УДК 546.02:548.314

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ R_4 Ru₂Ga₃ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

© 2024 г. И.А. Грехов¹, Ж. М. Куренбаева¹, Е. В. Мурашова^{1,*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: lena1960murashova@gmail.com Поступила в редакцию 11.09.2023 г. После доработки 16.10.2023 г. Принята к публикации 16.10.2023 г.

В тройных системах *R*–Ru–Ga обнаружен ряд новых изоструктурных тройных интерметаллидов состава R_4 Ru₂Ga₃ (*R* = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Рентгеновское исследование монокристалла Nd₄Ru₂Ga₃ показало, что данное соединение кристаллизуется в моноклинной системе и является представителем нового структурного типа: *a* = 10.899(3), *b* = 4.0533(11), *c* = 9.720(3) Å, $\beta = 111.080(7)^{\circ}$ пр. гр. *C*2, *Z* = 2, *R*1 = 0.043, *wR*2 = 0.077 для 1518 отражений. Особенностью структуры является наличие в ней искаженных фрагментов RuNd₆ (тип AlB₂) и GaNd₈ (тип CsCl). Минимальное расстояние Nd–Ru в полиэдре составляет 2.8463(16) Å, что значительно короче суммы их атомных радиусов. Параметры и объемы элементарных ячеек в ряду *R*₄Ru₂Ga₃ (*R* = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) уменьшаются в соответствии с лантанидным сжатием, а температуры плавления возрастают.

DOI: 10.31857/S0023476124040043, EDN: XDPARX

ВВЕДЕНИЕ

Тройные галлиды рутения с большим содержанием редкоземельного элемента (R) известны в основном для лантана и церия. Среди них $Ce_{9}Ru_{4}Ga_{5}$ [1], $Ce_{6}Ru_{0.48}Ga_{2.52}$, $Ce_{23}Ru_{7}Ga_{4}$ [2], $Ce_4Ru_3Ga_3$, $La_3Ru_2Ga_2$ [3], $R_5Ru_3Ga_2$ (R = La - Nd) [4], $R_{26}(Ru_{1-x}Ga_x)_{17}$ (R = Ce, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm,Lu) [5]. При поиске аналогов интерметаллического соединения La₃Ru₂Ga₂ с редкоземельными элементами R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er был обнаружен ряд соединений состава R_4 Ru₂Ga₃, кристаллизующихся в новом структурном типе. Изоформульные соединения R_4 Co₂Mg₃ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) кристаллизуются в собственном структурном типе и построены из фрагментов типа AlB₂ и CsCl в соотношении 1:3 [6]. Интерметаллид Gd₄Co₂Mg₃ из этой серии характеризуется магнитным упорядочением при $T_N = 75(1)$ К и проявляет магнетокалорический эффект [7]. Среди галлидов с такой же стехиометрией имеется тройное соединение Ti₄Ni₂Ga₃ со структурой, производной от ZrNiAl [8]. В настоящей работе представлены результаты синтеза, структурные и термические характеристики полученных соединений. Проведено кристаллохимическое сравнение их строения с известными изоформульными соединениями, а также с другими интерметаллическими соединениями, близкими по составу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили из стехиометрического количества элементарных компонентов R (44.45 ат. %), Ru (22.22 ат. %) и Ga (33.33 ат. %) методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электрической дуге в лабораторной дуговой печи MAM-1 (Bühler) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона. В качестве геттера был выбран цирконий. Исходные металлы имели следующую степень чистоты: *R* – 99.8, Ru – 99.97, Ga – 99.999 мас. %. Образцы переплавляли несколько раз, переворачивая после каждой плавки для достижения полного проплавления и однородности. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах, помещенных в муфельные печи при 600°С на 1000 ч с последующим закаливанием в ледяной воде.

Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального микроанализа в растровом электронном микроскопе LEO EVO 50XPV с энергодисперсионным анализатором INCA-energy 450 OXFORD INSTRUMENTS (ускоряющее напряжение 20 кВ) и рентгенофазового анализа на автоматическом порошковом дифрактометре STOE STADI Р (Си $K_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монохроматор, линейный детектор, программное обеспечение WinXPOW [9]).

