

Неорганічна хімія

УДК 544:(344.3+015.35):546:(663'27'26):548.734

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК СИСТЕМИ ТЬ–В–С ПРИ 1 270 К

В. Бабіжецький*, В. Левицький

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

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів енергодисперсійної та рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (WDXS) побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ть–В–С при 1 270 К. Підтверджено існування восьми тернарних сполук. Визначено склади нових сполук $\sim\text{Tb}_2\text{V}_3\text{C}_3$, $\sim\text{Tb}_4\text{V}_5\text{C}_{18}$ та область гомогенності фази $\text{Tb}_5(\text{V,C})_x$, що належить до структурного типу $\text{La}_5\text{V}_2\text{C}_6$ й описано формулою $\text{Tb}_5(\text{V,C})_x$, $8,3 \leq x \leq 9,2$: $a = 8,102(1)$, $c = 11,568(2)$ Å (для $\text{Tb}_5\text{V}_{2,1}\text{C}_{6,2}$) та $a = 8,054(1)$, $c = 12,335(4)$ Å (для $\text{Tb}_5\text{V}_{2,9}\text{C}_{5,3}$). Кристалічну структуру сполуки TbV_2C_2 вперше уточнено рентгенівським методом монокристала: СТ DyV_2C_2 , ПГ $P4/mbm$, $Z = 2$, $a = 5,337(1)$, $c = 3,575(1)$ Å, $R_1 = 0,019$ ($wR_2 = 0,021$) для 180 рефлексів з $I_0 > 2\sigma(I_0)$.

Ключові слова: борокарбіди, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.012>

1. Вступ

Sc, Y, La й лантаноїди, Ac й актиноїди проявляють найбільшу здатність серед металів утворювати тернарні борокарбіди. Утворені ними кристалічні структури характеризуються сітчастою будовою, у яких підрешітки атомів неметалів утворюють широкий топологічний ряд. Залежно від їхнього вмісту: від окремих атомів, що заповнюють порожнини, оточені атомами металів, до складних тривимірних каркасів [1]. Більшість тернарних борокарбідів рідкісноземельних металів (РЗМ, R) виявлено під час дослідження взаємодії компонентів у системах R –В–С, ізотермічні перерізи яких побудовано для $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ [2–10]. Проведені попередні дослідження системи Ть–В–С [11] підтвердили існування трьох відомих тернарних сполук $\text{Tb}_5\text{V}_2\text{C}_6$ (структурний тип (СТ) $\text{La}_5\text{V}_2\text{C}_6$) [12], $\text{Tb}_5\text{V}_2\text{C}_5$ (СТ $\text{Sm}_5\text{V}_2\text{C}_5$) [13] та TbV_2C_2 (СТ DyV_2C_2) [14]. Під час подальших досліджень, крім відомих сполук, ми синтезували нові сполуки $\text{Tb}_{10}\text{V}_9\text{C}_{10}$, $\text{Tb}_{10}\text{V}_7\text{C}_{10}$, $\text{Tb}_{15}\text{V}_4\text{C}_{14}$, TbV_2C , $\text{Tb}_2\text{V}_4\text{C}$ та $\text{Tb}_2\text{V}_2\text{C}_3$, що представляють нові структурні типи [15–20]. Для відомих тернарних борокарбідів Тербію кристалічні структури потребують уточнення. Попередній огляд кристалічних структур системи наведено у праці [1]. Поряд з цим, немає інформації стосовно діаграми фазових рівноваг у системі. Мета нашої праці – вивчити систему Ть–В–С у повному концентраційному інтервалі та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану при 1 270 К.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження синтезовано сплавленням вихідних 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 $\geq 99,99$ мас. %). Порошки графіту та Бору перед використанням дегазували прожарюванням за температури 1270 К та тиску $p < 10^{-5}$ мбар. Стружку РЗМ перемішували з порошками Бору та графіту, взятими у стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій прес-формі. Спресовані таблетки масою 1,000 г сплавили в електродуговій або в індукційній печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізувальний відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 1270 К упродовж 800 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Зразки для дослідження готували в атмосфері очищеного аргону, використовуючи посудини Шленка, шафу з інертною атмосферою та капіляри Ліндемана, заповнені і запаяні під аргоном.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–B–C побудовано на основі рентгенівського фазового аналізу (РФА) 83 зразків та аналізу мікроструктур деяких сплавів, результатів рентгенівської спектроскопії і який наведено на рис. 1. РФА проводили за дифрактограмами порошку (STOE STADI P, випромінювання $\text{MoK}\alpha_1$) з використанням комп'ютерної програми STOE WinXPOW [21]. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS I. Параметри кристалічної структури сполук методом порошку уточнювали за допомогою пакета програм WinCSD [22], а методом монокристала – за допомогою програми SHELX-97 [23] і пакета програм WinGX [24]. Для підтвердження фазового складу деяких концентраційних областей системи використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (WDXS) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом TESCAN 5130 MM, обладнаного детекторами Oxford Si та Oxford INCA WAVE 700. Для визначення вмісту Бору та Тербію методом WDXS як стандарт використовували сполуку постійного хімічного складу TbB_2C_2 .

