

06

Получение кристаллов полиэлементных твердых растворов гексаборидов РЗМ

© К.М. Макеев¹, В.Н. Гурин¹, Л.И. Деркаченко¹, М.П. Волков¹,
А.С. Кузаян², А.А. Кузаян², Т.Б. Попова¹, Е.В. Иванова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физических исследований НАН Республики Армения, Аштарак, 0203, Армения
E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2015 г.

Впервые получены монокристаллы полиэлементных гексаборидов редкоземельных металлов (РЗМ) с заданной формулой $La_{0.5}(Ce_{0.1}Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Eu_{0.1})B_6$. Синтез и кристаллизация проведены из растворов-расплавов в расслаивающейся системе Al/Pb. С помощью микронзонда CAMEBAX осуществлен их пошаговый химический анализ. Установлены вхождение всех редких земель в решетку полиэлементного гексаборида и различие в составе полученных кристаллов, связанное с нестационарностью процесса массовой кристаллизации. Определен период решетки полиэлементных гексаборидов РЗМ, который оказался меньше, чем у гексаборида основного представителя металлической подрешетки — La. Измеренная микротвердость нового материала лежит в пределах значений микротвердости гексаборидов всех входящих в него элементов РЗМ. Высказаны предположения об особенности механизма роста, кристаллизации и состава полученных кристаллов.

Гексабориды редкоземельных элементов находят техническое применение в качестве катодов для устройств термоэлектронной и полевой эмиссии и низкотемпературных термоэлектрических материалов [1].

Таблица 1. Некоторые параметры атомов РЗМ, входящих в состав полиэлементных твердых растворов в гексаборидах

Me	Заряд иона, Z^+	Радиус иона $R(\text{Me}^{Z+}), \text{Å}$	Радиус атома $R(\text{Me}), \text{Å}$
Ce	3^+	1.08	1.81
Pr	3^+	1.06	1.82
Nd	3^+	1.04	1.82
Sm	$3^+ - 2^+$	1.03	1.81
Eu	2^+	1.15	1.99
La	3^+	1.13	1.87

Возможность образования практически неограниченных твердых растворов гексаборидов РЗМ можно использовать для получения монокристаллов полиэлементных твердых растворов. В тройных гексаборидах $\text{M}_{1-x}^{+2}\text{M}_x^{+3}\text{B}_6$ одновременно присутствуют металлы в состоянии $+2$ и $+3$, так что может наблюдаться изменение их свойств от полупроводниковых (M^{+2}B_6) до металлических (M^{+3}B_6). В гексаборидах, содержащих 3, 4, 5 и более РЗМ одновременно, можно ожидать большого разнообразия свойств в зависимости от относительной концентрации редкоземельных элементов.

В данной работе получены монокристаллы гексаборидов, содержащие одновременно 6 редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu, исследованы их структура, состав и распределение элементов по длине кристалла.

Монокристаллы полиэлементных твердых растворов гексаборидов РЗМ были получены раствор-расплавным методом в расплавляющей системе Al/Pb при 1300°C [2]. Использованы редкоземельные элементы, взятые в исходном соотношении по формуле $\text{La}_{0.5}(\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})\text{B}_6$, где 5 последних должны внедриться в подрешетку La в гексабориде LaB_6 . Особенность таких твердых растворов заключается в наличии в их составе Sm с нецелочисленной валентностью ($\sim +2.6$ [3]) и Eu в двухвалентном состоянии ($+2$), в то время как все остальные элементы трехвалентны (табл. 1). В табл. 1 приведены заряд и радиус иона редкоземельного элемента в химических соединениях и радиус нейтрального атома.

Таблица 2. Химический состав кристаллов полиэлементных твердых растворов РЗМ (атомная доля в формуле LnB_6 , где $\text{Ln} = \text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,1}\text{Pr}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}\text{Sm}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{B}_6$)

№ кристалла	Элемент и его содержание в образце, at. fraction						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	B
1	0.59	0.13	0.12	0.12	0.08	0.02	5.94
2	0.45	0.12	0.13	0.16	0.17	0.02	5.95
3	0.67	0.12	0.08	0.06	0.04	0.03	6.00
4	0.45	0.12	0.12	0.14	0.14	0.02	6.01
5	0.44	0.12	0.12	0.14	0.17	0.02	5.99
6	0.51	0.13	0.13	0.14	0.12	0.02	5.94
7	0.59	0.13	0.11	0.12	0.08	0.02	5.95
Среднее	0.53	0.124	0.116	0.126	0.114	0.021	5.97

