

## НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $R_4Ru_2Ga_3$ ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ )

© 2024 г. И. А. Грехов<sup>1</sup>, Ж. М. Куренбаева<sup>1</sup>, Е. В. Мурашова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Московский 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  $R_4Ru_2Ga_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ). Рентгеновское исследование монокристалла  $Nd_4Ru_2Ga_3$  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.  $C2$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0.043$ ,  $wR2 = 0.077$  для 1518 отражений. Особенностью структуры является наличие в ней искаженных фрагментов  $RuNd_6$  (тип  $AlB_2$ ) и  $GaNd_8$  (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  $R_4Ru_2Ga_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) 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  $Ce_9Ru_4Ga_5$  [1],  $Ce_6Ru_{0.48}Ga_{2.52}$ ,  $Ce_{23}Ru_7Ga_4$  [2],  $Ce_4Ru_3Ga_3$ ,  $La_3Ru_2Ga_2$  [3],  $R_3Ru_3Ga_2$  ( $R = La$ – $Nd$ ) [4],  $R_{26}(Ru_{1-x}Ga_x)_{17}$  ( $R = Ce, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) [5]. При поиске аналогов интерметаллического соединения  $La_3Ru_2Ga_2$  с редкоземельными элементами  $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$  был обнаружен ряд соединений состава  $R_4Ru_2Ga_3$ , кристаллизующихся в новом структурном типе. Изоформульные соединения  $R_4Co_2Mg_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ ) кристаллизуются в собственном структурном типе и построены из фрагментов типа  $AlB_2$  и  $CsCl$  в соотношении 1:3 [6]. Интерметаллид  $Gd_4Co_2Mg_3$  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  $Ti_4Ni_2Ga_3$  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°C на 1000 ч с последующим закачиванием 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 P ( $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монохроматор, линейный детектор, программное обеспечение WinXPow [9]).

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры монокристалла  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ 

Формула соединения	$\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$
Молекулярная масса	988.26
Состав, ат. %	44.1Nd 22.6Ru 33.3Ga
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $C2, 2$
$a, b, c, \text{Å}$	10.899(3), 4.0533(11), 9.720(3)
$\beta$ , град	111.080(7)
$V, \text{Å}^3$	400.7(2)
$D_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	8.192
Температура, К	250(2)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	19.438
$F(000)$	421
Размер кристалла, мм	$0.08 \times 0.04 \times 0.02$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$ , град	2.246–33.275
Пределы $hkl$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-6 \leq k \leq 6, -14 \leq l \leq 14$
Количество отражений измеренных ( $N1$ )/ независимых с $I \geq 2\sigma(I)$ ( $N2$ ), $R_{\text{int}}$	3219/1518, 0.0393
Полнота $\theta = 25.242^\circ$	100.0%
Коррекция поглощения	Полуэмпирическая
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.1044, 0.0495
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Количество уточняемых параметров	47
$R1/wR2$ по $N1$	0.0600/0.0811
$R1/wR2$ по $N2$	0.0429/0.0765
$S$	1.142
Параметр Флэка	0.4(2)
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	–1.176/1.360

Структуру определяли на монокристаллах  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ , отобранных из расколотого отожженного образца. Экспериментальные данные получены с использованием автоматического дифрактометра Bruker APEX3 ( $\text{MoK}_\alpha$ -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  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  представлены в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Структурная информация депонирована в объединенную структурную базу CCDC/FIZ (Karlsruhe), депозит № 2294066 –  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ .

