

МОНОКРИСТАЛЛЫ ТЕТРА- И ГЕКСАБОРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, ФОРМЫ РОСТА И АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ

© В.Н.Гурин, Л.И.Держаченко, М.М.Корсукова,
С.П.Никаноров, В.Юнг, Р.Мюллер

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 29 января 1996 г.
В окончательной редакции 15 мая 1996 г.)

Впервые рассматривается вопрос об одновременной кристаллизации в одном эксперименте монокристаллов тетра- и гексаборидов Y, лантаноидов и актиноидов. Установлена одновременная кристаллизация пар соединений: YB_4 и YB_6 , SmB_4 и SmB_6 , GdB_4 и GdB_6 , TbB_4 и TbB_6 , YbB_4 и YbB_6 , ThB_4 и ThB_6 . Описаны формы роста этих монокристаллов. Приводятся результаты измерения их ретикулярной и полярной анизотропии микротвердости.

Монокристаллам гексаборидов лантаноидов посвящено большое число монографий и оригинальных статей, в то время как тетраборидам уделено значительно меньше внимания [1]. Это объясняется бóльшим интересом исследователей к гексаборидам и большим практическим значением некоторых из них (например, LaB_6 — лучший термоэмиссионный материал). К настоящему времени известны данные о ретикулярной (для LaB_6 [2]) и полярной анизотропии микротвердости гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов (Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), полученных раствор-расплавным методом из Al [3]. Однако сведения об анизотропии микротвердости тетраборидов лантаноидов и актиноидов, а также гексаборидов актиноидов отсутствуют. Авторы настоящей работы частично восполняют этот пробел, впервые приводя данные практически о всех существующих тетра- и гексаборидах лантаноидов, а также Y, U и Th, полученных раствор-расплавным методом (за исключением LaB_4 , CeB_4 , PrB_4 , NdB_4 , DyB_6 и HoB_6). Этот метод достаточно детально описан в литературе [4,5] и является наиболее предпочтительным для получения ограниченных кристаллов соединений широкого ассортимента [6]. Его использование позволило впервые получить и исследовать большинство известных к настоящему времени тетра- и гексаборидов. Эти соединения, как оказалось, являются достаточно твердыми и хрупкими материалами.

В настоящей работе впервые обсуждается проблема одновременной кристаллизации тетра- и гексаборидов из растворов в расплаве Al и приводятся новые данные о ретикулярной и полярной анизотропии микротвердости тетраборидов лантаноидов и актиноидов и гексаборидов актиноидов.

1. Экспериментальная часть

Монокристаллы боридов металлов (Me) получали из растворов в расплаве Al при подьеме температуры системы до 1400 °С, выдержке в течение 4–8 h и охлаждении до 600 °С с ускорением в течение 24–40 h. Исходные вещества: Al (99.9 mass.%), В (99.0 mass.%), Me (99.0–99.9 mass.%); контейнерный материал — алунд, газ — аргон «высокой чистоты» (марки хч). Полученные слитки обрабатывали HCl (1 : 2) для растворения Al-матрицы, выделенный осадок промывали водой и спиртом, высушивали при $T \approx 100$ °С и просеивали на наборе сит. Образовавшиеся монокристаллы отбирали визуально под бинокулярным микроскопом МБС-9 и подвергали дальнейшим исследованиям.

Химический состав отдельных монокристаллов определяли методом EDAX (Energy Dispersion X-Ray Analysis), сингонию и периоды решетки устанавливали съемкой на рентгеновском монокристалльном дифрактометре САD4. Индексы граней монокристаллов определяли на оптическом гониометре ГД-1. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с помощью алмазной пирамиды Кнупа. Измерения проводили после следующих операций с монокристаллами: 1) после обработки поверхности монокристаллов разбавленной азотной кислотой HNO_3 (1 : 5–1 : 10) в течение 10–40 s в зависимости от природы и размера образцов, 2) после 4–5-кратного промывания образцов дистиллированной водой; 3) после последующего их высушивания при 60–70 °С в течение 2 h; 4) после помещения образцов на металлическую шайбу с плоскопараллельными поверхностями на одну из них наносили тонкий слой пластилина, на который в свою очередь накладывали алюминиевую фольгу (1–2 слоя толщиной 0.01 mm); 5) после выравнивания такой поверхности шайбы минералогическим прессом (наличие алюминиевой фольги позволяло «погружать» в нее образец на 50–90 μm и менять положение его граней в ходе измерения микротвердости).

