

УДК 546.682+548.734+669.18

**Мирослава ГОРЯЧА<sup>1,2</sup>, Галина НИЧИПОРУК<sup>1</sup>, Райнер ПЬОТТГЕН<sup>2</sup>,  
Василь ЗАРЕМБА<sup>1</sup>**

## **КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ФАЗ СИСТЕМИ $GdCuIn_{1-x}Al_x$**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: goryacha\_miroslava@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера,  
Корренитрассе, 30, D 48149 Мюнстер, Німеччина

Синтезовано монокристали та рентгенівським методом (автодифрактометр Stoe IPDS II, Мо  $K_\alpha$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру сполук:  $GdCuAl$  (структурний тип  $ZrNiAl$ ,  $P-62m$ ,  $a = 0,70537(4)$ ;  $c = 0,40616(2)$  нм,  $R_1 = 0,0130$  для 319 незалежних відбиттів, 15 змінних);  $GdCuIn_{0,72}Al_{0,28}$  (структурний тип  $ZrNiAl$ ,  $P-62m$ ,  $a = 0,73755(7)$ ;  $c = 0,39887(3)$  нм,  $R_1 = 0,0111$  для 303 незалежних відбиттів, 15 змінних);  $GdCu_{3,26}Al_{1,74}$  (структурний тип  $CaCu_5$ ,  $P6/mmm$ ,  $a = 0,51527(6)$ ;  $c = 0,416\ 06(2)$  нм,  $R_1 = 0,0095$  для 112 незалежних відбиттів, 10 змінних). Виконано кристалохімічний аналіз фаз зі структурою типу  $ZrNiAl$ .

Ключові слова: алюміній, індій, метод монокристала, кристалічна структура.

### **Вступ**

Дослідження чотирикомпонентних системи за участю індію, рідкісноземельних і перехідних металів, спрямоване на пошук нових фаз із метою їхнього подальшого використання як сучасних функціональних матеріалів. Для низки сполук складів  $RCuIn$  і  $RCu_2In$  ( $R = Y, Gd$ ) вивчено вплив заміщення індію іншим  $p$ -елементом IIIа групи (Al, Ga) [1–3] на можливість утворення та протяжність твердих розчинів. Кристалічні структури сполук екіатомного складу  $GdCuM$  ( $M = Al, In$ ) належать до гексагональної сингонії зі структурою типу  $ZrNiAl$  [4–13]. Вони характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру згідно з класифікацією П. Крип'якевича [14].

Магнітні моменти сполук  $RCuIn$  ( $RE = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) впорядковуються антиферомагнітно, у сполуці  $GdCuAl$  простежується антиферомагнітний тип впорядкування за 23 K [7–12].

З огляду на цікаві магнітні властивості сполук  $GdCuAl$  і  $GdCuIn$  важливо визначити кристалічну структуру фазових складових твердих розчинів на їхній основі. Зауважимо, що кристалічні структури сполук  $GdCuAl$  [4, 5, 7, 10, 11] і  $GdCuIn$  [9, 13] вивчено методом порошку без уточнення координат атомів. Для детальнішого уточнення кристалічної структури синтезовано монокристали із сплавів різних складів системи  $GdCuIn_{1-x}Al_x$ , дослідженої раніше [1], і виконано повне структурне

дослідження рентгенівським методом монокристала, результати якого наведено нижче.

### Матеріали та методика експерименту

Методику синтезу зразків системи  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$  детально описано в [1]. У межах твердого розчину сплави містили незначні кількості додаткових фаз. Монокристалів, придатних для рентгенівського дослідження, не виявилось ні у литих, ні у відпалених зразках, тому їхній синтез провели з використанням спеціальної методики.

