

## Неорганічна хімія

УДК 544:(344.3+015.35):546:(666'27'26):548.734

### ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Er–B–C ПРИ 1 270 К

В. Бабіжецький

*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 та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–B–C при 1 270 К. Підтверджено існування восьми тернарних сполук. Визначено склади двох нових сполук:  $\sim\text{Er}_2\text{B}_3\text{C}_3$ ,  $\sim\text{Er}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ . Для фази  $\text{Er}_5(\text{B},\text{C})_x$  з кристалічною структурою типу  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  вперше встановлено область гомогенності, яку описують формулою:  $\text{Er}_5(\text{B},\text{C})_x$ ,  $8,0 \leq x \leq 9,0$ . Кристалічну структуру сполуки  $\text{Er}_4\text{B}_3\text{C}_4$  вперше досліджено рентгенівським методом монокристала: ПГ  $P1$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 3,487(1)$ ,  $b = 3,571(1)$ ,  $c = 11,826(3)$  Å,  $\alpha = 92,52(1)^\circ$ ,  $\beta = 97,36(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90,37(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0,057$  ( $wR_2 = 0,12$ ) для 471 рефлексів з  $I_o > 2\sigma(I_o)$ .

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

Тернарні системи рідкісноземельних металів (РЗМ,  $R$ ) з Бором та Карбоном, на відміну від інших металів, багаті на тернарні сполуки  $R_x\text{B}_y\text{C}_z$ . Утворені структури характеризуються підрешітками з атомів неметалів, які утворюють широкий топологічний спектр – від ізольованих атомів до складних тривимірних каркасів, утворених атомами Бору та Карбону [1]. На основі значень концентрації валентних електронів ( $VEC$ ) всі структури борокарбідів РЗМ можуть бути розділені на чотири групи. У першій групі структур з високим вмістом металів та  $VEC > 6,5$  окремі атоми неметалів заповнюють порожнини у підрешітці, утвореній атомами металів. Зменшення вмісту атомів металів та відповідне зменшення  $VEC$  у другій групі структур сполук  $R_x\text{B}_y\text{C}_z$  до меж, близьких від 5,0 до 6,5, приводить до утворення Бор-Карбонових груп атомів неметалів з різною їх кількістю: від 2 до 13. Варто зазначити, що у вузькому інтервалі  $VEC$  другої групи структур від 5,0 до 5,61 за певного вмісту атомів неметалів відбувається утворення як ковалентно зв'язаних Бор-Карбонових груп, так і, поряд з ними, неперервних одновимірних ланцюгів з атомів легких елементів. Серед борокарбідів РЗМ третьої групи структур в інтервалі  $VEC$  від 4,0 до 4,25 атоми Бору та Карбону формують двовимірні сітки ковалентно зв'язаних атомів неметалів та утворюють в них кільця певного складу  $\text{B}_x\text{C}_y$ . До складу плоских двовимірних сіток борокарбідів РЗМ входять кільця  $\text{B}_2\text{C}_2$ ,  $\text{B}_2\text{C}_3$ ,  $\text{B}_6$ ,  $\text{B}_5\text{C}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{B}_6\text{C}_2$ ,  $\text{B}_6\text{C}_3$ ,  $\text{B}_6\text{C}_6$  та  $\text{B}_8\text{C}_4$ . Найменші кільця складу  $\text{B}_2\text{C}_2$ , що входять до двовимірних Бор-Карбонових сіток, реалізуються в структурних типах (СТ)  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  та  $\text{DyB}_2\text{C}$  [2, 3], а кільця з найбільшою кількістю атомів  $\text{B}_6\text{C}_6$  реалізуються в СТ  $\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$  [4]. У тернарних борокарбідах РЗМ четвертої групи кристалічних структур

головною частиною тривимірного каркасу з атомів неметалів є ікосаедр  $B_{12}$ . Такі сполуки існують у вузькому інтервалі  $VEC$  – від 3,10 до 3,28, що зумовлено лише певною кількістю електронів, необхідних для стабілізації каркасу із легких атомів. Більшість тернарних борокарбідів РЗМ виявлені під час дослідження тернарних систем  $R-B-C$ , ізотермічні перерізи яких побудовані для  $R = Sc, Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Ho$  [5–12]. Мета нашої праці – провести дослідження системи  $Er-B-C$  у повному концентраційному інтервалі з побудовою ізотермічного перерізу діаграми стану при 1 270 К.