Формула соединения	Nd ₄ Ru ₂ Ga ₃
Молекулярная масса	988.26
Состав, ат. %	44.1Nd 22.6Ru 33.3Ga
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, С2, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10.899(3), 4.0533(11), 9.720(3)
β, град	111.080(7)
V, Å ³	400.7(2)
$D_{\rm pacy},$ г/см ³	8.192
Температура, К	250(2)
Излучение; λ, Å	MoK_{α} ; 0.71073
μ , mm ⁻¹	19.438
<i>F</i> (000)	421
Размер кристалла, мм	$0.08 \times 0.04 \times 0.02$
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	2.246-33.275
Пределы hkl	$-16 \le h \le 16, -6 \le k \le 6, -14 \le l \le 14$
Количество отражений измеренных $(N1)/$ независимых с $I \ge 2\sigma(I)$ $(N2)$, R_{int}	3219/1518, 0.0393
Полнота $\theta = 25.242^{\circ}$	100.0%
Коррекция поглощения	Полуэмпирическая
T_{\min}, T_{\max}	0.1044, 0.0495
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Количество уточняемых параметров	47
<i>R</i> 1/7 <i>wR</i> 2 по <i>N</i> 1	0.0600/0.0811
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> 2	0.0429/0.0765
S	1.142
Параметр Флэка	0.4(2)
$\Delta \rho_{\rm min} / \Delta \rho_{\rm max}$, $\Im / Å^3$	-1.176/1.360

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры монокристалла $Nd_4Ru_2Ga_3$

Структуру определяли на монокристаллах Nd₄Ru₂Ga₃, отобранных из расколотого отожженного образца. Экспериментальные данные получены с использованием автоматического лифрактометра Bruker APEX3 (Мо K_{α} -излучение) по стандартным методикам при комнатной температуре. Основные кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнены с помощью комплекса программ SHELXL2018 [10, 11]. Координаты атомов в структуре $Nd_4Ru_2Ga_3$ представлены в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Структурная информация депонирована в объединенную структурную базу CCDC/FIZ (Karlsruhe), депозит № 2294066 – Nd₄Ru₂Ga₂.

Структуры интерметаллидов с другими редкоземельными элементами были уточнены методом Ритвельда по дифрактограммам порошковых образцов с использованием комплекса программ FULLPROF [12, 13] и структурной модели Nd₄Ru₂Ga₃ (табл. 4).

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты в интервале температур 30–1500°С. Скорость нагрева составляла 20 град/мин. Масса навески образца не превышала 0.05 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех полученных образцах в качестве основной фазы был определен интерметаллид состава R_4 Ru₂Ga₃, изоструктурный Nd₄Ru₂Ga₃. В каждом образце присутствовало не более двух примесных фаз. В качестве примесных фаз в образцах обнаружены двойные галлиды RGa (тип TII [14]), а также фазы переменного состава RRu_{1-x}Ga_x (тип CsCl [15]), RRu_{2-x}Ga_x со структурой, производной от низкотемпературной гексагональной модификации RRu₂ [16] (тип MgZn₂) или ее высокотемпературной кубической модификации (тип MgCu₂) [17], а также $R_{26}(Ru_{1-x}Ga_x)_{17}$ [5]. В образце

Таблица 2. Координаты атомов и параметры атомных	смещений $U_{_{ m ЭKB}}$ в структуре 1	$Nd_4Ru_2Ga_3$
--	--	----------------

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{ m _{3KB}},{ m \AA}^2$
Nd(1)	0.2456(1)	-0.0054(6)	0.1465(1)	0.013(1)
Nd(2)	-0.0983(1)	0.4969(7)	-0.3657(1)	0.013(1)
Ru (1)	0.0436(1)	-0.0050(17)	-0.1376(1)	0.024(1)
Ga(1)	0.1078(2)	-0.0058(15)	-0.3805(2)	0.017(1)
Ga(2)*	-0.0074(12)	0.4840(30)	0.0172(10)	0.014(1)

*Заселенность позиции атомами Ga(2) составляет 50%.

