

УДК 546.736.4

**БОРОКАРБИДИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З БОР-КАРБОНОВИМИ
ГРУПАМИ BC_2 : КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Yb_{15}B_4C_{14}$**

В. Бабіжецький¹, Б. Котур¹, А. Сімон²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: v.babizhetskyu@googlemail.com

²Інститут досліджень твердого тіла Макса Планка,
Гайзенбергштрассе, 1, 70569 Штутгарт, Німеччина,

Рентгенівським методом монокристала досліджено кристалічну структуру сполуки $Yb_{15}B_4C_{14}$. Сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група $P4/mnc$ з параметрами ґратки: $a = 7,8601(5) \text{ \AA}$, $c = 15,504(1) \text{ \AA}$, $Z=2$, $R_1 = 0,038$ ($wR_2 = 0,085$) для 478 рефлексів з $I_0 > 2\sigma(I_0)$. У кристалічній структурі окремі атоми Карбону розміщені у октаедрах з атомів Ітербію, а групи BC_2 займають деформовані тетрагональні антипризми. Сполуку можна описати ізоелектронно формулою $(Yb^{3+})_{15}(C^{4-})_6(CBC^{5-})_4 \bullet e^-$.

Ключові слова: борокарбіди рідкісноземельних металів, кристалічна структура.

Бінарні карбіди рідкісноземельних металів (R) кристалізуються у структурних типах, які містять як ізольовані атоми Карбону, пари C_2 так і групи з трьох атомів Карбону (C_3). Наприклад, бінарні сполуки R_3C , R_2C та R_4C_5 кристалізуються на основі структурного типу $NaCl$. Ізольовані атоми Карбону у сполуках R_3C займають октаедричні порожнини, утворені атомами R . У сполуках R_2C та R_4C_5 поряд з ізольованими атомами Карбону, розміщеними в октаедрах з атомів металів, існують також пари C_2 [1, 2]. Сполуки ряду R_3C_4 кристалізуються у структурному типі Sc_3C_4 . У цих структурах існують три типи заповнень атомами Карбону поліедрів, утворених атомами R : а) ізольовані атоми Карбону; б) пари C_2 та в) групи C_3 [3]. В інших бінарних карбідах складу R_4C_7 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Lu$) ізольовані атоми Карбону та групи C_3 також оточені поліедрами з атомів R [4, 5]. У структурах сполук R_2C_3 та RC_2 атоми Карбону утворюють тільки пари C_2 .

У структурах тернарних борокарбідів $R_xB_yC_z$ також відомі групи з трьох атомів неметалу – BC_2 , що розміщені у деформованих тетрагональних антипризмах. Групи BC_2 можуть бути лінійні та вигнуті. Раніше повідомляли про утворення тернарних сполук складу $Y_3C_{4-x}B_x$, $Gd_3C_{4-x}B_x$ та $Ho_3C_{4-x}B_x$, структури яких було зачислено без дослідження їхньої кристалічної структури до структурного типу Sc_3C_4 [3, 6, 7]. Однак проведене дослідження кристалічної структури методом монокристала сполуки $Er_{15}B_4C_{16} \approx Er_3C_{4-x}B_x$ ($x = 0.8$) засвідчило, що вона також кристалізується у структурному типі Sc_3C_4 . У структурі сполуки $Er_{15}B_4C_{16}$ атоми Er утворюють ряди октаедрів уздовж $[001]$, які заповнені почергово атомами Карбону та парами C_2 . Групи BC_2 розміщені у деформованих тетрагональних антипризмах. Виконані пізніше дослідження кристалічних структур сполук, синтезованих за складів $Tb_{15}B_4C_{16}$ та

$\text{Er}_{15}\text{V}_4\text{C}_{16}$, не виявили існування групи C_2 у структурі цих сполук [8], що привело до незначного зміщення стехіометричного складу обох сполук. Для уточнення складу та кристалічної структури цього ряду сполук $R_{15}\text{V}_4\text{C}_{16} \approx R_3(\text{B,C})_4 \approx R_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$ ми також дослідили методом монокристала кристалічну структуру сполуки $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$, яка належить до цього ізоструктурного ряду.

