

УДК 544.344.3:015.35:546:(663'76'26):544.32+548.736.4

## БОРОКАРБИДИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З ПЛОСКИМИ БОР-КАРБОНОВИМИ СІТКАМИ: КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{YbB}_2\text{C}_2$

**В. Бабіжецький**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: v.babizhetskyi@googlemail.com*

Рентгенівським методом монокристала вперше досліджено кристалічну структуру тернарного борокарбиду  $\text{YbB}_2\text{C}_2$ . Сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група  $P4/mbm$ , символ Пірсона  $tP10$  з параметрами ґратки  $a = 5,338(1)$ ,  $c = 3,567(1)$  Å,  $R1 = 0,046$  ( $wR2 = 0,096$ ) для 190 рефлексів з  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . У структурі  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  плоскі сітки із чотири- ( $\text{B}_2\text{C}_2$ ) та восьмиатомних ( $\text{B}_4\text{C}_4$ ) кілець легких елементів розташовані безпосередньо одна над одною. Сполуку можна описати ізоелектронно формулою  $(\text{Yb}^{2+})(\text{B}_2\text{C}_2^{2-})$ .

*Ключові слова:* борокарбіди рідкісноземельних металів, кристалічна структура.

Борокарбіди рідкісноземельних металів ( $R$ , РЗМ) складів  $\text{RB}_2\text{C}$ ,  $\text{RB}_2\text{C}_2$ , у яких чергуються моноатомні (товщиною в один атом) шари ковалентно з'єднаних борокарбонів сіток різного складу та катіонів рідкісноземельних металів, відомі впродовж останніх чотирьох десятиріч років [1]. Відомі сполуки складу  $\text{RB}_2\text{C}_2$  ( $R = \text{Y-Lu}$ ) кристалізуються у тетрагональній сингонії. Для опису їхніх кристалічних структур раніше вибрано елементарну комірку з параметрами ґратки  $a_0 \approx 3,8$ ,  $c_0 \approx 4,0$  Å [2]. З'ясовано, що атоми В та С формують планарну  $4.8^2$  сітку з чотири- та восьмиатомних кілець. У ході дослідження структури методом монокристала для сполуки  $\text{LaB}_2\text{C}_2$  вибрано модель з подвосним параметром  $c_0$  та просторовою групою  $P-42c$ . У цій моделі планарні борокарбоніві сітки розташовані одна над одною з чергуванням атомів Бору та Карбону та із В-В і С-С зв'язками у моноатомних борокарбонівих шарах [3]. Проведений подальший аналіз структури та запропонованих у працях [2–4] інших моделей кристалічних структур борокарбідів  $\text{RB}_2\text{C}_2$  виявив два питання, на які не було однозначної відповіді: 1) чи атоми Бору та Карбону утворюють В-В та С-С зв'язки між собою у шарах? 2) атоми одного сорту у шарах перебувають один над одним чи чергуються? Теоретичні розрахунки стабільності електронної структури для цих сполук засвідчили, що у шарах можливі лише гетероатомні В-С зв'язки [5]. Нове дослідження кристалічних структур складу  $\text{RB}_2\text{C}_2$  ( $R = \text{La-Nd, Tb-Tm, Lu}$ ) проведене методами нейтронної дифракції порошку, дало змогу виявити, що сполуки кристалізуються у просторовій групі  $P4/mbm$  та з параметрами ґратки ( $a=a_0\sqrt{2}$ ,  $c=c_0$ )  $a \approx 5,0$ ,  $c \approx 3,5$  Å [6, 7].

