

УДК [667+73+26]:546:548.734:544.015.35

СИСТЕМА Er–Co–C ПРИ 800 °C. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ErC ТА ErCoC

В. Левицький¹, В. Бабіжецький², Б. Котур^{2*}

¹Інститут експериментальної фізики, ТУ Гірнична академія Фрайберг,
вул. Лейпцизька, 23, 09596 Фрайберг, Німеччина;

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua

За результатами дослідження відпалених при 800 °C зразків методами X-променевого фазового і структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Co–C в концентраційних межах ErCo₂–Co–C–Er₂C. У системі Er–C, що обмежує досліджувану потрійну, знайдено нову бінарну сполуку ErC та визначено її кристалічну структуру методом порошкової дифракції (синхротронне випромінювання): просторова група (ПГ) *Pbam*, $a = 12,0423(2)$, $b = 15,6126(2)$, $c = 3,55140(5)$ Å. Карбід ErC кристалізується у власному структурному типі (СТ), спорідненому до Ca₃In₂O₆, відповідно до впорядкування підгратки важких атомів. Для іншого бінарного карбиду, αEr₂C_x (СТ *anti*-CdCl₂), виявлено невелику область гомогенності при 800 °C ($0,94 \leq x \leq 1,05$). Розчинність третього компонента в бінарних сполуках не перевищує межі чутливості використаних методів аналізу. У потрійній системі підтверджено дві тернарні сполуки ErCoC (СТ YCoC) та ErCoC₂ (СТ CeNiC₂). Вперше вивчено кристалічну структуру ErCoC_{1,06(6)}} методом монокристала: СТ YCoC (невпорядкований), ПГ *P4/mmm*, $a = 3,6327(2)$, $c = 3,3667(4)$ Å. Цю структуру підтверджено також методом порошку, уточнено з внутрішнім стандартом Si параметри елементарної комірки: $a = 3,6380(3)$, $c = 3,3734(3)$ Å. Уточнення кристалічної структури ErCoC₂ проведено методом порошку: СТ CeNiC₂, ПГ *Amm2*, $a = 3,4862(1)$, $b = 4,5002(1)$, $c = 6,0117(2)$ Å. Для ErCoC та ErCoC₂ концентраційних областей гомогенності не виявлено. Проведено аналіз літературних даних та власних даних авторів щодо характеру фазових рівноваг та кристалохімії тернарних сполук у споріднених потрійних системах R–Co–C (R – рідкісноземельний елемент).

Ключові слова: карбіди, потрійна система, фазові рівноваги, інтерметалічні сполуки, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.073>

1. Вступ

Дослідження фазових рівноваг системи Er–Co–C є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах R–T–C (R – рідкісноземельний елемент (РЗЕ), T = 3d-метал) з метою пошуку нових сплавів і сполук, які можна використати для розробки перспективних функціональних матеріалів [1]. Серед потрійних систем за участю кобальту вивчено фазові рівноваги у таких системах: Sc–Co–C при 600 °C [2, 3]; Y–Co–C при 400 °C [1, 4]; La–Co–C при 400 °C [1, 4];

Ce–Co–C при 400 °C [4, 1]. Частину фазових рівноваг систем R–Co–C (R = Y, La→Nd, Gd→Lu), із вмістом R, обмеженим складами сполук RCo₅-RCo₂, досліджено при 827 °C [1, 5]. В області до 50 ат. % Sm досліджено систему Sm–Co–C при 900 °C та виявлено одну тернарну сполуку, яка існує у двох поліморфних модифікаціях [1, 5, 6]. Фазові рівноваги при 600 °C потрійної системи Gd–Co–C подано у працях [1, 7], а Tb–Co–C – при 800 °C і частково при 600 °C – в [1, 8], причому кристалічну структуру сполук “R₅Co₂C₄/R₂CoC₂” (R = Y, Gd, Tb) [1, 8] уточнено методом нейтронної дифракції порошку до складу Tb₄Co₂C₃ [9]. За різних температур вивчали також фазові рівноваги системи Dy–Co–C: при 800 °C і частково при 700 °C в області 38–75 ат. % Dy і 0–10 ат. % C [1, 10]. У наведених вище системах утворюється від 1 до 4 тернарних сполук. Відомості про них зібрано у табл. 1. Деякі сполуки синтезовано за інших умов порівняно з дослідженими перерізами діаграм стану. Це свідчить про те, що в системах R–Co–C, ймовірно, існують тернарні фази в обмежених температурних інтервалах. Докладнішу інформацію про вивчені перерізи діаграм стану та кристалохімічні характеристики синтезованих тернарних сполук наведено в [1].

Таблиця 1

Характеристика тернарних сполук систем R–Co–C

Table 1

Characteristics of the ternary compounds of the systems R–Co–C

R Сполуки	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RCoC																
СТ YCoC		+								+	+	+	+	+	+	+
RCoC ₂																
СТ CeCoC ₂		+	+	+	+	+	+НТМ		+	+	+	+	+	+	+	+
СТ CeNiC ₂							+ВТМ									
СТ ScCoC ₂	+															
R ₂ CoC ₂ /R ₁ Co ₂ C ₃																
СТ Tb ₄ Co ₂ C ₃		+							+	+	+	+				
ScCo ₃ C																
СТ CaTiO ₃	+															
Sc ₃ CoC ₄																
СТ Sc ₃ CoC ₄	+															
Y ₂ Co ₁₇ C _{0.07}																
СТ Pr ₂ Mn ₁₇ C _{0.07}		+														
LaCo _{1.23} C _{0.77}																
СТ MgCu ₂			+													
~Tb ₅ Co ₂ C ₂																
СТ невідомий										+						
Кількість сполук	3	4	2	1	1	1	1		3	4	3	3	2	2	2	2

* НТМ – низькотемпературна модифікація. ВТМ – високотемпературна модифікація.

Як бачимо з аналізу літературних даних, фазові рівноваги потрійної системи Er–Co–C вивчали при 827 °C в обмеженому інтервалі концентрацій. Сьогодні відомо про існування двох тернарних сполук ErCoC та ErCoC₂, обидві – з цікавими кристалохімічними і магнітними властивостями. Зокрема, для ErCoC повідомлялося про належність кристалічної структури до структурного типу (СТ) YCoC [11, 12], для якого відомі дві моделі – неупорядкована (просторова група (ПГ) P4/mmm [11]) і упорядкована з подвоєним параметром c (ПГ P4₂/mmc [12]). Автори праці [13] методом X-променевої дифракції порошку підтвердили модель з ПГ P4/mmm [11].

Сполука ErCoC упорядковується антиферомагнітно за температури Нееля $T_N = 10 \text{ K}$ у слабкому магнітному полі, а в сильному полі відбувається метамагнітний перехід першого роду з антиферомагнітного у феромагнітний стан, які супроводжуються великим магнетокалоричним ефектом [13]. Тернарний карбід ErCoC_2 , як і решта ізоструктурних сполук РЗЕ ітрієвої підгрупи, кристалізується у СТ CeNiC_2 [14] (табл. 1) – нецентросиметрична ПГ $Amm2$. Кристалічну і магнітну структури ErCoC_2 уточнено методом нейтронної дифракції порошку [15]. Сполука ErCoC_2 упорядковується феромагнітно за температури Кюрі 14 K [15, 16]. Неколінеарна (конічна) магнітна структура характеризується кутом у 21° між віссю конуса до вектора c кристалічної ґратки [15]. Феромагнітне упорядкування ErCoC_2 також супроводжується сильним магнетокалоричним ефектом [15].