Структуры интерметаллидов с другими редкоземельными элементами были уточнены методом Ритвелда по дифрактограммам порошковых образцов с использованием комплекса программ FULLPROF [12, 13] и структурной модели  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (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°C. 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  $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ , изоструктурный  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ . В каждом образце присутствовало не более двух примесных фаз. В качестве примесных фаз в образцах обнаружены двойные галлиды  $\text{RGa}$  (тип ТII [14]), а также фазы переменного состава  $\text{RRu}_{1-x}\text{Ga}_x$  (тип CsCl [15]),  $\text{RRu}_{2-x}\text{Ga}_x$  со структурой, производной от низкотемпературной гексагональной модификации  $\text{RRu}_2$  [16] (тип  $\text{MgZn}_2$ ) или ее высокотемпературной кубической модификации (тип  $\text{MgCu}_2$ ) [17], а также  $R_{26}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ga}_x)_{17}$  [5]. В образце

**Таблица 2.** Координаты атомов и параметры атомных смещений  $U_{\text{эКВ}}$  в структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ 

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{эКВ}}, \text{Å}^2$
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)

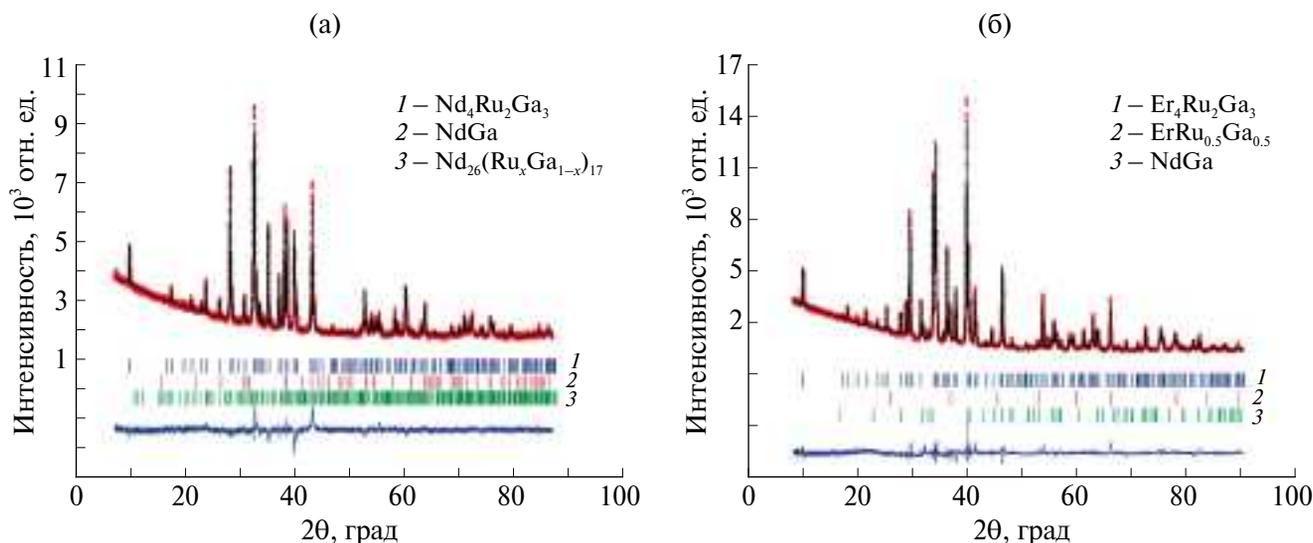
\*Заселенность позиции атомами Ga(2) составляет 50%.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структуре Nd<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>

