

УДК 546.736.4

**КАРБИДИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА 3-d МЕТАЛІВ З ГРУПАМИ C₂:
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ Dy(Co_{1-x}Ni_x)C₂**

В. Левицький¹, В. Бабіжецький¹, О. Мякуш², Ж.-Ф. Галє³, Б. Котур¹

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

³Лабораторія хімії твердого тіла та молекулярної неорганічної хімії
університету Ренн 1,
Campus de Beaulieu, Avenue du Gen. Leclerc, 35042 Rennes-Cedex, France

Методом монокристала (дифрактометр Nonius Карра CCD, MoK_α-випромінювання) досліджено кристалічну структуру сполуки Dy(Co_{1-x}Ni_x)C₂ для складу Dy(Co_{0,5}Ni_{0,5})C₂. Сполука кристалізується в ромбічній сингонії (структурний тип CeNiC₂, просторова група *Amm*2, символ Пірсона *oS8*) з параметрами ґратки $a = 3,5533(2)$, $b = 4,5145(2)$, $c = 6,0406(3)$ Å, $R_1 = 0,043$ ($wR_2 = 0,064$) для 335 рефлексів з $I_o > 2\sigma(I_o)$. З'ясовано, що у структурі Dy(Co_{0,5}Ni_{0,5})C₂ атоми Карбону утворюють пари C₂ з міжатомними віддальми 1,42(3) Å, близькими для подвійного зв'язку в алкенах. Сполуку можна описати ізоелектронною формулою (Dy³⁺)(Co_{1-x}Ni_x)²⁺(C₂⁴⁻)⁻e⁻, що передбачає в неї переважання металевих властивостей.

Ключові слова: карбіди рідкісноземельних та перехідних металів, кристалічна структура.

Дослідження фазових рівноваг системи *R–M–C* (*R* = рідкісноземельний метал, *M* = Fe, Co, Ni) є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах за участю Карбону та 3*d*-металів для пошуку нових матеріалів – перспективних акумуляторів водню та надпровідників. Сполуки складу *RM*C₂ належать до таких перспективних матеріалів. Сполуки LaC₂, YC₂, LuC₂, RNi₂B₂C (*R* = Y, Ho, Er, Tm, Lu) за низьких температур ($T < 15,6$ К) переходять у стан надпровідності [1, 2].

Потрійні карбіди *RM*C₂ кристалізуються у двох структурних типах CeNiC₂ [3] та CeCoC₂ [4]. Сполуки складу *RC*CoC₂ де *R* = La – Nd, кристалізуються у моноклінній сингонії зі структурою типу CeCoC₂. Інші сполуки складу *RC*CoC₂ та *RFe*C₂ мають ромбічну структуру типу CeNiC₂. Сполука SmCoC₂ має дві модифікації: ВТМ належить до типу CeNiC₂, а НТМ – до CeCoC₂ [5]. Зазначимо, що сполуки з Ферумом можуть утворюватися з рідкісноземельними металами, починаючи від Самарію [5].

Зразки твердого розчину Dy(Co_{1-x}Ni_x)C₂ готували сплавленням шихти з вихідних компонентів високої чистоти (не менше 99,9 мас. % вмісту основного компонента) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 870 К протягом 720 год.

Для визначення якісного і кількісного складу сплавів та монокристалів використовували растрові електронні мікроскопи РЭММА-102-2 (діапазон збільшення 10–300 000) та Jeol JSM-6400. Рентгенівський фазовий аналіз виготовлених зразків проводили за дифрактограмами порошку, одержаними за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-2,0М (FeK_α -випромінювання).

Кристал неправильної форми відібрали з подрібненого зразка складу $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$. На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюргера, CuK_α -випромінювання) визначили ромбічну симетрію кристала та приблизні значення періодів ґратки. Аналіз систематичних загасань рефлексів hkl для $k + l = 2n$ дав змогу виявити можливі просторові групи $A222$, $A2mm$, $Am2m$, $Amm2$ та $Ammm$. Масив експериментальних даних отриманий на автоматичному монокристалному дифрактометрі Nonius Карра з CCD детектором на MoK_α -випромінюванні. Розгортки шарових ліній $0kl$ та $1kl$ показані на рис. 1. У них не виявлено надструктурних рефлексів, що свідчили б про зміну параметрів комірки чи просторової групи. Кристалохімічні характеристики сполуки $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$ та деталі знімання наведені у табл. 1. За початкову модель для уточнення кристалічної структури сполуки використано позиції атомів структурного типу CeNiC_2 [3]. Склад сполуки DyMC_2 ($M = \text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$) визначено за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Структуру уточнено за допомогою програми SHELX-97, що входить у комплекс програм WinGX [6, 7] (повноматричне уточнення за F^2), з уточненням анізотропних теплових параметрів атомів металів (табл. 2).