Мета цієї праці – вивчити твердофазні рівноваги системи Er-Co-C при 800°C , перевірити та уточнити літературні та узагальнити власні дані щодо характеру взаємодії компонентів у потрійних системах R-Co-C .

Подвійні системи, що обмежують досліджувану потрійну, вивчено досить повно. Для усіх систем побудовано діаграми стану: Er-Co [17, 18], Er-C [1], Co-C [19]. У системі Er-Co простежували утворення восьми бінарних сполук: $\text{Er}_2\text{Co}_{17}$, ErCo_5 , Er_2Co_7 , ErCo_3 , ErCo_2 , $\square\text{Er}_4\text{Co}_3$, $\text{Er}_{12}\text{Co}_7$ та Er_3Co . Для усіх, за винятком $\square\text{Er}_4\text{Co}_3$, вивчено та підтверджено кристалічні структури. Їхні кристалографічні характеристики подано у табл. 2. Щодо сполуки $\square\text{Er}_4\text{Co}_3$: температура та спосіб її утворення невідомі. Бушов [17] описав її ймовірне утворення за перитектоїдною реакцією $\text{Er}_{12}\text{Co}_7 + \text{ErCo}_2 \leftrightarrow \square\text{Er}_4\text{Co}_3$ за температури вище 700°C . Авторам [20] вдалося синтезувати монокристали сполуки $\text{Er}_6\text{Co}_{5-x}$ ($x = 0,28$) та вивчити її кристалічну структуру. Оскільки склад сполуки $\text{Er}_6\text{Co}_{4,72}$ ($\text{Er}_{56}\text{Co}_{44}$) є дуже близьким до складу Er_4Co_3 ($\text{Er}_{57}\text{Co}_{43}$), автори [20] ствердили, що уточнили склад і структуру спостереженої раніше сполуки $\square\text{Er}_4\text{Co}_3$. Проте питання умов її утворення залишилось відкритим. Також є неузгодженість фазових рівноваг у системі Er-Co-C при 827°C [5] з пізнішими дослідженнями системи Er-Co , зокрема температурними межами існування ErCo_5 , яка є термодинамічно нестійкою нижче 1240°C [18].

Відома гіпотетична діаграма стану системи Er-C [1], побудована за результатами окремих робіт щодо синтезованих бінарних сполук ErC_2 (дві поліморфні модифікації), Er_3C_4 та $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$, що утворюються шляхом упорядкування твердого розчину γ (СТ NaCl) з широкою областю гомогенності, а також Er_4C_7 . Детальнішу інформацію про згадані сполуки наведено у табл. 2.

Діаграму стану системи Co-C побудовано в області до 20 ат. \% C [19]. Діаграма стану – евтектичного типу з обмеженою розчинністю карбону в кобальті у твердому стані, бінарні сполуки не утворюються.

Таблиця 2
Кристалграфічні характеристики бінарних сполук систем Er-Co та Er-CTable 2
Crystal chemical characteristics of the binary compounds of the systems Er-Co and Er-C

Сполуки	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літера-тура
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Er ₃ Co	Fe ₃ C	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	6,902	9,191	6,189	17
ErCo ₂	MgCu ₂	<i>cF24</i>	<i>Fd-3m</i>	7,1561			21
ErCo ₃	PuNi ₃	<i>hR36</i>	<i>R-3m</i>	4,972		24,270	17
Er ₆ Co _{4,72}	Ce ₆ Co ₂ Si ₃	<i>hP22</i>	<i>P6₃/m</i>	11,3625		3,9740	20
Er ₂ Co ₇	β-Gd ₂ Co ₇	<i>hR54</i>	<i>R-3m</i>	4,960		36,07	17
Er ₁₂ Co ₇	Ho ₁₂ Co ₇	<i>mP38</i>	<i>P2₁/c</i>	8,300	11,160 β = 138,7°	13,82	22
Er ₂ Co ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	<i>hP38</i>	<i>P6₃/mmc</i>	8,3068		8,1212	23
βErC ₂	KCN	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	?			24, 1
αErC ₂	CaC ₂	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	3,620		6,095	24, 25
Er ₄ C ₇	Lu ₄ C ₇	<i>mP22</i>	<i>P2₁/c</i>	3,682	13,588 β = 103,27°	6,449	26
Er ₃ C ₄	Sc ₃ C ₄	<i>tP70</i>	<i>P4/mnc</i>	7,988		15,785	27
βEr ₂ C _x (ErC _x)	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	5,0214			28
αEr ₂ C _x (x □)	<i>anti</i> -CdCl ₂	<i>hR9</i>	<i>R-3m</i>	?		?	28

2. Матеріали та методика експерименту

Для уточнення і перевірки літературних відомостей і проведення фазового аналізу синтезовано 9 подвійних та 22 потрійні сплави. Вихідні компоненти: ербій металічний з вмістом основного елемента не менше 99,5 мас. %, порошок кобальту (99,99 мас. %) та карбон у вигляді графітових стержнів з вмістом 99,9995 мас. % C.

Ербій у порошку отримували за допомогою напилка. Шихту з інших подрібнених компонентів, яку важили з точністю до 0,001 г та загальною масою 1,000 г, ретельно перемішували і пресували в таблетки за допомогою прес-форми і гідравлічного преса П-10 з електричним приводом за кімнатної температури і тиску ~1,2 ГПа. Втрати шихти під час виготовлення таблеток не перевищували 1 мас. %. Підготовку шихти виконували на повітрі.

Спресовані таблетки сплавляли в електродуговій печі на охолоджуваному водою мідному поді, та використовували вольфрамовий електрод. Плавлення вели в атмосфері аргону, який додатково очищали попереднім плавленням губчастого титану (Ті-гетер). Синтезовані сплави зважували і запаювали у кварцові ампули (під вакуумом). Для досягнення гомогенності ампули зі сплавами відпалювали за 800 °С у муфельних печах типу SNOL7.2/1100 °С з автоматичним регулюванням температури (з точністю ~10 °С). Час відпалювання – один місяць, достатній для повної гомогенізації сплавів – підбирали експериментально. Ампули з відпаленими сплавами загартували у холодній воді.

Основним методом дослідження був X-променевий фазовий аналіз (ХФА), метод порошку. Зразки готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону, використовуючи посудини Шленка та капіляри Ліндемана, заповнені аргонном.

Фазовий (ХФА) та структурний (ХСА) аналіз сплавів виконували за масивом даних дифракції Х-випромінювання, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK_α-випромінювання), STOE STADI P (MoK_{α1}-випромінювання) та HZG-4a (CuK_α-випромінювання). Синхротронну дифракцію порошку ErC отримано на лінії HZDR-IRE BM20 (ESRF, Гренобль, Франція). Монокристалну дифракцію сполуки ErCoC отримано на лабораторному монокристалному дифрактометрі Bruker D8 Quest (MoK_α-випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали з використанням пакета програм WinCSD [29] (метод порошку) та SHELXL [30] (метод монокристала).