Ретикулярная анизотропия микротвердости (на гранях различных простых форм) монокристаллов тетраборидов была измерена на гранях призмы (ПР), дипирамиды (ДП) и пинакоида (ПН), а для монокристаллов гексаборидов — на гранях куба (К) и ромбододекаэдра (РД). При измерении полярной анизотропии микротвердости (на гранях одной простой формы) направление длинной диагонали пирамиды Кнупа совпадало для тетра- и гексаборидов на всех гранях и было параллельным ($\alpha = 0^\circ$) или перпендикулярным ($\alpha = 90^\circ$) ребру исследуемой грани (α — угол между направлением длинной диагонали пирамиды Кнупа и ребром исследуемой грани). При промежуточном направлении для тетраборидов длинная диагональ пирамиды располагалась под углом $\alpha = 45^\circ$ к ребру грани (аналогично при измерении на грани куба для гексаборидов). Для РД у гексаборидов промежуточное направление было параллельным ребру [111] (и отличалось от $\alpha = 45^\circ$).

Результаты измерения микротвердости монокристаллов тетра- и гексаборидов представлены в табл. 1 и 2, ошибка измерения составляла 3–7%. Необходимо подчеркнуть, что в некоторых случаях монокристаллы исследуемых соединений были получены в небольших

Полярная и ретикулярная анизотропия микротвердости тетраборидов лантаноидов и актиноидов

Тетраборид, грань		Нагрузка P , g	H_K , kg/mm ²		
			$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
YB ₄	ПР	20	2200	2880	2410
SmB ₄	ПР	50	2500	2610	2130
	ПН	50	2600	1860	2600*
GdB ₄	ПР	50	2450	2490	2120
	ПН	50	1610	2050	1610*
TbB ₄	ПР	50	1950	2530	1850
	ПН	50	1700	2160	1700*
DyB ₄	ПР	50	1880	2120	1690
	ПН	50	2000	1950	2000*
HoB ₄	ПР	50	2380	2680	1990
	ПН	50	1990	1500	1990*
ErB ₄	ПР	50	2540	2730	2230
	ДП	50	1920	2430	2500
	ПН	50	1700	1990	1700*
TmB ₄	ПР	50	2130	—	—
	ДП	50	—	2020	—
YbB ₄	ПР	20	2280	2410	1800
LuB ₄	ПР	50	1960	2020	1900
	ПН	50	—	1430	—
ThB ₄	ПР	50	1990	2130	1650
	ДП	50	1710	2130	2610
UB ₄	ПР	20	2570	2720	2500
	ПР	50	2430	2680	2380
	ДП	50	1500	2130	1800
	ПН	50	2170	2140	2170*

* Значения H_K у ПН для 0 и 90° одинаковы.

количествах, обладали небольшим размером (0.1–0.3 mm), недостаточными совершенством и площадью поверхности граней и были гипидиоморфными (частично ограненными). В этих случаях авторам не удалось измерить микротвердость на различных гранях или же на одной грани при различной ориентации пирамиды Кнупа (GdB₆, TbB₆). Иногда очень тонкие пластинки разрушались даже под самой малой нагрузкой (20 g). Следует особо отметить, что полученные раствор-расплавным методом монокристаллы как одного, так и различных соединений могут иметь различное совершенство. Оно определяется многими параметрами, которые у каждого соединения могут отличаться: 1) состоянием поверхности граней (наличием ступеней роста); 2) степенью ограненности (идиоморфности); 3) площадью грани (пригодной или непригодной для измерения микротвердости);

Полярная и ретикулярная анизотропия микротвердости
гексаборидов лантаноидов и актиноидов