Зразки для дослідження синтезовано сплавленням чистих елементів: Ербій (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 1 270 К та тиску  $p < 10^{-5}$  мбар. Стружку рідкісноземельних металів 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 печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізувальний відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 1 270 К упродовж 800 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Зразки готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону, використовуючи посудини Шленка, бокс з інертною атмосферою та капіляри Ліндемана, заповнені аргоном.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Er-B-C$  побудовано на основі аналізу мікроструктур, результатів рентгенівської спектроскопії і рентгенівського фазового аналізу 57 зразків (рис. 1). Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами порошку (STOE STADI P, випромінювання  $MoK_{\alpha 1}$ ) з використанням комп'ютерної програми STOE WinXPOW [13]. Кристалічну структуру сполук методом порошку уточнювали за допомогою пакета програм WinCSD [14]. Для підтвердження фазового складу деяких концентраційних областей системи використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) за довжиною хвилі у поєднанні з растровим електронним мікроскопом TESCAN 5130 MM Oxford Si та Oxford INCA WAVE 700 детекторами. Для визначення вмісту Бору та РЗМ методом ЕДРС у якості стандарту використовували сполуку постійного хімічного складу  $ErB_2C_2$ .

При 1 270 К за вищеписаною методикою синтезу зразків у системі  $Er-B-C$  ідентифіковано десять тернарних сполук, для восьми з яких визначено кристалічну структуру. Уточнені значення параметрів елементарних комірок бінарних сполук подвійних систем  $Er-B$  та  $B-C$ , які обмежують потрійну, добре корелюють з літературними даними, поданими у працях [15, 16]. Результати рентгенофазового аналізу зразків системи  $Er-B-C$  наведено на рис. 1, кристалографічні характеристики сполук, уточнених методом порошку, – в табл. 1. Визначено склади двох нових сполук  $\sim Er_2BC_3$ ,  $\sim Er_4B_5C_{18}$  за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі та рентгенофазового аналізу. Фаза складу  $\sim Er_2BC_3$  перебуває у рівновазі зі сполуками  $ErB_2C_2$ ,  $ErC_2$  та  $Er_5(B,C)_x$  ( $8,0 \leq x \leq 9,0$ ), а невідома фаза  $\sim Er_4B_5C_{18}$  з найбільшим вмістом Карбону – зі сполуками  $ErC_2$ ,  $ErB_2C_2$ ,  $ErB_4$  та Карбоном. Область з високим вмістом Бору поблизу бінарного бориду  $ErB_{66}$  не досліджено, як і не виявлено сполуки  $ErB_{28,5}C_4$ , отриманої боротермальним відновленням оксиду Ербію [17]. Для фази зі структурним типом  $La_5B_2C_6$  визначено

область гомогенності, яку описують формулою  $\text{Er}_5(\text{B,C})_x$  ( $8,0 \leq x \leq 9,0$ ). Результати цих досліджень наведено в табл. 2. Виявлено значну зміну параметрів елементарної комірки, яка зумовлена особливостями кристалічної структури структурного типу  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  [18]. Так, для складу  $\text{Er}_5\text{B}_2\text{C}_6$  об'єм елементарної комірки становить  $704,29(2) \text{ \AA}^3$ , а для  $\text{Er}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6}$  –  $715,94(3) \text{ \AA}^3$ . У кристалічній структурі СТ  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  плоскі квадратні сітки утворені атомами металів й повернуті одна відносно одної на кут, менший від  $45^\circ$ . Отже, утворюється тривимірний каркас з атомів металів, у якому існують два типи порожнин. Менші порожнини мають форму октаєдрів з атомів РЗМ, з'єднаних між собою вершинами вздовж осі  $c$ . Більші порожнини складаються з деформованих тетрагональних антипризм, завершених з двох боків атомами металу і, відповідно, заповнені атомами Карбону та невпорядкованими  $[\text{C}-\text{B}/\text{C}-\text{B}/\text{C}-\text{C}]$  групами. Віддалі  $\text{C}-\text{B}/\text{C}$  становлять  $1,32 \text{ \AA}$  і свідчать про утворення подвійних зв'язків та заряд групи  $[\text{C}=\text{B}-\text{C}=\text{C}]^{7-}$ . Концентрація Бору в області гомогенності сполуки  $\text{Er}_5(\text{B,C})_x$  ( $8,0 \leq x \leq 9,0$ ) змінюється у вузькому інтервалі від 15(1) до 17(1) ат. % і підтверджує результати проведених раніше досліджень кристалічної структури