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні зі скануючим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE. Точність вимірювань ЕДХС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Система Er–C

Для вивчення фазових рівноваг потрійної системи Er–Co–C досліджено, зокрема, подвійну систему Er–C при 800 °С, оскільки її діаграма стану [1] потребує уточнення. У порядку збільшення вмісту ербію у системі підтверджено існування і кристалічні структури карбідів точкового складу αErC₂, Er₄C₇, Er₃C₄ та виявлено нову бінарну сполуку точкового складу ErC. Оскільки відпалений сплав стехіометричного складу проявляв високу хімічну активність на повітрі, а дифракційна картина містила велику кількість відбить, його структурне дослідження проведено на порошку, отриманому в інертній атмосфері аргону і запаяному в капіляр з кварцового скла. Індексуювання початкових дифракційних піків (до 20° 2θ) пакетом програм WinCSD однозначно вказало на ромбічну сингонію з параметрами елементарної комірки $a = 12,04$, $b = 15,6$, $c = 3,55$ Å. Ураховуючи атомний радіус ербію $r_{Er} = 1,73$ Å [31], структура двошарова в напрямку [001]. З урахуванням цього й аналізу систематичних погашень (*Pba*-) перевагу віддали ПГ *Pbam*. Прямими методами одержано координати атомів Er. Атоми карбону визначали з різницевих синтезів Фур'є залишкової електронної густини з урахуванням міжатомних відстаней та характеру координаційного оточення. Кінцеві результати уточнення знайденої моделі повнопрофільним методом наведено на рис. 1 і в табл. 3–5. Проекція кристалічної структури на площину *ab*, укладки координаційних поліедрів (КП) атомів карбону та КП для усіх кристалографічних сортів атомів для ErC показано на рис. 2. Зазвичай атоми карбону заповнюють октаедричні порожнини у металічній підгратці [8], якщо немає зв'язків C–C, як, наприклад, у структурах ErC₂, Er₄C₇, Er₃C₄ [24–28]. Кристалічна структура ErC характеризується октаедричним оточенням атомів карбону C1, C2, C4, тригональною біпірамідою для C5 та тригональною призмою з двома додатковими атомами навколо C3 і C6, міжатомна відстань між якими засвідчує одинарний ковалентний зв'язок C–C (рис. 2, табл. 5). Міжатомні відстані у структурі ErC (табл. 5) узгоджуються з сумами атомних радіусів ербію і карбону. У зразку також виявлено незначну домішку γ-фази (СТ NaCl) з дещо меншим параметром елементарної комірки, порівняно як для βEr₂C_x, наведеного у табл. 2.

Оскільки вміст фази у зразку надто малий для коректного уточнення коефіцієнта заповнення позиції (КЗП) карбону, його величину зафіксовано при 0,5.

Присутність $\beta\text{Er}_2\text{C}_x$ свідчить про метастабільний характер цієї фази у зразку й узгоджується з гіпотетичною діаграмою стану, обговореною вище стосовно характеру утворення низькотемпературних фаз системи $\text{Er}-\text{C}$, а саме упорядкування у твердому стані з γ -фази. Пошук літературних відомостей споріднених кристалічних структур за параметрами елементарної комірки дає лише один структурний тип – тернарний оксид $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$ з подібною металічною підґраткою [32]. Проте деякі атоми оксигену в структурі $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$ займають тетраедричні та пірамідальні порожнини, що не притаманно карбону. У спорідненості числа атомів до СТ $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$ формулу нового карбїду можна також подати у вигляді Er_5C_5 (табл. 3).

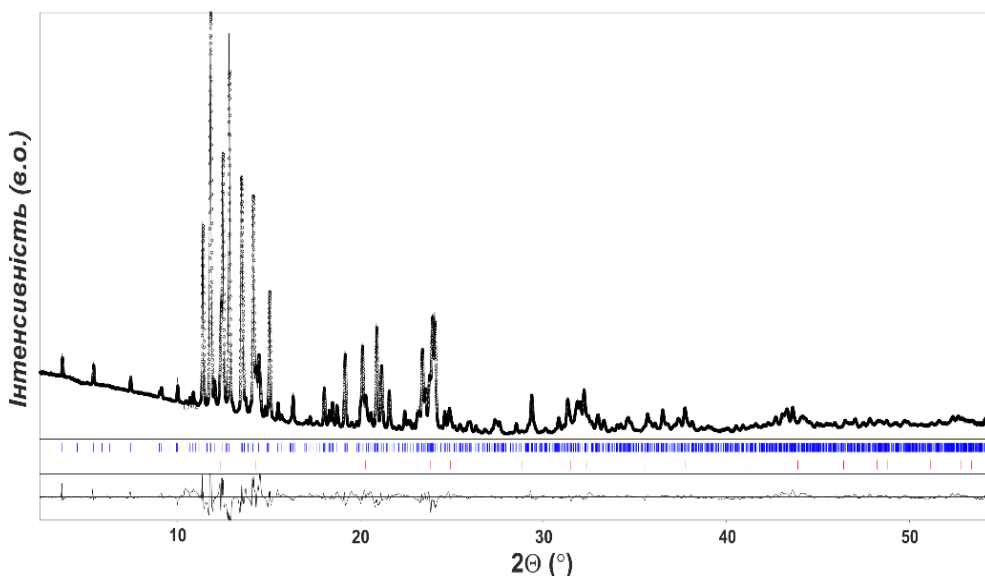


Рис. 1. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (точки) та різницева (внизу) дифрактограми двофазного сплаву складу $\text{Er}_{50}\text{C}_{50}$ (табл. 4).

Уточнені положення піків hkl фаз наведено вертикальними лініями

Fig. 1. Calculated (solid line), experimental (dots) and differential (bottom line) powder XRD pattern of the alloy $\text{Er}_{50}\text{C}_{50}$ containing two phases (table 4).

Vertical lines indicate the positions of the refined hkl reflections of the phases

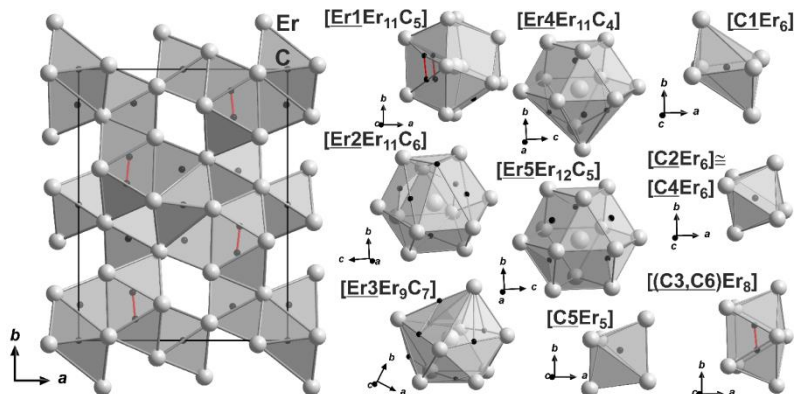


Рис. 2. Кристалічна структура нового бінарного карбіду ErC: проєкція на площину ab , укладки координаційних полієдрів атомів карбону в елементарній комірни (ліва) та КП для усіх кристаліграфічних сортів атомів (справа). Червоними відрізками сполучено атоми карбону C3 і C6 з імовірним одинарним ковалентним зв'язком C–C
 Fig. 2. Crystal structure of the newly found binary carbide ErC: ab projection of the arrangement of coordination polyhedra of carbon atoms in the unit cell (left) and coordination polyhedra for all crystallographic atom types (right). Carbon atoms C3 and C6 with a probable single covalent C–C bonding are connected by red segments

Таблиця 3

Деталі знімання та уточнення синхротронної дифракції порошку зразка $\text{Er}_{50}\text{C}_{50}$

Table 3

Details of data collection and refinement of synchrotron diffraction pattern of the sample $\text{Er}_{50}\text{C}_{50}$