Отже, структура цих сполук має лише гетероатомні В-С зв'язки на протигагу моделям, наведеним у [2–4]. Дослідженнями кристалічної структури сполуки  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  [8] також не виявлено В-В та С-С зв'язків у бор-карбонічних сітках, однак виявлено вдвічі більшу комірку  $\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0 \times 2c_0$  внаслідок чергування атомів Бору та Карбону вздовж осі  $c$ . У сполуці  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  значну роль відіграє розмірний фактор і вона кристалізується у власному структурному типі [9]. Розмір атомів Sc є замалим для восьмиатомних кілець бор-карбонічної сітки. Атоми В та С у кристалічній структурі  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  формують планарну 5.7<sup>2</sup> сітку з конденсованих п'яти- та семиатомних кілець.

Під час дослідження взаємодії компонентів у системі Yb–B–C виявлено існування борокарбїду складу  $\text{YbB}_2\text{C}_2$ . Метою подальшого дослідження був синтез монокристалів та дослідження його кристалічної структури методом монокристала. Для дослідження кристалічної структури сполуки та її можливої області гомогенності зразки складів  $\text{Yb}_{20}\text{B}_{40}\text{C}_{40}$ ,  $\text{Yb}_{22}\text{B}_{39}\text{C}_{39}$  синтезовано сплавленням чистих компонентів: ітербій (Alfa – Aesar, Johnson Matthey Company, чистотою  $\geq 99,99$  мас. %), графітовий порошок (Aldrich,  $\geq 99,999$  мас. %), кристалічний бор (H.C. Starck, Germany, чистотою  $\geq 99,9$  мас.%). Порошки графіту та бору перед використанням дегазували прожарюванням при 1 270 К та тиску  $p < 10^{-3}$  Па. Стружку РЗМ перемішували з порошками бору та графіту, узятими в стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій пресформі. Спресовані таблетки масою 1,0 г сплавили в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Отримані злитки запаювали в танталові ампули та грїли 30 хв. у високочастотній печі (TIG-10/300, Hüttinger, FRG) за температури 1 970 К. Після нагрівання ампул зразки охолоджували до кімнатної температури на мідному охолоджуваному водою поді за вимкнутої печі. Оскільки зразки можуть гідролізувати на повітрі, то їх готували й досліджували в атмосфері очищеного аргону.

Кристал неправильної форми відібрали з подрібненого зразка складу  $\text{Yb}_{20}\text{B}_{40}\text{C}_{40}$ . На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюрґера,  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання) визначили тетрагональну симетрію кристала й приблизні значення періодів ґратки. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристалічному дифрактометрі STOE IPDS II. Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі знімання наведені в табл. 1.

Модель кристалічної структури сполуки  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [10] та уточнено в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Ітербію за допомогою програми SHELX-97 [11] у комплексі програм WinGX [12]. Координати та теплові параметри атомів наведені у табл. 2. Експериментальний масив інтенсивностей відбиття для уточнення параметрів ґратки сполуки методом порошкової дифрактометрії одержали з полікристалічних зразків, запаєаних у капіляри в атмосфері аргону, на порошковому дифрактометрі STOE STADI P ( $\text{MoK}_\alpha$  випромінюванням, інтервал кутів  $2\theta$   $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  із кроком  $0,01^\circ$   $2\theta$ , час сканування в кроці – 130 с). Профільний аналіз дифрактограм зразків для вивчення їхньої гомогенності та фазового складу виконано за допомогою пакета програм WinCSD [13]. Результати рентгенофазового аналізу засвідчили, що  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  перебуває у рівновазі з  $\text{YbB}_2\text{C}$  та  $\text{YbB}_6$  [1]. Параметри кристалічної ґратки уточнені методом порошку, такі  $a = 5,3397(4)$ ,  $c = 3,5685(4)$  Å. Змін параметрів кристалічної ґратки, які могли свідчити про область гомогенності, не виявлено.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення  
структури сполуки YbB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>

