{15}In_{35}$, $Dy_{50}Ru_{10}In_{40}$ связано с изменением симметрии элементарной ячейки. В сплавах $Dy_{50}Ru_{25}In_{25}$, $Dy_{50}Ru_{22}In_{28}$, $Dy_{50}Ru_{20}In_{30}$ образуется соединение Dy_2RuIn и, поскольку установлено, что оно существует в области гомогенности корректнее будет записать его формулу как $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, и далее по тексту будет использоваться именно такая запись. При концентрации рутения ниже 12 ат. % соединение $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ не образуется, а кристаллизуется твердый раствор на основе $DyIn$ (корректная формула $DyRu_xIn_{1-x}$) со структурой типа $CsCl$. Таким образом можно достоверно утверждать, что соединения $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ существуют в области 20-25 ат. % Ru . Ввиду того, что симметрия структуры $DyIn$ выше ($Pm\bar{3}m$), чем у соединения $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($P4/mmm$), на фрагментах рентгенограмм образцов $Dy_{50}Ru_{15}In_{35}$, $Dy_{50}Ru_{10}In_{40}$ присутствует только одно отражение, а при переходе к соединениям $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ происходит расщепление пика с hkl 110 на два – с hkl 110 и 102 из-за тетрагонального искажения элементарной ячейки. Все вышесказанное про соединения $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ в полной мере относится и к другим соединениям $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($R = Ho, Er, Tm, Lu$), различается только величина их областей гомогенности (табл. 25). По мере уменьшения содержания рутения и увеличения содержания индия в соединениях $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ происходит сдвиг рефлексов в сторону меньших углов 2θ (рис. 26), что связано с изменением параметров элементарных ячеек: параметр a увеличивается, а параметр c – уменьшается, то есть тетрагональное искажение уменьшается и элементарная ячейка стремится перейти в более симметричную – $CsCl$. В таблице 25 приведены результаты уточнения параметров элементарных ячеек соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ из области гомогенности по данным порошковой рентгеновской дифракции. Исследования образцов с содержанием рутения выше 25 ат. % не проводили.

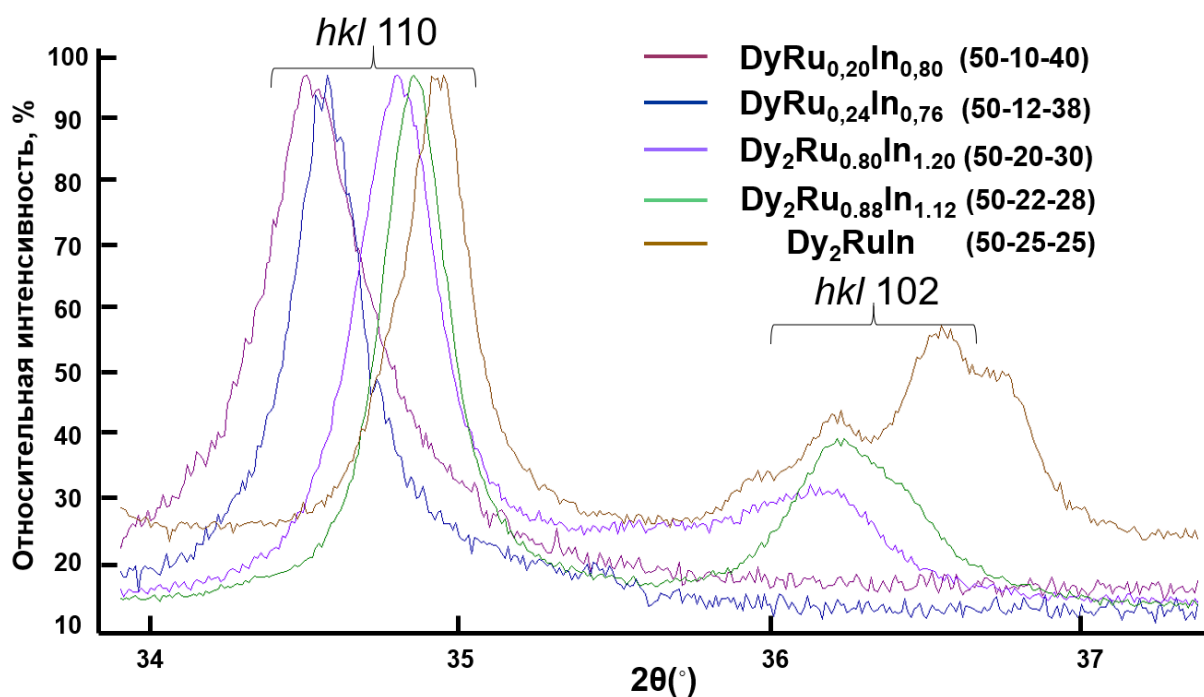


Рис. 26. Фрагменты рентгенограмм $\text{DyRu}_x\text{In}_{1-x}$ ($x=0.2$), $\text{DyRu}_x\text{In}_{1-x}$ ($x=0.24$), $\text{Dy}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ ($x=0.2$), $\text{Dy}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ ($x=0.12$), $\text{Dy}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ ($x=0$).

Таблица 25. Параметры и объемы элементарных ячеек соединений $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в области гомогенности.

Формула соединения	Параметры и объем эл. ячейки			Область гомогенности, x
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	
$\text{Dy}_2\text{Ru}_{0.80}\text{In}_{1.20}$	3.4990(6)	7.566(1)	92.51(7)	0-0.20
$\text{Dy}_2\text{Ru}_{0.88}\text{In}_{1.12}$	3.4715(2)	7.575(1)	91.29(6)	
Dy_2RuIn	3.4616(8)	7.596(3)	91.02(2)	
$\text{Ho}_2\text{Ru}_{0.52}\text{In}_{1.48}$	3.5011(2)	7.514(2)	92.10(4)	0-0.48
$\text{Ho}_2\text{Ru}_{0.78}\text{In}_{1.22}$	3.4763(12)	7.542(7)	91.14(7)	
Ho_2RuIn	3.4550(16)	7.561(8)	90.25(6)	
$\text{Er}_2\text{Ru}_{0.64}\text{In}_{1.36}$	3.4867(9)	7.445(2)	90.51(4)	0-0.36
$\text{Er}_2\text{Ru}_{0.89}\text{In}_{1.11}$	3.4654(3)	7.478(2)	89.80(3)	
Er_2RuIn	3.4474(19)	7.504(4)	89.18(6)	
$\text{Tm}_2\text{Ru}_{0.60}\text{In}_{1.40}$	3.4571(5)	7.354(19)	87.89(2)	0-0.40
$\text{Tm}_2\text{Ru}_{0.81}\text{In}_{1.19}$	3.4401(6)	7.371(3)	87.23(4)	
Tm_2RuIn	3.4261(11)	7.402(5)	86.88(6)	
$\text{Lu}_2\text{Ru}_{0.72}\text{In}_{1.28}$	3.4415(6)	7.371(2)	87.30(2)	0-0.28
$\text{Lu}_2\text{Ru}_{0.86}\text{In}_{1.14}$	3.4319(6)	7.392(3)	87.06(3)	
Lu_2RuIn	3.4229(2)	7.4110(5)	86.83(9)	

Продолжая анализ закономерностей изменения параметров элементарных ячеек полученных соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), но теперь в зависимости от типа РЗЭ в соединении, можно отметить, что в ряду от Dy к Lu параметры и объемы элементарных ячеек интерметаллидов уменьшаются вследствие лантанидного сжатия (табл. 25 и рис. 27).

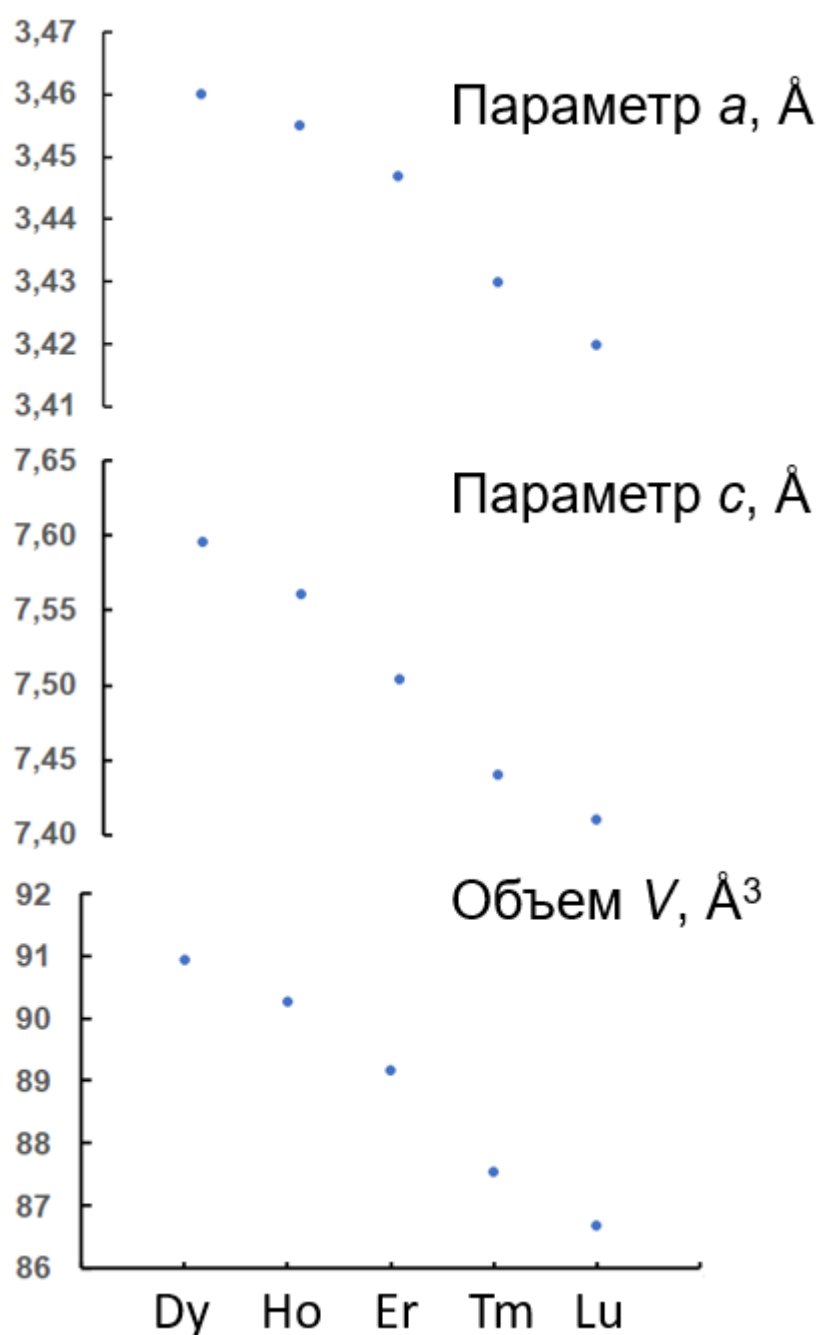


Рис. 27. Закономерность изменения параметров и объемов элементарных ячеек в ряду соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($x = 0$).

Для всех пяти соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) определены их температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 28 и П2, табл. 20). Соединения не претерпевают фазовых переходов до плавления. Фазовый состав образцов до и после плавления идентичен, что подтверждает проведенный РФА сплавов после термического анализа, и свидетельствует о конгруэнтном характере плавления соединений.

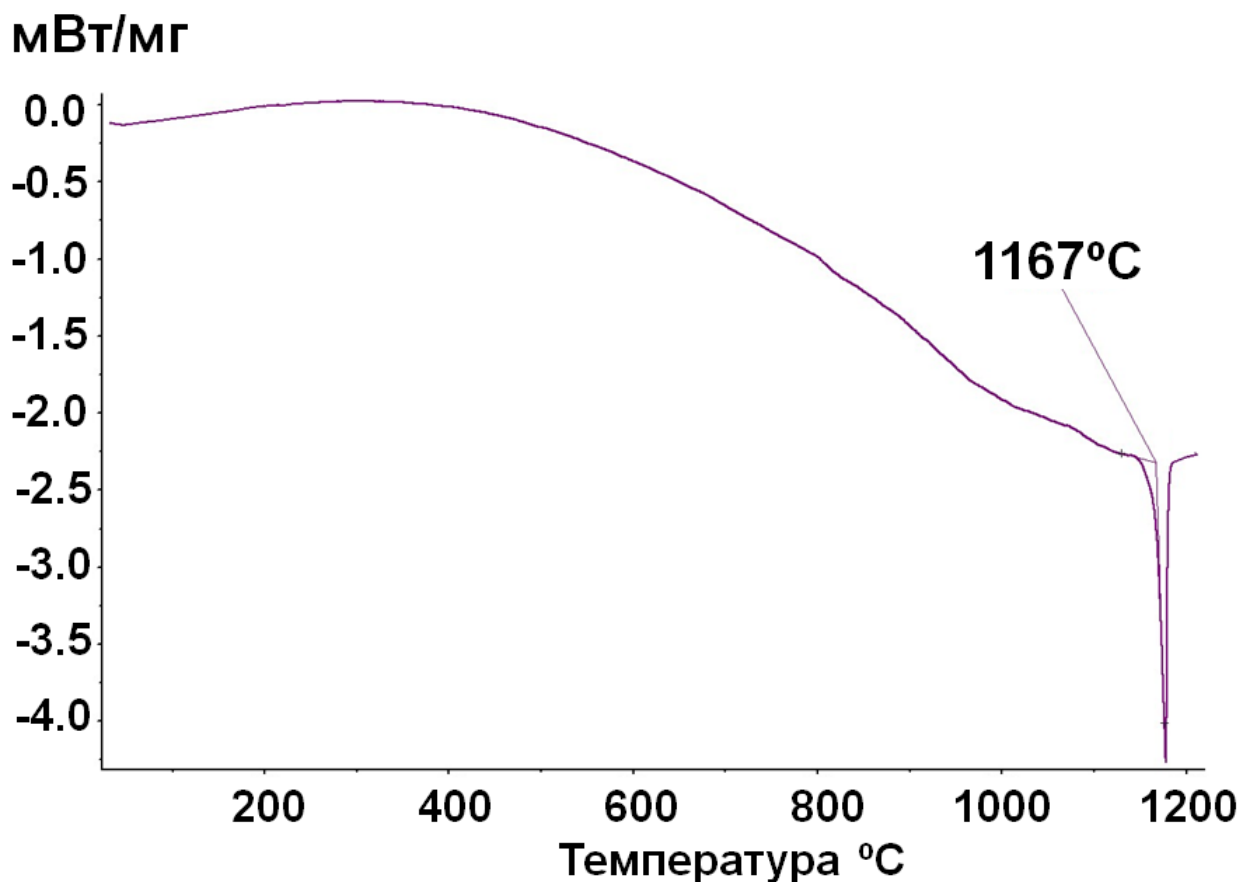


Рис. 28. ДСК-кривая образца состава $Lu_{50}Ru_{25}In_{25}$.

4.2 Соединения $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$

В некоторых образцах $R_{50}Ru_{25}In_{25}$, помимо соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, присутствовали фазы, составы которых, согласно ЛРСА, составляли 60 ат. % R, а содержание Ru и In варьировалось, но в сумме было равно около 40 ат. % (рис. 25). При этом рефлексы на рентгенограммах, соответствующие этим фазам, занимали примерно одинаковое положение, из чего можно предположить, что примесные фазы представляют собой одно и то же соединение переменного состава. Из литературных источников известно, что на изоконцентрате 60 ат. % R существуют индида $Lu_{26}(T_xIn_{1-x})_{17}$ для $T = (Rh, Ir, Pt)$ [114], а также известен целый ряд галлидов $R_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ для $R = Y, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ [115, 116]. Таким образом, был проведен синтез сплавов состава $R_{60}Ru_{17}In_{23}$ (ат. %) для $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$, с целью получения соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$. Цель синтеза достигнута в полном объеме и получен целый ряд соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ для всех используемых РЗЭ ($Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Кристаллическая структура интерметаллида $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x=0.47$) определена по результатам монокристалльного эксперимента (табл. 26, 27). По полученной структурной модели проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для всего ряда синтезированных соединений (рис. ПЗ, табл. 28, П2, ПЗ).

Таблица 26. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$) (монокристалльные данные).

Формула соединения	$Nd_{26}Ru_8In_9$
Молекулярная масса	5592.18
Сингония	Тетрагональная
Излучение	MoK_{α} , 0.71073
a (Å)	12.1415(4)
c (Å)	16.2303(6)
V (Å ³)	2392.61(18)
Пространственная группа	$P4/mbm$
Структурный тип	$Sm_{26}(Co_xGa_{1-x})_{17}$
Z	2
$D_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	7.762
μ (мм ⁻¹)	34.271

F(000)	4706
Размер кристалла, мм	0.12 x 0.08 x 0.04
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$ (°)	2.372 - 30.519
Диапазон hkl	-17 $\leq h \leq$ 17 -17 $\leq k \leq$ 14 -23 $\leq l \leq$ 23
Коррекция поглощения	полуэмпирическая из эквивалентов
Max, min пропускание	0.0326, 0.0061
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²
Собрано отражений	36602
Независимых отражений	2003
с $I > 2\sigma(I)$, R_{int}	1640, 0.0597
Количество уточняемых параметров	85
GoF	1.289
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.042, 0.080
R1, wR2 (все отражения)	0.054, 0.083
$\Delta\rho_{\max} - \Delta\rho_{\min}$, e·Å ⁻³	1.735, -1.776

Таблица 27. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} в структуре Nd₂₆(Ru_xIn_{1-x})₁₇ (x = 0.47) (монокристалльные данные).

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z	U_{eq} , Å ²
Nd1	16l	0.5698(1)	0.7024(1)	0.8755(1)	0.028(1)
Nd2	8g	0.4199(1)	0.2979(1)	1/2	0.032(1)
Nd3	16l	0.3015(1)	0.4248(1)	0.6846(1)	0.035(1)
Nd4*	8k	0.1718(2)	0.3282(2)	0.0163(2)	0.025(1)
Nd4B*	4g	0.1504(14)	0.3496(14)	0	0.050(6)
Nd5*	8k	0.4940(20)	-0.0060(20)	0.6090(1)	0.042(3)
Nd6*	8k	0.0242(2)	0.4758(2)	0.8195(2)	0.029(1)
Nd6B*	4f	0	1/2	0.8442(8)	0.036(3)
In7	8k	0.3377(1)	0.1623(1)	0.7030(1)	0.028(1)
In8	4g	0.0907(1)	0.5907(1)	0	0.028(1)
In9	2a	1/2	1/2	0	0.030(1)
In10	4h	0.3444(1)	-0.1556(1)	1/2	0.032(1)
Ru11	4e	1/2	1/2	0.7870(1)	0.027(1)
Ru12	4e	1/2	1/2	0.5930(1)	0.027(1)
Ru13*	8k	0.1962(2)	0.3038(2)	0.8198(2)	0.025(1)
Ru14*	8k	0.1665(2)	0.3335(2)	0.8230(3)	0.025(1)

* Заселенность позиций атомами:

Nd4 составляет 0.42, Nd4В составляет 0.16, Nd5 составляет 0.5, Nd6 составляет 0.42, Nd6В составляет 0.16, Ru13 составляет 0.58, Ru14 составляет 0.42.

Таблица 28. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47(1)$) по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$\text{Nd}_{26}\text{Ru}_8\text{In}_9$
Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4/mbm$
Z	2
Параметры элементарной ячейки a , Å	12.1441(3)
c , Å	16.2614(6)
V , Å ³	2398.23(14)
$D_{\text{расч.}}$, г/см ³	7.744
2θ , (°)	5-95.09
Количество отражений	545
Количество уточняемых параметров	28
Параметры полуширины, U	0.021(1)
V	-0.009(9)
W	0.023(2)
R_p/R_{wp}	0.024/0.032
R_{exp}	0.0284
χ^2	1.30
R_B/R_F	0.072/0.056

Соединения $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mbm$ и принадлежат к структурному типу $\text{Sm}_{26}(\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ [117]. Кристаллическую структуру соединений можно представить в виде колонн из соединенных гранями тетрагональных призм и антипризм с атомами РЗЭ в вершинах. Позиции внутри тетрагональных призм занимают атомы индия (InR_8), а внутри антипризм находятся атомы рутения (RuR_8). Укладка из призматических единиц имеет строго определенный порядок: одна призма, за которой следуют четыре антипризмы. В пространстве между колоннами атомы рутения центрируют тригональные призмы из атомов РЗЭ, а атомы индия находятся внутри сильно искаженных 8- и 9-вершинников, образованных атомами РЗЭ (рис. 29).

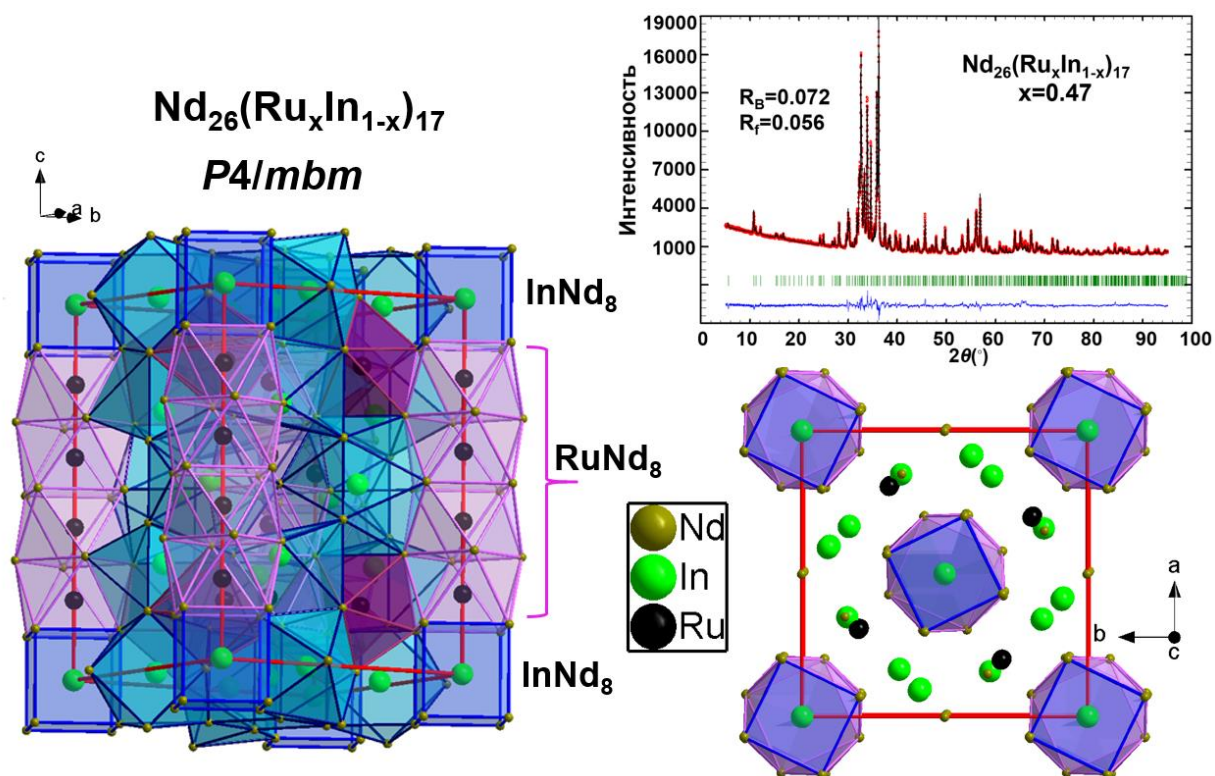


Рис. 29. Кристаллическая структура соединения $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x=0.47$) и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Расстояния внутри тетрагональных призм и антипризм между центрирующими атомами In, Ru и атомами Nd по результатам PCA (табл. 29) составляют $3.2922(6) \text{ \AA}$ (Nd-In) и лежат в пределах $2.9699(10)$ – $3.0665(11) \text{ \AA}$ (Nd-Ru). Все приведенные значения расстояний меньше сумм атомных радиусов соответствующих атомов, что свидетельствует о значительном химическом взаимодействии внутри колонн из тетрагональных призм и антипризм.

Таблица 29. Укороченные межатомные расстояния в структуре $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$) (монокристалльные данные).

Атом1	Атом2	$d, \text{ \AA}$
Ru11	4 Nd1	2.9699(10)
	4 Nd3	3.0665(11)
Ru12	4 Nd3	2.9756(10)
	4 Nd2	3.0404(11)

In9	8 Nd1	3.2922(6)
-----	-------	-----------

По результатам ЛРСА во всех образцах $R_{60}Ru_{17}In_{23}$, кроме основной фазы $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, присутствовало незначительное количество примесей. Среди примесных фаз идентифицировать удалось только фазу $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, которая, например, содержится в образце $Ho_{60}Ru_{17}In_{23}$ (рис. 30) и представляется собой соединение с областью гомогенности $Ho_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, рассмотренное в предыдущем разделе работы. Остальные фазы содержатся в следовом количестве и их отражения не присутствуют на рентгенограммах.

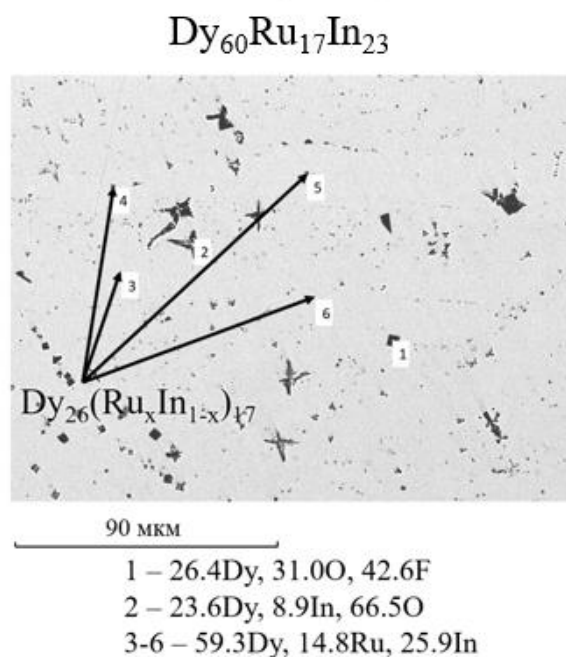
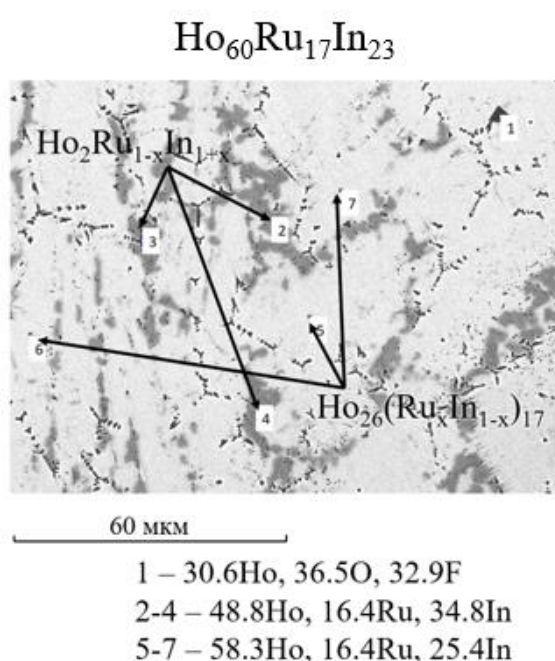
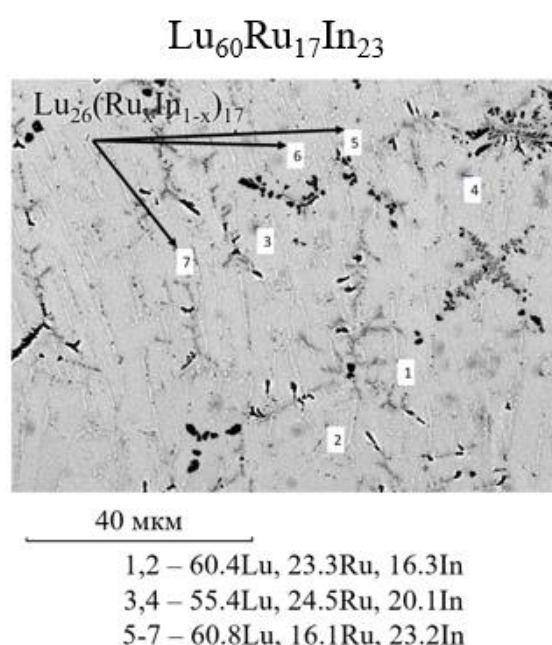
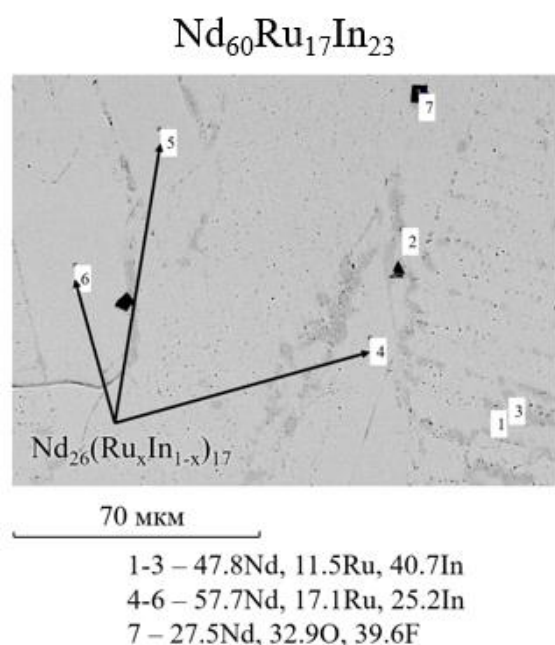


Рис. 30. Микроструктура образцов $R_{60}Ru_{17}In_{23}$ (ат. %).

Кроме того, установлено, что полученные соединения для $R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ существуют в области гомогенности. Для определения границ области существования соединений синтезированы интерметаллиды составов: $R_{60}Ru_{10}In_{30}$, $R_{60}Ru_{15}In_{25}$, $R_{60}Ru_{20}In_{20}$ для $R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$. На рисунке 31 приведены фрагменты дифрактограмм образцов с основной фазой $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47, 0.35, 0.28$. В таблице 30 представлены результаты уточнения параметров элементарных ячеек соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ из области гомогенности для $R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ по данным порошковой рентгеновской дифракции. По мере уменьшения содержания рутения и увеличения содержания индия происходит сдвиг самых интенсивных отражений в сторону меньших углов 2θ , что связано с увеличением параметров a и c элементарной ячейки соединения $Lu_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ в области гомогенности. Аналогичные зависимости прослеживаются и для других соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm$). По совокупности результатов ЛРСА и РФА установлено, что величина области гомогенности у обсуждаемых соединений практически одинакова, составляет 8 ат. % и лежит в пределах $0.28 < x < 0.47$.

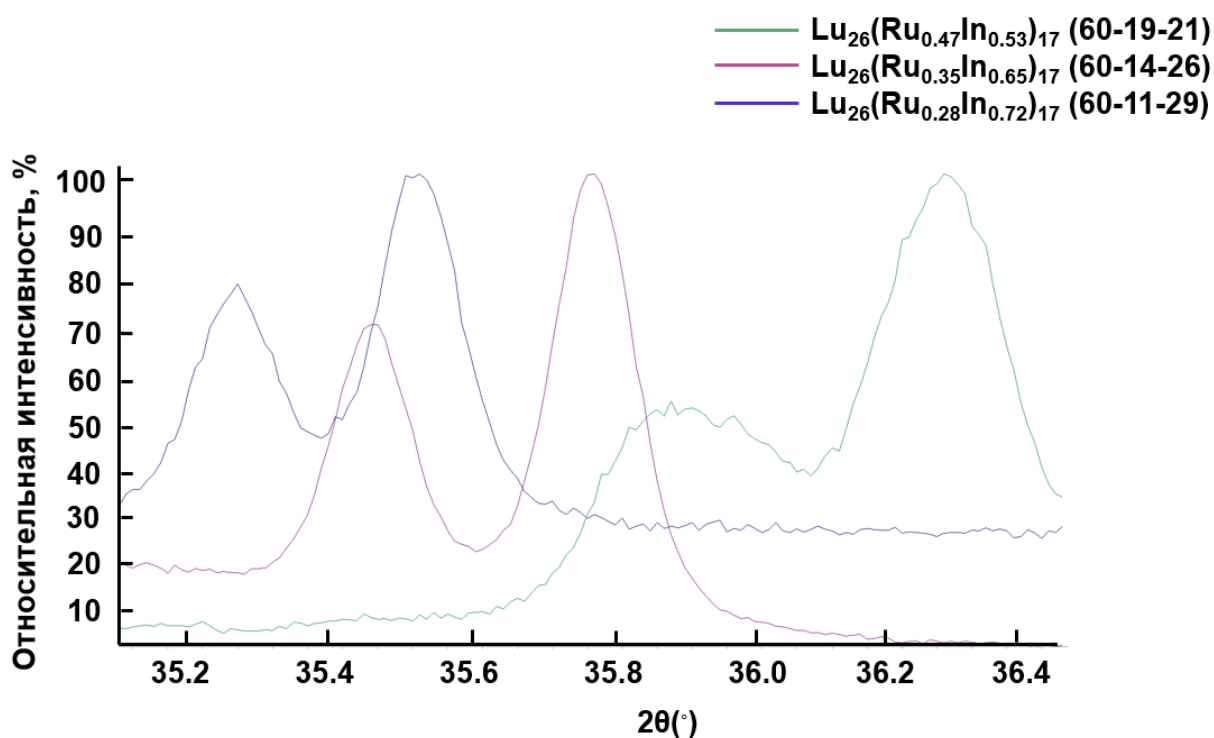


Рис. 31. Фрагменты рентгенограмм $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$), $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.35$), $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.28$).

Таблица 30. Параметры и объемы элементарных ячеек соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в области гомогенности $0.28 < x < 0.47$.

