

УДК 546.736.4

БОРОКАРБИДИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З БОР-КАРБОНОВИМИ ГРУПАМИ BC_3 : КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Tb_5B_2C_6$

В. Бабіжецький

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

Рентгенівськими методами монокристала досліджено кристалічну структуру сполуки $Tb_5B_2C_6$. Сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група $P4/ncc$ з параметрами ґратки: $a = 8,1114(8)$ Å, $c = 11,843(1)$ Å, $Z = 4$, $R1 = 0,035$ ($wR2 = 0,087$) для 640 рефлексів з $I_0 > 2\sigma(I_0)$. У кристалічній структурі окремі атоми карбону розміщені в октаедрах з атомів тербію, а групи BC_3 займають деформовані тетрагональні антипризми. Область гомогенності сполуки становить $Tb_5B_{2,8-x}C_{6,3-y}$ ($0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 0,7$). Сполуку можна описати ізоелектронно формулою $(Tb^{3+})_5(C^{4-})_{0,25}(CBCC^7)^{-2}$.

Ключові слова: борокарбиди рідкісноземельних металів, кристалічна структура.

Кристалічні структури борокарбідів рідкісноземельних металів (R), зазвичай складаються з планарних квадратних сіток, утворених атомами металів та розміщених одна над одною [1]. Ці сітки також повернуті одна відносно іншої на кут, близький до 90° . Отже, топологія таких шарів з атомів металу приводить до формування структур з тетрагональною симетрією. Легкі елементи, наприклад, такі як бор і карбон, займають порожнини, утворені атомами R . Вони можуть також з'єднуватись між собою, формуючи B_xC_y аніони різного складу [2]. На відміну від інших борокарбідів, сполуки складу $R_5B_2C_6$ утворюються з майже усіма рідкісноземельними металами [3]. У цих сполуках квадратні сітки, утворені атомами металів, уже не планарні й повернуті одна відносно одної на кут, менший від 45° . Так утворюється каркас з атомів металів, у якому існують два типи порожнин. Менші порожнини мають форму октаедрів з атомів R , з'єднаних між собою вершинами вздовж осі c . Більші порожнини складаються з деформованих тетрагональних антипризм, завершених з двох боків атомами металу. Уперше кристалічну структуру сполук ряду $R_5B_2C_6$ досліджено в просторовій групі (ПГ) $P4$ на прикладі борокарбиду $La_5B_2C_6$ [4], у якому пари C_2 займали місця в октаедрах, а групи BC_2 – у більших порожнинах з атомів R . Виконані пізніше уточнення кристалічної структури того самого борокарбиду $La_5B_2C_6$ [2] в іншій ПГ $P4/ncc$ заперечили попередню модель. За результатами цих досліджень октаедричні порожнини заповнюють окремі атоми карбону, а не групи C_2 . Відповідно, інший тип порожнин заповнений не групами BC_2 , а чотирьохатомними групами BC_3 . Крім того, виявлено зміну параметра c сполуки $La_5B_2C_6$ від 12,31 до 12,71 Å та область гомогенності цієї фази, яку описує формула $La_5(B, C)_x$, $7,0 \leq x \leq 8,0$ [5]. Проте для низки рідкісноземельних металів знайдено також дуже близьку сполуку з подібним упорядкуванням атомів металу. У цій сполуці малі октаедричні порожнини повністю зайняті атомами Карбону, а великі

містять групи BC_2 , що, відповідно, приводить до складу $R_5B_2C_5$ [6, 7].

Наша мета – дослідження кристалічної структури сполуки $Tb_5B_2C_6$ методом монокристала та вивчення протяжності її області гомогенності.

Зразки складів $Tb_5(B, C)_x$, $7,0 \leq x \leq 8,0$ для дослідження кристалічної структури сполуки та її області гомогенності синтезовано сплавленням чистих компонентів: тербій (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 1270 К та тиску $p < 10^{-3}$ Па. Стружку рідкісноземельних металів 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. Гомогенізувальний відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 1370 К упродовж 1000 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Оскільки зразки легко гідролізують на повітрі, їх готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону [8].