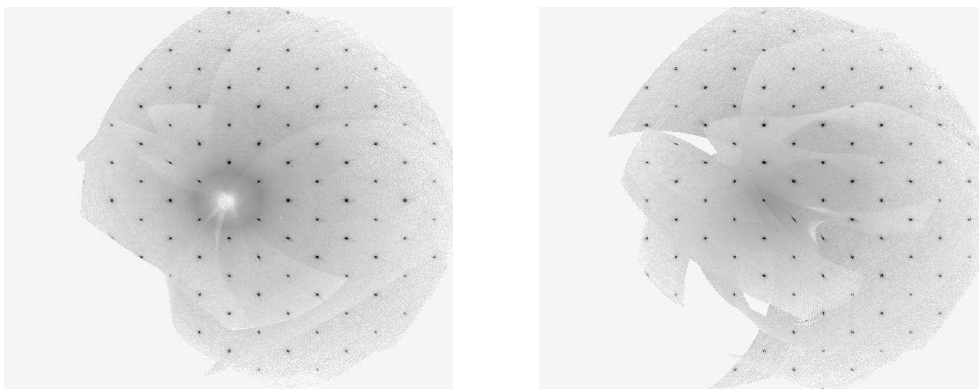


Рис. 1. Реконструйовані за масивом hkl розгортки нульової ($0kl$) та першої ($1kl$) шарових ліній монокристала сполуки $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$

Кристалічна структура $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$ (рис. 2) належить до структурного типу CeNiC_2 . У структурі $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$ атоми Диспрозію формують слабо деформовану гексагональну сітку. Атоми Нікелю та Кобальту (M) і пари Карбону ($\text{C}-\text{C}$) заповнюють тригональні призми, утворені атомами РЗМ з шарів гексагональних сіток. Кристалічна структура сполуки $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$ близькоспоріднена до структурного типу AlB_2 . У ромбічній структурі $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$, порівняно з AlB_2 , позиції атомів Бору займають пари атомів $\text{C}-\text{C}$ та атоми $3d$ -елементів. Віддалі $\text{C}-\text{C}$ у парах C_2 , що становлять $1,42(3)$ Å, є середніми між віддалями $\text{C}=\text{C}$ подвійного зв'язку в алкенах, що становить $1,34$ Å, та віддалями одинарного $\text{C}-\text{C}$ зв'язку в алканах, які дорівнюють $1,54$ Å. В алкінах з потрійним $\text{C}\equiv\text{C}$ зв'язком ця віддаль становить $1,21$ Å.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$

Формула	$\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2$
Молярна маса	245,33
Просторова група	$Amm2$
Символ Пірсона, Z	$oS8, 2$
Параметри комірки	
$a, \text{Å}$	3,5533(2)
$b, \text{Å}$	4,5145(2)
$c, \text{Å}$	6,0406(3)
Об'єм елементарної комірки, Å^3	96,900(8)
Обчислена густина, г/см^3	8,374
Коефіцієнт адсорбції, $1/\text{см}$	47,28
Розмір кристала, мм^3	$0,11 \times 0,09 \times 0,02$
Випромінювання і довжина хвилі, Å	$\text{MoK}\alpha; 0,71069$
Дифрактометр	Nonius Kappa CCD
Кількість уточнюваних параметрів	13
Уточнення	F^2
$2\theta_{\text{max}}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	74,08; 0,847
h, k, l	$-5 < h < 6$ $-5 < k < 7$ $-10 < l < 9$
Загальна кількість відбиттів	879
Кількість незалежних відбиттів	437 ($R_{\text{int}} = 0,0245$)
Кількість відбиттів з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	301 ($R_\sigma = 0,0266$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 всі відбиття) ^a	0,043 (0,045)
wR_2 (wR_2 всі відбиття) ^b	0,064 (0,071)
S за F^2	1,206
Коефіцієнт екстинкції	0,080(7)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ та $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	4,39/−1,60