Уточнені склади фаз	ErC	$\text{ErC}_x, x = 0,5$
Вміст фази, мас. %	92,9	7,1
Символ Пірсона та Z	$oP40, 20$	$cF8-2, 4$
Просторова група (№)	$Pbam (55)$	$Fm-3m (225)$
Структурний тип	Er_5C_5 (споріднений/related до $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$)	NaCl
Параметри елементарної комірки:		
$a, \text{Å}$	12,0423(2)	4,9767(2)
$b, \text{Å}$	15,6126(2)	
$c, \text{Å}$	3,55140(5)	
$V, \text{Å}^3$	667,70(3)	123,26(2)
Обчислена густина, г/см^3	8,92	9,34(4)
Випромінювання і довжина хвилі, Å	синхротрон; 0,61996	
Детектор	Dectris PILATUS3 X 2M	
$2\theta_{\text{max}}; \sin\theta/\lambda_{\text{max}}$	54,63; 0,740	
Кількість дифракційних піків	1 315	
Кількість параметрів уточнення:	22	1
Добротність уточнення	1,01	
Фактори розбіжності, %:		
$R_{B(I)}$	5,9	9,8
R_p, R_{wp}	4,9; 5,7	

Таблиця 4

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі ErC

Table 4

Coordinates and isotropic thermal parameters of atoms in the structure ErC

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{overs} , Å ² *
Er1	4 <i>h</i>	0,3984(3)	0,1338(3)	½	0,57(3)*
Er2	4 <i>g</i>	0,3854(3)	0,3280(3)	0	0,57(3)*
Er3	4 <i>h</i>	0,1429(3)	0,0144(3)	½	0,57(3)*
Er4	4 <i>h</i>	0,1342(3)	0,2485(3)	½	0,57(3)*
Er5	4 <i>g</i>	0,1254(3)	0,4361(3)	0	0,57(3)*
C1	2 <i>a</i>	0	0	0	0,7(2)**
C2	2 <i>d</i>	0	½	½	0,7(2)**
C3	4 <i>g</i>	0,271(5)	0,079(4)	0	0,7(2)**
C4	4 <i>h</i>	0,238(5)	0,375(6)	½	0,7(2)**
C5	4 <i>h</i>	0,006(5)	0,131(4)	½	0,7(2)**
C6	4 <i>g</i>	0,758(4)	0,323(4)	0	0,7(2)**

*, ** Загальні ізотропні теплові параметри атомів: відповідно, ербію та карбону.

Таблиця 5

Міжатомні відстані (δ) у структурі ErC

Table 5

Interatomic distances (δ) in the crystal structure of ErC

Атоми	δ , Å	Атоми	δ , Å	Атоми	δ , Å
Er1– C2	2,421(4)	Er3–прод. C5	2,90(5)	Er5–прод. Er2	3,557(5)
×2 C3	2,50(4)	×2 Er2	3,426(4)	×2 Er1	3,574(5)
×2 C6	2,54(4)	Er3	3,470(5)	Er5	3,621(5)
Er4	3,382(5)	×2 Er5	3,526(4)	C1– ×4 Er3	2,483(2)
×2 Er5	3,438(4)	×2 Er3	3,5514(1)	×2 Er2	3,019(4)
×2 Er2	3,517(5)	Er1	3,598(5)	C2– ×2 Er1	2,421(4)
×2 Er1	3,5514(1)	Er4	3,656(5)	×4 Er5	5,536(3)
×2 Er5	3,574(5)	Er4– C4	2,34(9)	C3– C6	1,53(8)
Er3	3,598(5)	C5	2,39(5)	×2 Er1	2,50(4)
Er4	3,651(5)	×2 C6	2,57(4)	Er5	2,56(6)
Er2– ×2 C5	2,38(3)	Er1	3,382(5)	×2 Er3	2,56(4)
×2 C4	2,62(5)	×2 Er5	3,426(4)	C4– Er4	2,34(9)
C6	2,81(5)	×2 Er4	3,5514(1)	×2 Er5	2,43(5)
C1	3,019(4)	Er1	3,651(5)	Er3	2,61(9)
×2 Er3	3,426(4)	Er3	3,656(5)	×2 Er2	2,62(5)
×2 Er1	3,517(5)	×2 Er2	3,682(4)	C5– ×2 Er2	2,38(3)
×2 Er2	3,5514(1)	×2 Er2	3,721(5)	Er4	2,39(5)
Er5	3,557(5)	Er5– ×2 C4	2,43(5)	Er3	2,45(5)
×2 Er4	3,682(4)	×2 C2	2,536(3)	Er3	2,90(5)
×2 Er4	3,721(5)	C3	2,56(6)	C6– C3	1,53(8)
Er3– C5	2,45(5)	×2 Er4	3,426(4)	2 Er1	2,54(4)
×2 C1	2,483(2)	×2 Er1	3,438(4)	2 Er4	2,57(4)
×2 C3	2,56(4)	×2 Er3	3,526(4)	Er2	2,81(5)
C4	2,61(9)	×2 Er5	3,5514(1)		

Ми визначили фазовий склад п'яти зразків системи Er–C з вмістом карбону ≤ 38 ат. %, результати наведено у табл. 6. Карбід ErC при 800 °C межує з $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$. Атожі [28] виявив у зразку складу $\text{ErC}_{0,6}$ суміш двох фаз – високотемпературної кубічної βErC_x (СТ NaCl) та низькотемпературної тригональної $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ (СТ *anti*-CdCl₂). Однак області гомогенності обох модифікацій та періоди ґратки $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ у [28] не наведено. Для $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ при 800 °C ми уперше визначили невелику область гомогенності: $0,94 \leq x \leq 1,05$ (32,0–34,4 ат. % C). Підтверджено належність $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ до структурного типу *anti*-CdCl₂, ПГ *R3m* та визначено зміну параметрів елементарної комірки в області гомогенності (табл. 6, параметри уточнено з використанням внутрішнього стандарту Si). Як бачимо з табл. 6, за збільшення вмісту карбону у фазі об'єм елементарної комірки кристалічної структури зростає нелінійно, досягаючи екстремального значення при складі Er₂C ($x = 1$).

Результати X-променевого фазового аналізу зразків системи Er–C
 Таблиця 6
 Table 6
 Results of X-ray diffraction data analysis of the samples Er–C

№ сплаву	Склад сплаву	Результати XФА присутні фази (уточнені параметри ґратки)
1	Er ₆₂ C ₃₈	$\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ ($a = 3,5536(5)$, $c = 17,660(3)$ Å; $V = 193,13$ Å ³) + ErC
2	Er ₆₇ C ₃₃	$\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ ($a = 3,5598(6)$, $c = 17,660(4)$ Å; $V = 193,81$ Å ³)
3	Er ₇₀ C ₃₀	$\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ ($a = 3,5485(7)$, $c = 17,568(9)$ Å; $V = 191,58$ Å ³) + Er
4	Er ₇₅ C ₂₅	$\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ + Er
5	Er ₈₅ C ₁₅	$\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ + Er

3.2. Фазові рівноваги системи Er–Co–C

На рис. 3 зображено ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Co–C при 800 °C в концентраційних межах ErCo₂–Co–C–Er₂C, побудований за результатами цього дослідження. У системі існують дві тернарні сполуки постійного складу: ErCoC та ErCoC₂. Для підтвердження окремих фазових полів проведено ЕДХС аналіз. Результати ЕДХС та XФА аналізів добре узгоджуються між собою. При 800 °C підтверджено існування раніше відомих бінарних сполук, стабільних за температури дослідження. Усі бінарні сполуки Er–C та Er–Co практично не розчиняють третій компонент за умов дослідження. Оскільки існує рівновага між ErCo₂ і $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$, а за вищого вмісту Er при 800 °C існують рівноваги за участю твердих і рідкої фази, то на рис. 3 ізотермічний переріз обмежений, відповідно, складами ErCo₂–Co–C–Er₂C_x.