З цієї метою зразки окремих складів, виготовлені попередньо електродуговим плавленням компактних металів, запаяли в танталові контейнери, які вакуумували у кварцові ампули. Синтез полягав у спеціальній термічній обробці у муфельній печі Naberterm HTCT 01/16: впродовж шести годин сплави нагрівали до температури 1100 °C і витримували 2 години за цієї температури, охолоджували зі швидкістю 3 °C/год до температури 900 °C та витримували 6 годин за цієї температури, в подальшому охолоджували до кімнатної температури впродовж 20-ти годин. Кристали неправильної форми з металевим блиском одержали зі зразків складів  $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{Al}_{0,34}$  і  $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,24}\text{Al}_{0,10}$ , де в останньому виявили монокристали різної форми двох типів. Якість монокристалів попередньо тестували методом Лауе (прецизійна камера Бюргера, МоК-випромінювання) та підтвердили гексагональну сингонію для них. Кількісний і якісний склад цих монокристалів також підтверджено результатами EDX аналізу (скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVO MA10). Масиви монокристалів одержано на дифрактометрі Stoe IPDS II (Мо  $\text{K}\alpha$ -випромінювання) в Інституті неорганічної хімії Університету м. Мюнстера, (Німеччина).

### Результати дослідження та їхнє обговорення

Монокристали сполуки  $\text{GdCuAl}$  отримали зі зразка складу  $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{Al}_{0,34}$ , тоді як монокристали сполук  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  і  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$  виявили у сплаві складу  $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,24}\text{Al}_{0,10}$ .

Розшифрування й уточнення кристалічної структури сполук  $\text{GdCuAl}$  і  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  виконано в рамках моделі структурного типу  $\text{ZrNiAl}$  [15], а  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$  - в моделі структурного типу  $\text{CaCu}_5$  [16] з використанням пакета програм JANA2006 [17] на основі масивів експериментальних відбить  $hkl$ , одержаних на дифрактометрі Stoe IPDS II (Мо  $\text{K}\alpha$ -випромінювання).

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполук узагальнено у табл. 1. Координати і параметри теплового зміщення та міжатомні віддалі й координаційні числа атомів у структурах сполук подано у табл. 2, 3, відповідно.

З огляду на подібність електронної будови атомів індію й алюмінію (елементи IIIa групи періодичної системи) та ізоструктурність вихідних сполук (представники структурного типу  $\text{ZrNiAl}$ ), а також повне заміщення індію на алюміній у системі  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$  за 870 K [1] з утворенням неперервного твердого розчину, одержання зі зразків різних складів монокристалів з однаковою структурою є закономірним. Якщо порівняти уточнені параметри елементарних комірок одержаних сполук, то зі зменшенням вмісту алюмінію спостерігається збільшення періоду  $a$  та об'єму  $V$ , тоді як період  $c$  незначно зменшується (табл. 1). Таку зміну параметрів можна пояснити особливістю структури типу  $\text{ZrNiAl}$ . Заміщення атомів алюмінію атомами індію відбувається в положенні  $3g$  ( $x \approx 1/2$ ) просторової групи  $P-62m$ , для

якого характерна зміна координат атомів вздовж напрямків  $X$  та  $Y$ , які відповідають періодам  $a$  і  $b$  елементарної комірки. Одержані результати узгоджуються зі значеннями параметрів елементарної комірки неперервного твердого розчину [1] та розмірами атомів індію ( $r_{\text{In}} = 0,163$  нм) та алюмінію ( $r_{\text{Al}} = 0,143$  нм) [18]. Просторове зображення кристалічної структури сполуки  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  вздовж напрямку  $Z$  подано на рис. 1,  $a$  (сегментами зазначено частку заповнення атомами Al та In положення  $3g$ ).

