

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре общей химии химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:** **Мурашова Елена Викторовна**,  
*кандидат химических наук*

**Официальные оппоненты:** **Захарова Елена Юрьевна**, *кандидат  
химических наук, МГУ имени М.В.  
Ломоносова, химический факультет,  
кафедра неорганической химии,  
старший преподаватель*

**Лазорьяк Богдан Иосипович**, *доктор  
химических наук, профессор, МГУ  
имени М.В. Ломоносова, химический  
факультет, кафедра химической  
технологии и новых материалов,  
профессор*

**Пушкин Денис Валериевич**, *доктор  
химических наук, доцент, Самарский  
национальный исследовательский  
университет имени академика С.П.  
Королёва, химический факультет,  
декан*

Защита диссертации состоится «13» декабря 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), [sedelnikov.denis.96@mail.ru](mailto:sedelnikov.denis.96@mail.ru) (Седельников Д.В., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3174>.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8

кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

# Общая характеристика работы

## Актуальность темы исследования

Интерметаллические соединения (ИМС) в системах R-T-X (R – редкоземельный элемент (РЗЭ), T – переходный *d*-металл, X - *p*-элемент 13-15 групп) являются перспективными объектами для исследования в области неорганической химии. Многообразие структурных типов ИМС, их физические свойства, которым успешно находят применение в науке и технике, обуславливают интерес ученых-исследователей к таким соединениям. Широкое применение в качестве постоянных магнитов в электронике и медицине находят неодимовые магниты Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Известны соединения с ферромагнитным (Ce<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>Sn<sub>6</sub> и Ce<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>Cd<sub>4</sub>) и антиферромагнитным (Ce<sub>9</sub>Ru<sub>4</sub>Ga<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Ru<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>) типами упорядочения в области криогенных температур. 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 спиновых стекол. Магнитные свойства соединений РЗЭ могут влиять и на другие их функциональные характеристики. Так, для интерметаллидов R<sub>4</sub>CoMg (R = Ho, Er, Tm) и R<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>In (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.

Исследовано 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 *p*-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.

*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:* отожжённые при  $T = 600$  °С сплавленные образцы из тройных систем R-Ru-In (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и R-Ru-Al (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

*Предмет исследования:* интерметаллические соединения, образующиеся в системах R-Ru-In (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и R-Ru-Al (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) при  $T = 600$  °С, 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  $T = 600$  °С, 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 = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и 6 новых соединений в системах R-Ru-Al (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

- Для соединений переменного состава  $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$  и  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) 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  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  и  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  при  $x = 0.47$ ,  $Gd_6Ru_2In$ ; получены температурные и полевые зависимости динамической магнитной восприимчивости для соединения  $Pr_{23}Ru_7In_4$ .

*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  $Tm_2RuIn$ ,  $Lu_2RuIn$ ,  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$   $x = 0.47$ ,  $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ ,  $Gd_6Ru_2In$ ,  $Dy_{10}RuAl_3$ ,  $Ho_{9.93}RuAl_{3.07}$ ,  $Tm_{10}RuAl_3$ , 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  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ,  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  при  $x = 0.47$  и  $Gd_6Ru_2In$  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 ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) распределены по трем группам в зависимости от содержания РЗЭ и принципа формирования кристаллической структуры: ИМС первой группы ( $R_{8-x}Ru_3In_{7+x}$ ,  $R_3Ru_{1-x}In_3$ ,  $R_{39}Ru_{12-x}In_{35}$ ,  $R_{16}Ru_5In_{14}$ ,  $R_{11}Ru_4In_9$ ,  $R_3Ru_2In_4$ ) 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 атомов РЗЭ, центрированных индием и рутением; 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.

- Интерметаллиды переменного состава  $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$  и  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $R = Dy, Tm, Lu$ ) 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  $R_4RuIn$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Sm$ ) и  $R_{23}Ru_7In_4$  ( $R = Ce, Pr$ ) к структурам интерметаллидов  $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$  ( $R = Ho, Er, Lu$ ) 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  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$ ,  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  при  $x = 0.47$  и  $Gd_6Ru_2In$  являются ферромагнетиками, а интерметаллид  $Pr_{23}Ru_7In_4$  – 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.

## **Основное содержание работы**

### **Введение**

В данном разделе обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, предмет исследования и методы исследования.

### **Обзор литературы**

Данный раздел включает обзор литературных данных о физико-химических свойствах исходных компонентов, использованных для синтеза. Проведена систематизация двойных фазовых диаграмм в системах R-In и R-Ru, где R — редкоземельный элемент. Обсуждено строение известных тройных соединений в системах R-Ru-In, а также особенностей физических свойств аналогичных тройных интерметаллидов на основе церия. Рассмотрены известные тройные соединения в системах R-T-In, где T – переходный элемент, ближайший к рутению по периоду и подгруппе, а именно Fe, Rh, Os. Обзор литературы содержит 90 ссылок на литературные источники. В конце раздела сформулированы выводы из литературного обзора.

## Экспериментальная часть

В данном разделе описаны методика приготовления сплавов и методы исследования полученных образцов. Для получения 114 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. После синтеза образцы переворачивали и переплавляли для достижения однородности сплавов. В итоге каждую серию образцов плавил три раза. Кроме того, между плавками образцы 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.

Микроструктуру сплавов изучали 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.

Регистрацию рентгенограмм проводили на дифрактометре STOE STADI P (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , Ge-монохроматор, в геометрии «на пропускание»), в интервале углов  $2\theta = 5(10)\text{-}90^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и временем экспозиции на точку не менее 10 секунд. Анализ рентгенограмм и идентификацию фаз, присутствующих в образцах, осуществляли с помощью комплекса компьютерных программ STOE WinXPOW путем сопоставления теоретических рентгенограмм известных структурных моделей и рентгенограмм, полученных из эксперимента. Уточнение кристаллических структур полученных ИМС по порошковым рентгенограммам выполняли методом Ритвельда с применением программы FullProf под оболочкой WinPLOTR. 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.

