

05

Аддитивность кристаллической структуры и свойств твердых растворов гексаборидов редкоземельных металлов

© В.Н. Гурин, Л.И. Деркаченко, М.М. Корсукова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2005 г.

Из раствора в расплаве алюминия получены монокристаллы твердых растворов гексаборидов $\text{LaB}_6 + \text{CeB}_6$ (а также $\text{EuB}_6 + \text{SrB}_6$). Методом EDAX определен их точный химический состав, определены периоды и измерена микротвердость по Кнупу на грани куба $\{001\}$ в направлении $0^\circ(90^\circ)$. Для характеристики полученных кристаллов твердых растворов гексаборидов редкоземельных металлов (РЗМ) использовано понятие аддитивности — линейной функции концентрации исходных гексаборидов. Установлено пропорциональное изменение периодов решетки и микротвердости по Кнупу в монокристаллах твердых растворов гексаборидов в зависимости от содержания (атомной доли) обоих металлов. Пределы такого изменения заключены между значениями исходных (чистых) гексаборидов. Точность расчетных значений аддитивных величин зависит от точности определения химического состава соединений. Точность экспериментальных данных для таких величин определяется прецизионностью используемых методик измерения и совершенством кристаллической структуры полученных монокристаллов и, в частности, при измерении микротвердости — состоянием их поверхности.

Аддитивность как сумма составных частей системы или линейная функция их концентрации вычисляется по правилам смешения [1]. Она представляется важным и интересным явлением при исследовании, например, твердых растворов различных соединений. В частности, она может иметь большое практическое значение при получении твердых растворов гексаборидов РЗМ, в особенности таких как $\text{LaB}_6 + \text{CeB}_6$, на основе которых могут быть получены уникальные материалы [2]. Отсутствие в литературе данных о квазибинарных диаграммах состояния твердых растворов гексаборидов $\text{РЗМ}^1\text{B}_6 - \text{РЗМ}^2\text{B}_6$ не позволяет сколько-нибудь точно представить схему такой диаграммы (см. ри-

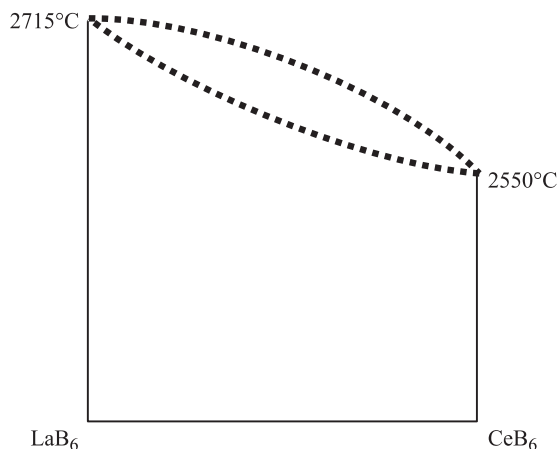


Схема квазибинарной диаграммы состояния для системы твердых растворов гексаборидов LaB_6 – CeB_6 . В связи с отсутствием экспериментальных данных кривые ликвидус и солидус системы показаны штриховыми линиями.

сунок). На основе немногочисленных литературных и собственных данных авторы могут лишь констатировать наличие неограниченных твердых растворов между гексаборидами РЗМ, что само по себе является закономерным в силу близости значений атомных и ионных радиусов РЗМ. В настоящей работе авторами сопоставлены расчетные и экспериментальные данные для периода решетки и микротвердости по Кнупу для двух типов твердых растворов гексаборидов РЗМ ($\text{LaB}_6 + \text{CeB}_6$ и $\text{EuB}_6 + \text{SrB}_6$) и показана аддитивность этих характеристик и свойств у данного класса соединений. Разумеется, речь идет здесь не об идеальной (математически точной), а о реальной аддитивности, обусловленной пределами точности используемых методик для изучения монокристаллов твердых растворов гексаборидов РЗМ.