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури сполук  $\text{GdCuAl}$ ,  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  і  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Table 1

Crystal data and structure refinement for compounds $\text{GdCuAl}$ , $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ and $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$			
Емпірична формула	$\text{GdCuAl}$	$\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$	$\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$
Просторова група, $Z$	$P-62m$ , 3	$P-62m$ , 3	$P6/mmm$ , 1
Символ Пірсона	$hP9$	$hP9$	$hP6$
Параметри комірки, нм	$a = 0,70537(4)$ $c = 0,40616(2)$ $V = 0,17501(2)$	$a = 0,73755(7)$ $c = 0,39887(3)$ $V = 0,18791(3)$	$a = 0,51527(6)$ $c = 0,41606(2)$ $V = 0,09566(2)$
Випромінювання; $\lambda$ , нм	Mo $K\alpha$ ; 0,071073		
Температура, К	293		
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	7,053	8,253	7,142
Коефіцієнт поглинання нм <sup>-1</sup> · 10 <sup>6</sup>	37,213	40,893	35,117
F(000)	318	396	181
Межі $\theta$	3,33-34,82	3,19-33,22	4,57-34,43
Межі $hkl$	$\pm 11, \pm 11, \pm 6$	$\pm 11, \pm 11, \pm 6$	$\pm 8, \pm 8, \pm 6$
Загальна кількість рефлексів	11222	3022	2205
Незалежні рефлекси / параметри	319 / 15	303 / 15	112 / 10
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	310	297	108
Фактор добротності $F^2$	0,98	1,03	0,80
$R_1 / wR_2$ для $I > 2\sigma(I)$	0,0116 / 0,0260	0,0107 / 0,0259	0,0081 / 0,0189
$R_1 / wR_2$ для всіх даних	0,0130 / 0,0265	0,0111 / 0,0260	0,0095 / 0,0194
Найбільші пік і яма на кінцевому різнищевому синтезі Фур'є, е/нм · 10 <sup>3</sup>	0,69 / -0,47	0,43 / -0,37	0,26 / -0,31

Порівнюючи одержані нами результати з даними уточнення кристалічної структури тернарних сполук  $\text{GdCuM}$  ( $M = \text{Al}, \text{In}$ ) методом порошку, можемо стверджувати, що співвідношення  $c/a = 0,576$  для сполуки  $\text{GdCuAl}$  таке саме, як у [7, 10, 11] (або  $c/a = 0,574$  [4, 5]), для сполуки  $\text{GdCuIn}$   $c/a = 0,534$  [9] (або  $c/a = 0,535$  [15]), тоді як співвідношення  $c/a = 0,541$  для фази  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  відповідає проміжному значенню для твердого розчину  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ . Закономірно змінюються також віддалі між атомами меншого розміру (рис. 1,  $b$ , табл. 4) під час переходу від тернарної сполуки  $\text{GdCuAl}$  через тетрарні фази  $\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$  [1] і  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  до  $\text{GdCuIn}$  [13].

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурах сполук  $\text{GdCuAl}$ ,  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  і  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Table 2

Atomic coordinates and displacement parameters in the structure of the compounds  $\text{GdCuAl}$ ,  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  and  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

АТОМ	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
<b>GdCuAl</b>					
Gd	3f	0,58494(4)	0	0	0,0105(1)
Al	3g	0,2335(3)	0	1/2	0,0082(4)
Cu1	1a	0	0	0	0,0110(3)
Cu2	2d	1/3	2/3	1/2	0,0129(2)
АТОМ		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$
Gd		0,0100(1)	0,0094(1)	0,0121(1)	0,0047(1)
Al		0,0077(6)	0,0090(6)	0,0083(6)	0,0045(3)
Cu1		0,0119(3)	0,0119(3)	0,0090(5)	0,0060(2)
Cu2		0,0132(2)	0,0132(2)	0,0121(4)	0,0066(1)
<b>GdCuIn<sub>0,72</sub>Al<sub>0,28</sub></b>					
Gd	3f	0,58680(4)	0	0	0,0110(1)
$M^*$	3g	0,24903(7)	0	1/2	0,0109(2)
Cu1	1a	0	0	0	0,0156(3)
Cu2	2d	1/3	2/3	1/2	0,0135(2)
АТОМ		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$
Gd		0,0110(1)	0,0104(1)	0,0115(1)	0,0052(1)
$M^*$		0,0097(2)	0,0109(3)	0,0125(2)	0,0055(1)
Cu1		0,0166(4)	0,0166(4)	0,0134(5)	0,0083(2)
Cu2		0,0130(3)	0,0130(3)	0,0147(4)	0,0065(1)
<b>GdCu<sub>3,26</sub>Al<sub>1,74</sub></b>					
Gd	1a	0	0	0	0,0084(1)
Cu	2c	1/3	2/3	0	0,0095(1)
$M^{**}$	3g	1/2	0	1/2	0,0100(2)
АТОМ		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$
Gd		0,0076(1)	0,0076(1)	0,0101(1)	0,0038(1)
Cu		0,0108(1)	0,0108(1)	0,0068(2)	0,0054(1)
$M^{**}$		0,0133(3)	0,0071(3)	0,0073(2)	0,0036(1)

