

УДК 546.736.4

*Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ, Богдан КОТУР*

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО БОРОКАРБІДУ $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$

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

*Електродуговою плавкою чистих компонентів в атмосфері очищеного аргону з наступним відпалом при 1270 К упродовж 1000 год синтезовано новий тернарний борокарбід  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ . Кристалічну структуру вивчено рентгенівським методом монокристала. Структура має тетрагональну симетрію, належить до СТ  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ : просторова група  $P4_12_12$ ,  $Z = 4$ , параметри ґратки  $a = 8,2452(8)$ ,  $c = 25,167(5)$  Å ( $R1 = 0,034$ ,  $wR2 = 0,080$  для 1620 рефлексів з  $I_o > 2\sigma(I_o)$ ). У структурі  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  атоми металу утворюють слабкодеформовані квадратні сітки, що вибудовують тривимірну ґратку, в якій є два типи порожнин, заповнених, відповідно, двома видами бор-карбонівих груп:  $\text{B}_4\text{C}_4$  та  $\text{B}_5\text{C}_8$ . Синтезована сполука доповнює ряд ізоструктурних сполук  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ).*

*Ключові слова:* борокарбіди рідкісноземельних металів, монокристал, кристалічна структура.

### Вступ

Більшість борокарбідів рідкісноземельних металів (РЗМ) виявлено під час дослідження тернарних систем R–B–C, ізотермічні перерізи яких побудовано для  $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$  [1–8]. Потрійну систему Sm–B–C досі систематично не вивчали. Раніше виявлено чотири тернарні фази і визначено їхні кристалічні структури:  $\text{SmB}_2\text{C}_2$  [9],  $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_5$  [10],  $\text{Sm}_6\text{B}_2\text{C}_6$  [11] та  $\text{SmBC}$  [12]. Кристалічні структури борокарбідів РЗМ (R) зазвичай складаються із планарних квадратних сіток, утворених атомами металів та розміщених одна над одною [13]. З іншого боку, ці сітки також повернуті одна відносно іншої на кут  $\sim 90^\circ$ . Отже, топологія шарів з атомів металу приводить до утворення структур з тетрагональною симетрією. Бор і Карбон, утворюючи ізольовані аніони різного складу  $(\text{B}_x\text{C}_y)^{n-}$ , займають порожнини, утворені атомами R. Такі структури утворюються за концентрації валентних електронів у сполуках у межах приблизно від 5,0 до 6,5. Сьогодні відомі бор-карбоніві групи, що мають склад від 3 до 13 атомів неметалів. До цієї групи кристалічних структур належить структурний тип (СТ)  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ . Уперше кристалічну структуру сполуки  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  дослідив Гужон 1996 року [14]. Дослідження структур ізоструктурних сполук  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показали дещо інше чергування атомів Бору та Карбону у бор-карбонівій групі  $\text{B}_5\text{C}_8$ , на противагу до знайденого у структурі  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  [15, 16]. Проведені у [16] дослідження фізичних властивостей сполук  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) засвідчили, що сполука  $\text{La}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  є парамагнетиком Паулі. Для сполук  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) за температур понад

50 К температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості відповідає закону Кюрі-Вайса, а при  $T < 10$  К за високих магнітних полів виявлено тенденцію до феромагнітного упорядкування.  $\text{R}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  характеризуються металічним типом електричної провідності.

Під час систематичного дослідження сплавів системи Sm–B–C за температури 1270 К ми виявили нову тернарну сполуку  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ , яка належить до структурного типу  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  і продовжує ряд раніше знайдених ізоструктурних сполук  $\text{R}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Мета нашої праці – синтез монокристалів нового борокарбіду та вивчення його кристалічної структури методом монокристала.

#### Матеріали та методика дослідження

Для дослідження кристалічної структури сполуки та її можливої області гомогенності синтезовано зразки складів (в ат. %)  $\text{Sm}_{33}\text{B}_{25}\text{C}_{42}$ ,  $\text{Sm}_{33}\text{B}_{28}\text{C}_{39}$  та  $\text{Sm}_{33}\text{B}_{31}\text{C}_{36}$  шляхом сплавлення чистих елементів: 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  $\geq 99,9$  мас. %). Порошки графіту та бору перед використанням дегазували прожарюванням за 1270 К та тиску  $p < 10^{-5}$  мбар. Стружку самарію перемішували з порошками бору та графіту, узятими у стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій пресформі. Спресовані таблетки масою  $\sim 1$  г сплавили в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 1270 К упродовж 1000 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Оскільки зразки легко гідролізують на повітрі, їх готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону.