Формула соединения	Параметры и объем эл. ячейки		
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_{0.28}\text{In}_{0.72})_{17}$	11.9005(3)	16.182(4)	2291.7(4)
$\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_{0.38}\text{In}_{0.62})_{17}$	11.8615(2)	16.1124(5)	2266.9(3)
$\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_{0.47}\text{In}_{0.53})_{17}$	11.8011(10)	16.018(2)	2230.8(3)
$\text{Ho}_{26}(\text{Ru}_{0.28}\text{In}_{0.72})_{17}$	11.8013(4)	16.1025(9)	2242.6(3)
$\text{Ho}_{26}(\text{Ru}_{0.39}\text{In}_{0.61})_{17}$	11.7518(2)	16.0314(5)	2214.1(1)
$\text{Ho}_{26}(\text{Ru}_{0.47}\text{In}_{0.53})_{17}$	11.7186(16)	15.937(6)	2188.6(7)
$\text{Er}_{26}(\text{Ru}_{0.28}\text{In}_{0.72})_{17}$	11.7981(3)	16.0417(7)	2232.9(1)
$\text{Er}_{26}(\text{Ru}_{0.38}\text{In}_{0.62})_{17}$	11.7519(4)	15.9951(6)	2209.1(2)
$\text{Er}_{26}(\text{Ru}_{0.47}\text{In}_{0.53})_{17}$	11.7092(9)	15.9520(20)	2187.1(3)
$\text{Tm}_{26}(\text{Ru}_{0.28}\text{In}_{0.72})_{17}$	11.7021(9)	15.8963(12)	2176.81(12)
$\text{Tm}_{26}(\text{Ru}_{0.38}\text{In}_{0.62})_{17}$	11.6533(7)	15.8549(10)	2153.1(1)
$\text{Tm}_{26}(\text{Ru}_{0.47}\text{In}_{0.53})_{17}$	11.6165(9)	15.823(3)	2135.2(3)
$\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_{0.28}\text{In}_{0.72})_{17}$	11.6621(3)	16.0012(3)	2177.01(4)
$\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_{0.35}\text{In}_{0.65})_{17}$	11.6122(8)	15.8444(3)	2136.41(14)
$\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_{0.47}\text{In}_{0.53})_{17}$	11.5790(5)	15.8365(11)	2123.25(16)

Для соединений $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) при $x=0.47$ определены их температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 32 и П4, табл. 20). Соединения не претерпевают фазовых переходов до плавления. Фазовый состав образцов до и после плавления идентичен, что подтверждает проведенный РФА сплавов после термического анализа, и свидетельствует о конгруэнтном характере плавления соединений. Величины температур плавления увеличиваются в ряду от $\text{Pr}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ к $\text{Lu}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

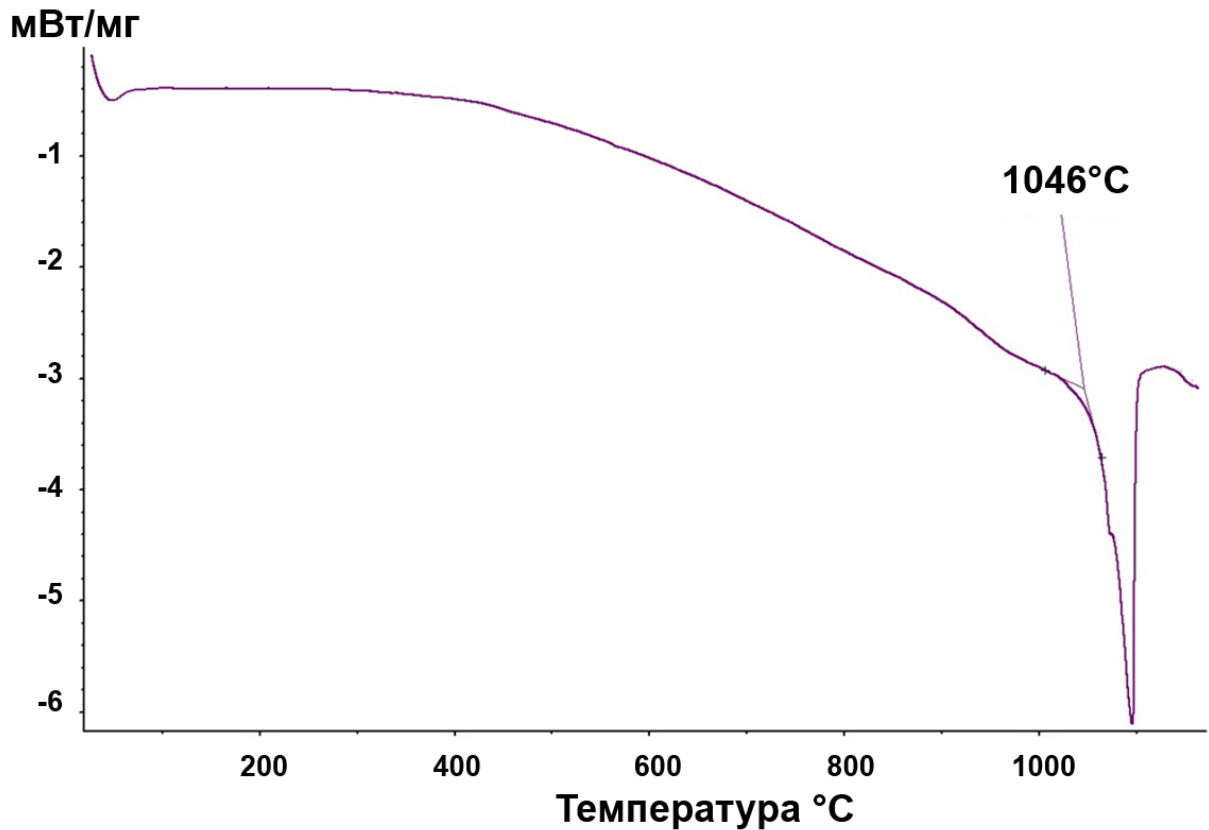


Рис. 32. ДСК-кривая образца состава $\text{Dy}_{60}\text{Ru}_{17}\text{In}_{23}$.

Для образцов $\text{Nd}_{60}\text{Ru}_{17}\text{In}_{23}$ и $\text{Dy}_{60}\text{Ru}_{17}\text{In}_{23}$ выполнены измерения полевых зависимостей намагниченности в полях до 50 кЭ при температуре 2 К, а также получены температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости в диапазоне 2-300К в режимах без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле 100 Э (FC).

Зависимости намагниченности (M) от приложенного поля (H) при $T = 2$ К имеют вид петли гистерезиса характерной для ферромагнетиков (рис. 33). В полях 50 кЭ намагниченность выходит на насыщение и примерно равна $1.45 \mu_B/\text{Nd}$ и $3.9 \mu_B/\text{Dy}$ для образцов, содержащих $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ соответственно. Коэрцитивная сила (H_c) для $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ составляет около 1600 Э, а для $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ – 10 кЭ. Образцы с такими большими значениями коэрцитивных сил сложно размагнитить, поэтому их можно отнести к магнитотвердым материалам.

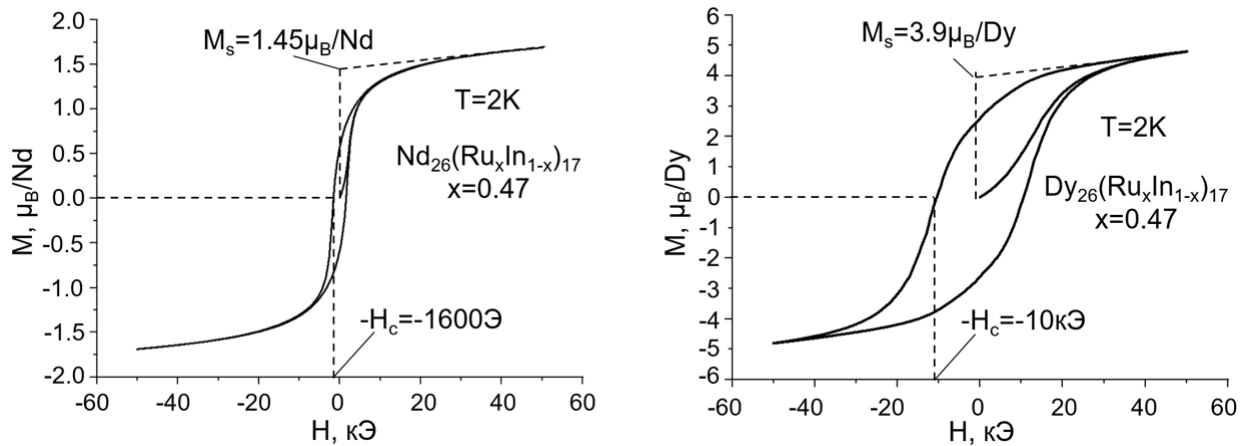


Рис. 33. Петли магнитного гистерезиса для $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

На рисунке 34 представлены температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости для образца $\text{Nd}_{60}\text{Ru}_{17}\text{In}_{23}$, содержащего $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$. Расходимость намагниченностей образца, измеренных в режимах FC и ZFC практически отсутствует в высокотемпературной области. Намагниченность в отсутствии внешнего магнитного поля в низкотемпературной области выходит на максимум, а намагниченность в поле 100 Э продолжает расти, а затем выходит на константу. Температура T_c , при которой появляется различие между значениями намагниченностей, измеренных в режимах ZF и ZFC, может соответствовать переходу соединения $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ в ферромагнитное состояние и составляет 17 К. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры при высоких температурах ($T > 200$ К) можно аппроксимировать законом Кюри-Вейса с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = 17$ К. Рассчитанное значение эффективного магнитного момента из данной зависимости $\mu_{\text{eff}} = 3.3 \mu_B/\text{Nd}$ близко к теоретическому значению магнитного момента для иона Nd^{3+} ($3.62 \mu_B$).

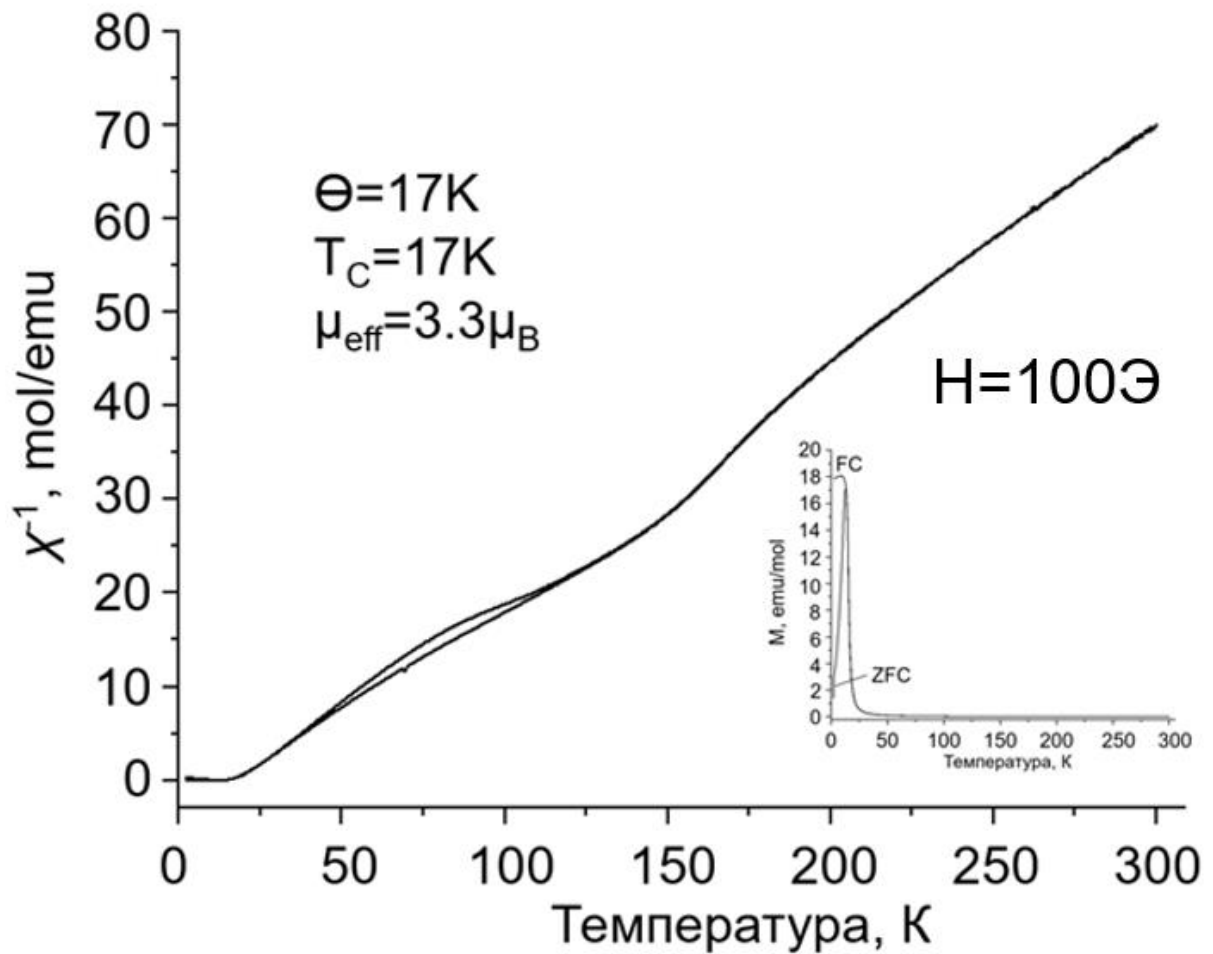


Рис. 34. Температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости для $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

Намагниченность образца $\text{Dy}_{60}\text{Ru}_{17}\text{In}_{23}$, содержащего $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ в поле 100 Э (FC) монотонно уменьшается с увеличением температуры (рис. 35). Зависимость намагниченности от температуры в нулевом поле (ZFC) имеет немонотонный характер. Выше температуры 30 К график намагниченности в режиме ZFC обратно пропорционален температуре, аналогично зависимости намагниченности в ненулевом поле. При температуре 30 К намагниченность образца в нулевом поле выходит на локальный максимум и при дальнейшем охлаждении отклоняется, в меньшую сторону, от графика намагниченности в режиме FC, проходя через еще один максимум, а затем снижаясь практически до нуля. Такое расхождение графиков зависимостей намагниченности при $T_c = 30$ К может быть связано с переходом соединения $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ в магнитоупорядоченное состояние. Зависимость обратной магнитной

восприимчивости от температуры аппроксимируется законом Кюри-Вейса в широком температурном диапазоне ($T > 70$ K) с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = 30$ K (рис. 35). Рассчитанное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 12.45 \mu_B/\text{Dy}$ несколько выше теоретического значения магнитного момента для иона Dy^{3+} ($10.63 \mu_B$), что может быть связано с наличием примесей в образце.

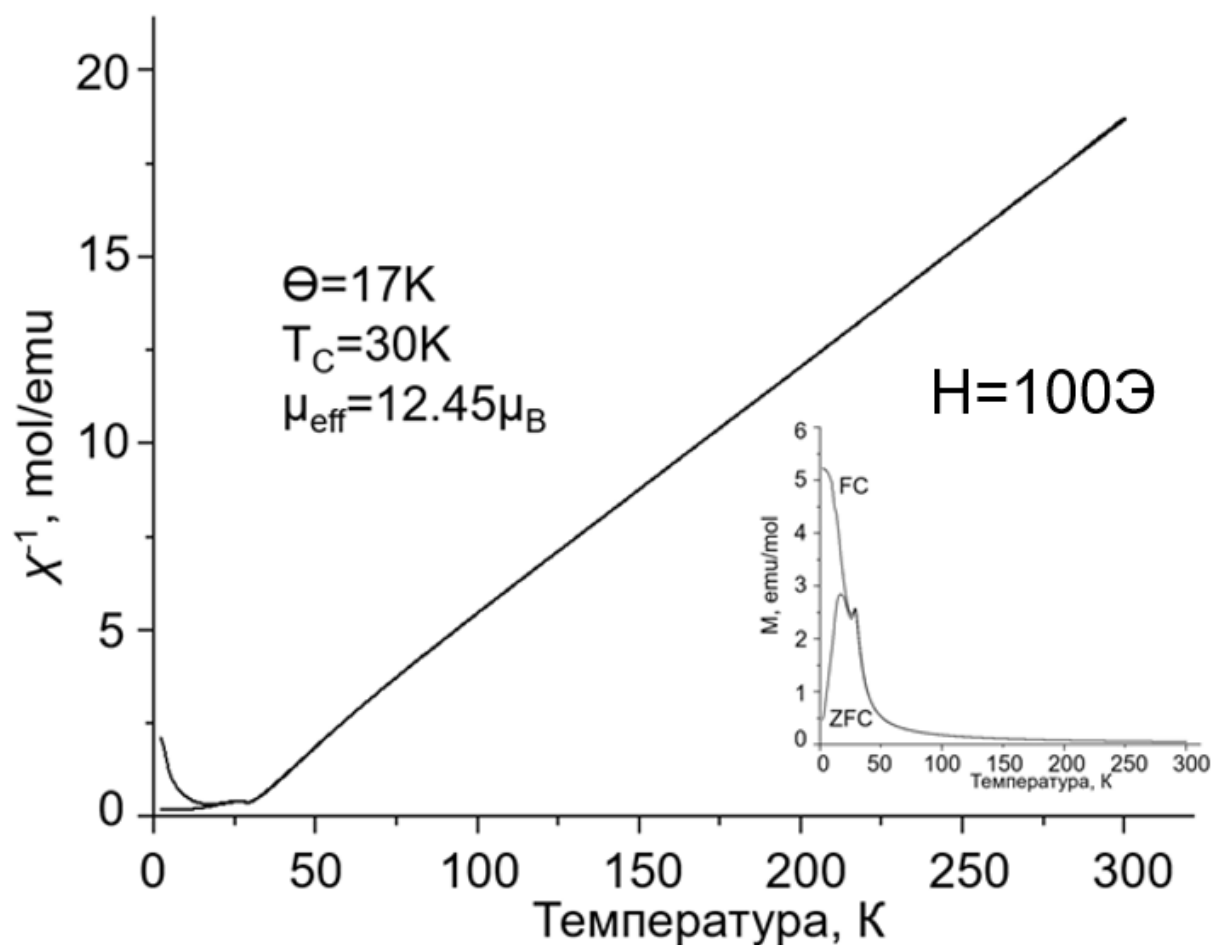


Рис. 35. Температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости для $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

4.3 Соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ и $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$

В области с высоким содержанием редкоземельного элемента тройных систем R-Ru-X известна целая группа интерметаллидов рутения состава $\text{R}_{23}\text{Ru}_7\text{X}_4$ (R = La-Nd, X = Mg, Al, Cd) кристаллизующихся в структурном типе $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$ [118]. Соединения $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ и $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Cd}_4$ по данным работы [119] являются антиферромагнетиком и ферромагнетиком соответственно. Кроме того, рассчитанные значения магнитных моментов атомов позволили авторам установить флуктуации валентности у атомов церия ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). Такие флуктуации валентности у атомов церия характерны и для соединения $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ [120], при этом авторы работы отмечают, что помимо низкого значения магнитного момента для атомов церия по сравнению с рассчитанным для иона Ce^{3+} , переменнo-валентное состояние атомов церия сказывается и на размерах элементарной ячейки кристаллической структуры соединения. Так, параметры и объем элементарной ячейки соединения $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ меньше, чем у изоструктурного ему $\text{Nd}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$, хотя общей закономерностью в ряду изоструктурных соединений РЗЭ является уменьшение размеров их элементарных ячеек при увеличении атомного номера РЗЭ, входящего в состав соединения. В работе [121] получено соединение $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{Al}_{4-x}$ и установлено, что данный интерметаллид существует в области гомогенности, границы которой лежат в пределах $0 \leq x \leq 2.97$. Авторы работы сообщают о наличии в структуре соединения anomalно коротких межатомных расстояний Ce-Ru (2.630 Å, 2.562 Å), что также может свидетельствовать о существовании у атомов церия флуктуации валентности, однако измерений физических свойств соединения $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{Al}_{4-x}$ в работе не проводили.

В настоящей работе проведен синтез сплавов состава $\text{R}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ (ат. %), соответствующего формуле $\text{R}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, для R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, однако, по совокупности результатов РФА и ЛРСА, только для празеодима получено соединение $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ со структурным типом $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$. По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что интерметаллид $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ изоструктурен известному из литературных данных соединению $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$.

Структура соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ уточнена по методу Ритвельда с использованием структурной модели $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ (табл. 31, 32).

Таблица 31. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$
*Содержание основной фазы, масс. %	94
Сингония	Гексагональная
Пространственная группа	$P6_3mc$
Z	2
Параметры элементарной ячейки a , Å	9.9260(7)
c , Å	22.4109(2)
V , Å ³	1912.2(3)
$D_{\text{расч.}}$, г/см ³	7.655
2θ , (°)	7-90.09
Количество отражений	418
Количество уточняемых параметров	41
Параметры полуширины, U	0.482(7)
V	-0.287(5)
W	0.075(10)
R_p/R_{wp}	0.028/0.035
R_{exp}	0.0130
χ^2	7.41
R_B/R_F	0.095/0.070

*6 масс. % Pr_3In

Таблица 32. Координаты атомов в структуре $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z
Pr1	6c	0.1291(11)	0.8709(11)	0.3655(19)
Pr2	6c	0.2034(10)	0.7966(10)	0.2277(20)
Pr3	6c	0.2006(10)	0.7994(10)	0.065(2)
Pr4	6c	0.5461(10)	0.4539(10)	0.1503(20)
Pr5	6c	0.5380(11)	0.4621(11)	0.4196(19)
Pr6	6c	0.7858(14)	0.2142(14)	0.0146 (18)
Pr7	6c	0.7908(12)	0.2092(12)	0.2818(16)
Pr8	2b	1/3	2/3	0.371(2)
Pr9	2a	0	0	0

In1	6c	0.8803(11)	0.1197(11)	0.138(2)
In2	2a	0	0	0.270(2)
Ru1	6c	0.4881(9)	0.5119(9)	0.309(2)
Ru2	6c	0.8663(14)	0.1337(14)	0.4419(20)
Ru3	2b	1/3	2/3	0.121(3)

Интерметаллид $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ кристаллизуется в гексагональной ячейке с пространственной группой $P6_3mc$. Кристаллическую структуру $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ можно представить чередующимися слоями двух типов. Слои первого типа представляют собой совокупность Ru-центрированных тригональных призм (RuPr_6), соединенных друг с другом общими вершинами и ребрами, которые образуют симметричные циклические фрагменты (рис. 36). Слои второго типа состоят из Ru-центрированных тригональных призм (RuPr_6), ориентированных вдоль оси c элементарной ячейки, пустых тетраэдров индия, расположенных на поворотной оси третьего порядка (3), и пустых октаэдров из атомов празеодима, при этом все эти многогранники не касаются друг друга. Интересно отметить образование изолированных тетраэдрических кластеров из атомов индия при столь высоком содержании празеодима (68 ат. %) и низком содержании индия (11 ат. %). Однотипные слои по мере движения вдоль оси c элементарной ячейки преобразуются друг в друга под действием винтовой оси второго порядка (2_1), обеспечивая послойное заполнение элементарной ячейки. Соединения с таким послойным заполнением элементарной ячейки известны как для двойных, так и для тройных интерметаллидов. В частности, одним из простейших соединений является соединение Ce_7Ru_3 [122], структура которого построена только из слоев тригональных призм первого типа. Известны также тройные алюминиды и индида (X) рутения и редкоземельных элементов состава R_4RuX [121], в структурах которых можно выделить оба типа слоев, чередующихся друг с другом вдоль оси c элементарной ячейки в соотношении 1:1. В структуре соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ меняется порядок чередования слоев 1 и 2 типа: каждый из слоев второго типа разделен двумя слоями первого типа. Известен интерметаллид $\text{La}_{15}\text{Rh}_5\text{Cd}_2$ [123], в структуре которого можно выделить также слои первого типа, образованные Rh-центрированными тригональными призмами (RhLa_6), и слои

второго типа, представленные пустыми тетраэдрами (Cd_4), октаэдрами (La_6) и Rh-центрированными тригональными призмами RhLa_6 . Слои типов 1 и 2 в соединении $\text{La}_{15}\text{Rh}_5\text{Cd}_2$ чередуются в соотношении 3:1 соответственно. Все эти соединения по принципу структурообразования можно объединить в целое семейство интерметаллидов, а полученное в данной работе соединение дополняет этот ряд соединений.

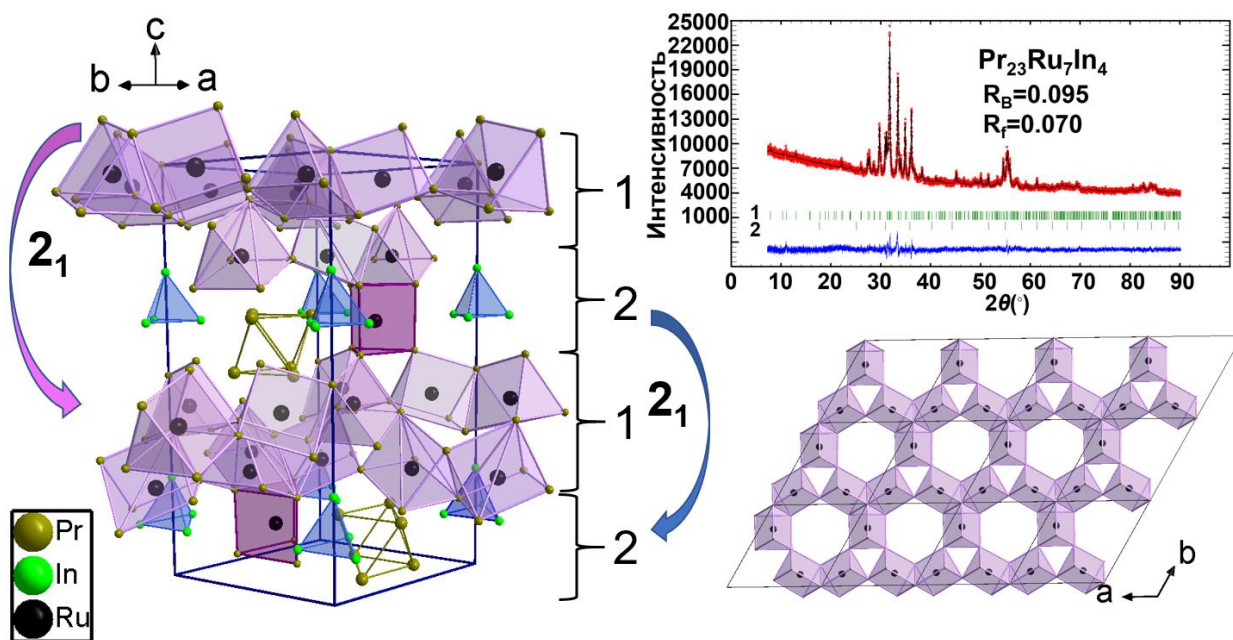
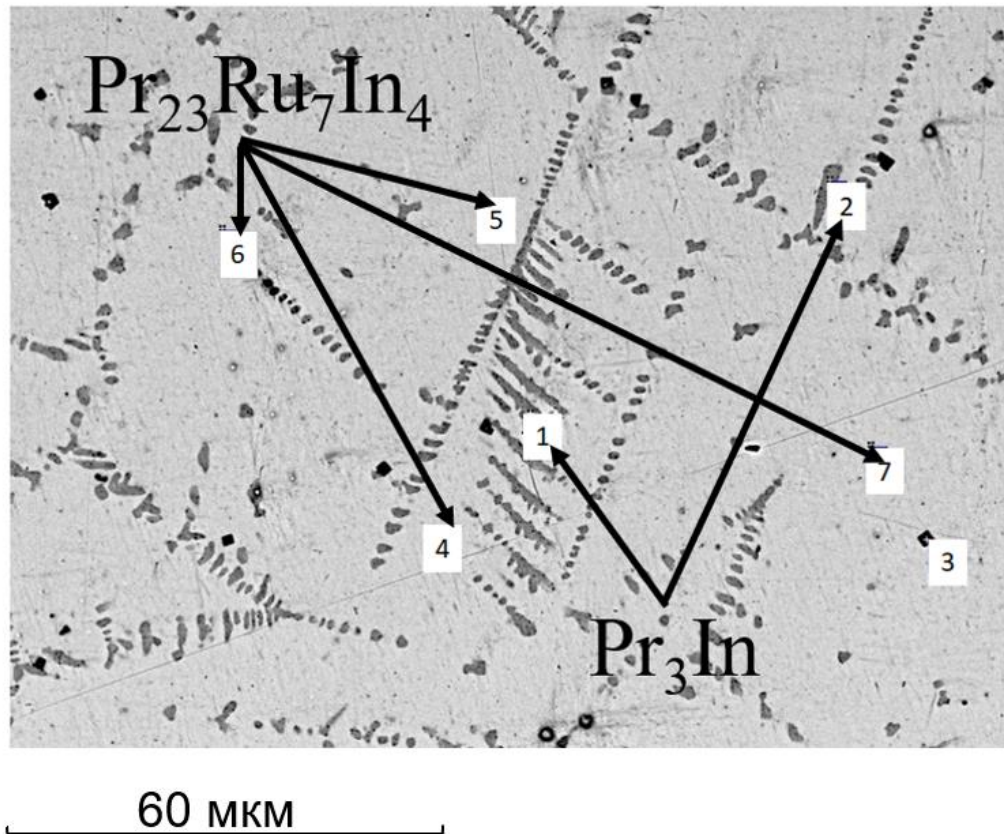


Рис. 36. Кристаллическая структура соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга:

1 – соединение $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, 2 – соединение Pr_3In .

По результатам ЛРСА исследуемый образец состава $\text{Pr}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ содержит три фазы: тройное соединение $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, небольшие количества (около 6 масс. %) бинарного соединения Pr_3In , отражения которого присутствуют на рентгенограмме образца и следовые количества оксофторида празеодима (рис. 37).



1,2 – 75.2Pr, 24.8In
 3 – 31.1Pr, 35.8O, 33.1F
 4-7 - 66.7Pr, 22.3Ru, 11.0In

Рис. 37. Микроструктура образца $\text{Pr}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ (ат. %).

Для соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ проведены измерения динамической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 2–300 К с напряженностью переменного поля 1 и 10 Э в нулевом внешнем магнитном поле и внешнем поле 100 Э. При температуре выше 30 К в нулевом поле сигналы на синфазной (действительной, χ') и противофазной (мнимой, χ'') составляющих динамической магнитной восприимчивости, соответствующие наличию магнитных переходов отсутствовали (рис. П5). При температуре ~25 К (рис. П5, 38, 39) наблюдается сигнал малой интенсивности, что можно объяснить малым количеством примесей, присутствующих в образце. По результатам ЛРСА Pr_3In присутствует в образце, однако для этого соединения известен магнитный переход при 58 К [124], который не наблюдался в ходе эксперимента. В то же время для соединения

Pr₃Ru известен переход в магнитоупорядоченное состояние при температуре 25 К [124]. Поскольку методами РФА и ЛРСА исследуется лишь небольшая часть всего образца, отсутствие сигнала, соответствующего соединению Pr₃In, можно объяснить тем, что в той части образца, на которой проводили магнитные измерения, примесная фаза Pr₃In отсутствовала, а присутствовали следы фазы Pr₃Ru. При температуре ~12 К наблюдается интенсивный сигнал на обеих компонентах динамической магнитной восприимчивости (рис. П5, 38). Из результатов измерений видно, что положение максимума на температурных зависимостях χ' и χ'' слабо, но все же зависит от частоты переменного магнитного поля - чем выше частота, тем при более высокой температуре расположен максимум и ниже интенсивность сигнала. Изменение вида температурных зависимостей при изменении амплитуды модуляции осциллирующего магнитного поля от 1 до 10 Ое не наблюдается (рис. П5, 38 и 39). Наложение постоянного магнитного поля напряженностью 100 Э приводит к значительному уменьшению максимальных значений $\chi'_{\max}$ и $\chi''_{\max}$ (рис. П5, 38, 39). Учитывая, что динамическая магнитная восприимчивость является частной производной намагниченности по полю ($\chi_{\text{ac}} = dM/dH$), уменьшение максимальной интенсивности сигнала свидетельствует об уменьшении наклона полевой зависимости намагниченности в поле 100 Э и приближению намагниченности к насыщению.

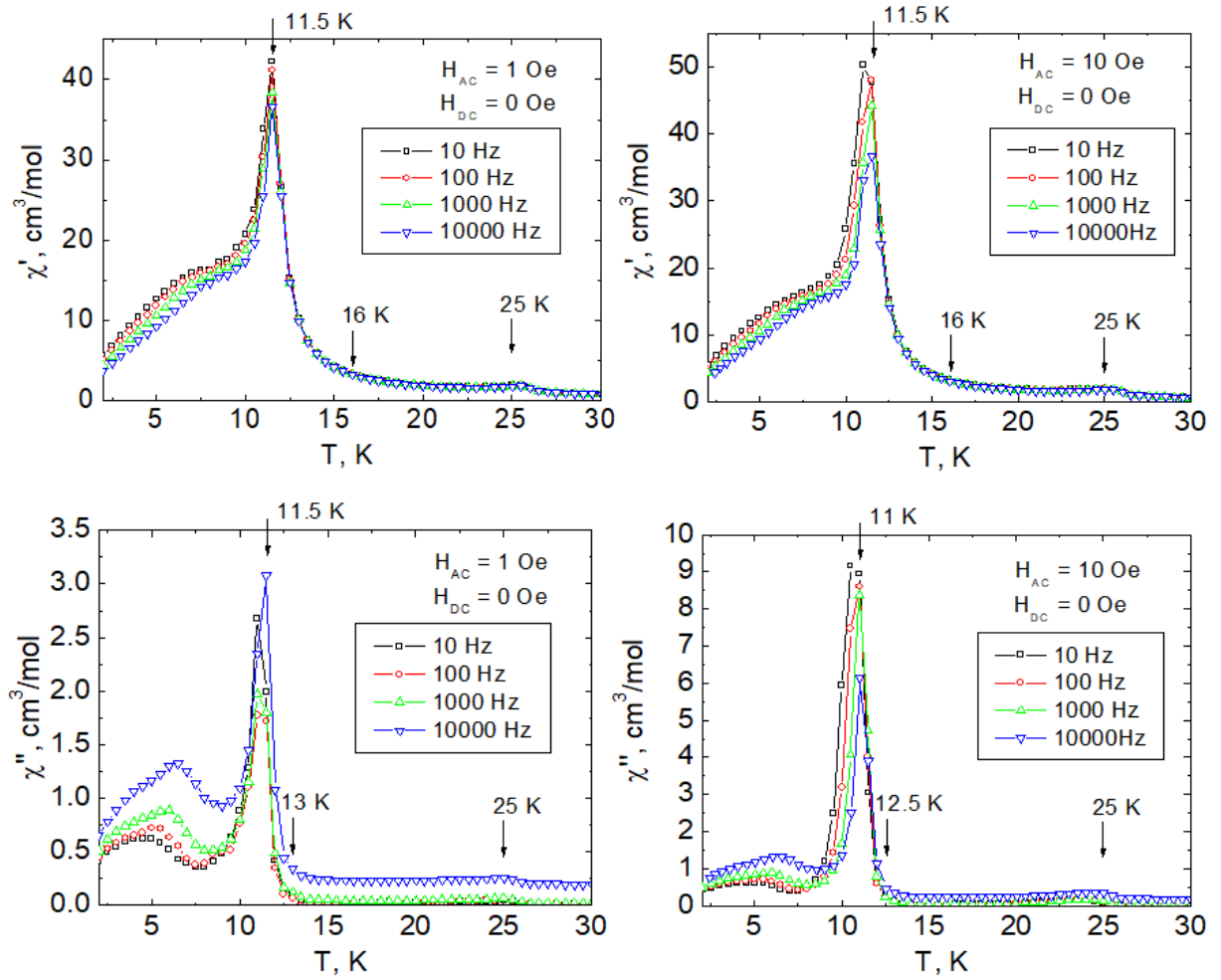


Рис. 38. Синфазная (вверху) и противофазная (внизу) температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости для образца $\text{Pt}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ в нулевом постоянном магнитном поле и переменном поле напряженностью 1 (слева) и 10 Э (справа) в диапазоне температур 2–30 К.