Кристал для досліджень неправильної форми відібрали з подрібненого зразка складу $Tb_5B_2C_6$ та помістили у капіляр, наповнений аргонном. На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюргера, CuK_{α} -випромінювання) визначили тетрагональну симетрію кристала та 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 структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [9] та уточнено в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Тербію за допомогою програми SHELX-97 [10] у комплексі програм WinGX [11]. Координати та теплові параметри атомів наведені у табл. 2, 3. Експериментальний масив інтенсивностей відбить для уточнення кристалічної структури сполуки одержали з полікристалічних зразків, запаєних у капіляри в атмосфері аргону, на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (MoK $_{\alpha 1}$ -випромінюванням, інтервал кутів 2θ : $20^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ із кроком $0,01^\circ$ 2θ , час сканування в кроці – 260 с). Профільний аналіз дифрактограм зразків для вивчення їхньої гомогенності виконано за допомогою пакета програм WinCSD [12]. Вміст бору досліджували за допомогою методу дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (WDS) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі TESCAN 5130 MM з приставками Oxford Si-Detektor (EDX) та Oxford INCA WAVE 700-Detektor (WDS). Як стандарт використовували сполуку TbB_2C_2 . Дослідження зразків твердого розчину засвідчили зміну вмісту бору в сполуці з 16 до 22 ат. %, яку описують формулою $Tb_5B_{2,8-x}C_{6,3-y}$ ($x = 0,8$, $y = 0,8$) та зміну параметрів ґратки сполуки від $a = 8,102(1)$ Å, $c = 11,568(2)$ Å для складу $Tb_5B_2C_{6,3}$ до $a = 8,054(1)$ Å, $c = 12,335(4)$ Å для $Tb_5B_{2,8}C_{5,4}$.

У ході уточнення кристалічної структури та порівняння складу сполуки із визначеним за допомогою WDS для досліджуваного зразка виявлено підвищені значення анізотропних теплових параметрів U_{33} для позиції легких атомів $16g$ уздовж напрямку c . Отже, уточнення цієї позиції виконано статистичним її заповненням атомами бору та карбону $0,5/0,5$, відповідно. Кінцеві значення координат і теплових параметрів атомів кристалічної структури складу $Tb_5B_2C_6$ наведені в табл. 2, 3.

Сполука Tb₅B₂C₆ кристалізується в структурному типі La₅B₂C₆. Структура її складається з тривимірного каркаса, сформованого атомами тербію, у якому існують два типи порожнин. Менші порожнини мають форму октаєдрів з атомів R, з'єднаних між собою вершинами вздовж осі *c* (рис. 1, *a*) та заповнені окремими атомами C3. Віддалі (δ) до апікальних атомів Tb1 становлять 2,581(1) Å та екваторіальних $\delta_{C3-Tb2} = 3,037(1)$ Å. Таке оточення окремих атомів карбону часто трапляється і в інших борокарбідах рідкісноземельних металів [13].

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки Tb₅B₂C₆

Формула	Tb ₅ B ₂ C _{6,25}
Просторова група	<i>P4/nsc</i> (№ 130)
Символ Пірсона, <i>Z</i>	<i>tP</i> 56, 4
Параметри комірки	
<i>a</i> , Å	8,1114(8)
<i>c</i> , Å	11,843(1)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	779,2(1)
Обчислена густина, г/см ³	5,578
Коефіцієнт адсорбції, см ⁻¹	44,703
Розмір кристала, мм ³	0,16×0,12×0,08
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Mo-K α_1 ; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнених параметрів	25
Уточнення	<i>F</i> ²
2 θ_{\max} та (sin θ / λ) _{max}	77,86; 0,884
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Загальна кількість відбиттів	24533
Кількість незалежних відбиттів	1124 (<i>R</i> _{int} = 0,054)
Кількість відбиттів з <i>I</i> ₀ ≥ 2σ(<i>I</i> ₀)	640 (<i>R</i> _σ = 0,015)
Фактор розбіжності <i>R</i> ₁ (<i>R</i> ₁ всі відбиття) ^a	0,035 (0,057)
<i>wR</i> ₂ (<i>wR</i> ₂ всі відбиття) ^b	0,074 (0,087)
<i>S</i> по <i>F</i> ² :	0,99
$\Delta\rho_{\max}$ та $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-2,43; +3,23

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

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; [w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,034)^2 + 4,41P], \text{ де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Таблиця 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі Tb₅B₂C₆

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso} , Å ²
Tb1	16g	0,64998(4)	0,05150(4)	0,10695(3)	0,010(1)
Tb2	4c	1/4	1/4	0,13741(6)	0,012(1)
C1	16g	0,654(1)	0,046(1)	-0,0894(6)	0,014(1)
C2/B2	16g	0,631(1)	0,061(1)	-0,2007(8)	0,021(1)
C3*	4c	1/4	1/4	0,381(1)	0,028(1)

* Позиція атома C3 заповнена на 0,25(2).

