

УДК 546.682+548.734+669.18

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.122>

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 (автодіфрактometr 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 відбить, 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 відбить, 15 змінних);  $GdCu_{3,26}Al_{1,74}$  (структурний тип  $CaCu_5$ ,  $P6/mmm$ ,  $a = 0,51527(6)$ ;  $c = 0,41606(2)$  нм,  $R_1 = 0,0095$  для 112 незалежних відбить, 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 еквіатомного 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 К [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 монокристалу, результати якого наведено нижче.

### Матеріали та методика експерименту

Методику синтезу зразків системи  $GdCuIn_{1-x}Al_x$  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 цією метою зразки окремих складів, виготовлені попередньо електродуговим плавленням компактних металів, запаляли в танталові контейнери, які вакуумували у кварцові ампули. Синтез полягав у спеціальній термічній обробці у муфельній печі Nabertherm HTST 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  $Gd_{0,33}Cu_{0,33}Al_{0,34}$  і  $Gd_{0,33}Cu_{0,33}In_{0,24}Al_{0,10}$ , 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 K $\alpha$ -випромінювання) в Інституті неорганічної хімії Університету м. Мюнстера, (Німеччина).

### Результати дослідження та їхнє обговорення

Монокристали сполуки  $GdCuAl$  отримали зі зразка складу  $Gd_{0,33}Cu_{0,33}Al_{0,34}$ , тоді як монокристали сполук  $GdCuIn_{0,72}Al_{0,28}$  і  $GdCu_{3,26}Al_{1,74}$  виявили у сплаві складу  $Gd_{0,33}Cu_{0,33}In_{0,24}Al_{0,10}$ .

Розшифрування й уточнення кристалічної структури сполук  $GdCuAl$  і  $GdCuIn_{0,72}Al_{0,28}$  виконано в рамках моделі структурного типу  $ZrNiAl$  [15], а  $GdCu_{3,26}Al_{1,74}$  - в моделі структурного типу  $CaCu_5$  [16] з використанням пакета програм JANA2006 [17] на основі масивів експериментальних відбиттів  $hkl$ , одержаних на дифрактометрі Stoe IPDS II (Мо 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  $ZrNiAl$ ), а також повне заміщення індію на алюміній у системі  $GdCuIn_{1-x}Al_x$  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  $ZrNiAl$ . Заміщення атомів алюмінію атомами індію відбувається в положенні  $3g$  ( $x$  0 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, $\text{г/см}^3$	7,053	8,253	7,142
Коефіцієнт поглинання $\text{нм}^{-1} \cdot 10^6$	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 різницевому синтезі Фур'є, $\text{e/нм} \cdot 10^3$	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 змінюється 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 GdCuAl,  
GdCuIn<sub>0,72</sub>Al<sub>0,28</sub> і GdCu<sub>3,26</sub>Al<sub>1,74</sub>

Table 2

Atomic coordinates and displacement parameters in the structure of the compounds GdCuAl,  
GdCuIn<sub>0,72</sub>Al<sub>0,28</sub> and GdCu<sub>3,26</sub>Al<sub>1,74</sub>

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{ \AA}^2$
GdCuAl					
Gd	3 <i>f</i>	0,58494(4)	0	0	0,0105(1)
Al	3 <i>g</i>	0,2335(3)	0	1/2	0,0082(4)
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0110(3)
Cu2	2 <i>d</i>	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)
GdCuIn <sub>0,72</sub> Al <sub>0,28</sub>					
Gd	3 <i>f</i>	0,58680(4)	0	0	0,0110(1)
<i>M</i> *	3 <i>g</i>	0,24903(7)	0	1/2	0,0109(2)
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0156(3)
Cu2	2 <i>d</i>	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)
<i>M</i> *		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)
GdCu <sub>3,26</sub> Al <sub>1,74</sub>					
Gd	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0084(1)
Cu	2 <i>c</i>	1/3	2/3	0	0,0095(1)
<i>M</i> **	3 <i>g</i>	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)
<i>M</i> **		0,0133(3)	0,0071(3)	0,0073(2)	0,0036(1)

\**M* = 0,72(1) In + 0,28(1) Al;

\*\**M* = 0,58(1) Al + 0,42(1) Cu;

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

Утворення монокристалів фази зі структурою типу CaCu<sub>5</sub> узгоджується з результатами дослідження взаємодії компонентів у системі Gd–Cu–Al [19] та з результатами уточнення кристалічної структури фаз складу Gd(Cu,Al)<sub>5</sub> [19–21]. Просторове зображення кристалічної структури сполуки GdCu<sub>3,26</sub>Al<sub>1,74</sub> вздовж напрямку *Z* подано на рис. 2, сегментами зазначено частку заповнення атомами Cu та Al положення 3*g*.