Формула	YbB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> .
Просторова група	<i>P4/mbm</i> (№ 127)
Символ Пірсона, <i>Z</i>	<i>tP</i> 10, 2
Параметри комірки	
<i>a</i> , Å	5,338(1)
<i>c</i> , Å	3,567(1)
Об'єм елементарної комірки, Å <sup>3</sup>	101,69(4)
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	6,798
Коефіцієнт адсорбції, 1/см	36,261
Розмір кристала, × мм <sup>3</sup>	0,044×0,026×0,008
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Mo-K <sub>α</sub> ; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	8
Уточнення	<i>F</i> <sup>2</sup>
2θ <sub>max</sub> та (sinθ/λ) <sub>max</sub>	69,30; 0,714
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -5 ≤ <i>l</i> ≤ 5
Загальна кількість відбиттів	757
Кількість незалежних відбиттів	190 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,105)
Кількість відбиттів з <i>I</i> <sub>o</sub> ≥ 2σ( <i>I</i> <sub>o</sub> )	190 ( <i>R</i> <sub>σ</sub> = 0,033)
Фактор розбіжності <i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> <sub>1</sub> всі відбиття) <sup>a</sup>	0,046 (0,046)
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>wR</i> <sub>2</sub> всі відбиття) <sup>b</sup>	0,096 (0,096)
<i>S</i> по <i>F</i> <sup>2</sup> :	1,3
Δρ <sub>max</sub> та Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-1,52; +1,73

$$^a R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$$

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$[w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0,0772P)^2 + 0,0000P], \text{ де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Таблиця 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі YbB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> / <i>U</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>
Yb*	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0064(9)
B	4 <i>h</i>	0,355(1)	0,145(1)	0,5	0,005(2)
C	4 <i>h</i>	0,160(3)	0,340(3)	0,5	0,009(8)

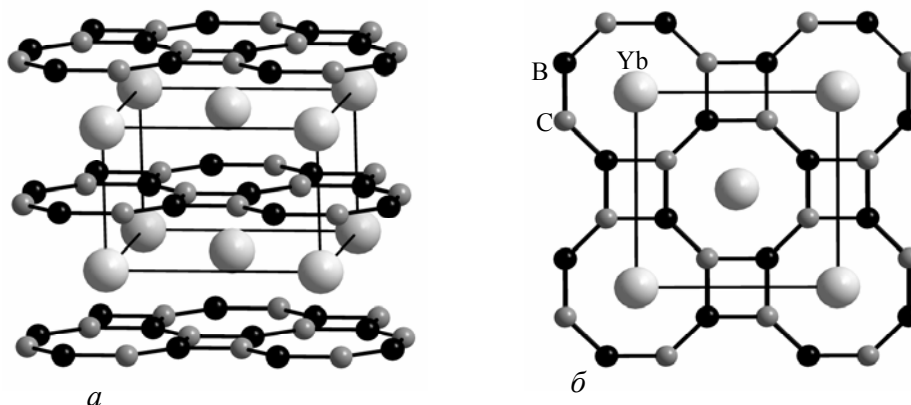
$$*U_{11} = 0,069(8), U_{22} = 0,069(8), U_{33} = 0,054(9), U_{13} = U_{23} = U_{12} = 0$$