З подрібненого зразка складу  $\text{Sm}_{33}\text{B}_{31}\text{C}_{36}$  вибрано кристал неправильної форми та поміщено у капіляр, заповнений аргонном. На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюргера,  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання) визначили тетрагональну симетрію кристала та приблизні значення періодів ґратки. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристалічному дифрактометрі STOE IPDS II (Mo  $\text{K}\alpha$ -випромінювання). Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі знімання наведено в табл. 1.

Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [17] та уточнено в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Самарію за допомогою програми SHELX-97 [18] у комплексі програм WinGX [19]. Координати та параметри зміщення атомів наведено у табл. 2, 3. Рентгенофазовий аналіз проводили за рентгенограммами порошку дифрактограм (дифрактометр STOE STADI P, Mo  $\text{K}\alpha$ -випромінювання) з використанням пакета програм WinCSD [20].

#### Результати дослідження та їх обговорення

За допомогою рентгенофазового аналізу виготовлених зразків виявлено існування нового борокарбіду  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ , що перебуває у рівновазі з раніше відомими сполуками  $\text{SmB}_2\text{C}_2$  [9] та  $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_6$  [11]. Уточнені параметри ґратки для  $\text{SmB}_2\text{C}_2$ :  $a = 5,3719(2)$ ,  $c = 3,6960(2)$  Å практично не відрізнялися від наведених раніше у [9]. Для відомої сполуки  $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_6$  (СТ  $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_6$ ) уперше виявлено зміну параметрів елементарної комірки від  $a = 8,2137(8)$ ,  $c = 11,879(1)$  Å для зразка з меншим вмістом Бору до  $a = 8,2403(6)$ ,  $c = 11,971(1)$  Å для зразка з більшим вмістом Бору. Ця зміна

свідчить про область гомогенності сполуки. Результати її дослідження будуть висвітлені у нашій наступній праці.

Таблиця 1

**Кристалогічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$**

Table 1

**Crystallographic characteristics, details of data collection and refinement of crystal structure of  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$**

Формула	$\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$
Просторова група	$P4_21_2$
Символ Пірсона, $Z$	$tP124, 4$
Параметри елементарної комірки	
$a, \text{Å}$	8,2452(8)
$c, \text{Å}$	25,167(5)
Об'єм елементарної комірки, $\text{Å}^3$	1710,9(4)
Обчислена густина, $\text{г/см}^3$	6,674
Коефіцієнт абсорбції, $1/\text{мм}$	33,712
Розмір кристала, $\text{мм}^3$	$0,096 \times 0,52 \times 0,011$
Випромінювання і довжина хвилі, $\text{Å}$	Mo $K\alpha$ ; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	89
Уточнення	$F^2$
$2\theta_{\max}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	54,86; 0,657
$h, k, l$	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-31 \leq l \leq 31$
Загальна кількість відбиттів	14833
Кількість незалежних відбиттів	1740 ( $R_{\text{int}} = 0,054$ )
Кількість відбиттів з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	1620 ( $R_{\sigma} = 0,025$ )
Фактор розбіжності $R_1$ ( $R_1$ усі відбиття) <sup>a</sup>	0,034 (0,035)
$wR_2$ ( $wR_2$ усі відбиття) <sup>b</sup>	0,080 (0,079)
$S$ по $F^2$ :	1,20
$\Delta\rho_{\max}$ та $\Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ )	-4,32; +1,83

Примітки.