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

Атоми \ Сполука	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				

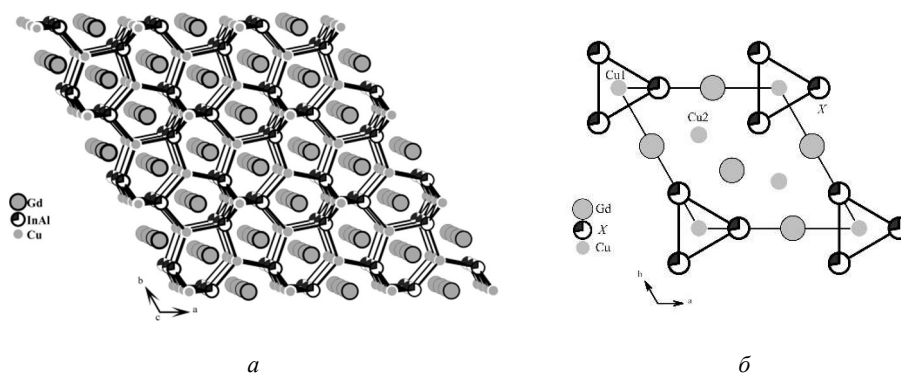


Рис. 1. Гексагональні сітки (а) та тригогальні призми (б) вздовж напрямку Z у структурі  $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ .

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

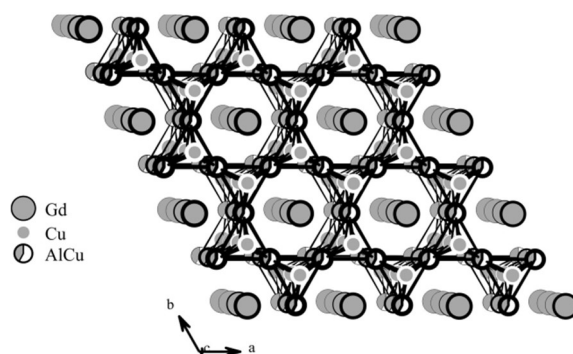


Рис. 2. Просторове розміщення атомів вздовж напрямку Z у структурі сполуки  $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ .

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 GdTIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (T = Ni, Cu; M = 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 YCuIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = 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 RECu<sub>2</sub>In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> (RE = 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 RNiAl and 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 Fe<sub>2</sub>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 Fe<sub>2</sub>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-Gotab T., Zarzycki A., Kalychak Y.M., Gondek L., Stüsser N.* Magnetic properties of the RCuIn (R = Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) and R<sub>2</sub>CuIn<sub>3</sub> (R = 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 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 RCuAl (R = 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 GdTAl; T = Co, Ni and 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 MgCu<sub>4</sub>Sn and ZrNiAl type structure // *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 1988. Is. 29. P. 32–34 (in Ukrainian).
14. *Крыпакевич П. И.* Structure types of the intermetallic compounds // М.: Наука. 1977. 290 p. (in Russian).
15. *Крыпакевич П. И., Марків В. Я., Мел'ник Е. В.* The crystal structure of the compounds ZrNiAl, ZrCuGa and their analogue // *Dopov. AN URSR, Ser. A.* 1967. P. 750–753 (in Ukrainian).

16. Nowotny H. Die Kristallstrukturen von Ni<sub>5</sub>Ce, Ni<sub>5</sub>La, Ni<sub>5</sub>Ca, Cu<sub>5</sub>La, Cu<sub>5</sub>Ca, Zn<sub>5</sub>La, Zn<sub>5</sub>Ca, Ni<sub>2</sub>Ce, MgCe, MgLa und MgSr // Z. Metallkd. 1942. Bd. 34. S. 247–253.
17. Peříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA 2006: Generalfeatures // 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 GdCu<sub>4</sub>Al and GdCu<sub>4</sub>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 RCu<sub>4</sub>Ag and RCu<sub>4</sub>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 NYCHPORUK<sup>1</sup>, Reiner PÖTTGEN<sup>2</sup>, Vasyl ZAREMBA<sup>1</sup>

#### THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE PHASES IN THE GdCuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> 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 GdCuAl and GdCu<sub>3.26</sub>Al<sub>1.74</sub> and quaternary GdCuIn<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub> 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. GdCuAl and GdCuIn<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub> compounds crystallized in ZrNiAl-type structure, space group *P*-62*m*, Pearson symbol *hP*9: *a* = 0.70537(4), *c* = 0.40616(2) nm, *R*<sub>1</sub> = 0.0130, 319 *F*<sup>2</sup> values, 15 variables for GdCuAl; and *a* = 0.73755(7), *c* = 0.39887(3) nm, *R*<sub>1</sub> = 0.0111, 303 *F*<sup>2</sup> values, 15 variables for GdCuIn<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub>.

All positions of the atoms in the refined structure are completely occupied, including the statistical mixture of aluminium and indium in 3*g* Wyckoff position in the GdCuIn<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub> compound. The replacement of Aluminium atoms with Indium atoms in the structure of GdCuIn<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub> 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 GdCuAl and GdCuIn<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub>, 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 GdCuIn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> system.

The crystal structure of the GdCu<sub>3.26</sub>Al<sub>1.74</sub> compound belongs to the CaCu<sub>5</sub>-type structure (space group *P*6/*mmm*, Pearson symbol *hP*6, *a* = 0.51527(6); *c* = 0.41606(2) nm, *R*<sub>1</sub> = 0.0095, 112 *F*<sup>2</sup> values, 10 variables). The statistical mixture of aluminium and copper atoms are occupied 3*g* Wyckoff position in the GdCu<sub>3.26</sub>Al<sub>1.74</sub> compound. The formation single crystals of the phase that belong to CaCu<sub>5</sub>-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.