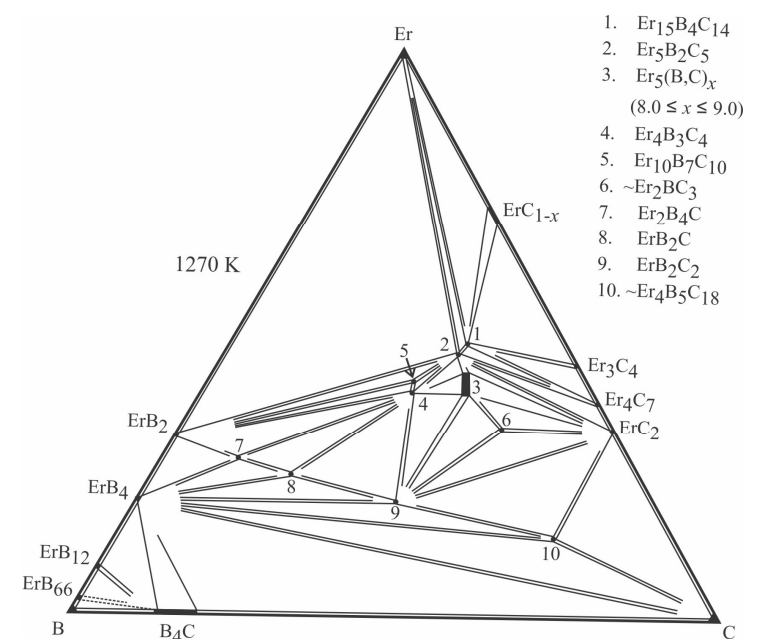


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–B–C при 1270 K

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Er–B–C

Сполука	ПГ	СТ	Параметри елементарної комірки (Å)			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1. Er <sub>15</sub> B <sub>4</sub> C <sub>14</sub>	<i>P4/mnc</i>	Tb <sub>15</sub> B <sub>4</sub> C <sub>14</sub>	7,9325(8)		15,685(2)	19, *
2. Er <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	<i>P4/ncc</i>	Sm <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	7,985(1)		10,738(3)	20, *
3. Er <sub>5</sub> (BC) <sub><i>x</i></sub> (8,0 ≤ <i>x</i> ≤ 9,0)	<i>P4/ncc</i>	La <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	7,976(2)- 7,958(1)		11,071(3)- 11,305(3)	*
4. Er <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	<i>P-1</i>	Gd <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	3,4862(5)	3,5582(5)	11,806(1)	*
			<i>α</i> = 92,8(1)°	<i>β</i> = 96,4(1)°	<i>γ</i> = 90,1(1)°	
5. Er <sub>10</sub> B <sub>7</sub> C <sub>10</sub>	<i>C2/c</i>	Tb <sub>10</sub> B <sub>7</sub> C <sub>10</sub>	11,163(2)	10,939(3)	23,650(4)	21, *
				<i>β</i> = 98,3(1)°		
6. ~Er <sub>2</sub> BC <sub>3</sub>	---	---	---	---	---	*
7. Er <sub>2</sub> B <sub>4</sub> C	<i>Immm</i>	Dy <sub>2</sub> B <sub>4</sub> C	3,2528(4)	6,5462(7)	7,4048(8)	22, *
8. ErB <sub>2</sub> C	<i>Pbam</i>	LuB <sub>2</sub> C	6,7515(4)	6,7806(6)	3,6585(3)	23, *
9. ErB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	<i>P4/mbm</i>	DyB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	5,335(1)	---	3,505(1)	24, *
10. ~Er <sub>4</sub> B <sub>5</sub> C <sub>18</sub>	---	---	---	---	---	*
11. ErB <sub>28,5</sub> C <sub>4</sub>	<i>R-3m</i>	YB <sub>28,5</sub> C <sub>4</sub>	5,639		56,867	17