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

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$[w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,048P)^2 + 8,903P], \text{ де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Дослідження рентгенівським методом монокристала кристалічної структури нового борокарбїду  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  показало, що сполука кристалізується у тетрагональній сингонії та належить СТ  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ . У кристалічній структурі сполуки  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  атоми Самарію утворюють слабкодеформовані планарні квадратні сітки, які вибудовують тривимірну ґратку (рис. 1). У такій ґратці з атомів металу є два типи порожнин, утворених з 18 та 26 атомів Самарію. Такі два типи полієдрів центровані, відповідно, групами  $\text{B}_4\text{C}_4$  та  $\text{B}_5\text{C}_8$ . Полієдр з 18 атомів металу утворений трьома деформованими тетрагональними антипризмами, центрованими з обох кінців атомами Самарію. Тринадцятиатомні бор-карбонові групи знаходяться у полієдрах із 26 атомів РЗМ, які можна розглядати як п'ять сильно деформованих квадратних антипризм зі спільними основами та центрованими з двох сторін у напрямку

конденсації атомами РЗМ з утворенням координаційних багатогранників крайніх атомів С групи В<sub>5</sub>С<sub>8</sub> у вигляді квадратної слабкодеформованої піраміди.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub>

Table 2

Coordinates and isotropic displacement parameters of atoms in Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> structure

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> / <i>U</i> <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>
Sm1	8 <i>b</i>	0,48197(7)	0,40202(7)	0,31165(2)	0,0075(1)
Sm2	8 <i>b</i>	0,67925(6)	0,00605(7)	0,33225(2)	0,0063(1)
Sm3	8 <i>b</i>	0,39852(6)	0,09806(6)	0,20952(2)	0,0066(1)
Sm4	8 <i>b</i>	0,19797(7)	0,08741(8)	0,69694(2)	0,0148(1)
Sm5	8 <i>b</i>	0,28647(7)	0,79678(7)	0,32048(2)	0,0066(1)
C1	8 <i>b</i>	0,382(1)	0,103(1)	0,3105(4)	0,006(2)
C2	8 <i>b</i>	0,294(1)	0,186(1)	0,4179(3)	0,007(2)
C3	8 <i>b</i>	0,685(1)	0,004(1)	0,4317(4)	0,007(2)
C4	8 <i>b</i>	0,098(1)	0,009(1)	0,1998(4)	0,011(1)
C5	8 <i>b</i>	0,918(1)	0,213(1)	0,9628(4)	0,012(2)
C6	8 <i>b</i>	0,207(1)	0,475(1)	0,2630(5)	0,015(2)
B1	8 <i>b</i>	0,305(1)	0,411(1)	0,1548(5)	0,005(2)
B2	8 <i>b</i>	0,777(1)	0,293(2)	0,2744(4)	0,007(2)
B3	8 <i>b</i>	0,856(1)	0,367(1)	0,3830(4)	0,005(2)
B4	8 <i>b</i>	0,369(1)	0,508(1)	0,1076(5)	0,011(2)
B5	4 <i>a</i>	0,418(1)	<i>x</i>	0	0,013(3)

Примітка. ПСТ – правильна система точок.

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів самарію у структурі Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub>, Å<sup>2</sup>

Table 3

Anisotropic displacement parameters of Sm atoms in Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> structure, in Å<sup>2</sup>

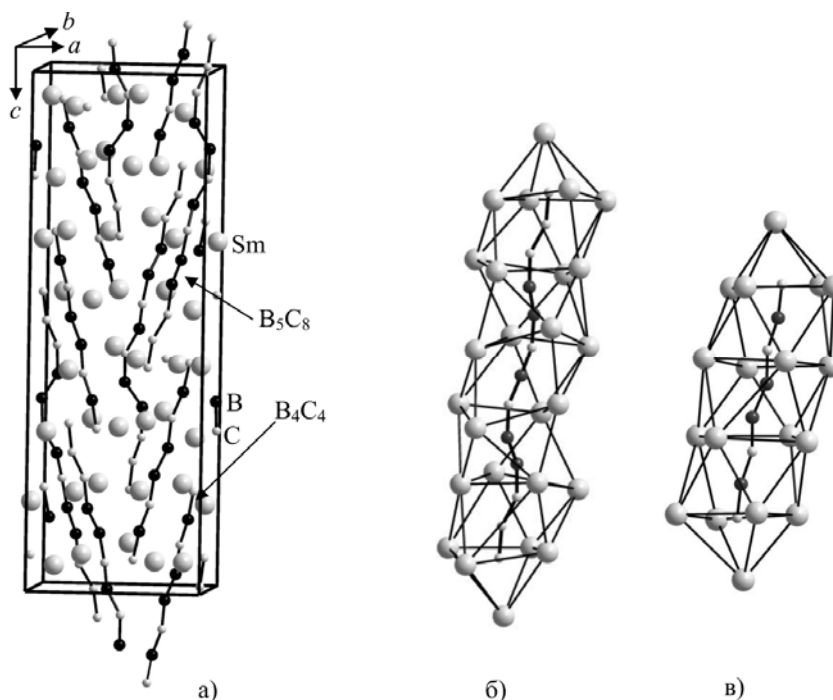
Атом	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Sm1	0,0086(2)	0,0076(2)	0,0093(2)	-0,0002(2)	0,0006(2)	0,0009(1)
Sm2	0,0066(2)	0,0071(2)	0,0052(2)	0,0003(2)	-0,0003(2)	0,0002(2)
Sm3	0,0071(3)	0,0076(3)	0,0050(2)	-0,0004(3)	-0,0005(8)	0,0005(2)
Sm4	0,0095(3)	0,0082(3)	0,0265(3)	-0,0018(2)	-0,0019(2)	0,0012(2)
Sm5	0,0063(2)	0,0078(2)	0,0059(2)	0,0009(1)	-0,0006(2)	0,0007(2)