Гексаборид, грань	Нагрузка P, g	$H_K, kg/mm^2$			
		$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ$	Среднее значение для K	
YB ₆ , K	20	2760	2620	2690	
LaB ₆ , K	20	2350	2160	2250	
	50	2260	2050	2160	
	100	2110	1980	2040	
	200	2020	1780	1900	
	РД	50	1950	1650	1800*
CeB ₆ , K	50	2400	2090	2250	
	100	2310	1980	2150	
PrB ₆ , K	50	2300	2020	2160	
NdB ₆ , K	50	2110	1920	2020	
	200	2040	1680	1870	
	РД	50	—	1700	—
SmB ₆ , K	50	1990	1860	1920	
	РД	50	1420	1650	1540*
EuB ₆ , K	50	2260	2020	2140	
	200	1840	1710	1780	
GdB ₆ , K	20	2420	—	—	
YbB ₆ , K	50	2230	2050	2140	
	200	2030	1790	1910	
	РД	50	1990	1700	1850*
ThB ₆ , K	50	1740	1600	1670	

* Значения H_K у РД приведены для 90° .

Таблица 3

Периоды решетки монокристаллов боридов,
полученных впервые раствор-расплавным методом

Соединение	Литературные данные				
	Наст. раб.		[1]		
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
ThB ₄	кристалл 1	7.21(1)	4.112(2)	7.256	4.111
	кристалл 2	7.254(2)	4.108(1)		
UB ₄		7.0568	3.9659	7.075	3.979
GdB ₆		4.1056(1)	—	4.1066	—
TbB ₆		4.0998(3)	—	4.1052	—
ThB ₆		4.1078(2)	—	4.1108	—

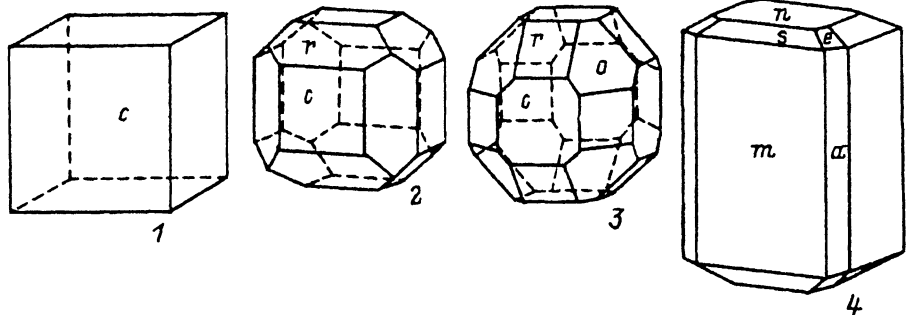


Рис. 1. Идеализированные монокристаллы гексаборидов (1-3) и тетраборидов (4) лантаноидов и актиноидов.

1 — куб (с), 2 — комбинация куба и ромбододекаэдра (г), 3 — комбинация куба, ромбододекаэдра и октаэдра (о), 4 — комбинация тетрагональных призм $t\{100\}$ и $a\{110\}$, тетрагональных дипирамид $s\{101\}$ и $e\{111\}$, а также пинакоида $n\{001\}$.

4) примесями различной природы для различных металлов; 5) степенью избирательного травления поверхности кристаллов вследствие их выделения из Al-матрицы кислотой; 6) механическими напряжениями. Эти параметры в различной степени влияют на результаты измерений микротвердости монокристаллов.

Данные рентгеновского анализа тетра- и гексаборидов лантаноидов и актиноидов, впервые полученных авторами раствор-расплавным методом, приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что периоды решетки полученных боридов меньше, чем периоды, известные из литературных данных, что может свидетельствовать о более высокой чистоте полученных монокристаллов. Это подтверждается для GdV_6 и TbV_6 результатами EDAX-анализа (кроме Gd и Tb других металлов в образцах не обнаружено).

Рентгеновские и гониометрические исследования [6] показали, что монокристаллы всех гексаборидов имеют изометричную, пластинчатую и игольчатую формы (рис. 1). В их огранке есть грани куба (габитусная форма), ромбододекаэдра (габитусной формы практически не бывает) и очень редко октаэдра.