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

Расстояние	<i>d</i> , Å	Расстояние	<i>d</i> , Å
Nd(1)-Ru(1)	2.8463(16)	Ru(1)–Ga(2)	2.405(11)
	3.088(5)		2.665(9)
	3.090(5)		2.479(11)
	3.1211(18)		2.732(10)
-Ga(1)	3.035(4)	-Ga(1)	2.693(2)
	3.037(5)	-Nd(1)	2.8463(16)
-Ga(2)	3.200(12)	-Nd(2)	2.986(5)
	3.260(12)		2.996(5)
	3.253(12)	-Nd(1)	3.088(5)
	3.312(12)		3.090(5)
	3.356(7)	$VII \mathbf{D}_{-1}(1)$	3.1211(18)
NT 1/1)	3.734(14)	$\frac{K4 \text{ Ku}(1)}{C (1) C (1)}$	9
$-\mathrm{Nd}(1)$	$3.5254(15) \times 2$	Ga(1)-Ga(1)	2.644(4)
-Nd(2)	3.6642(13)	$-\mathrm{Ku}(1)$	2.693(2)
	3.693(2)		3.035(4)
	3.704(2)	-Nd(1)	3.037(5)
KY Nd(1)	14	Nd(2)	3.060(5)
Nd(2)-Ru(1)	2.986(5)		3.074(5)
	2.996(5)		3.154(2)
-Ga(1)	3.060(5)		3.159(5)
	3.074(5)		3.173(4)
	3.154(2)	KY Ga(1)	9
-Ga(2)	3.159(5)	Ga(2)-Ru(1)	$2.405(11) \times 2$
	3.161(9)		2.665(9)
-Ga(1)	3.490(9)		$2.479(11) \times 2$
	3.173(4)		2.732(10)
-Nd(1)	3.6642(13)	-Nd(1)	$3.200(12) \times 2$
	3.693(2)		3.260(12)
KY Nd(2)	3.704(2)		$3.233(12) \times 2$ 3.212(12)
			3.352(12) 3.356(7) × 2
			3 734(14)
		_Nd(2)	$3161(9) \times 2$
		(2)	3.490(9)
		КЧ Gd(2)	12

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структуре Nd₄Ru₂Ga₃

Таблица 4. Параметры, объемы моноклинных ячеек и температуры плавления R_4 Ru₂Ga₃ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	$V, Å^3$	<i>Т</i> _{пл} ,°С
Pr ₄ Ru ₂ Ga ₃	10.9303(4)	4.2388(1)	9.6634(3)	111.014(3)	417.95(2)	741
$Nd_4Ru_2Ga_3$	10.9055(4)	4.1865(1)	9.6757(3)	111.070(3)	412.21(2)	811
$Sm_4Ru_2Ga_3$	10.8588(4)	4.0917(2)	9.6920(4)	111.077(4)	401.82(3)	848
$Gd_4Ru_2Ga_3$	10.8278(3)	4.0154(1)	9.7234(3)	111.150(3)	394.27(2)	926
$Tb_4Ru_2Ga_3$	10.7857(5)	3.9705(2)	9.7073(4)	111.264(3)	387.41(3)	953
$Dy_4Ru_2Ga_3$	10.7214(7)	3.9616(2)	9.6912(7)	111.298(6)	383.51(4)	977
Ho ₄ Ru ₂ Ga ₃	10.6797(3)	3.9441(1)	9.6834(2)	111.352(2)	379.88(2)	1002
$Er_4Ru_2Ga_3$	10.6347(2)	3.9225(1)	9.6644(1)	111.411(1)	375.32(1)	1058

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 4 2024

Ш 3 100 80 0 20 80 20 40 40 60 0 60 20, град 20, град

Рис. 1. Результат уточнения методом Ритвельда структур $Nd_4Ru_2Ga_3$ (a) и $Er_4Ru_2Ga_3$ (б) в присутствии следов примесей по дифрактограммам порошка: эксперимент (точки), теория (непрерывная линия), разностная кривая (нижняя линия). Вертикальными полосками обозначены углы Брэгга.

с празеодимом одной из примесных фаз является тройной интерметаллид Pr₅Ru₂Ga₂ [4]. Наиболее чистыми в фазовом отношении образуются образцы с неодимом и эрбием, суммарное содержание примесей в них не превышает 5 и 6 мас. % соответственно (рис. 1). Микроструктура этих образцов (рис. 2) содержит те же фазы, что обнаружены на дифрактограммах Nd₄Ru₂Ga₃ и Er₄Ru₂Ga₃ в результате рентгенофазового анализа.