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

^b $wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; [$w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,067)^2 + 1,437P$], де $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

Таблиця 2

Координати та теплові параметри* атомів у структурі $\text{Dy}(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{C}_2, \text{Å}^2$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{eq}} / U_{\text{iso}}$	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Dy	$2a$	0	0	0	0,0170(5)	0,0155(6)	0,0173(6)	0,0184(7)
M	$2b$	1/2	0	0,6133(5)	0,0129(5)	0,013(1)	0,010(1)	0,010(1)
C	$4e$	1/2	0,157(3)	0,304(2)	0,011(2)	—	—	—

M – статистична суміш 50% (Co) + 50% (Ni);

* $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$.

Координаційний багатогранник пари C_2 – тригональна призма з атомів Диспрозію з додатковими атомами $3d$ -металів навпроти бічних граней. Віддалі Dy–Dy є більшими у напрямі розташування пар C_2 і становлять 4,5145(2) Å . Коротші віддалі Dy–Dy 3,771(1) Å напрямлені по діагоналі параметрів b, c елементарної комірки. Тригональна призма з атомів Диспрозію є також координаційним багатогранником і

для атомів M . Додатковими атомами навпроти бічних граней є атоми Карбону та група C_2 . Віддалі $Dy-M$ становлять від 2,934(2) до 2,9530(7) Å. Для атомів Диспрозію координаційний багатогранник – гектагональна призма із додатковими атомами Диспрозію навпроти чотирьох бокових граней та двома атомами Dy навпроти основ призми. Міжатомні віддалі у структурі $Dy(Co_{0,5}Ni_{0,5})C_2$ наведені у табл. 3.

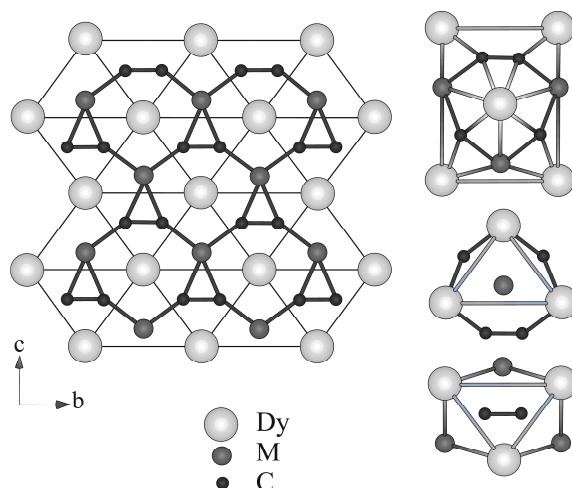


Рис. 2. Координаційні багатогранники атомів і проекція кристалічної структури сполуки $DyCo_{0,5}Ni_{0,5}C_2$ у напрямі [100]

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа атомів у структурі $Dy(Co_{0,5}Ni_{0,5})C_2$

Атоми	δ , Å	КЧ	Атоми	δ , Å	КЧ	Атоми	δ , Å	КЧ
Dy – 4C	2,63(1)	20	M – 2C	1,92(8)	10	C – 1C	1,42(3)	9/2
Dy – 4C	2,65(1)		M – 2C	1,99(1)		C – 1M	1,92(8)	
Dy – 2M	2,934(2)		M – 2Dy	2,934(2)		C – 1M	1,99(1)	
Dy – 4M	2,9530(7)		M – 4Dy	2,9530(7)		C – 2Dy	2,63(1)	
Dy – 2Dy	3,5533(2)					C – 2Dy	2,65(1)	
Dy – 4Dy	3,771(1)							

Утворення тернарних карбідів кобальту та нікелю цікаве з погляду термодинамічної стабільності інтерметалевих фаз, оскільки самі елементи Нікель і Кобальт не утворюють термодинамічно стабільних карбідів. Враховуючи те, що віддалі C–C у структурах сполук $RM C_2$ становлять від 1,37 [3] до 1,42(3) Å, ці значення є близькими до віддалі C–C в алкенах, що дорівнює 1,34 Å, ступінь окиснення пари C_2 становить –4. Тобто утворення фаз складу $RM C_2$ ($M = Co, Ni$) головню зумовлене наявністю рідкісноземельного металу з його трьома валентними електронами та станом d -перехідного металу в ступені окиснення +2. Це припущення дає змогу ізоелектронно описати тернарний карбід $RM C_2$ електронною формулою $(R^{3+})(M^{2+})(C_2^{4-})e^-$ та передбачити його металеві властивості, вивчення яких буде предметом нашого подальшого дослідження.

