

М.Б. Маняко<sup>1</sup>, Д. Ковальська<sup>2</sup>, Б.Д. Белан<sup>1\*</sup>, Р.Є. Гладішевський<sup>1</sup>ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ YbAl<sub>2</sub> МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛУ<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна<sup>2</sup> Інститут низьких температур і структурних досліджень

ім. В. Тшебятівські, Польська академія наук, вул. Окулярна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща

\* e-mail: [bohdanabelan@gmail.com](mailto:bohdanabelan@gmail.com)

Рентгенівським методом монокристалу підтверджено приналежність кристалічної структури ітербій діалюмініду YbAl<sub>2</sub> до типу фази Лавеса MgCu<sub>2</sub>: просторова група *Fd-3m*; символ Пірсона *cF24*;  $a = 7,7011(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 456,73(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ; Yb в  $8a \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,0095(5) \text{ \AA}^2$ ; Al в  $16d 0 0 0$ ,  $U_{\text{екв}} = 0,006(1) \text{ \AA}^2$ ;  $R = 0,0261$ ,  $wR = 0,0747$ . Масив рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння MoK $\alpha$ ). Склад монокристалу підтверджено за допомогою EDAX-аналізу.

К л ю ч о в і с л о в а: ітербій діалюмінід, кристалічна структура, рентгенівський метод монокристалу.

**ВСТУП.** У системі Yb–Al, згідно з базою даних [1], утворюються дві сполуки — YbAl<sub>3</sub> та YbAl<sub>2</sub>. Остання кристалізується зі структурою типу MgCu<sub>2</sub> і параметри її структури були визначені рентгенівським дифракційним методом порошку [2–12]. Ми повідомляємо про уточнення кристалічної структури сполуки YbAl<sub>2</sub> методом монокристалу.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Під час дослідження фазового складу сплавів системи Yb–Co–Al зі сплаву складу Yb<sub>33.3</sub>Al<sub>66.7</sub> масою ~2 г, отриманого сплавленням шихти з компактних металів (Yb > 98.9 % мас., Al > 99.999 % мас.) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону та гомогенізованого при 500 °C впродовж одного місяця в евакуйованій кварцовій ампулі, відібрано монокристал розміром 0.054×0.045×0.026 мм<sup>3</sup>, придатний для рентгеноструктурного дослідження. Склад монокристалу підтвердже-

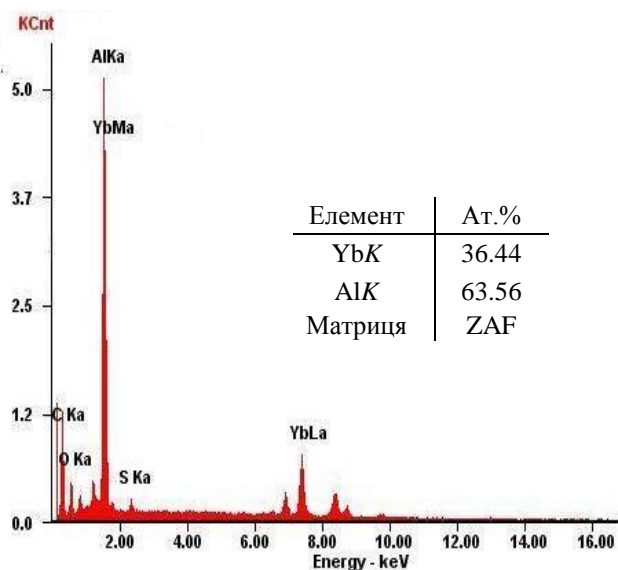


Рис. 1. Результати EDAX-аналізу монокристалу, відібраного зі сплаву складу Yb<sub>33.3</sub>Al<sub>66.7</sub>.

но за допомогою EDAX-аналізу (FEINovaNano SEM 230, рис. 1).