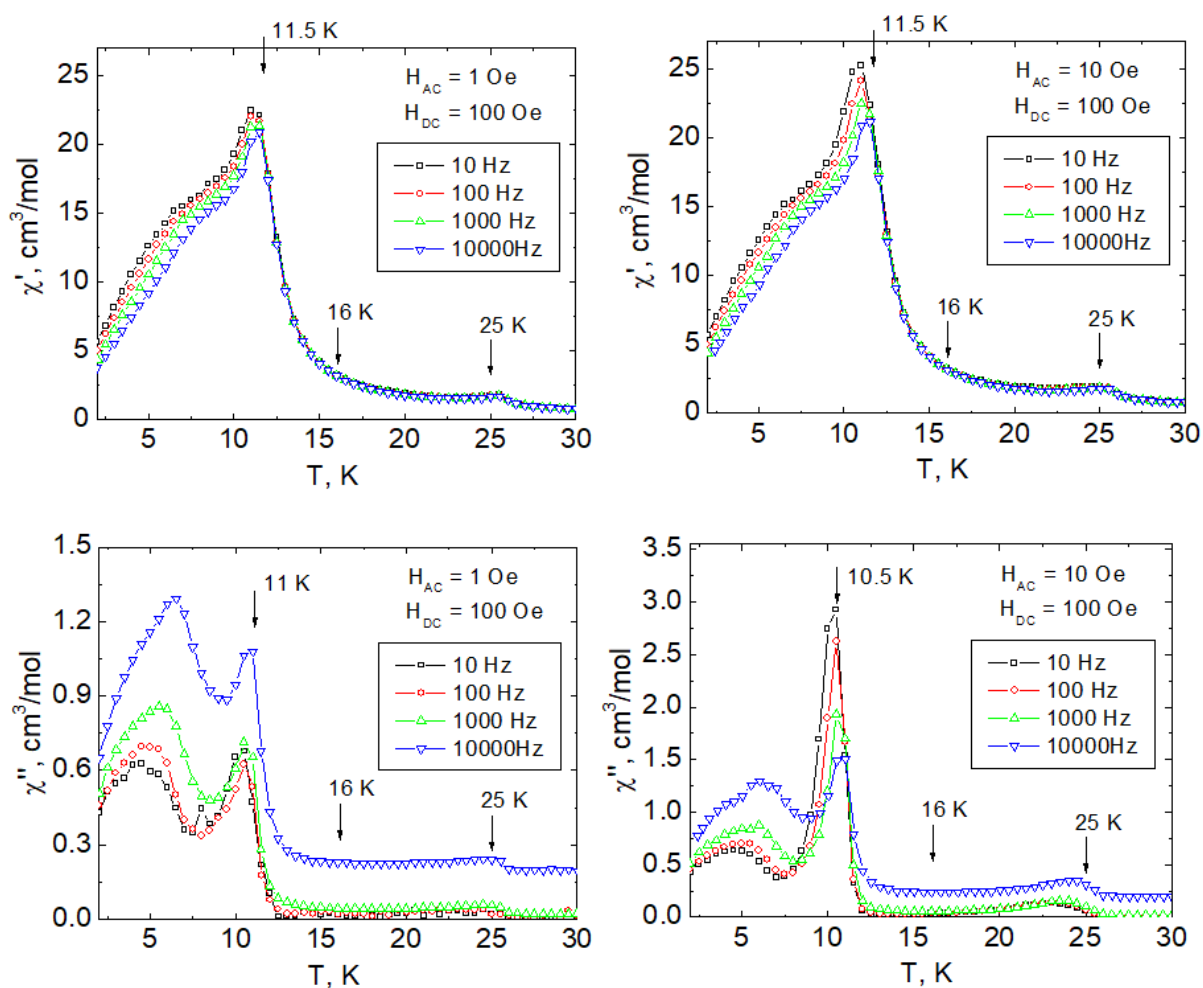


Рис. 39. Синфазная (вверху) и противофазная (внизу) температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости для образца $\text{Pr}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ в постоянном магнитном поле напряженностью 100 Э и переменном поле напряженностью 1 (слева) и 10 Э (справа) в диапазоне температур 2–30 К.

Измерения полевых зависимостей динамической магнитной восприимчивости при различных температурах (рис. 40, П6) обнаруживает появление отличных от нулевых значений сигналов χ'' в полях напряженностью до 1 Тл при температуре 2 К. Появление ненулевых сигналов χ'' указывает на поглощение части энергии переменного магнитного поля веществом, то есть на наличие медленной (относительно частоты переменного магнитного поля) релаксации намагниченности в образце. Наличие постоянного сигнала χ'' при максимально доступной на используемом оборудовании частоте - 10000 Гц, на

уровне $\sim 0.2 \text{ см}^3/\text{моль}$, наиболее вероятно связано с поглощением носителями заряда.

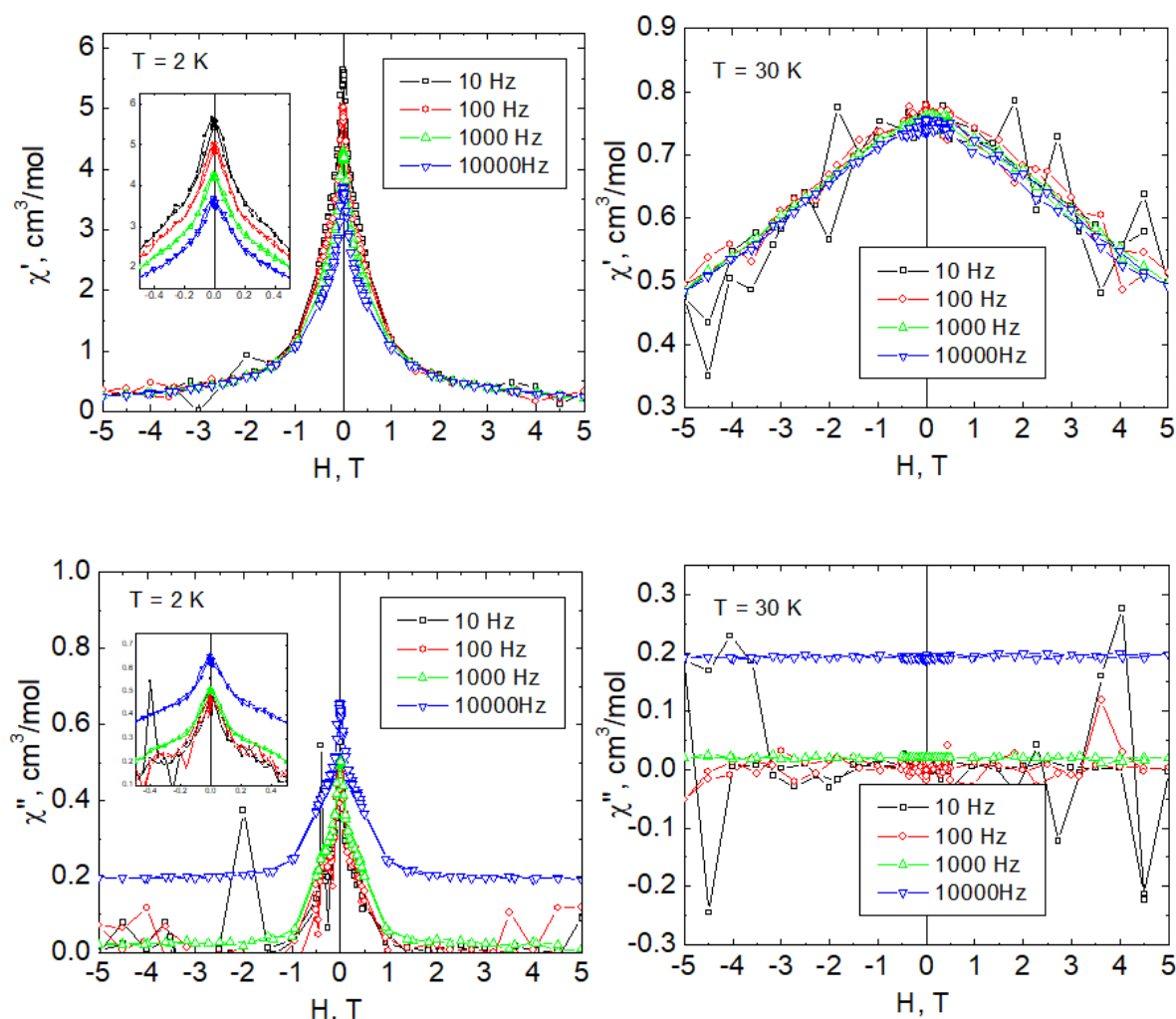


Рис. 40. Синфазная (вверху) и противофазная (внизу) полевые зависимости динамической магнитной восприимчивости для образца $\text{Pr}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ при температурах ниже (2 К, слева) и выше (30 К, справа) магнитного перехода.

Данные, полученные в результате измерений динамической магнитной восприимчивости, позволяют предположить антиферромагнитный тип магнитного упорядочения, переход в суперпарамагнитное состояние или в состояние спинового стекла при температуре ниже $\sim 10\text{--}12 \text{ К}$. В случае ферро-/ферромагнитного упорядочения, для температур ниже температуры перехода можно было бы ожидать относительно отклонение положения максимумов поля зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости

(рис. 40) во время измерений в процессе увеличения и уменьшения напряженности магнитного поля. Приближение $\chi'(H)$ и $\chi''(H)$ к нулевым значениям в магнитных полях около 2 Тл, а также частотная зависимость положения максимума на графиках $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ (рис. 38 справа) свидетельствует в пользу суперпарамагнитного состояния или состояния спинового стекла при 12 К. Важно подчеркнуть, что переход в суперпарамагнитное состояние можно наблюдать в наночастицах и/или образцах, когда магнитные ионы включаются в немагнитную матрицу посредством легирования. Последнее может привести к флуктуации состава, что, в свою очередь, может привести к переходу суперпарамагнитное состояние. В случае $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ магнитные ионы распределены равномерно по всей структуре, что исключает суперпарамагнитную природу обнаруженного перехода. Для лучшего понимания природы магнитного перехода необходимы исследования рассеяния нейтронов.

Согласно результатам ДСК, соединение $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ плавится при температуре 756 °С (рис. 41). После охлаждения образца проведен его рентгенофазовый анализ, результаты которого указывают на изменение фазового состава образца после плавления, что говорит об инконгруэнтном характере плавления соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$. Для определения структуры и состава соединения, образовавшегося после плавления, отобран монокристалл из охлажденного образца, проведен рентгеноструктурный эксперимент (табл. 33, 34) и установлено, что после термического анализа образовалось соединение состава $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$, которое кристаллизуется в тетрагональной ячейке с пространственной группой $I4/mcm$ со структурой, производной от структуры двойного соединения Y_3Rh_2 [125].

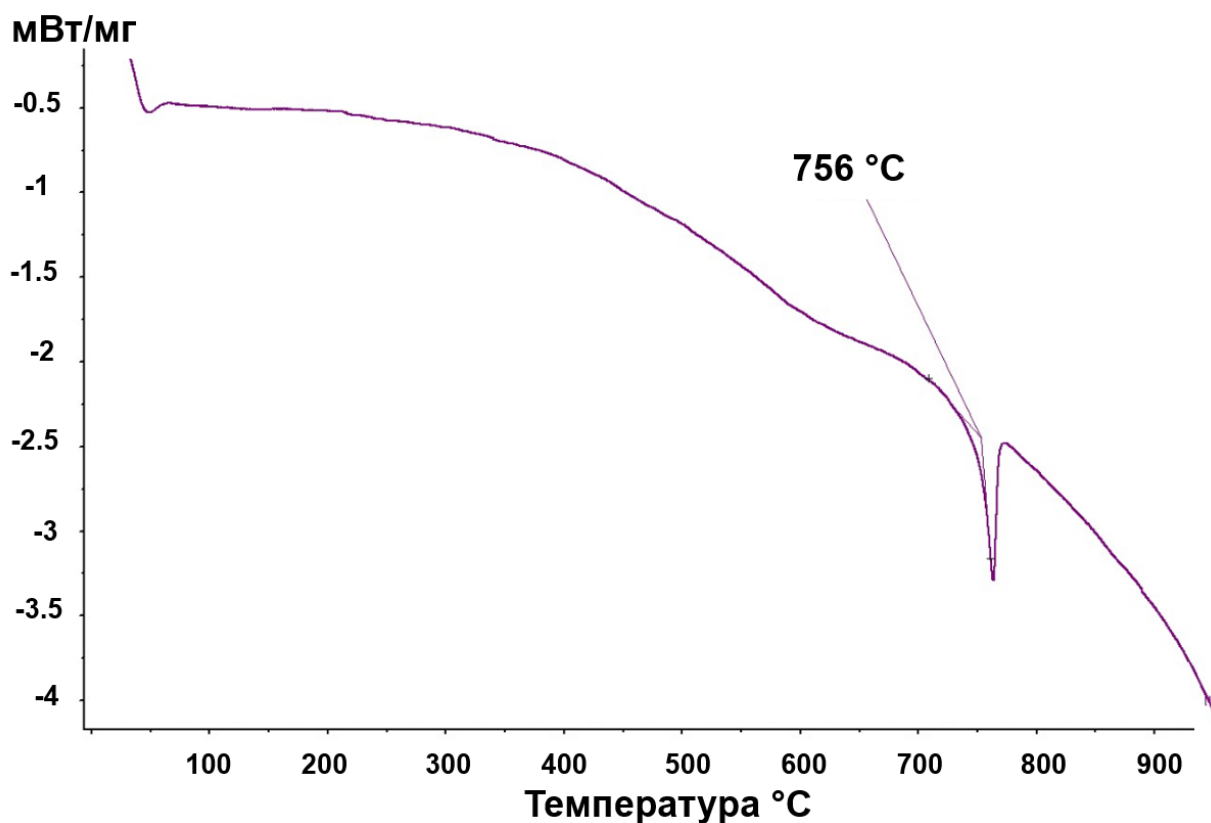


Рис. 41. ДСК-кривая образца состава $\text{Pr}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$.

Таблица 33. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ (монокристалльные данные).

Формула соединения	$\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$
Молекулярная масса	4361.98
Сингония	Тетрагональная
Излучение	MoK_α , 0.71073
a (Å)	11.9789(12)
c (Å)	25.326(3)
V (Å ³)	3634.1(8)
Пространственная группа	$I4/mcm$
Структурный тип	Y_3Rh_2
Z	4
$D_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	7.972
μ (мм ⁻¹)	33.890
$F(000)$	7379
Размер кристалла, мм	0.12 x 0.06 x 0.04
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	2.404–27.942
Диапазон hkl	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-33 \leq l \leq 33$
Коррекция поглощения	полуэмпирическая из эквивалентов

Max, min пропускание	0.0533, 0.0172
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2
Собрано отражений	67971
Независимых отражений	1193
с $I > 2\sigma(I)$, R_{int}	1180, 0.0480
Количество уточняемых параметров	54
GoF	1.273
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.040, 0.094
$R1, wR2$ (все отражения)	0.040, 0.094
$\Delta\rho_{\text{max}} - \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.621, -1.753

Таблица 34. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} в структуре $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ (монокристалльные данные).

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Pr1	32m	0.0792(1)	0.2024(1)	0.1916(1)	0.027(1)
Pr2	32m	0.2090(1)	0.0766(1)	0.0726(1)	0.022(1)
Pr3*	16l	0.0158(6)	0.5158(6)	0.2477(5)	0.033(3)
Pr4	8h	0.6521(1)	0.1521(1)	0	0.024(1)
Pr5	8g	0	1/2	0.1031(1)	0.030(1)
In1	16l	0.1569(1)	0.6569(1)	0.1863(1)	0.028(1)
In2	4c	0	0	0	0.023(1)
Ru1*	16l	0.6880(1)	0.1880(1)	0.1094(1)	0.032(1)
Ru2	8h	0.0964(1)	0.5964(1)	0	0.025(1)
Ru3	8f	0	0	0.1266(1)	0.024(1)
Ru4	4a	0	0	1/4	0.024(1)

* Заселенность позиций атомами:

Pr3 составляет 0.25, Ru1 составляет 0.8.

Кристаллическую структуру соединения $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ можно представить в виде вертикальных колонн, состоящих из тетрагональных призм и антипризм, с атомами празеодима в вершинах. Призмы и антипризмы соединены между собой общими гранями в определенной последовательности: одна призма, за которой следуют три антипризмы. Атомы индия находятся внутри тетрагональных призм (InPr_8), а атомы рутения – внутри антипризм (RuPr_8). Находящиеся между колоннами атомы рутения и индия образуют искаженные полиэдры с атомами празеодима в вершинах. Атомы индия (In1) находится внутри искаженного

десятивершинника, а атомы рутения (Ru1 и Ru2) – внутри искаженной тригональной призмы и тетрагональной антипризмы соответственно (рис. 42). Стоит отметить, что значения межатомных расстояний Pr-Ru внутри указанных тригональных призм меньше не только сумм атомных, но даже ковалентных радиусов Pr ($r = 1.65 \text{ \AA}$), Ru ($r = 1.24 \text{ \AA}$) и составляют $2.7850(16)$ и $2.837(2) \text{ \AA}$.

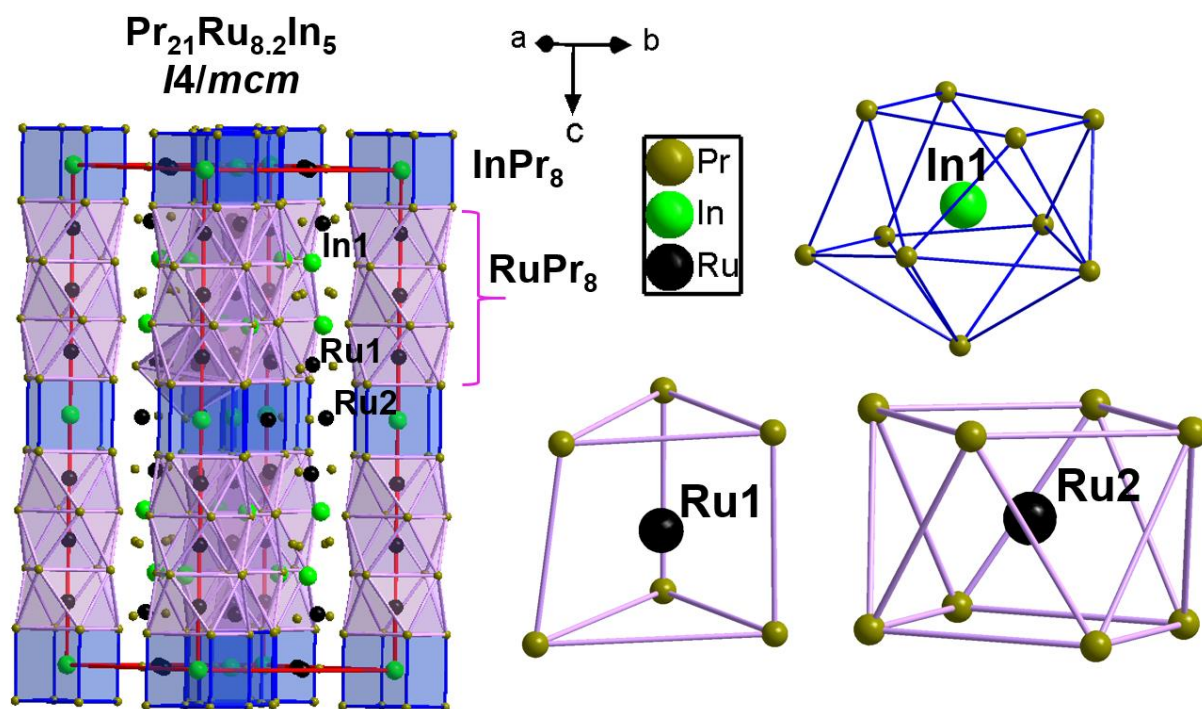


Рис. 42. Кристаллическая структура соединения $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ и координационные полиэдры атомов рутения и индия.

4.4 Соединение Gd_6Ru_2In

В ходе исследования сплавов состава $R_{68}Ru_{21}In_{11}$ (ат. %) в образце $Gd_{68}Ru_{21}In_{11}$ обнаружена фаза состава $Gd_{67}Ru_{22}In_{11}$ по данным ЛРСА. Изначально было сделано предположение, что $Gd_{67}Ru_{22}In_{11}$ соответствует соединению $Gd_{23}Ru_7In_4$, однако теоретическая рентгенограмма этого соединения не соответствовала экспериментальной. Кристаллическую структуру нового соединения удалось определить по результатам монокристалльного эксперимента и оказалось, что состав $Gd_{67}Ru_{22}In_{11}$ соответствует новому тройному соединению Gd_6Ru_2In (табл. 35, 36). По полученной структурной модели проведено уточнение кристаллической структуры Gd_6Ru_2In по методу Ритвельда (табл. 37).

Таблица 35. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры Gd_6Ru_2In (монокристалльные данные).

Формула соединения	Gd_6Ru_2In
Молекулярная масса	1260.46
Сингония	Ромбическая
Излучение	MoK_{α} , 0.71073
a (Å)	9.4350(16)
b (Å)	9.6038(16)
c (Å)	10.4204(17)
V (Å ³)	944.2(3)
Пространственная группа	$Immm$
Структурный тип	Ho_6Co_2Ga
Z	4
$D_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	8.867
μ (мм ⁻¹)	46.900
$F(000)$	2084
Размер кристалла, мм	0.12 x 0.08 x 0.06
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	2.884, 28.374
Диапазон hkl	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Коррекция поглощения	полуэмпирическая из эквивалентов
Max, min пропускание	0.0137, 0.0013
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2
Собрано отражений	8571
Независимых отражений	693
с $I > 2\sigma(I)$, R_{int}	583, 0.0501

Количество уточняемых параметров	33
GoF	1.609
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.047, 0.115
R1, wR2 (все отражения)	0.055, 0.117
$\Delta\rho_{\max} - \Delta\rho_{\min}$, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.292, -2.510

Таблица 36. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} в структуре Gd_6Ru_2In (монокристалльные данные).

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Gd1	$8n$	0.2838(1)	0.1847(1)	0	0.036(1)
Gd2	$8m$	0.3116(1)	0	0.3268(1)	0.036(1)
Gd3	$8l$	0	0.2002(1)	0.2391(1)	0.037(1)
Ru1	$4j$	1/2	0	0.1189(4)	0.050(1)
Ru2	$4g$	0	0.3308(3)	0	0.037(1)
In1	$2c$	1/2	1/2	0	0.035(1)
In2	$2a$	0	0	0	0.038(1)

Таблица 37. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры Gd_6Ru_2In по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	Gd_6Ru_2In
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Immm$
Z	4
Параметры элементарной ячейки a , $\text{\AA}$	9.4349(7)
b , $\text{\AA}$	9.5991(7)
c , $\text{\AA}$	10.4007(9)
V , $\text{\AA}^3$	941.97(12)
$D_{\text{расч.}}$, г/см^3	8.817
2θ , ($^\circ$)	10-90.09
Количество отражений	270
Количество уточняемых параметров	27
Параметры полуширины, U	0.061(3)
V	-0.09(3)
W	0.011(6)
R_p/R_{wp}	0.017/0.021
R_{exp}	0.0194
χ^2	1.22
R_B/R_F	0.113/0.128

Интерметаллид $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой $Immm$ и принадлежит к структурному типу $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ [68]. Структуру соединения можно представить в виде чередующихся колонн двух типов, образованных атомами гадолиния. Первый тип колонн состоит из тетрагональных призм, центрированных атомами индия (InGd_8), и антипризм, центрированных атомами рутения (RuGd_8). Атомы гадолиния находятся в вершинах многогранников. Призмы и антипризмы соединены общими гранями и чередуются в определенной последовательности: одна тетрагональная призма, за которой следуют две тетрагональные антипризмы. Пространство между такими рядами из призм и антипризм, занимают другие колонны, которые составлены из икосаэдров с атомами гадолиния в вершинах, центрированных атомами индия (InGd_{12}), а между икосаэдрами находятся по две тригональные призмы, соединенные общей гранью, с атомами гадолиния в вершинах. Внутри каждой из тригональных призм находятся атомы рутения, и, в совокупности, такие призмы образуют один структурный фрагмент типа AlB_2 . Икосаэдры и фрагменты AlB_2 соединены общими ребрами и чередуются в отношении 1:1 (рис. 43).

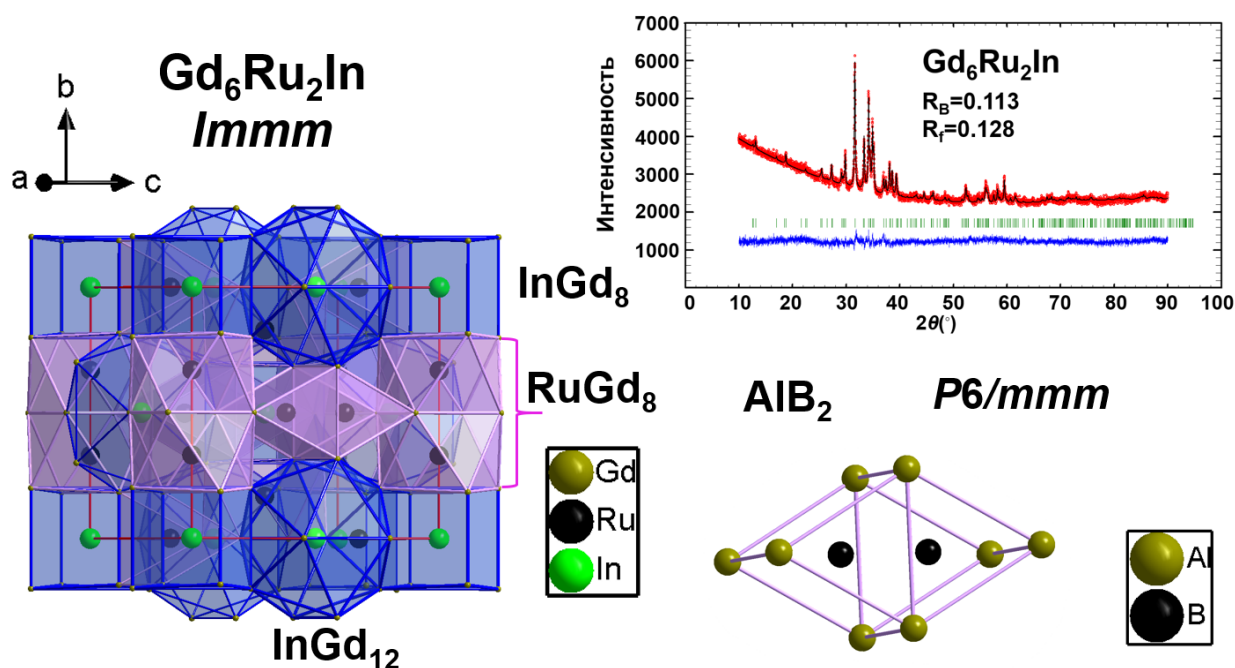


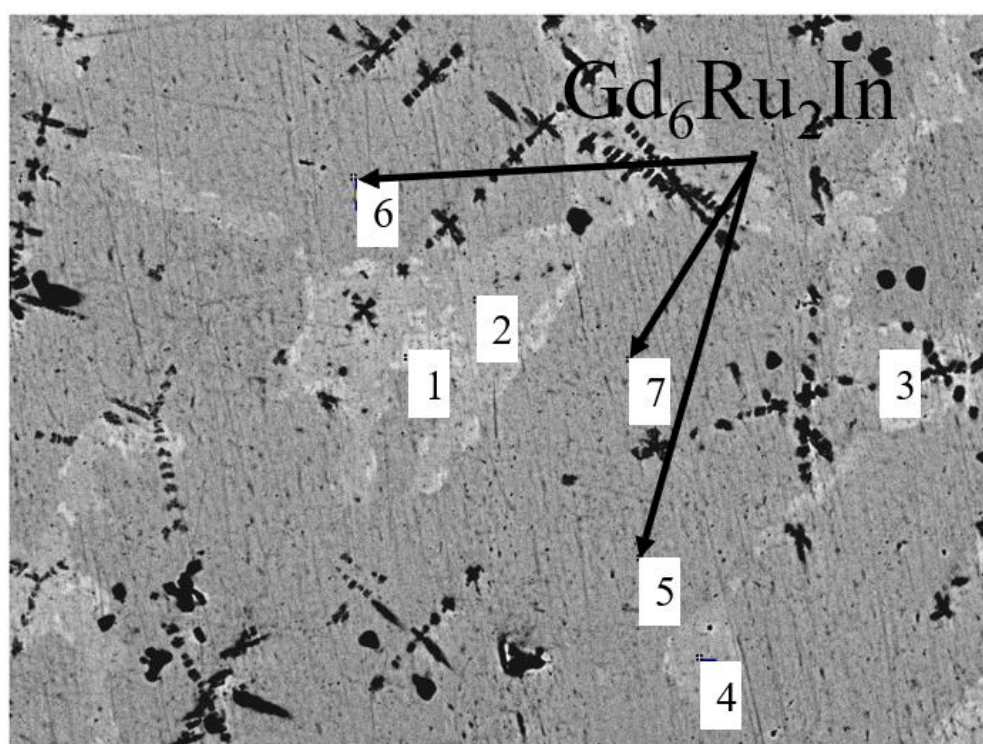
Рис. 43. Кристаллическая структура соединения Gd_6Ru_2In и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Стоит отметить, что в структуре Gd_6Ru_2In межатомные расстояния In-Gd в тетрагональных призмах меньше суммы атомных радиусов Gd ($r = 1.80 \text{ \AA}$) и In ($r = 1.63 \text{ \AA}$) и лежат в пределах $3.1468(13) - 3.2119(13) \text{ \AA}$. В антипризмах расстояния Ru-Gd варьируются от $2.7892(19)$ до $3.0227(19) \text{ \AA}$, что также меньше суммы атомных радиусов Gd ($r = 1.8 \text{ \AA}$) и Ru ($r = 1.34 \text{ \AA}$), а значение $2.7892(19)$ меньше даже суммы ковалентных радиусов атомов Gd ($r = 1.61 \text{ \AA}$) и Ru ($r = 1.24 \text{ \AA}$). Расстояния Ru-Gd внутри фрагментов типа AlB_2 лежат в диапазоне $2.802(3) - 2.974(2)$, а расстояние между атомами рутения составляет $2.478(8) \text{ \AA}$, что соответствует сумме ковалентных радиусов атомов Ru, однако расстояния между атомами рутения в соседних антипризмах принимают обычные значения близкие к сумме атомных радиусов соответствующих атомов (табл. 38). Такие укороченные расстояния между двумя одноименными переходными металлами только в одном из направлений встречались в изоструктурном рассматриваемому соединению $Dy_6Fe_{1.72}In$ (Fe – Fe $2.294(1) \text{ \AA}$) [62].

Таблица 38. Укороченные межатомные расстояния в структуре Gd_6Ru_2In (монокристалльные данные).

Атом1	Атом2	$d, \text{ \AA}$
Ru1	Ru1	$2.478(8)$
	2 Gd2	$2.802(3)$
	4 Gd1	$2.974(2)$
Ru2	2 Gd3	$2.7892(19)$
	4 Gd2	$3.0093(19)$
	2 Gd1	$3.0227(19)$
In2	4 Gd3	$3.1468(13)$
	4 Gd1	$3.2119(13)$

По данным ЛРСА образец состава $\text{Gd}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$, помимо основной фазы – соединения $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$, содержит фазы составов $\text{Gd}_{72}\text{Ru}_{27}\text{In}$ и $\text{Gd}_{66}\text{Ru}_{18}\text{In}_{16}$ (рис. 44). Первая из упомянутых примесных фаз является, по-видимому, твердым раствором на основе двойного соединения Gd_3Ru , а вторую примесную фазу можно отнести к тройному соединению Gd_4RuIn , структура которого обсуждена в обзоре литературы данной работы. Однако отражений, соответствующих примесным фазам, не обнаружено на рентгенограмме образца $\text{Gd}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$, вследствие их достаточно малого содержания в сплаве.



50 мкм

1	–	72.1Gd, 26.9Ru, 1.0In
2-4	–	66.1Gd, 17.9Ru, 16.0In
5-7	–	66.6Gd, 22.2Ru, 11.2In

Рис. 44. Микроструктура образца $\text{Gd}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ (ат. %).

Согласно результатам ДСК, интерметаллид $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ плавится при температуре 867 °С (рис. 45). Проведенный РФА образца после плавления

показал, что фазовый состав не менялся в ходе термического анализа, что говорит о конгруэнтном характере плавления соединения $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$.