Міжатомні віддалі добре узгоджуються зі сумами атомних радіусів та для атомів РЗМ перебувають у межах від  $\delta_{\text{Sm1-Sm1}} = 3,385(1)$  до  $\delta_{\text{Sm2-Sm3}} = 4,073(1)$  Å. Міжатомні віддалі Sm–B, Sm–C подібні до віддалей, характерних для цього типу борокарбідів [16].

Тринадцятиатомна бор-карбонова група В<sub>5</sub>С<sub>8</sub> є найдовшою відомою групою серед досліджених сьогодні борокарбідів і характерна лише для СТ Се<sub>10</sub>В<sub>9</sub>С<sub>12</sub>. Результати дослідження кристалічних структур сполук R<sub>10</sub>В<sub>9</sub>С<sub>12</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) методом монокристала показали певні розбіжності в упорядкуванні атомів Бору та Карбону у групах В<sub>5</sub>С<sub>8</sub>. При уточненні кристалічної структури La<sub>10</sub>В<sub>9</sub>С<sub>12</sub> [15] у В<sub>5</sub>С<sub>8</sub> виявлено зв'язки В–В, на відміну від структури Се<sub>10</sub>В<sub>9</sub>С<sub>12</sub>, в якій існують лише зв'язки В–С. У дослідженій кристалічній структурі Sm<sub>10</sub>В<sub>9</sub>С<sub>12</sub> між-атомні віддалі  $\delta_{\text{B1-B4}} = 1,52(1)$  Å є близькими до  $\delta_{\text{B1-B4}} = 1,59$ ,  $\delta_{\text{B1-B4}} = 1,56$  – до

$\delta_{B1-B4} = 1,54 \text{ \AA}$ , знайдених, відповідно, для  $R_{10}B_9C_{12}$  ( $R = \text{La, Pr, Nd}$ ) у [15, 16]. Дещо збільшені міжатомні віддалі, визначені для  $\delta_{C6-C5} = 1,48(1) \text{ \AA}$ , свідчать про утворення одинарних зв'язків у групі  $B_5C_8$  між атомами Карбону.

Восьмиатомна бор-карбонова група  $B_4C_4$  простежується у структурному типі  $Se_3V_4C_5$  [21]. Сума міжатомних віддалей у цій групі становить  $10,3 \text{ \AA}$  і є приблизно однаковою у структурах  $R_{10}B_9C_{12}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Sm}$ ). У групі  $B_4C_4$  кристалічної структури  $Sm_{10}B_9C_{12}$  міжатомні віддалі становлять  $\delta_{B2-B2} = 1,49(2) \text{ \AA}$  і є близькими до  $\delta_{B2-B2} = 1,56 \text{ \AA}$  та  $\delta_{B2-B2} = 1,52 \text{ \AA}$ , виявлених, відповідно, для  $R_{10}B_9C_{12}$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ). Групи  $B_4C_4$  у кристалічних структурах  $R_5V_4C_5$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ) є дещо довшими,  $\sim 10,6 \text{ \AA}$ , і міжатомні віддалі B–B також більші, ніж у  $R_{10}B_9C_{12}$ , та становлять, відповідно,  $\delta_{B-B} = 1,63 \text{ \AA}$  та  $\delta_{B-B} = 1,61 \text{ \AA}$ . Сполуку складу  $Sm_5V_4C_5$  не виявлено. Варто зазначити, що групи  $B_4C_4$  та  $B_5C_8$  – нелінійні унаслідок деформації поліедрів із атомів металів (рис. 1, б, в).