\* Результати цієї праці.

Таблиця 2

Зміна параметрів елементарної комірки твердого розчину\* Er<sub>5</sub>(B,C)<sub>*x*</sub> (8,0 ≤ *x* ≤ 9,0)

Склад	Параметри елементарної комірки ( <i>a, c</i> )	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	B, at %
Er <sub>5</sub> B <sub>5</sub> C <sub>6</sub> <sup><i>a</i></sup>	7,976(2)	1,388	704,29(2)	15
	11,071(3)			
Er <sub>5</sub> B <sub>2,4</sub> C <sub>6,6</sub> <sup><i>б</i></sup>	7,958(1)	1,420	715,94(2)	17
	11,305(3)			

\* Фазовий склад зразків: <sup>*a*</sup> Er<sub>5</sub>B<sub>5</sub>C<sub>6</sub> + Er<sub>5</sub>B<sub>5</sub>C<sub>5</sub>; <sup>*б*</sup> Er<sub>5</sub>B<sub>2,4</sub>C<sub>6,6</sub> + ErB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.

методом нейтронної дифракції, згідно з якими BC<sub>3</sub> групи зі зменшенням вмісту Бору не повністю заповнюють порожнини кристалічної ґратки, а компенсація заряду аніонної частини сполуки проходить внаслідок додаткового заповнення позицій 4*c* атомами Карбону. У системах La–B–C, Ce–B–C та Pr–B–C [7–9] вміст Бору в сполуках цього структурного типу змінюється у дещо більших межах, ніж для Er<sub>5</sub>(BC)<sub>*x*</sub>, що свідчить також про вплив розмірного чинника на область гомогенності.

За результатами фазового аналізу сполука складу Er<sub>4</sub>B<sub>3</sub>C<sub>4</sub> перебуває в рівновазі зі шістьма потрійними фазами та однією подвійною (рис. 1). Ми дослідили кристалічну структуру сполуки Er<sub>4</sub>B<sub>3</sub>C<sub>4</sub> на монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II. Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [25] та уточнено (рис. 2) в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Ербію за допомогою програми SHELX-97 [26] у комплексі програм WinGX [27]. Деталі знімання, координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки Er<sub>4</sub>B<sub>3</sub>C<sub>4</sub> наведено в табл. 3–5.