1. Бодак О. И., Марусин Е. П., Брусков В. А. Кристаллическая структура соединения $RCoC_2$ ($R = Ce, La, Pr$) // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 617–619.
2. Бодак О. И., Марусин Е. П., Брусков В. А. Кристаллическая структура соединений $RNiC_2$ ($R = Ce, La, Pr$) // Докл. АН УССР. Сер. А. 1979. № 12. С. 1048–1050.
3. Jeitschko W., Gerss H. Ternary carbides of the rare earth and iron group metals with $CeCoC_2$ and $CeNiC_2$ -type structure // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 116. P. 147–157.
4. 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. Vol. 15. P. 61–189.
5. Sheldrick G. M. SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
6. Farrugia L. J. WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32. P. 837–838.

**TERNARY CARBIDES OF THE RARE EARTH AND 3-d METALS
CONTAINING C_2 UNITS: THE CRYSTAL STRUCTURE OF $Dy(Co_{1-x}Ni_x)C_2$**

V. Levytsky¹, V. Babizhetsky¹, O. Myakush², J.-F. Halet³, B. Kotur¹

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: v.babizhetsky@gmail.com

²National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chuprynyk Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine

³Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Rennes-Université de Rennes 1,
Avenue du Général Leclerc, F-35042 Rennes cedex, France

The crystal structure of $Dy(Co_{1-x}Ni_x)C_2$ was investigated by means of single-crystal X-ray diffraction (diffractometer Nonius Kappa CCD, MoK_{α} -radiation) for composition $Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})C_2$: $CeNiC_2$ structure type, space group $Amm2$, Pearson symbol $oS8$, $a = 3.5533(2)$, $b = 4.5145(2)$, $c = 6.0406(3)$ Å, $R_1 = 0.043$ ($wR_2 = 0.064$) for 335 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. The structure contains C_2 pairs. The C–C bond lengths in the C_2 pairs (1.42(3) Å) correspond to nearly double bonds in alkenes. Structural analysis suggests the ionic formulation $(Dy^{3+})(Co_{1-x}Ni_x)^{2+}(C_2^{4-})e^{-}$, indicating that the compound is metallic in character.

Key words: Rare-earth metal and transition metal carbides, crystal structure.

**КАРБИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И 3-d МЕТАЛЛОВ С ГРУППАМИ C₂:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ Dy(Co_{1-x}Ni_x)C₂****В. Левицкий¹, В. Бабижецкий¹, О. Мякуш², Ж.-Ф. Гале³, Б. Котур¹**

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: v.babizhetskyu@googlemail.com

²Национальный лесотехнический университет Украины,
ул. Чупрынки, 103, 79057 Львов, Украина

³Лаборатория химии твердого тела, молекулярной и неорганической химии
университета Ренн 1,
Campus de Beaulieu, Avenue du Gen. Leclerc, 35042 Rennes-Cedex, France

Методом монокристалла исследовано кристаллическую структуру соединения Dy(Co_{1-x}Ni_x)C₂ для образца состава Dy(Co_{0,5}Ni_{0,5})C₂. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (структурный тип CeNiC₂, пространственная группа *Amm*2, символ Пирсона *oS8*) с параметрами решетки $a = 3,5533(2)$, $b = 4,5145(2)$, $c = 6,0406(3)$ Å, $R_1 = 0,043$ ($wR_2 = 0,064$) для 335 рефлексов с $I_o > 2\sigma(I_o)$. Установлено, что в структуре Dy(Co_{0,5}Ni_{0,5})C₂ атомы углерода образуют пары C₂ з расстояниями 1,42(3) Å, близкими к двойной связи в алкенах. Соединение можно описать изоэлектронной формулой (Dy³⁺)(Co_{1-x}Ni_x)²⁺(C₂⁴⁻)·e⁻, что предполагает наличие металлических свойств.

Ключевые слова: карбиды редкоземельных и переходных металлов, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011