Кристаллы для проведения рентгеноструктурного анализа отбирали с использованием оптического микроскопа из расколотых отожденных образцов и помещали в капли вазелинового масла. Отобранные кристаллы помещали на держатель, который монтировали на автодифрактометр Bruker APEX2 ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Определение кристаллических структур выполняли с использованием прямых методов (SHELXS, SHELXT) и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELXL). Поглощение учитывали с помощью программы SADABS. Построение изображений кристаллических структур соединений, проекций их элементарных ячеек, рисунков полиэдров и других структурных деталей выполняли с использованием программы DIAMOND.

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  $1200^\circ\text{C}$ , скорость нагревания составляла 20 град/мин.

Измерения динамической магнитной восприимчивости образцов проведены в ИОНХ РАН на магнитометре 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 на магнитометре MPMS-5 Quantum Design в диапазоне температур 2–370 К в магнитных полях до 50 кЭ.

## Результаты исследований

В данном разделе представлены результаты выполненной работы. По итогам работы получено 29 новых тройных ИМС, для 10 из которых определены границы областей гомогенности соединений. Для полученных интерметаллидов определены их температуры плавления и установлен характер их плавления. Для ряда соединений проведены измерения магнитных свойств. Список новых полученных соединений представлен в таблице 1.

Таблица 1. Новые тройные ИМС.

№	Формула соединения	x	Пр. гр.	Параметры эл. яч., Å		T <sub>пл.</sub> °C	Магнитные свойства	
				a(b)	c			
1	Dy <sub>2</sub> Ru <sub>1-x</sub> In <sub>1+x</sub>	0	<i>P4/mmm</i>	3.4616(8)	7.596(3)	1028(1)	Магнитокалорические свойства [1]	
2	Ho <sub>2</sub> Ru <sub>1-x</sub> In <sub>1+x</sub>		<i>P4/mmm</i>	3.4550(16)	7.561(8)	1084(1)		
3	Er <sub>2</sub> Ru <sub>1-x</sub> In <sub>1+x</sub>		<i>P4/mmm</i>	3.4474(19)	7.504(4)	1173(1)		
4	*Tm <sub>2</sub> Ru <sub>1-x</sub> In <sub>1+x</sub>		<i>P4/mmm</i>	3.4343(11)	7.439(3)	1117(1)		
5	*Lu <sub>2</sub> Ru <sub>1-x</sub> In <sub>1+x</sub>		<i>P4/mmm</i>	3.4253(4)	7.4059(8)	1167(1)		
6	Pr <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>	0.47	<i>P4/mbm</i>	12.2050(17)	16.195(5)	754(1)	Ферромагнетизм. H <sub>c</sub> =1600Э, T <sub>c</sub> =17К	
7	*Nd <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	12.1415(4)	16.2303(6)	812(1)		
8	Sm <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	12.0377(20)	16.193(5)	823(1)		
9	Gd <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.9022(13)	15.998(5)	941(1)		
10	Tb <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.8721(15)	16.087(3)	1031(1)		
11	Dy <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.8011(10)	16.018 (2)	1046(1)		Ферромагнетизм. H <sub>c</sub> =10кЭ, T <sub>c</sub> =30К
12	Ho <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.7186(16)	15.937(6)	1054(1)		
13	Er <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.7092(9)	15.9520(20)	1070(1)		
14	Tm <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.6165(9)	15.823(3)	1117(1)		
15	Lu <sub>26</sub> (Ru <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> ) <sub>17</sub>		<i>P4/mbm</i>	11.5790(5)	15.8365(11)	1150(1)		
16	Pr <sub>23</sub> Ru <sub>7</sub> In <sub>4</sub>		<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	9.9260(7)	22.4109(2)	756(1)	Спин-стекольное состояние. T <sub>g</sub> =12К	
17	*Pr <sub>21</sub> Ru <sub>8.2</sub> In <sub>5</sub>		<i>I4/mcm</i>	11.9789(12)	25.326(3)			
18	*Gd <sub>6</sub> Ru <sub>2</sub> In		<i>Immm</i>	9.4350(16) 9.6038(16)	10.4204(17)	867(1)	Ферромагнетизм. H <sub>c</sub> =110Э, T <sub>c</sub> =20К	
19	Ho <sub>10</sub> Ru <sub>1+x</sub> In <sub>3-x</sub>	1.1	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.4891(11)	9.3254(9)	977(1)		
20	Er <sub>10</sub> Ru <sub>1+x</sub> In <sub>3-x</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.4385(10)	9.2798(10)	1006(1)		
21	Lu <sub>10</sub> Ru <sub>1+x</sub> In <sub>3-x</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.3340(1)	9.2170(2)	1056(1)		
22	Gd <sub>10</sub> RuAl <sub>3</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.5901(19)	9.6504(17)	753(1)		
23	Tb <sub>10</sub> RuAl <sub>3</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.5029(17)	9.5746(20)	818(1)		
24	*Dy <sub>10</sub> RuAl <sub>3</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.4767(3)	9.5586(4)	865(1)		
25	*Ho <sub>10</sub> RuAl <sub>3</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.4123(4)	9.5056(4)	917(1)		
26	Er <sub>10</sub> RuAl <sub>3</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.3967(6)	9.4761(5)	954(1)		
27	*Tm <sub>10</sub> RuAl <sub>3</sub>		<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.3573(4)	9.4135(4)	974(1)		

28	$\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$	$Cmmm$	14.736(2)	3.7892(3)	922(1)	
29	$\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$		14.669(3)	3.7805(3)	956(1)	
			22.013(2)			
			21.929(3)			

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

Кристаллические структуры интерметаллидов  $\text{Tm}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$  и  $\text{Lu}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$  ( $x = 0$ ) определены по результатам монокристалльного эксперимента. По полученной структурной модели проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для всего ряда синтезированных соединений  $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). Интерметаллиды кристаллизуются в тетрагональной ячейке с пространственной группой  $P4/mmm$  и принадлежат к структурному типу  $\text{Pt}_2\text{ZnCd}$ . Кристаллическую структуру соединений можно представить в виде колонн, состоящих из двух типов чередующихся тетрагональных призм типа  $\text{CsCl}$ . 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 представляет собой удвоенный вариант ячейки  $\text{CsCl}$  (рис. 1).