Сполука  $\text{Er}_4\text{V}_3\text{C}_4$  кристалізується у структурному типі  $\text{Gd}_4\text{V}_3\text{C}_4$  [28]. Неметалічна частина кристалічної структури  $\text{Er}_4\text{V}_3\text{C}_4$  складається з СВС груп та одновимірних Бор-Карбонових ланцюгів  $(\text{BC})_\infty$ . У кристалічній структурі  $\text{Er}_4\text{V}_3\text{C}_4$  можна виділити, отже, два шари. Перший – утворений групами СВС, розташованими у видовженому кубі з двома додатковими атомами металу, що утворюють пірамідальне оточення атомів Карбону (рис. 2, б). Другий шар утворений зигзагоподібним ланцюгом  $(\text{BC})_\infty$ , у якому атоми неметалів перебувають в поліедрі з атомів металу, що утворюють два координаційні багатогранники у формі тригональної призми та піраміди зі спільною гранню. Атоми С1 та В1 утворюють лінійні групи СВС з віддальми  $\delta_{\text{В-С}} = 1,48 \text{ \AA}$ , що свідчать про подвійний зв'язок між цими атомами. Згідно з теоретичними розрахунками, проведеними для лінійних триатомних груп, формальний заряд ізоелектронної до  $\text{CO}_2$  групи становить  $(\text{СВС})^{5-}$  [28]. Групи СВС та Бор-Карбонові ланцюги  $(\text{BC})_\infty$  орієнтовані паралельно до осі *a*. Атоми Карбону в Бор-Карбонових ланцюгах  $(\text{BC})_\infty$  розташовані на основі слабкодеформованої квадратної піраміди, яка є одночасно і гранню тригональної призми, центрованої атомами Бору. Призми  $\text{Er}_6\text{V}$  мають спільні грані у напрямі  $[100]$  та утворюють шари, а атоми Бору в них – зигзагоподібні ланцюги (рис. 2, б). Віддалі В–В у ланцюгу незначно відрізняються одна від одної та становлять 1,92(2) і 2,13(2)  $\text{ \AA}$ . Віддаль  $\delta_{\text{В-С}}$  у Бор-Карбоновому ланцюзі  $(\text{BC})_\infty$  становить 1,45  $\text{ \AA}$  та притаманна подвійному зв'язку. Отже, віддалі у Бор-Карбоновому ланцюзі  $(\text{BC})_\infty$  у структурі  $\text{Er}_4\text{V}_3\text{C}_4$  є близькими до віддалей в одновимірних Бор-Карбонових ланцюгах  $(\text{BC})_\infty$  у СТ  $\text{YBC}$  та  $\text{UBC}$ . Два кути  $\text{ВВС}$  у  $(\text{BC})_\infty$  становлять  $120,1^\circ$  та  $119,9^\circ$ . У праці [28] запропонований розподіл зарядів у сполуках  $R_4\text{V}_3\text{C}_4$  становить:  $(R^{3+})_4(\text{BC}_2^{5-})(\text{BC}_3^{3-})_2\bar{e}$ . Надлишок електронів свідчить про металічні властивості сполук СТ  $\text{Gd}_4\text{V}_3\text{C}_4$ , що було підтверджено під час дослідження електричних та магнітних властивостей сполуки  $\text{Tm}_4\text{V}_3\text{C}_4$  [29].

На основі аналізу мікроструктур та результатів рентгенівської спектроскопії і рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи  $\text{Er-V-C}$  при 1270 К. За температури дослідження і використаній методиці отримання зразків у системі  $\text{Er-V-C}$  ідентифіковано десять тернарних сполук, для восьми з яких було досліджено кристалічну структуру. Всі тернарні сполуки утворюються в області 15–45 ат. %  $\text{Er}$ . Уперше виявлено дві нові сполуки  $\sim\text{Er}_2\text{V}_3\text{C}_3$ ,  $\sim\text{Er}_4\text{V}_5\text{C}_{18}$  та визначено їхні склади. Визначено область гомогенності для фази зі структурним типом  $\text{La}_5\text{V}_2\text{C}_6$ , яку описують формулою:  $\text{Er}_5(\text{BC})_x$  ( $8,0 \leq x \leq 9,0$ ) і яка супроводжується зміною об'єму кристалічної ґратки від 704,29(2) до 715,94(3)  $\text{ \AA}^3$ . Кристалічну структуру сполуки  $\text{Er}_4\text{V}_3\text{C}_4$  вивчено методом монокристала та встановлено належність її до СТ  $\text{Gd}_4\text{V}_3\text{C}_4$ .