**Рис. 1.** Кристалічна структура сполуки  $Sm_{10}B_9C_{12}$  (а). Виділені бор-карбонові групи  $B_5C_8$  та  $B_4C_4$ . Оточення з атомів Самарію для груп  $B_5C_8$  (б) та  $B_4C_4$  (в).

**Fig.1.** Crystal structure of  $Sm_{10}B_9C_{12}$  (a). Boron-carbon groups  $B_5C_8$  and  $B_4C_4$  are indicated. Samarium atoms environment for  $B_5C_8$  (b) and  $B_4C_4$  (c) groups.

Розраховані у [16] ефективні магнітні моменти для атомів РЗМ у сполуках ряду  $R_{10}B_9C_{12}$  ( $R = \text{Ce, Pr, Nd}$ ) свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Як бачимо з рис. 2, для ряду  $R_{10}B_9C_{12}$  об'єм їхніх елементарних комірок незначно відхиляється від лінійної залежності у ряду La–Sm, що свідчить про ступінь окиснення атомів Самарію +3. Проведені у [22] розрахунки електронної структури борокарбиду

$\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  свідчать про можливі заряди бор-карбонових груп:  $(\text{B}_4\text{C}_4)^{8-}$  та  $(\text{B}_5\text{C}_8)^{9-}$ , що також свідчить про металічні властивості сполуки, підтверджені пізніше у [16].

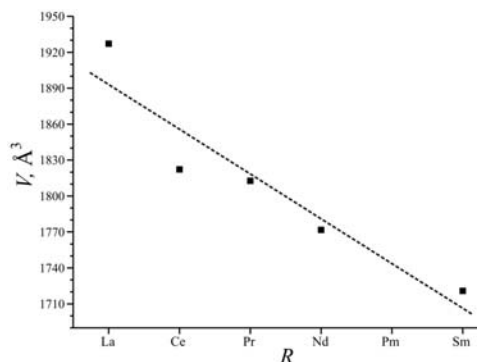


Рис. 2. Зміна об'ємів елементарних комірок сполук  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  у ряду  $R = \text{La}-\text{Sm}$ .

Fig. 2. Unit cell volume change for  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  compounds in the row  $R = \text{La}-\text{Sm}$ .

### Висновки

У системі  $\text{Sm}-\text{B}-\text{C}$  синтезовано новий тернарний борокарбід Самарію  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ , який кристалізується у структурному типі  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ . Сьогодні відомо п'ять сполук ізоструктурного ряду  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), що кристалізуються у цьому структурному типі. Дослідження кристалічної структури нової сполуки методом монокристала підтвердило існування двох бор-карбонових груп  $\text{B}_4\text{C}_4$  та  $\text{B}_5\text{C}_8$  та її спорідненість до кристалічних структур з ізольованими аніонами різного складу  $(\text{B}_x\text{C}_y)^{n-}$ . З'ясовано, що синтезована сполука при 1270 К перебуває у рівновазі з раніше відомими сполуками  $\text{SmB}_2\text{C}_2$  та  $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_6$ .

### ЛІТЕРАТУРА

1. 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  $\text{Sc}-\text{B}-\text{C}$  system at 1700 °C // *J. Solid State Chem.* – 1999. – Vol. 148. – P. 250–259.
2. Bauer J., Nowotny H. Der Dreistoff Yttrium–Bor–Kohlenstoff // *Monatsh. Chem.* – 1971. – Vol. 102. – P. 1129–1145.
3. 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.
4. Бабіжецький В., Гембара М., Левицький В. Фазові рівноваги в системі  $\text{Ce}-\text{B}-\text{C}$  при 1270 та 970 К // *Праці НТШ. Хім. науки.* – 2016. – Т. XLIV. – С. 21–29.
5. 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.
6. Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J. Contribution to the system europium–boron–carbon // *Ceramurgia Intl.* – 1979. – Vol. 5. – P. 105–109.