У ході визначення кристалічної структури сполуки  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  також перевірено три різні структурні моделі, запропоновані у працях [2–4]. Як і у випадку проведених раніше монокристалічних досліджень сполук  $\text{RB}_2\text{C}_2$  ( $R = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) [12, 13], подвоєння параметра  $c$  кристалічної ґратки не виявлено. Сполука кристалізується в структурному типі  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  [6]. У структурі тернарного борокарбіду  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  плоскі сітки з чотири- ( $\text{B}_2\text{C}_2$ ) та восьмиатомних ( $\text{B}_4\text{C}_4$ ) кілець легких елементів розташовані безпосередньо одна над одною і не повернуті на  $90^\circ$  у площині  $xy$ , як запропоновано у моделі структури  $\text{LaB}_2\text{C}_2$  [3]. Унаслідок цього у кристалічній структурі сполуки  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  не відбувається подвоєння параметра комірки  $c$ , як це виявлено у структурі сполуки  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  [8]. Аналіз міжатомних віддалей легких елементів (табл. 3) є ознакою скоріше нерегулярного характеру зв'язку у площині сітки  $(\text{B}_2\text{C})_\infty$ . У бор-карбонічних сітках кристалічної структури сполуки  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  наявні два типи В-С віддалей. У восьми- та чотириатомних кільцях простежуються довші віддалі  $\delta_{\text{B-C}}=1,630(9)$  Å, з кутом між атомами В-С-В  $137,8(4)^\circ$ . Короткі віддалі зафіксовано лише у восьмиатомних кільцях  $\delta_{\text{B-C}}=1,472(8)$  Å та кутом між атомами В-С-В  $84,3(4)^\circ$ . Атоми Ітербію розміщені над восьмиатомними кільцями з дещо коротшими віддальми до атомів С ( $\delta_{\text{Yb-C}}=2,685(9)$  Å), ніж до атомів В ( $\delta_{\text{Yb-B}}=2,715(4)$  Å) і утворюють кубічну підґратку. Віддалі  $\text{Yb-Yb}$  у напрямі  $[001]$  становлять  $3,568(1)$  Å, у напрямі  $[100]$  –  $3,775(1)$  Å.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі ( $\delta$ , Å) та В-С кути (град.) у структурі  $\text{YbB}_2\text{C}_2$ 

Атоми	Кратність	$\delta$	Атоми	Кратність	Кути (град.)
Yb-Yb	2	3,568(1)	C-B-C	2	132,2(9)
Yb-Yb	4	3,775(1)	C-B-C	1	95,6(4)
Yb-B	8	2,715(4)	B-C-B	2	137,8(4)
Yb-C	8	2,685(9)	B-C-B	1	84,3(4)
B-C	2	1,630(9)			
B-C	1	1,472(8)			

Рис. 1. Кристалічна структура сполуки  $\text{YbB}_2\text{C}_2$  (а) та її проекція на площину  $xy$  (б).

Дослідження кристалічної структури тернарного борокарбіду  $\text{YbV}_2\text{C}_2$  засвідчило, що, на відміну від розрахованої методом монокристала кристалічної структури сполуки  $\text{LaV}_2\text{C}_2$  [3], у структурі  $\text{YbV}_2\text{C}_2$  сітки  $(\text{B}_2\text{C}_2)_\infty$  розташовані безпосередньо одна над одною і без утворення всередині їх зв'язків В-В та С-С (рис. 1). Подібний порядок розташування легких атомів у бор-карбонівих двовимірних сітках виявлено раніше для ряду сполук  $\text{RB}_2\text{C}_2$  [14] і у структурах сполук з плоскими двовимірними бор-карбонівими сітками  $\text{CaV}_2\text{C}_2$  та  $\text{ScV}_2\text{C}_2$ .

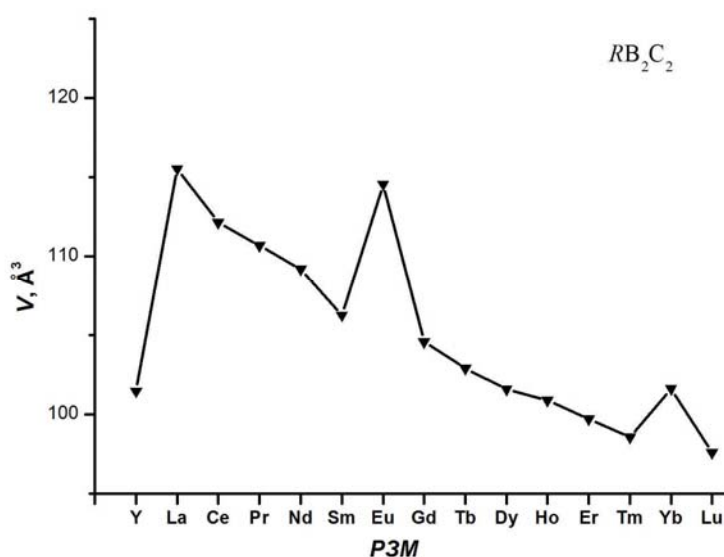


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки залежно від РЗМ для сполук ряду  $\text{RB}_2\text{C}_2$ , наведена за даними [2], та сполуки  $\text{YbV}_2\text{C}_2$  за результатами цієї праці.