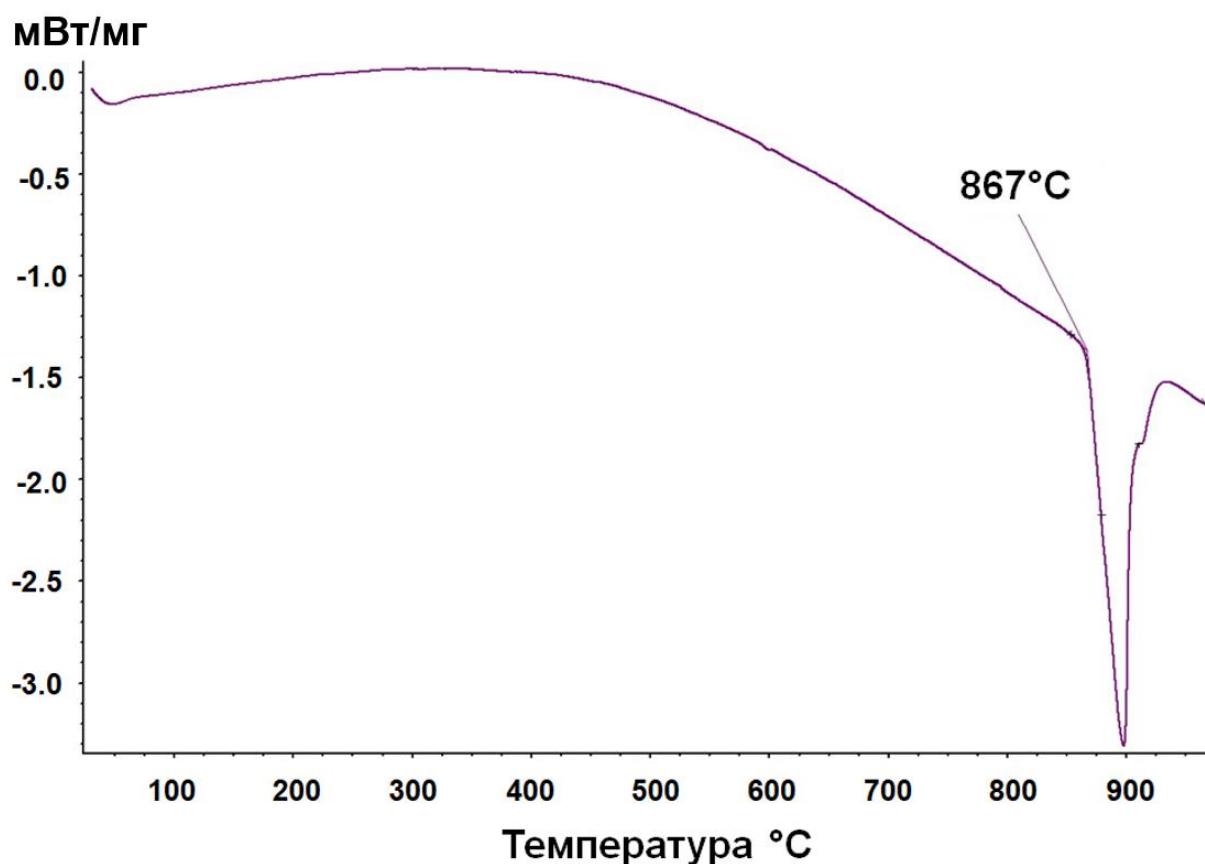


Рис. 45. ДСК-кривая образца состава $\text{Gd}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$.

Для образца $\text{Gd}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$, содержащего соединение $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$, выполнены измерения полевых зависимостей намагниченности в полях до 50 кЭ при температуре 2 К, а также получены температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости в диапазоне 2-370 К в режимах без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле 100 Э (FC).

Зависимость намагниченности (M) от приложенного поля (H) при $T = 2$ К имеет вид петли гистерезиса характерной для ферромагнетиков (рис. 46). В полях 50 кЭ намагниченность выходит на насыщение и примерно равна $4.6 \mu_B/\text{Gd}$. Коэрцитивная сила (H_c) составляет около 110 Э (вставка справа снизу).

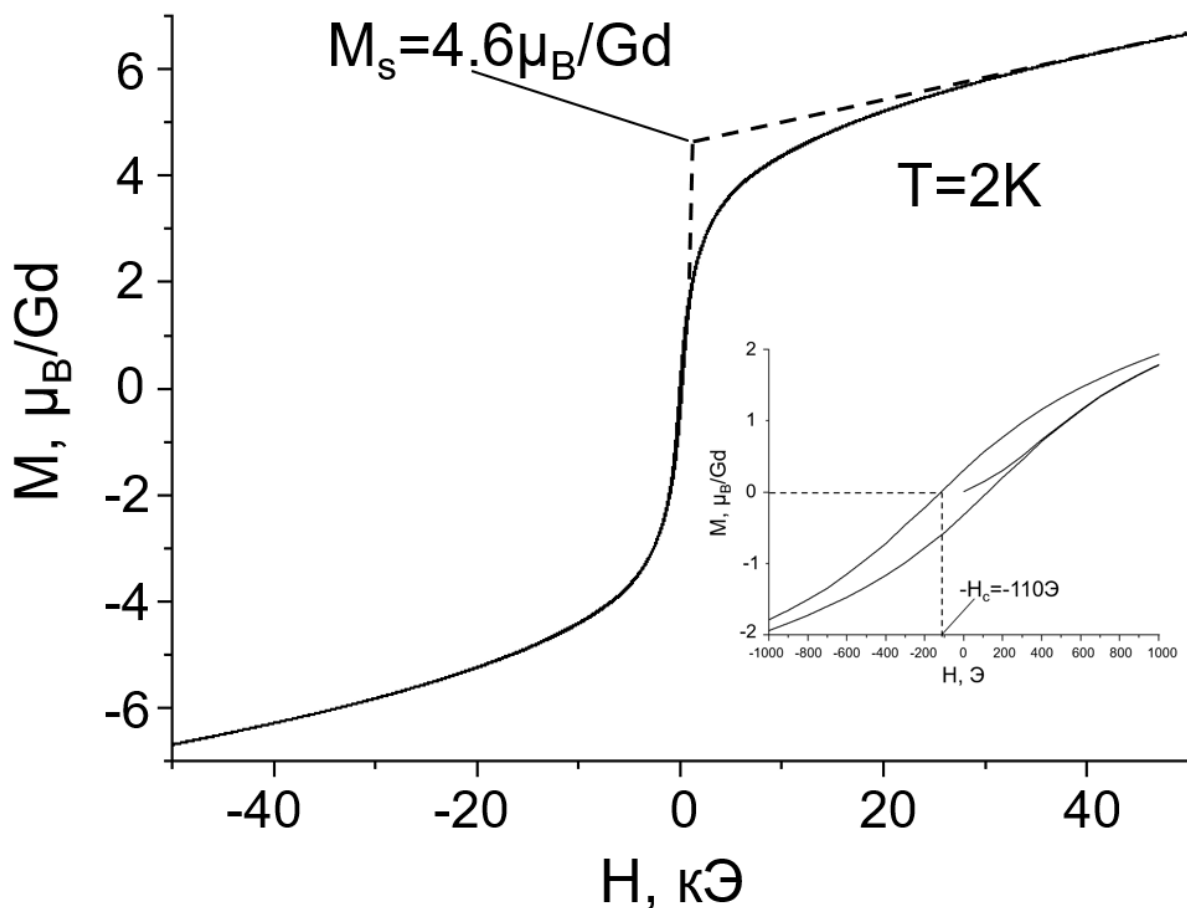


Рис. 46. Петля магнитного гистерезиса для Gd_6Ru_2In .

Температурная зависимость намагниченности в поле $100\mathcal{O}$ (FC) обратно пропорциональна температуре во всем температурном диапазоне. Намагниченность в нулевом поле (ZFC) немонотонна и проходит через максимум при температуре 13 K . Расходимость между значениями M в режимах FC и ZFC появляется при температуре ниже $T_c = 20\text{ K}$, причиной которой может быть переход соединения Gd_6Ru_2In в магнитоупорядоченное состояние. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры в высокотемпературной области можно аппроксимировать законом Кюри-Вейса с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = 60\text{ K}$ (рис. 47). Рассчитанное значение эффективного магнитного момента из данной зависимости $\mu_{\text{eff}} = 9.9\mu_B/\text{Gd}$ несколько больше теоретического значения магнитного момента для иона Gd^{3+} ($7.9\mu_B$). Появление небольшого максимума на графике обратной магнитной восприимчивости при

температуре около 100 К можно отнести к наличию примесей в образце $\text{Gd}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$, а именно двойного соединения Gd_3Ru (рис. 44).

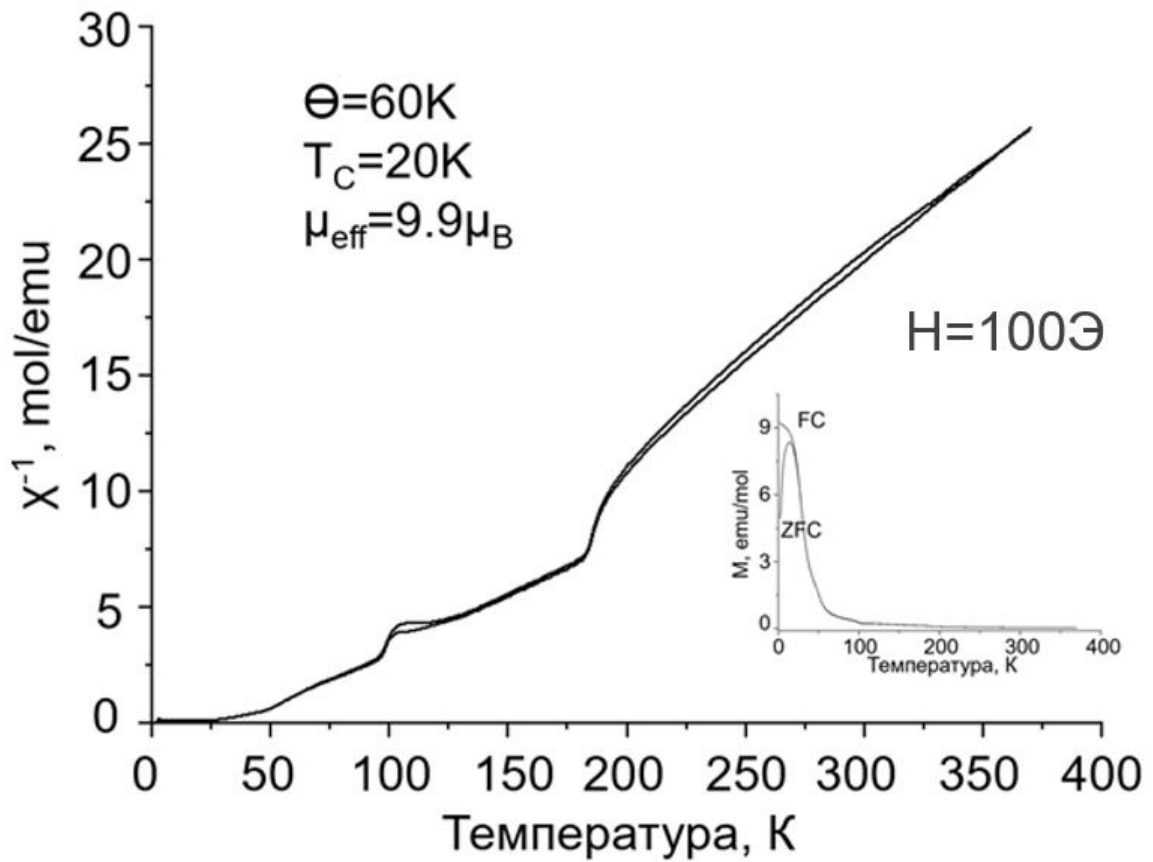


Рис. 47. Температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости для $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$.

4.5 Соединения $R_{10}RuIn_3$ и $R_{10}RuAl_3$

При подготовке данной главы диссертации использована статья автора:

Sedelnikov D., Kurenbaeva Zh., Murashova E. Intermetallic compounds $RE_{10}RuAl_3$ ($RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$): Synthesis, crystal structure and thermal properties // J. Solid State Chem. — 2023. — V. 328. — P. 124366.

В рамках исследования соединения Gd_6Ru_2In проведен синтез сплавов состава $R_{67}Ru_{22}In_{11}$ (ат. %) с целью получения соединений R_6Ru_2In для других РЗЭ, помимо гадолиния. Однако по совокупности результатов ЛРСА и РФА для синтезированных сплавов установлено, что соединение R_6Ru_2In со структурным типом Ho_6Co_2Ga не образуется для $R = Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$. При этом в сплавах $Ho_{67}Ru_{22}In_{11}$, $Er_{67}Ru_{22}In_{11}$ и $Lu_{67}Ru_{22}In_{11}$ по данным ЛРСА обнаружены фазы, составы которых ранее не встречались в ходе работы: $Ho_{70}Ru_{15}In_{15}$, $Er_{71}Ru_{15}In_{14}$ и $Lu_{71}Ru_{15}In_{14}$. Для определения кристаллической структуры соединений, соответствующих указанным неизвестным фазам, были отобраны монокристаллы для проведения РСА. Все выбранные монокристаллы оказались невысокого качества, поэтому определить структуру соединений не удавалось. В ходе анализа литературных данных обнаружено, что в области с высоким содержанием РЗЭ известны тройные алюминиды РЗЭ и переходных металлов ($R_{10}TAl_3$), которые принадлежат к структурному типу *анти*- Co_2Al_5 [126-129]. В связи с чем было решено провести синтез интерметаллидов $R_{10}RuAl_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$). Цель эксперимента была достигнута в полном объеме, во всех шести образцах обнаружена фаза, соответствующая соединению $R_{10}RuAl_3$. Структура соединений установлена по результатам РСА монокристаллов, отобранных из образцов с $R = Dy, Ho, Tm$ (табл. 39-41).

Таблица 39. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур $Dy_{10}RuAl_3$, $Ho_{9.93}RuAl_{3.07}$, и $Tm_{10}RuAl_3$ (монокристалльные данные).

Формула соединения	$Dy_{10}RuAl_3$	$Ho_{9.93}RuAl_{3.07}$	$Tm_{10}RuAl_3$
Молекулярная масса	1807.01	1822.34	1871.31
Сингония	Гексагональная		

Излучение	MoK α , 0.71073		
a (Å)	9.4767(3)	9.4123(4)	9.3573(4)
c (Å)	9.5586(4)	9.5056(4)	9.4135(4)
V (Å ³)	743.43(6)	729.29(7)	713.81(7)
Пространственная группа	$P6_3/mmc$		
Структурный тип	<i>анти</i> -Co ₂ Al ₅		
Z	2		
$D_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	8.072	8.299	8.706
μ (мм ⁻¹)	50.664	54.320	62.573
$F(000)$	1486	1499	1546
Размер кристалла, мм	0.08 x 0.08 x 0.08	0.08 x 0.08 x 0.08	0.2 x 0.14 x 0.08
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	2.482, 28.723	2.499, 32.030	2.513, 33.262
Диапазон hkl	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Коррекция поглощения	полуэмпирическая из эквивалентов		
Max, min пропускание	0.0375, 0.0049	0.0359, 0.0047	0.0359, 0.0063
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2		
Собрано отражений	13370	15952	23282
Независимых отражений	402	519	559
с $I > 2\sigma(I)$, R_{int}	386, 0.0589	512, 0.0543	558, 0.0532
Количество уточняемых параметров	19	20	24
GoF	1.333	1.439	1.363
$R1, wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0295, 0.0660	0.0360, 0.0660	0.0295, 0.0711
$R1, wR2$ (все отражения)	0.0312, 0.0668	0.0365, 0.0662	0.0295, 0.0711
$\Delta\rho_{\text{max}} - \Delta\rho_{\text{min}}$, е·Å ⁻³	1.238, -1.670	2.026, -2.223	2.068, -1.834

Таблица 40. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} в структурах Dy₁₀RuAl₃, Ho_{9.93}RuAl_{3.07}, и Tm₁₀RuAl₃ (монокристалльные данные).

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z	U_{eq} , Å ²
Dy ₁₀ RuAl ₃					

Dy1	12k	0.2071(1)	0.4142(2)	0.0584(1)	0.018(1)
Dy2	6h	0.5404(1)	0.0808(2)	1/4	0.019(1)
Dy3	2a	0	0	0	0.022(1)
Ru1	2c	1/3	2/3	1/4	0.018(1)
Al1	6h	0.8893(4)	0.7786(8)	1/4	0.021(1)
Ho _{9.93} RuAl _{3.07}					
Ho1	12k	0.2070(1)	0.4140(2)	0.0582(1)	0.016(1)
Ho2	6h	0.5404(1)	0.0808(2)	1/4	0.017(1)
Ho3*	2a	0	0	0	0.017(1)
Al3*	2a	0	0	0	0.017(1)
Ru1	2c	1/3	2/3	1/4	0.016(1)
Al1	6h	0.8896(4)	0.7792(8)	1/4	0.020(1)
Tm ₁₀ RuAl ₃					
Tm1	12k	0.2073(1)	0.4146(2)	0.0577(1)	0.017(1)
Tm2	6h	0.5401(1)	0.0802(2)	1/4	0.019(1)
Tm3*	2a	0	0	0	0.018(1)
Tm3B*	4e	0	0	0.057(3)	0.021(5)
Ru1	2c	1/3	2/3	1/4	0.017(1)
Al1	6h	0.8883(3)	0.7766(6)	1/4	0.021(1)

* Заселенность позиций атомами:

Ho3 составляет 0.93(1), Al3 составляет 0.07(1), Tm3 составляет 0.912(1), Tm3B составляет 0.0438(1).

Таблица 41. Основные межатомные расстояния в структурах Dy₁₀RuAl₃, Ho_{9.93}RuAl_{3.07}, и Tm₁₀RuAl₃ (монокристалльные данные).

Атом1	Атом2	Dy ₁₀ RuAl ₃ <i>d</i> , Å	Ho _{9.93} RuAl _{3.07} <i>d</i> , Å	Tm ₁₀ RuAl ₃ <i>d</i> , Å
-------	-------	--	---	--

R1	1 Ru1	2.7655(6)	2.7508(6)	2.7295(5)
	1 Al1	3.345(3)	3.326(3)	3.285(3)
	1 R3	3.4448(6)	3.4195(6)	3.4035(5)
	2 Al1	3.4691(6)	3.4464(6)	3.4296(5)
	2 R2	3.4867(7)	3.4657(7)	3.4404(5)
	2 R1	3.5779(7)	3.5511(7)	3.5309(5)
	2 R1	3.5889(11)	3.5675(10)	3.5377(8)
	2 R2	3.6034(6)	3.5806(10)	3.5464(1)
	1 R1	3.6630(2)	3.6468(2)	3.6213(2)
R2	2 Al1	3.174(5)	3.156(5)	3.1215(1)
	1 Ru1	3.3988(9)	3.3760(9)	3.3514(7)
	4 R1	3.4867(7)	3.4657(7)	3.4404(5)
	2 R2	3.5898(16)	3.5649(15)	3.5526(12)
	4 R1	3.6034(6)	3.5806(10)	3.5464(1)
R3	6 Al1	3.002(4)	2.981(4)	2.969(3)
	6 R1	3.4448(6)	3.4195(6)	3.4035(5)
Ru1	6 R1	2.7655(6)	2.7508(6)	2.7295(5)
	3 R2	3.3988(9)	3.3760(9)	3.3514(7)
Al1	2 R3	3.002(4)	2.981(4)	2.969(3)
	2 Al1	3.1486(1)	3.1180(1)	3.1352(1)
	2 R2	3.174(5)	3.156(5)	3.1215(1)
	2 R1	3.345(3)	3.326(3)	3.285(3)

По полученной структурной модели проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для остальных соединений $R_{10}RuAl_3$ с $R = Gd, Tb, Er$ (рис. П7, табл. П4), а также установлено, что фазы составов $Ho_{70}Ru_{15}In_{15}$, $Er_{71}Ru_{15}In_{14}$ и $Lu_{71}Ru_{15}In_{14}$ представляют собой соединения, которые можно описать общей формулой $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$. Интерметаллиды кристаллизуются в гексагональной ячейке с пространственной группой $P6_3/mmc$ и принадлежат к структурному типу *анти*- Co_2Al_5 . Результаты уточнения кристаллических

структур соединений $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($R = Ho, Er, Lu$) по методу Ритвельда и основные кристаллографические данные представлены в табл. 42, 43, П5 и на рис. 48, П8.

Таблица 42. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры $Er_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($x = 1.10(1)$) по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$Er_{10}Ru_{2.1}In_{1.9}$
Содержание основной фазы, масс. %	92*
Сингония	Гексагональная
Пространственная группа	$P6_3/mmc$
Z	2
Параметры элементарной ячейки a , Å	9.4385(10)
c , Å	9.2798(10)
V , Å ³	715.94(13)
$D_{\text{расч.}}$, г/см ³	9.688
2θ , (°)	5-90.09
Количество отражений	154
Количество уточняемых параметров	38
Параметры полуширины, U	0.43(7)
V	-0.13(6)
W	0.051(11)
R_p/R_{wp}	0.102/0.136
R_{exp}	0.032
χ^2	12.3
R_B/R_F	0.104/0.107

*8 масс. % $Er_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ $x = 0.47$

Таблица 43. Координаты атомов в структуре $Er_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($x = 1.10(1)$) по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z
Er1	12k	0.2050(5)	0.4100(9)	0.0588(3)
Er2	6h	0.5408(7)	0.0816(14)	1/4
Er3	2a	0	0	0
Ru1	2c	1/3	2/3	1/4
In1*	6h	0.8776(8)	0.7552(16)	1/4
Ru1B*	6h	0.8776(8)	0.7552(16)	1/4

* Заселенность позиций атомами:

In1 составляет 0.66(1), Ru1B составляет 0.34(1).

Кристаллическую структуру соединений $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ можно представить в виде двух типов чередующихся колонн, направленных вдоль параметра c элементарной ячейки. Первый тип колонн состоит из тригональных призм, образованных атомами РЗЭ и центрированных атомами рутения, а также пустых октаэдров составленных из атомов РЗЭ. Все тригональные призмы разделены между собой двумя октаэдрами. Другой тип колонн представляет собой икосаэдры, состоящие из атомов редкоземельных элементов, рутения и индия, центрированные атомами редкоземельных элементов, расположенными на ребрах элементарной ячейки. Треугольные грани, по которым соединяются икосаэдры, образованы исключительно из атомов рутения и индия, которые занимают указанную позицию в отношении 1:2, соответственно (рис. 48).

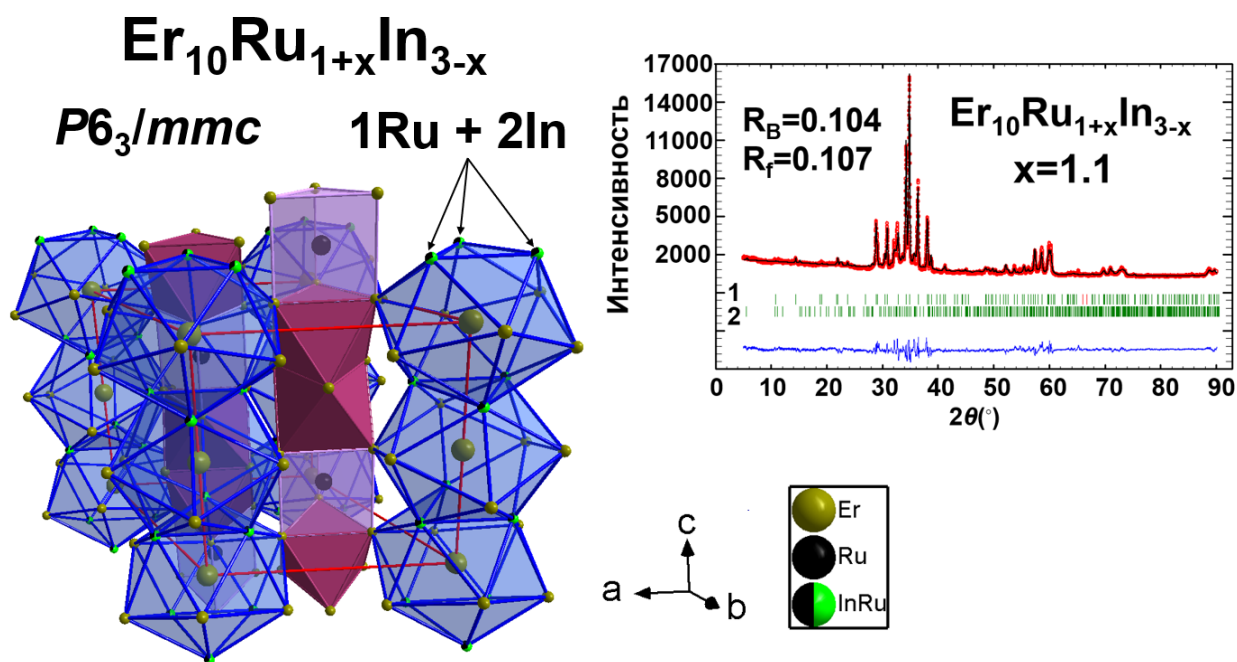


Рис. 48. Кристаллическая структура соединения $Er_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($x = 1.1$) и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга:

1 – $Er_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($x = 1.1$), 2 – соединение $Er_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($x = 0.47$).

Совместная заселенность атомами рутения и индия одной из позиций в кристаллической структуре, помимо результатов уточнения по методу Ритвельда,

подтверждается составом соединений $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ по данным ЛРСА. Стехиометрической формуле $R_{10}RuIn_3$ соответствует состав $R_{71}Ru_7In_{22}$, однако состав полученных интерметаллидов $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ по данным ЛРСА сильно отклоняется от стехиометрического: содержание индия меньше, а рутения больше ($R_{71}Ru_{15}In_{14}$), что косвенно подтверждает верность структурной модели. Помимо основной фазы – соединения $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ в образцах содержатся оксиды и оксофториды РЗЭ, тройное соединение $Er_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ в образце $Er_{70}Ru_{15}In_{15}$, отражения которого присутствуют на рентгенограмме (рис. 48, 49).

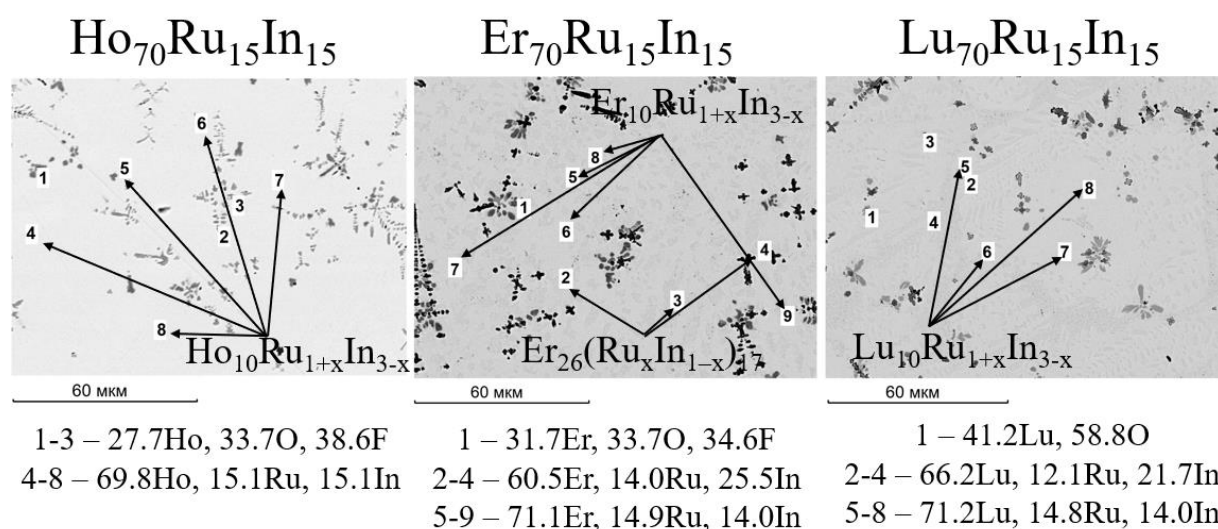


Рис. 49. Микроструктура образцов $R_{70}Ru_{15}In_{15}$ (ат. %).

Для всех трех соединений $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($R = Ho, Er, Lu$) определены температуры плавления методом ДСК, которые составили $977^\circ C$ $Ho_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$, $1006^\circ C$ $Er_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$, $1056^\circ C$ $Lu_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ (рис. 50, П9). После ДСК для всех образцов проведен повторный рентгенофазовый анализ, который показал, что фазовый состав охлажденных после плавления образцов не изменился, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления соединений.

В образце $Er_{70}Ru_{15}In_{15}$, помимо основной фазы, содержится соединение $Er_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, отражения которого присутствуют на рентгенограмме, однако на ДСК-кривой нет пика, соответствующего плавлению примесного соединения. В связи с этим, после определения температуры плавления соединения $Er_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ было решено провести повторный ДСК с регистрацией не только теплового

эффекта при плавлении, но и эффекта при последующей кристаллизации. По результатам термического анализа зафиксировано по одному тепловому эффекту, которые соответствуют плавлению и кристаллизации соединения $\text{Er}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ (рис. 50). Отсутствие тепловых эффектов, соответствующих соединению $\text{Er}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ можно объяснить тем, что во всех трех методах анализа (ЛРСА, РФА, ДСК) исследуется лишь небольшая часть образца и, вероятно, примесная фаза $\text{Er}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ содержалась в той части образца, на которой проводили рентгеновские измерения, и не содержалась, где проводили термический анализ.

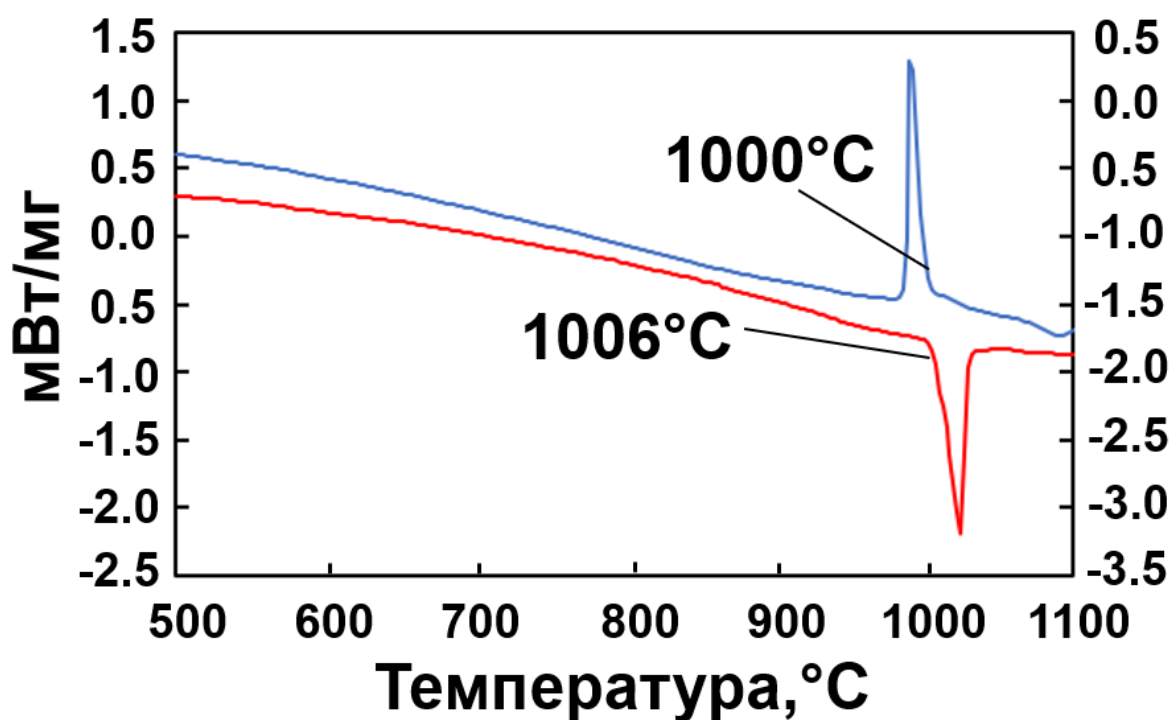


Рис. 50. ДСК-кривая нагрева (красная) и охлаждения (синяя) образца состава $\text{Er}_{70}\text{Ru}_{15}\text{In}_{15}$.

Главное отличие структур индидов $\text{Er}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ и алюминидов $\text{R}_{10}\text{RuAl}_3$ состоит в заселенности одной из кристаллографических позиций *p*-элемента (6*h*). В структурах алюминидов $\text{R}_{10}\text{RuAl}_3$ указанная позиция полностью заселена атомами алюминия, в отличие от структур $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$, в которых данная позиция совместно заселена атомами рутения и индия (рис. 48, 51).

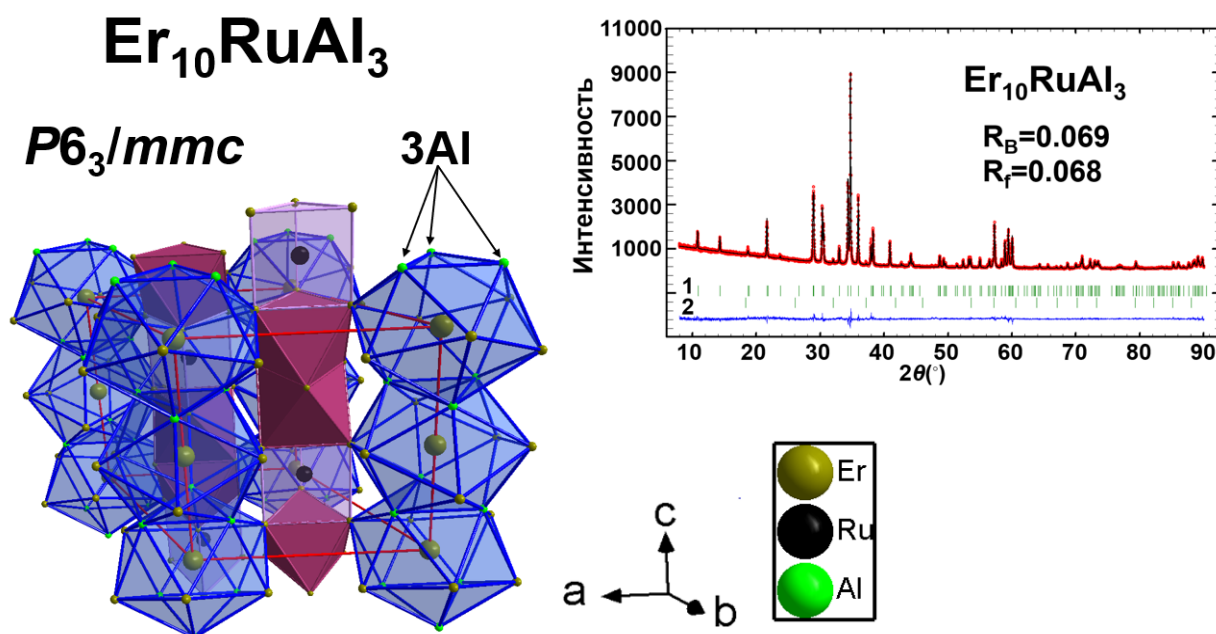


Рис. 51. Кристаллическая структура соединения $\text{Er}_{10}\text{RuAl}_3$ и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга:

1 – $\text{Er}_{10}\text{RuAl}_3$, 2 – соединение Er_3Al .