Таблиця 3

Анізотропні теплові параметри атомів тербію у структурі Tb₅B₂C₆, Å²

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb1	0,0048(1)	0,0059(8)	0,0203(2)	-0,0002(1)	-0,0007(1)	-0,0004(1)
Tb2	0,0048(2)	0,0050(2)	0,0273(4)	0,00000	U_{23}	U_{23}

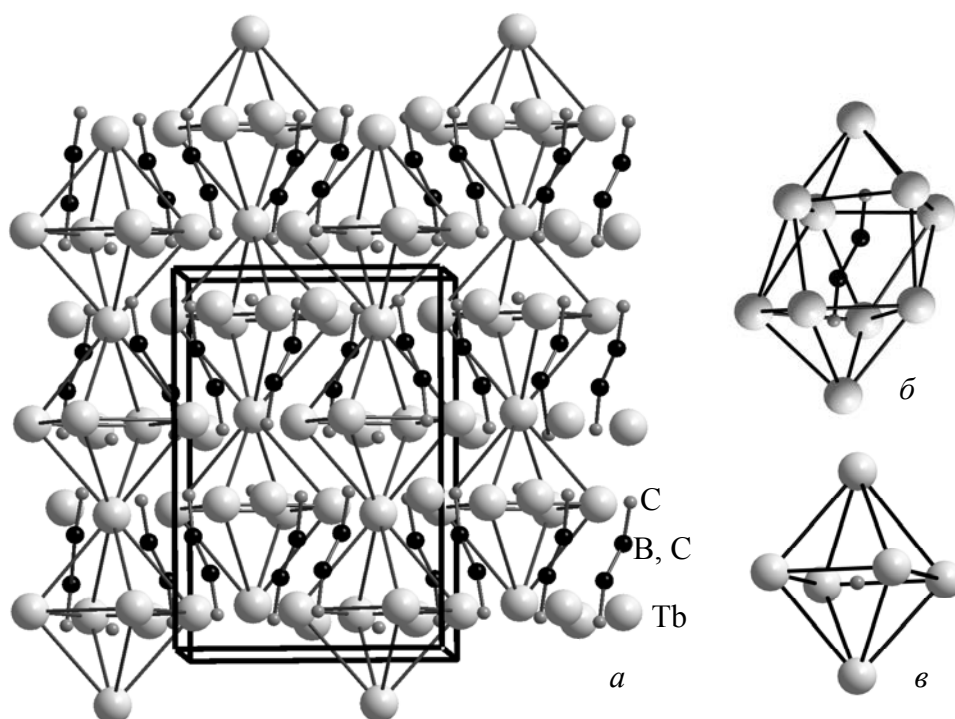


Рис. 1. Кристалічна структура сполуки Tb₅B₂C₆ (а). Виділено ряди октаєдрів Tb₆ з окремими атомами карбону вздовж напрямку *c*. Оточення з атомів тербію для груп BC₃ (б) та окремих атомів карбону (в)

Більші порожнини існують у формі деформованих тетрагональних антипризм, закритих з двох боків атомами металу (див. рис. 1, б). Такі порожнини заповнені групами з легких атомів складу BC₃, сформованих атомами C1, C2/B2. Симетричні групи C–C/B–C/B–C є нелінійними з кутом C–C/B–C/B, що дорівнює 155,1°, та віддалями $\delta_{C/B-C} = 1,34(1)$ Å і $\delta_{C/B-C/B} = 1,42(1)$ Å. Віддалі (δ) до апікальних атомів Tb1 становлять 2,581(1) Å та 2,612(6) Å, а $\delta_{C2/B2-Tb1} = 2,67(1)$ Å та екваторіальних $\delta_{C2/B2-Tb2} = 2,900(8)$ Å. У разі уточнення анізотропних теплових параметрів для атомів C2/B2 простежено аномально високі значення U_{33} , що свідчить про невпорядковане заповнення позиції 16g та пояснює область гомогенності цієї сполуки. Виконані нами розрахунки підтверджують належність сполуки Tb₅B₂C₆ до раніше дослідженої кристалічної структури типу La₅B₂C₆ [2, 5]. Зазначимо, що подібні нелінійні чотирьохатомні групи з легких елементів C–B–B–C існують у сполуці Nd₂BC [14].