Розраховані у [15] ефективні магнітні моменти для атомів  $R = \text{Y}, \text{Ce-Nd}, \text{Gd-Tm}$  у сполуках ряду  $\text{RB}_2\text{C}_2$  свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Як бачимо з рис. 2, для ряду  $\text{RB}_2\text{C}_2$  об'єм елементарних комірок сполук не відхиляється від майже лінійної залежності об'єму елементарної комірки від типу РЗМ, за винятком  $\text{EuV}_2\text{C}_2$ , та  $\text{YbV}_2\text{C}_2$ , що може свідчити про ступінь окиснення атомів ітербію та європію +2. Параметри кристалічної ґратки для  $\text{EuV}_2\text{C}_2$  наведені лише порівнянно з іншими  $R$  [7], без уточнення і потребують експериментальної перевірки. Виконані у працях [5, 16] теоретичні розрахунки свідчать про найбільш стабільну форму існування бор-карбонівих сіток у випадку заряду  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}$ , тоді як третій валентний електрон рідкісноземельного металу перебуває у металічній зоні провідності. Отже, з урахуванням ступеня окиснення ітербію, груп  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}$  склад сполуки  $\text{YbV}_2\text{C}_2$  можна ідеалізовано описати ізоелектронною формулою  $(\text{Yb}^{2+})(\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}$ .

1. *Bauer J., Halet J.-F., Saillard J.-Y.* Rare earth metal borocarbides: examples of coordination compounds in solid-state chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 178–180. P. 723–753.
2. *Fishel N. A., Eick H. A.* Some new lanthanide diboridedicarbides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. Vol. 31. P. 891–893.
3. *Bauer J., Bars O.* The ordering of boron and carbon atoms in the  $\text{LaB}_2\text{C}_2$  structure // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1980. Vol. 36. P. 1540–1544.
4. *Smith P. K., Gilles P. W.* High temperature rare-earth-boron-carbon studies-III.  $\text{LnB}_2\text{C}_2$  and the ternary phase diagram // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29. P. 375–382.
5. *Burdett J.K., Canadell E., Hughbanks T.* Symmetry control of the coloring problem: the electronic structure of  $\text{MB}_2\text{C}_2$  ( $M = \text{Ca, La, ...}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108. P. 3971–3976.
6. *Yamauchi H., Onodera H., Ohoyama K., et al.* Antiferroquadrupolar ordering and magnetic properties of the tetragonal  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  compound // *J. Phys. Soc. Japan.* 1999. Vol. 68. N 6. P. 2057–2066.
7. *Ohoyama K., Kaneko K., Indoh K., et al.* Systematic study on crystal structures in tetragonal  $\text{RB}_2\text{C}_2$  ( $R = \text{rare earth}$ ) compounds // *J. Phys. Soc. Japan.* 2001. Vol. 70. N 11. P. 3291–3295.
8. *Albert B., Schmitt K.*  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ : Reinvestigation of a semiconducting boride carbide with a layered structure and an interesting boron/carbon ordering scheme // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38. P. 6159–6163.
9. *Smith G. S., Johnson Q., Nordine P. C.* The crystal structure of  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 19. P. 668–673.
10. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al.* SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 115–119.
11. *Sheldrick G. M.* SHELXL-97: Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
12. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 837–838.
13. *Akselrud L. G., Grin Yu. N., Zavalii P. Yu., Pecharskii V. K.* WinCSD – Universal Program Package for Single Crystal and/or Powder Structure Data Treatment // *Materials Science Forum, Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
12. *Babizhetskyy V., Hoch C., Mattausch H., Simon A.* Boron-carbon order and symmetry control: single-crystal X-ray study of  $\text{SmB}_2\text{C}_2$  // *Z. Naturforsch.* 2006. Vol. 61b. P. 727–732.
13. *Reckeweg O., DiSalvo F.* Different structural models of  $\text{YB}_2\text{C}_2$  and  $\text{GdB}_2\text{C}_2$  on the basis of single-crystal x-ray data // *Z. Naturforsch.* 2014. Vol. 69b. P. 289–293.
14. *Babizhetskyy V., Simon A., Hoch C., et al.* Structural, electronic and magnetic properties of layered  $\text{REB}_2\text{C}$  compounds ( $\text{RE} = \text{Dy, Tm, Lu}$ ), *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 191. P. 121–128.
15. *Sakai T., Adachi G.-Y., Schiokawa J.* Magnetic properties of the rare earth diborodicarbides ( $\text{RB}_2\text{C}_2$ ) // *J. Solid State Commun.* 1981. Vol. 40. P. 445–449.