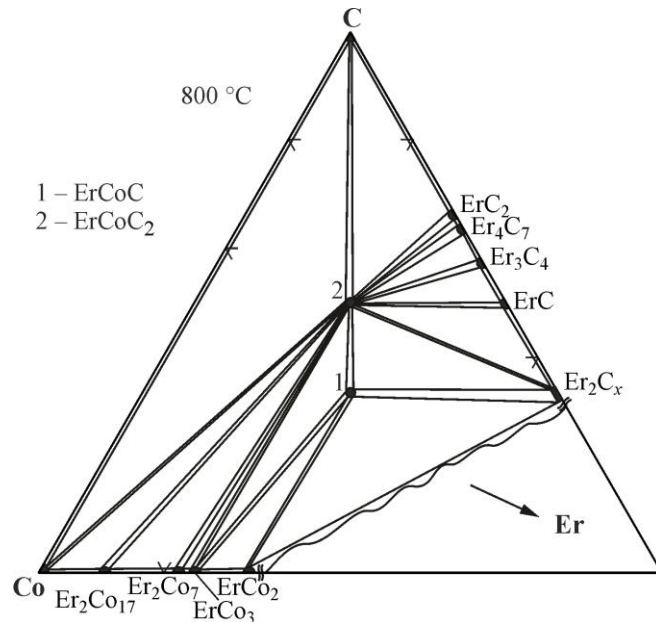


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Co–C при 800 °C в концентраційних межах ErCo_2 –Co–C– Er_2C . 1, 2 – складі тернарних фаз
Fig. 3. Isothermal section at 800 °C of the Er–Co–C phase diagram in the concentration range ErCo_2 –Co–C– Er_2C . 1, 2 – compositions of the ternary phases

3.3. Уточнення кристалічних структур ErCoC та ErCoC_2

Стосовно ErCoC області гомогенності за зміною параметрів ґратки не виявлено. Для з'ясування кристалічної структури (впорядкована $P4/mmc$ чи неупорядкована $P4/mmm$ ПГ) синтезовано однофазний зразок для повнопрофільного уточнення методом порошку, а також проведено X-променеве дослідження монокристала, вибраного з двофазного зразка $\text{ErCoC} + \text{ErCoC}_2$. Результати уточнення подано на рис. 4–6 та у табл. 7, 8 (наведені параметри елементарної комірки порошку уточнено з внутрішнім стандартом Si). Обидва методи підтвердили ПГ $P4/mmm$ з половинним заповненням двократної позиції атомами карбону (табл. 7, 8). На рис. 5 зображено розгортки дифракційних відбиттів монокристала $hk0$, $h0l$ та $0kl$, які підтверджують відсутність надструктурних піків, які б могли свідчити про кратне збільшення параметра елементарної комірки. Уточнений КЗП атомів карбону згідно з монокристалним дослідженням цілком відповідає загальному ізостехіометричному складу сполуки ErCoC . На рис. 6 показано елементарну комірку та КП усіх сортів атомів. Отже, проведене дослідження вперше підтвердило належність кристалічної структури сполуки ErCoC до моделі неупорядкованого структурного типу YCoC [11, 13].

Кристалічну структуру ErCoC_2 уточнено нейтронографічно у праці [15]: СТ CeNiC_2 , ПГ $Amm2$, $a = 3,4887$, $b = 4,5037$, $c = 6,0166$ Å. Ми провели уточнення кристалічної структури синтезованої нами сполуки ErCoC_2 X-променевим методом порошку. Дифрактограму однофазного зразка подано на рис. 4, б. Деталі і результати повнопрофільного уточнення наведено у табл. 7 і 9. Уточнені координати атомів практично незмінні порівняно з даними [15]. Параметри комірки цієї фази узгоджуються з літературними відомостями з точністю до $\sim 0,01$ Å і в решті вивчених зразків (у тім числі багатофазових), що свідчить про відсутність області гомогенності ErCoC_2 за температури дослідження.

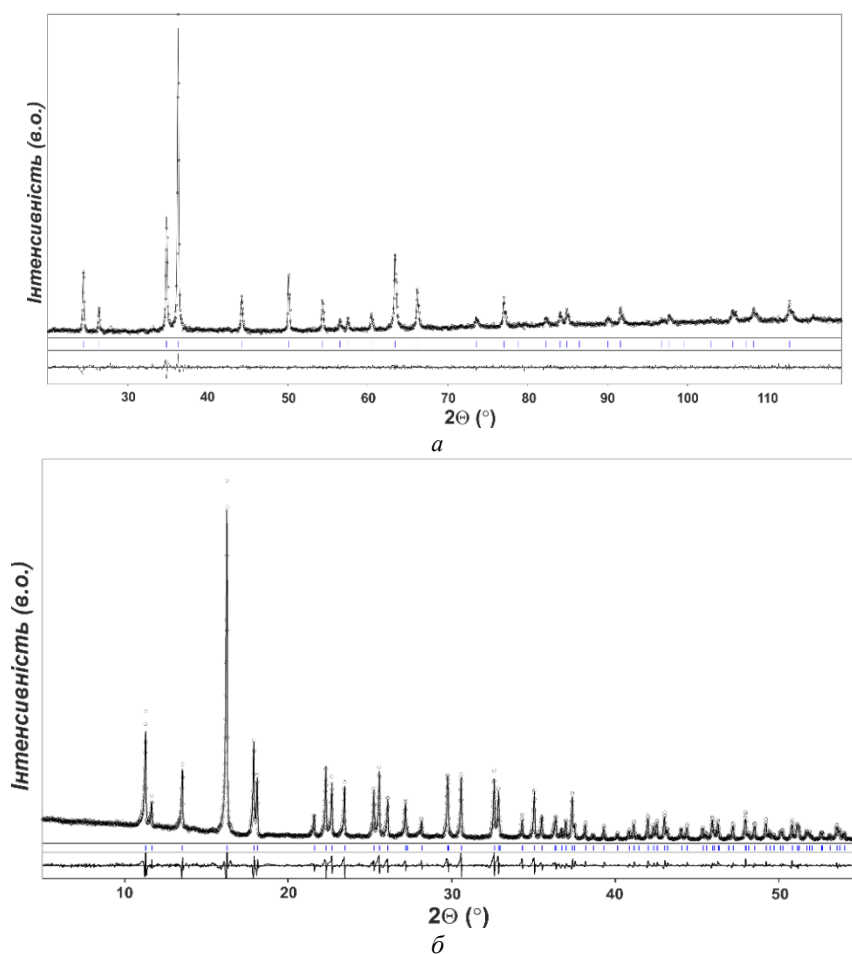


Рис. 4. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (точки) та різницєва (внизу) дифрактограми однофазних сплавів складів $\text{Er}_{33,4}\text{Co}_{33,4}\text{C}_{33,4}$ (а) та $\text{Er}_{25}\text{Co}_{25}\text{C}_{50}$ (б).