За результатами дослідження відпалених при 1270 К зразків, синтезованих за вищеописаною методикою, у системі Tb–B–C ідентифіковано дванадцять тернарних сполук. Для десяти з них визначено кристалічну структуру. Уточнені значення параметрів елементарних комірок бінарних сполук подвійних систем Tb–B та B–C, які обмежують потрійну, добре корелюють з літературними даними, наведеними у працях [25, 26]. Після гомогенізаційного відпалу при 1270 К у зразках системи Tb–C підтверджено існування сполуки Tb_3C_4 , виявленої при 1070 К під час дослідження трикомпонентної системи Tb–Cr–C [27], яка належить до СТ Sc_3C_4 . Tb_3C_4 у литих зразках не виявлено. Для сполуки Tb_2C_3 (СТ Pu_2C_3) виявлено незначну область гомогенності, про що свідчить зміна параметрів елементарної комірки від $a = 8,237(1)$ до $a = 8,281(1)$ Å. Кристалографічні характеристики сполук, уточнених методом порошку, зібрано в табл. 1. За допомогою методу WDXS та РФА визначено склад двох нових сполук $\sim\text{Tb}_2\text{BC}_3$ і $\sim\text{Tb}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$. Фаза складу $\sim\text{Tb}_2\text{BC}_3$ утворює рівноважні двофазні області зі сполуками TbB_2C_2 , TbC_2 та $\text{Tb}_5(\text{B,C})_x$ ($8,3 \leq x \leq 9,2$), а фаза з найбільшим вмістом Карбону $\sim\text{Tb}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ – зі сполуками TbC_2 , TbB_2C_2 , TbB_6 та Карбоном.

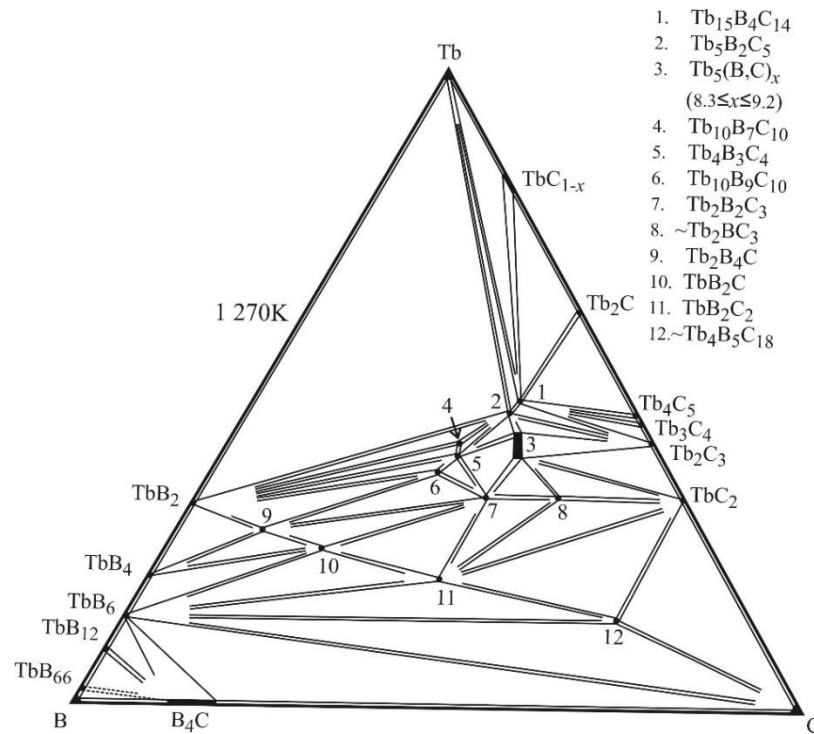


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–B–C при 1270 K
Fig. 1. Isothermal section of the Tb–B–C phase diagram at 1270 K