\* $M = 0,72(1) \text{ In} + 0,28(1) \text{ Al}$ ;

\*\* $M = 0,58(1) \text{ Al} + 0,42(1) \text{ Cu}$ ;

$U_{13} = U_{23} = 0$

Утворення монокристалів фази зі структурою типу  $\text{CaCu}_5$  узгоджується з результатами дослідження взаємодії компонентів у системі  $\text{Gd-Cu-Al}$  [19] та з результатами уточнення кристалічної структури фаз складу  $\text{Gd}(\text{Cu}, \text{Al})_5$  [19–21]. Просторове зображення кристалічної структури сполуки  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$  вздовж напрямку  $Z$  подано на рис. 2, сегментами зазначено частку заповнення атомами  $\text{Cu}$  та  $\text{Al}$  положення 3g.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі у структурах сполук  $\text{GdCuAl}$ ,  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  та  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Table 3

Interatomic distances in the structure of the compounds  $\text{GdCuAl}$ ,  $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$  and  $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

АТОМ		$\delta$ , нм	КЧ	АТОМ		$\delta$ , нм	КЧ
GdCuAl				GdCuIn <sub>0,72</sub> Al <sub>0,28</sub>			
Gd	Cu1	0,29277(3)	15	Gd	4Cu2	0,29867(2)	15
	4Cu2	0,29376(1)			Cu1	0,30476(4)	
	2Al	0,32046(17)			2M	0,31912(5)	
	4Al	0,32537(14)			4M	0,33228(4)	
	4Gd	0,36764(2)			4Gd	0,38508(3)	
Cu1	6Al	0,26147(7)	9	Cu1	6M	0,27113(2)	9
	3Gd	0,29277(2)			3Gd	0,30476(3)	
Cu2	3Al	0,27713(14)	9	Cu2	3M	0,28213(4)	9
	6Gd	0,29376(2)			6Gd	0,29867(3)	
Al	2Cu1	0,26147(13)	12	M*	2Cu1	0,27113(4)	12
	2Cu2	0,27713(14)			2Cu2	0,28213(4)	
	2Al	0,28528(26)			2M	0,31813(7)	
	2Gd	0,32046(17)			2Gd	0,31912(5)	
	4Gd	0,32537(2)			4Gd	0,33228(2)	

АТОМ		$\delta$ , нм	КЧ
GdCu <sub>3,26</sub> Al <sub>1,74</sub>			
Gd	6Cu	0,29749(2)	15
	12M	0,33114(2)	
Cu	6M	0,25574(1)	12
	3Gd	0,29749(2)	
	3Cu	0,29749(3)	
M**	4Cu	0,25574(1)	12
	4M	0,25763(2)	
	4Gd	0,33114(2)	

\*M = 0,72(1) In + 0,28(1) Al, \*\*M = 0,58(1) Al + 0,42(1) Cu

Таблиця 4

Віддалі між атомами (нм) меншого розміру у структурах сполук системи  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$

Table 4

The distances between the small atoms (nm) in the structures of the compounds in  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$  system

Сполука Атоми	GdCuAl	GdCuIn <sub>0,29</sub> Al <sub>0,71</sub> [1]	GdCuIn <sub>0,72</sub> Al <sub>0,28</sub>	GdCuIn [13]
X–Cu1	0,2615	0,2680	0,2711	0,2736
X–Cu2	0,2771	0,2750	0,2821	0,2848
X–X (сторона призми)	0,2853	0,3030	0,3181	0,3238
X–X (висота призми)	0,4062	0,4070	0,3989	0,3996
X = Al, M, In				