Монокристаллы тетраборидов чаще всего имеют столбчатую или изометричную форму (рис. 1). В их огранке присутствуют тетрагональные призмы (габитусная форма), дипирамиды и пинакоид.

2. Обсуждение результатов

До настоящего времени процессы одновременной кристаллизации тетра- и гексаборидов не рассматривались. Под одновременной кристаллизацией мы понимаем образование отдельных монокристаллов каждого из этих соединений при охлаждении системы. Этот процесс отличается от сокристаллизации, под которой обычно понимаем образование кристаллов твердого раствора между основными компонентами или одним из компонентов и примесью.

Ранее было известно, что при кристаллизации LaV_6 из Al всегда образуется лишь LaV_6 и никогда не образуется LaV_4 . Это объясняется отсутствием в системе Al-La-V фазового равновесия между Al и LaV_4 из-за его экранирования существующими равновесиями между LaV_6

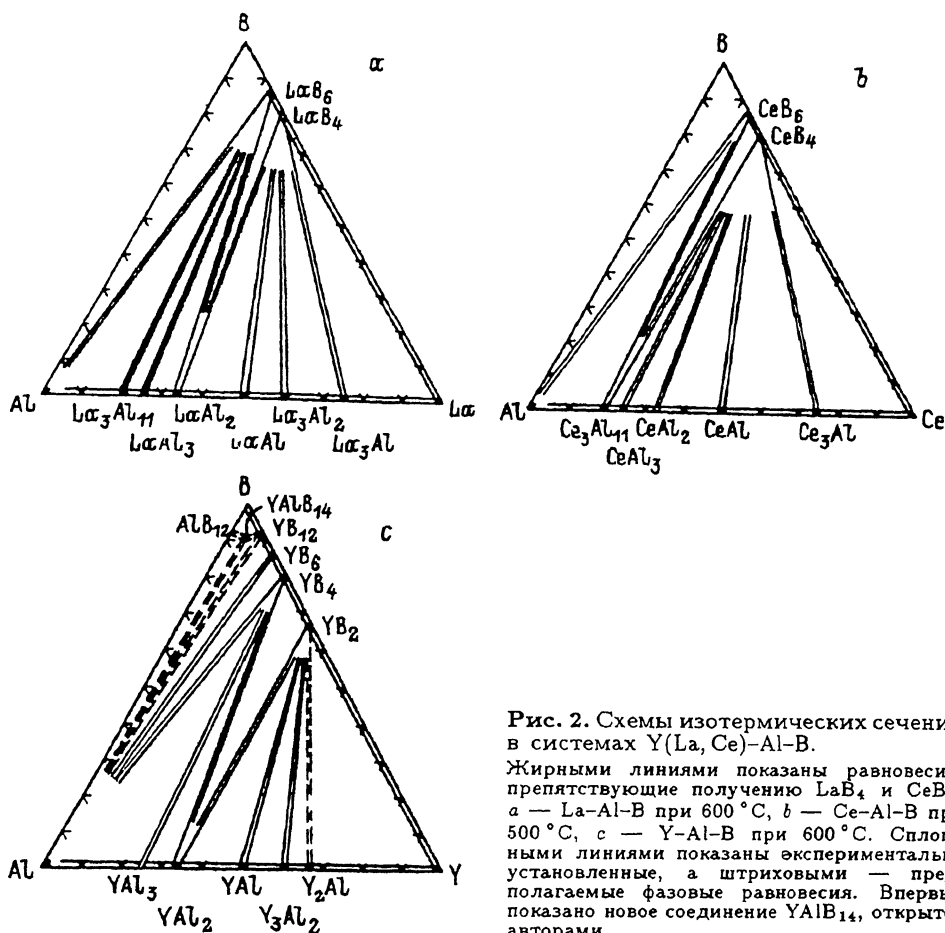


Рис. 2. Схемы изотермических сечений в системах Y(La, Ce)-Al-B.