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Tb–B–C

Table 1

Crystallographic data of ternary compounds in the Tb–B–C system

Сполука	ПГ	СТ	Параметри елементарної комірки (Å)			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1. Tb ₁₅ B ₄ C ₁₄	<i>P4/mnc</i>	Tb ₁₅ B ₄ C ₁₄	8,1491(8)		15,912(2)	17,*
2. Tb ₅ B ₂ C ₅	<i>P4/ncc</i>	Sm ₅ B ₂ C ₅	8,1381(6)		10,861(1)	13,*
3. Tb ₅ (B,C) _{<i>x</i>} (8,3 ≤ <i>x</i> ≤ 9,2)	<i>P4/ncc</i>	La ₅ B ₂ C ₆	8,101(1)– 8,054(1)		11,568(2)– 12,335(4)	12,*
4. Tb ₁₀ B ₇ C ₁₀	<i>C2/c</i>	Tb ₁₀ B ₇ C ₁₀	11,392(1)	11,240(2) <i>β</i> = 98,37(1)°	23,704(3)	16
5. Tb ₄ B ₃ C ₄	<i>P1̄</i>	Gd ₄ B ₃ C ₄	3,6066(6) <i>α</i> = 92,99(1)°	3,630(1) <i>β</i> = 96,77(1)°	11,8103(1) <i>γ</i> = 90,14(1)°	16
6. Tb ₁₀ B ₉ C ₁₀	<i>P2₁/c</i>	Tb ₁₀ B ₉ C ₁₀	8,023(1)	23,954(1) <i>β</i> = 133,72(1)°	11,317(2)	15,*
7. Tb ₂ B ₂ C ₃	<i>Cmmm</i>	Tb ₂ B ₂ C ₃	3,410(1)	13,699(2)	3,662(1)	20*
8. ~Tb ₂ BC ₃			–			*
9. Tb ₂ B ₄ C	<i>Immm</i>	Dy ₂ B ₄ C	3,2877(9)	6,569(1)	7,593(2)	19,*
10. TbB ₂ C	<i>Pbam</i>	LuB ₂ C	6,7844(3)	6,7907(3)	3,7883(2)	28,*
11. TbB ₂ C ₂	<i>P4/mbm</i>	DyB ₂ C ₂	5,3572(1)		3,5920(1)	14,*
12. ~Tb ₄ B ₅ C ₁₈			–			*

* Результати цієї праці, метод порошкової дифракції.

Область з високим вмістом Бору поблизу бінарного бориду TbB_{66} не досліджено. На рис. 2 зображено фотографії мікрошліфів, використаних для проведення кількісного елементного аналізу методом WDXS сполук $Tb_2B_2C_3$ та $Tb_2B_2C_5$. Фаза TbB_2 практично не розчиняє третього компонента. Для фази зі структурним типом $La_5B_2C_6$ (просторова група (ПГ) $P4/ncc$) визначено область гомогенності, яку описано формулою $Tb_5(B,C)_x$ ($8,3 \leq x \leq 9,2$). Результати цих досліджень наведено в табл. 2. Виявлено значну зміну параметрів елементарної комірки, яка зумовлена особливостями кристалічної структури СТ $La_5B_2C_6$, які описані у працях [4, 28]. Так, для складу $Tb_5B_{2,1}C_{6,2}$ об'єм елементарної комірки становить $759,35(1) \text{ \AA}^3$, а для $Tb_5B_{2,9}C_{5,3}$ – $800,13(2) \text{ \AA}^3$. Проведені дослідження кристалічної структури цієї сполуки рентгенівським методом монокристала свідчать про невпорядковане заповнення правильної системи точок $16g$ атомами Бору та Карбону чотириатомних груп BC_3 [12]. У системах $La-B-C$, $Ce-B-C$ та $Pr-B-C$ [4–6] вміст Бору у сполуках цього СТ змінюється у дещо більших межах, ніж для $Tb_5(B,C)_x$, а в системі $Er-B-C$ він є подібним, що свідчить також про вплив розмірного чинника на область гомогенності.