Расстояние	<i>d</i> , Å	Расстояние	<i>d</i> , Å
Nd(1)–Ru(1)	2.8463(16) 3.088(5) 3.090(5) 3.1211(18)	Ru(1)–Ga(2)	2.405(11) 2.665(9) 2.479(11) 2.732(10)
–Ga(1)	3.035(4) 3.037(5)	–Ga(1)	2.693(2)
–Ga(2)	3.200(12) 3.260(12) 3.253(12) 3.312(12) 3.356(7) 3.734(14)	–Nd(1)	2.8463(16)
–Nd(1)	3.5254(15) × 2	–Nd(2)	2.986(5) 2.996(5)
–Nd(2)	3.6642(13) 3.693(2) 3.704(2)	–Nd(1)	3.088(5) 3.090(5) 3.1211(18)
КЧ Nd(1)	14	КЧ Ru(1)	9
Nd(2)–Ru(1)	2.986(5) 2.996(5)	Ga(1)–Ga(1)	2.644(4)
–Ga(1)	3.060(5) 3.074(5) 3.154(2)	–Ru(1)	2.693(2) 3.035(4)
–Ga(2)	3.159(5) 3.161(9)	–Nd(1)	3.037(5)
–Ga(1)	3.490(9) 3.173(4)	–Nd(2)	3.060(5) 3.074(5) 3.154(2) 3.159(5) 3.173(4)
–Nd(1)	3.6642(13) 3.693(2) 3.704(2)	КЧ Ga(1)	9
КЧ Nd(2)	11	Ga(2)–Ru(1)	2.405(11) × 2 2.665(9) 2.479(11) × 2 2.732(10)
		–Nd(1)	3.200(12) × 2 3.260(12) 3.253(12) × 2 3.312(12) 3.356(7) × 2 3.734(14)
		–Nd(2)	3.161(9) × 2 3.490(9)
		КЧ Gd(2)	12

Таблица 4. Параметры, объемы моноклинных ячеек и температуры плавления R<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>T</i> <sub>пл</sub> , °C
Pr <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.9303(4)	4.2388(1)	9.6634(3)	111.014(3)	417.95(2)	741
Nd <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.9055(4)	4.1865(1)	9.6757(3)	111.070(3)	412.21(2)	811
Sm <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.8588(4)	4.0917(2)	9.6920(4)	111.077(4)	401.82(3)	848
Gd <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.8278(3)	4.0154(1)	9.7234(3)	111.150(3)	394.27(2)	926
Tb <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.7857(5)	3.9705(2)	9.7073(4)	111.264(3)	387.41(3)	953
Dy <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.7214(7)	3.9616(2)	9.6912(7)	111.298(6)	383.51(4)	977
Ho <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.6797(3)	3.9441(1)	9.6834(2)	111.352(2)	379.88(2)	1002
Er <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	10.6347(2)	3.9225(1)	9.6644(1)	111.411(1)	375.32(1)	1058



**Рис. 1.** Результат уточнения методом Ритвельда структур  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (а) и  $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (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  $\text{Pr}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$  [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  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  и  $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  в результате рентгенофазового анализа.

В уточнении методом Ритвельда использовали структурную модель монокристалла  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ , найденного в разрушенном образце. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  принадлежит моноклинной сингонии и относится к новому структурному типу (табл. 1). Возможные пр. гр.  $C2/m$ ,  $C2$  и  $Cm$ . Уточнение структуры  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  в centrosymmetric группе приводит к сильно вытянутым тепловым эллипсоидам у атомов Ru и Ga2. Понижение симметрии до  $Cm$  или  $C2$  приводит к нормальным размерам эллипсоидов, но значения факторов расходимости в пр. гр.  $C2$  немного ниже, чем в группе  $Cm$ . В пр. гр.  $C2$  атом Ga2 разупорядочен по двум позициям около оси второго порядка. Уточненные методом Ритвельда параметры элементарных ячеек для всего ряда исследованных соединений  $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ) и их объемы (табл. 4) уменьшаются в ряду от празеодима до эрбия в соответствии с лантанидным сжатием.

В кристаллической структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  пять кристаллографически независимых атомов в позициях 4c: два атома неодима, один атом рутения

и два атома галлия, причем атом Ga2 смещен из позиции  $2b$ , поэтому заселенность позиции  $4c$  равна 0.5. Ближайшее окружение атома рутения состоит из шести атомов неодима и трех атомов галлия, которые образуют трехшапочную тригональную призму (КЧ = 9) (КЧ – координационное число) (рис. 3). Окружением атома Ga1 является семивершинник из атомов неодима с двумя дополнительными атомами галлия и рутения (КЧ = 9), окружением атома Ga2 – сильно искаженная тетрагональная призма из атомов неодима и четырех атомов рутения над боковыми гранями (КЧ = 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 (КЧ = 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).