Таблиця 3

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{Er}_4\text{B}_3\text{C}_4$  методом монокристала

Формула	$\text{Er}_4\text{B}_3\text{C}_4$
Просторова група	$P-1$
Символ Пірсона, $Z$	$aP11, 1$
Параметри комірки	
$a, \text{Å}$	3,487(1)
$b, \text{Å}$	3,571(1)
$c, \text{Å}$	11,826(3)
$\alpha, ^\circ$	92,52(1)
$\beta, ^\circ$	97,36(1)
$\gamma, ^\circ$	90,37(1)
Об'єм елементарної комірки, $\text{Å}^3$	145,9(1)
Обчислена густина, $\text{г/см}^3$	9,389
Коефіцієнт адсорбції, $\text{см}^{-1}$	56,838
Розмір кристала / $\text{мм}^3$	0,09x0,04x0,05
Випромінювання і довжина хвилі, $\text{Å}$	Mo-K $\alpha$ ; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	33
Уточнення	$F^2$
$2\theta_{\text{max}}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	52,7; 0,624
$h, k, l$	$-4 \leq h \leq 4, -4 \leq k \leq 4, -14 \leq l \leq 14$
Загальна кількість відбиттів	3306
Кількість незалежних відбиттів	561 ( $R_{\text{int}} = 0,072$ )
Кількість відбиттів з $I_o \geq 2\sigma(I_o)$	471 ( $R_\sigma = 0,057$ )
Фактори розбіжності $R_1$ ( $R_1$ всі відбиття), <sup>a</sup>	0,0578 (0,066)
$wR_2$ ( $wR_2$ всі відбиття) <sup>b</sup>	0,118 (0,124)
$S$ по $F^2$ :	1,14
$\Delta\rho_{\text{max}}$ та $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ )	+3,21; -3,82

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

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; [w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,0723)^2 + 83,26P],$$

$$\text{де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Таблиця 4

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі  $\text{Er}_4\text{B}_3\text{C}_4$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Er1	$2i$	0,19541(8)	0,97421(8)	0,3500(2)	0,009(1)
Er2	$2i$	0,61225(8)	0,44520(8)	0,1398(2)	0,010(1)
C1	$2i$	0,116(2)	0,937(2)	0,1216(8)	0,012(2)
C2	$2i$	0,690(2)	0,473(2)	0,3316(6)	0,014(3)
B1	$1a$	0	0	0	0,016(2)
B2	$2i$	0,728(3)	0,495(3)	0,4592(8)	0,016(3)

Таблиця 5

Анізотропні теплові параметри атомів Ербію у структурі  $\text{Er}_4\text{B}_3\text{C}_4$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Er1	0,0034(1)	0,008(1)	0,016(1)	0,0021(8)	0,0023(9)	-0,0013(8)
Er2	0,0032(1)	0,0014(1)	0,013(1)	0,0018(9)	0,0031(9)	0,0017(1)

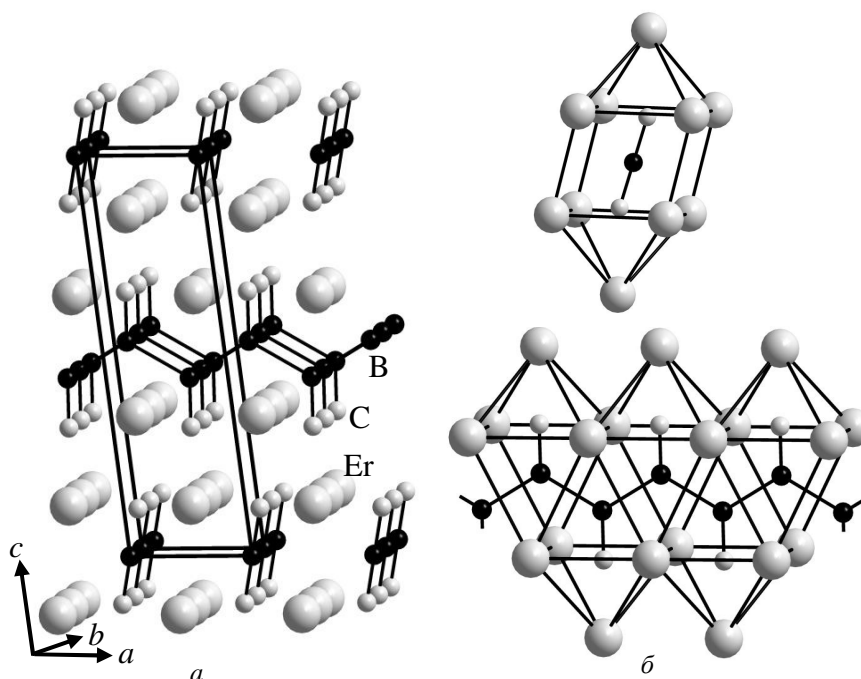


Рис. 2. Кристалічна структура  $\text{Er}_4\text{B}_3\text{C}_4$  (а), оточення атомами РЗМ груп CBC та Бор-Карбонових ланцюгів  $(\text{BC})_{\infty}$  (б)