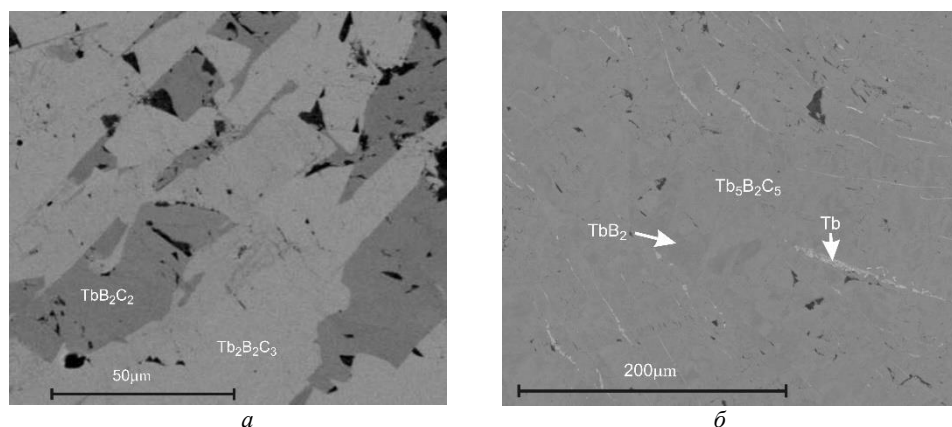


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів зразків: а) $Tb_{25}B_{30}C_{45}$; б) $Tb_{40}B_{35}C_{25}$. Фазовий склад узгоджений за результатами РФА та WDXS

Fig. 2. Backscattered electron image of the annealed bulk samples: а) $Tb_{25}B_{30}C_{45}$; б) $Tb_{40}B_{35}C_{25}$. Phase composition in accordance with XRD and WDXS data

Таблиця 2

Зміна параметрів елементарної комірки твердого розчину* $Tb_5(B,C)_x$ ($8,3 \leq x \leq 9,2$)

Table 2

Crystallographic and chemical composition data for alloys $Tb_5(B,C)_x$ ($8.3 \leq x \leq 9.2$)

Склад	Параметри елементарної комірки (a, c)	c/a	$V (\text{ \AA}^3)$	B, ат. %
$Tb_5B_{2,1}C_{6,2}$ ^a	8,101(1) 11,568(2)	1,427	759,35(1)	16(1)
$Tb_5B_{2,9}C_{5,3}$ ^б	8,054(1) 12,335(4)	1,531	800,13(2)	22(1)

* Фазовий склад зразків: ^a $Tb_5B_{2,1}C_{6,2} + Tb_5B_5C_5$; ^б $Tb_2B_2C_3 + Tb_5B_{2,9}C_{5,3} + \sim Tb_2BC_3$.

За результатами фазового аналізу сполука складу TbB₂C₂ утворює фазові рівноваги з чотирма тернарними фазами та двома бінарними (рис. 1). Оскільки раніше сполуку досліджували лише методом порошкової дифракції [14] та використано як стандарт під час дослідження сполук системи Tb–B–C методом WDXS, то ми уточнили її кристалічну структуру рентгенівським дифракційним методом монокристала. Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі зйомки наведено в табл. 3. Для дослідження використано модель кристалічної структури СТ DyB₂C₂ та уточнено її в анізотропному наближенні параметрів зміщення атомів Тербію. Координати та відповідні параметри зміщення атомів у структурі сполуки TbB₂C₂ наведено в табл. 4.