Получение кристаллов этих твердых растворов проводили по методу массовой кристаллизации из раствора в расплаве расслаивающейся системы Al/Pb. Исходный материал (элементарный бор и частицы редких земель) смешивали с Al и Pb в необходимых соотношениях, помещали в алуновы тигель, смесь нагревали до 1300°C в атмосфере аргона, выдерживали при этой температуре 4 h и затем охлаждали до 600°C (8–12 h). Далее после охлаждения растворяли алюминиевую часть слитка в соляной кислоте и в высушенном осадке отбирали кристаллы. Полученные кристаллы представляли собой темно-синие иголки (длиной до 8 mm), вытянутые пластинки (длиной до 5 mm) и изометричные кристаллы (до 2 mm).

С помощью микрозонда CAMEBAX-MICROBEAM с WDX-анализатором (20 keV, 20 mA, La, Ce, Pr, Nd — по K_α , а Sm и Eu — по K_β , эталоны — $\text{Ln}(\text{PO}_4)$) было установлено наличие в полученных монокристаллах всех исходных элементов. Результаты анализа представлены в табл. 2, в которой приведено содержание РЗ-элементов в 7 измеренных кристаллах. Из приведенных данных можно сделать следующие выводы: 1) имеется небольшой разброс в соотношении РЗ-элементов для каждого кристалла, что объясняется нестационарными процессами массовой кристаллизации, когда условия кристаллизации соседних областей в растворе-расплаве могут заметно различаться; 2) содержание

Таблица 3. Результаты пошагового химического анализа монокристалла полиэлементного гексаборида РЗМ

№ точки	La	Ce	Eu	Pr	Nd	Sm	B
1	0.432	0.117	0.02	0.127	0.145	0.159	6.00
2	0.414	0.116	0.02	0.125	0.152	0.173	6.00
3	0.427	0.115	0.021	0.127	0.148	0.162	6.00
4	0.438	0.117	0.023	0.123	0.146	0.154	6.00
5	0.433	0.118	0.019	0.121	0.147	0.162	6.00
6	0.423	0.115	0.021	0.124	0.148	0.169	6.00
7	0.471	0.119	0.02	0.12	0.137	0.134	6.01
8	0.435	0.116	0.023	0.123	0.148	0.154	5.99
9	0.466	0.119	0.023	0.116	0.14	0.135	5.99
Среднее	0.437	0.117	0.021	0.123	0.146	0.156	6.00

атомов Sm сильно меняется от кристалла к кристаллу, а атомов Eu существенно меньше, чем атомов других РЗМ (не считая, разумеется, атомов La), что может быть связано с их отличной от остальных атомов валентностью.

При длительной выдержке системы можно ожидать, что соотношения РЗ-элементов будут мало меняться от кристалла к кристаллу, и можно, казалось бы, оценить эти соотношения элементов, используя имеющиеся термодинамические характеристики. Сравнение теплот образования свидетельствует о том, что наиболее легко при 1300°C образуются гексабориды Sm и Eu (наибольшая отрицательная энергия [4]) и тогда содержание этих элементов должно быть выше, чем для других РЗМ. Но, с другой стороны, большой размер иона европия Eu^{+2} по сравнению с ионами остальных элементов Ln^{+3} и нецелочисленное значение валентности самария могут быть причиной того, что этим элементам труднее встроиться в решетку полиэлементного гексаборида. Кроме того, надо учесть, что процессы синтеза гексаборидов в расслаивающейся системе Al/Pb протекают через промежуточные продукты — прекурсоры (алюминиды бора и плумбиды РЗМ). Термодинамические данные этих прекурсоров в условиях растворов-расплавов при 1300°C неизвестны, а кинетические факторы

кристаллизации, т. е. размеры кластеров этих соединений и скорости их массопереноса, могут существенно отличаться для разных РЗМ.