1. Bauer J., Halet J.-F., Saillard J.-Y. Rare earth metal borocarbides: examples of coordination compounds in solid-state chemistry // *Coordination Chemistry Review*. 1998. Vol. 178–180. P. 723–753.
2. Ohoyama K., Kaneko K., Indoh K. et al. Systematic Study on Crystal Structures in Tetragonal  $\text{RB}_2\text{C}_2$  (R=Rare Earth) Compounds // *J. Phys. Soc. Japan*. 2001. Vol. 70. P. 3291–3295.
3. Бабіжецький В., Бабіжецька М., Котур Б., Сімон А. Борокарбіди рідкісноземельних металів з плоскими бор-вуглецевими сітками: кристалічна структура  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2011. Вип. 52. С. 54–61.
4. Babizhetskyy V., Mattausch H., Simon A. Crystal structure of terbium borocarbide  $\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$  // *Z. Naturforsch.* 2008. Vol. 63b. P. 929–933.

5. Shi Y., Leithe-Jasper A., Tanaka T. New ternary compounds  $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ ,  $\text{ScB}_{15}\text{C}_{1.60}$  and subsolidus phase relations in the Sc–B–C system at 1700°C. // *J. Solid State Chem.* 1999, Vol. 148. P. 250–259.
6. Bauer J., Nowotny H. Der Dreistoff Yttrium-Bor-Kohlenstoff // *Monatsh. Chem.* 1971. Vol. 102. P. 1129–1145.
7. 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.
8. Бабіжецький В., Гембара М., Левицький В. Фазові рівноваги в системі Се–В–С при 1270 та 970 К // *Праці НТШ. Хім. науки.* 2016. Т. XLIV. С. 21–29.
9. 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.
10. Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J. Contribution to the system europium-boron-carbon // *Ceramurgia Intl.* 1979. Vol. 5. P. 105–109.
11. 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.
12. 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.
13. Stoe WinXPOW (Version 2.1). Stoe & Cie GmbH., Darmstadt, Germany, 2004.
14. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
15. Двойные и тройные системы содержащие бор. / Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. – М.: Металлургия. 1990.
16. Карбиды редкоземельных металлов: диаграммы состояния систем РЗМ–С. / Еременко В. Н., Великанова Т. Я., Гордийчук О. В. – К.: Наук. думка. 1993.
17. Zhang F. X., Xu F. F., Mori T. et al. Crystal structure of the new rare-earth boron rich solids:  $\text{REB}_{28.5}\text{C}_4$ . // *J. Alloys Compd.*, 2001. Vol. 329. P. 168–172.
18. Oeckler O., Mattausch Hj., Bauer J., Simon A. Über die Kristallstruktur der Phase  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 779–788.
19. Babizhetskyy V., Simon A., Mattausch Hj. et al. New ternary rare-earth metal boride carbides  $\text{R}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$  (R=Y, Gd–Lu) containing  $\text{BC}_2$  units: crystal and electronic structures, magnetic properties. // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 2343–2351.
20. Bidaud E., Hiebl K., Hofmann R-D. et al. Structural, electronic and magnetic properties of ternary rare-earth metal borocarbides  $\text{R}_5\text{B}_2\text{C}_5$  (R = Y, Ce–Tm) containing  $\text{BC}_2$  molecules. // *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. P. 286–295.
21. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Infinite and finite boron carbon branched chains: the crystal structures of new ternary boride carbides  $\text{RE}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$  and  $\text{RE}_4\text{B}_3\text{C}_4$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. Vol. 635. P. 737–742.
22. 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  $\text{R}_2\text{B}_4\text{C}$  (R–Tb, Dy, Ho, Er). // *J. Solid State Chem* 2007. Vol. 180. P. 3515–3520.