Таблиця 3

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки TbB₂C₂

Table 3

Crystal structure data and structure refinement of TbB₂C₂

Формула	TbB ₂ C ₂
Просторова група	<i>P4/mbm</i> (№ 127)
Символ Пірсона, <i>Z</i>	<i>tP10</i> , 2
Параметри елементарної комірки	
<i>a</i> , Å	5,337(1)
<i>c</i> , Å	3,575(1)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	101,83(4)
Обчислена густина, г/см ³	6,672
Коефіцієнт абсорбції, 1/мм	36,51
Розмір кристала, мм ³	0,032 × 0,023 × 0,009
Випромінювання і довжина хвилі, Å	AgKα; 0,56086
Дифрактометр	STOE IPDS I
Кількість уточнених параметрів	8
Уточнення	<i>F</i> ²
2θ _{max} , град. та (sinθ/λ) _{max}	69,30; 0,714
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−8 ≤ (<i>h</i> , <i>k</i>) ≤ 8; −6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
Загальна кількість відбиттів	1804
Кількість незалежних відбиттів	180 (<i>R</i> _{int} = 0,093)
Кількість відбиттів з <i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o)	180 (<i>R</i> _σ = 0,022)
Фактор розбіжності <i>R</i> ₁ (<i>R</i> ₁ всі відбиття) ^a	0,019 (0,059)
<i>wR</i> ₂ (<i>wR</i> ₂ всі відбиття) ^b	0,021 (0,066)
<i>S</i> по <i>F</i> ²	1,20
Δρ _{min} та Δρ _{max} (e Å ^{−3})	−1,54; +1,98

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

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}, \text{ де } [w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,0108P)^2 + 3,5600P], \text{ де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі TbB₂C₂

Table 4

Positional and anisotropic displacement parameters for TbB₂C₂

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso} , Å ²
Tb*	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0044(8)
B	4 <i>h</i>	0,361(1)	0,139(1)	0,5	0,005(2)
C	4 <i>h</i>	0,158(3)	0,342(3)	0,5	0,009(8)

$$*U_{11} = 0,044(8); U_{22} = 0,044(8); U_{33} = 0,024(9); U_{13} = U_{23} = U_{12} = 0.$$

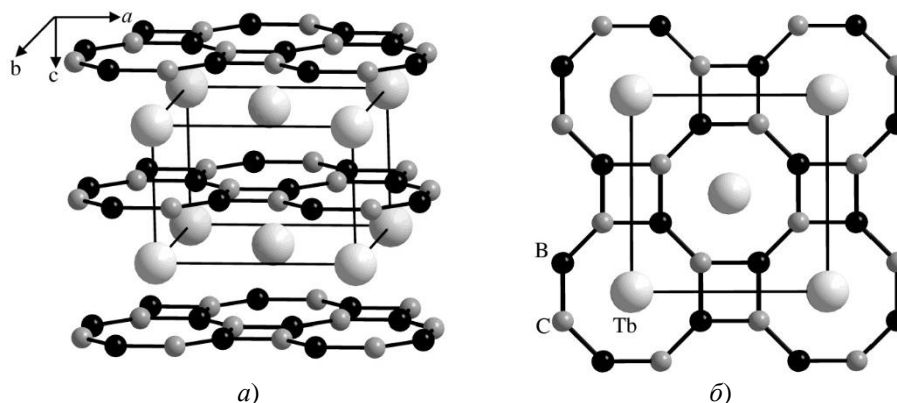


Рис. 3. Розміщення бор-карбонівих сіток уздовж осі z у кристалічній структурі TbB₂C₂ (а) та її проекція на площину xy (б). Виділено бор-карбоніві кільця
 Fig. 3. Side view (a) and projection on the (001) plane (b) of the TbB₂C₂ crystal structure. Boron-carbon rings are emphasized