Зразки складу $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{16}$ для дослідження кристалічної структури сполуки синтезовано сплавленням чистих елементів: 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. %) при 1 270 K та тиску $p < 10^{-5}$ мбар. Стружку рідкісноземельних металів перемішували з порошками бору та графіту, узятими в стехіометричному співвідношенні 15:4:16, і пресували у сталевій пресформі. Спресовані таблетки масою 1 г сплавили у високочастотній печі (30 хв при 1 970 K) в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізувальний відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 1 370 K 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 [9].

Кристал неправильної форми відібрали з подрібненого зразка складу $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{16}$. На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюрера, CuK_α випромінювання) визначили тетрагональну симетрію кристала та приблизні значення періодів ґратки. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II. Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі знімання наведені в табл. 1.

Модель структури 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]. У ході уточнення положення атомів Ітербію у правильній системі точок (ПСТ) $4e$ в анізотропному наближенні виявлено їхні підвищені значення анізотропних теплових параметрів уздовж напрямку c . Отже, уточнення позиції Yb_2 виконано шляхом розщеплення її на дві Yb_2/Yb_5 із заповненням позицій 0,903(7)/0,097(7), відповідно. Кінцеві значення координат і теплових параметрів атомів кристалічної структури складу $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$ наведені у табл. 2, 3.

Кристалічна структура сполуки $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$ (рис. 1) близькоспоріднена до структурного типу Sc_3C_4 . Як і структура сполуки $\text{Tb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$, вона утворена двома різними типами шарів, сформованих атомами Ітербію. Порожнини у шарах заповнені атомами неметалів. У порожнинах одного шару містяться нелінійні СВС групи та окремі атоми Карбону, а другий шар містить лише октаедрично координовані окремі атоми Карбону. Частина октаедричних порожнин у другому типі шарів сполуки $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$ не зайнята, тоді як у структурах типу Sc_3C_4 та її тернарному аналогу $\text{Er}_{15}\text{V}_4\text{C}_{16}$ вони заповнені групами C_2 . Нелінійні СВС групи розміщені у деформованих тетрагональних антипризмах, сформованих десятьма атомами Ітербію. Кут нелінійної групи С-В-С становить $161,7(6)^\circ$, а відстань С3-В дорівнює $1,520(9)$ Å (табл. 4). Групи С-В-С у структурі $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$ мають таке ж оточення з атомів металу, як і групи C_3 у структурі Sc_3C_4 . Для порівняння відстані С-С у групі C_3 структури Sc_3C_4 становлять $1,34$ Å, а кут С-С-С – $175,8^\circ$. Зазначимо, що відмінністю між структурами Sc_3C_4 та $\text{Yb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$ є заміщення Бором центрального атома Карбону у групі C_3 та відсутність груп C_2 .

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення
структури сполуки $\text{Yb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$

Формула	$\text{Yb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$
Просторова група	$P4_2/mnc$
Символ Пірсона, Z	$tP66, 2$
Параметри комірки	
$a, \text{Å}$	7,8601(5)
$c, \text{Å}$	15,504(1)
Об'єм елементарної комірки, Å^3	957,8(1)
Обчислена густина, г/см^3	9,73
Коефіцієнт адсорбції, л/см^3	72,38
Розмір кристала / мм^3	0,12 x 0,09 x 0,03
Випромінювання і довжина хвилі, Å	$\text{Mo K}\alpha, 0,71069$
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	26
Уточнення	F^2
$2\theta_{\text{max}}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	72,96; 0,762
h, k, l	$-13 < h < 13$ $-13 < k < 13$ $-19 < l < 19$
Загальна кількість відбиттів	5867
Кількість незалежних відбиттів	587 ($R_{\text{int}} = 0,095$)
Кількість відбиттів з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	478 ($R_{\sigma} = 0,026$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 всі відбиття) ^a	0,038 (0,059)
wR_2 (wR_2 всі відбиття) ^b	0,085 (0,097)
S по F^2 :	1,13
$\Delta\rho_{\text{max}}$ та $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å^{-3})	2,49/-2,73