Стоит также отметить некоторые структурные особенности, выявленные в ходе уточнения структур $\text{R}_{10}\text{RuAl}_3$, полученных с монокристалльного эксперимента. У соединения $\text{Ho}_{10-x}\text{RuAl}_{3+x}$ ($x = 0.07$) обнаружено небольшое отклонение от стехиометрического состава $\text{Ho}_{10}\text{RuAl}_3$. В процессе уточнения структуры параметры теплового смещения атомов гольмия Ho3 принимали аномально высокие значения. Эта проблема преодолена за счет учета смешанной заселенности атомами гольмия и алюминия в позиции Ho3 ($2a$). Последующие уточнения привели к соотношению заселенностей $\text{Ho3}/\text{Al3}$ равному 0.93/0.07. Структурной особенностью соединения $\text{Tm}_{10}\text{RuAl}_3$ является то, что атомы тулия в позициях $2a$ неупорядочены и распределены по позициям $2a$ и $4e$ в соотношении 0.912/0.0438. В процессе уточнения структуры $\text{Tm}_{10}\text{RuAl}_3$ параметры теплового смещения атомов Tm3 были сильно анизотропны вдоль оси c . В связи с чем решено добавить дополнительный атом тулия в позицию $4e$, близкую к позиции

2a, и уточнить заселенность обеих позиций с учетом суммарной заселенности атома тулия Tm3 (табл. 40).

Кристаллическую структуру соединений $R_{10}RuAl_3$ можно описать не только с помощью чередующихся колонн из полиэдров, но и рассмотреть, как структурную эволюцию от Co_2Al_5 к $R_{10}RuAl_3$. С этой точки зрения рассматриваемые структуры являются упорядоченным вариантом *анти*- Co_2Al_5 . Большие по размеру атомы РЗЭ занимают позиции алюминия в структуре Co_2Al_5 и меньшие по размеру атомы алюминия и рутения занимают позиции кобальта. Для наглядного и последовательного описания такой структурной эволюции в обеих рассматриваемых структурах (Co_2Al_5 и $R_{10}RuAl_3$) можно выделить два типа слоев, перпендикулярных параметру c элементарной ячейки и идущих в последовательности ...-1-2-1*-2*-.... В слое 1 атомы РЗЭ R1 и R3 занимают позиции атомов алюминия Al1 и Al3 в структуре Co_2Al_5 . В слое 2 четверть позиций атомов кобальта заняты рутением Ru1 (позиция Co2), а остальные три четверти позиций кобальта -атомами алюминия Al1 (позиция Co1), атомы РЗЭ R2 занимают позиции Al2. Слой 1 превращается в слой 1*, а слой 2 соответственно в слой 2* под действием плоскости скользящего отражения c (рис. 52).

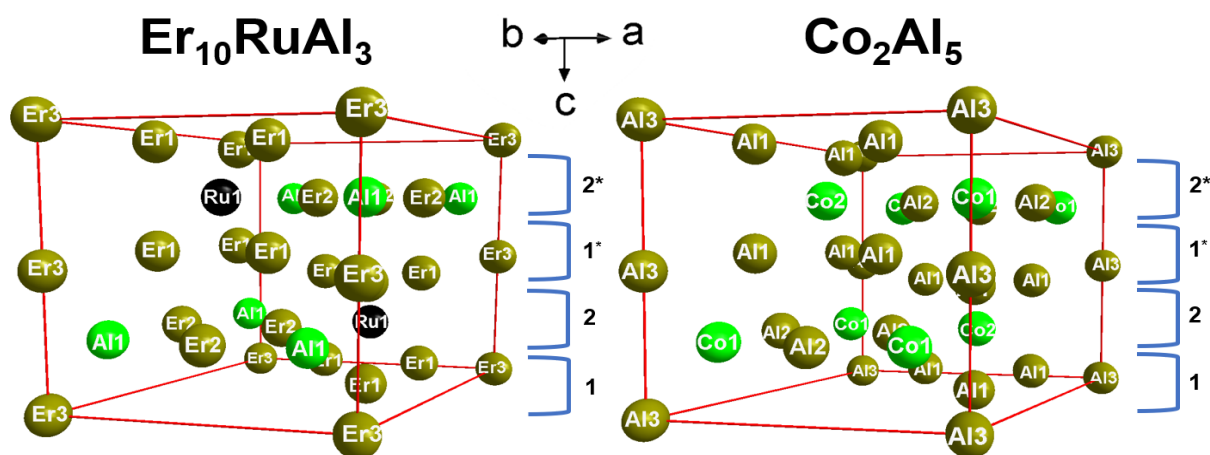


Рис. 52. Сравнение кристаллических структур $Er_{10}RuAl_3$ и Co_2Al_5 .

Согласно результатам ЛРСА, помимо основной фазы – соединений $R_{10}RuAl_3$, в образцах содержатся следовые количества оксофторидов РЗЭ и двойные интерметаллиды R_3Al (рис. 53).

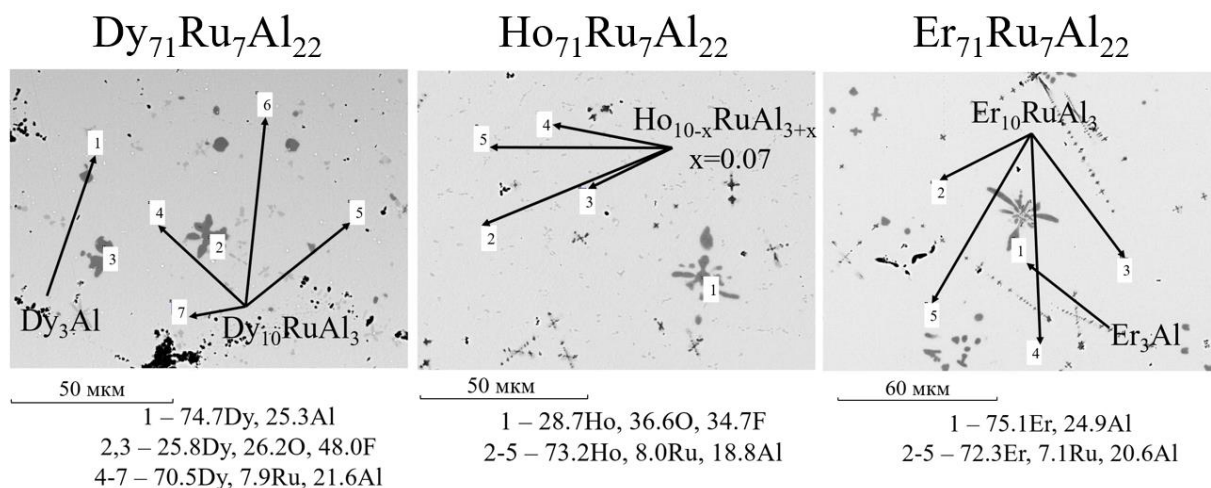


Рис. 53. Микроструктура образцов $R_{71}Ru_7Al_{22}$ (ат. %).

По результатам ДСК определены температуры плавления интерметаллидов $R_{10}RuAl_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) и установлено, что в ряду от $Gd_{10}RuAl_3$ к $Tm_{10}RuAl_3$ температуры плавления соединений увеличиваются (табл. 20, рис. 54, П10). Помимо основного термического эффекта, соответствующего плавлению соединений $R_{10}RuAl_3$, на некоторых термограммах присутствует сигнал малой интенсивности, который можно отнести к плавлению соединений R_3Al . РФА образцов, охлажденных после плавления, показал тот же фазовый состав, что и до плавления, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления интерметаллидов $R_{10}RuAl_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$).

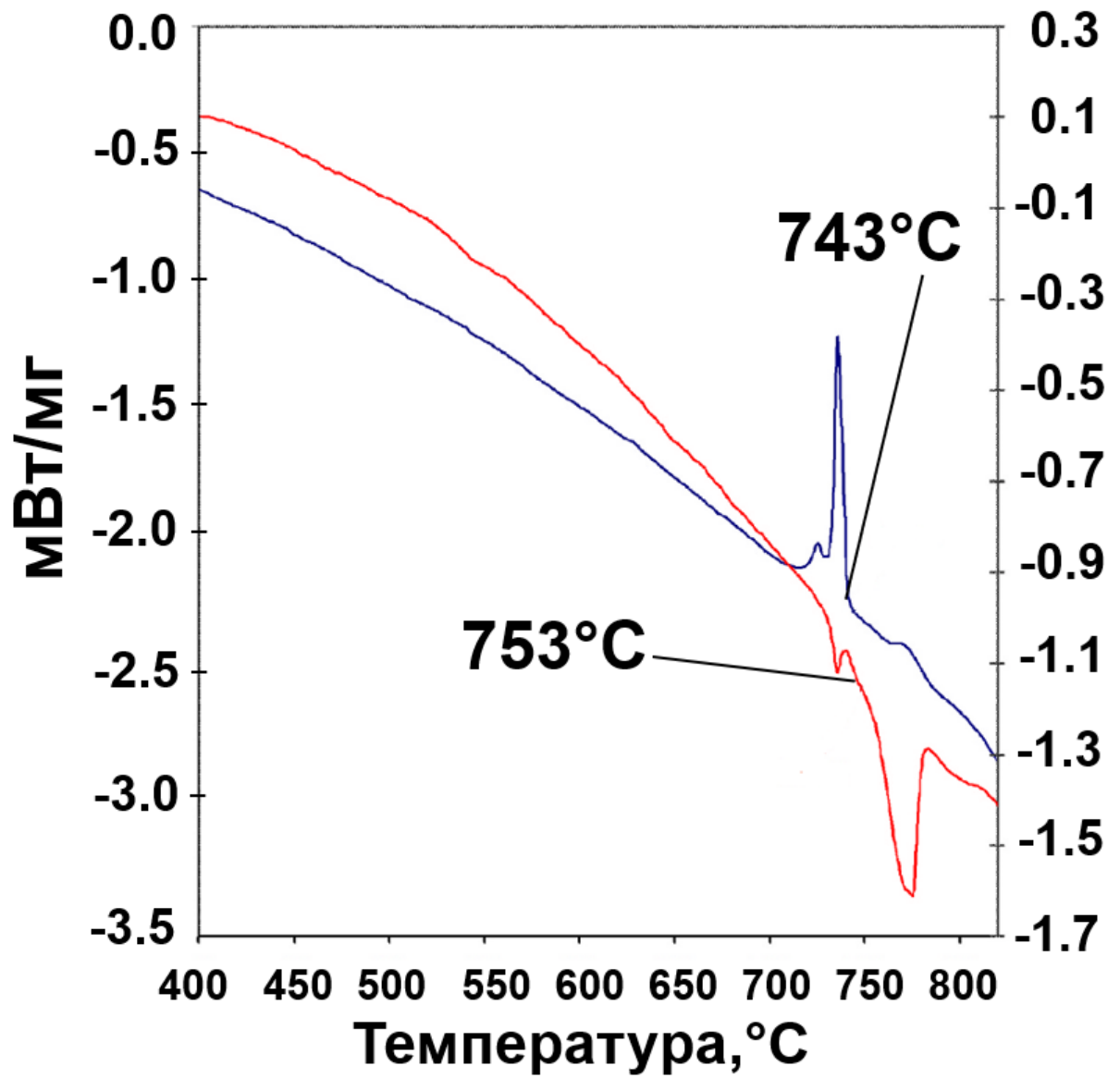


Рис. 54. ДСК-кривая нагрева (красная) и охлаждения (синяя) образца состава $\text{Er}_{71}\text{Ru}_7\text{Al}_{22}$.

4.6 Соединения $R_{11}Ru_4In_9$

Поиск соединений в системах R-Ru-In проведен не только в области с высоким содержанием РЗЭ. Были также проведены синтезы сплавов $R_{34}Ru_{33}In_{33}$, $R_{33}Ru_{17}In_{50}$, $R_{38}Ru_{25}In_{37}$, $R_{28}Ru_{28}In_{44}$, $R_{46}Ru_{17}In_{37}$, $R_{25}Ru_{25}In_{50}$, $R_{14}Ru_{14}In_{72}$ (ат. %) с целью получения соединений $RRuIn$, R_2RuIn_3 , $R_3Ru_2In_3$, $R_2Ru_2In_3$, $R_{11}Ru_4In_9$, $RRuIn_2$, $RRuIn_5$ соответственно. В итоге проведенной серии экспериментов получены соединения $R_3Ru_2In_4$ ($R = Gd-Tm, Lu$), $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ ($R = Sm, Gd, Tb$) известные из литературных данных и рассмотренные в литературном обзоре и ряд двойных соединений. В сплавах состава $R_{46}Ru_{17}In_{37}$ обнаружены два новых ИМС $Pr_{11}Ru_4In_9$ и $Nd_{11}Ru_4In_9$, которые принадлежат к структурному типу $Nd_{11}Pd_4In_9$. По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что полученные интерметаллиды изоструктурны известному из литературных данных соединению $Ce_{11}Ru_4In_9$ [130]. Структуры соединений $Pr_{11}Ru_4In_9$ и $Nd_{11}Ru_4In_9$ уточнены по методу Ритвельда с использованием структурной модели $Ce_{11}Ru_4In_9$. (табл. 44, 45, П6 и рис. 55, П11).

Таблица 44. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры $Nd_{11}Ru_4In_9$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$Nd_{11}Ru_4In_9$
Содержание основной фазы, масс. %	100
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Cmmm$
Z	2
Параметры элементарной ячейки a , Å	14.669(3)
b , Å	21.929(3)
c , Å	3.7805(3)
V , Å ³	1216.1(3)
$D_{\text{расч.}}$, г/см ³	7.947
2θ , (°)	5-90.09
Количество отражений	386
Количество уточняемых параметров	31
Параметры полуширины, U	0.14(5)
V	0.140(19)
W	0.007(2)

R_p/R_{wp}	0.032/0.045
R_{exp}	0.0206
χ^2	4.75
R_B/R_F	0.157/0.136

Таблица 45. Координаты атомов в структуре $Nd_{11}Ru_4In_9$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z
Nd1	8p	0.2515(8)	0.1776(2)	0
Nd2	4i	0	0.1567(5)	0
Nd3	4i	0	0.3896(3)	0
Nd4	4g	0.2923(12)	0	0
Nd5	2a	0	0	0
Ru1*	8q	0.3196(15)	0.1252(4)	1/2
In1	8q	0.1153(9)	0.2590(3)	1/2
In2	8q	0.1553(10)	0.0653(2)	1/2
In3	2c	1/2	0	1/2

* Заселенность позиций атомами Ru1 составляет 0.91(5).

Кристаллическую структуру соединений $R_{11}Ru_4In_9$ можно представить в виде чередующихся атомных слоев двух типов с последовательностью укладки ...-1-2-1-2- Слой типа 1 полностью состоит из атомов редкоземельных элементов, которые вместе образуют сети треугольников и четырехугольников на высоте $z = 0$ и $z = 1$, перпендикулярных кратчайшему параметру c элементарной ячейки. Все атомы рутения и индия расположены в слое типа 2, которые вместе образуют сети четырехугольников и пятиугольников на высоте $z = 0,5$, параллельные сетям атомов редкоземельных элементов. Таким образом, элементарная ячейка структур соединений $R_{11}Ru_4In_9$ может быть полностью заполнена полиэдрами двух типов: тетрагональными и тригональными призмами с атомами РЗЭ в вершинах. Позиции внутри тетрагональных призм занимают атомы In, образующие вместе с атомами РЗЭ искаженный структурный фрагмент ячейки CsCl (RIn), а позиции внутри тригональных призм занимают атомы Ru, образующие искаженные фрагменты ячейки AlB_2 (RRu_2) (рис. 55).

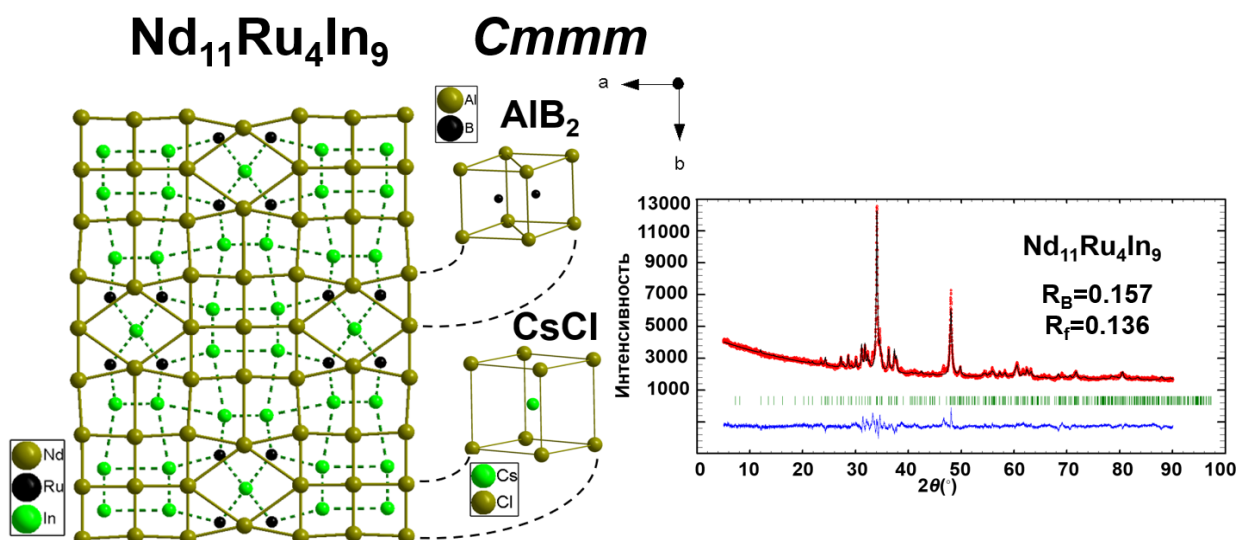


Рис. 55. Проекция кристаллической структуры $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ на плоскость ab как комбинация структурных фрагментов CsCl and AlB_2 . Атомы на высоте $z = 0$ соединены сплошными линиями, а атомы на высоте $z = 0.5$ – пунктирными линиями (слева). Экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга (справа).

Следует отметить, что заселенность позиций рутения внутри тригональных призм неполная и для соединений $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ и $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ равна 0.92(4) и 0.91(5) соответственно. Соединения структурного типа $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ в системах R-Ru-In получены ранее для $R = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и рассмотрены в литературном обзоре, а интерметаллид $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ также характеризуется неполным заполнением своих позиций атомами рутения. Рассматривая структуры соединений $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) в целом, можно отметить, что параметры и объемы их элементарных ячеек уменьшаются от Ce к Tb за счет эффекта лантанидного сжатия (рис. 56).

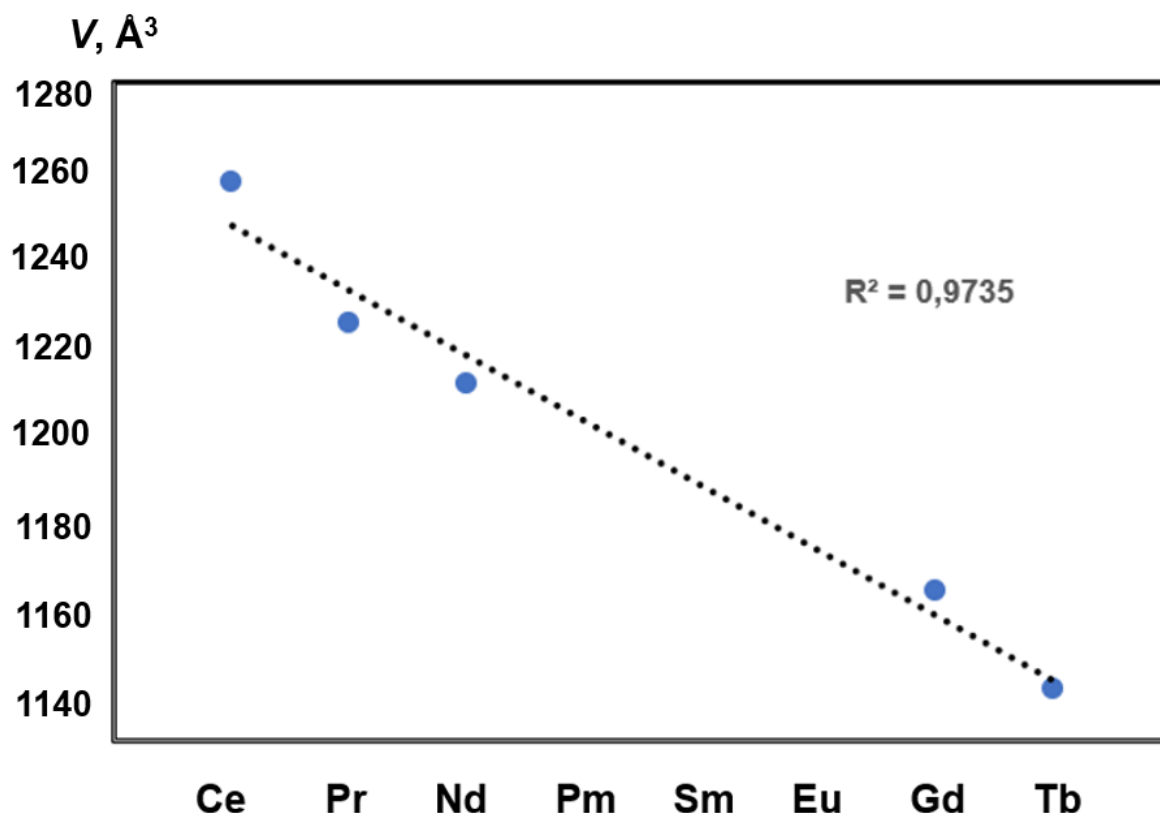


Рис. 56. Закономерность изменения объемов элементарных ячеек соединений $R_{11}Ru_4In_9$.

По результатам ЛРСА образец $Pr_{46}Ru_{17}In_{37}$ оказался однофазным, а образец $Nd_{46}Ru_{17}In_{37}$, помимо основной фазы, соответствующей соединению $Nd_{11}Ru_4In_9$, содержит следовые количества примесной фазы состава $Nd_{55}Ru_{29}In_{16}$. Однако отражений, соответствующих этой примесной фазе, на рентгенограмме образца $Nd_{46}Ru_{17}In_{37}$ не обнаружено ввиду ее малого содержания в образце (рис. 57).

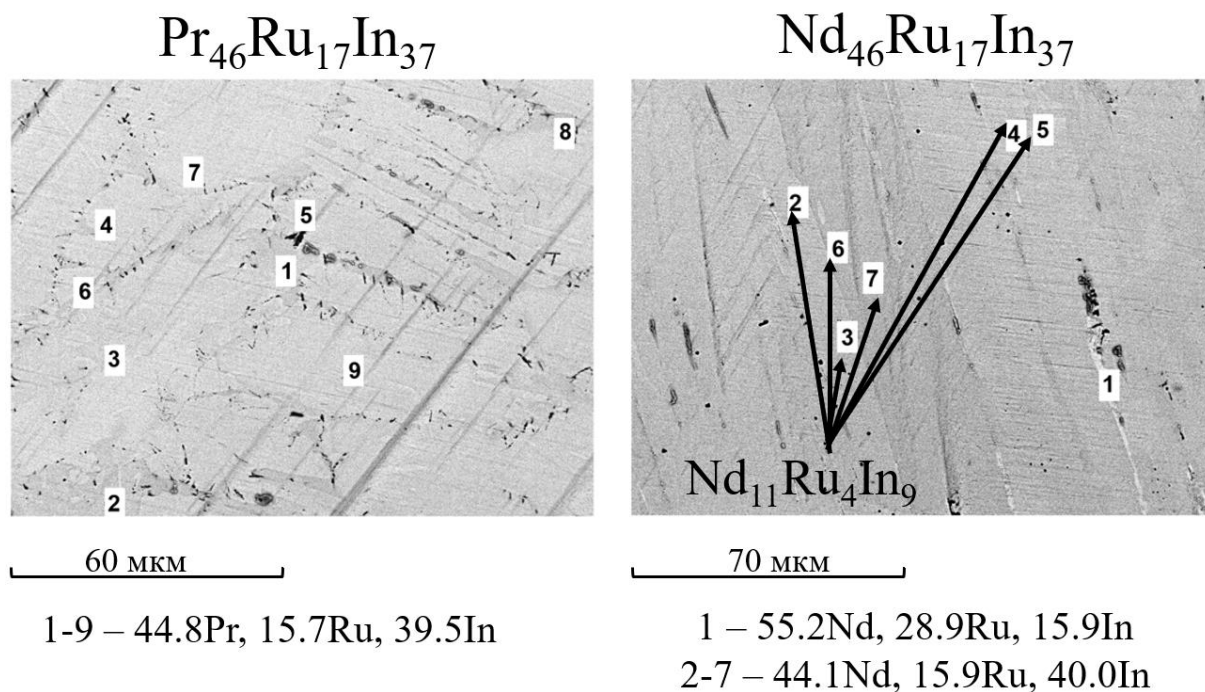


Рис. 57. Микроструктура образцов $\text{R}_{46}\text{Ru}_{17}\text{In}_{37}$ (ат. %).

Для соединений $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ и $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ проведена ДСК с регистрацией кривых нагрева и охлаждения (рис. 58, П12). Температуры плавления соединений $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ и $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ равны 922 °С и 956 °С соответственно. Небольшой термический эффект на кривой нагрева образца $\text{Nd}_{46}\text{Ru}_{17}\text{In}_{37}$ можно отнести к плавлению примесной фазы. После термического анализа для образцов проведен рентгенофазовый анализ, который показал, что фазовый состав охлажденных после плавления образцов не изменился, что указывает на конгруэнтный характер плавления соединений.

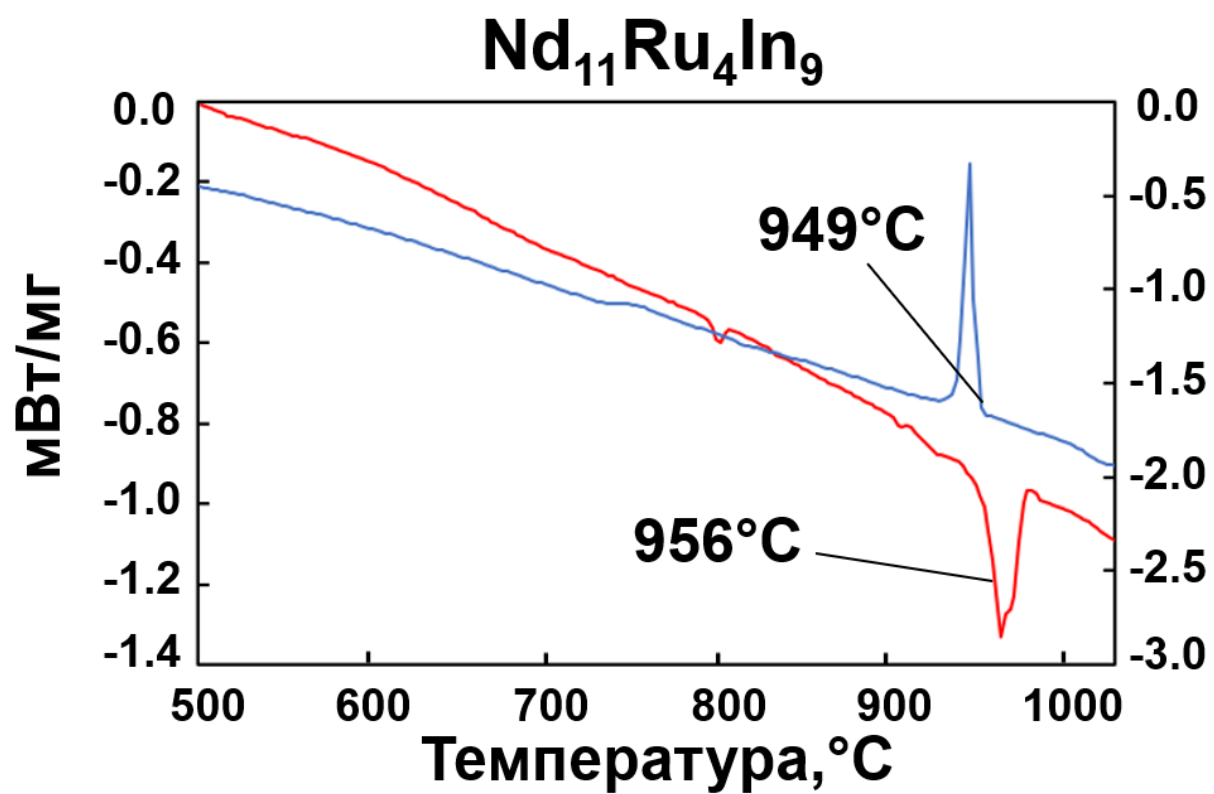


Рис. 58. ДСК-кривая нагрева (красная) и охлаждения (синяя) образца состава $\text{Nd}_{46}\text{Ru}_{17}\text{In}_{37}$.

5. Обсуждение результатов

Тройные соединения в системах R-Ru-In ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$), полученные в данной работе, а также известные ранее из литературных источников можно разделить на три группы: соединения из эквиатомной области с содержанием РЗЭ от 33 до 45 ат. % ($\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$, $\text{R}_3\text{Ru}_{1-x}\text{In}_3$, $\text{R}_{39}\text{Ru}_{12-x}\text{In}_{35}$, $\text{R}_{16}\text{Ru}_5\text{In}_{14}$, $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, $\text{R}_3\text{Ru}_2\text{In}_4$), соединения с содержанием РЗЭ от 50 до 67 ат. % ($\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$, $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$, $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8,2}\text{In}_5$, $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$) и соединения с содержанием РЗЭ от 67 до 70 ат. % (R_4RuIn , $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$) (рис. 59). Данное распределение соединений в зависимости от содержания РЗЭ аналогично распределению ИМС в системе Ce-Ru-In, в которой известны соединения, изоструктурные рассмотренным в настоящей работе интерметаллидам, а именно $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$, Ce_4RuIn , $\text{Ce}_{23}\text{Ru}_{7+x}\text{In}_{4-x}$. Однотипность электронного строения атомов РЗЭ обуславливает существование соединений одинакового состава и строения в системах с разными РЗЭ. В то же время системы R-Ru-In ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) не полностью идентичны, что можно объяснить разным количеством электронов на внешней $4f$ оболочке атомов РЗЭ, а также разным размером их атомов.

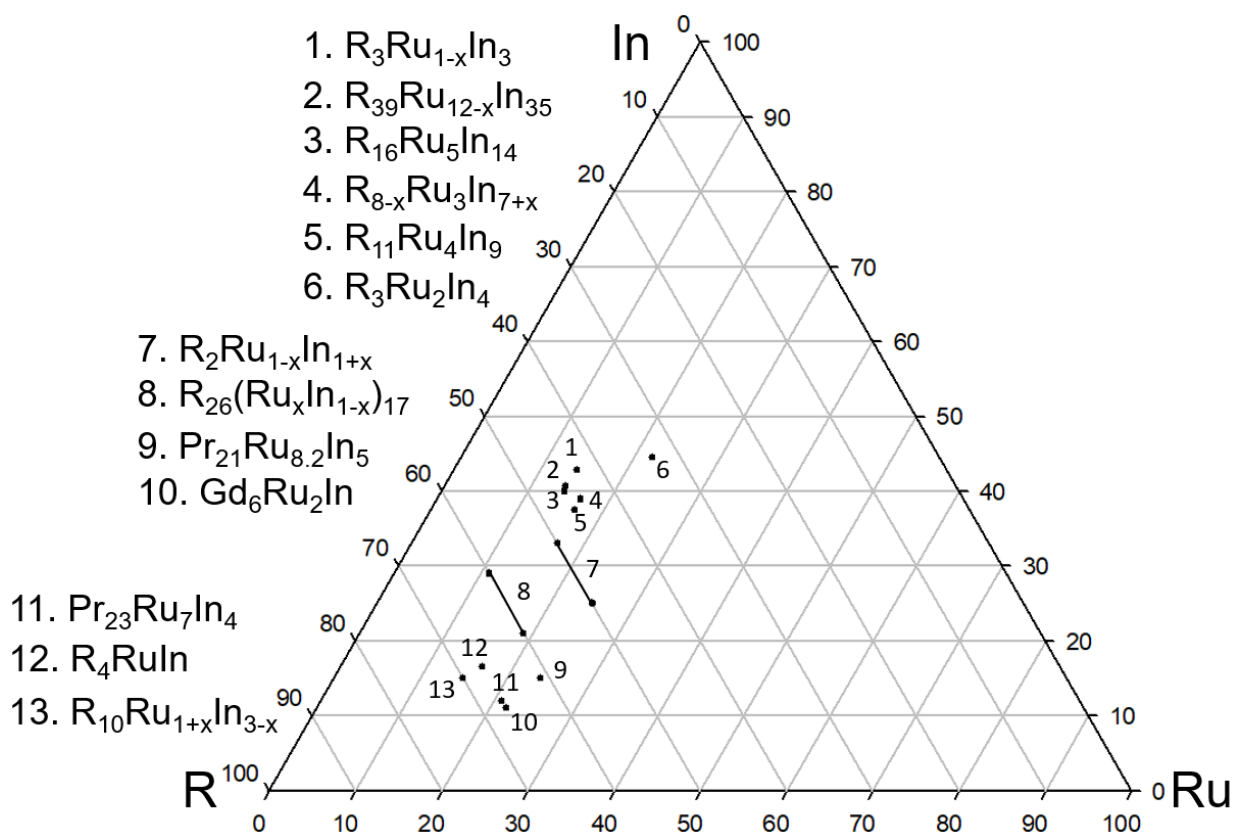


Рис. 59. Тройные соединения в системе R-Ru-In.