Уточнені положення піків hkl , відповідно, ErCoC та ErCoC_2 вказано вертикальними лініями

Fig. 4. Calculated (solid line), experimental (dots) and differential (bottom line) powder XRD patterns of the alloys $\text{Er}_{33,3}\text{Co}_{33,3}\text{C}_{33,4}$ and ErCoC_2 containing the single phases.

Vertical lines indicate the positions of the refined hkl reflections of the ErCoC and ErCoC_2 phases, accordingly

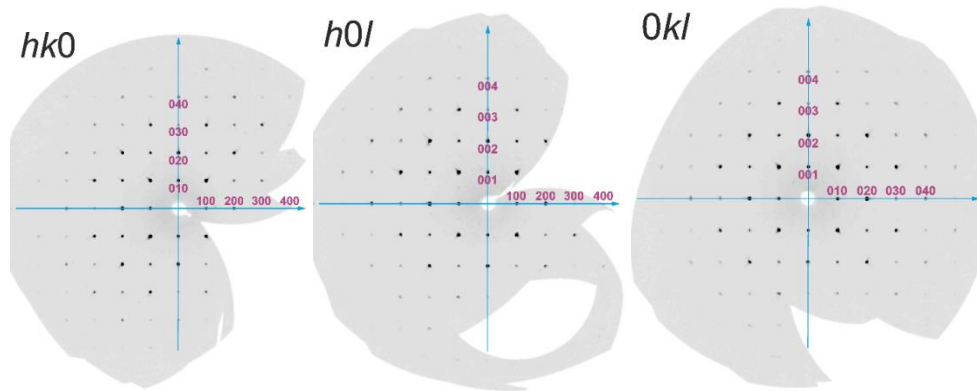


Рис. 5. Вибрані розгортки дифракційних відбиттів монокристала ErCoC для підтвердження примітивної симетрії та відповідних параметрів елементарної комірки
Fig. 5. Selected unwrap pictures of the single crystal XRD pattern of ErCoC proving primitive symmetry and respective unit cell parameters

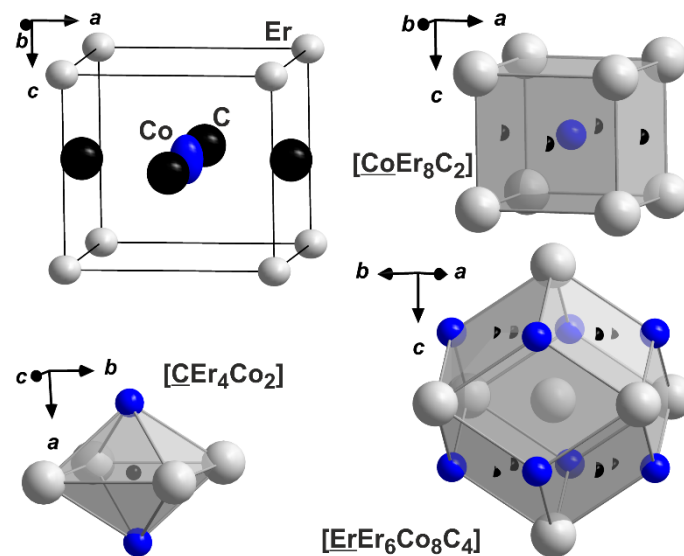


Рис. 6. Кристалічна структура тернарного карбіду ErCoC: елементарна комірка (атоми зображено анізотропними еліпсоїдами з імовірністю 99 %) та координаційні поліедри атомів (атоми зображено кружечками пропорційно розміру атомів, часткове заповнення позиції карбону відображено напівкружечками)

Fig. 6. Crystal structure of the ternary carbide ErCoC: the unit cell (atoms are represented by their anisotropic ellipsoids with 99 % probability) and coordination polyhedra for all atom types (atoms are represented by circles sized proportionally to atoms sizes, a partial occupancy of carbon site is represented by semicircles)

Таблиця 7
 Деталі уточнення X-променевої дифракційних даних монокристалу та порошку зразків
 $\text{Er}_{33,3}\text{Co}_{33,3}\text{C}_{33,4}$ (I) та $\text{Er}_{25}\text{Co}_{25}\text{C}_{50}$ (II)

Table 7
 Details of data collection and refinement of single crystal and powder XRD data of the samples
 $\text{Er}_{33,3}\text{Co}_{33,3}\text{C}_{33,4}$ (I) and $\text{Er}_{25}\text{Co}_{25}\text{C}_{50}$ (II)

Метод уточнення	монокристал (I) 25×27×32 мкм	порошок (I)	порошок (II)
Уточнені склади фаз	$\text{ErCoC}_{1,06(6)}$	ErCoC	ErCoC_2
Символ Пірсона та Z	<i>tP3</i> , 1	<i>tP3</i> , 1	<i>oS8</i> , 2
Просторова група (№)	<i>P4/mmm</i> (123)	<i>P4/mmm</i> (123)	<i>Amm2</i> (38)
Структурний тип	YCoC [11]	YCoC [11]	CeNiC_2 [14]
Параметри елементарної комірки:			
<i>a</i> , Å	3,6327(2)	3,6380(3)	3,4862(1)
<i>b</i> , Å			4,5002(1)
<i>c</i> , Å	3,3667(4)	3,3734(3)	6,0117(2)
<i>V</i> , Å ³	44,429(7)	44,65(1)	94,32(1)
Обчислена густина, г/см ³	8,90	8,86	8,81
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	55,64	152,15	54,40
Випромінювання і довжина хвилі, Å	MoKα; 0,71073	CuKα; 1,54185	MoKα; 0,7093
Дифрактометр	Bruker D8 Quest	HZG-4a	Stoe Stadi P
Уточнення	<i>F</i> ²	повнопрофільне	повнопрофільне
Кількість уточнюваних параметрів	8	6	10
2θ _{max} ; sinθ/λ _{max}	67,2; 0,779	119,25; 0,560	55,0; 0,651
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5	0 ≤ <i>h</i> ≤ 2	0 ≤ <i>h</i> ≤ 4
	-5 ≤ <i>k</i> ≤ 4	0 ≤ <i>k</i> ≤ 4	0 ≤ <i>k</i> ≤ 5
	-5 ≤ <i>l</i> ≤ 5	0 ≤ <i>l</i> ≤ 3	0 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Загальна кількість відбиттів	1497	31	76
Кількість незалежних відбиттів	75		
Кількість відбиттів з <i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o)	75		
Фактор розбіжності, %			
^a <i>R</i> ₁ , ^б <i>wR</i> ₂ , <i>R</i> _σ , <i>R</i> _{int} ;	0,9; 1,9; 1,4; 4,0		
<i>R</i> _{B(I)} , <i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp}		3,9; 1,4; 1,8	4,2; 8,4; 10,8
Добротність уточнення, <i>S</i>	1,14	2,13	1,10
Δρ _{min} та Δρ _{max} (e·Å ⁻³)	-0,66/+0,72	-1,5/+2,3	-0,6/+0,7

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

$$^b wR = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}, w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + 0.1422P], P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Таблиця 8

Координати та параметри зміщення атомів у структурі монокристала $\text{ErCoC}_{1.06(6)}$

Table 8

Coordinates and displacement parameters of atoms in the structure of $\text{ErCoC}_{1.06(6)}$ single crystal

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$U_{iso}^*, U_{eq}, \text{\AA}^2$	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}
Er	1a	0	0	0	1	0,00654(13)	0,00696(15)	0,00569(18)
Co	1d	½	½	½	1	0,0105(2)	0,0076(3)	0,0161(5)
C	2e	0	½	½	0,53(3)	0,012(3)*	–	–

* $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0$.