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

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; [w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,053)^2 + 0,000P],$$

де $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

Таблиця 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі $\text{Yb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$, Å^2

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Yb1	$2a$	1	0	0	0	0,009(1)
Yb2	$4e$	0,903(7)	0	0	0,3197(1)	0,016(1)
Yb3	$8h$	1	0,40446(6)	0,20323(6)	0	0,010(1)
Yb4	$16i$	1	0,10047(5)	0,29219(5)	0,14682(2)	0,009(1)
Yb5	$4e$	0,097(7)	0	0	0,3434(1)	0,016(1)
C1	$4e$	1	0	0	0,149(1)	0,011(3)
C2	$8h$	1	0,704(1)	0,084(1)	0	0,007(2)
C3	$16i$	1	0,421(1)	0,198(1)	0,1626(5)	0,008(1)
B	$8g$	1	0,343(1)	0,156(1)	1/4	0,006(1)

Таблиця 3

Анізотропні теплові параметри атомів у структурі $\text{Yb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$, Å^2

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Yb1	0,0005(2)	0,0005(2)	0,0006(3)	0	0	0
Yb2	0,0016(1)	0,0016(1)	0,0024(8)	0	0	0
Yb3	0,0006(2)	0,0055(2)	0,0015(2)	0	0	0,0006(1)
Yb4	0,0003(1)	0,0014(1)	0,0015(1)	-0,0003(1)	-0,0001(1)	0,0004(1)
Yb5	0,0016(1)	0,0016(1)	0,0024(8)	0	0	0

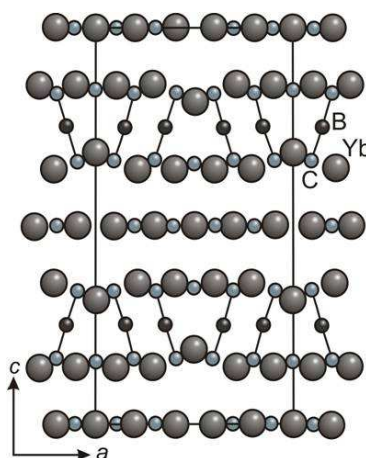


Рис. 1. Проекція кристалічної структури сполуки $\text{Yb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$ у напрямі [010]

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (δ , Å) у структурі сполуки $\text{Yb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$

Атом	δ	Атом	δ	Атом	δ
Yb1	2C1 2,31(2)	Yb3	2Yb5 3,438(1)	C1	Yb1 2,31(2)
	4C2 2,40(1)		2Yb3 3,5060(8)		4Yb4 2,4122(5)
	8Yb4 3,3165(5)	Yb4	C2 2,2801(8)	C2	2Yb4 2,2801(8)
	4Yb3 3,5334(6)		C1 2,412(1)		Yb3 2,40(1)
Yb2	C1 2,65(2)	C3 2,377(9)	C3 2,549(9)	C3	B1 1,520(9)
	4C3 2,452(9)	C3 2,619(8)	B 2,599(7)		1Yb4 2,37(1)
	B 2,80(1)	Yb1 3,3165(4)	Yb3 3,3608(6)	Yb5 2,439(9)	
	4Yb4 3,5535(5)	Yb3 3,3812(6)	Yb3 3,4011(6)	Yb2 2,452(9)	
	4Yb4 3,606(1)	2Yb4 3,4110(6)	Yb4 3,412(1)	Yb3 2,525(9)	
	4Yb3 3,706(1)	Yb5 3,5187(5)	Yb5 3,5187(5)	Yb4 2,549(9)	
Yb3	2C2 2,40(1)	Yb5	4C3 2,439(9)	B	2C3 1,520(9)
	C2 2,52(1)		C1 3,01(2)		2Yb4 2,599(7)
	2C3 2,53(1)			2Yb4 2,694(7)	
	2Yb4 3,6608(6)				
	2Yb4 3,3812(6)				
	2Yb4 3,4014(6)				
	Yb3 3,4418(8)				
Yb1 3,5334(6)					

Шари, сформовані з атомів металів і заповнені нелінійними групами СВС та окремими атомами Карбону, є характерними для борокарбідів РЗМ, що належать до структурного типу $Gd_3B_2C_5$ (В/С віддаль – 1,46 Å) [13] та $Tb_{10}B_7C_{10}$ (В/С віддалі – від 1,46 до 1,50 Å) [14]. Лінійні групи СВС трапляються також у типах $Gd_4B_3C_4$, Sc_2BC_2 та Lu_3BC_3 [15].