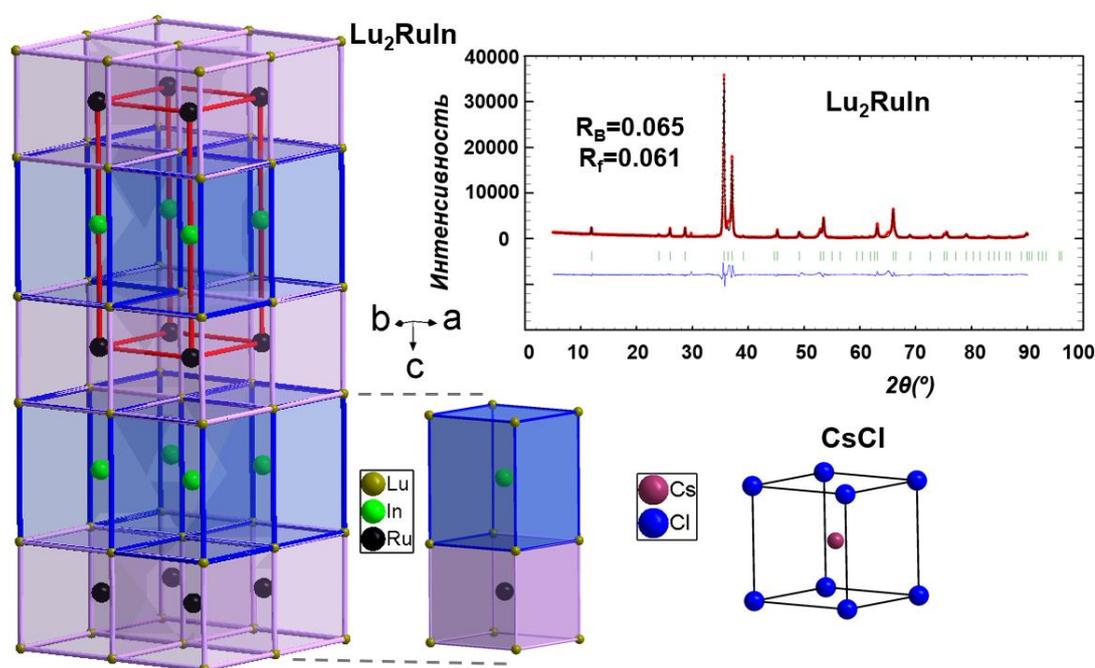


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения  $\text{Lu}_2\text{RuIn}$  и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Для всего ряда соединений  $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$  определены границы их областей гомогенности, а также температуры плавления интерметаллидов. Все соединения  $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$  плавятся конгруэнтно.

Кристаллическая структура интерметаллида  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $x = 0.47$ ) определена по результатам монокристалльного эксперимента. По полученной структурной модели проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для всего ряда синтезированных соединений  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). Интерметаллиды кристаллизуются в тетрагональной ячейке с пространственной группой  $P4/mbm$  и принадлежат к структурному типу  $Sm_{26}(Co_xGa_{1-x})_{17}$ . 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. 2).

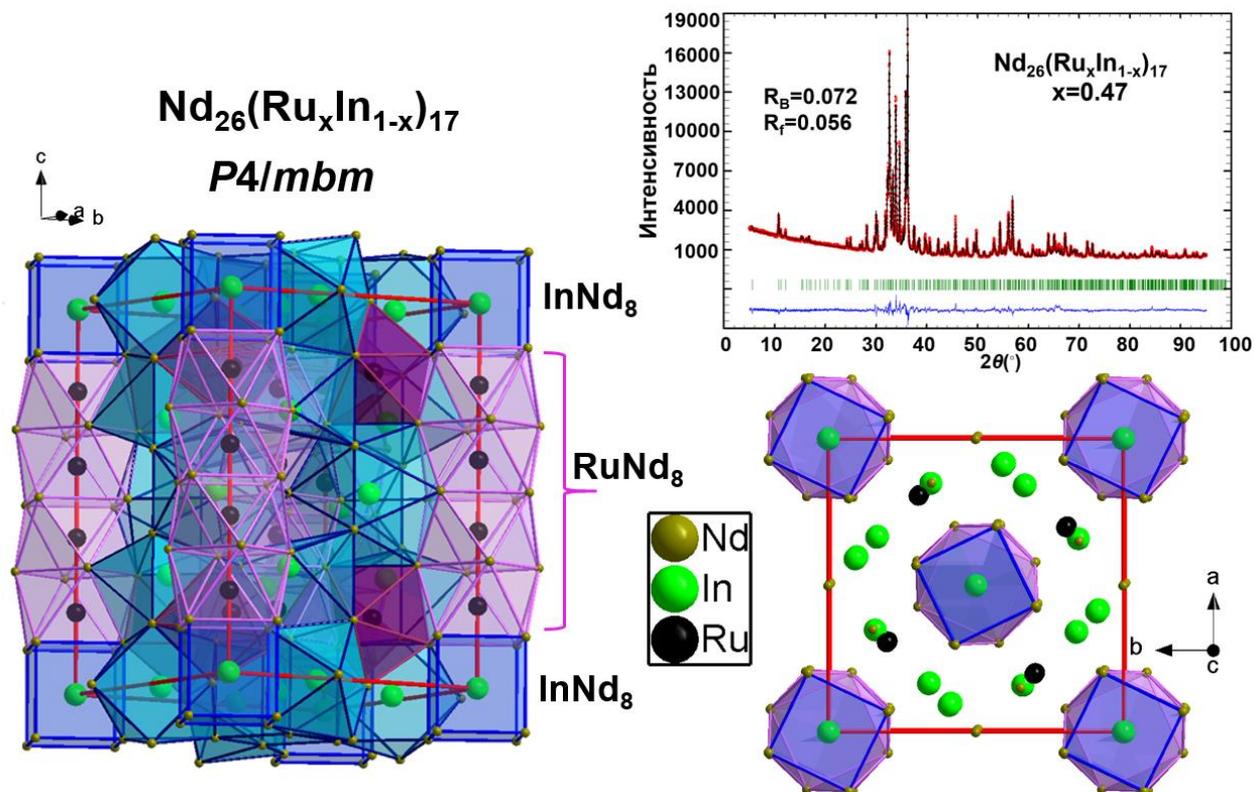


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $x=0.47$ ) и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Для ряда соединений  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) определены границы их областей гомогенности, а также температуры плавления интерметаллидов. Все соединения  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  плавятся конгруэнтно.