(a)

В уточнении методом Ритвельда использовали структурную модель монокристалла Nd₄Ru₂Ga₃, найденного в разрушенном образце. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура Nd₄Ru₂Ga₃ принадлежит моноклинной сингонии и относится к новому структурному типу (табл. 1). Возможные пр. гр. С2/m, С2 и Ст. Уточнение структуры Nd₄Ru₂Ga₃ в центросимметричной группе приводит к сильно вытянутым тепловым эллипсоидам у атомов Ru и Ga2. Понижение симметрии до *Ст* или С2 приводит к нормальным размерам эллипсоидов, но значения факторов расходимости в пр. гр. С2 немного ниже, чем в группе Ст. В пр. гр. С2 атом Ga2 разупорядочен по двум позициям около оси второго порядка. Уточненные методом Ритвельда параметры элементарных ячеек для всего ряда исследованных соединений R_4 Ru₂Ga₂ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) и их объемы (табл. 4) уменьшаются в ряду от празеодима до эрбия в соответствии с лантанидным сжатием.

В кристаллической структуре Nd₄Ru₂Ga₃ пять кристаллографически независимых атомов в позициях 4*c*: два атома неодима, один атом рутения

и два атома галлия, причем атом Ga2 смещен из позиции 2b, поэтому заселенность позиции 4cравна 0.5. Ближайшее окружение атома рутения состоит из шести атомов неодима и трех атомов галлия, которые образуют трехшапочную тригональную призму (KY = 9) (KY - координационное число) (рис. 3). Окружением атома Ga1 является семивершинник из атомов неодима с двумя дополнительными атомами галлия и рутения (KY = 9), окружением атома Ga2 – сильно искаженная тетрагональная призма из атомов неодима и четырех атомов рутения над боковыми гранями (KY = 12). Атом Nd1 находится в центре пентагональной призмы, образованной четырьмя атомами неодима, четырьмя атомами галлия и двумя атомами рутения. Четыре из пяти боковых прямоугольных граней центрированы двумя атомами рутения, одним атомом галлия и одним атомом неодима (KY = 14). Атом Nd2 находится в центре тетрагональной призмы из четырех атомов галлия, двух атомов рутения и двух атомов неодима. Боковые грани центрируют два атома галлия и один атом неодима (КЧ = 11).

(б)

В целом структуру $Nd_4Ru_2Ga_3$ можно представить как слоистую: гофрированные слои из атомов неодима чередуются со слоями из атомов рутения и галлия в направлении [001] (рис. 4а). Сетки из атомов рутения и галлия содержат фрагмент в виде цепочки из ромбов (рис. 4б), образованных атомами рутения и галлия. Аналогичный фрагмент наблюдается в других структурах с рутением и галлием: La₃Ru₂Ga₂ (рис. 4в), Ce₄Ru₃Ga₃ (рис. 4г). Все атомы, образующие ромбы в цепи, в Nd₄Ru₂Ga₃ лежат в одной плоскости, а в структуре La₃Ru₂Ga₂





Рис. 2. Микроструктура отожженных образцов $Nd_4Ru_2Ga_3$ (а) и $Er_4Ru_2Ga_3$ (б).



Рис. 3. Координационные полиэдры атомов в структуре Nd₄Ru₂Ga₃.

и $Ce_4Ru_3Ga_3$ ромбы развернуты друг относительно друга.

В структуре Nd₄Ru₂Ga₃ межатомные расстояния Ru–Ga самые короткие среди всех расстояний (2.405(11)–2.732(10) Å); они меньше суммы атомных радиусов (r(Ru) = 1.34 Å, r(Ga) = 1.41 Å [18]), что свидетельствует о значительном взаимодействии между атомами рутения и галлия. Расстояния между атомами неодима в сетках составляют более 3.5254(15) Å, а с атомами соседней Ru/Ga-сетки имеют аномальные значения. Одно из расстояний Nd–Ru равно 2.8463(16) Å, что короче не только суммы атомных (3.16 Å), но и ковалентных радиусов (2.88 Å). Это может быть признаком значительного химического связывания этих атомов. Остальные расстояния Nd–Ru в Ru-полиэдре лишь немного меньше суммы атомных радиусов.

Структуру $Nd_4Ru_2Ga_3$ можно также представить как совокупность фрагментов известных структурных типов AlB_2 и CsCl. Тригональная призма $RuNd_6$ является фрагментом структуры типа AlB_2 . Соседние тригональные призмы $RuNd_6$ объединяются

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 4 2024

через общие ребра в группировку из четырех тригональных призм (рис. 5а). Межатомные расстояния Ru–Ru в соседних призмах – 3.143(3) Å, что больше суммы атомных радиусов. В центре образующейся искаженной тетрагональной призмы находится атом галлия Ga2, как в структурном типе CsCl. Аналогичные фрагменты наблюдаются у некоторых индидов (R_{11} Ru₄In₉, R = Ce, Gd, Tb) [19, 20] (рис. 56).