23. Babizhetskyy V., Simon A., Hoch C. et al. Structural, electronic and magnetic properties of layered  $REB_2C$  compounds ( $RE = Dy, Tm, Lu$ ) // *J. Solid State Chem* 2012. Vol. 191. P. 121–128.
24. Ohoyama K., Kaneko K., Indoh K. et al. Systematic Study on Crystal Structures in Tetragonal  $RB_2C_2$  ( $R = \text{Rare Earth}$ ) Compounds // *J. Phys. Soc. Japan*. 2001. Vol. 70. No11. P. 3291–3295.
25. Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al. SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 115–119.
26. Sheldrick M. G. SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
27. Farrugia L. J. WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography. // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 837–838.
28. Jardin C., Oeckler O., Mattausch H. et al. Synthesis, characterization, and structural and theoretical analysis of  $Gd_4B_3C_4$ : A novel rare earth metal borocarbide containing two different boron-carbon arrangements. // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39. P. 5895–5900.
29. Babizhetskyy V., Hiebl K., Simon A.  $Tm_4B_3C_4$ : Preparation, Crystal Structure and Physical Properties // *Solid State Commun.* 2012. Vol. 152. P. 1531–1534.

## PHASE EQUILIBRIA IN Er–B–C SYSTEM AT 1 270 K

V. Babizhetskyy

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

The solid-state phase equilibria in the Er–B–C system has been investigated by means of X-ray diffraction, metallography and microprobe analysis at 1270 K. In the system ten ternary compounds were found. The existence of  $ErB_2C_2$ ,  $Er_5B_2C_6$ ,  $ErB_2C$ ,  $Er_2B_4C$ ,  $Er_{10}B_7C_{10}$ ,  $Er_5B_2C_5$  and  $Er_{15}B_4C_{14}$  was confirmed. For the boundary compound of the Er–B and Er–C systems any extension in the ternary domain was found. Two new ternary compounds have been found, namely  $\sim Er_2BC_3$  and  $\sim Er_4B_5C_{18}$ . The new compound  $\sim Er_4B_5C_{18}$  show large diffraction peaks can be derivate of the metal intercalation in the graphite matrix. The phase of  $La_5B_2C_6$  structure type has a wide homogeneity range, described by formula:  $Er_5(BC)_x$  ( $8.0 \leq x \leq 9.0$ ). The structural arrangement of  $Er_5(BC)_x$  ( $8.0 \leq x \leq 9.0$ ) 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 cavities. They are filled with isolated carbon atoms and twofold disordered CBCC units, respectively. The boron content in  $[C=B-C=C]^{7-}$  varies from 15(1) to 17(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  $Er_6$  octahedra. The triclinic phase  $Er_4B_3C_4$  was determined from x-ray single crystal data: space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 3.487(1)$ ,  $b = 3.571(1)$ ,  $c = 11.826(3)$  Å,  $\alpha = 92.52(1)^\circ$ ,  $\beta = 97.36(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.37(1)^\circ$ ,  $R_1 =$

0.057 ( $wR_2 = 0.12$ ) for 471 reflections with  $I_o > 2\sigma(I_o)$ . It contains linear CBC units, as well as one-dimensional planar ribbons  $(BC)_\infty$  made up of zigzag chains of boron atoms to which carbon atoms are attached. Their zigzag boron chain exhibits a slight bond alternation with two crystallographically different B2–B2 distances of 1.92(2) Å and 2.13(2) Å. The linear CBC unit is formed from B1 and C1 atoms and has short B–C distances of 1.47(1) Å indicative of double bond character. The linear CBC units as well as  $(BC)_\infty$  chains in  $Er_4B_3C_4$  structure are oriented parallel to each other and to the  $a$  axis.

*Key words:* borocarbides, ternary system, phase equilibria, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017