Для соединений  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  и  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  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 2-300 К 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. В полях 50 кЭ намагниченность выходит на насыщение и примерно равна  $1.45 \mu_B/Nd$  и  $3.9 \mu_B/Dy$  для образцов, содержащих  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  и  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  соответственно. Коэрцитивная сила ( $H_c$ ) для  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  составляет около 1600 Э, а для  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  – 10 кЭ. Образцы с такими большими значениями коэрцитивных сил сложно размагнитить, поэтому их можно отнести к магнитотвердым материалам (рис. 3). Зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры для  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  и  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  аппроксимируются законом Кюри-Вейса в широком температурном диапазоне с парамагнитной температурой Кюри  $\Theta = 17$  и  $T_c = 17$  и 30 К соответственно. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента из данных зависимостей составляют  $3.3 \mu_B/Nd$  и  $12.45 \mu_B/Dy$ .

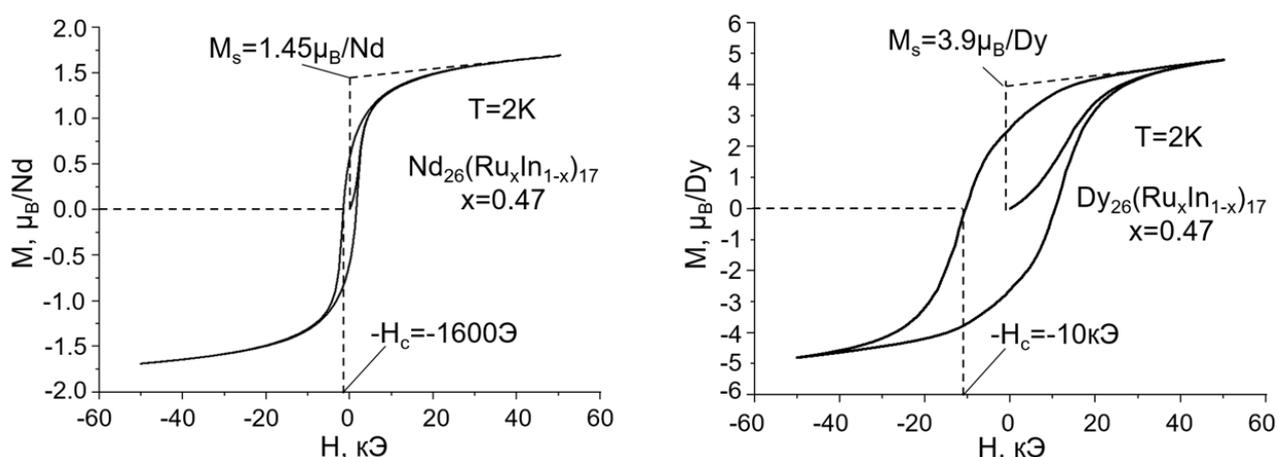


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса для  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  и  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $x = 0.47$ ).

По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что интерметаллид  $Pr_{23}Ru_7In_4$  изоструктурен известному из литературных данных соединению  $Ce_{23}Ru_7In_4$ . Структура соединения  $Pr_{23}Ru_7In_4$  уточнена по методу Ритвельда с использованием структурной модели  $Ce_{23}Ru_7In_4$ . Соединение  $Pr_{23}Ru_7In_4$  кристаллизуется в гексагональной ячейке с пространственной группой

*R*6<sub>3</sub>*m*c. Кристаллическую структуру Pr<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>In<sub>4</sub> можно представить чередующимися слоями двух типов. Слои первого типа представляют собой совокупность Ru-центрированных тригональных призм (RuPr<sub>6</sub>), соединенных друг с другом общими вершинами и ребрами, которые образуют симметричные циклические фрагменты (рис. 4). Слои второго типа состоят из Ru-центрированных тригональных призм (RuPr<sub>6</sub>), 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<sub>1</sub>), обеспечивая послойное заполнение элементарной ячейки.