За результатами монокристалного дослідження підтверджено, що сполука має сталий стехіометричний склад і належить до СТ DyB₂C₂ [29]. У структурі тернарного борокарбиду TbB₂C₂ плоскі сітки з чотири- (B₂C₂) та восьмиатомних (B₄C₄) кілець легких елементів розташовані безпосередньо одна над одною і не повернуті на 90° у площині xy , як було запропоновано раніше у моделі кристалічної структури LaB₂C₂, поданої у праці [30]. Унаслідок цього в кристалічній структурі сполуки TbB₂C₂ не відбувається подвоєння параметра елементарної комірки c , як це виявлено для сполуки CaB₂C₂ [31]. Аналіз міжатомних віддалей легких елементів свідчить про нерегулярний зв'язок у площині двовимірної сітки [B₂C₂(B₄C₄)]₂²⁻. У бор-карбонівих сітках кристалічної структури сполуки TbB₂C₂ наявні два типи В-С віддалей. Довші віддалі ($\delta_{B-C} = 1,59(1)$ Å) простежуються у чотири- та восьмиатомних кільцях з кутами між атомами у восьмиатомних кільцях $\angle_{B-C-B} = 138,7(1)^\circ$ і $\angle_{C-B-C} = 82,2(9)^\circ$. Короткі віддалі простежуються лише у восьмиатомних кільцях $\delta_{B-C} = 1,53(1)$ Å та кутами між легкими атомами $\angle_{B-C-B} = 82,2(9)^\circ$ та $\angle_{C-B-C} = 97,5(9)^\circ$. Атоми Тербію розміщені над восьмиатомними кільцями з дещо коротшими віддальми до атомів С ($\delta_{Tb-C} = 2,690(6)$ Å), ніж до атомів В ($\delta_{Tb-B} = 2,731(6)$ Å), й утворюють псевдокубичну підґратку: віддалі Tb-Tb у структурі TbB₂C₂ вздовж напрямку [001] становлять 3,575(1) Å та 3,774(1) Å – вздовж [110].

4. Висновки

На основі рентгенофазового аналізу та аналізу мікроструктур, результатів рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи Tb-B-C при 1 270 К. За температури дослідження і використаній методиці отримання зразків у системі Tb-B-C ідентифіковано дванадцять тернарних сполук, для десяти з яких досліджено кристалічну структуру. Всі тернарні сполуки утворюються в області 15–45 ат. % Tb. Уперше виявлено дві нові сполуки Tb₂BC₃, Tb₄B₅C₁₈ та визначено їхні склади. Визначено область гомогенності для фази, що належить до структурного типу La₅B₂C₆, склад якої описано формулою Tb₅(BC)_{*x*}, $8,3 \leq x \leq 9,2$. В межах області гомогенності простежується зміна об'єму елементарної комірки кристалічної ґратки від 759,35(1) до 800,13(2) Å³. Кристалічну структуру сполуки TbB₂C₂ вперше вивчено методом монокристала та підтверджено її ізоморфізм СТ DyB₂C₂.

5. Подяка

Автори висловлюють щирю подяку професору А. Сімону та інженеру В. Дюппель (Інститут Дослідження Твердого Тіла ім. Макса Планка, м. Штутгарт, Німеччина) за проведення WDXS аналізу.