В целом структуру  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  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:  $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$  (рис. 4в),  $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$  (рис. 4г). Все атомы, образующие ромбы в цепи, в  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  лежат в одной плоскости, а в структуре  $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$

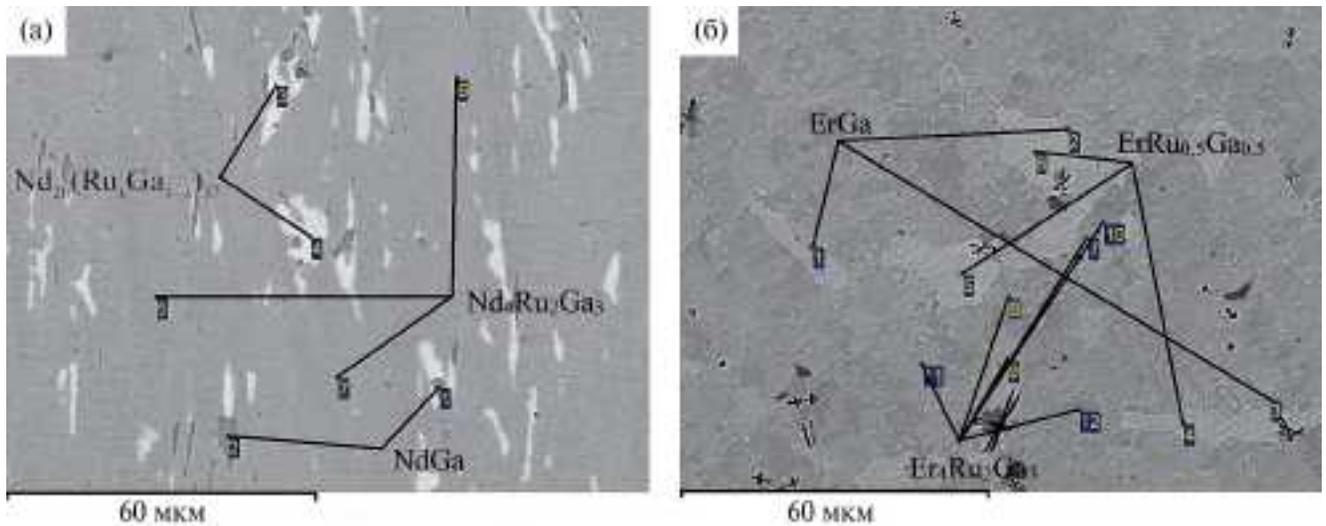


Рис. 2. Микроструктура отожженных образцов  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (а) и  $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (б).

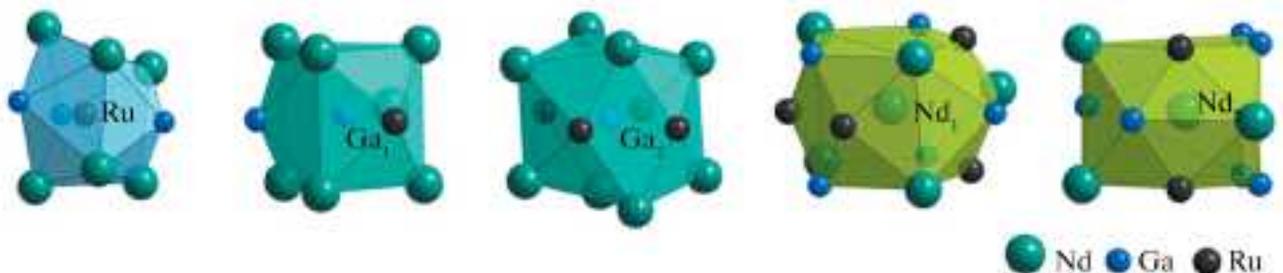


Рис. 3. Координационные полиэдры атомов в структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ .

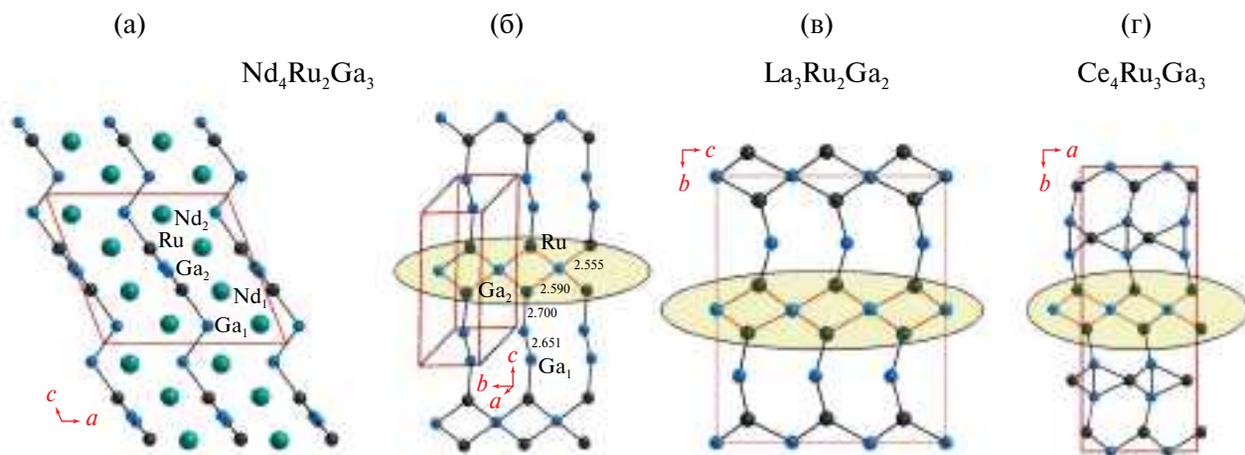
и  $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$  ромбы развернуты друг относительно друга.

В структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  межатомные расстояния Ru–Ga самые короткие среди всех расстояний (2.405(11)–2.732(10) Å); они меньше суммы атомных радиусов ( $r(\text{Ru}) = 1.34$  Å,  $r(\text{Ga}) = 1.41$  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.

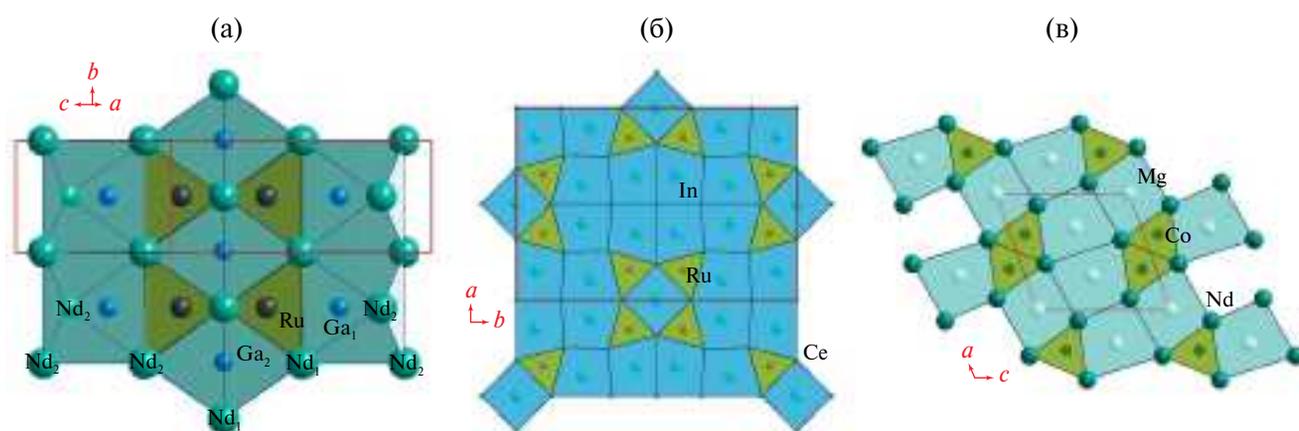
Структуру  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  можно также представить как совокупность фрагментов известных структурных типов  $\text{AlB}_2$  и CsCl. Тригональная призма  $\text{RuNd}_6$  является фрагментом структуры типа  $\text{AlB}_2$ . Соседние тригональные призмы  $\text{RuNd}_6$  объединяются