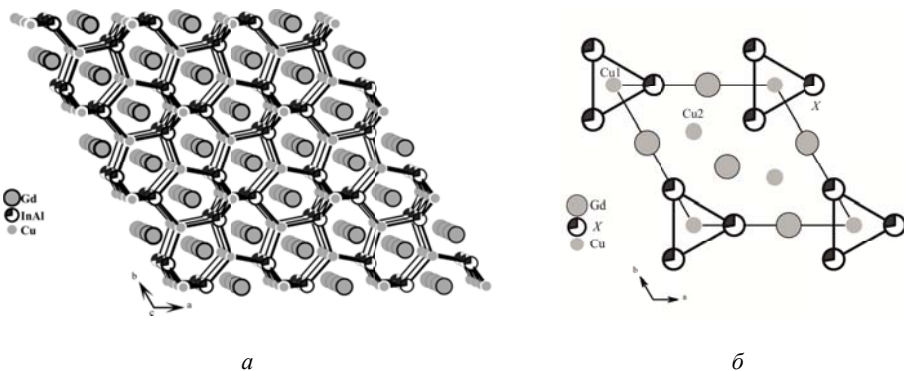


Рис. 1. Гексагональні сітки (а) та тригогальні призми (б) вздовж напрямку  $Z$  у структурі  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ .

Fig. 1. Hexagonal networks (a) and trigonal prisms (b) in the  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$  structure along the  $Z$  direction.

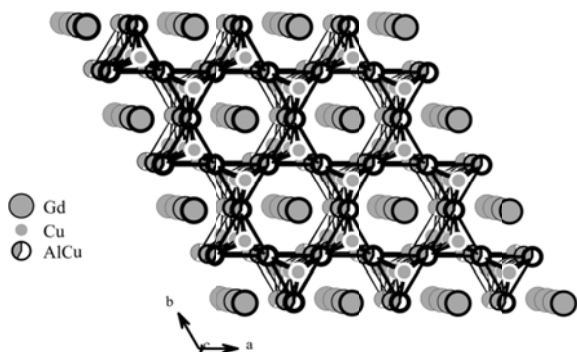


Рис. 2. Просторове розміщення атомів вздовж напрямку  $Z$  у структурі сполуки  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ .

Fig. 2. Perspective view the  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$  structure along the  $Z$  direction.

## Висновки

Використовуючи спеціальну методику, синтезовано монокристали й уточнено кристалічну структуру сполук  $\text{GdCuAl}$  і  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ , які є представниками структурного типу  $\text{ZrNiAl}$ , а також  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$  (структурний тип  $\text{CaCu}_5$ ). Заміщення атомів алюмінію атомами індію у структурі сполуки  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$  відбувається в положенні  $3g$  ( $x \ 0 \ 1/2$ ) просторової групи  $P-62m$ , для якого характерна зміна координат атомів вздовж напрямків  $X$  та  $Y$ , що відповідають періодам  $a$  і  $b$  елементарної комірки. Відповідно простежується збільшення періоду  $a$  й об'єму комірки  $V$  і незначне зменшення періоду  $c$ . Одержані результати узгоджуються з даними попередніх досліджень [1, 13, 19].