Таблиця 9

Координати та параметри зміщення атомів у кристалічній структурі ErCoC_2

Table 9

Coordinates and displacement parameters of atoms in the crystal structure of ErCoC_2

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}^*, B_{eq}, \text{\AA}^2$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}
Er	2a	0	0	0.0*	0,34(2)	0,34(2)	0,41(3)	0,27(3)	0
Co	2b	½	0	0,6067(4)	0,41(6)	0,53(9)	0,30(10)	0,040(11)	0,002(3)
C	4e	½	0,163(3)	0,295(2)	0,4(2)*	–	–	–	–

* $B_{12} = B_{13} = 0$.

Порівнюючи наявні дані щодо потрійних систем R–Co–C (табл. 1), ці системи можна поділити на три групи: 1. Система Sc–Co–C. 2. Системи R–Co–C (R = La, Ce→Sm). 3. Системи R–Co–C (R = Y, Gd→Lu). Ці групи систем відрізняються за кількістю тернарних сполук, а також за їхньою стехіометрією та кристалічною структурою. Система за участю скандію посідає особливе місце, оскільки за розмірним фактором (атомним радіусом $r_{Sc} = 1,64 \text{ \AA}$ [31]) цей елемент суттєво відрізняється від інших РЗЕ. Для систем за участю лантану і легких лантанідів характерною рисою є наявність однієї тернарної сполуки RCoC_2 . У системі La–Co–C утворюється ще одна тернарна сполука зі структурою фази Лавеса MgCu_2 . Системи за участю РЗЕ підгрупи ітрію найбільш багаті на тернарні сполуки. В усіх цих системах гаявні ізоструктурні сполуки складів RCoC_2 , RCoC , а у п'яти з них (R = Y, Gd→Ho) ще й R_2CoC_2 ($\text{R}_4\text{Co}_2\text{C}_3$). Для ітрію та гадолінію відомі ще одна та дві тернарні сполуки, відповідно. В усіх системах груп 2 і 3 утворюються найстійкіші сполуки складу RCoC_2 , що належать до структурних типів моноклінного CeCoC_2 (R = La, Ce→Sm) або ромбічного CeNiC_2 (R = Sm, Y, Gd→Lu). Останнім часом сполуки RCoC_2 та подібні до них RNiC_2 з нецентросиметричною ромбічною кристалічною структурою типу CeNiC_2 (ПГ $Amm2$) викликають великий інтерес учених у зв'язку з цікавими фундаментальними фізичними властивостями – наявністю магнетизму та/або надпровідності, а також різноманітних переходів хвиль густини зарядів (charge density wave, CDW) [1, 33].

Можна також передбачити, що системи R–Co–C третьої групи, які ще систематично не вивчено (системи за участю Ho, Tm, Yb, Lu), за характером фазових рівноваг будуть подібними до системи з ербієм.

4. Висновки

За допомогою X-променевого фазового і структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Co–C при 800 °C у концентраційних межах ErCo₂–Co–C–Er₂C.

У системі Er–C, що обмежує досліджувану потрійну, знайдено нову бінарну сполуку ErC та визначено її кристалічну структуру методом порошкової дифракції (синхротронне випромінювання): просторова група (ПГ) *Pbam*, власний структурний тип (СТ), $a = 12,0423(2)$, $b = 15,6126(2)$, $c = 3,55140(5)$ Å. Для іншого бінарного карбиду, αEr₂C_x, виявлено невелику область гомогенності при 800 °C ($0,94 \leq x \leq 1,05$), СТ *anti*-Cd₂Cl, ПГ *R3m*, $a = 3,5485(7)$ – $3,5536(6)$, $c = 17,568(9)$ – $17,660(7)$ Å.

У потрійній системі підтверджено дві тернарні сполуки постійного складу ErCoC та ErCoC₂. Уперше уточнено кристалічну структуру ErCoC_{1,06(6)}} методом монокристала: СТ YCoC (невпорядкований), ПГ *P4/mmm*, $a = 3,6327(2)$, $c = 3,3667(4)$ Å. Структуру ErCoC₂ уточнено методом порошку: СТ CeNiC₂, ПГ *Amm2*, $a = 3,4862(1)$, $b = 4,5002(1)$, $c = 6,0117(2)$ Å.

Проведено порівняльний аналіз характеру взаємодії компонентів системи Er–Co–C зі спорідненими системами R–Co–C та розділено їх на три групи за характером фазових рівноваг: 1. Sc–Co–C; 2. R–Co–C (R = La, Ce→Sm); 3. R–Co–C (R = Y, Gd→Lu). За характером фазових рівноваг досліджувана система закономірно виявляє найбільшу подібність до систем R–Co–C (R = Y, Gd→Lu).

5. Подяка

Автори вдячні Р. Гуменюку, Е. Цунізі-Пуеллесу (TU Bergakademie Freiberg) за наданий час для зйомки синхротронної дифракції, а також К. Хеннігу і В. Світлику (HZDR-IRE BM20, ESRF) за технічну підтримку експерименту.

1. Babizhetskyy V., Kotur B., Levytsky V., Michor H. Alloy systems and compounds containing rare earth metals and carbon. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Eds. J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky. Amsterdam, New York: Elsevier–North-Holland, 2017. Vol. 52. Ch. 298. P. 1–263.
DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2017.09.001>
2. Pecharskaya A. O. Crystal Chemistry of Ternary Carbides of the Rare Earths. Abstract of Candidate's Thesis (Chemical Sciences). Lviv, 1989. 17 p. (in russian).
3. Kotur B. Ya., Gratz E. Scandium alloy systems and intermetallics. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths. Eds. K. A. Gschneidner, Jr. and L.-R. Eyring. Amsterdam: Elsevier Science B. V. 1999. Vol. 27. Ch. 175. P. 339–533.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(99\)27006-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(99)27006-7)
4. Marusin E. P. Investigation of ternary systems {yttrium, lanthanum, cerium}–{iron, cobalt, nickel}–carbon (phase equilibria, crystal structures, and some physical properties of the compounds). Abstract of Candidate's Thesis (Chemical Sciences). Lviv, 1982. 21 p. (in russian).
5. Putyatin A. A., Kozlovskii V. F. Phase relations in the systems RE–Co–C at various pressures // Vestnik Mosk. Univ. Ser. 2. Khim. 1991. Iss. 32. P. 58–61 (in russian).