Проте ці групи є впорядкованими і віддалі C-B становлять 1,52 Å та $\delta_{B-B} = 1,65 \text{ \AA}$ з кутом C-B-B, що дорівнює 134° . На відміну від структур складу $R_5B_2C_6$, у Nd_2BC атоми бору містяться у двох тригональних призмах, а атоми карбону – у пірамідальному оточенні з атомів рідкісноземельного металу. У структурі $Th_3B_2C_3$ тригональні призми з атомів металу сполучені через спільні грані, що також приводить до утворення C-B-B-C груп з B-B віддальми у групі 1,77 Å, та $\delta_{B-C} = 1,56 \text{ \AA}$. Розрахунок електронної структури сполуки $Th_3B_2C_3$ та віддалі між чотирьохатомними групами – 2,20 Å, свідчать про суттєву взаємодію між групами атомів C-B-B-C та приводять до утворення одновимірних ланцюгів складу $(B_2C_2)_\infty$ [15]. Третім прикладом структури, що містить як чотирьохатомні групи C-B-B-C, так і окремі атоми карбону, є структура $Ce_6V_3B_2C_3$ [16], у якій віддалі між легкими елементами сумірні з віддальми, характерними для $R_5B_2C_6$, Nd_2BC та $Th_3B_2C_3$.

Розраховані у [17] ефективні магнітні моменти для атомів $R = Y, Ce-Tm$ у сполуках ряду $R_5B_2C_6$ свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Як бачимо з рис. 2, для ряду $R_5B_2C_6$ об'єм їхніх елементарних комірок не відхиляється від лінійної залежності об'єму елементарної комірки від типу РЗМ, що свідчить про ступінь окиснення атомів тербію +3. Отже, враховуючи ступені окиснення Тербію, груп BC_3 та ізованих атомів карбону [18], склад сполуки $Tb_5B_2C_6$ можна ідеалізовано описати ізоелектронною формулою $(Tb^{3+})_5(C^{4-})_{0,25}(CBCC^{7-})_2$.

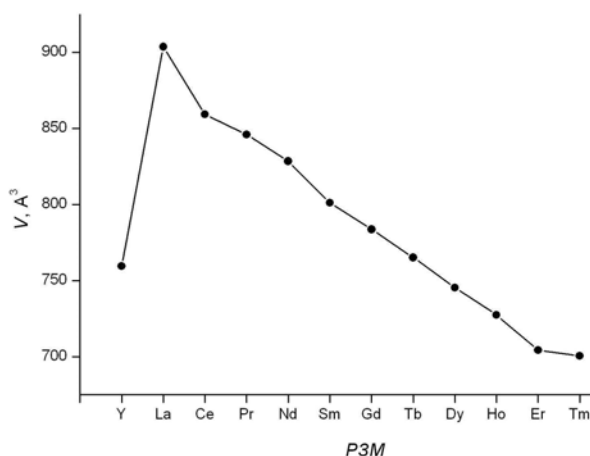


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки залежно від РЗМ (R) для сполук $R_5B_2C_6$

1. Bauer J., Boucekkine G., Frapper G. et al. Small boron carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks: A bonding analysis // *Solid State Chem.* 1997. Vol. 133. P. 190–194.
2. Oeckler O., Mattausch Hj., Bauer J., Simon A. Über die Kristallstruktur der Phase $La_5B_2C_6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 779–788.
3. Oeckler O., Mattausch Hj., Bauer J., Simon A. Ordnung und Fehlordnung der Anionen in tetragonalen Boridcarbiden der Seltenerdmetalle // *Z. Naturforsch.* 2004. Vol. 59b. P. 1551–1562.

