

11;12

Работа выхода электрона интерметаллических соединений в системе церий–кобальт

© А.Г. Бурлакова, А.В. Иванов, С.П. Шилкин

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: kgv@icp.ru

(Поступило в Редакцию 14 декабря 2010 г.)

Методом контактной разницы потенциалов при 20°C изучена концентрационная зависимость работы выхода электрона на литых образцах в богатой кобальтом области диаграммы состояния бинарной системы Ce–Co. Показано, что изотерма работы выхода электрона имеет вид ломаной линии с точками перегиба, относящимися к интерметаллическим соединениям, образующимся в бинарной системе церий–кобальт.

Введение

Работа выхода электрона ϕ (РВЭ) является одной из важнейших энергетических характеристик металлических фаз [1,2], знание величины которой необходимо при решении ряда теоретических и прикладных задач современного материаловедения. Она определяет эмиссионные свойства твердого тела и играет основополагающую роль в понимании механизма реакций, протекающих на поверхности металлических фаз при их контакте с газовой средой. В последнее время измерения РВЭ рассматривают как один из методов физико-химического анализа сплавов (см., например, [3]). Если для большинства индивидуальных металлов РВЭ надежно определена [1–4], то для металлических сплавов, особенно интерметаллических соединений, содержащих редкоземельные металлы, процесс изучения их эмиссионных свойств находится только на начальном этапе. В то же время интерметаллические соединения, образованные редкоземельными и 3d-переходными металлами, в силу особенностей электронного строения 4f-орбиталей лантаноидов обладают уникальными электрохимическими свойствами, высокими магнитными характеристиками, значительной емкостью по водороду, эмиссионной активностью и т.д., которые выгодно отличают их от других сплавов [5–7].

Метод контактной разности потенциалов (КРП) является наиболее универсальным из всех методов определения РВЭ металлических фаз различного состава и строения, не требующий непосредственного воздействия на исследуемый образец тепловых или электромагнитных полей, с помощью которого можно определить общую характеристику эмиссионных свойств поверхности металлической фазы в вакууме или в контролируемой газовой среде [8].

Ранее методом КРП проведено определение РВЭ на прессованных образцах оксигрида титана, гидридных фаз системы титан–хром и системы церий–кобальт [9–11]. Порошки для исследования получены методом гидридного диспергирования по методикам [12,13]. Однако пористость прессованных образцов достигает

заметных величин, и чтобы исключить эффект ее влияния на РВЭ, исследования необходимо было проводить на монокристаллических образцах. В настоящей работе методом КРП при комнатной температуре исследован характер изменения концентрационной зависимости РВЭ литых интерметаллических соединений, образующихся в богатой кобальтом области диаграммы состояния бинарной системы Ce–Co.

Экспериментальная часть

Исходные сплавы

Для приготовления сплавов применяли церий чистотой 99.71% и кобальт — 99.98%. Сплавление проводили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением особо чистого аргона ~ 0.2 МПа. Для получения равновесной структуры изучаемых интерметаллидов они подвергались термической обработке, которая заключалась в их отжиге в вакуумированных, до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ Па, кварцевых ампулах при 600°C в течение 250 h с последующей закалкой в воде при 0°C. Для предотвращения взаимодействия сплавов с кварцем их заворачивали в молибденовую фольгу. В качестве геттера остаточного кислорода в ампулах использовали стружку иодидного титана. Содержание кислорода в сплавах не превышало 0.01%. Состав сплавов принимали по расчетной шихте и контролировали при помощи химического анализа на содержание Ce и Co, а также рентгенофазовым анализом.

Методы анализа

Рентгенографические исследования проводили на автоматическом комплексе, состоящем из дифрактометра АДП-1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) и управляющей ЭВМ. Погрешность определения периодов кристаллической решетки Ce_xCo_y не превышала 0.0003 nm. Из порошковых дифрактограмм проведена оценка области когерентного рассеяния D_{hkl} по формуле Шерера:

Таблица 1. Результаты аттестации интерметаллических соединений в системе Ce–Co

Химический и фазовый составы интерметаллических соединений Ce_xCo_y		Сингония	Структурный тип	Периоды кристаллической решетки, nm		Размер кристаллитов, nm
Химический состав, at.%	Фазовый состав			<i>a</i>	<i>c</i>	
$Ce_{0,95}Co_{2,02}$	CeCo ₂	Кубическая	MgCu ₂	0.7156	—	30
$Ce_{0,98}Co_{3,01}$	CeCo ₃	Ромбоэдрическая	PuNi ₃	0.4956	2.4781	48
$Ce_{1,95}Co_{7,04}$	Ce ₂ Co ₇	Гексагональная	Ce ₂ Ni ₇	0.4950	2.4472	50
$Ce_{4,95}Co_{19,0}$	Ce ₅ Co ₁₉	"	Ce ₅ CO ₁₉	0.4938	0.4870	42
$Ce_{0,99}Co_{5,03}$	CeCo ₅	"	CaCu ₅	0.4927	0.4017	45
$Ce_{2,02}Co_{17,0}$	Ce ₂ Co ₁₇	Ромбоэдрическая	Th ₂ Zn ₁₇	0.8379	1.2205	46

$D_{hkl} = (k\lambda/\beta_{hkl}) \cos \theta_{hkl}$ (в направлении, перпендикулярном плоскости hkl), где k — коэффициент анизотропии, который в нашем случае был принят равным 1 для CeCo₂ и 0.9 для остальных интерметаллидов, λ — длина волны рентгеновского излучения для $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$, θ — дифракционный угол и β — полуширина дифракционного пика (в радианах). Кислород в сплавах определяли на CHNSO-анализаторе. Анализ сплавов на содержание кобальта проводили атомно-абсорбционным методом на резонансной линии 240.7 nm с использованием дейтериевого корректора фона. Церий определяли после отделения кобальта прямым комплексонометрическим титрованием в присутствии индикатора — ксилеолового оранжевого при pH = 5.6.

Определение РВЭ (eV) осуществляли методом КРП при 20°C в среде особо чистого аргона на монолитных цилиндрических образцах диаметром 5 mm и высотой 7 mm, торцевые поверхности которых полировались непосредственно перед измерениями. Установка для определения РВЭ подробно описана в [14]. Погрешность измерений не превышала $\pm 0.02 \text{ eV}$. Конструкция измерительной ячейки позволяла работать с 6 образцами и, таким образом, все сплавы системы Ce–Co находились в идентичных условиях.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены результаты аттестации полученных соединений Ce–Co. Результаты химического и рентгенофазового анализов свидетельствуют об однофазности этих соединений. Периоды кристаллических решеток изучаемых интерметаллидов в пределах ошибки определения не отличаются от литературных значений [15,16]. Размеры кристаллитов находятся в пределах 30–50 nm.

Для индивидуальных металлов (Ce и Co), являющихся компонентами рассматриваемой системы, определены следующие значения РВЭ (eV): Ce — 2.65; Co — 4.35, что неплохо согласуется с литературными значениями, равными для Co — 4.30 eV [1] и для Ce — 2.62 eV [3].

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость РВЭ исследуемых образцов при 20°C, а на рис. 2 — диаграмма состояния системы Ce–Co.

Согласно диаграмме состояния бинарной системы церий–кобальт, в богатой кобальтом области образуется 6 соединений: CeCo₂, CeCo₃, Ce₂Co₇, Ce₅Co₁₉, CeCo₅,

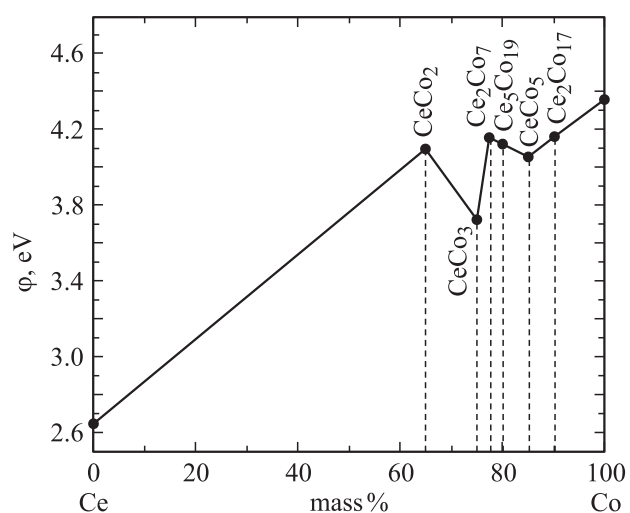


Рис. 1. Концентрационная зависимость РВЭ интерметаллидов, образующихся в богатой кобальтом области системы Ce–Co.