Таблиця 1

Експериментальні умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури моно-кристалу сполуки YbAl<sub>2</sub>

Параметри	YbAl <sub>2</sub>
Відносна маса формульної одиниці	$M_r = 226.98$
Структурний тип	MgCu <sub>2</sub>
Символ Пірсона	<i>cF24</i>
Просторова група	<i>Fd-3m</i>
Параметри елементарної комірки	$a = 7.7011(4) \text{ \AA}$
Об'єм	$V = 456.73(7) \text{ \AA}^3$
Кількість формульних одиниць	$Z = 8$
Густина	$D_x = 6.602 \text{ г/см}^3$
$F(000)$	768
Дифрактометр	<i>Xcalibur Atlas CCD</i>
Проміння, довжина хвилі	MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Температура	$T = 295 \text{ К}$
Коефіцієнт абсорбції	$\mu = 41.264 \text{ мм}^{-1}$
Форма кристалу	Призма
Розміри кристалу	0.054×0.045×0.026 мм
Колір	Чорний
Кількість відбить, використаних для визначення параметрів комірки	42
Метод сканування	$\omega$ -Сканування
Абсорбція	Аналітичний метод
Кількість відбить заміряних незалежних із $F > 2\sigma(F)$	473 47 42
Фактор достовірності усереднення	$R_{int} = 0.0912$
Інтервал	$-6 \leq h \leq 10, -9 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 8$ $4.584^\circ \leq \theta \leq 29.801^\circ$
Програма	SHELXL-97
Уточнення на основі	$F^2$
Фактори достовірності	$R = 0.0261(0.0324)$ , ( $R_{\text{дл}} \text{ для всіх відбить}$ ) $wR = 0.0726(0.0747)$ ( $wR_{\text{дл}} \text{ для всіх відбить}$ ), $S = 1.211$
Кількість відбить, використаних для уточнення	42(47)
Кількість уточнених параметрів	4
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0290P)^2 + 64.7080P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Масив рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння  $\text{MoK}_\alpha$ ). Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SHELXL [13].

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Підтверджено, що структура ітербій діалюмініду  $\text{YbAl}_2$  належить до типу фази Лавеса  $\text{MgCu}_2$ . У табл. 1 подано деталі експерименту та уточнення структури монокристалу  $\text{YbAl}_2$ . У табл. 2 наведені координати та параметри теплового зміщення атомів.

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів ( $\text{Å}^2$ ) у структурі  $\text{YbAl}_2$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{екв}}$
Yb	$8a$	1/8	1/8	1/8	0.0095(5)
Al	$16d$	0	0	0	0.006(1)

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Yb	0.0095(5)	0.0095(5)	0.0095(5)
Al	0.006(1)	0.006(1)	0.006(1)

Атом	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Yb	0	0	0
Al	0.001(2)	-0.001(2)	0.001(2)

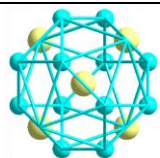
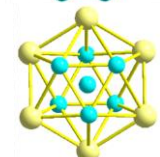
Проекція структури монокристалу  $\text{YbAl}_2$  на площину  $ab$  показана на рис. 2, міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурі — в табл. 3.

Координаційними многогранниками атомів алюмінію є ікосаедри (координаційне число 12), атомів ітербійю — Франк-Касперівські 16-вершинники. Треба зазначити, що в усіх випадках міжатомні віддалі менші суми атомних радіусів.

За даними роботи [14] в усіх системах  $\{\text{Y, La-Nd, Sm-Lu}\}-\text{Al}$  утворюються сполуки

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{YbAl}_2$

Атоми	$\delta$ (Å)	Многогранник
Yb	12 Al	
	4 Yb	
Al	6 Al	
	6 Yb	

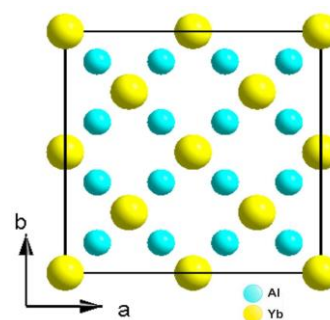


Рис. 2. Проекція структури монокристалу  $\text{YbAl}_2$  на площину  $ab$ .

зі структурою типу  $\text{MgCu}_2$ . Зміна об'єму елементарної комірки в залежності від порядкового номеру рідкісноземельного металу показана на рис. 3.