4. *Bauer J., Bars O.* The crystal structure of the superconducting lanthanum boride-carbide $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 95. P. 267–274.
5. *Simon A., Babizhetskyy V., Oeckler O.* et al. Kristall- und Realstrukturuntersuchungen zur wiederkehrenden Supraleitung in “ $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ ” // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631. P. 316–326.
6. *Bidaud E., Hiebl K., Hofmann R-D.* et al. Structural, electronic, and magnetic properties of ternary rare-earth metal borocarbides $R_5\text{B}_2\text{C}_5$ ($R=\text{Y}, \text{Ce-Tm}$) containing BC_2 “Molecules” // *J. of Solid State Chemistry.* 2000. Vol. 154. P. 286–295.
7. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal structure of pentapraseodymium diboropentacarbide, $\text{Pr}_5\text{B}_2\text{C}_5$ // *Z. Kristallogr.* 2006. NCS 221. P. 1–2.
8. *Krauss H. L., Stack H.* Reaktionen reduzierter Philips-Kontakte // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969. Vol. 366. P. 34–42.
9. *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.
10. *Sheldrick M. G.* SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
11. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 837–838.
12. *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 // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
13. *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.
14. *Babizhetskyy V., Köler J., Mattausch Hj., Simon A.* Synthesis, structure and properties of Nd_2BC containing the trans-dibora-(1, 3)-butadiene $[\text{C}=\text{B}-\text{B}=\text{C}]^{\delta-}$ -unit // *Z. Kristallogr.* 2011. Vol. 226. P. 93–98.
15. *Wütke F., Kahlal S., Halet J.-F., Saillard J.-Y.* Rare earth metal boron carbide MBC compounds containing monodimensional branched zigzag chains of non-metal atoms: theoretical aspects. // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34. P. 1248–1256.
16. *Mattausch Hj., Simon A.* Bromides of rare earth metal boride carbides – a system of building blocks // *Angew. Chem.* 1995. Vol. 107. P. 1764–1766.
17. *Bidaud E., Hiebl K., Bauer J.* Structural and magnetic properties of the rare-earth-borocarbides, $R_5\text{B}_2\text{C}_6$ ($R=\text{Y}, \text{Ce-Tm}$) // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 316. P. 75–81.
18. *Ansel J. B. D., Bonhomme F., Boucekkine G.* et al. Boron-carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. Vol. 35. P. 2098–2101.

RARE-EARTH BORIDE CARBIDES CONTAINING BC₃ UNITS: THE CRYSTAL STRUCTURE OF Tb₅B₂C₆**V. Babizhetskyy**

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

The crystal structure of Tb₅B₂C₆ has been refined using single crystal X-ray diffraction data. It crystallizes in the teragonal space group *P4/ncc*, Pearson symbol *tP56*, $a = 8.1114(8) \text{ \AA}$, $c = 11.843(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R1 = 0.035$ ($wR2 = 0.087$) for 640 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. The structure contains discrete carbon atoms and bent BC₃ units in octahedral and distorted bicapped antiprisms, respectively. The electron partition of Tb₅B₂C₆ can be written as (Tb³⁺)₅(C⁴⁻)_{0.25}(CBCC⁷⁻)₂ and the region of homogeneity exhibits Tb₅B_{2.8-x}C_{6.3-y} ($0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.7$).

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

БОРОКАРБИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С БОР-УГЛЕРОДНЫМИ ГРУППАМИ BC₃: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Tb₅B₂C₆**В. Бабіжецький**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

Рентгеновскими методами монокристалла исследовано кристаллическую структуру соединения Tb₅B₂C₆. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа *P4/ncc*, символ Пирсона *tP56* с параметрами решетки: $a = 8,1114(8) \text{ \AA}$, $c = 11,843(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R1 = 0,035$ ($wR2 = 0,087$) для 640 рефлексов с $I_o > 2\sigma(I_o)$. В кристаллической структуре отдельные атомы углерода занимают пустоты в октаэдрах из атомов тербия, а группы BC₃ – пустоты в деформированных тетрагональных антипризмах. Область гомогенности соединения составляет Tb₅B_{2.8-x}C_{6.3-y} ($0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 0,7$). Соединение можно описать изоэлектронной формулой (Tb³⁺)₅(C⁴⁻)_{0,25}(CBCC⁷⁻)₂.

Ключевые слова: борокарбиды редкоземельных металлов, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012