Кристаллические структуры соединений из первой среди указанных групп построены исключительно из структурных фрагментов типа CsCl и AlB_2 , соединенных общими гранями и образующих слои перпендикулярно кратчайшему параметру элементарной ячейки, который для данных структур в среднем составляет около $3.6 \text{ \AA}$, что можно отнести к одной из отличительных структурных особенностей рассматриваемой группы соединений. В результате образуются сети из искаженных четырехугольников и треугольников из атомов РЗЭ, а между ними находятся сети, состоящие из атомов рутения и индия, расположенные над и под центрами четырехугольников и треугольников из атомов РЗЭ. В структуре соединений $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ нарушается распределение атомов по слоям. Это происходит в результате замещения части атомов РЗЭ в структуре атомами индия в своих позициях. Такое перераспределение атомов РЗЭ и индия встречается только для соединений $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ середины ряда ($R = Sm, Tb$) ввиду достаточно близких радиусов атомов РЗЭ ($r_{Sm} = 1.81 \text{ \AA}$, $r_{Tb} = 1.80 \text{ \AA}$) и индия ($r = 1.60 \text{ \AA}$).

В области с высоким содержанием РЗЭ, начиная с соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ с содержанием РЗЭ 50 ат. %, тригонально-призматическое координационное окружение атомов рутения меняется на тетрагонально-призматическое. Атомы рутения и индия занимают пустоты внутри тетрагональных призм, составленных из атомов РЗЭ. При дальнейшем увеличении содержания РЗЭ в структурах соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$, Gd_6Ru_2In координационное окружение атомов рутения меняется на тетрагональные антипризмы, которые вместе с тетрагональными призмами, центрированными индием, образуют колонны различной длины вдоль одного из параметров элементарной ячейки (рис. 60). Межатомные расстояния между атомами РЗЭ и атомами, центрирующими призмы, входящие в состав колонн, меньше сумм атомных радиусов, а в некоторых случаях и ковалентных радиусов соответствующих атомов. В пространстве между колоннами атомы рутения находятся внутри тригональных призм ($R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, Gd_6Ru_2In) и тетрагональных антипризм ($Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$), которые образованы атомами РЗЭ. Координационное окружение атомов индия, находящихся между колоннами, зависит от содержания РЗЭ в соединении. Так, в интерметаллидах $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ атомы индия занимают позиции внутри сильно искаженных 8- и 9-вершинников, в структуре соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ находятся внутри 10-вершинника, а в ИМС Gd_6Ru_2In индий центрирует икосаэдры. Все перечисленные полиэдры образованы атомами РЗЭ. В результате в пространстве между колоннами координационное число рутения в данной группе соединений равно 6 и 8, а координационное число индия увеличивается от 8 до 12 при увеличении содержания РЗЭ в соединении.

Соединения $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ и $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ можно отнести к известной из литературных данных серии соединений E.Parthé $A_{5n+6}B_{3n+5}$ ($n = 3, 4$), в которую входит большое количество двойных интерметаллидов РЗЭ и иридия [131], а также группа тройных соединений $R_{16}Rh_{11-x}Z_x$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$; $Z = Ga, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi$) [132]. Указанную серию соединений объединяет наличие в их кристаллических структурах колонн, состоящих из тетрагональных призм, разделенных рядом из антипризм, количество которых в одном фрагменте

варьируется от двух ($\text{La}_{16}\text{Rh}_8\text{Sn}_3$ [132]) до пяти ($\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}$ [133]) в зависимости от соединения. Другой общей структурной особенностью данной серии является наличие укороченных расстояний между атомами, центрирующими призмы (Ru и In), и атомами, которые находятся в вершинах призм (R). Кроме того, в настоящей работе установлено, что соединения $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ и $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ с $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ существуют в области гомогенности, которая находится на изоконцентрате РЗЭ 50 и 60 ат. % соответственно. В данном случае варьирование состава происходит за счет замещения атомов рутения, атомами индия, в отличие от структур соединений $\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$, в которых атомы индия замещают атомы РЗЭ. Замещение атомов рутения атомами индия становится возможно, поскольку меняется координационное окружение атомов рутения. В структурах соединений $\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$ рутений находится в тригональных призмах с атомами РЗЭ в вершинах, а в структурах соединений $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ и $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ у атомов рутения появляется новое координационное окружение: тетрагональные призмы и антипризмы соответственно. Ввиду того, что объем тетрагональных призм и антипризм больше объема тригональных призм, в структурах $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$ и $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ индий замещает рутений в своих позициях, а замещение индием позиций атомов РЗЭ будет приводить к деформации колонн из призм, а значит и всего каркаса структуры.

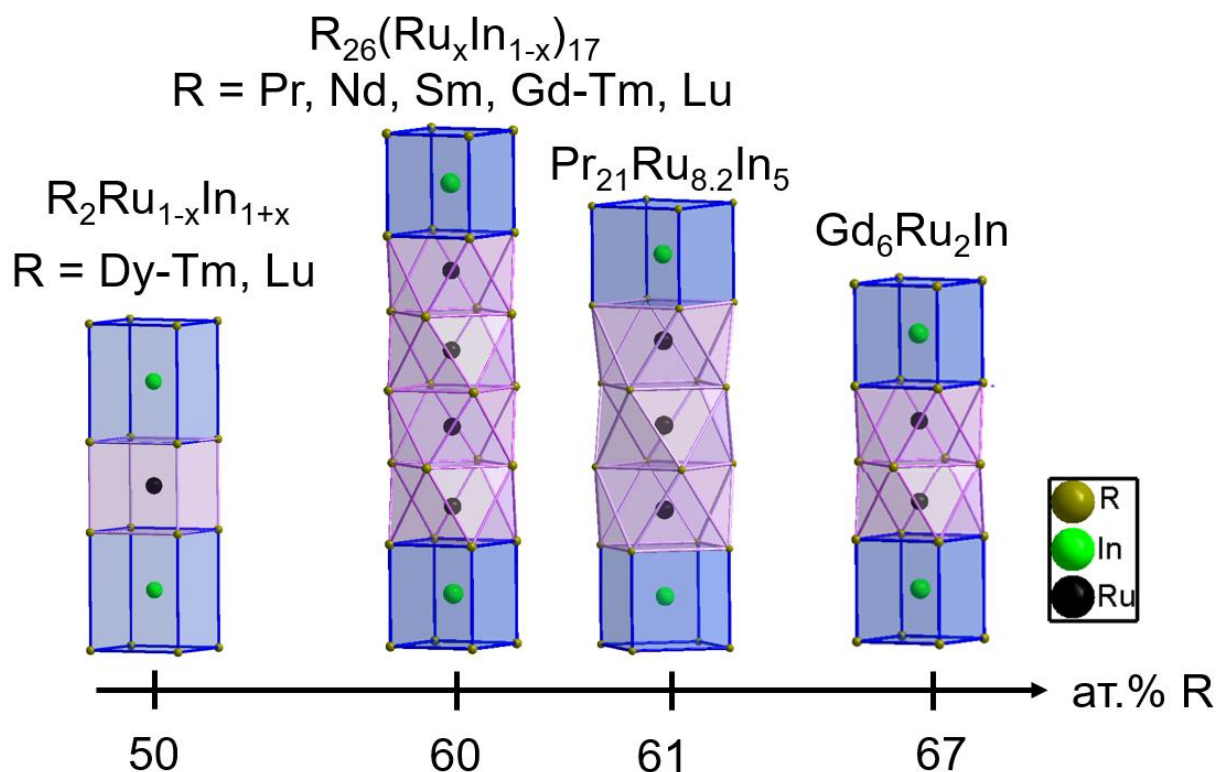


Рис. 60. Сравнение структурных фрагментов полученных соединений.

Соединения третьей группы R_4RuIn , $Pr_{23}Ru_7In_4$, $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ объединяет наличие в их кристаллических структурах пустых октаэдрических полостей, образованных атомами РЗЭ, а также формирование тетраэдрических кластеров из атомов индия в структурах соединений R_4RuIn , и $Pr_{23}Ru_7In_4$, и треугольных кластеров из атомов индия (со статистически расположенными в трети этих же позиций атомами рутения) в соединениях $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$. Все остальные атомы рутения имеют тригонально-призматическое окружение из атомов РЗЭ (рис. 61). Соединения третьей группы, потенциально, могут найти применение в качестве аккумуляторов водорода благодаря наличию в их кристаллических структурах октаэдрических пустот. Успешные работы по адсорбированию водорода соединениями Gd_4NiMg , и Y_4NiMg , изоструктурным интерметаллидам R_4RuIn , уже были проведены в работе [47].

Отдельно стоит отметить, что соединение $Pr_{23}Ru_7In_4$ со структурным типом $Pr_{23}Ir_7Mg_4$ единственное среди всех рассмотренных интерметаллидов в системах $R-Ru-In$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) имеет нецентросимметричную структуру ($P6_3mc$), а также плавится инконгруэнтно.

Однако для соединений состава $R_{23}T_7X_4$ известны centrosимметричные представители: $R_{23}Ni_7In_4$ для $R = Gd, Tb, Dy$ и $Yb_{23}Cu_7Mg_4$ с пространственной группой $P6_3/mmc$ [134]. В кристаллических структурах centrosимметричных аналогов можно выделить слои из тригональных призм, подобные слоям в структуре $Pr_{23}Ru_7In_4$, но в данном случае слои связаны между собой плоскостью зеркального отражения. В обоих структурных типах между слоями из призм находятся пустые октаэдры из атомов РЗЭ и кластеры из атомов индия. Однако в структурах $R_{23}Ni_7In_4$ и $Yb_{23}Cu_7Mg_4$ атомы индия (магния) образуют кластеры в виде треугольников, в отличие от структуры $Pr_{23}Ru_7In_4$, в которой формируются тетраэдрические кластеры из атомов индия. Можно заметить, что centrosимметричные структуры состава $R_{23}T_7X_4$ образуются только для РЗЭ второй половины ряда, в то время как неcentrosимметричные структуры такого же состава – для РЗЭ начала ряда. Атомы РЗЭ являются самыми наибольшими и многочисленными среди компонентов, входящих в состав рассматриваемых соединений, а значит, напрямую влияют на размер элементарной ячейки и принцип формирования структуры. Атомы РЗЭ начала ряда имеют самые большие размеры, поэтому структуры на их основе имеют более расширенный каркас и смогут вместить в себя тетраэдрические кластеры индия. Напротив, атомы РЗЭ второй половины ряда меньше по размеру атомов РЗЭ начала ряда, поэтому каркас структур на их основе меньше и может вместить в себя только плоские треугольные кластеры индия.

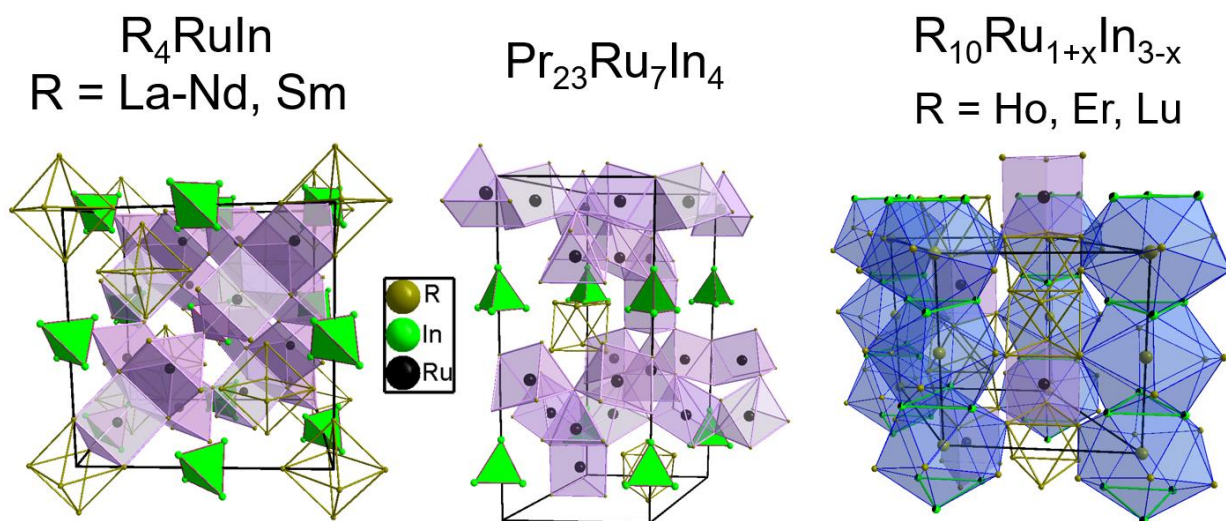


Рис. 61. Взаимосвязь кристаллических структур с содержанием РЗЭ от 67 до 70 ат. %.

В структурах соединений R_4RuIn ($R = La-Nd, Sm$) и $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($R = Ho, Er, Lu$) можно выявить аналогичные закономерности в формировании кластеров в зависимости от размеров атомов РЗЭ. Соединения R_4RuIn образуются для РЗЭ первой половины ряда и в их структурах формируются тетраэдрические кластеры индия, а соединения $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ образуются для РЗЭ второй половины ряда, которые меньше по размеру, и, как следствие, меньше весь каркас структуры, что приводит к формированию плоских треугольных кластеров, состоящих из атомов рутения и индия. Замена атомов индия на атомы алюминия в структурах соединений $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ не приводит к изменению формы треугольных кластеров, однако в структурах алюминидов $R_{10}RuAl_3$ данные кластеры образованы только атомами p -элемента (Al) в отличие от структур соединений $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$, в которых в формировании кластеров участвуют и атомы индия, и атомы рутения.

В работах [119, 135, 136] исследованы магнитные свойства интерметаллидов $Ce_{23}T_7X_4$ со структурным типом $Pr_{23}Ir_7Mg_4$ для $T = Ru, Rh, Ni$ и $X = Mg, Cd$. Соединение $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ является ферромагнетиком, $Ce_{23}Rh_7Mg_4$ – антиферромагнетиком, а $Ce_{23}Ni_7Mg_4$ не претерпевает магнитных переходов и проявляет парамагнитные свойства. В то же время, результаты магнитных измерений для $Pr_{23}Ru_7Mg_4$ в работе [120] указывают на переход интерметаллида в состояние спинового стекла при 13 К. В структурах представленных соединений обнаружены аномально короткие расстояния R-T, что говорит о сильном химическом связывании между атомами РЗЭ и d -элемента (Т) и может быть одной из причин возникновения магнитного упорядочения. Поскольку соединения изоструктурны, а значит координационное окружение каждого из атомов подобно и близки величины межатомных расстояний, то, вероятно, определяющим магнитное поведение интерметаллидов фактором является электронная структура d -элемента (Т). В свою очередь, природа третьего компонента (Х), входящего в состав соединений, не оказывает значительного

влияния на магнитные свойства интерметаллидов, что ярко иллюстрирует сравнение физических свойств ИМС $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ и интерметаллида $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, полученного в данной работе. Оба соединения характеризуются переходом в состояние спинового стекла в области криогенных температур, причем температуры переходов отличаются лишь на 1 градус и составляют 13 К и 12 К соответственно. Все атомы Mg и In в структурах данных интерметаллидов изолированы от остальных атомов (Pr и Ru) и собраны в тетраэдрические кластеры, а атомы Pr образуют слои из тригональных призм, внутри которых находятся атомы Ru. Межатомные расстояния между Pr и Ru внутри призм меньше сумм атомных радиусов соответствующих атомов. Такой характер распределения атомов в структурах соединений $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{Mg}_4$ и $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$: изолированность Mg, In и сильные взаимодействия между Pr и Ru, может быть также одной из причин нивелирования влияния Mg и In на магнитные свойства интерметаллидов. Сравнивая физические свойства соединений церия и празеодима со структурным типом $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$, можно отметить, что в приведенных выше работах по результатам расчёта эффективных магнитных моментов для Ce и Pr установлено, что празеодим находится в стабильном трехвалентном состоянии, а для церия характерна флуктуация валентности.

Соединения второй группы $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ являются жесткими ферромагнетиками, коэрцитивные силы которых составляют 1600 Э и 10 кЭ соответственно, а интерметаллид $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ с коэрцитивной силой 110 Э занимает промежуточное положение между магнитомягкими и магнитотвердыми ферромагнетиками. При переходе от интерметаллида $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ к $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47$ коэрцитивная сила возрастает более, чем в 10 раз, что может быть связано с усложнением кристаллической структуры. В случае $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ атомы гадолиния занимают три кристаллографически независимые позиции, а в интерметаллиде $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ атомы неодима распределены по шести неэквивалентным позициям. Увеличение числа таких позиций приводит к изменению координационного окружения атомов РЗЭ и появлению различия в величинах магнитных моментов атомов РЗЭ, находящихся в разных

кристаллографически независимых позициях. В результате соединение $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ полностью размагничивается в более сильных полях, чем интерметаллид $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$. При переходе от $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ к $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ коэрцитивная сила изменяется с 1600 Э до 10 кЭ, что можно связать с природой атома РЗЭ, входящего в состав соединений. Более высокоспиновое состояние Dy и, соответственно, более высокое значение его локального магнитного момента по сравнению с Nd может объяснять то, что величина намагниченности соединения $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ значительно выше, чем у $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при одинаковом приложенном поле.

В работе [137] исследованы магнитные свойства соединений R_2RuIn ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$). Для интерметаллидов Dy_2RuIn , Er_2RuIn , Tm_2RuIn зафиксирован магнитный переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при температурах 15.6 К, 6.4 К, 3.2 К соответственно, а для ИМС Ho_2RuIn обнаружен переход в ферромагнитное состояние при температуре около 3 К. Кроме того, для всех соединений R_2RuIn ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) обнаружены большие обратимые магнитокалорические эффекты вблизи температур магнитных переходов, что может найти применение в технологиях магнитного охлаждения.

6. Заключение

В результате проведенных исследований получено и охарактеризовано 23 новых тройных ИМС в системах R-Ru-In ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и 6 новых интерметаллидов в системах R-Ru-Al ($\text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$). Все найденные интерметаллиды изоструктурны известным в литературе соединениям, и две серии соединений ($\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$, $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$) имеют переменный состав. Они образуются в основном в случае, когда атомы рутения в структуре имеют тетрагонально-призматическое (антипризматическое) окружение из атомов РЗЭ. Кристаллохимический анализ структур позволил систематизировать полученные и известные в литературе соединения и распределить их по трем группам по наличию в кристаллических структурах интерметаллидов одинаковых структурных фрагментов. Соединения одной из групп, а именно, $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, R_4RuIn ($R = \text{La-Nd, Sm}$) и $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ($R = \text{Ho, Er, Lu}$), в перспективе могут служить аккумуляторами для хранения водорода, поскольку характеризуются наличием в их структурах октаэдрических полостей, образованных атомами РЗЭ. Сочетание столь разных по своей химической природе металлов, относящихся к разным электронным семействам, приводит не только к большому многообразию их кристаллических структур, но также и к наличию у данных соединений магнитных свойств, таких как ферромагнетизм и состояние спинового стекла, обусловленных, в первую очередь, особенностями электронного строения f -элементов. Интерметаллиды $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$, $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47$ и $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ являются ферромагнетиками, обладающими высокими значениями коэрцитивных сил и могут быть использованы в качестве легирующих добавок к постоянным магнитам. Соединение $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ переходит в состояние спинового стекла, характеризующееся случайным распределением магнитных моментов атомов РЗЭ в результате конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий. Помимо уже выявленных в настоящей работе физических свойств тройных соединений из систем R-Ru-In, для серии интерметаллидов R_2RuIn ($R = \text{Dy, Ho, Er, Tm}$) обнаружен магнитокалорический эффект, который

может найти применение в технологиях магнитного охлаждения, что особо актуально в связи с обострением экологических проблем в настоящее время.

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Полученные 29 новых ИМС, а также известные из литературных данных соединения из систем R-Ru-In можно разделить на три группы в зависимости от содержания РЗЭ, каждая из которых имеет свой принцип формирования кристаллической структуры: ИМС первой группы ($R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$, $R_3Ru_{1-x}In_3$, $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$, $R_{16}Ru_5In_{14}$, $R_{11}Ru_4In_9$, $R_3Ru_2In_4$) построены из фрагментов типа AlB_2 и CsCl; второй ($R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$, Gd_6Ru_2In) – из сочетания тетрагональных призм и антипризм из РЗЭ, центрированных рутением и индием; третьей (R_4RuIn , $Pr_{23}Ru_7In_4$, $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$) – из тригональных призм RuR_6 , пустых октаэдров R_6 и кластеров из атомов *p*-элемента.
2. В структурах соединений из первой группы для атомов рутения характерно тригонально-призматическое окружение, которое меняется на тетрагонально-призматическое (антипризматическое) при переходе к соединениям второй группы, вследствие чего атомы индия замещают атомы рутения в ряде структур соединений второй группы. Координационные числа атомов индия зависят от содержания РЗЭ в интерметаллидах данных групп и находятся в диапазоне от 6 до 12.
3. Каждая из серий $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ ($R = Dy-Tm, Lu$) и $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($Pr, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) образует изоструктурный ряд соединений, которые существуют в области гомогенности за счет взаимного замещения атомов рутения и индия в своих позициях.
4. Соединения R_4RuIn ($R = Ce, Pr, Nd, Sm$) и $R_{23}Ru_7In_4$ ($R = Ce, Pr$) образуются только для лантаноидов цериевой подгруппы и имеют изоструктурные аналоги в системе Ce-Ru-In, а интерметаллиды $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ ($R = Ho, Er, Lu$) при $x = 1.1$ и $R_{10}RuAl_3$ ($R = Gd-Tm$) существуют для лантаноидов иттриевой подгруппы.
5. В структурах соединений R_4RuIn и $R_{23}Ru_7In_4$ все атомы индия собраны в тетраэдрические кластеры, а в структурах интерметаллидов $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ формируются плоские треугольные кластеры из атомов рутения и индия, что

является следствием уменьшения размеров атомов РЗЭ, входящих в состав соединений.

6. Соединения $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ и $\text{Dy}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ при $x = 0.47$ являются жесткими ферромагнетиками, а интерметаллид $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ занимает промежуточное положение между магнитотвердыми и магнитомягкими ферромагнетиками. ИМС $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ переходит в состояние спинового стекла при температуре 12 К.

7. Полученные интерметаллические соединения плавятся конгруэнтно, за исключением соединения $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$, которое плавится инконгруэнтно с образованием интерметаллида $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$, при этом в системах R-Ru-In наиболее тугоплавкие соединения образуются для РЗЭ конца ряда.

7. Список литературы

1. Ott H.R. Trends in Superconductivity of Heavy-Electron Metals / H.R. Ott., C. Walti // J. Supercond. Nov. Magn. — 2000. — V. 13(5). — P. 837-846.
2. Хомский Д. И. Необычные электроны в кристаллах (промежуточная валентность и тяжелые фермионы) / Д. И. Хомский — Москва: Знание, 1987. — 65 с.
3. Steglich F. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂ / F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, F. Weitzer // Phys. Rev. Let. — 1979. — V. 43. — P. 1892-1895.
4. Yashima M. Novel phase diagram of antiferromagnetism and superconductivity in CeRhIn₅ / M. Yashima, S. Kawasaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki // J. Magn. Magn. Mater. — 2007. — V. 310. — P. 322-324.
5. Kaczorowski D. Heavy-fermion superconductivity in Ce₂PdIn₈ / D. Kaczorowski, D. Gnida, A.P. Pikul, V.H. Tran // Solid State Commun. — 2010. — V. 150. — P. 411-414.
6. Matusiak M. Anomalous Nernst effect in the ferromagnetic Kondo lattice Ce₃RhSi₃ / M. Matusiak, A. Lipatov, A.V. Gribanov, D. Kaczorowski // J. Phys. B: Condens. Matter. — 2013. — V. 25. — P. 1-5.
7. Slebarski A. Magnetic and related properties of the CePd_{1-x}Rh_xAl system / A. Slebarski, W. Glogowski, J. Goraus, D. Kaczorowski // Phys. Rev. B — 2008. — V. 77. — P. 1-9.
8. Boulet P. Structural chemistry, magnetic properties and electrical resistivity of the ternary germanides R₂RuGe₂ (R=Y, La–Nd, Gd–Er) / P. Boulet, F. Weitzer, K. Hiebl, H. Noel // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — V. 292. — P. 302-319.
9. Da Silva L.M. Magnetic properties of (Ce_{1-x}La_x)PdIn₂ / L.M. da Silva, A.O. dos Santos, M.C. de Melo, L.P. Cardoso, A.N. Medina, F.G. Gandra // J. Phys. B: Condens. Matter. — 2009. — V. 404. — P. 3018-3020.

10. Перепелкин Е.Е. От спиновых стекол к обучению нейронных сетей / Е.Е. Перепелкин, Б.И. Садовников, Н.Г. Иноземцева, Р.А. Рудаменко, А.А. Тарелкин, П.Н. Сысоев, Р.В. Полякова, М.Б. Садовникова // Физика элементарных частиц и атомного ядра. — 2022. — Т. 53. — С. 904-930.
11. Lingwei L. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration / L. Lingwei, Y. Mi // J. Alloys Compd. — 2020. — V. 823. — P. 1-57.
12. Kalychak Y.M. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Y.M. Kalychak, V.I. Zaremba, R. Pöttgen, M. Lukachuk, R.-D. Hoffmann. — Amsterdam: Elsevier, 2005. — V. 34(218). — P. 1–133.
13. Эмсли Дж. М. Справочник. Элементы / Дж. М. Эмсли. — Мир. — 1993. — 260 с.
14. Дроздов А.А. Неорганическая химия: учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов: под ред. Ю.Д. Третьякова. — Москва.: Издательский центр «Академия», 2004. — Т. 3. — 368 с.
15. Лякишев Н.П. Справочник. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. — Москва: Машиностроение, 1996. — Т. 3. — Кн. 1. — 872 с.
16. Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams In-Nd (Indium-Neodymium) / H. Okamoto, T.B. Massalski // Materials Park, Ohio. — 1990. — V. 3. — P. 2265-2266.
17. Shakarov K.O. Nd-In, Sm-In and Tb-In Phase Diagrams / K.O. Shakarov, S.P. Yatsenko, A.A. Semyannikov, E.G. Fedorova // Russian Metallurgy. — 1981. — V. 2. — P. 206-210.
18. Delfino S. The R_3In_6 AND R_3Tl_5 phases of the rare earths / S. Delfino, A. Saccone, D. Mazzone, R. Ferro // J. Less-Common Met. — 1981. — V. 81. — P. 45-53.

19. Novozhenov V.A. Heats of Formation of Neodymium-Indium Alloys / V.A. Novozhenov, T.M. Shkol'nikova, V.V. Serebrennikov // J. Phys. Chem. — 1979. — V. 53. — P. 1210.
20. Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams Dy-In (Dysprosium-Indium) / H. Okamoto, T.B. Massalski // Materials Park, Ohio. — 1990. — V. 2. — P. 1528-1531.
21. Shakarov K.O. Phase diagrams of binary rare earth metal-indium systems / K.O. Shakarov, S.P. Yatsenko, A.A. Semyannikov, E.G. Fedorova // J. Less-Common Met. — 1983. — V. 90. — P. 95-108.
22. Bazela W. Crystal structure and magnetic properties of RE_2In compounds / W. Bazela, A. Szytula // J. Less-Common Met. — 1988. — V. 138. — P. 123-128.
23. Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams In-Tm (Indium-Thulium) / H. Okamoto, T.B. Massalski // Materials Park, Ohio. — 1990. — V. 3. — P. 2309-2311.
24. Palenzona A. A reinvestigation of the Sc-In system and related (Tm,Lu)-In compounds / A. Palenzona, P. Manfrinetti, R. Palenzona // J. Alloys Compd. — 1996. — V. 243. — P. 182-185.
25. Moriarty J.L. X-ray examination of some rare-earth-containing binary alloy systems / J.L. Moriarty, J.E. Humphreys, R.O. Gordon, N.C. Baenziger // Acta Cryst. — 1966. — V. 21. — P. 840-841.
26. Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams Pr-Ru (Praseodymium-Ruthenium) / H. Okamoto, T.B. Massalski // Materials Park, Ohio. — 1990. — V. 3. — P. 3093-3095.
27. Sanjines Zeballos R. Rare earth-osmium compounds R_3Os and Y_3Ru , Y_3Os and Y_3Pd with the Fe_3C structure / R. Sanjines Zeballos, B. Chabot, E. Parthé // J. Less-Common Met. — 1980. — V. 72. — P. 17-20.
28. Palenzona A. The crystal structure of the rare earth rich ruthenium compounds R_3Ru and R_5Ru_2 / A. Palenzona // J. Less-Common Met. — 1979. — V. 66. — P. 27-33.

29. Palenzona A. New compounds in the 30-40 at. % Ru range of the rare earth-ruthenium (R-Ru) systems / A. Palenzona, E. Canepa // *J. Less-Common Met.* — 1990. — V. 162. — P. 267-272.
30. Devare S.H. On the valence of cerium in CePu₂ / S.H. Devare, H.G. Devare, H. de Waard // *Valence Instabilities, Proceedings of the International Conference, Zurich.* — 1982. — P. 337-339.
31. Sharifrazi P. Intermediate Phases in Some Rare Earth-Ruthenium Systems / P. Sharifrazi, R.C. Mohanty, A. Raman // *Z. Metallkd.* — 1984. — V. 75. — P. 801-805.
32. Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams Ho-Ru (Holmium-Ruthenium) / H. Okamoto, T.B. Massalski // *Materials Park, Ohio.* — 1990. — V. 3. — P. 2210-2212.
33. Dwight A.E. Laves Phases of the Scandium Group Elements with Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, and Platinum / A.E. Dwight, J.W. Downey, R.A. Conner // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME.* — 1966. — V. 236. — P. 1509-1510.
34. Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams Ru-Tm (Ruthenium-Thulium) / H. Okamoto, T.B. Massalski // *Materials Park, Ohio.* — 1990. — V. 3. — P. 3264-3266.
35. Elliott R.P. Laves Phases of the Rare Earths with Transition Elements / R.P. Elliott // *Proceedings of the Conference on Rare Earth Research, 4th, Arizona.* — 1965. — P. 215-245.
36. Tursina A. R_{8-x}Ru₃In_{7+x}, R₃Ru_{1-x}In₃, R₃₉Ru_{12-x}In₃₅ and R₁₆Ru₅In₁₄ (R = La-Nd, Sm, Gd-Er, Lu) – New ternary intermetallics with 2D intergrowth of CsCl- and AlB₂-related slabs / A. Tursina, V. Chernyshev, S. Nesterenko, H. Noel, M. Pasturel // *J. Alloys Compd.* — 2019. — V. 791. — P. 641-647.
37. Baran S. Crystal structure and magnetic properties of R₁₁Co₄In₉ (R=Tb, Dy, Ho and Er) compounds / S. Baran, Yu. Tyvanchuk, A. Szytuła // *Intermetallics.* — 2021. — V. 130. — P. 1-7.

38. Pustovoychenko M. Crystal structure of the $\text{RE}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$ compounds ($\text{RE}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Y}$) / M. Pustovoychenko, Yu. Tyvanchuk, I. Hayduk, Ya. Kalychak // *Intermetallics*. — 2010. — V. 18. — P. 929-932.
39. Sojka L. New compounds with $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ structure type in the systems RE-Pd-In ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$) / L. Sojka, M. Demchyna, B. Belan, M. Manyako, Ya. Kalychak // *Intermetallics*. — 2014. — V. 49. — P. 14-17.
40. Dominyuk N. $\text{Nd}_{39}\text{Ir}_{10.98}\text{In}_{36.02}$ – a complex intergrowth structure with CsCl- and AlB_2 -related slabs / N. Dominyuk, V.I. Zaremba, U.Ch. Rodewald, R. Pottgen // *Z. Naturforsch.* — 2015. — V. 70b. — P. 497-503.
41. Solokha P. Inhomogeneous 2D linear intergrowth structures among novel Y-Cu-Mg ternary compounds with yttrium/copper equiatomic ratio / P. Solokha, S. de Negri, V. Pavlyuk, A. Saccone // *Solid State Sci.* — 2009. — V. 11. — P. 801-811.
42. Heying B. Indides $\text{RE}_3\text{T}_2\text{In}_4$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd-Tm, Lu; T} = \text{Ni, Ru, Rh}$) with a ZrNiAl superstructure / B. Heying, O. Niehaus, U.C. Rodewald, R. Pottgen // *Z. Naturforsch.* — 2016. — V. 71(12). — P. 1261-1267.
43. Zaremba V.I. Crystal structure of the $\text{Lu}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$ ($x= 0.13$) compound and relative compounds / V.I. Zaremba, Y.M. Kalychak, P.Y. Zavaliy, A.N. Sobolev // *Akad. Nauk Ukr. RSR*. — 1989. — V. 2. — P. 37-39.
44. Krypyakevych P.I. Crystal structures of the compounds ZrNiAl, ZrCuGa and their analogues / P.I. Krypyakevych, V.Y. Markiv, Y.V. Melnyk // *Akad. Nauk Ukr. RSR*. — 1967. — P. 750-753.
45. Tappe F. New rare earth-rich aluminides and indides with cubic Gd_4RhIn -type structure / F. Tappe, Ch. Schwickert, S. Linsinger, R. Pottgen // *Monatsh. Chem.* — 2011. — V. 142. — P. 1087-1095.
46. Tuncel S. Cobalt Centered Trigonal RE_6 Prisms and Mg_4 Clusters as Basic Structural Units in RE_4CoMg ($\text{RE} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd-Tm}$) / S. Tuncel, B. Chevalier, S.F. Matar, R. Pottgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2007. — V. 633(1). — P. 151-157.

