

УДК 538.662.1:546.54

СПОНТАННАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАДМИЯ
В СПЛАВАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С Cd И Zn СО
СТРУКТУРОЙ ТИПА $CsCl$

В. Е. АДАМЯН, А. А. АРЦРУНИ, Э. С. АБОВЯН, М. А. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 20 апреля 1993 г.)

Обнаружено спонтанное образование кристаллического кадмия в поверхностном слое некоторых образцов системы твердых растворов $(Gd_{x_0}La_{1-x_0})_tY_{(1-x_0)(1-t)}(Zn_tCd_{1-t})(0 \leq t \leq 1)$. Исследована кинетика процесса, оценена толщина образовавшегося слоя. Рассмотрен возможный механизм явления.

В [1, 2] приведены результаты исследования магнитных характеристик многокомпонентных твердых растворов $A \equiv (Gd_{x_0}La_{1-x_0})_tY_{(1-x_0)(1-t)}(Zn_tCd_{1-t})(0 \leq t \leq 1)$ со структурой типа $CsCl$, в которых с изменением состава (т.е. с изменением t) остаются неизменными такие параметры, влияющие на магнитные свойства, как постоянная решетки, концентрации магнитоактивных ионов и электронов проводимости.

В этой системе твердых растворов с изменением t замещения проводятся как в первой (Cd замещается на Zn), так и во второй (Y замещается на La) координационных сферах вокруг иона Gd . Показано, что на магнитные свойства влияют только замещения в первой координационной сфере, т.е. в лигандном окружении иона Gd .

В настоящей работе рассматривается обнаруженное и исследованное с помощью рентгеновского анализа образование кристаллического кадмия в поверхностном слое некоторых образцов вышеуказанной системы твердых растворов.

Рентгендифракционные картины образцов получены на дифрактометре ДРОН-2 с использованием монохроматизированного излучения трубки с кобальтовым анодом ($\lambda = 0,179026$ нм). Съемка проводилась с поверхности вращающегося плоского среза образца.

Было замечено, что поверхность образцов начала ряда (исследовалось 7 образцов с $t = 0; 0,1; 0,2; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$) после шлифовки достаточно быстро покрывалась слоем темного налета.

Расшифровка дифрактограмм, снятых с образцов, покрытых налетом, показала наличие в них почти полного набора дифракционных линий кристаллического кадмия, причем их интенсивность и количество уменьшаются от образца к образцу по мере удаления от начала ряда.

Было установлено, что после очистки поверхности вместе с нарастанием слоя налета возникает и усиливается серия рефлексов,

принадлежащих структуре кристаллического кадмия, с одновременным уменьшением интенсивности рефлексов от основной структуры твердого раствора. Это экспериментальное наблюдение однозначно указывает на то, что после очередной очистки поверхности образца происходит спонтанное разложение приповерхностного слоя твердого раствора с образованием кристаллического кадмия. Процесс достигает насыщения и практически прекращается через 0,5—2,5 часа. Это время тем короче, чем выше содержание кадмия в образце.

Чтобы получить представление о кинетике роста кристаллического кадмия, было проведено исследование временной зависимости изменения интенсивности отдельных рефлексов как кристаллического кадмия (рефлекс (002), $2\theta=37,2^\circ$), так и твердого раствора (рефлекс (110), $2\theta=39,5^\circ$). С этой целью сразу после очистки поверхности образца от налета на диаграммной ленте дифрактометра записывался ход изменения интенсивности рефлекса со временем. При этом детектор дифрактометра предварительно устанавливался в положение, соответствующее максимуму интенсивности данного рефлекса. Полученные дифрактограммы для рефлекса кадмия от образцов A1 и A2 с $t=0$ и $t=0,1$ представлены на рисунках 1 и 2. Как видно из рис. 1, интенсивность вначале быстро возрастает (скорость $\sim 0,2$ имп/с²) и через 7—8 минут после начала записи достигает примерно 70% максимального значения. Затем рост интенсивности замедляется и практически полностью прекращается примерно через 20 часов, достигая для данного образца определенного максимального значения. Для образца A2 (рис. 2) как скорость роста ($4 \cdot 10^{-3}$ имп/с²), так и максимальное значение интенсивности малы по сравнению с образцом A1.