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 индивидов ( $R_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$ ,  $R = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) [19, 20] (рис. 5б).

Структура изоформульного соединения  $R_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$  (рис. 5в) также построена из фрагментов  $\text{AlB}_2$  и CsCl в соотношении 1:3 [6]. Общим моментом в строении индивидов  $R_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  и соединений с магнием  $R_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$  является то, что тригональные призмы типа  $\text{AlB}_2$  и искаженные тетрагональные призмы типа CsCl ориентированы вдоль меньшего параметра ячейки так, что этот параметр является высотой как тригональной, так и тетрагональной призм. В структуре  $R_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$  тригональные призмы  $\text{CoR}_6$  объединены в пары через общую четырехугольную грань, причем расстояния Co–Co в паре аномально короткие 2.37 Å. Все атомы магния находятся в центрах тетрагональных призм типа CsCl.



**Рис. 4.** Проекция структуры  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  вдоль оси  $[010]$  (а). Сетки из атомов Ru и Ga в структурах  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (б) (для упрощения Ga2 не разупорядочен),  $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$  (в),  $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$  (г). Цепи из атомов рутения и галлия выделены овалом.



**Рис. 5.** Фрагмент структуры  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (а) с тригональными призмами  $\text{RuNd}_6$  типа  $\text{AlB}_2$  и тетрагональными призмами  $\text{GaNd}_8$  типа  $\text{CsCl}$ . Проекции структур  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  (б) и  $\text{Nd}_4\text{Co}_2\text{Mg}_3$  (в) вдоль меньшего параметра ячейки с фрагментами типа  $\text{AlB}_2$  и  $\text{CsCl}$ .

В структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  только атом Ga2 располагается в искаженном восьмиграннике типа  $\text{CsCl}$ , причем расстояния в полиэдре до атомов неодима более  $3.161(9) \text{ \AA}$ , что больше суммы их атомных радиусов. Возможно, именно этот факт является причиной разупорядочения атома Ga2, поскольку пустота, образованная атомами неодима, слишком большая. Вокруг атома Ga1 атомы неодима образуют семигранник, 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  $\text{AlB}_2$  и  $\text{CsCl}$ , только часть фрагментов  $\text{CsCl}$  – вырожденными полиэдрами. В отличие

от структур с магнием и индием слои в структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  не являются плоскими и направлены перпендикулярно оси  $a$  (рис. 4а). Наименьший параметр  $b$  в структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  равен не высоте тригональной призмы  $\text{RuNd}_6$ , а длине ребра одного из его треугольных оснований.

Исследование термической стабильности полученных соединений  $R_n\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  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