Жирными линиями показаны равновесия, препятствующие получению LaB_4 и CeB_4 . *a* — La-Al-B при 600°C , *b* — Ce-Al-B при 500°C , *c* — Y-Al-B при 600°C . Сплошными линиями показаны экспериментально установленные, а штриховыми — предполагаемые фазовые равновесия. Впервые показано новое соединения YAlB_{14} , открытое авторами.

и $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, LaAl_3 и LaAl_2 при 600°C [7] (рис. 2, *a*). В подобной системе Al-Ce-B существует только одно экранирующее равновесие между CeB_6 и $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ при 500°C (рис. 2, *b*), что также не позволяет получить CeB_4 одновременно с CeB_6 . Однако если допустить, что при более высокой температуре такое экранирование исчезает, то одновременное получение CeB_4 становится все же возможным (например, при меньших скоростях охлаждения системы, когда часть CeB_6 успеет распасться по схеме $\text{CeB}_6 + \text{L}(\text{Al}) \rightarrow \text{CeB}_4 + \text{L}(\text{Al} + \text{B})$, где L — раствор-расплав).

В системе Al-Y-B между фазами нет равновесий, препятствующих совместной кристаллизации YB_6 и YB_4 (рис. 2, *c*). Но и здесь выход фазы YB_6 незначителен, что может свидетельствовать о необходимости уменьшения скорости кристаллизации в определенном температурном интервале для увеличения выхода YB_6 , образующегося по схеме $\text{YB}_4 + \text{L}(\text{Al} + \text{B}) \rightarrow \text{YB}_6 + \text{L}(\text{Al})$. Отсюда можно предположить, что экранирующие равновесия между гексаборидом (тетраборидом) и алюминидом лантана, мешающие кристаллизации тетраборида (гексаборида), существуют для каждой системы в своем температурном интервале. Например, в системе Al-La-B экранирующие равно-

Сравнение температур плавления тетра- и гексаборидов металлов [1]

Соединение	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Соединение	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
YB ₆	2600*	-200**	TbB ₆	2340*	-260**
YB ₄	2800		TbB ₄	≈ 2600	
LaB ₆	2715	+915	DyB ₆	2200*	-300
LaB ₄	1800*		DyB ₄	≈ 2500	
CeB ₆	2550	+170**	HoB ₆	2180*	-320
CeB ₄	2380*		HoB ₄	≈ 2500	
PrB ₆	2610	+260	ErB ₄	≈ 2500	
PrB ₄	≈ 2350*				
NdB ₆	2610	+260	TmB ₄	≈ 2550	
NdB ₄	≈ 2350*				
PmB ₆	≈ 2600	-250†	YbB ₆ ♦	≈ 2300*	+450**
PmB ₄	≈ 2350*		YbB ₄ ♦	≈ 1850*	
SmB ₆	2580	+180**	LuB ₄	≈ 2550	
SmB ₄	≈ 2400*				
EuB ₆	≥ 2580*		ThB ₆	2195	-305**
			ThB ₄	2500	
GdB ₆	2510*	-140*	UB ₄	2495	
CdB ₄	≈ 2650				

* Плавление с разложением. ** Система с одновременной кристаллизацией MeB₆ и MeB₄. † Расчетные данные [1], система экспериментально не исследована.

♦ Значения T_m оценены приближенно по диаграмме плавкости.

весия простираются, по-видимому, вплоть до 1400 °C. Поэтому одновременная кристаллизация LaB₄ и LaB₆ невозможна. В то же время в системе Al-Ce-B равновесие CeB₆-Ce₃Al₁₁ существует, возможно, при более низких температурах. Отсюда можно предположить, что одновременная кристаллизация CeB₄ и CeB₆ будет возможна после соответствующего установления температурного интервала и скорости кристаллизации.