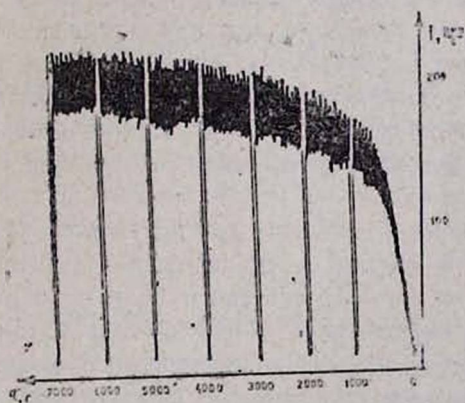


Рис. 1. Изменение интенсивности максимума линии (002) кадмия со временем после очистки поверхности образца A1.

Значение максимальной интенсивности рефлекса кадмия, соответствующее концу процесса распада твердого раствора, пропорционально глубине поверхностного слоя, в котором образуется кристаллический кадмий. Сравнение экспериментальных кривых (рис. 1 и 2) показывает,

что толщина образующегося слоя кадмия уменьшается с уменьшением его процентного содержания в ряду твердых растворов.

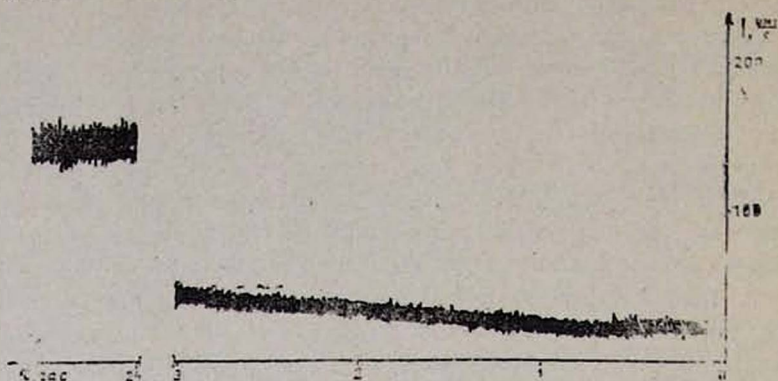


Рис. 2. Изменение интенсивности максимума линии кадмия (002) со временем после очистки поверхности образца А2.

Предпринимались попытки разными способами повлиять на динамику распада кристаллической решетки твердого раствора в граничной области. В частности, на поверхность образца после очистки наносились покрытия из различных смазок и лаков. Однако ни одно из испытанных веществ не предохраняло поверхность от образования налета, а лишь уменьшалась скорость его нарастания. Из примененных покрытий наиболее эффективно замедлял рост налета слой вакуумной смазки. Например, при покрытии поверхности образца А1 после шлифровки слоем вакуумной смазки скорость роста интенсивности рефлекса (002) кристаллического кадмия уменьшалась примерно в 30 раз. Дальнейшие опыты показали, что при помещении образца с защищенной поверхностью в вакуум или инертную среду налет не образуется. Выяснилось, что кристаллизация кадмия на поверхности происходит только при наличии кислорода. При этом на дифрактограммах не наблюдаются дополнительные рефлексы от структур окисей иттрия и гадолиния.

Для сравнения изменений интенсивностей рефлексов от решетки кристаллического кадмия и от основной решетки твердого раствора в процессе роста приповерхностного слоя на образце А1 был поставлен следующий эксперимент. Детектор дифрактометра поочередно наводился на линию (002) кристаллического кадмия ($2\theta = 37,2^\circ$) и на линию (110) решетки твердого раствора ($2\theta = 39,5^\circ$). В течение $\tau = 100$ с отсчитывалось количество импульсов от каждого из рефлексов с одновременной записью на диаграммной ленте. Такая процедура была проделана как с отшлифованной и незащищенной поверхностью, так и с поверхностью, покрытой после очистки вакуумной смазкой. Эксперимент был многократно повторен. Графики изменения интенсивностей со временем, пересчитанные на одну секунду, построенные по результатам одного из экспериментов, приведены на рис. 3.