В работе для нескольких кристаллов был проведен пошаговый элементный анализ („step-by-step“). При перемещении вдоль кристаллов через каждые $100\ \mu\text{m}$ в 9 точках определялось содержание всех РЗ-элементов. В табл. 3 приведены данные для одного из кристаллов. Видно, что имеется разброс и небольшой градиент концентрации элементов вдоль длины кристаллов, причем изменение содержания Ce и Eu вдоль кристалла происходит в 3-м знаке после запятой, а изменение содержания Pr, Nd и Sm — во 2-м знаке. В результате состав исследованного монокристалла менялся от $\text{La}_{0.4318}\text{Ce}_{0.1165}\text{Pr}_{0.1273}\text{Nd}_{0.1455}\text{Sm}_{0.1558}\text{Eu}_{0.0200}\text{B}_{6.0506}$ на одном конце до $\text{La}_{0.4658}\text{Ce}_{0.1194}\text{Pr}_{0.1163}\text{Nd}_{0.1402}\text{Sm}_{0.1352}\text{Eu}_{0.0232}\text{B}_{5.8705}$ на другом его конце (а содержание бора было получено как сумма содержания РЗ-элементов, умноженная на 6). При этом содержание Eu было почти на порядок меньше, La заметно меньше, а Pr, Nd и особенно Sm существенно больше. Усреднение данных по всем точкам показывает общий состав для данного кристалла. Полученные данные в табл. 2 и 3 свидетельствуют о том, что каждый кристалл будет иметь свой персональный состав вдоль своей длины [5].

Интересно сравнить период решетки полиэлементного гексаборида LnB_6 с таковым для чистых гексаборидов. На рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение с Ni-фильтром) была определена кубическая сингония полиэлементного гексаборида LnB_6 и получен период его решетки: $a = 4.1502(6)\ \text{\AA}$, который заметно меньше периода чистого LaB_6 ($a = 4.1563(6)\ \text{\AA}$). Можно предположить, что уменьшение периода решетки связано с заполнением позиций лантана элементами, для которых периоды решетки гексаборидов меньше, чем у LaB_6 (за исключением EuB_6 , но его содержание в полиэлементном гексабориде мало).

В качестве тестовой характеристики методом Кнупа на микротвердометре ПМТ-3 (при нагрузке $P = 50\ \text{g}$) была измерена микротвердость полученных кристаллов. Она оказалась немного выше ($H_K = 23.3\ \text{GPa}$ [6]), чем у других гексаборидов редких земель (разброс 19.2–22.5, среднее 21.1 GPa), входящих в полиэлементные образцы. Это согласуется с уменьшением периода решетки у полиэлементных кристаллов: короче расстояние между атомами — прочнее химическая связь — увеличение механической прочности.

Таким образом, в работе раствор-расплавным методом впервые получены монокристаллы полиэлементных гексаборидов, содержащих одновременно 6 РЗМ. Установлена структура и определено содержание РЗ-элементов и их распределение по кристаллу. Определен период решетки полиэлементных гексаборидов РЗМ, который оказался меньше, чем у гексаборида основного представителя металлической подрешетки — лантана. Микротвердость полученных кристаллов выше, чем у других гексаборидов редких земель, атомы которых входят в состав полигексаборида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (РФ) и ГКН МОН РА в рамках совместных научных программ 15-53-05047 и 15RF-018 соответственно.

Список литературы

- [1] *Vahagn Petrosyan, Violetta Vardanyan, Vazgen Kuzanyan, Michail Konovalov, Vladimir Gurin, Armen Kuzanyan // Solid State Sci. 2012. V. 14. P. 1653–1655.*
- [2] *Vladimir N. Gurin, Ulrich Burkhardt, Yuri Grin // Proc. 16 Int. Symp. „Boron, Borides and Related Materials“. J. Phys.: Conference Ser., 2009. V. 176. N 1. P. 012012.*
- [3] *Korsukova M.M., Gurin V.N. // ЖВХО. 1981. Т. 26. N 6. С. 79–88.*
- [4] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
- [5] *Gurin V., Konovalov M., Kuzanyan A., Petrosyan V., Burkhardt U., Grin J. // Solid State Sci. 2012. Т. 14. P. 1705–1709.*
- [6] *Коновалов М.В., Макеев К.М., Гурин В.Н., Деркаченко Л.И., Буркхардт У., Гринь Ю. // Тез. VII Междунар. науч. конф. „Кинетика и механизмы кристаллизации“. Иваново, Россия. 2012. С. 100.*