Результати уточнення кристалічної структури $Yb_{15}B_4C_{14}$ не відрізняються від результатів, наведених у [8] для $Tb_{15}B_4C_{14}$ та $Er_{15}B_4C_{14}$. Цим підтверджено склад ізоструктурного ряду тернарних сполук $R_{15}B_4C_{14}$, що раніше наведений як $R_3C_{4-x}B_x$ і віднесений до структурного типу Sc_3C_4 [3]. У структурі сполуки $Yb_{15}B_4C_{14}$ октаедри, сформовані атомами Yb4 (екваторіальні) та Yb1, Yb2 (Yb5), розташовані на вершинах октаедра, заповнені атомами С1. Розщеплення позиції 4e на дві Yb2/Yb5 свідчить про можливість часткового заміщення атомів С1 на пари С–С. Таке заміщення, проте, не можна уточнити цим методом.

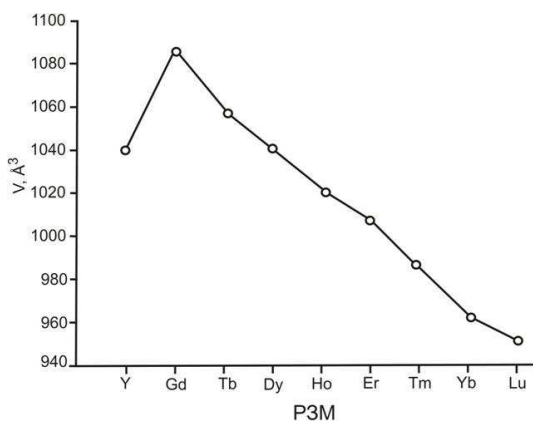


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки залежно від РЗМ (R) для сполук $R_{15}B_4C_{14}$

Розраховані у [8] ефективні магнітні моменти для атомів Tb, Dy, Er у сполуках ряду $R_{15}B_4C_{14}$ свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Як бачимо з рис. 2, для ряду $R_{15}B_4C_{14}$ об'єм елементарної комірки сполуки $Yb_{15}B_4C_{14}$ не відхиляється від лінійної залежності об'єму елементарної комірки від типу РЗМ, що свідчить про ступінь окиснення атомів Ітербію +3. Отже, враховуючи ступені окиснення Ітербію, груп BC_2 та ізольованих атомів Карбону [16], склад сполуки $Yb_{15}B_4C_{14}$ можна ідеалізовано описати формулою $(Yb^{3+})_{15}(C^{4-})_6(CBC^{5-})_4 \cdot e^-$.

1. Adachi G.-Y., Imanaka N., Fuzhong Z. Rare earth carbides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1991. P. 61–189.
2. Czekalla R., Hüfken T., Jeitschko W. et al. The Rare Earth Carbides R_4C_5 with $R = Y, Gd, Tb, Dy, \text{ and } Ho$ // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 132. P. 294–299.
3. Pöttgen R., Jeitschko W. Sc_3C_4 , a carbide with C_3 units derived from propadiene // Inorg. Chem. 1991. Vol. 30. P. 427–431.