Гексабориды La, Ce и Sr получали из растворов в расплаве Al [3]. Чистота исходных компонентов была не менее 99.7–99.9 mass.%, для растворения избытка Al использовали соляную кислоту HCl марки „хч“. Процесс синтеза осуществляли в печи типа Lunn под экранирующим током Ar (> 99.99 mass.%) при подъеме температуры (4–6 h) до 1250–1350°C, выдержке в течение 4 h при этой температуре и охлаждении в течение 20–24 h до комнатной температуры. После растворения избытка Al в разбавленной HCl (1:4) полученные кристаллы

в форме игл (до 3–7 mm), пластинок (до 3 × 5 mm) и изометричных образований (до 2 × 2 × 3 mm) отбирали под биноклем МБС-9 и подвергали исследованиям. Химический анализ полученных соединений осуществляли методом EDAX, определение периодов решетки проводили на рентгеновской установке методом Гинье–Хегга, микротвердость по Кнупу измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Чтобы избежать неточности измерений микротвердости, с поверхности кристаллов удаляли окисную пленку, подвергая их травлению в разбавленной кислоте HNO₃ (1:4) в течение 5 min непосредственно перед процессом измерения.

Точность расчетов аддитивных характеристик (y), например, для a — периода решетки и аддитивных свойств для H_K — микротвердости по Кнупу твердых растворов, зависит главным образом от двух причин. Первая заключается в точности определения их химического состава, что позволяет установить точную величину доли атомов компонентов (X и $1-X$), образующих твердый раствор. Вторая причина связана со степенью совершенства кристаллической структуры образующихся твердых растворов и их исходных составляющих — элементов или соединений. Здесь важно, чтобы эта степень (например, дефектность подрешеток) не слишком сильно отличалась у твердых растворов от чистых гексаборидов. Лишь в этом случае сравнение будет корректным. На полученных кристаллах твердых растворов в обеих системах (LaB₆ + CeB₆ и EuB₆ + SrB₆) были экспериментально определены прецизионные значения периодов решетки. На основе данных химического анализа периоды решетки были рассчитаны также по формуле аддитивности (смешения) твердых растворов: $y = y_{\text{LaB}_6}X + y_{\text{CeB}_6}(1-X)$.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных приведено в табл. 1, из которой видно их достаточно хорошее совпадение (с учетом высокой точности): максимальное отличие для состава La_{0.70}Sr_{0.30}B₆ составляет 0.0065 Å (это и другие значения, выходящие за рамки точности определения, отмечены курсивом), а для состава La_{0.28}Ce_{0.72}B_{5.55} наблюдается полное их совпадение. При этом большие различия наблюдаются для твердых растворов в системах LaB₆ + SrB₆ и EuB₆ + SrB₆, в которых один из компонентов не является гексаборидом РЗМ (SrB₆). Возможно, в таких системах интервал существования твердых растворов имеет некоторые особенности, что пока невозможно подтвердить из-за отсутствия литературных данных. Интересен факт неплохого совпадения (различие 0.0028 Å, с учетом ошибки (0.0002): 0.008 или 0.0030 Å) данных расчета и эксперимента для тройного твердого

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных периодов решетки твердых растворов гексаборидов РЗМ

Состав кристаллов твердых растворов гексаборидов РЗМ (экспериментальные данные; точность определения $\pm 0.01 \div 0.02$), at.part	Доля периода решетки для твердых растворов гексаборидов РЗМ с содержанием атомной доли в твердом растворе, Å		Период решетки твердых растворов гексаборидов РЗМ, a , Å	
	первого РЗМ	второго РЗМ (третьего РЗМ)	расчет	эксперимент
$\text{La}_{0.28}\text{Ce}_{0.72}\text{B}_{5.55}$	Ce: 0.72×4.1396	La: 0.28×4.1563	4.1443	4.1443(3)
$\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.60}\text{B}_6$	Ce: 0.6×4.1396	La: 0.4×4.1563	<i>4.1463</i>	4.1470(3)
$\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{B}_{5.65}$	La: 0.68×4.1563	Ce: 0.32×4.1396	<i>4.1510</i>	4.1520(4)
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{B}_6$	La: 0.7×4.1563	Sr: 0.3×4.197	<i>4.1685</i>	4.1620(4)
$\text{Eu}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{B}_6$	Eu: 0.86×4.1844	Sr: 0.14×4.197	<i>4.1862</i>	4.1870(1)
$\text{Eu}_{0.38}\text{Sr}_{0.62}\text{B}_6$	Sr: 0.62×4.197	Eu: 0.38×4.1844	<i>4.1922</i>	4.1910(1)
$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{B}_6$	Sr: 0.95×4.197	Eu: 0.05×4.1844	<i>4.1964</i>	4.1970(1)
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.15}\text{B}_6$	La: 0.7×4.1563	Ce: 0.15×4.1396 Pr: 0.15×4.1327	<i>4.1502</i>	4.1530(2)