Об'єм елементарних комірок сполук  $\text{RAl}_2$  зменшується зі зростанням порядкового номеру  $R$  компоненту, що узгоджується з ефектом лантаноїдного стиску. Виключення складають сполуки  $\text{Eu}$  та  $\text{Yb}$ . Зазвичай рідкісноземельні метали виявляють ступінь окиснення +3. У деяких випадках церій проявляє ступінь окиснення +4, а європей і ітербій — +2. Більші значення об'єму в сполуках  $\text{EuAl}_2$  та  $\text{YbAl}_2$  свідчать, що ступінь окиснення цих рідкісноземельних металів, від-

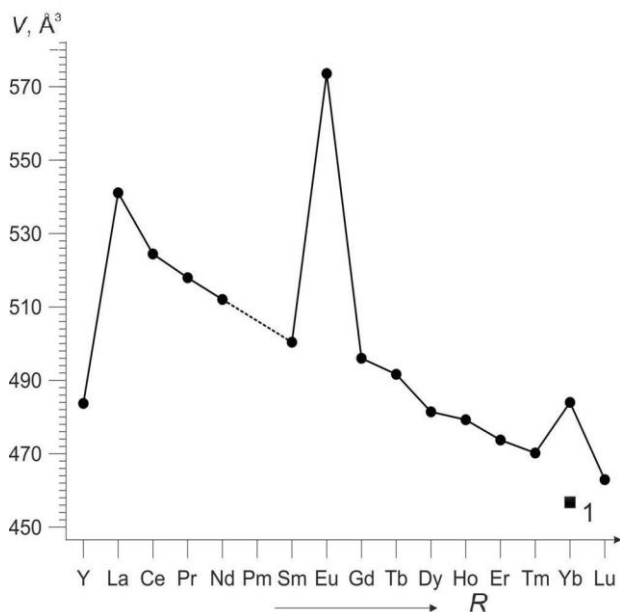


Рис. 3. Зміна об'єму елементарної комірки сполук зі структурою типу  $MgCu_2$  у залежності від порядкового номеру рідкісноземельного металу за даними роботи [14]; 1 (■) — результати нашої праці.

мінний від +3. На-приклад, в роботі [11] повідомляється, що в сполуці  $YbAl_2$  спостерігається проміжна валентність ітербію.

Отримані в нашій праці значення  $a$  та  $V$  ( $a = 7.7011(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 456.73(7) \text{ \AA}^3$ ) суттєво відрізняються від літературних, наприклад, від значень в роботі [12] ( $a = 7.881 \text{ \AA}$ ,  $V = 489.49 \text{ \AA}^3$ ), це можна пояснити відмінністю методу дослідження (монокристалу у нашому дослідженні та порошку у [12]). Слід зазначити, що значення періоду ґратки та об'єму елементарної комірки для сполуки  $YbAl_2$ , наведені в літературі, лежать в межах від  $a = 7.85 \text{ \AA}$ ,  $V = 783.74 \text{ \AA}^3$  у роботі [7] до  $a = 7.8866 \text{ \AA}$ ,  $V = 490.53 \text{ \AA}^3$  у [11] і, як зазначено вище, більші за значення, отримані в даній праці.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ $YbAl_2$ МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛЛА

Н.Б. Маняко<sup>1</sup>, Д. Ковальска<sup>2</sup>, Б.Д. Белан<sup>1\*</sup>, Р.Е. Гладышевский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львовський національний університет імені Івана Франка, ул. Кирила і Мефодія, 6, Львов, 79005, Україна

<sup>2</sup> Інститут низких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятковски, Польська академія наук, ул. Окульна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща

\* e-mail: [bohdanabelan@gmail.com](mailto:bohdanabelan@gmail.com)

Рентгеновским методом монокристалла подтверждена принадлежность кристаллической структуры иттербий диалюминид  $YbAl_2$  к типу фазы Лавеса  $MgCu_2$ : пространственная группа  $Fd-3m$ ; символ Пирсона  $cF24$ ;  $a = 7.7011(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 56.73(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ; Yb в  $8a \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ ,  $U_{экр} = 0.0095(5) \text{ \AA}^2$ ; Al в  $16d \ 0 \ 0 \ 0$ ,  $U_{экр} = 0.006(1) \text{ \AA}^2$ ;  $R = 0.0261$ ,  $wR = 0.0747$ . Массив рентгеновских дифракционных данных получен на дифрактометре Xcalibur Atlas CCD (излучение  $MoK_\alpha$ ). Состав монокристалла подтвержден методом EDAX-анализа.