## Подяка

М. Горяча вдячна за фінансову підтримку експериментальних робіт у рамках дослідницької стипендії фонду DAAD (Німеччина).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Horiacha M., Zinko L., Nychyporuk G., Serkiz R., Zaremba V. The  $\text{GdTiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $T = \text{Ni, Cu}$ ;  $M = \text{Al, Ga}$ ;  $0 < x < 1$ ) systems // Visn. Lviv Univ. Series Chem. 2017. Is. 58, Pt. 1. P. 77–85 (in Ukrainian).
2. Horiacha M., Rinylo N., Nychyporuk G., Serkiz R., Pöttgen R., Zaremba V. The interaction of the components in the  $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Al, Ga}$ ) // Ukr. Chem. Journ. 2018. Vol. 84, № 11. P. 31–37 (in Ukrainian).
3. Kharkhalis A., Horiacha M., Nychyporuk G., Bednarchuk O., Zaremba V. Investigation of the components interaction in the  $\text{RECu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $\text{RE} = \text{Y, La, Gd}$ ) systems // Visn. Lviv Univ. Series Chem. 2014. Is. 55. P. 54–62 (in Ukrainian).
4. Oesterreicher H. Structural and magnetic studies on rare-earth compounds  $\text{RNiAl}$  and  $\text{RCuAl}$  // J. Less. Comm. Met. 1973. Vol. 30. P. 225–236 (doi.org/10.1016/0022-5088(73)90109-4).
5. Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.A. Jr., Downey J.W., Knott H.W. Ternary compounds with the  $\text{Fe}_2\text{P}$ -type structure // Trans. Metall. Soc. AIME. 1968. Vol. 242. P. 2075–2080.
6. Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth–Transition Metal–Indides // In: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, Amsterdam, 2005. Vol. 34. P. 1–133 (doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8).
7. Buschow K. H. J. Note on the magnetic properties of some  $\text{Fe}_2\text{P}$ -type rare-earth intermetallic compounds // J. Less-Common Met. 1975. Vol. 39. P. 185–188 (doi.org/10.1016/0022-5088(75)90227-1).
8. Gupta S., Suresh K. G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds // J. Alloys Compd. 2014. P. 1–158 (doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079).
9. Szytula A., Tyvanchuk Y.B., Jaworska-Golqb T., Zarzycki A., Kalychak Y.M., Gondek L., Stisser N. Magnetic properties of the  $\text{RCuIn}$  ( $R = \text{Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ ) and  $\text{R}_2\text{CuIn}_3$  ( $R = \text{Ce, Gd, Tb, Dy}$ ) compounds // Chem. Met. Alloys. 2008. Vol. 1. P. 97–101.
10. Javorsky P., Havela L., Sechovsky V., Michor H., Jurek K. Magnetic behaviour of  $\text{RCuAl}$  compounds // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 264. P. 38–42 (doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00198-9).
11. Andreev A.V., Javorsky P., Lindbaum A. Magnetic anisotropy and spontaneous magnetostriction of  $\text{RCuAl}$  ( $R = \text{Gd, Dy, Ho}$ ) // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 290. P. 10–16 (doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00193-0).
12. Jarosz J., Talik E., Mydlarz T., Kusz J., Böhm H., Winiarski A. Crystallographic, electronic structure and magnetic properties of the  $\text{GdTAl}$ ;  $T = \text{Co, Ni}$  and  $\text{Cu}$  ternary compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 208. P. 169–180 (doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00592-2).
13. Sysa L.V., Zaremba V.I., Kalychak Y.M., Baranyak V.M. New ternary compounds with indium, rare-earth and 3d metals with  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  and  $\text{ZrNiAl}$  type structure // Visn. Lviv Univ. Series Chem. 1988. Is. 29. P. 32–34 (in Ukrainian).
14. Krypyakevych P. I. Structure types of the intermetallic compounds // M.: Nauka. 1977. 290 p. (in Russian).
15. Krypyakevych P. I., Markiv V. Ya., Mel'nyk E. V. The crystal structure of the compounds  $\text{ZrNiAl}$ ,  $\text{ZrCuGa}$  and their analogue // Dopov. AN URSR, Ser. A. 1967. P. 750–753 (in Ukrainian).