Структура изоформульного соединения R_4 Со₂Mg₃ (рис. 5в) также построена из фрагментов AlB₂ и CsCl в соотношении 1:3 [6]. Общим моментом в строении индидов R_{11} Ru₄In₉ и соединений с магнием R_4 Со₂Mg₃ является то, что тригональные призмы типа AlB₂ и искаженные тетрагональные призмы типа CsCl ориентированы вдоль меньшего параметра ячейки так, что этот параметр является высотой как тригональной, так и тетрагональные призм. В структуре R_4 Со₂Mg₃ тригональные призмы Со R_6 объединены в пары через общую четырехугольную грань, причем расстояния Со–Со в паре аномально короткие 2.37 Å. Все атомы магния находятся в центрах тетрагональных призм типа CsCl.



Рис. 4. Проекция структуры $Nd_4Ru_2Ga_3$ вдоль оси [010] (а). Сетки из атомов Ru и Ga в структурах $Nd_4Ru_2Ga_3$ (б) (для упрощения Ga2 не разупорядочен), $La_3Ru_2Ga_2$ (в), $Ce_4Ru_3Ga_3$ (г). Цепи из атомов рутения и галлия выделены овалом.



Рис. 5. Фрагмент структуры $Nd_4Ru_2Ga_3$ (а) с тригональными призмами $RuNd_6$ типа AlB_2 и тетрагональными призмами $GaNd_8$ типа CsCl. Проекции структур $Ce_{11}Ru_4In_9$ (б) и $Nd_4Co_2Mg_3$ (в) вдоль меньшего параметра ячейки с фрагментами типа AlB_2 и CsCl.

В структуре Nd₄Ru₂Ga₃ только атом Ga2 располагается в искаженном восьмивершиннике типа CsCl, причем расстояния в полиэдре до атомов неодима более 3.161(9) Å, что больше суммы их атомных радиусов. Возможно, именно этот факт является причиной разупорядочения атома Ga2, поскольку пустота, образованная атомами неодима, слишком большая. Вокруг атома Gal атомы неодима образуют семивершинник, расстояния в котором меньше или равны сумме атомных радиусов атомов неодима и галлия. Форма полиэдра может быть описана как искаженный куб с одной вырожденной вершиной. В целом вся структура может быть представлена как совокупность фрагментов типа AlB_2 и CsCl, только часть фрагментов CsCl – вырожденными полиэдрами. В отличие

от структур с магнием и индием слои в структуре $Nd_4Ru_2Ga_3$ не являются плоскими и направлены перпендикулярно оси *a* (рис. 4а). Наименьший параметр *b* в структуре $Nd_4Ru_2Ga_3$ равен не высоте тригональной призмы $RuNd_6$, а длине ребра одного из его треугольных оснований.

Исследование термической стабильности полученных соединений R_4 Ru₂Ga₃ было осложнено наличием примесей в образцах. На термограммах присутствуют слабые эффекты, обусловленные присутствием этих примесей (рис. 6). Самые интенсивные эндотермические эффекты отнесены к плавлению основной фазы. После плавления исследованный образец изменял первоначальную форму. В результате исследований установлены температуры плавления всего ряда соединений



Рис. 6. Термограммы образцов $Nd_4Ru_2Ga_3$ (а) и $Er_4Ru_2Ga_3$ (б).

 R_4 Ru₂Ga₃ (табл. 4). Их значения увеличиваются в ряду от Pr₄Ru₂Ga₃ до Er₄Ru₂Ga₃. Дифрактограммы образцов после плавления не полностью совпадает с дифрактограммой до плавления. На дифракционной картине Nd₄Ru₂Ga₃ кроме отражений, относящихся к основной фазе, появляются отражения, отнесенные к NdRu_{2-x}Ga_x со структурой MgZn₂. После плавления соединений R_4 Ru₂Ga₃ с R = Ho, Ег образуются соединения RRu_{2-x}Ga_x со структурой MgZn₂ и RRu_{1-x}Ga_x со структурой CsCl.