Существуют, вероятно, и другие причины (диффузионные и термодинамические), которые могут влиять на одновременную кристаллизацию тетра- и гексаборидов. В частности, интересно сравнить температуры и характер плавления тетра- и гексаборидов (табл. 4). Как видно, все соединения можно разделить на две большие группы: в первой группе все гексабориды имеют более высокую T_m , а во второй — более высокая T_m у тетраборидов. В обеих группах в парах MeB₄ и MeB₆ соединения с меньшей T_m плавятся с разложением. Разность между T_m MeB₆ и MeB₄ ($\Delta T, ^\circ\text{C}$) изменяется в достаточно широких пределах: от 140 до 915 °C. При этом чем она меньше, тем легче происходит одновременная кристаллизация этих соединений. Это становится понятным, если предположить, что близкие значения пересыщений (при малой разности T_m MeB₆ и MeB₄) приводят к более длительному времени одновременной кристаллизации и образованию почти одинакового количества обоих соединений. Исключение составляют

лишь пары соединений PrV_6 и PrV_4 , NdV_6 и NdV_4 , DyV_6 и DyV_4 , HoV_6 и HoV_4 , у которых разность T_m имеет средние значения (260–320°C) и одновременной кристаллизации не наблюдается (но и здесь в свою очередь имеется исключение: разность T_m для YbV_6 и YbV_4 составляет 460°C, а оба соединения образуются в достаточных количествах). Таким образом, в одних случаях разность ($-\Delta T$) соответствует большей термической стабильности тетраборидов и инконгруэнтному плавлению гексаборидов, а в других случаях она ($+\Delta T$) характеризует обратную зависимость. Это подтверждается в первых случаях ($-\Delta T$) образованием на поверхности золотистых тетраборидов пурпурного покрытия, иногда отдельных пурпурных кристалликов гексаборидов (например, у пары GdV_4 и GdV_6). Иногда наблюдается образование корочек или сростков, с одной стороны которых находятся наросшие на них кристаллы золотистых тетраборидов, а на противоположной стороне — более мелкие кристаллы гексаборидов (GdV_4 и GdV_6 , TbV_4 и TbV_6). Во вторых случаях ($+\Delta T$) наблюдается обратная картина: более мелкими кристалликами в сростках теперь являются тетрабориды (SmV_6 и SmV_4 , YbV_6 и YbV_4).

Таким образом, шесть систем Al–La(Ce, Pr, Nd, Dy, Ho)–V нуждаются в дополнительных исследованиях, чтобы окончательно установить возможность одновременной кристаллизации гекса- и тетраборидов. При этом для повышения выхода образующихся в незначительных количествах YbV_6 и TbV_6 одновременно с тетраборидами также необходимы дополнительные исследования. Кроме того, остаются еще проблемы принципиального существования ScV_4 и ScV_6 и особенно ErV_6 и TmV_6 (в связи с наличием противоречивых данных [1,8]), а также EuV_4 и LuV_6 . Можно предположить, что они образуются при наличии в кристаллической решетке стабилизирующих примесей или же при других условиях (высокое давление при синтезе и кристаллизации и т. п.).

Анализируя изменение микротвердости (табл. 1, 2) с изменением порядкового номера редкоземельного элемента, можно отметить, что какой-либо однозначной закономерности не наблюдается. Это можно объяснить различным совершенством монокристаллов каждого соединения (см. раздел 1).

Как видно из табл. 1, 2, монокристаллы тетраборидов, имея более низкую симметрию кристаллической структуры (тетрагональная симметрия) по сравнению с гексаборидами (кубическая симметрия), показывают соответственно и более высокую анизотропию микротвердости. Наиболее высокая ретикулярная анизотропия наблюдается у HoV_4 (1200 кг/мм²), а полярная — у ThV_4 (~ 900 кг/мм²), при этом первая всегда выше второй (исключение составляет TmV_4 , на кристаллах которого из-за их дефектности не удалось провести измерения микротвердости на различных гранях). Подобным же образом изменяется анизотропия и у гексаборидов. Ретикулярная анизотропия достигает здесь максимальных значений у SmV_6 (~ 620 кг/мм²), а полярная — у YbV_6 (~ 390 кг/мм²). У NdV_6 и YbV_6 полярная анизотропия выше ретикулярной. Представляется логичным, когда ретикулярная анизотропия микротвердости выше полярной, т. е. когда ассортимент атомов в различных кристаллографических направлениях всегда больше, чем на поверхности одной грани. Исключения здесь можно объяснить несовершенством кристаллов.