Полученные экспериментальные кривые аппроксимируются следующими аналитическими выражениями:

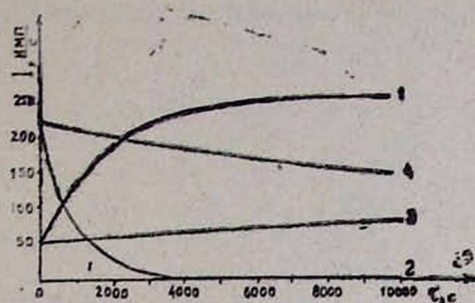


Рис. 3. Графики изменения максимумов интенсивностей линии кадмия (002) (кривые 1 и 3) и линии твердого раствора (110) (кривые 2 и 4), пересчитанные на одну секунду.

1. Кривая 1 соответствует изменению со временем интенсивности рефлекса (002) от решетки кадмия ($2\theta = 37,2^\circ$).

$$I_1(\tau) = B + C[1 - \exp(-\alpha\tau)].$$

где $C = 205$, $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-4}$. Постоянная B зависит от количества кристаллического кадмия, оставшегося на поверхности образца после ее очистки. В данном конкретном эксперименте $B = 50$.

2. Кривая 2 соответствует изменению со временем интенсивности рефлекса (110) от решетки твердого раствора ($2\theta = 39,5^\circ$).

$$I_2(\tau) = 220 \cdot \exp(-1,1 \cdot 10^{-3}\tau).$$

В обоих случаях поверхность не защищена.

Кривые 3 и 4 описывают временные зависимости интенсивностей тех же рефлексов кристаллического кадмия (I_3) и твердого раствора (I_4), полученные с защищенной слоем вакуумной смазки поверхности образца:

$$I_3(\tau) = 50 + 3 \cdot 10^{-3}\tau,$$

$$I_4(\tau) = 220 \cdot \exp(-4,4 \cdot 10^{-5} \cdot \tau).$$

Нетрудно заметить, что скорость изменения интенсивности рефлекса кадмия меньше скорости изменения интенсивности рефлекса твердого раствора. Для качественного объяснения этого различия рассмотрим рис. 4, на котором изображена приграничная область сплава. На поверхность падает пучок рентгеновского излучения под брэгговским углом исследуемого рефлекса. Максимальная глубина проникновения излучения в образец равна α .

В начальный момент интенсивность дифрагированного излучения от структуры твердого раствора максимальна, но со временем она

уменьшается. Это связано с уменьшением объема твердого раствора в приповерхностном слое и, следовательно, его доли в формировании дифрагированного пучка. При образовании слоя кадмия толщиной x в соответствии со стехиометрическим составом твердого раствора не-

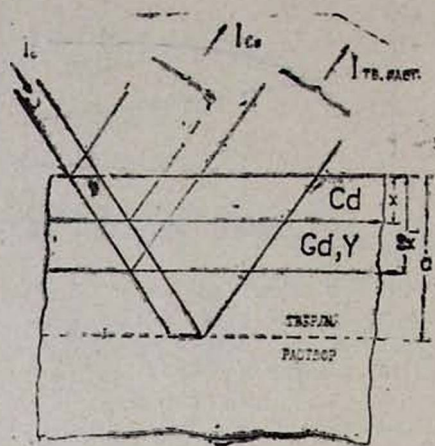


Рис. 4. Схема, поясняющая причину различия скоростей изменения интенсивностей рентгеновских рефлексов от кристаллического кадмия и от структуры твердого раствора. a —максимальная глубина проникновения рентгеновских лучей в твердый раствор.

обходимо разрушение слоя сплава толщиной $2x$. Отсюда ясно, что скорость уменьшения интенсивности рефлекса твердого раствора должна быть больше скорости увеличения интенсивности рефлекса кадмия. Отметим, что средний коэффициент поглощения твердого раствора и его разрушенного слоя практически одинаковы.

Проведенные исследования не позволяют разработать удовлетворительный механизм, объясняющий образование кадмия на поверхности твердых растворов. Сделана лишь попытка объяснить явление, исходя из следующих соображений.

Элементарная ячейка исследованных твердых растворов представляет собой куб, в вершинах которого расположены ионы редкоземельных металлов, а в центре куба находятся ионы Cd и Zn (в образце $A1$ центры ячеек заняты только ионами Cd).

Ионные радиусы редкоземельных металлов больше, чем у Cd и Zn ($R_{La}=0,187$ нм; $R_{Gd}=0,180$ нм; $R_{Y}=0,181$ нм; $R_{Cd}=0,152$ нм; $R_{Zn}=0,137$ нм).