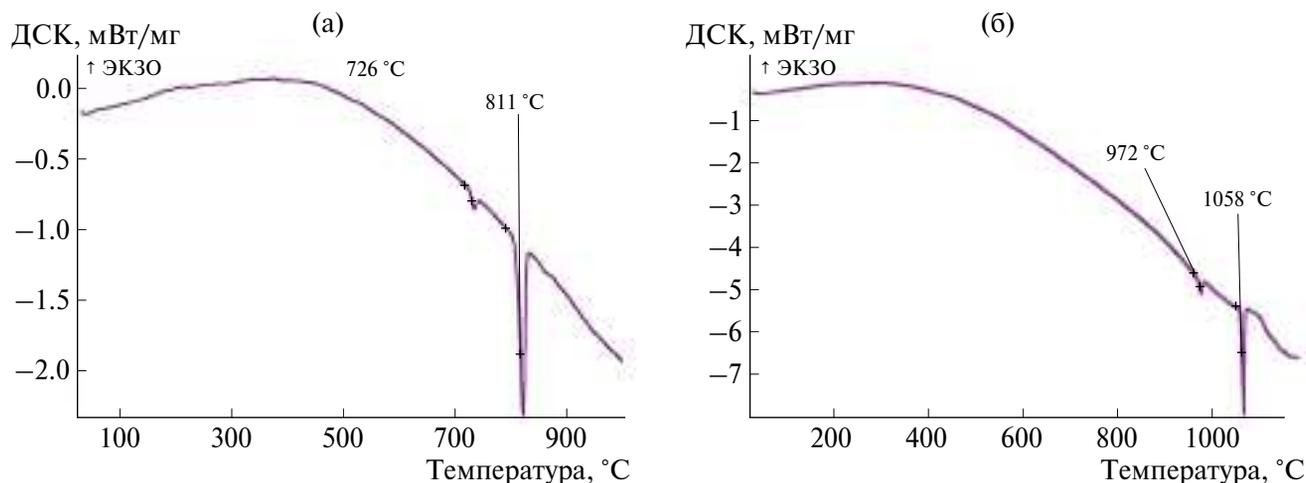


Рис. 6. Термограммы образцов  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (а) и  $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (б).

$R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  (табл. 4). Их значения увеличиваются в ряду от  $\text{Pr}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  до  $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ . Дифрактограммы образцов после плавления не полностью совпадают с дифрактограммой до плавления. На дифракционной картине  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  кроме отражений, относящихся к основной фазе, появляются отражения, отнесенные к  $\text{NdRu}_{2-x}\text{Ga}_x$  со структурой  $\text{MgZn}_2$ . После плавления соединений  $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  с  $R = \text{Ho}, \text{Er}$  образуются соединения  $\text{RRu}_{2-x}\text{Ga}_x$  со структурой  $\text{MgZn}_2$  и  $\text{RRu}_{1-x}\text{Ga}_x$  со структурой  $\text{CsCl}$ .

### ВЫВОДЫ

В тройных системах  $R\text{—Ru—Ga}$  образуется ряд изоструктурных соединений  $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) 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  $\text{AlB}_2$  и  $\text{CsCl}$ , однако они сильно искажены. Фрагмент структуры  $R_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  в виде цепочки из ромбов, образованных атомами рутения и галлия, наблюдается в структурах  $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$  и  $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ . На основании анализа межатомных расстояний в структуре  $\text{Nd}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  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  $\text{Pr}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  до  $\text{Er}_4\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ .

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

1. *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>
3. *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>
4. *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.
6. *Kersting M., Rodewald U.Ch., Pöttgen R.* // Z. Kristallogr. 2015. V. 230. № 3. P. 151. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1831>
7. *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>
8. *Markiv V.Ja., Beljavina N.N., Lisenko 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](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
13. *Roissnel 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>

14. *Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntanov 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.
18. *Emsley J.* // The Elements. Oxford: Oxford University Press, 1999. P. 255.
19. *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>
20. *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 $R_4Ru_2Ga_3$ ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ )

**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  $R_4Ru_2Ga_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) have been discovered in  $R$ -Ru-Ga ternary systems. X-ray examination of the  $Nd_4Ru_2Ga_3$  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  $RuNd_6$  (type  $AlB_2$ ) and  $GaNd_8$  (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  $R_4Ru_2Ga_3$  series ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) decrease in accordance with lanthanide compression, and the melting temperatures increase.