1. Babizhetskyy V., Bauer J., Gautier R., Hiebl K., Simon A., Halet J.-F. Chapter 302. Structural, electronic and physical properties of solid-state rare-earth boride carbides, in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths: including Actinides. Volume 53 (Eds. Bünzli J.-C. G., Pecharsky V. K.). North-Holland, Amsterdam, 2018. P. 145–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2018.05.001>
2. Shi Y., Leithe-Jasper A., Tanaka T. New ternary compounds $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$, $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$, $\text{ScB}_{1.5}\text{C}_{1.60}$ and subsolidus phase relations in the Sc–B–C system at 1700°C // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 148. P. 250–259. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8446>
3. Bauer J., Nowotny H. Der Dreistoff Yttrium-Bor-Kohlenstoff // Monatsh. Chem. 1971. Vol. 102. P. 1129–1145. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00909940>
4. Babizhetskyy V., Simon A., Bauer J. Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry // Monatsh. Chem. 2014. Vol. 145. P. 869–876. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-014-1172-2>
5. Babizhetskyy V., Hembara M., Levytskyy V. Phase equilibria in Ce–B–C system at 1270 K and 970 K // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2016. Vol. XLIV. P. 21–29 (in Ukrainian).
6. Babizhetskyy V., Simon A., Halet J.-F. Investigations in the ternary praseodymium-boron-carbon system: solid-state phase diagram and structural chemistry // Solid State Sci. 2015. Vol. 47. P. 73–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.008>
7. Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J. Contribution to the system europium-boron-carbon // Ceramurgia Intl. 1979. Vol. 5. P. 105–109. DOI: [https://doi.org/10.1016/0390-5519\(79\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0390-5519(79)90014-0)
8. Ruiz D., Garland M. T., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Bohn M., Bauer J. Electron probe microanalysis in the ternary Gd–B–C system // Solid State Sci. 2002. Vol. 4. P. 1173–1178. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01382-1](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01382-1)
9. Bauer J., Venneguès P., Vergneau J. L. The ternary system holmium-boron-carbon; isothermal section at 1500 °C // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 110. P. 295–298. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90335-2)
10. Babizhetskyy V. Phase equilibria in Er–B–C system at 1270 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Iss. 58. Pt. 1. P. 3–12 (in Ukrainian).
11. Babizhetskyy V., Mattausch H., Simon A. New ternary borocarbides in the Tb–B–C system // Xth Internat. Conf. Cryst. Chem. Internet. Comps. Coll. Abstr. Lviv, Ukraine, 2007. P. 1.
12. Babizhetskyy V. Rare-earth boride carbides containing BC_3 units: the crystal structure of $\text{Tb}_5\text{B}_2\text{C}_6$ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem 2013. Iss. 54. Pt. 1. P. 70–76 (in Ukrainian).
13. Bidaud E., Hiebl K., Hofmann R.-D., Pöttgen R., Jardin C., Bauer J., Gautier R., Gougeon P., Saillard J.-Y., Halet J.-F. Structural, electronic and magnetic properties of ternary rare-earth metal borocarbides $\text{R}_5\text{B}_2\text{C}_5$ ($R = \text{Y, Ce-Tm}$) containing BC_2 “molecules” // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 154. P. 286–295. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8851>

14. *Ohoyama K., Kaneko K., Indoh K., Yamauchi H., Tobo A., Onodera H., Yamaguchi Y.* Systematic study on crystal structures in tetragonal RB_2C_2 ($R =$ Rare Earth) compounds // *J. Phys. Soc. Japan.* 2001. Vol. 70. P. 3291–3295.
DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.70.3291>
15. *Babizhetskyy V., Hiebl K., Mattausch Hj., Simon A.* New ternary boride carbides $RE_{10}B_{9+x}C_{10-x}$ ($RE =$ Gd, Tb; $x \approx 0.2$): infinite boron carbon branched chains // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. Vol. 636. P. 1229–1235.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.201037014>
16. *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.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200926017>
17. *Babizhetskyy V., Simon A., Mattausch Hj., Hiebl K., Zheng C.* 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.046>
18. *Babizhetskyy V., Simon A., Hoch C., Hiebl K., Le Pollès L., Gautier R., Halet J.-F.* Structural, electronic and magnetic properties of layered REB_2C compounds ($RE =$ Dy, Tm, Lu) // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 191. P. 121–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.062>
19. *Babizhetskyy V., Zheng C., Mattausch Hj., Simon A.* Ternary rare earth metal boride carbides containing two-dimensional boron-carbon network: The crystal and electronic structure of R_2B_4C ($R =$ Tb, Dy, Ho, Er) // *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180. P. 3515–3520. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.014>
20. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal structure of terbium borocarbide $Tb_2B_2C_3$ // *Z. Naturforsch.* 2008. Vol. 63b. P. 929–933.
DOI: <https://doi.org/10.1515/znB-2008-0802>
21. Stoe WinXPOW (Version 2.1). Stoe & Cie GmbH. Darmstadt; Germany, 2004.
22. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
23. *Sheldrick M. G.* SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen. Germany, 1997.
24. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 837–838. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
25. *Kuz'ma Yu. B., Chaban N. F.* Binary and ternary systems containing boron. Moscow: Metallurgiya, 1990. 320 p. (in Russian).
26. *Eremenko V. N., Velikanova T. Ya., Gordiichuk O. V.* Carbides of rare earth metals: phase diagrams of the RE–C systems. Kiev: Naukova Dumka, 1993. 160 p. (in Russian).
27. *Levytskyy V., Hembara M., Babizhetskyy V., Kotur B.* System Tb–Cr–C at 800 °C: the phase equilibria and crystal structures of ternary compounds // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57. Pt. 1. P. 23–33 (in Ukrainian).
28. *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.
DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200104\)627:4%3C779::AID-ZAAC779%3E3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200104)627:4%3C779::AID-ZAAC779%3E3.0.CO;2-Y)
29. *Yamauchi H., Onodera H., Ohoyama K., Onimaru T., Kosaka M., Ohashi M., Yamaguchi Y. J.* Antiferroquadrupolar ordering and magnetic properties of the tetragonal DyB_2C_2 compound // *Phys. Soc. Japan.* 1999. Vol. 68. P. 2057–2066.
DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.68.2057>