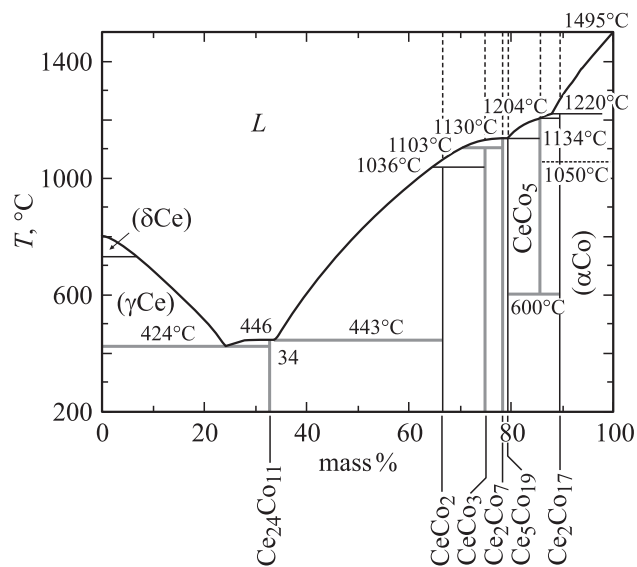


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ce–Co [15].

Таблица 2. Работа выхода электронов интерметаллидов, образующихся в богатой кобальтом области системы Се–Со

Интерметаллид	РВЭ литых образцов	РВЭ [11] прессованных образцов
CeCo ₂	4.10	4.16
CeCo ₃	3.72	3.77
Ce ₂ Co ₇	4.15	4.16
Ce ₅ Co ₁₉	4.12	4.17
CeCo ₅	4.05	4.15
Ce ₂ Co ₁₇	4.16	4.16

Ce₂Co₁₇ [15]. Изотерма РВЭ имеет вид ломаной линии с точками перегиба, относящимися к интерметаллидам, образующимся в системе Се–Со. Нелинейный ход концентрационной зависимости РВЭ, по-видимому, связан с различным характером химической связи в этих соединениях, электронное строение которых существенно отличается от электронного строения исходных компонентов. Сравнение РВЭ интерметаллидов в системе Се–Со с ее диаграммой состояния, приведенное на рис. 2 носит в некоторой степени условный характер, так как диаграмма состояния строится при равновесных условиях и не учитывает влияния ненасыщенных силовых полей поверхностных атомов металлической фазы, тогда как РВЭ в значительной степени определяется составом и электронной структурой поверхности твердой фазы. Однако определенная связь между РВЭ интерметаллидов в системе Се–Со и ее диаграммой состояния отчетливо просматривается.

В табл. 2 сопоставлены значения величин РВЭ, полученных методом КРП при 20°С на литых и прессованных образцах [11]. Из этих данных следует, что в обоих случаях общий вид концентрационной зависимости РВЭ совпадает, а абсолютные значения РВЭ определенные на литых образцах, несколько меньше, чем на прессованных, что указывает на отсутствие влияния эффекта пористости на РВЭ литых образцов.

Заключение

Из экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, следует, что изотерма концентрационной зависимости РВЭ при 20°С имеет нелинейный характер с минимальным значением РВЭ у интерметаллического соединения CeCo₃.

Список литературы

- [1] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
- [2] Бабичев А.П., Бабушкина А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

- [3] Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 256 с.
- [4] Малов Ю.И., Онищенко А.В., Миронкова Л.И. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 47. № 4. С. 889–890.
- [5] Kijpers F.A. // Philips Res. Rep. Suppl. 1973. Vol. 28. N 2. P. 1–102.
- [6] Постоянные магниты. Справочник / Под ред. Ю.М. Пятина. М.: Энергия, 1980. 488 с.
- [7] Андриевский Р.А., Коробов И.И., Калинин Г.В., Грир А.Л., Шилкин С.П. // Электрохимия. 1989. Т. 34. № 12. С. 1508–1511.
- [8] Савицкий Е.М., Буров И.В., Литвак Л.Н. // ДАН СССР. 1974. Т. 218. № 4. С. 818–820.
- [9] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Шилкин С.П. // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 15–17.
- [10] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Шилкин С.П. // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 3. С. 514–516.
- [11] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П., Шилкин С.П. // Работа выхода электрона водород сорбирующих интерметаллидов в системе церий-кобальт: Тез. докл. IX Междун. конф. „Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов“. Севастополь, 2005. с. 78–79.
- [12] Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Говоркова Л.В., Мозгина Н.Г. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 491–495.
- [13] Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В. // ЖОХ. 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
- [14] Онищенко А.В., Малов Ю.И., Корольков В.А. // Метрология. 1979. № 5. С. 49–53.
- [15] Ray A.E., Bierman A.T., Harmer R.S., Davison J.E. // Cobalt. 1973. N 4. P. 103–106.
- [16] Гладышевский Е.Н., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений. Львов.: Вища школа, 1982. 255 с.