4. *Czekalla R., Jeitschko W., Hoffmann R.-D., Rabeneck H.* Preparation, Crystal Structure, and Properties of the Lanthanoid Carbides Ln_4C_7 with Ln: Ho, Er, Tm, and Lu // *Z. Naturforsch.* 1996. Vol. 51b. P. 646–654.
5. *Mattausch Hj., Gulden T., Kremer R. K.* et al. Ho_4C_7 , Y_4C_7 : Carbides with C_3^{4-} and C^{4-} Ions // *Z. Naturforsch.* 1994. Vol. 49b. P. 1439–1443.
6. *Vomhof T., Pöttgen R., Jeitschko W.* Magnetic Properties of the Carbides Ln_3C_4 (Ln: Ho–Lu) and $Y_3B_{0.2}C_{3.8}$ with Sc_3C_4 -Type Structure // *J. Less-Common Met.* 1991. Vol. 171. P. 95–99.
7. *Bidaud E., Hiebl K., Bauer J.* Magnetic properties of the borocarbides $R_3B_xC_{4-x}$ ($R = Gd, Ho; x < 1$) with Sc_3C_4 -type structure // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 279. P. 97–101.
8. *Babizhetskyy V., Simon A., Mattausch Hj.* et al. New ternary rare-earth metal boride carbides $R_{15}B_4C_{14}$ ($R = Y, Gd-Lu$) containing BC_2 units: Crystal and electronic structures, magnetic properties // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 2343–2351.
9. *Krauss H. L., Stack H.* Reaktionen reduzierter Philips-Kontakte // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969. Vol. 366. P. 34–42.
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. *M.Sheldrick G.* 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. *Bidaud E., Hiebl K., Hoffman R.-D.* et al. Structural, electronic, and magnetic properties of ternary rare-earth metal borocarbides $R_5B_2C_5$ ($R = Y, Ce-Tm$) containing BC_2 “molecules” // *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. P. 286–295.
14. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Infinite and finite boron carbon branched chains: the crystal structures of new ternary boride carbides $RE_{10}B_7C_{10}$ and $RE_4B_3C_4$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. Vol. 635. P. 737–742.
15. *Oeckler O., Jardin C., Mattausch Hj.* et al. Synthesis characterization, structural and theoretical analysis of a new rare-earth boride carbide Lu_3BC_3 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 1389–1394.
16. *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 BC₂ UNITS:
THE CRYSTAL STRUCTURE OF Yb₁₅B₄C₁₄****V. Babizhetsky¹, B. Kotur¹, A. Simon²**¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: v.babizhetsky@googlemail.com*² *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstrasse, 1, D-70569 Stuttgart, Germany*

The crystal structure of Yb₁₅B₄C₁₄ has been refined using single crystal X-ray diffraction data. It crystallizes in the tetragonal space group *P4/mnc*, Pearson symbol *tP66*, $a = 7.8601(5) \text{ \AA}$, $c = 15.504(1) \text{ \AA}$, $Z = 2$, $R_1 = 0.038$ ($wR_2 = 0.085$) for 478 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. The structure contains discrete carbon atoms and bent CBC units in octahedral and distorted bicapped antiprisms, respectively. The electron partition of Yb₁₅B₄C₁₄ can be written as $(\text{Yb}^{3+})_{15}(\text{C}^4)_6(\text{CBC}^{5-})_4 \bullet e^-$.

Key words: rare-earth metal borocarbide, crystal structure.

**БОРОКАРБИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
С БОР-УГЛЕРОДНЫМИ ГРУППАМИ BC₂:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Yb₁₅B₄C₁₄****В. Бабіжецький¹, Б. Котур¹, А. Сімон²**¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: v.babizhetsky@googlemail.com*² *Институт исследований твёрдого тела Макса Планка,
Гайзенбергштрассе, 1, 70569 Штутгарт, Германия*

Рентгеновским методом монокристалла исследовано кристаллическую структуру соединения Yb₁₅B₄C₁₄. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа *P4/mnc*, символ Пирсона *tP66* с параметрами решетки: $a = 7,8601(5) \text{ \AA}$, $c = 15,504(1) \text{ \AA}$, $Z = 2$, $R_1 = 0,038$ ($wR_2 = 0,085$) для 478 рефлексов с $I_o > 2\sigma(I_o)$. В кристаллической структуре отдельные атомы углерода занимают пустоты в октаэдрах из атомов иттербия, а группы ВСВ – пустоты в деформированных тетрагональных антипризмах. Соединение можно описать изоэлектронно формулой $(\text{Yb}^{3+})_{15}(\text{C}^4)_6(\text{CBC}^{5-})_4 \bullet e^-$.

Ключевые слова: борокарбиды редкоземельных металлов, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011