16. Nowotny H. Die Kristallstrukturen von  $\text{Ni}_5\text{Ce}$ ,  $\text{Ni}_3\text{La}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Ca}$ ,  $\text{Cu}_5\text{La}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}_5\text{La}$ ,  $\text{Zn}_5\text{Ca}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ce}$ ,  $\text{MgCe}$ ,  $\text{MgLa}$  und  $\text{MgSr}$  // Z. Metallkd. 1942. Bd. 34. S. 247–253.
17. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA 2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352 (doi.org/10.1515/zkri-2014-1737).
18. Emsley J. The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
19. Prevarskii A.P., Kuz'ma Y.B. X-ray structural investigation of the system Gd–Cu–Al // Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. 1988. P. 207–210 (in Russian).
20. Bobev S., Fritsch V., Thompson J.D., Sarrao J.L. Synthesis, structure and physical properties of  $\text{GdCu}_4\text{Al}$  and  $\text{GdCu}_4\text{Ga}$  // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 1035–1040 (doi.org/10.1016/j.jssc.2005.12.034).
21. Takeshita T., Malik S.K., Wallace W.E. Crystal Structure of  $\text{RCu}_4\text{Ag}$  and  $\text{RCu}_4\text{Al}$  (R = Rare Earth) Intermetallic Compounds // J. Solid State Chem. 1978. Vol. 23. P. 225–229 (doi.org/10.1016/0022-4596(78)90069-5).

## SUMMARY

Myroslava HORIACHA<sup>1,2</sup>, Galyna NYCHYPORUK<sup>1</sup>, Reiner PÖTTGEN<sup>2</sup>, Vasyl ZAREMBA<sup>1</sup>

### THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE PHASES IN THE $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ SYSTEM

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: goryacha\_muroslava@ukr.net

<sup>2</sup>Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster,  
Corrensstraße 30, D-48149, Münster, Germany

Single crystals of the two ternary  $\text{GdCuAl}$  and  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$  and quaternary  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$  compounds were grown by heating/cooling procedure of arc-melted alloys in sealed Ta container in high frequency furnace using special thermal mode. The crystal structures were investigated by single crystal X-ray analysis (Stoe IPDS II diffractometer, Mo  $K\alpha$ -radiation). The refined compositions are confirmed by the results of the EDX analysis (Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope). The structures were solved and refined using JANA2006 package.  $\text{GdCuAl}$  and  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$  compounds crystallized in ZrNiAl-type structure, space group  $P-62m$ , Pearson symbol  $hP9$ :  $a = 0.70537(4)$ ,  $c = 0.40616(2)$  nm,  $R_1 = 0.0130$ , 319  $F^2$  values, 15 variables for  $\text{GdCuAl}$ ; and  $a = 0.73755(7)$ ,  $c = 0.39887(3)$  nm,  $R_1 = 0.0111$ , 303  $F^2$  values, 15 variables for  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ .

All positions of the atoms in the refined structure are completely occupied, including the statistical mixture of aluminium and indium in 3g Wyckoff position in the  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$  compound. The replacement of Aluminium atoms with Indium atoms in the structure of  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$  is characterized by a change in the coordinates of the atoms along the directions  $X$  and  $Y$ , that corresponding to the  $a$  and  $b$  parameters of the unit cell. In the compounds  $\text{GdCuAl}$  and  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ , that belong to the ZrNiAl-type structure increasing of the unit cell dimensions  $a$  and the volume  $V$  and slightly decreasing of the parameter  $c$  are observed, accordingly. This result well corresponding with the results of the study interaction between the components in the  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$  system.

The crystal structure of the  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$  compound belongs to the  $\text{CaCu}_5$ -type structure (space group  $P6/mmm$ , Pearson symbol  $hP6$ ,  $a = 0.51527(6)$ ;  $c = 0.41606(2)$  nm,  $R_1 = 0.0095$ , 112  $F^2$  values, 10 variables). The statistical mixture of aluminium and copper atoms are occupied 3g Wyckoff position in the  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$  compound. The formation single crystals of the phase that belong to  $\text{CaCu}_5$ -type structure, is correspond with the results of the study interaction between the components in the Gd–Cu–Al system.

**Keywords:** Aluminium, Indium, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла: 26.06.2019.  
Після доопрацювання: 22.07.2019.  
Прийнята до друку: 28.08.2019..