раствора $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.15}\text{B}_6$. Таким образом, расчет аддитивности периода решетки твердых растворов гексаборидов РЗМ удовлетворительно подтверждается экспериментальными данными.

В табл. 2 приведены результаты измерений микротвердости по Кнупу практически на тех же твердых растворах, у которых была показана аддитивность периода решетки. Как видно из таблицы, у большинства твердых растворов гексаборидов РЗМ различие между экспериментальными и расчетными данными лежит в пределах погрешности экспериментальных данных. Такая же ситуация и в системе $\text{EuB}_6 + \text{SrB}_6$ при относительно небольшом количестве Sr. И лишь при существенном увеличении количества Sr (> 0.5 атомной доли) наблюдается значительное расхождение экспериментальных и расчетных данных (отмечено курсивом). Следует подчеркнуть, что микротвердость, как механическое свойство, характеризующее поверхность кристаллов, сильно зависит от состояния этой поверхности (наличия окисной пленки, очень мелких включений, „непараллельности“ и различной высоты различных участков поверхности исследуемого монокристалла, различной степени протравленности в связи с различным отношением к травителю у разных металлов и др.). Отсюда понятно, что состояние

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных величин микротвердости по Кнупу на грани куба (001) в направлении (азимут) 0° (или 90°) для монокристаллов твердых растворов гексаборидов РЗМ

Состав кристаллов твердых растворов гексаборидов РЗМ (экспериментальные данные), at.part	Доля величины микротвердости для твердых растворов гексаборидов РЗМ с содержанием атомной доли в твердом растворе, МПа ($P = 490 \text{ mN}$)		Величина микротвердости монокристаллов твердых растворов гексаборидов РЗМ, МПа ($P = 490 \text{ mN}$)	
	первого РЗМ	второго РЗМ	расчет	эксперимент
$\text{La}_{0.28}\text{Ce}_{0.72}\text{B}_{5.55}$	Ce: 0.72×24108	La: 0.28×23030	23814	22834(1960)
$\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.60}\text{B}_6$	Ce: 0.60×24108	La: 0.40×23030	23716	23128(1960)
$\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{B}_{5.65}$	La: 0.68×23030	Ce: 0.32×24108	23422	23912(1960)
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{B}_6$	La: 0.70×23030	Sr: 0.30×29498	24990	26264(1470)
$\text{Eu}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{B}_6$	Eu: 0.86×22834	Sr: 0.14×29498	23814	24304(1176)
$\text{Eu}_{0.38}\text{Sr}_{0.62}\text{B}_6$	Sr: 0.62×29498	Eu: 0.38×22834	26950	24696(1470)
$\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{B}_6$	Sr: 0.95×29498	Eu: 0.05×22834	29204	26460(1470)

поверхности исследуемых монокристаллов должно быть сравнимым. Можно утверждать, что при аддитивности кристаллической структуры твердых растворов гексаборидов РЗМ у них должна наблюдаться и аддитивность тех свойств, которые будут в значительной степени зависеть от совершенства и типа кристаллической структуры.

Таким образом, измеренные периоды решетки и микротвердость по Кнупу у ряда твердых растворов гексаборидов РЗМ являются аддитивными для этих материалов и могут быть рассчитаны по правилу смешения.

Список литературы

- [1] *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 50–55, 58 (504 с.).
- [2] *Gulian A., Wood K., Van Vechten D.* et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2004. Section A (520). P. 36–40.
- [3] *Гурин В.Н., Деркаченко Л.И., Корсукова М.М.* и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 2750–2759.