16. Rocquefelte X., Boulfefel S. E., Ben Yahia M., et al. Structural preference versus metal within the  $MB_2C_2$  ( $M = Mg, Sc, Ca, Y, Ln$ ) phases: The coloring problem revisited by DFT calculations // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 7542–7545

### TERNARY RARE-EARTH BORIDE CARBIDES CONTAINING PLAIN BORON-CARBON NETWORKS: THE CRYSTAL STRUCTURE OF $YbB_2C_2$

V. Babizhetskyy

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodija Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

The new compound  $YbB_2C_2$  was obtained in a systematic investigation of the Yb-B-C system. Suitable amounts of B and C as powders and Yb chips were mixed together, cold-pressed into pellet, arc melted and heated in an induction furnace in Ta-container at 1970 K. Shiny black plate-like single crystals isolated from the crushed molten sample of composition  $Yb_{20}B_{40}C_{40}$  were mounted in a glass capillary under argon atmosphere for X-ray investigation. The crystal structure of  $YbB_2C_2$  has been determined for the first time using single crystal X-ray diffraction data. It crystallizes in the tetragonal space group  $P4/mbm$ , Pearson symbol tP10,  $a = 5,338(1)$ ,  $c = 3,567(1)$  Å,  $R1 = 0.046$  ( $wR2 = 0.096$ ) for 190 reflections with  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ .

X-ray single diffraction study have been established that the four and eight-membered slightly puckered rings in the  $YbB_2C_2$  structure consist of alternating B and C atoms, as predicted by the theoretical calculations and has confirmed the structural model proposed on a basis of neutron powder diffraction study of other  $RB_2C_2$  ( $R$ : La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy Ho, Er Tm, Lu). Two type of B-C bonds are present: long bonds (1.630(9) Å, and B-C-B angle 137.8(4)°) common to the four- and eight-membered rings and short bonds (1.472(8) Å, and B-C-B angle 84.3(4)°) unique to the eight-membered rings. The Yb atoms located above the centers of the eight-membered rings have slightly shorter contacts to C (2.685(9) Å) than to B (2.715(4) Å) in keeping with the greater electronegativity of carbon. The Ytterbium atoms are packed in an almost simple cubic array. The Yb-Yb distances are of 3.568(1) Å parallel to  $c$  plane ( $c$  lattice parameters) and 3.775(1) Å in the  $ab$  plane. They are comparable with other Ln-Ln distances obtained after neutron diffraction study considering of lanthanoid contraction. The electron partition of  $YbB_2C_2$  can be written as  $(Yb^{2+})(B_2C_2^{2-})$ .

*Key words:* Rare-earth metal borocarbide; Crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016