30. *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.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90520-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90520-9)
31. *Albert B., Schmitt K.* CaB_2C_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. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9907821>

PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUNDS OF THE Tb–B–C SYSTEM AT 1270 K

V. Babizhetskyy*, V. Levytskyy

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

The solid-state phase equilibria in the Tb–B–C system at 1270 K has been investigated by means of metallography, wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDXS), powder and single crystal X-ray diffraction. Twelve ternary compounds were found to occur in the system. The existence of TbB_2C_2 , $\text{Tb}_5\text{B}_2\text{C}_6$, TbB_2C , $\text{Tb}_2\text{B}_4\text{C}$, $\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$, $\text{Tb}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$, $\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{10}$, $\text{Tb}_4\text{B}_3\text{C}_4$, $\text{Tb}_5\text{B}_2\text{C}_5$, and $\text{Tb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$ was confirmed. For the boundary compounds of the Tb–B and Tb–C systems no detectable extensions into the ternary region was found. Two new ternary compounds have been found, namely, $\sim\text{Tb}_2\text{BC}_3$ and $\sim\text{Tb}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$. Powder X-ray diffraction analysis of the samples close to $\sim\text{Tb}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ composition showed the large diffraction peaks may indicate a metal intercalation in the graphite matrix. The phase of $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ structure type has a wide homogeneity range, described by formula: $\text{Tb}_5(\text{BC})_x$ ($8.3 \leq x \leq 9.2$). The structural arrangement of $\text{Tb}_5(\text{BC})_x$ ($8.3 \leq x \leq 9.2$) compound consists of a three-dimensional framework of rare-earth atoms resulting from the stacking of slightly corrugated two-dimensional squares, which lead to the formation of octahedral voids and distorted bicapped square antiprismatic voids. They are filled with isolated carbon atoms and twofold disordered CBCC units, respectively. The boron content in $[\text{C}=\text{B}-\text{C}]^{7-}$ varies from 16(1) to 22(1) at. %, which leads to a decrease in charge as well as disorder. The overall charge of the anionic part seems to be compensated by introduction of single carbon atoms (C3) in Tb_6 octahedra. The electron balance of $\text{Tb}_5\text{B}_2\text{C}_6$ can be written as $(\text{Tb}^{3+})_5(\text{C}^{4-})_{0.25}(\text{CBCC}^{7-})_2$. The crystal structure of TbB_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 $tP10$, $a = 5.337(1)$, $c = 3.575(1)$ Å, $R_1 = 0.019$ ($wR_2 = 0.021$) for 180 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$.

X-ray single crystal diffraction study showed that the four- and eight-member slightly puckered rings in the TbB_2C_2 structure consist of alternating B and C atoms. Two type of B–C bonds are present: long bonds (1.59(1) Å, and B–C–B angle 138.7(1)°) common to the four- and eight-member rings and short bonds (1.53(1) Å, and B–C–B angle 82.2(9)°) unique to the eight-member rings. Tb atoms are located above the centers of the eight-member rings and have slightly larger contacts to C ($\delta_{\text{Tb}-\text{C}} = 2.690(6)$ Å), than to B ($\delta_{\text{Tb}-\text{B}} = 2.731(6)$ Å) atoms, and form a pseudo-cubic sublattice: the Tb–Tb distances in the structure of TbB_2C_2 are 3.575(1) Å along [001] direction, and 3.774(1) Å – along [110]. These are comparable with other Ln–Ln distances obtained from neutron diffraction study possessing lanthanoid contraction.

Keywords: borocarbides, ternary system, phase equilibria, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії	31.10.2018
Прийнята до друку	23.01.2019