47. Tuncel S. Rare earth metal rich magnesium compounds RE_4NiMg ($RE = Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$)—Synthesis, structure, and hydrogenation behavior / S. Tuncel, J.G. Roquefere, C. Stan, J.-L. Bobet, B. Chevalier, E. Gaudin, R.-D. Hoffmann, U.C. Rodewald, R. Pottgen // *J. Solid State Chem.* — 2009. — V. 182. — P. 229-235.
48. Zaremba R. The Rare Earth Metal-Rich Indides RE_4RhIn ($RE = Gd-Tm, Lu$) / R. Zaremba, U.C. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pottgen // *Monatsh. Chem.* — 2007. — V. 138. — P. 523-528.
49. Грибанова В. А. Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Грибанова Вера Александровна. — М., 2017. — 173 с.
50. Kurenbaeva Zh.M. Ternary intermetallics La_4RuAl , Ce_4RuAl , and Ce_4RuIn / Zh.M. Kurenbaeva, E.V. Murashova, D.N. Hannanov, A.B. Ilyukhin, A.I. Tursina, Yu.D. Seropegin // *Collected Abstracts of the XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XI IMC), Lviv, Ukraine.* — 2010. — P. 103.
51. Kurenbaeva Zh. Novel Ternary Intermetallics from the Ce-Ru-In System with High Content of Cerium / Zh. Kurenbaeva, E. Murashova, A. Tursina, V. Gribanova, Y. Seropegin // *Collected Abstracts of the XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XII IMC), Lviv, Ukraine.* — 2013. — P. 105.
52. Kurenbaeva Zh. M. Crystal structure of the new ternary compound $Ce_3Ru_2In_3$ / Zh.M. Kurenbaeva, A.I. Tursina, E.V. Murashova, S.N. Nesterenko, A.V. Gribanov, Yu.D. Seropegin, H. Noel // *J. Alloys Compd.* — 2007. — V. 442. — P. 86-88.
53. Kaczorowski D. Novel germanide Ce_2RuGe : Synthesis, crystal structure and low-temperature physical properties / D. Kaczorowski, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Gribanov // *J. Alloys Compd.* — 2019. — V. 802. — P. 437-444.
54. Riecken J. Trivalent-Intermediate Valent Cerium Ordering in $CeRuSn$ – A Static Intermediate Valent Cerium Compound with a Superstructure of the $CeCoAl$ Type / J.

Riecken, W. Hermes, B. Chevalier, R.-D. Hoffmann, F.M. Schappacher, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2007. — V. 633. — P. 1094-1099.

55. Murashova E. Novel ternary compound Ce_2RuAl : Synthesis, crystal structure, magnetic and electrical properties / E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Tursina, E. Marushina, A. Yaroslavtsev, D. Leshchev, Y. Seropegin, D. Kaczorowski // *J. Alloys Compd.* — 2013. — V. 580. — P. 55-60.

56. Lawrence J.M. Valence fluctuation phenomena / J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks // *Rep. Prog. Phys.* — 1981. — V.44(1). — P. 33-39.

57. Kaczorowski D. Magnetic behavior in a series of cerium ternary intermetallics: $\text{Ce}_2\text{T}_2\text{In}$ (T=Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, and Au) / D. Kaczorowski, P. Rogl, K. Hiebl // *Phys. Rev. B.* — 1994. — V. 54. — P. 9891-9902.

58. Shablinskaya K. Intermetallics $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$ and $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ with new types of structures. Synthesis, crystal structures, physical properties / K. Shablinskaya, E. Murashova, A. Tursina, Zh. Kurenbaeva, A. Yaroslavtsev, Yu. Seropegin // *Intermetallics.* — 2012. — V. 23. — P. 106-110.

59. Kaczorowski D. Антиферромагнитное упорядочивание в промежуточно валентном соединении $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ / D. Kaczorowski, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva // *J. Alloys Compd.* — 2013. — V. 557. — P. 23-26.

60. Slebarski A. Mixed Valence of Ce and Its Consequences on the Magnetic State of $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$: Electronic Structure Studies / A. Slebarski, J. Deniszczuk, D. Kaczorowski // *Materials.* — 2020. — V. 13. — P. 2377-2387.

61. Dzevenko M. V. Fe_2 Pairs as Structural Units in the Indides $\text{RE}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ (RE = Ho, Er, Tm, Lu) / M.V. Dzevenko, R.I. Zaremba, V.H. Hlukhyy, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen, Y.M. Kalychak // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2007. — V. 633. — P. 724-728.

62. Demchyna M. Phase equilibria in the Dy-Fe-In system and crystal structure of $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ / M. Demchyna, B. Belan, M. Manyako, L. Akselrud, A. Gagor, M. Dzevenko, Y. Kalychak // *Intermetallics.* — 2013. — V. 37. — P. 22-26.

63. Yang Sh. Fe-Diluted Magnetic Alloys $\text{REIn}_{3-x}\text{Fe}_x$ (RE = Pr, Nd, Gd, Ho) / Sh. Yang, Y. Guo, C. Wang // J. Phys. Status Solidi B. — 2019. — V. 257. — P. 1-10.
64. Pillmayr N. Specific heat measurements of $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ compounds (M = Al, Si; Co, Ni, Cu; In, Sn) / N. Pillmayr, G. Schaudy, T. Holubar, G. Hilscher // J. Magn. Magn. Mater. — 1992. — V. 104-107. — P. 881-882.
65. Weitzer F. Magnetism of (Fe, Co)-Based Alloys with the $\text{La}_6\text{Co}_{11}\text{Ga}_3$ -Type / F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, K. Hiebl, H. Noel, G. Wiesinger, W. Steiner // J. Solid State Chem. — 1993. — V. 104. — P. 368-376.
66. Bigun I. Crystal structure of the new ternary compound $\text{Gd}_5\text{Fe}_{1.29}\text{In}_{0.79}$ / I. Bigun, V.O. Svitlyk, Y.M. Kalychak // Summaries of Reports. International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 11th, Lviv, Ukraine. — 2010. — P. 140.
67. Bigun I. The component interaction in (Gd,Tb)-Fe-In systems / I. Bigun, M.Y. Demchyna, M.D. Dzevenko, B.D. Belan, M.B. Manyako, Y.B. Tyvanchuk, Y.M. Kalychak // Lviv, University Bulletin. — 2013. — V. 54. — P. 3-10.
68. Gladyshevs'kii R.E., Gryn Yu.N., Yarmolyuk Ya.P. // Akad Nauk Ukr RSR, Ser A. — 1983. — V. 2. — P. 67-70
69. Shan L.H. The superlattice formation and lattice spacing changes in copper-gold alloys / L.H. Shan, L.C. Kwei // J. Chinese of Physics. — 1966. — V. 22. — P. 505-527.
70. Zaremba V.I. Syntheses and Structure of $\text{Er}_6\text{Co}_{2.19(1)}\text{In}_{0.81(1)}$ / V. I. Zaremba, Y.M. Kalychak, M.V. Dzevenko, U.Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // Monatsh. Chem. — 2007. — V. 138. — P. 101-105.
71. Martens H. Phase relationships in the iron-chromium-vanadium system / H. Martens, P. Duwez // Transactions of the American Society for Metals. — 1952. — V. 44. — P. 484-494.

72. Buschow K.H.J. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials / K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1983. — V. 38. — P. 1-22.
73. Gingl F. Structure Refinement of Mg_2Cu and a Comparison of the Mg_2Cu , Mg_2Ni and Al_2Cu Structure Types / F. Gingl, P. Selvam, K. Yvon // *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci.* — 1993. — V. 49. — P. 201-203.
74. Sichevich O.M. Crystal structures of the compounds $\text{La}_6\text{Ga}_3\text{Co}_{11}$ and $\text{R}_6\text{Ga}_3\text{Fe}_{11}$ ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm}$) / O.M. Sichevich, R.V. Lapunova, A.N. Sobolev, Y. Grin, Y.P. Yarmolyuk // *Sov. Phys. Cryst.* — 1985. — V. 30. — P. 627-629.
75. Bigun I. Crystal structure of the new ternary compound $\text{Gd}_5\text{Fe}_{1.29}\text{In}_{0.79}$ / I. Bigun, V.O. Svitlyk, Y.M. Kalychak // *Summaries of Reports. International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 11th, Lviv, Ukraine.* — 2010. — P. 140.
76. Moriarty J.L. X-ray examination of some rare-earth-containing binary alloy systems / J.L. Moriarty, J.E. Humphreys, R.O. Gordon, N.C. Baenziger // *Acta Cryst.* — 1966. — V. 21. — P. 840-841.
77. Hieu N.V. Magnetic Properties and Crystalline Electric Field Scheme in RRhIn_5 (R : Rare Earth) / N.V. Hieu, T. Takeuchi, H. Shishido, C. Tonohiro, T. Yamada, H. Nakashima, K. Sugiyama, R. Settai, T.D. Matsuda, Y. Haga, M. Hagiwara, K. Klindo, S. Arakil, Y. Nozue, Y. Onuki // *J. Phys. Society Japan.* — 2007. — V. 76(6). — P. 1-16.
78. Park T. Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor CeRhIn_5 / T. Park, F. Ronning, H.Q. Yuan, M.B. Salamon, R. Movshovich, J.L. Sarrao, J.D. Thompson // *Nature.* — 2006. — V. 440(2). — P. 65-68.
79. Martinho H. Vibrational and electronic excitations in the $(\text{Ce, La})\text{MIn}_5$ ($\text{M} = \text{Co, Rh}$) heavy-fermion family / H. Martinho, P.G. Pagliuso, V. Fritsch, N.O. Moreno, J.L. Sarrao, C. Rettori // *Phys. Rev. B.* — 2007. — V. 75. — P. 1-6.

80. Raj P. Hydriding of the mixed-valent compound CeRhIn: structural and magnetization studies / P. Raj, A. Sathyamoorthy, K. Shashikala, C.R. Venkateswara Rao, D. Kundaliya, S.K. Malik // *J. Alloys Compd.* — 2002. — V. 345. — P. 1-3.
81. Lukachuk M. Synthesis and crystal structures of RERhIn (RE=Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / M. Lukachuk, V.I. Zaremba, R. Pöttgen // *Intermetallics.* — 2003. — V. 11. — P. 581-587.
82. Lukachuk M. Magnetic Properties of SmRhIn / M. Lukachuk, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* — 2005. — V. 60. — P. 121-122.
83. Zaremba V.I. Indides LnNiIn₂ (Ln = Pr, Nd, Sm) and Ferromagnetic PrRhIn / V.I. Zaremba, Y.M. Kalychak, V.P. Dubenskiy, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // *J. Solid State Chem.* — 2000. — V. 152. — P. 560-567.
84. Higaki H. Elastic, Thermal, Magnetic and Transport Properties of Kondo Compounds CeRhIn and CeRhSn / H. Higaki, I. Ishii, D. Hirata, M.-S. Kim, T. Takabatake, T. Suzuki // *J. Phys Soc.* — 2006. — V.75(2). — P. 1-7.
85. Cermak P. Magnetic structures of non-cerium analogues of heavy-fermion Ce₂RhIn₈: The case of Nd₂RhIn₈, Dy₂RhIn₈, and Er₂RhIn₈ / P. Cermak, P. Javorsky, M. Kratochvilova, K. Pajskr, M. Klicpera, B. Ouladdiaf, M.-H. Lemee-Cailleau, J. Rodriguez-Carvajal, M. Boehm // *Phys. Rev. B.* — 2014. — V. 89. — P. 1-9.
86. Pagliuso P.G. Crystal structure and low-temperature magnetic properties of R_mMIn_{3m+2} compounds (M = Rh or Ir; m = 1,2; R = Sm or Gd) / P.G. Pagliuso, J.D. Thompson, M.F. Hundley, J.L. Sarrao, Z. Fisk // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V. 63. — P. 1-4.
87. Fukazawa H. ¹¹⁵In-NQR Study of Heavy-Fermion Superconductors Ce₂MIn₈ (M = Co, Rh) / H. Fukazawa, T. Okazaki, K. Hirayama, Y. Kohori, G. Chen, S. Ohara, I. Sakamoto, T. Matsumoto // *J. Phys. Soc. Japan.* — 2007. — V. 76. — P. 1-5.
88. Duque J.G.S. Field induced phase transitions on NdRhIn₅ and Nd₂RhIn₈ антиferromagnetic compounds / J.G.S. Duque, R. Lora Serrano, D.J. Garcia, L.

Bufaical, L.M. Ferreira, P.G. Pagliuso, E. Miranda // J. Magn. Magn. Mater. — 2011. — V. 323. — P. 954-956.

89. Fritsch V. Антиферромагнетический порядок в $\text{EuRh}_2(\text{Ga}, \text{In})_8$ / V. Fritsch, S. Bobev, N.O. Moreno, Z. Fisk, J.D. Thompson, J.L. Sarrao // Phys. Rev. B. — 2004. — V. 70. — P. 1-4.

90. Zaremba R. Rare Earth-Transition Metal Indides with $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$ -type Structure / R. Zaremba, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. — 2008. — V. 63. — P. 1447 – 1449.

91. Zaremba R. Transition Metal-Indium Substitution in Y_3Rh_2 -type Compounds / R. Zaremba, U.Ch. Rodewald, V.I. Zaremba, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. — 2007. — V. 62. — P. 1397 – 1406.

92. Lukachuk M. Ternary Indides $\text{RE}_{10}\text{Rh}_{9\pm x}\text{In}_{20}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb-Tm}, \text{Lu}$) and YbRhIn_2 - Syntheses and Crystal Chemical Peculiarities / M. Lukachuk, U.Ch. Rodewald, V.I. Zaremba, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2004. — V. 630. — P. 2253-2261.

93. Zaremba R. Rare earth metal-rich indides $\text{RE}_{14}\text{Rh}_{3-x}\text{In}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) / R. Zaremba, R. Pöttgen // J. Solid State Chem. — 2007. — V. 180. — P. 2452-2458.

94. Hoffmann R.-D. New Indides EuAuIn_2 , EuPdIn_4 , GdRhIn_2 , YbRhIn_4 , and YbPdIn_4 / R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, V.I. Zaremba, Y.M. Kalychak // Z. Naturforsch. — 2000. — V. 55. — P. 834-840.

95. Zaremba V.I. Ternary Indides LnRhIn_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) with MgCuAl_2 Type Structure / V.I. Zaremba, V.P. Dubenskiy, R. Pöttgen // Z. Naturforsch. — 2002. — V. 57. — P. 798-802.

96. Mallik R. Magnetic ordering and spin fluctuation behavior in compounds of the type, $\text{Ce}_2(\text{Pd}, \text{Rh})_2\text{In}$ / R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, J. Dumschat, G. Wortmann // Solid State Comm. — 1997. — V. 102. — P. 59-64.

97. Esmaeilzadeh S. $\text{La}_{1.18}\text{Rh}_3\text{In}_2$ —an incommensurate composite structure / S. Esmaeilzadeh, V.I. Zaremba, Y.M. Kalychak, Hoffmann R.-D., Pöttgen R. // *Solid State Sci.* — 2002. — V. 4. — P. 93-102.
98. Tappe F. Solid Solutions $\text{RE}_{16}\text{Rh}_{11-x}\text{Z}_x$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm; Z = Ga, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi) – Centrosymmetric $n = 2$ Variants of Parthe's Homologous Series $\text{A}_{5n+6}\text{B}_{3n+5}$ / F. Tappe, F.M. Schappacher, T. Langer, I. Schellenberg, R. Pöttgen // *Z. Naturforsch.* — 2012. — V. 67. — P. 594-604.
99. Kumagai K. NMR study of magnetically-ordered state in a novel superconducting phase in CeCoIn_5 / K. Kumagai, N. Kondoh, H. Shishido, Y. Matsuda // *Physica C.* — 2010. — V. 470. — P. 533-535.
100. Hudis J. Magnetic and transport properties of RCoIn_5 (R = Pr, Nd) RCoGa_5 (R = Tb-Tm) / J. Hudis, R. Hu, C.L. Broholm, V.F. Mitrovic, C. Petrovic // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2006. — V. 307. — P. 301-307.
101. Knebel G. The quantum critical point revisited in CeIn_3 / G. Knebel, D. Braithwaite, P.C. Canfield, G. Lapertot, J. Flouquet // *J. High Pressure Res.* — 2002. — V. 22. — P. 167-170.
102. Ohara S. Effects of Pr substitution on антиферromagnetic state of pressure-induced superconductor Ce_2RhIn_8 / S. Ohara, K. Ohno, T. Miyake, K. Tsuji, T. Yamashita, I. Sakamoto // *Physica C.* — 2010. — V. 470. — P. 573-574.
103. STOE WINXPOW, Version 2.24. Stoe & Cie GmbH. Germany. Darmstadt. — 2007.
104. Тафеенко В.А. Использование программ FULLPROF и WinPLOTR для обработки данных порошковой дифрактометрии / В.А. Тафеенко— М. 2010. — 48с.
105. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis / J. Rodriguez-Carvajal // *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France.* — 1990. — P. 127.

106. Roisnel T. In Materials Science Forum / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). — 2001. — P. 118.
107. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. — 2015. — V. 71(1). — P. 3–8.
108. Sheldrick G.M. SADABS – Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction. / G.M. Sheldrick // University of Göttingen, Germany. — 2004.
109. Brandenburg K. DIAMOND. Release 3.2k. / K. Brandenburg // Crystal Impact Gmbh, Bonn. — 2014.
110. Khan Y. Über einige Strukturen im System Pt-Zn-Cd / Y. Khan, K. Schubert // J. Less-Common. Met. — 1970. — V. 20(3). — P. 266–268.
111. Davey W.P. Crystal Structure of CsCl and TlCl / W.P. Davey, F.G. Wick // Z. Phys. Chem. — 1929. — V. 3. — P. 209–214.
112. Taylor D. Thermal Expansion Data: III Sesquioxides, M_2O_3 , with the corundum and the A-, B- and C- M_2O_3 structures / D. Taylor // J. British Ceramic Soc. — 1984. — V. 83. — P. 92–98.
113. Dwight A.E. Laves Phases of the Scandium Group Elements with Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, and Platinum / A.E. Dwight, J.W. Downey, R.A. Conner // Transactions of the Metallurgical Soc. of AIME. — 1966. — V. 236 — P. 1509–1510.
114. Gulay N.L. $Lu_{26}T_{17-x}In_x$ (T = Rh, Ir, Pt) – First Indium Intermetallics with $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ -Type Structure / N.L. Gulay, J. Kösters, M.-K. Reimann, Y.M. Kalychak, R. Pöttgen // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. — 2022. — V. 77(10). — P. 735–741.
115. Мякуш О.Р. Кристаллическая структура $R_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ (R – Ce, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и $HoRu_{0.6}Ga_{0.4}$ / О.Р. Мякуш, А.А. Федорчук, А.В. Зелинский // Неорган. материалы. — 1998. — Т. 34(6). — С. 688–691.
116. Мурашова Е.В. Синтез и кристаллическая структура новых тройных интерметаллидов системы Ce-Ru-Ga с известными структурными типами / Е.В.

Мурашова, Ж.М. Куренбаева // Неорган. материалы. — 2019. — Т. 55(8). — С. 833-840.

117. Yarmolyuk, Y. P. Crystal structure of the compounds $R_{26}Ga_xCo_{17-x}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) and $R_{26}Ga_xNi_{17-x}$ ($R = Ce, Pr, Nd, Sm$) / Y. P. Yarmolyuk, Y. N. Grin, O. M. Olesh // Kristallografiya. — 1980. — V. 25(2). — P. 248-253.

118. Rodewald U.C. Rare earth metal-rich magnesium compounds RE_4IrMg ($RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) and $RE_{23}Ir_7Mg_4$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd$) / U.C. Rodewald, S. Tuncel, B. Chevalier, R. Pöttgen // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2008. — V. 634. — P. 1011-1016.

119. Tappe F. Mixed cerium valence and unusual Ce–Ru bonding in $Ce_{23}Ru_7Cd_4$ / F. Tappe, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen // Intermetallics. — 2009. — V. 17. — P. 1035-1040.

120. Linsinger St. Intermediate-valent $Ce_{23}Ru_7Mg_4$ and $RE_{23}Ru_7Mg_4$ ($RE = La, Pr, Nd$) with $Pr_{23}Ir_7Mg_4$ -type Structure / St. Linsinger, M. Eul, W. Hermes, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // J. Chem. Sci. — 2009. — V. 64(11-12). — P. 1345-1352.

121. Marushina E. The crystal chemistry of Ce-rich compounds Ce_4RuAl and $Ce_{23}Ru_{7+x}Al_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 2.97$) / E. Marushina, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Gribanov // J. Alloys Compd. — 2018. — V. 764. — P. 929-936.

122. Palenzona A. The phase diagram of the Ce–Ru system. / A. Palenzona. // J. Alloys Compd. — 1991. — V. 176. — P. 241-246.

123. Tappe F. Cd_4 tetrahedra and condensed RE_6Rh trigonal prisms as building units in the rare earth-rich compounds $RE_{15}Rh_5Cd_2$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd$) / F. Tappe, U.C. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen // Z. Naturforsch — 2011. — V. 66b. — P. 559-564.

124. Garde C.S. Magnetic and transport behaviour in Pr_3X ($X = In, Sn, Ga, Ge, Ni, Co, Ru, Ir$) systems / C.S. Garde, J. Ray // J. Magn. Magn. Mater. — 1998. — V. 189. — P. 293–304.

125. Moreau J.M. The Tetragonal Crystal Structure of R_3Rh_2 Compounds with $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$ / J.M. Moreau, D. Paccard, E. Parthé // *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci.* — 1976. — V. 32. — P. 1767–1771.
126. Newkirk J.B. The refinement of the Co_2Al_5 structures / J.B. Newkirk, P.J. Black, A. Damjanovic // *Acta Cryst.* — 1961. — V. 14 — P. 532–533.
127. Benndorf C. Ternary rare-earth aluminium intermetallics $RE_{10}TAl_3$ ($RE = Y, Ho, Tm, Lu$; $T = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$) with an ordered *anti*- Co_2Al_5 structure / C. Benndorf, H. Eckert, O. Janka // *Dalton Trans.* — 2017. — V. 46. — P. 1083-1092.
128. Verbovytsky Y. Crystal structure and magnetic properties of the selected phases from the $R-\{Co, Ni\}-Al$ ($R = Y, Gd-Tm$) systems / Y. Verbovytsky, K. Łątka, J. Przewoźnik, V. Kinzhybalo // *J. Alloys Compd.* — 2018. — V. 758. P. 122-130.
129. Nasri N. Crystallographic and magnetic descriptions of a novel erbium rich aluminide: $Er_{10}Co_{1+x}Al_{3-x}$ ($x = 0.30$) / N. Nasri, M. Pasturel, V. Dorcet, B. Belgacem, R. Ben Hassen, O. Tougait // *J. Alloys Compd.* — 2015. V. 650. P. 528-532.
130. Griбанова V. Novel ternary cerium-rich intermetallic compound $Ce_{11}Ru_{3.83}In_9$: Crystal structure and low-temperature physical properties / V. Griбанова, E. Murashova, D. Gnida, Zh. Kurenbaeva, S. Nesterenko, A. Tursina, D. Kaczorowski, A. Griбанов // *J. Alloys Compd.* — 2017. V. 711. — P. 455-461.
131. Le Roy J. Rare earth-iridium compounds with Pu_5Rh_3 and Y_3Rh_2 structure types: Members of a new structural series with formula $R_{5n+6}T_{3n+5}$ / J. Le Roy, J.M. Moreau, D. Paccard, E. Parthé // *J. Less-Common Met.* — 1980. — V. 76(1). — P. 131-135.
132. Tappe F. Solid Solutions $RE_{16}Rh_{11-x}Z_x$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$; $Z = Ga, Zn, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi$) – Centrosymmetric $n = 2$ Variants of Parthé's Homologous Series $A_{5n+6}B_{3n+5}$ / F. Tappe, F.M. Schappacher, T. Langer, I. Schellenberg, R. Pöttgen // *Z Naturforsch. B: Chem. Sci.* — 2012. — V. 67. — P. 594-604.
133. Cromer D. T. The crystal structure of $Pu_{31}Pt_{20}$ and $Pu_{31}Rh_{20}$ / D. T. Cromer, A. C. Larson // *Acta Cryst.* — 1977. — V. 33. — P. 2620-2627.

134. Tyvanchuk Yu.B. Ternary Rare-Earth-Metal Nickel Indides $\text{RE}_{23}\text{Ni}_7\text{In}_4$ (RE = Gd, Tb, Dy) with $\text{Yb}_{23}\text{Cu}_7\text{Mg}_4$ -Type Structure / Yu.B. Tyvanchuk, M. Fecica, G. Garcia, A. Mar, A.O. Oliynyk // *Inorg. Chem.* — 2021. — V. 60(23). — P. 17900-17910.
135. Tuncel S. Ternary Magnesium Compounds $\text{RE}_{23}\text{Ni}_7\text{Mg}_4$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) with $\text{Pr}_{23}\text{Ir}_7\text{Mg}_4$ Type Structure / S. Tuncel, W. Hermes, B. Chevalier, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2024. — V. 12. — P. 2140-2144.
136. Linsinger S. Rare-Earth-Rich Magnesium Compounds $\text{RE}_{23}\text{Rh}_7\text{Mg}_4$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) with Tetrahedral Mg_4 Clusters / S. Linsinger, S. Tuncel, W. Hermes, M. Eul, B. Chevalier, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2009. — V. 2. — P. 282-286.
137. Wang X. Magnetic phase transition and magnetocaloric effect of RE_2RuIn (RE = Dy, Ho, Er, Tm) / X. Wang, L. Wang, N.L. Gulay, L. Li, R. Pöttgen // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2024. — V. 589. — P. 1-6.

8. Приложение

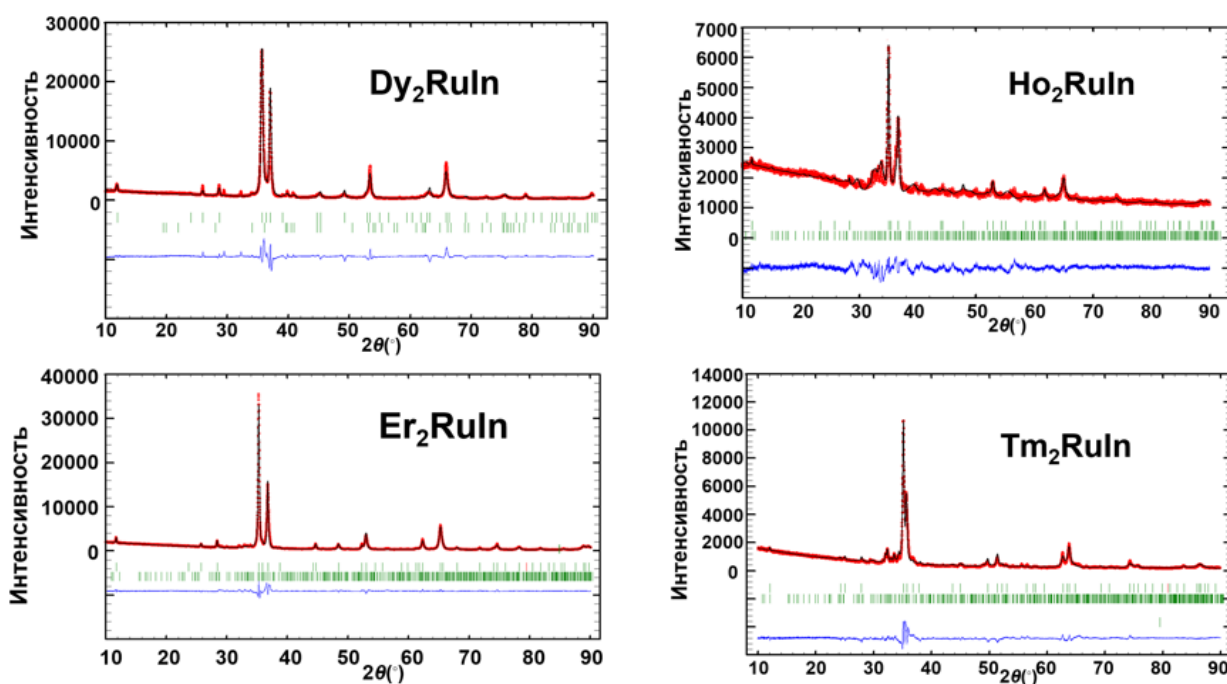


Рис. П1. Экспериментальные (красные) рентгенограммы образцов $\text{R}_{50}\text{Ru}_{25}\text{In}_{25}$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) теоретические (черные) рентгенограммы и их разностные кривые (синие), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Таблица П1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур соединений R_2RuIn ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	Dy_2RuIn	Ho_2RuIn	Er_2RuIn	Tm_2RuIn
*Содержание основной фазы, масс. %	97	90	95	94
Сингония	Тетрагональная			
Пространственная группа	$P4/mmm$			
Z	1			
Параметры элементарной ячейки $a, \text{\AA}$	3.4616(8)	3.4550(16)	3.4474(19)	3.4261(11)
$c, \text{\AA}$	7.596(3)	7.561(8)	7.504(4)	7.402(5)
$V, \text{\AA}^3$	91.02(2)	90.25(6)	89.18(6)	86.88(6)
$D_{\text{расч.}}, \text{г/см}^3$	10.341	9.952	10.219	9.948
$2\theta, (^\circ)$	10-90.09			
Количество отражений	46			
Количество	20			

уточняемых параметров				
Параметры полуширины, U	0.42(8)	1.03(5)	0.58(3)	1.057(13)
V	0.05(6)	-0.16(3)	-0.04(2)	-0.24(12)
W	0.064(13)	0.031(1)	0.018(3)	0.06(2)
R_p/R_{wp}	0.038/0.052	0.098/0.102	0.065/0.094	0.077/0.089
R_{exp}	0.0247	0.0413	0.0319	0.0356
χ^2	4.43	7.69	5.71	6.34
R_B/R_F	0.081/0.074	0.093/0.083	0.053/0.029	0.067/0.054

* 3 масс. % DyRu₂, 10 масс. % Ho₂₆(Ru_xIn_{1-x})₁₇, 5 масс. % Er₂₆(Ru_xIn_{1-x})₁₇, 6 масс. % Tm₂₆(Ru_xIn_{1-x})₁₇ x = 0.47.

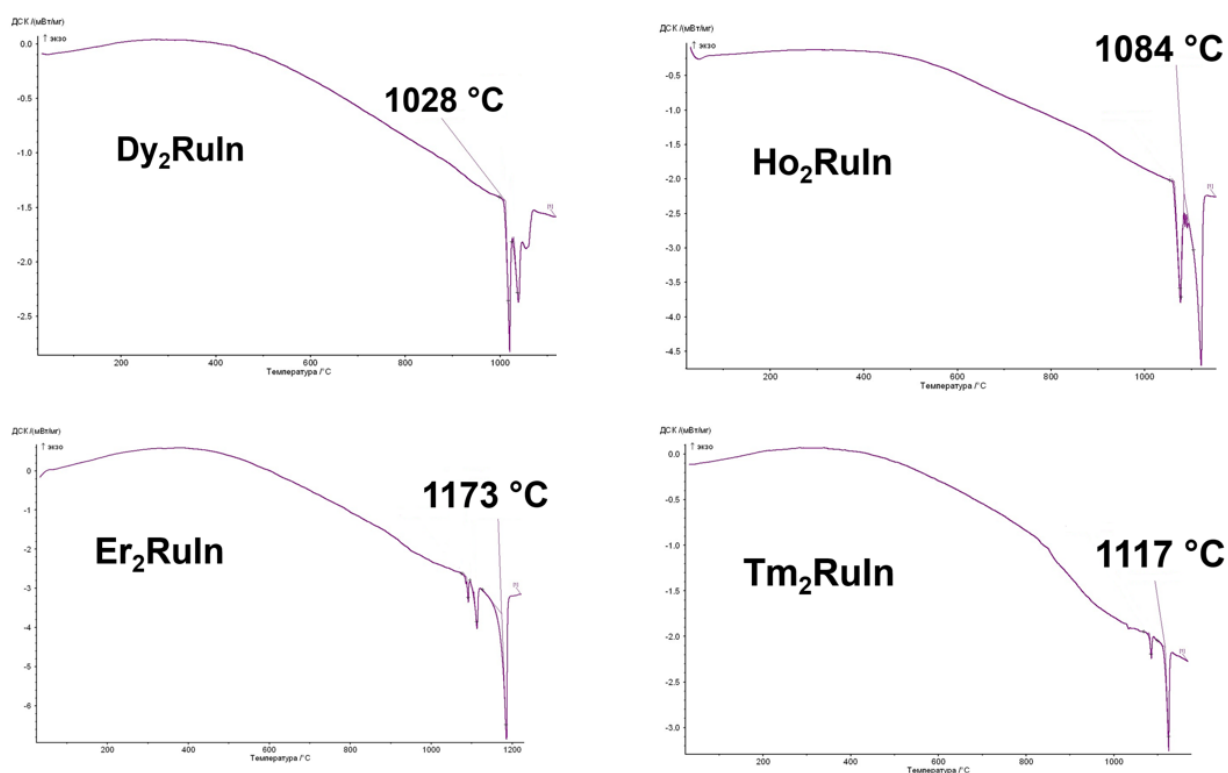


Рис. П2. ДСК-кривые образцов состава R₅₀Ru₂₅In₂₅ (R = Dy, Ho, Er, Tm).