выводы

В тройных системах *R*-Ru-Ga образуется ряд изоструктурных соединений R_4 Ru₂Ga₂ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) со структурой нового типа. Параметры и объемы элементарных ячеек в ряду соединений уменьшаются в соответствии с лантанидным сжатием. Соединения устойчивы на воздухе, не разлагаются в процессе исследований и при хранении. В кристаллической структуре можно наблюдать фрагменты типа AlB₂ и CsCl, однако они сильно искажены. Фрагмент структуры R_4 Ru₂Ga₃ в виде цепочки из ромбов, образованных атомами рутения и галлия, наблюдается в структурах $La_3Ru_2Ga_2$ и Ce₄Ru₃Ga₃. На основании анализа межатомных расстояний в структуре Nd₄Ru₂Ga₃ можно утверждать, что значительное химическое связывание наблюдается между атомами рутения и галлия, а также между атомами неодима и рутения. Температуры плавления полученных соединений увеличиваются в ряду от $Pr_4Ru_2Ga_3$ до $Er_4Ru_2Ga_3$.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ АААА-А21 121011590083 9) по теме "Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов". Экспериментальные данные для рентгеноструктурного анализа получены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shablinskaya K., Murashova E., Tursina A. et al. // Intermetallics. 2012. V. 23. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.12.024
- 2. *Мурашова Е.В., Куренбаева Ж.М.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 833. https://doi.org/10.1134/S0002337X19080104
- Shablinskaya K., Murashova E., Kurenbaeva Zh. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 575. P. 183. https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.021
- Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 871. P. 159538. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159538
- 5. *Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Зелинский А.В.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 688.
- Kersting M., Rodewald U.Ch., Pöttgen R. // Z. Kristallogr. 2015. V. 230. № 3. P. 151. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1831
- Gorsse S., Chevalier B., Tuncel S., Pöttgen R. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 948. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.027
- Markiv V.Ja., Beljavina N.N., L'isenko A.A., Babenko A.A. // Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. B. 1983. V. 1. P. 35.
- 9. STOE WINXPOW, Version 2.24. Stoe & Cie GmbH. Darmstadt, Germany. 2009.
- 10. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 11. *Sheldrick G.M.* SADABS. University of Gottingen. Germany. 2004.
- 12. *Rodriguez-Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I
- Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 378–381. P. 118. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 4 2024

- 14. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntonov K.A. // J. Less-Comm. Met. 1979. V. 64. P. 185.
- 15. Седельников Д., Гришина Ю., Турсина А. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 596. https://doi.org/10.31857/S0002337X22060124
- 16. *Dwight A.E., Downey J.W., Conner R.A. jr.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1966. V. 236. P. 1509.
- 17. *Cannon J.F., Robertson D.L., Hall H.T.* // J. Less-Comm. Met. 1972. V. 29. P. 141.
- *Emsley J.* // The Elements. Oxford: Oxford University Press, 1999. P. 255.
- Gribanova V., Murashova E., Gnida D. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 711. P. 455. https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.168
- Tursina A., Chernyshev V., Nesterenko S. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 641. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.224

NOVEL TERNARY INTERMETALLIC COMPOUNDS OF $R_4 \operatorname{Ru}_2 \operatorname{Ga}_3$ ($R = \operatorname{Pr}$, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

I.A. Grekhov, Zh. M. Kurenbaeva, E.V. Murashova*

Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia *e-mail: lena1960murashova@gmail.com

Abstract. A number of new isostructural ternary intermetallides of the composition R_4 Ru₂Ga₃ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) have been discovered in R-Ru-Ga ternary systems. X-ray examination of the Nd₄Ru₂Ga₃ single crystal showed that this compound crystallizes in the monoclinic system and is a representative of a new structural type: a = 10.899(3), b = 4.0533(11), c = 9.720(3) Å, $\beta = 111.080(7)^\circ$, C2, Z = 2, R1 = 0.043, wR2 = 0.077 for 1518 reflections. A feature of the structure is the presence of distorted fragments of RuNd₆ (type AlB₂) and GaNd₈ (type CsCl) in it. The minimum Nd-Ru distance in a polyhedron is 2.8463(16) Å, which is significantly shorter than the sum of their atomic radii. The parameters and volumes of the elementary cells in the R_4 Ru₂Ga₃ series (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) decrease in accordance with lanthanide compression, and the melting temperatures increase.