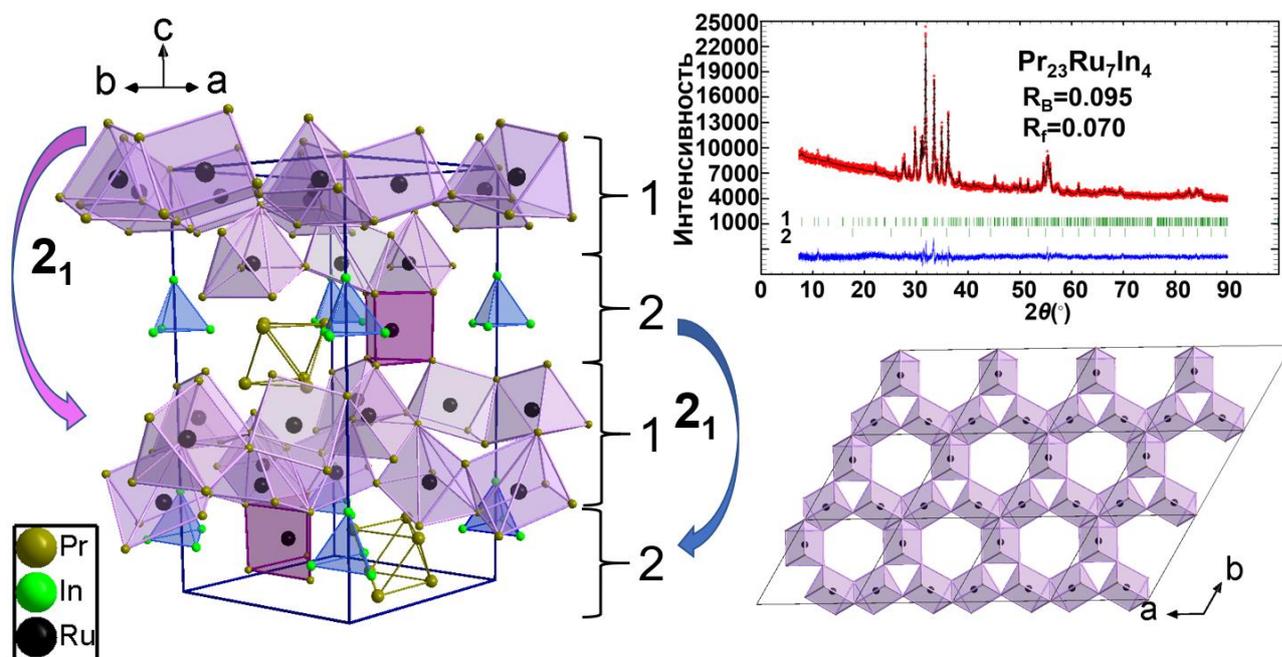


Рис. 4. Кристаллическая структура соединения Pr<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>In<sub>4</sub> и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга: 1 – соединение Pr<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>In<sub>4</sub>, 2 – соединение Pr<sub>3</sub>In.

Для соединения Pr<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>In<sub>4</sub> 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. Соединение Pr<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>In<sub>4</sub> характеризуется наличием магнитного перехода при 12 К. Наблюдаемый магнитный переход, скорее всего, свидетельствует о переходе в

состояние спинового стекла. 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  $756\text{ }^\circ\text{C}$ . После охлаждения образца проведен его рентгенофазовый анализ, результаты которого указывают на изменение фазового состава образца после плавления, что свидетельствует о 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 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  $\text{Y}_3\text{Rh}_2$ . 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 ( $\text{InPr}_8$ ), а атомы рутения – внутри антипризм ( $\text{RuPr}_8$ ). Находящиеся между колоннами атомы рутения и индия образуют искаженные полиэдры с атомами празеодима в вершинах. Атомы индия ( $\text{In1}$ ) находится внутри искаженного десятивершинника, а атомы рутения ( $\text{Ru1}$  и  $\text{Ru2}$ ) – внутри искаженной тригональной призмы и тетрагональной антипризмы соответственно (рис. 5).

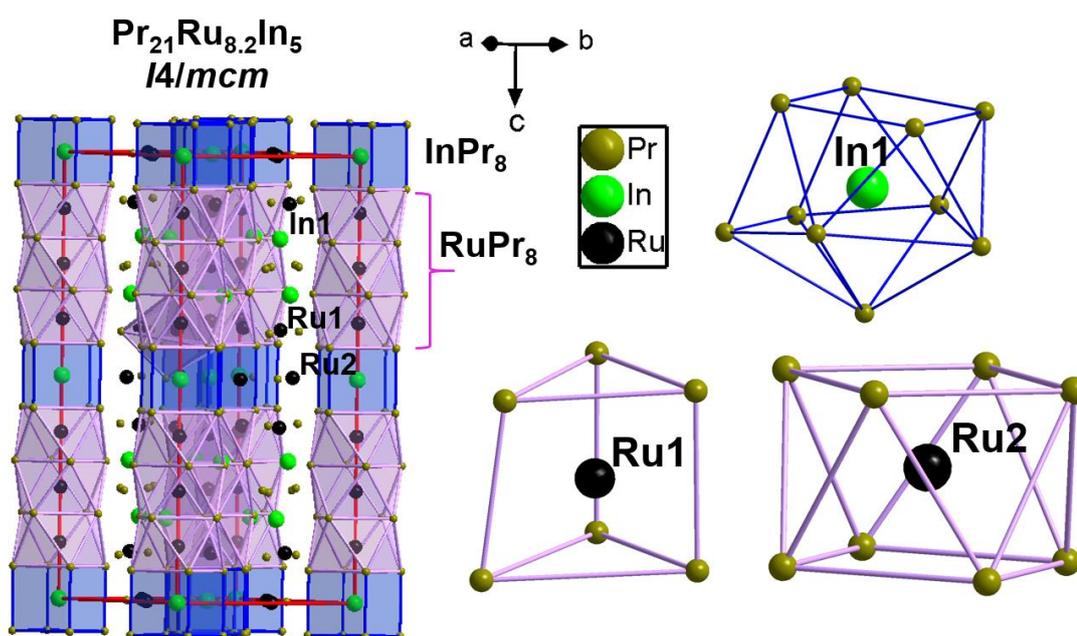


Рис. 5. Кристаллическая структура соединения  $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$  и координационные полиэдры атомов рутения и индия.

Кристаллическая структура соединения  $Gd_6Ru_2In$  определена по результатам монокристалльного эксперимента. Интерметаллид  $Gd_6Ru_2In$  кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой  $Immm$  и принадлежит к структурному типу  $Ho_6Co_2Ga$ . 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. 6).