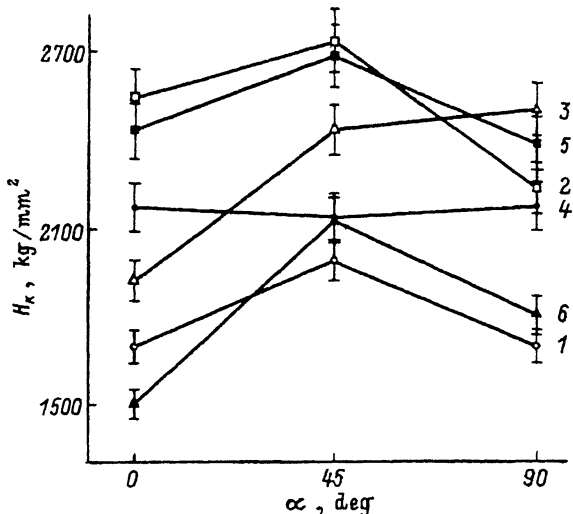


Рис. 3. Полярная и ретикулярная анизотропия микротвердости монокристаллов EтV_4 (1-3) и UB_4 (4-6).

1 и 4 — на грани пинакоида, 2 и 5 — на грани призмы, 3 и 6 — на грани дипирамиды.

На рис. 3 показана анизотропия полярной и ретикулярной микротвердости для EтV_4 и UB_4 . Максимумы твердости при азимуте $\alpha = 45^\circ$ на гранях призмы и дипирамиды характерны почти для всех тетраборидов. На грани пинакоида наблюдается тенденция как к максимуму твердости при $\alpha = 45^\circ$ (например, у EтV_4), так и к некоторому опусканию по сравнению с равнозначными направлениями $\alpha = 0, 90^\circ$, как у UB_4 (рис. 3).

Следует отметить резкие отличия значений микротвердости у DyV_4 , EтV_4 и PтV_6 по сравнению с другими тетра- и гексаборидами. Этот факт трудно объяснить однозначно, и он требует отдельных исследований.

Все рассмотренные соединения являются хрупкими материалами при комнатной температуре, о чем свидетельствует зависимость H_K от нагрузки, характерная для таких материалов. Пластичными они становятся при $T \geq 800^\circ\text{C}$ [2].

Объективность полученных значений в определенной степени подтверждает имеющиеся в литературе [2,3] данные о микротвердости гексаборидов при нагрузке $P = 200$ g. Совпадение для NdV_6 и EuV_6 [3] и близкие значения для LaV_6 [2], по данным различных авторов, свидетельствуют в пользу достоверности результатов, представленных авторами настоящей работы.

Таким образом, использование процессов одновременной кристаллизации расширяет возможности раствор-расплавного метода получения монокристаллов тугоплавких соединений. Это позволяет сократить, например, поисковые исследования при получении как известных, так и новых соединений, а также одновременно увеличить их ассортимент. Убедительным подтверждением этого может служить число соединений, изученных в представленной работе.

Настоящая работа выполнена по плану Linkage Grant NATO-NTECH L.G. N 930229.

Список литературы

- [1] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. Высокотемпературные бориды. М. (1991). 368 с.
- [2] В.В. Морозов, В.И. Мальнев, С.Н. Дуб, П.И. Лобода, В.С. Кресанов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **20**, 8, 1421 (1984).
- [3] M. Futamoto, T. Aita, U. Kawabe. Mat. Res. Bull. **14**, 1329 (1979).
- [4] V.N. Gurin, M.M. Korsukova. Prog. Crystal Growth Charact. **6**, 59 (1983).
- [5] В.Н. Гурин. ЖВХО **30**, 6, 501 (1985).
- [6] V.N. Gurin, L.I. Derkachenko. Prog. Crystal Growth Charact. Mat. **27**, 163 (1993).
- [7] Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник. М. (1990). 320 с.
- [8] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. Бориды. М. (1975). 376 с.