Расчеты показывают, что ионный радиус Cd больше шара, вписанного в центре куба. Поэтому можно предположить, что ион Cd , находясь в центре куба, подвергается сильному сжатию со стороны

редкоземельных ионов. Это может привести к сильной деформации приповерхностного слоя твердого раствора и стать причиной разрушения элементарных ячеек.

В ряду твердых растворов с увеличением t кадмий замещается на цинк. Ион Zn свободно размещается в центре куба, и такая ячейка должна быть устойчивой.

Вероятный механизм процесса может заключаться в следующем. Из-за указанной выше нестабильности элементарной ячейки с кадмием в центре в приповерхностном слое ионы редкоземельных элементов, соединяясь с кислородом, разрушают ячейку. При этом освободившиеся ионы Cd кристаллизуются, образуя на поверхности мозаичную структуру из маленьких монокристаллических блоков. Так как на дифрактограмме не появляются линии от окислов Gd и Y , то можно предположить, что они в аморфном состоянии размещаются в пространстве между кристалликами кадмия. С ростом толщины налета доступ кислорода к нижележащим слоям образца прекращается и процесс приостанавливается.

Эффективность задержки роста кристаллов Cd при покрытии поверхности вакуумной смазкой, по-видимому, связана с тем, что она по сравнению с другими примененными покрытиями лучше предотвращает доступ кислорода к поверхности образца.

Сравнение рефлексов от кристаллического кадмия, образовавшегося на поверхности твердого раствора, с рефлексами от массивного металлического кадмия показывает, что на дифрактограмме с образца твердого раствора уширений рефлексов, одной из причин которого могла быть малая величина кристалликов, не наблюдается. Это означает, что размеры блоков кристаллического кадмия не менее 100—150 нм.

Сравнением интенсивностей рефлексов кадмия от твердого раствора и массивного образца была оценена толщина образовавшегося слоя кадмия на образце $A1$. По нашим оценкам, она порядка 0,2 мкм.

Выделение кадмия на поверхности наблюдалось и в сплавах с другой химической формулой, например, в сплавах $GdCd$, $EuCd$. Обнаружено, что в ряду $GdCd$, YCd и $EuCd$, где происходит уменьшение параметра кристаллической решетки, наблюдается возрастание скорости образования кристаллического кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Adamian, A. A. Artsruni, A. Benaisa, A. N. Kocharian, M. A. Melikyan and A. G. Topyan. Phys. Stat. Sol. (b), 156, 633 (1989).
2. В. Е. Адамян, А. А. Арцруни, А. Бенайсса, А. Н. Кочарян, М. А. Меликян. ФММ, № 5, 197, (1990).

CsCl ՏԻՊԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆԵՑՈՂ ՀԱԶՎԱԳՑՈՒՑ ՀՈՂԱՑԻՆ
ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԵՏ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՀԱՄԱԶՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ
ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՈՒՄԸ

Վ. Ե. ԱԴԱՄՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՐՏՐՈՒՆԻ, Է. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Հայտնաբերված է բյուրեղային կադմիումի մակերևույթին շերտի առաջացումը $(Gd_{x_0}La_{(1-x_0)}Y_{(1-x_0)(1-t)})(Zn_1Cd_{1-t})$ պինդ լուծույթների համակարգի որոշ նմուշներում: Հետադոս-
ված է երևույթի կինետիկան, գնահատված է առաջացող շերտի հաստությունը: Դիտարկ-
վում է երևույթի հնարավոր մեխանիզմը:

**SPONTANEOUS SURFACE CRYSTALLIZATION OF CADMIUM IN
Cd AND Zn CONTAINING RARE-EARTH ALLOYS WITH CsCl-TYPE
STRUCTURE**

V. E. ADAMIAN, A. A. ARTSRUNI, E. S. ABOVIAN, M. A. MELIKIAN

Spontaneous formation of a crystalline cadmium on the surface layer of some solid solutions of $(Gd_{x_0}La_{(1-x_0)}Y_{(1-x_0)(1-t)})(Zn_1Cd_{1-t})$ was found. The kinetics of the process is studied, and the thickness of the formed layer is estimated. The possible mechanism of the phenomenon is considered.