К л ю ч е в ы е с л о в а: иттербий диалюминид, кристаллическая структура, рентгеновский метод монокристалла.

#### SINGLE CRYSTAL INVESTIGATION OF THE $YbAl_2$ COMPOUND

M.B. Manyako<sup>1</sup>, D. Kowalska<sup>2</sup>, B.D. Belan<sup>1\*</sup>, R.E. Gladyshevskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla i Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

\* e-mail: [bohdanabelan@gmail.com](mailto:bohdanabelan@gmail.com)

A sample of nominal composition  $Yb_{33.3}Al_{66.7}$  was synthesized from high-purity elements ( $Yb \geq 98.9 \text{ wt. \%}$  and  $Al \geq 99.999 \text{ wt. \%}$ ) by arc-melting under a purified argon atmosphere, using Ti as a getter and a tungsten electrode. To achieve high efficiency of the interaction between the components, the sample was melted twice. The ingot was annealed at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  in an evacuated quartz ampoule for 720 h and subsequently quenched in cold water. The

weight loss during the preparation of the sample was less than 1 % of the total mass, which was 2 g. The chemical composition of the selected crystals was checked with a field-emission scanning electron microscope (FEINovaNanoSEM 230) equipped with an EDS analyzer.

Laue and rotation diffraction patterns of selected single crystals showed cubic symmetry. Integrated intensities measured with graphite-monochromatized  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) on an Xcalibur Atlas CCD diffractometer confirmed the cubic lattice. The structure type  $\text{MgCu}_2$  was assigned and the structure was refined using the program SHELXL (full-matrix least-squares refinement on  $F^2$ ) with anisotropic displacement parameters for all of the atoms: Pearson symbol  $cF24$ , space group  $Fd-3m$ ,  $a = 7.7011(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 456.73(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R = 0.0261$ ,  $R_w = 0.0726$  for 42 reflections.

It is well-known that the trivalent state is usual one for the rare earth metals. The dependence of the mean atomic volume of the  $\text{RAl}_2$  binary showed of the so-called "valence" fluctuation state for Eu and Yb.

**Key words:** X-ray single crystal investigation, crystal structure, ytterbium, aluminum, ytterbium dyaluminide.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Pauling File*. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition / Ed by Villars P., Cenzual K., Daams J.L. et al. -Materials Park (OH): ASM International, 2002.
2. Iandelli A.  $\text{MX}_2$ -Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Gallium, Indium und Thallium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1964. -**330**. -S. 221–232.
3. Palenzona A. The ytterbium-aluminum system // *J. Less-Common Met.* -1972. -**29**, № 3. -P. 289–292.
4. Iandelli A., Palenzona A. Magnetic susceptibility and expansion coefficient of the intermetallic compounds  $\text{YbAl}_2$  and  $\text{YbAl}_3$  // *J. Less-Common Met.* -1972. -**29**, № 3. -P. 293–297.
5. Havinga E.E., Buschow K.H.J., van Daal H.J. The ambivalence of Yb in  $\text{YbAl}_2$  and  $\text{YbAl}_3$  //

*Solid State Commun.* -1973. -**13**, № 5. -P. 621–627.