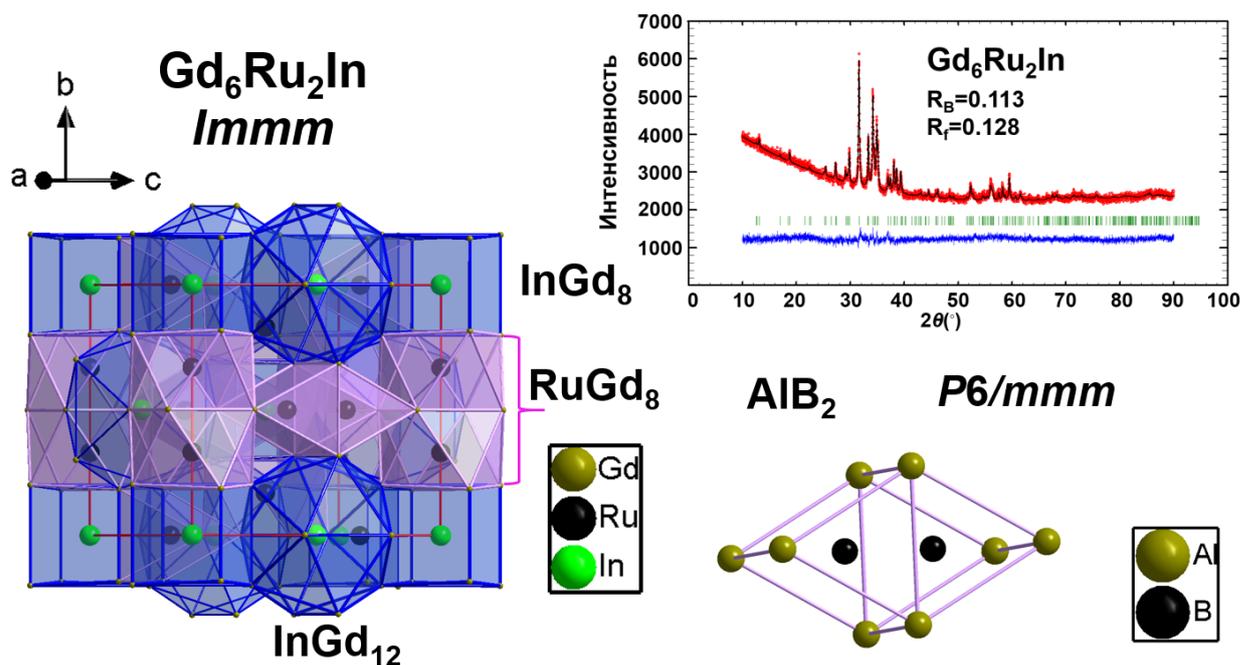


Рис. 6. Кристаллическая структура соединения  $Gd_6Ru_2In$  и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга.

Для соединения  $Gd_6Ru_2In$  выполнены измерения полевых зависимостей намагниченности в полях до 50 кЭ при температуре 2 К, а также температурных зависимостей 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. 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 (рис. 7). Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры в высокотемпературной области можно аппроксимировать законом Кюри-Вейса с парамагнитной температурой Кюри  $\Theta = 60$  К и  $T_c = 20$  К. Рассчитанное значение эффективного магнитного момента из данной зависимости составляет  $9.9 \mu_B/\text{Gd}$ .

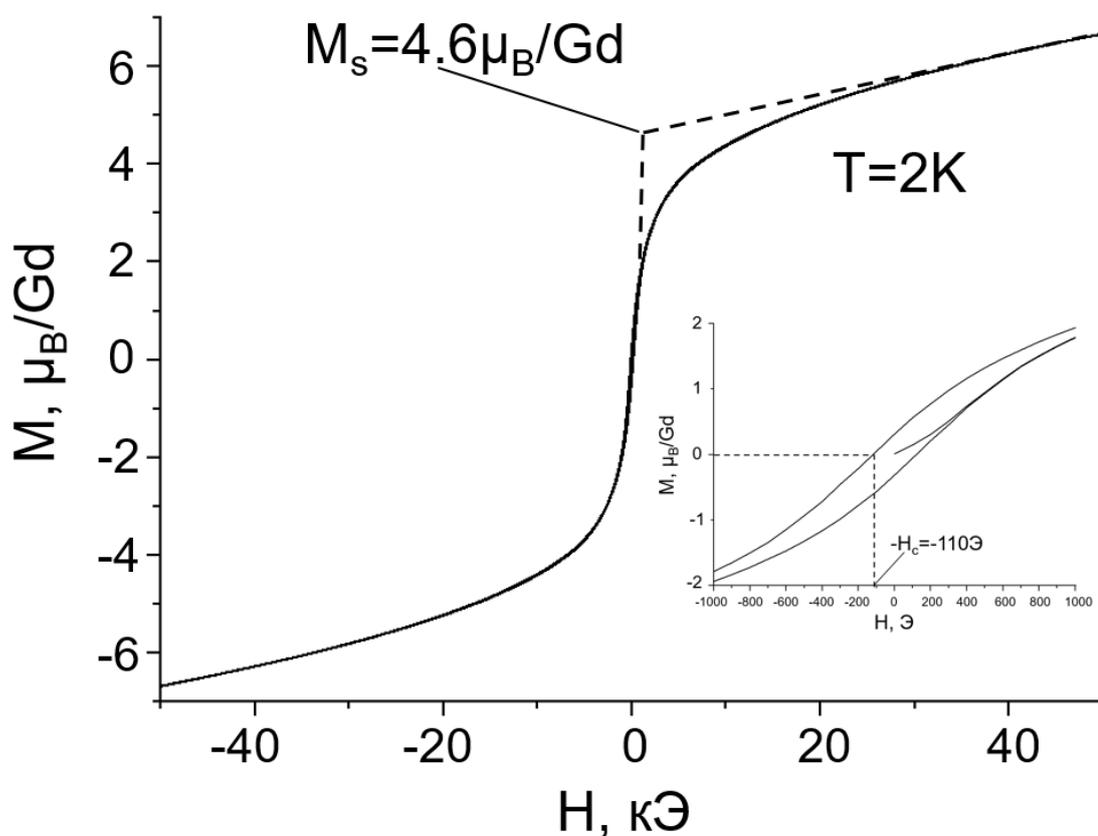


Рис. 7. Петля магнитного гистерезиса для  $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ .

Согласно результатам ДСК, интерметаллид  $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$  плавится при температуре  $867$  °С. Проведенный РФА образца после плавления показал, что фазовый состав не менялся в ходе термического анализа, что говорит о конгруэнтном характере плавления соединения  $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$ .

Для определения кристаллической структуры соединений  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) 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 ( $\text{R}_{10}\text{TAl}_3$ ), которые принадлежат к структурному типу *анти-*

$\text{Co}_2\text{Al}_5$ . В связи с чем было решено провести синтез интерметаллидов  $\text{R}_{10}\text{RuAl}_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ). Структура соединений  $\text{R}_{10}\text{RuAl}_3$  установлена по результатам РСА монокристаллов, отобранных из образцов с  $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ . По полученной структурной модели проведено уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда для всего ряда соединений  $\text{R}_{10}\text{RuAl}_3$ , а также для серии соединений  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ ). Кристаллическую структуру интерметаллидов  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  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 статистически в отношении 1:2, соответственно (рис. 8).