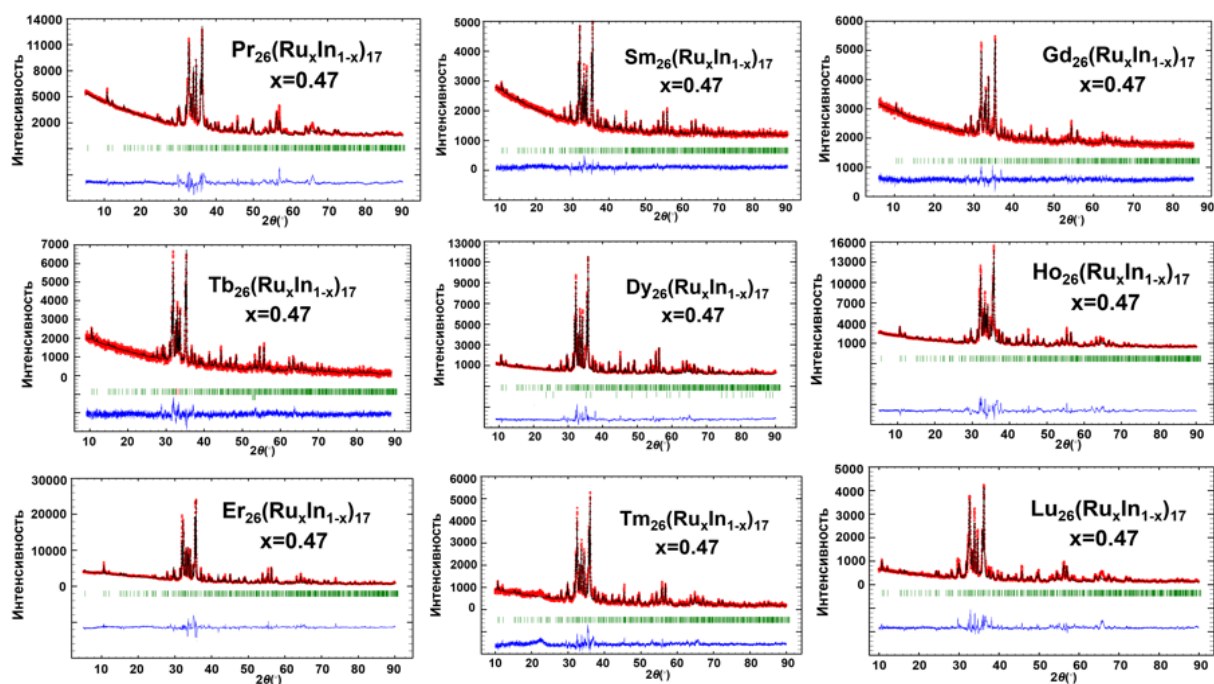


Рис. ПЗ. Экспериментальные (красные) рентгенограммы образцов $R_{60}Ru_{17}In_{23}$ ($R=Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) теоретические (черные) рентгенограммы и их разностные кривые (синие), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Таблица П2. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур соединений $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ($R=Pr, Sm, Gd, Tb$) при $x = 0.47$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$Pr_{26}Ru_8In_9$	$Sm_{26}Ru_8In_9$	$Gd_{26}Ru_8In_9$	$Tb_{26}Ru_8In_9$
Сингония	Тетрагональная			
Пространственная группа	$P4/mbm$			
Z	2			
Параметры элементарной ячейки $a, \text{\AA}$	12.2050(17)	12.0377(20)	11.9022(13)	11.8721(15)
$c, \text{\AA}$	16.195(5)	16.193(5)	15.998(5)	16.087(3)
$V, \text{\AA}^3$	2412.4(4)	2346.4(6)	2266.3(1)	2267.4(1)
$D_{\text{расч.}}, \text{г/см}^3$	7.692	7.841	7.717	7.517
$2\theta, (^{\circ})$	5-90.09	10-90.09	5-90.09	10-90.09
Количество отражений	545			
Количество уточняемых параметров	28			
Параметры	0.031(3)	0.043(5)	0.056(3)	0.023(4)

полуширины, U				
V	-0.012(6)	-0.025(3)	-0.031(4)	-0.027(9)
W	0.034(9)	0.041(11)	0.026(3)	0.033(1)
R _P /R _{wp}	0.041/0.047	0.052/0.061	0.049/0.059	0.044/0.055
R _{exp}	0.0352	0.0402	0.0388	0.0377
χ^2	6.32	7.31	6.72	6.65
R _B /R _F	0.084/0.075	0.091/0.082	0.089/0.079	0.081/0.071

Таблица ПЗ. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур соединений R₂₆(Ru_xIn_{1-x})₁₇ (R= Dy, Ho, Er, Tm, Lu) при x = 0.47 по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	Dy ₂₆ Ru ₈ In ₉	Ho ₂₆ Ru ₈ In ₉	Er ₂₆ Ru ₈ In ₉	Tm ₂₆ Ru ₈ In ₉	Lu ₂₆ Ru ₈ In ₉
Содержание основной фазы, масс. %	97*	100	100	100	100
Сингония	Тетрагональная				
Пространственная группа	P4/mbm				
Z	2				
Параметры элементарной ячейки a, Å	11.8011(10)	11.7186(16)	11.7092(9)	11.6165(9)	11.5790(5)
c, Å	16.018(2)	15.937(6)	15.9520(20)	15.823(3)	15.8365(11)
V, Å ³	2230.7(6)	2188.5(6)	2187.1(1)	2135.2(4)	2123.3(5)
D _{расч.} , г/см ³	7.635	7.723	7.753	7.817	7.621
2 θ , (°)	10-90.09	5-90.09	5-90.09	10-90.09	10-90.09
Количество отражений	545				
Количество уточняемых параметров	28				
Параметры полуширины, U	0.041(2)	0.052(7)	0.033(7)	0.021(4)	0.039(8)
V	-0.015(5)	-0.031(2)	-0.011(1)	-0.020(2)	-0.023(2)
W	0.043(8)	0.029(6)	0.022(2)	0.017(4)	0.041(5)
R _P /R _{wp}	0.023/0.032	0.033/0.041	0.035/0.043	0.041/0.049	0.035/0.049
R _{exp}	0.0251	0.0302	0.0357	0.0361	0.0289
χ^2	3.31	5.62	5.43	6.01	5.54
R _B /R _F	0.074/0.061	0.082/0.074	0.076/0.069	0.080/0.070	0.075/0.068

* 3 масс. % Dy₂RuIn.

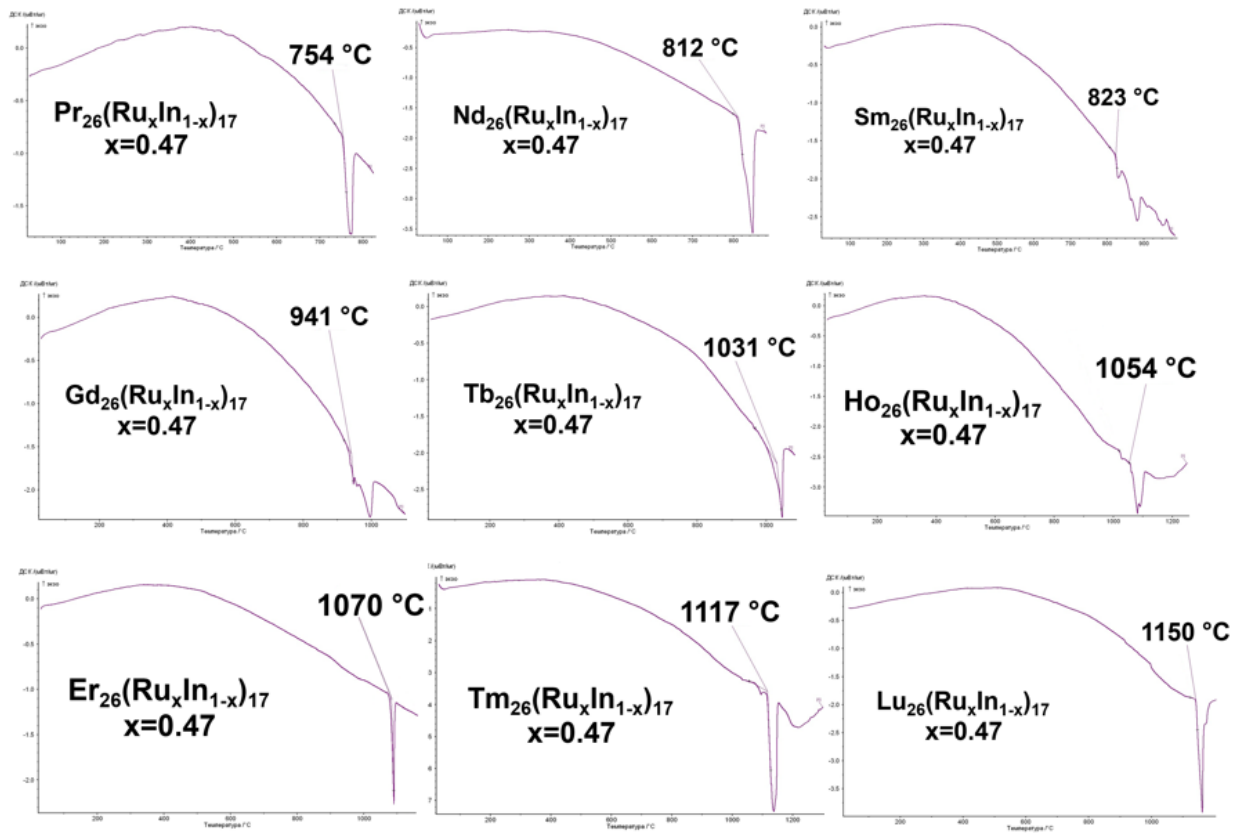


Рис. П4. ДСК-кривые образцов состава $R_{60}Ru_{17}In_{23}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu$).

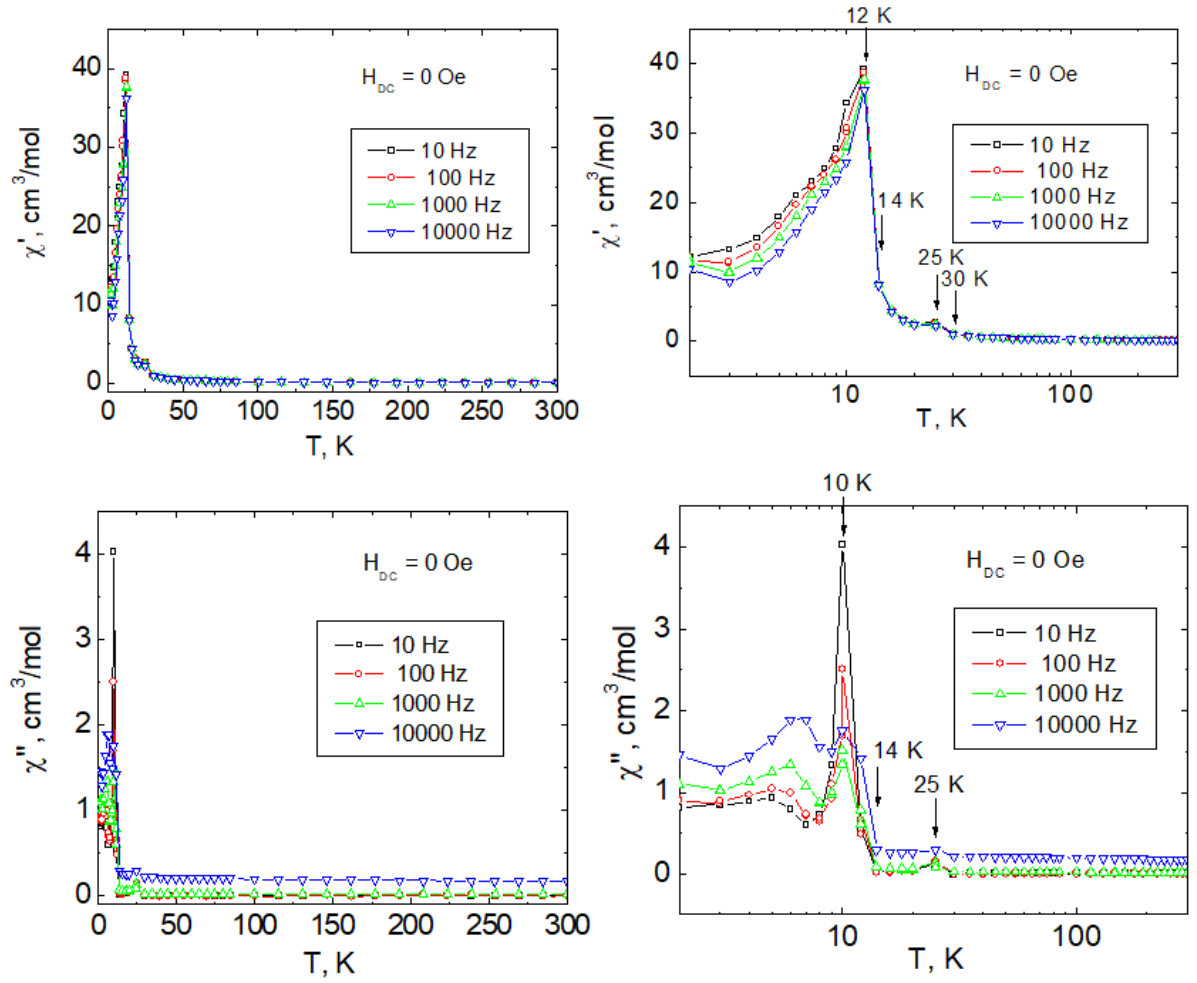


Рис. П5. Синфазная (вверху) и противофазная (внизу) температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости для образца $\text{Pt}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ в нулевом постоянном магнитном поле с линейной (слева) и полулогарифмической (справа) шкалой.

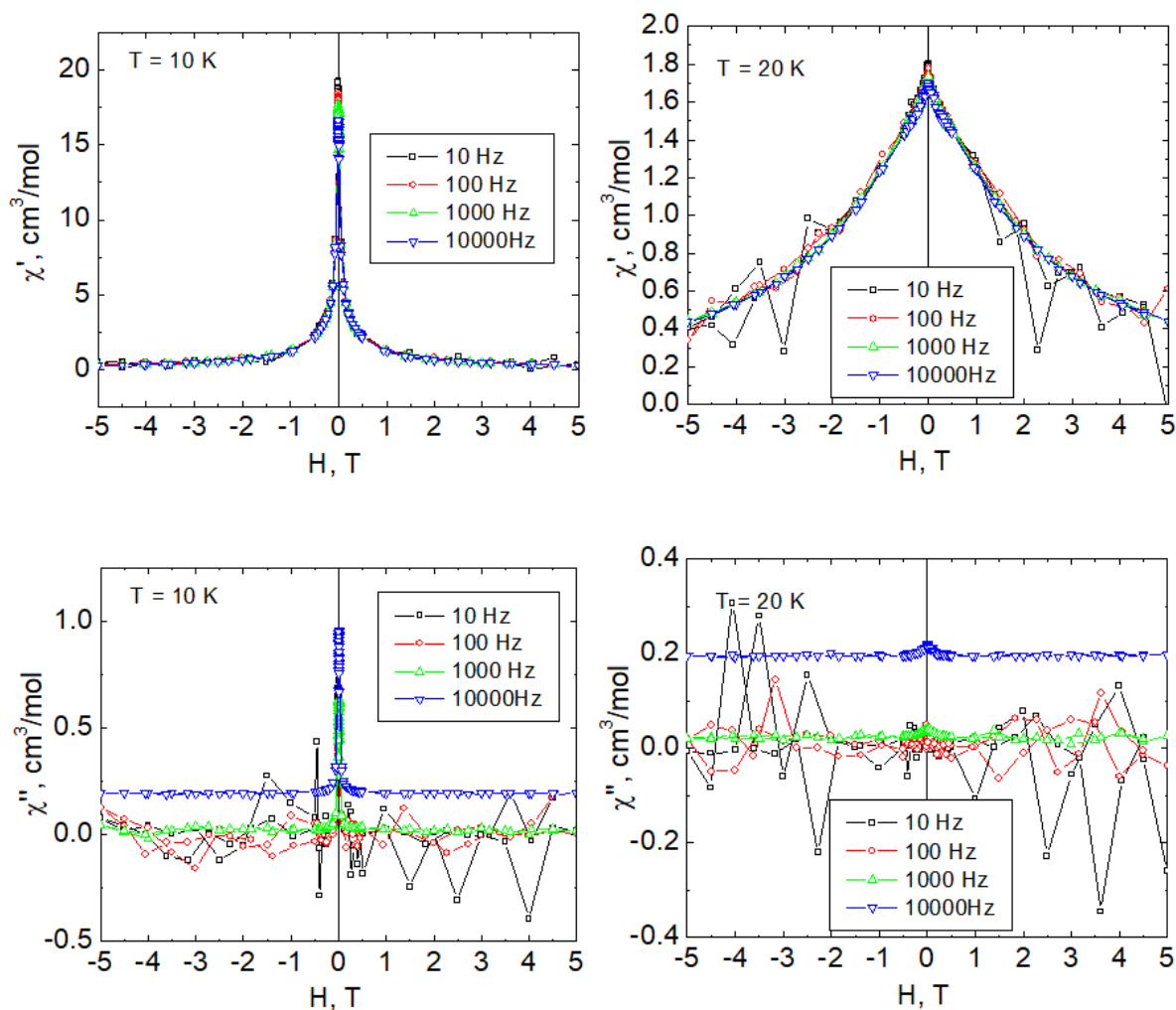


Рис. П6. Синфазные (вверху) и противофазные (внизу) полевые зависимости динамической магнитной восприимчивости для образца $\text{Pr}_{68}\text{Ru}_{21}\text{In}_{11}$ при 10 (слева) и 20 К (справа).

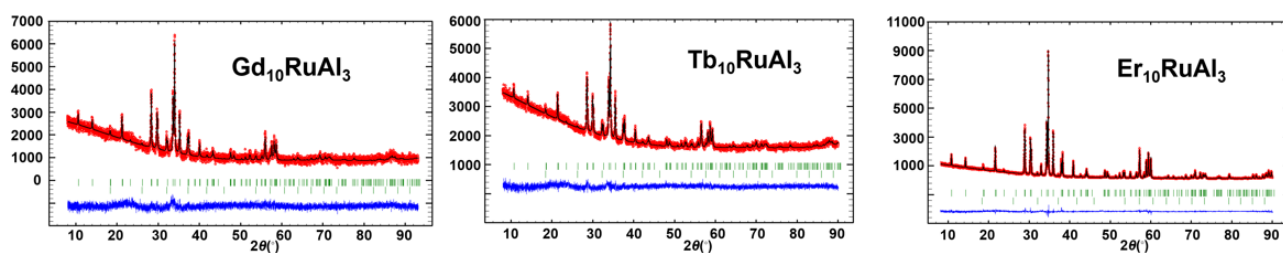


Рис. П7. Экспериментальные (красные) рентгенограммы образцов $\text{R}_{71}\text{Ru}_7\text{Al}_{22}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$) теоретические (черные) рентгенограммы и их разностные кривые (синие), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Таблица П4. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур соединений $R_{10}RuAl_3$ ($R = Gd, Tb, Er$) по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$Gd_{10}RuAl_3$	$Tb_{10}RuAl_3$	$Er_{10}RuAl_3$
*Содержание основной фазы, масс. %	95	95	99
Сингония	Гексагональная		
Пространственная группа	$P6_3/mmc$		
Z	2		
Параметры элементарной ячейки			
$a, \text{\AA}$	9.5901(19)	9.5029(17)	9.3967(6)
$c, \text{\AA}$	9.6504(17)	9.5746(20)	9.4761(5)
$V, \text{\AA}^3$	768.64(20)	748.79(19)	724.62(5)
$D_{\text{расч.}}, \text{г/см}^3$	7.573	7.859	8.503
$2\theta, (^{\circ})$	8-93.19	8-90.09	8-90.09
Количество отражений	145		
Количество уточняемых параметров	26		
Параметры полуширины, U			
V	0.13(4)	0.10(3)	0.12(2)
W	-0.05(3)	-0.03(2)	-0.05(3)
R_p/R_{wp}	0.019/0.024	0.024/0.030	0.049/0.066
R_{exp}	0.0152	0.0225	0.0482
χ^2	2.39	1.82	1.92
R_B/R_F	0.144/0.122	0.103/0.094	0.069/0.068

* 5 масс. % Gd_3Al , 5 масс. % Tb_3Al , 1 масс. % Er_3Al .

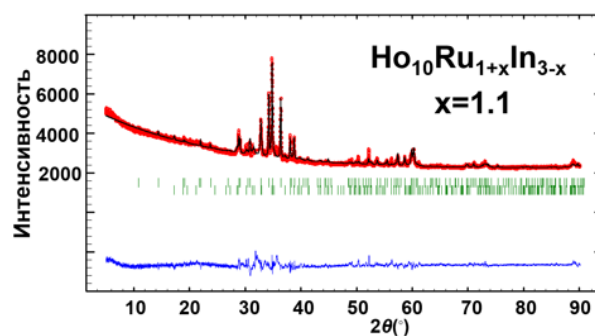
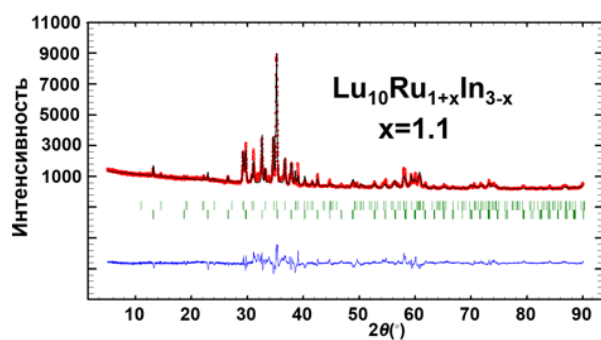


Рис. П8. Экспериментальные (красные) рентгенограммы образцов $\text{Ho}_{70}\text{Ru}_{15}\text{In}_{15}$ и $\text{Lu}_{71}\text{Ru}_{15}\text{In}_{14}$ теоретические (черные) рентгенограммы и их разностные кривые (синие), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Таблица П5. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур соединений $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Lu}$) при $x = 1.1$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$\text{Ho}_{10}\text{Ru}_{2.1}\text{In}_{1.9}$	$\text{Lu}_{10}\text{Ru}_{2.1}\text{In}_{1.9}$
*Содержание основной фазы, масс. %	91	94
Сингония	Гексагональная	
Пространственная группа	$P6_3/mmc$	
Z	2	
Параметры элементарной ячейки $a, \text{\AA}$	9.4891(11)	9.3340(1)
$c, \text{\AA}$	9.3254(9)	9.2170(2)
$V, \text{\AA}^3$	727.2(2)	695.4(1)
$D_{\text{расч.}}, \text{г/см}^3$	9.533	9.751
$2\theta, (^{\circ})$	5-90.09	5-90.09
Количество отражений	154	
Количество уточняемых параметров	38	
Параметры полуширины, U	0.48(3)	0.65(3)
V	-0.04(1)	-0.23(6)
W	0.006(2)	0.041(1)
R_p/R_{wp}	0.081/0.114	0.078/0.103
R_{exp}	0.0335	0.0451
χ^2	8.41	7.54
R_B/R_F	0.105/0.110	0.998/0.102

* 9 масс. % $\text{Ho}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ $x = 0.47$, 6 масс. % $\text{Lu}_6\text{Ru}_2\text{In}$.

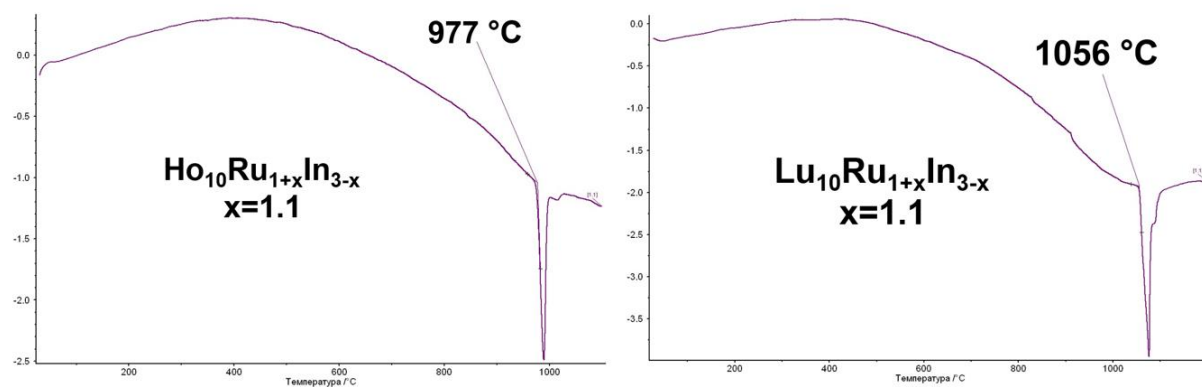


Рис. П9. ДСК-кривые образцов состава $\text{Ho}_{70}\text{Ru}_{15}\text{In}_{15}$ и $\text{Lu}_{71}\text{Ru}_{15}\text{In}_{14}$.

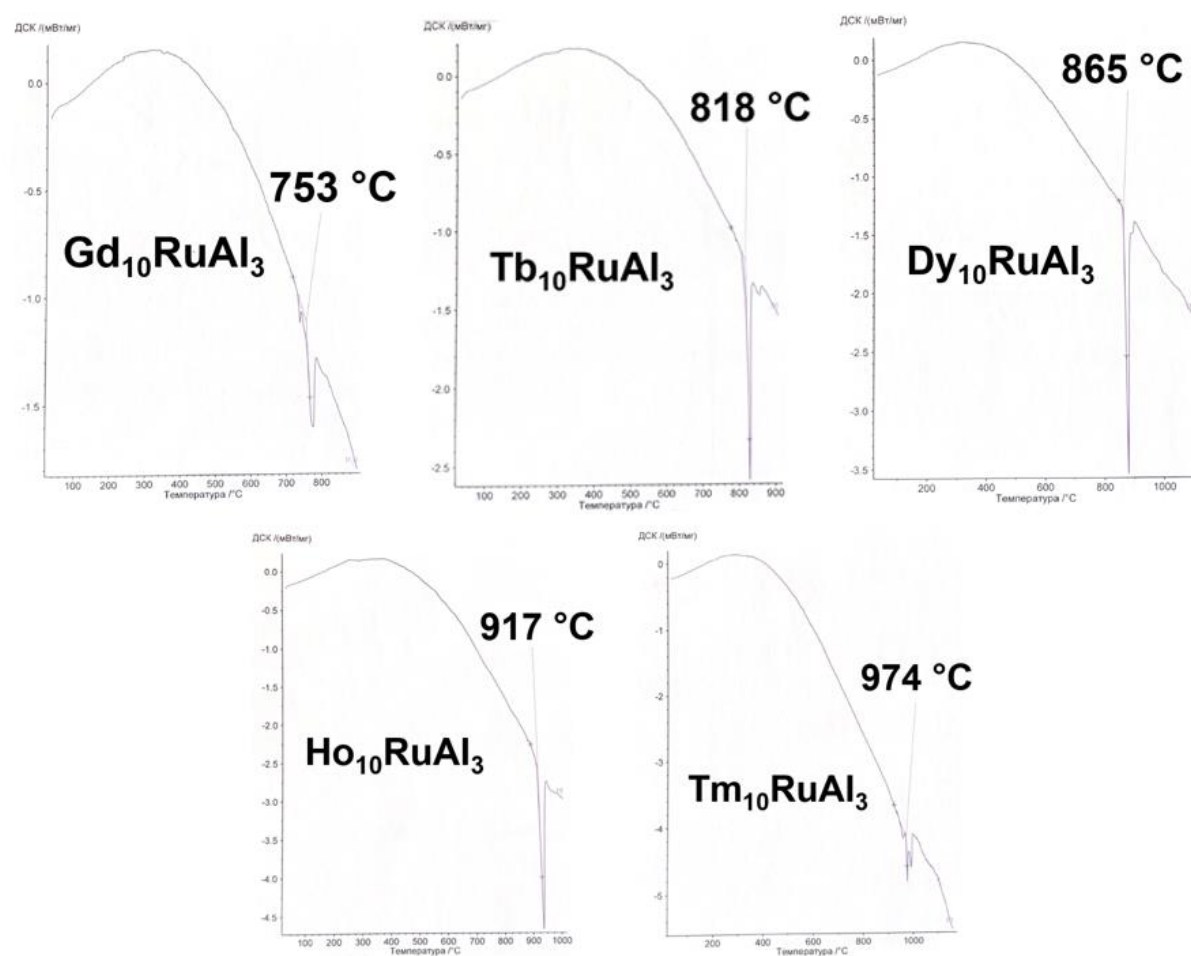


Рис. П10. ДСК-кривые образцов состава $\text{R}_{71}\text{Ru}_7\text{Al}_{22}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$).

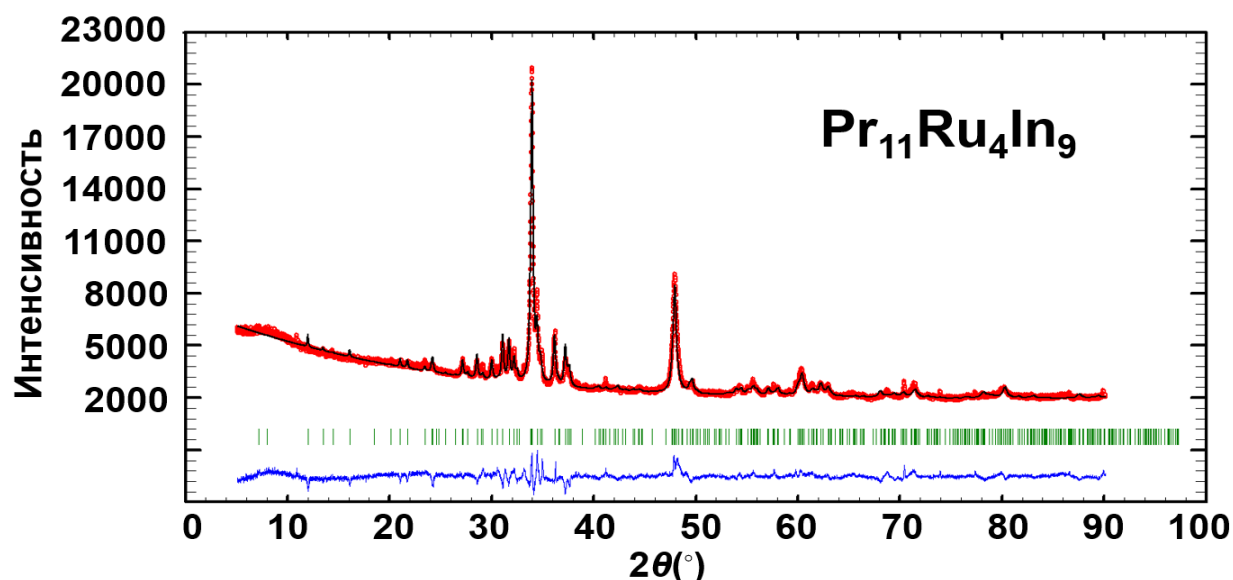


Рис. П11. Экспериментальная (красная) рентгенограмма образца $\text{Pr}_{46}\text{Ru}_{17}\text{In}_{37}$ теоретическая (черная) рентгенограмма и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Таблица П6. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллической структуры соединения $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Формула соединения	$\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Cmmm$
Z	2
Параметры элементарной ячейки a , Å	14.736(2)
b , Å	22.013(2)
c , Å	3.7892(3)
V , Å ³	1229.2(2)
$D_{\text{расч.}}$, г/см ³	8.349
2θ , (°)	5-90.09
Количество отражений	386
Количество уточняемых параметров	31
Параметры полуширины, U	0.31(5)
V	0.075(17)
W	0.006(1)
R_p/R_{wp}	0.037/0.050
R_{exp}	0.0181
χ^2	7.71
R_B/R_F	0.145/0.105

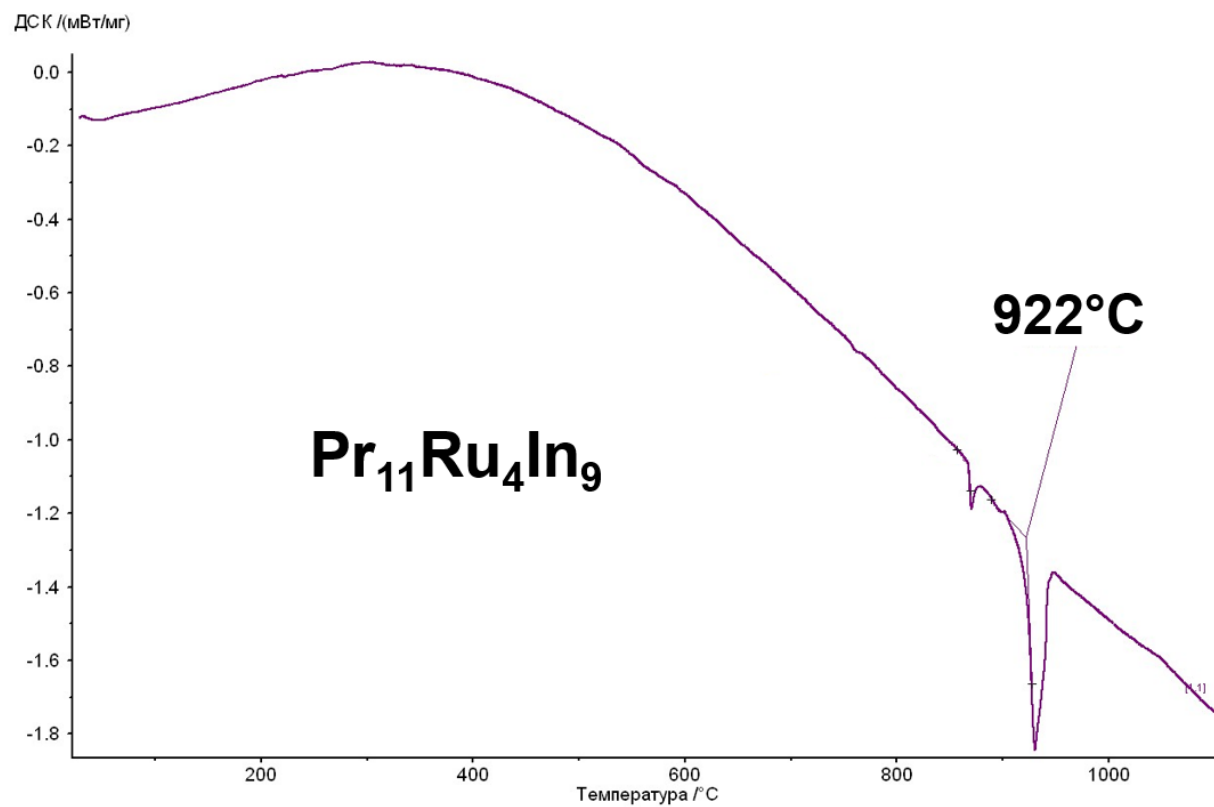


Рис. П12. ДСК-кривая образца состава $\text{Pr}_{46}\text{Ru}_{17}\text{In}_{37}$.

9. Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Мурашовой Е.В. за всестороннюю помощь и поддержку на протяжении выполнения данной диссертационной работы.

Автор благодарит сотрудников кафедры общей химии химического факультета МГУ: д.ф.-м.н. Чернышева В.В., д.х.н. Яценко А.В., к.х.н. Турсину А.И., к.х.н. Грибанова А.В., д.х.н. Дунаева С.Ф. и к.х.н. Культина Д.Ю. за рекомендации по подготовке и представлению диссертационной работы; к.х.н. Куренбаеву Ж.М., к.х.н. Нестеренко С.Н., к.х.н. Калмыкова К.Б., к.х.н. Филиппову С.Е. за помощь в проведении синтеза и исследований.

Автор благодарит д.х.н. Илюхина А.Б. за советы при проведении монокристалльных дифракционных экспериментов, к.х.н. Ефимова Н.Н. и к.ф.-м.н. Семено А.В. за измерения магнитных свойств образцов.