7. Ruiz D., Garland M. T., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Bohn M., Bauer J. Electron probe micro-analysis in the ternary Gd–B–C system // *Solid State Sci.* – 2002. – Vol. 4. – P. 1173–1178.
8. 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.
9. Babizhetskyy V., Hoch C., Mattausch Hj., Simon A. Boron-carbon order and symmetry control: single-crystal X-ray study of SmB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> // *Z. Naturforsch.* – 2006. – Vol. 61b. – P. 727–732.
10. 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 R<sub>5</sub>B<sub>2</sub>C<sub>5</sub> (R = Y, Ce–Tm) containing BC<sub>2</sub> “molecules” // *J. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 154. – P. 286–295.
11. Bidaud E., Hiebl K., Bauer J. Structural and magnetic properties of the rare-earth-borocarbides, R<sub>5</sub>B<sub>2</sub>C<sub>6</sub> (R = Y, Ce–Tm) // *J. Alloys Compd.* – 2001. – Vol. 316. – P. 75–81.
12. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, La<sub>5</sub>B<sub>4</sub>C<sub>5-x</sub> (x = 0.15) // *Z. Kristallogr.* – 2003. – Vol. 218. – P. 417–418.
13. Bauer J., Boucekine G., Frapper G., Halet J.-F., Saillard J.-Y., Zouhoune B. Small boron carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks: A bonding analysis // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 133. – P. 190–194.
14. Gougeon P., Halet J.-F., Ansel D., Bauer J. Crystal structure of deca-cerium nonaboride dodecacarbide, Ce<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> // *Z. Kristallogr.* – 1996. – Vol. 211. – P. 825.
15. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, La<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> // *Z. Kristallogr. NCS.* – 2004. – Vol. 219. – P. 11.
16. Babizhetskyy V., Hiebl K., Kremer R. K., Mattausch Hj., Simon A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary compounds R<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd) // *Solid State Sci.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1126–1134.
17. 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.
18. Sheldrick M. G. SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany. – 1997.
19. Farrugia L. J. WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.
20. Akselrud L. G., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
21. Gougeon P., Halet J.-F., Ansel D., Bauer J. Crystal structure of pentacerium tetraboride pentacarbide, Ce<sub>5</sub>B<sub>4</sub>C<sub>5</sub> // *Z. Kristallogr. NCS.* – 1996. – Vol. 211. – P. 822.
22. Ansel D., Bauer J., Bonhomme F. et al. In Seltenerdmetall Gerüststrukturen stabilisierte Bor-Kohlenstoff-Ketten // *Angew. Chem.* – 1996. – Vol. 108. – P. 2245–2247.

#### SUMMARY

**Volodymyr BABIZHETSKYY, Volodymyr LEVYTSKYY, Bogdan KOTUR**  
**CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW BOROCARBIDE Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub>**

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

New ternary samarium borocarbide Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> has been prepared by arc melting the initial elements in argon atmosphere, followed with annealing in silica tubes at 1270 K for 1000 h. Crystal structure of Sm<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub> was determined using single crystal X-ray diffraction data. It has a tetragonal symmetry and refers to Ce<sub>10</sub>B<sub>9</sub>C<sub>12</sub>

type of structure: space group  $P4_12_12$ , Pearson symbol  $tP124$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.2452(8)$ ,  $c = 25.167(5)$  Å ( $R1 = 0.034$ ,  $wR2 = 0.080$  for 1620 reflections with  $I_o > 2\sigma(I_o)$ ). Samarium atoms are in slightly corrugated square sheets which form a three-dimensional network with two types of voids filled with  $\text{B}_4\text{C}_4$  and  $\text{B}_5\text{C}_8$  finite chains. Borocarbide  $\text{Sm}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  prolongs a row of isostructural compounds  $R_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ).

*Keywords:* rare earth metal borocarbides, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла 29.06.2017.  
Після доопрацювання 03.07.2017.  
Прийнята до друку 05.07.2017.