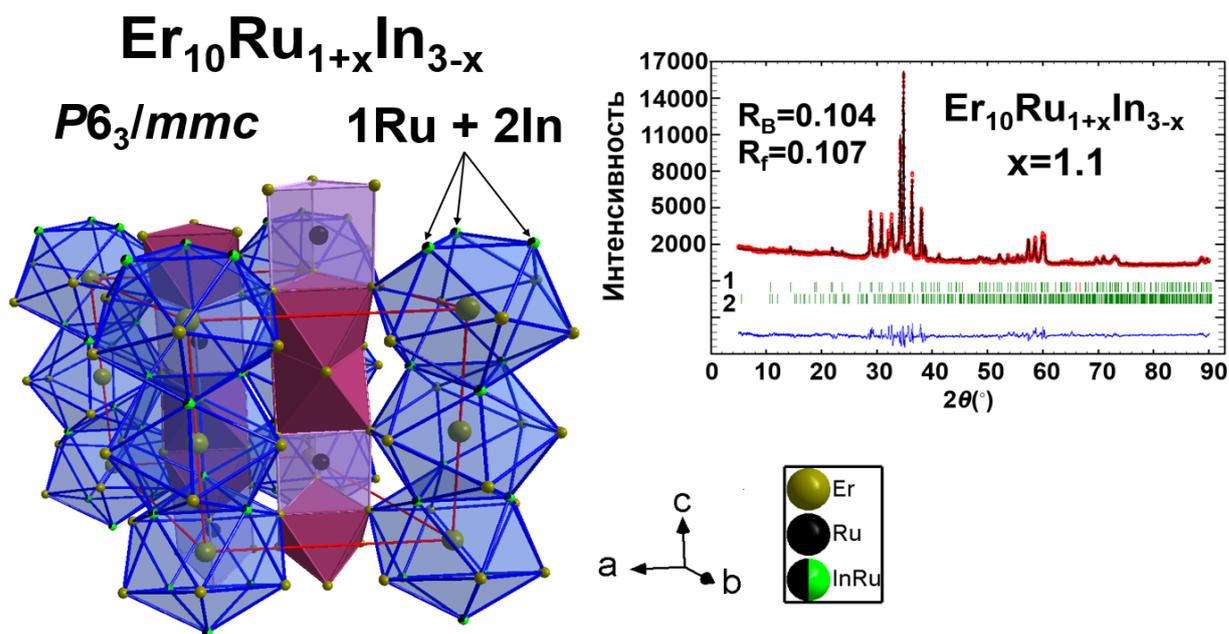


Рис. 8. Кристаллическая структура соединения  $\text{Er}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  ( $x = 1.1$ ) и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга: 1 –  $\text{Er}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  ( $x = 1.1$ ), 2 – соединение  $\text{Er}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$  ( $x = 0.47$ ).

Для всех трех соединений  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) определены их температуры плавления методом ДСК, которые составили  $977\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Ho}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ,  $1006\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Er}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ,  $1056\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Lu}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ . 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.

По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что интерметаллиды  $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  и  $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  изоструктурны известному из литературных данных соединению  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ . Структуры соединений  $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  и  $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  уточнены по методу Ритвельда с использованием структурной модели  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ . Кристаллическую структуру соединений  $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  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  $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  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  $\text{AlB}_2$  ( $\text{RRu}_2$ ) (рис. 9).

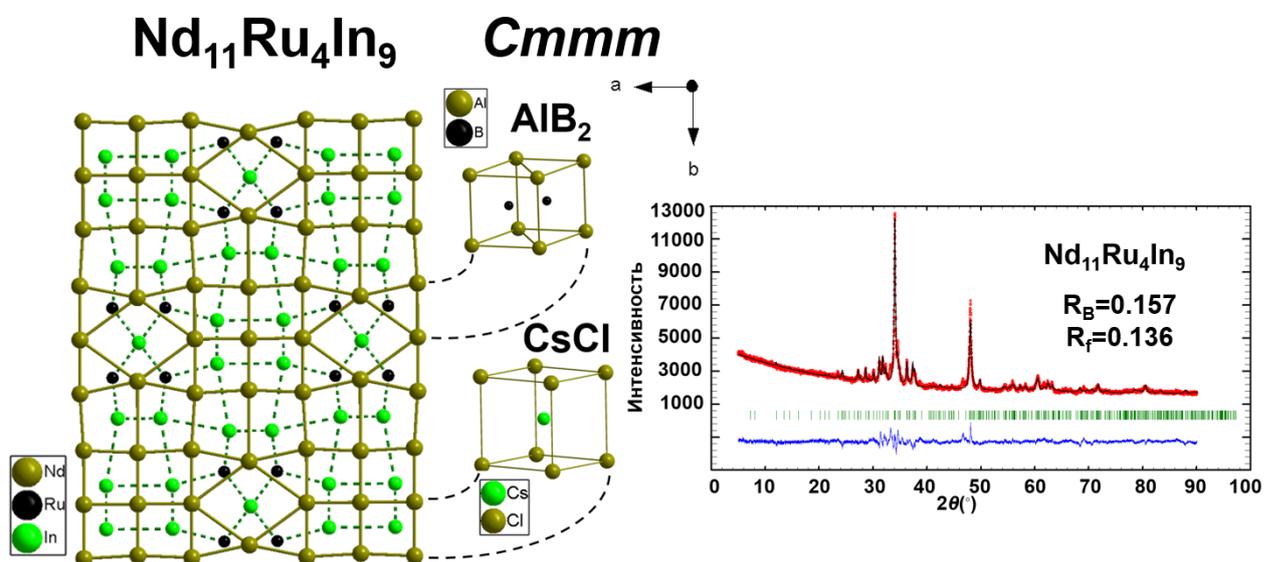


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры  $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  на плоскость  $ab$  как комбинация структурных фрагментов CsCl and  $\text{AlB}_2$ . Атомы на высоте  $z = 0$  соединены сплошными линиями, а атомы на высоте  $z = 0.5$  – пунктирными линиями (слева). Экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя), полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга (справа).