6. Percheron-Guegan A., Achard J.-C., Gorochov O. et al. Valence de l'ytterbium dans certains composés cubiques // *J. Less-Common Met.* -1974. -**37**. -P. 1–8.
7. Bartholin H., Waintal A., Parisot G. et al. Effect of Pressure on the Crystal Lattice Parameters of  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{PrAl}_2$ ,  $\text{YbAl}_2$ , and  $\text{CeS}$  // *Phys. Stat. Solidi A*. -1980. -**61**. -P. K87–K90.
8. Schuster J.C. Über die Verbreitung ternärer Komplexnitride mit Perowskitstruktur in SE–Al–N-Systemen (SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // *J. Less-Common Met.* -1985. -**105**. -P. 327–332.
9. Beck L., Girgis K. Crystallographic studies of the system  $\text{YbAl}_x\text{Ga}_{2-x}$  ( $0 < x < 2$ ) // *J. Less-Common Met.* -1985. -**109**. -P. 275–278.
10. Iandelli A. Crystallographic studies of the systems  $\text{MAl}_2$ – $\text{MGa}_2$  (M  $\equiv$  Yb, Ca, Eu, Sr) // *J. Less-Common Met.* -1987. -**135**. -P. 195–198.
11. Appa Rao B., Kistaiah P., Satyanarayana Murthy K. Anomalous thermal expansion of  $\text{YbAl}_2$  // *Mater. Lett.* -1990. -**9**. -P. 410–412.
12. Borzone G., Cardinale A.M., Parodi N., Cacciamani G. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb–Al and La–Al alloys // *J. Alloys Compd.* -1997. -**247**. -P. 141–147.
13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* -2015. -**C71**. -P. 3–8.
14. Villars P., Cenzual K. (Eds.) *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. -Materials Park, OH: ASM International, Park, release 2017/18.

#### REFERENCES

1. Pauling File. *Inorganic Materials Database and Design System*. Binaries Edition. Ed. by Villars P., Cenzual K., Daams J. L.C., Hulliger F., Massalski T.B., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Berndt M., Branderburg K., Putz H., Iwata S. (Materials Park (OH): ASM International, 2002).

- Iandelli A.  $MX_2$ -Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Gallium, Indium und Thallium *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964. **330**: 221.
- Palenzona A. The ytterbium-aluminum system *J. Less-Common Met.* 1972. **29**(3): 289.
- Iandelli A., Palenzona A. Magnetic susceptibility and expansion coefficient of the intermetallic compounds  $YbAl_2$  and  $YbAl_3$ . *J. Less-Common Met.* 1972. **29**(3): 293.
- Havinga E.E., Buschow K.H.J., van Daal H.J. The ambivalence of Yb in  $YbAl_2$  and  $YbAl_3$ . *Solid State Commun.* 1973. **13**(5): 621.
- Percheron-Guegan A., Achard J.-C., Gorochov O., Gonzalez-Jimenez F., Imbert P. Valence de l'ytterbium dans certains composés cubiques *J. Less-Common Met.* 1974. **37**: 1.
- Bartholin H., Waintal A., Parisot G., Kervella F., Senateur J.P. Effect of Pressure on the Crystal Lattice Parameters of  $CeAl_2$ ,  $PrAl_2$ ,  $YbAl_2$ , and  $CeS$ . *Phys. Stat. Solidi A.* 1980. **61**: K87.
- Schuster J.C. Über die Verbreitung ternärer Komplexnitride mit Perowskitstruktur in SE–Al–N-Systemen (SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). *J. Less-Common Met.* 1985. **105**: 327.
- Beck L., Girgis K. Crystallographic studies of the system  $YbAl_xGa_{2-x}$  ( $0 < x < 2$ ). *J. Less-Common Met.* 1985. **109**: 275.
- Iandelli A. Crystallographic studies of the systems  $MA_{12}-MGa_2$  ( $M \equiv Yb, Ca, Eu, Sr$ ). *J. Less-Common Met.* 1987. **135**: 195.
- Appa Rao B., Kistaiah P., Satyanarayana Murthy K. Anomalous thermal expansion of  $YbAl_2$ . *Mater. Lett.* 1990. **9**: 410.
- Borzzone G., Cardinale A. M., Parodi N., Cacciamani G. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb–Al and La–Al alloys. *J. Alloys Compd.* 1997. **247**: 141.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* 2015. **C 71**: 3.
- Villars P., Cenzual K. (Eds.). *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. (Materials Park, OH: ASM International, release 2017/18).

Надійшла 17.09.2019