6. *Stadelmaier H. H., Liu N.-C.* The ternary system cobalt–samarium–carbon // *Z. Metallkde.* 1985. Bd. 76. P. 585–588. DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1985-760901>
7. *Tsokol' A. O.* Ternary systems Gd–{Co, Ni}–C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1986. Iss. 27. P. 41–43 (in Ukrainian).
8. *Levytskyy V. O.* The compounds of the R–M–C systems (R = rare earth metal, M = 3d-element) and their hydrides: synthesis, structure, and properties. Abstract of Candidate's Thesis (Chemical Sciences). Lviv, 2015. 24 p. (in Ukrainian).
9. *Levytskyi V., Isnard O., Kremer R. K., Babizhetskyy V., Fontaine B., Rocquefelte X., Halet J.-F., Guimeniuk R.* Crystal, electronic and magnetic structures of a novel series of intergrowth carbometalates $R_4Co_2C_3$ (R = Y, Gd, Tb) // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 4202–4209. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1DT00420D>
10. *Levytskyy V., Kostetska A., Babizhetskyy V., Kotur B., Serkiz R.* System Dy–Co–C at 800 °C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 53. Part 1. P. 19–27.
11. *Tsokol' A. O., Bodak O. I., Marusin E. P.* Crystal structure of YCoC // *Kristallografiya.* 1989. Vol. 34. P. 1014–1016 (in russian).
12. *Gerss M. H., Jeitschko W.* YCoC and isotypic carbides with a new, very simple structure type // *Z. Naturforsch.* 1986. Vol. 41b. P. 946–950. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1986-0804>
13. *Meng L., Jia Y., Li L.* Study of the magnetic and magnetocaloric properties in RECoC (RE = Tb and Er) compounds // *Intermetallics.* 2018. Vol. 97. P. 67–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.03.010>
14. *Jeitschko W., Gerss M. H.* Ternary carbides of the rare earth and iron group metals with CeCoC₂- and CeNiC₂-type structure // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 116. P. 147–157. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90225-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90225-0)
15. *Kotsanidis P. A., Yakinthos J. K., Schäfer W.* Crystal and magnetic structures of RCoC₂ (R = Nd, Er, Tm) // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 242. P. 90–94. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02357-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02357-2)
16. *Meng L., Jia Y., Li L.* Large reversible magnetocaloric effect in the RECoC₂ (RE = Ho and Er) compounds // *Intermetallics.* 2017. Vol. 85. P. 69–73. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.02.006>
17. *Buschow K.* Rare-Earth Cobalt Intermetallic Compounds // *Phillips Res. Rep.* 1971. Vol. 26. P. 49–64.
18. *Wang C. P., Zheng A. Q., Liu X. J., Ishida K.* Thermodynamic assessments of the Co–Er and V–Er systems // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. P. 197–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.110>
19. *Ishida K., Nishizawa T.* The C–Co (Carbon–Cobalt) system // *J. Phase Equil.* 1991. Vol. 12. P. 417–424. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02645959>
20. *Bell T., Celania C. R., Smetana V., Mudring A.-V., Meyer G.* Tb₃Pd₂, Er₃Pd₂ and Er₆Co_{5-x}: structural variations and bonding in rare-earth-richer binary intermetallics // *Acta Crystallogr.* 2018. Vol. C74. P. 991–996. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229618010549>
21. *Zou J.-D., Yan M., Yao J.-L.* Manipulation of the magnetic properties in Er_{1-x}Co₂ compounds by atomic vacancies // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 632. P. 30–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.122>
22. *Adams W., Moreau J., Parthé E., Schweizer J.* R₁₂Co₇ compounds with R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. 32. P. 2697–2699. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876008595>

23. Kumar R., Yelon W. Crystal and magnetic structure of $\text{Er}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{17}$ compounds // J. App. Phys. 1990. Vol. 67. P. 4641–4643. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.344839>
24. Gschneidner, Jr. K. A., Calderwood F. W. The C–Er (carbon–erbium) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. Vol. 7. P. 440–441. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02867802>
25. Atoji M. Magnetic and crystal structures of ErC_2 at 297–2 K // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. P. 2410–2413. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1678603>
26. Czekalla R., Jeitschko W., Hoffman R., Rabeneck H. Preparation, crystal Structure, and properties of the lanthanoid carbides Ln_4C_7 with Ln = Ho, Er, Tm and Lu // Z. Naturfors. 1996. Bd. 51. S. 646–654. DOI: <https://doi.org/10.1515/znB-1996-0505>
27. Pöttgen R., Jeitschko W. Sc_3C_4 , a carbide with C_3 units derived from propadiene // Inorg. Chem. 1991. Vol. 30. P. 427–431. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00003a013>
28. Atoji M. Neutron-diffraction study of cubic $\text{ErC}_{0.6}$ in the temperature range 1.6–296 K // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 1898–1901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.441281>
29. 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>
30. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. 2015. Vol. C71. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. Smith D. W. Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
32. Schenck R. V., Müller-Buschbaum H. K. Über Erdalkalimetallalloxoindate. II. Ein neues Calciumindat $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. Bd. 398. S. 15–23. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19733980103>
33. Steiner S., Michor H., Sologub O., Hinterleitner B., Höfenstock F., Waas M., et al. Single-crystal study of the charge density wave metal LuNiC_2 // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 9. P. 205115(1–11). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.205115>

**SYSTEM Er–Co–C AT 800 °C.
CRYSTAL STRUCTURES OF ErC AND ErCoC**

V. Levytskyi¹, V. Babizhetskyy², B. Kotur^{2*}

¹*Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str., 23, 09596 Freiberg, Germany;*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua*

The isothermal section at 800 °C of the Er–Co–C phase diagram in the concentration range ErCo_2 –Co– Er_2C has been studied by means of X-ray phase and structural analyses and by energy dispersive X-ray spectroscopy. A new binary compound ErC has been found in the Er–C binary system and its crystal structure has been determined by means of powder X-ray diffraction study (synchrotron radiation): space group *Pbam*, $a = 12.0423(2)$, $b = 15.6126(2)$, $c = 3.55140(5)$ Å;

$R_{B(l)} = 5.9\%$, $R_p = 4.9\%$, $R_{wp} = 5.7\%$. ErC (or Er_5C_5) crystallizes in the original structure type with the ordering of the sublattice of heavy atoms, which is related to that in $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_6$. A narrow homogeneity range at 800 °C (from 32.0 to 34.4 at. % C) has been detected for another binary carbide $\alpha\text{Er}_2\text{C}_x$ ($0.94 \leq x \leq 1.05$), structure type *anti*- CdCl_2 , space group $R\bar{3}m$, variation of the lattice parameters in the homogeneity range are the following: $a = 3.5485(7)$ – $3.5536(6)$, $c = 17.568(9)$ – $17.660(7)$ Å. The solubility of the third component in binary compounds Er–Co and Er–C does not exceed the sensitivity limits of the used analysis methods. Two ternary compounds ErCoC and ErCoC_2 have been confirmed to occur in the ternary system. The crystal structure of $\text{ErCoC}_{1.06(6)}$ has been refined for the first time by the single crystal X-ray diffraction study: structure type YCoC (disordered), space group $P4/mmm$, $a = 3.6327(2)$, $c = 3.3667(4)$ Å, $R1 = 0.9\%$, $wR2 = 1.9\%$. X-ray powder diffraction profile analysis has also confirmed the absence of superstructure *hkl* reflections. The refined lattice parameters (with the presence of Si as internal standard) are the following: $a = 3.6380(3)$, $c = 3.3734(3)$ Å, $R_{B(l)} = 3.9\%$, $R_p = 1.4\%$, $R_{wp} = 1.8\%$. ErCoC_2 is isotypic with CeNiC_2 , space group $Amm2$, $a = 3.4862(1)$, $b = 4.5002(1)$, $c = 6.0117(2)$ Å. For both ternary compounds ErCoC and ErCoC_2 no homogeneity ranges have been detected. The crystal chemical analysis of the literature and the authors' data for the R–Co–C (R = rare earth) ternary compounds has been conducted. From one to four ternary compounds occur in these systems. It can be predicted that the R–Co–C systems, which have not yet been systematically studied (systems with R = Ho, Tm, Yb, Lu), will be similar to the erbium system in terms of solid state phase equilibria.

Keywords: carbides, ternary system, phase equilibria, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022
Прийнята до друку 17.05.2023