Температуры плавления соединений  $\text{Pr}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  и  $\text{Nd}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  равны  $922\text{ }^\circ\text{C}$  и  $956\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно по результатам ДСК. 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.

### Обсуждение результатов

В данном разделе представлена систематизация и анализ общих структурных особенностей полученных соединений, а также известных из литературных данных. Соединения в системах R-Ru-In ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), полученные в данной работе, а также известные ранее из литературных источников можно разделить на три группы: соединения из экваториальной 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. % ( $\text{R}_4\text{RuIn}$ ,  $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ ,  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ).

Кристаллические структуры соединений из первой среди указанных групп построены исключительно из структурных фрагментов типа CsCl и  $\text{AlB}_2$ , 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 области с высоким содержанием РЗЭ, начиная с соединений  $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$  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  $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$ ,  $\text{Pr}_{21}\text{Ru}_{8.2}\text{In}_5$ ,  $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$  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.

Соединения третьей группы  $\text{R}_4\text{RuIn}$ ,  $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ ,  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  объединяет наличие в их кристаллических структурах пустых октаэдрических полостей, образованных атомами РЗЭ, а также формирование тетраэдрических кластеров из атомов индия в структурах соединений  $\text{R}_4\text{RuIn}$ , и  $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ , 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. 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 [2-4] 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 [5] 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  $Pr_{23}Ru_7Mg_4$  и интерметаллида  $Pr_{23}Ru_7In_4$ , 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  $Pr_{23}Ru_7Mg_4$  и  $Pr_{23}Ru_7In_4$ : 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  $Pr_{23}Ir_7Mg_4$ , 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  $\text{Gd}_6\text{Ru}_2\text{In}$  ( $H_c = 110$  Э) к  $\text{Nd}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$  ( $H_c = 1600$  Э) 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.

### Заключение

В результате проведенных исследований получено и охарактеризовано 23 новых тройных ИМС в системах R-Ru-In ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) и 6 новых интерметаллидов в системах R-Ru-Al ( $\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ). 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,  $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ ,  $\text{R}_4\text{RuIn}$  ( $R = \text{La-Nd}, \text{Sm}$ ) и  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ ), 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  $\text{R}_2\text{RuIn}$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) обнаружен магнитокалорический эффект [1], 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 ( $\text{R}_{8-x}\text{Ru}_3\text{In}_{7+x}$ ,  $\text{R}_3\text{Ru}_{1-x}\text{In}_3$ ,  $\text{R}_{39}\text{Ru}_{12-x}\text{In}_{35}$ ,  $\text{R}_{16}\text{Ru}_5\text{In}_{14}$ ,  $\text{R}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ,  $\text{R}_3\text{Ru}_2\text{In}_4$ ) построены из фрагментов типа  $\text{AlB}_2$  и  $\text{CsCl}$ ; 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 РЗЭ, центрированных рутением и индием; третьей ( $\text{R}_4\text{RuIn}$ ,  $\text{Pr}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$ ,  $\text{R}_{10}\text{Ru}_{1+x}\text{In}_{3-x}$ ) – из тригональных призм  $\text{RuR}_6$ , пустых октаэдров  $\text{R}_6$  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  $\text{R}_2\text{Ru}_{1-x}\text{In}_{1+x}$  ( $\text{R} = \text{Dy-Tm}, \text{Lu}$ ) и  $\text{R}_{26}(\text{Ru}_x\text{In}_{1-x})_{17}$  ( $\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$ ) образует изоструктурный ряд соединений, которые существуют в области гомогенности за счет взаимного замещения атомов рутения и индия в своих позициях.
4. Соединения  $\text{R}_4\text{RuIn}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и  $\text{R}_{23}\text{Ru}_7\text{In}_4$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$ ) 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  $Nd_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  и  $Dy_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  при  $x = 0.47$  являются жесткими ферромагнетиками, а интерметаллид  $Gd_6Ru_2In$  занимает промежуточное положение между магнитотвердыми и магнитомягкими ферромагнетиками. ИМС  $Pr_{23}Ru_7In_4$  переходит в состояние спинового стекла при температуре 12 К.

7. Полученные интерметаллические соединения плавятся конгруэнтно, за исключением соединения  $Pr_{23}Ru_7In_4$ , которое плавится инконгруэнтно с образованием интерметаллида  $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$ , при этом в системах R-Ru-In наиболее тугоплавкие соединения образуются для РЗЭ конца ряда.

### Список цитируемой литературы

1. 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.
2. 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.
3. Tuncel S. Ternary Magnesium Compounds  $RE_{23}Ni_7Mg_4$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) with  $Pr_{23}Ir_7Mg_4$  Type Structure / S. Tuncel, W. Hermes, B. Chevalier, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2024. — V. 12. — P. 2140-2144.
4. Linsinger S. Rare-Earth-Rich Magnesium Compounds  $RE_{23}Rh_7Mg_4$  ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) 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.
5. 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.

**Основное содержание работы опубликовано в следующих статьях, опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science и РИНЦ:**

1. **Sedelnikov D.**, Pavlova V., Kurenbaeva Zh., Efimov N., Murashova E. Ternary intermetallic compounds  $R_{23}Ru_7In_4$  ( $R = Ce, Pr$ ): Synthesis, crystal structure and physical properties // *J. Solid State Chem.* — 2024. — V. 337. — P. 124813. DOI: 10.1016/j.jssc.2024.124813. JIF = 3.2 (WoS). Объем 1 п.л. Личный вклад автора 40 %.

2. **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. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124366. JIF = 3.2 (WoS). Объем 0.875 п.л. Личный вклад автора 50 %.

3. **Седельников Д.В.**, Куренбаева Ж.М., Мурашова Е.В. Тройные интерметаллиды  $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ),  $Pr_{21}Ru_{8.2}In_5$  и  $Gd_6Ru_2In$  с большим содержанием редкоземельных элементов // Неорган. материалы. — 2023. — Т. 59. — С. 438-450. JIF = 1.412 (РИНЦ). Объем 1.625 п.л. Личный вклад автора 50 %.

4. **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. JIF = 0.664 (РИНЦ). Объем 1.25 п.л. Личный вклад автора 40 %.

### 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.