

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ IN SITU ПОРОШКА ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА, ПОЛУЧЕННОГО В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

А.А. Свинухова, А.В. Сподина, Ю.В. Ли

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия, aag109@tpu.ru, avv363@tpu.ru, yuvli@tpu.ru

В данной работе представлены экспериментальные исследования по синтезу порошка гексаборида лантана с использованием дуговой плазмы постоянного тока. В качестве исходных реагентов были взяты порошки оксида лантана и аморфного бора. Полученный порошковый продукт синтеза был исследован методом рентгеновской дифрактометрии in situ при нагревании до 1000 °С в атмосфере воздуха. Было выявлено, что при достижении температуры 900 °С (~ 1000 °С) снижается интенсивность рефлексов, соответствующих гексабориду лантана и увеличивается интенсивность рефлексов, соответствующих оксидам бора и лантана.

Ключевые слова: гексаборид лантана; дуговой разряд; рентгеновская дифрактометрия; метод in situ.

IN SITU X-RAY DIFFRACTOMETRY OF LANTHANUM HEXABORIDE POWDER PRODUCED IN DC ARC DISCHARGE PLASMA

Arina Svinukhova, Anastasiya Spodina, Yuliya Li

Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, aag109@tpu.ru, avv363@tpu.ru, yuvli@tpu.ru

This paper presents experimental studies on the synthesis of lanthanum hexaboride powder using direct current arc plasma. The initial reagents were lanthanum oxide and amorphous boron powders. The resulting powder product of the synthesis was studied by in situ X-ray diffractometry upon heating to 1000 °C in an air atmosphere. It was found that upon reaching a temperature of 950 °C (~ 1000 °C), the intensity of reflections corresponding to lanthanum hexaboride decreases and the intensity of reflections corresponding to boron and lanthanum oxides increases.

Keywords: lanthanum hexaboride; arc discharge; X-ray diffractometry; in situ method.

Введение

Гексаборид лантана (LaB_6) является представителем боридов редкоземельных металлов. Этот материал известен такими характеристиками, как механическая прочность, термическая стабильность высокая температура плавления (2500 °С) и высокая твердость [1-6]. Одними из главных уникальных свойств гексаборида лантана являются низкая работа выхода электронов – 2.6 эВ и высокая излучательная способность, что позволяет использовать LaB_6 в качестве материалов для микроскопов, для ускорителей заряженных частиц циклотронов, синхрофазотронов и для однофотонных детекторов, сверхпроводников, в печах с электронным подогревом, в установках, предназначенных для сварки тугоплавких металлов в вакууме электронным лучом, а также во многих других областях

науки и техники [7-9]. Обычно гексаборид лантана получают такими методами, как боротермическое [10] и карботермическое [10, 11] восстановление оксида лантана, искровое плазменное спекание [12, 13] и др. Однако перечисленные методы требуют длительного поддержания температур свыше 1400 °С. В результате чего для реализации синтеза необходимы жаропрочные герметичные реакторы с инертной атмосферой, каскады вакуумных насосов. Для работы такого оборудования требуются большие затраты электрической энергии, а также полученный продукт синтеза необходимо дополнительно очищать и высушивать для получения чистого гексаборида лантана. Для решения данных проблем предлагается использование электродугового метода синтеза LaB_6 . В частности, его модификацию – безвакуумный

электродуговой метод. Суть безвакуумного электродугового метода заключается в том, что между графитовыми электродами поджигается дуговой разряд и под действием высоких температур (до 10000 °С в столбе дуги) происходит синтез материалов. При горении дугового разряда происходит резкая генерация газов CO и CO₂, облако из которых запирает горловину катода и препятствует окислению продукта синтеза кислородом воздуха. В результате чего в целях получения гексаборида лантана нет необходимости в вакуумном оборудовании и герметичности камеры реактора.

Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов были взяты в стехиометрическом соотношении порошки оксида лантана La₂O₃ и аморфный бор В. Порошки были перемешаны в шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут при частоте вращения 400 об/мин.

Лабораторная установка представляет из себя дуговой реактор. Основными элементами реактора являются графитовые электроды и источник постоянного тока. Анод выполнен в виде стержня, а катод в виде составного тигля, состоящий из большого тигля и малого, накрытого крышкой. В малый графитовый тигель помещается смесь исходных реагентов, тигель накрывается графитовой крышкой и помещается в полость большого графитового тигля. При помощи шагового двигателя анод подводится к катоду, реактор начинает работать в режиме короткого замыкания, затем анод отводится на разрядный промежуток (0.5-1 мм) и происходит горение дугового разряда при силе тока 200 А. По истечении времени проведения синтеза (60 с), анод отводится от катода, дуговой разряд гаснет. Электроды остывают до комнатной температуры, после чего производится разборка составного катода и извлечение продукта синтеза. Далее порошок был передан на аналитические исследования.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен методом рентгеновской дифрактометрии *in situ* в процессе нагрева от 25 °С до 1000 °С на дифрактометре Shimadzu - 7000S в конфигурации Брэгга-Брентано с CuK α -излучением (длина волны λ = 1.541 Å). Нагрев обеспечивался высокотемпературной камерой Anton Paar НТК 2000N с платиновой пластиной – нагревателем.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа порошкового продукта синтеза. Дифрактограммы сняты *in situ* в диапазоне температур от 25 °С до 1000 °С на воздухе.

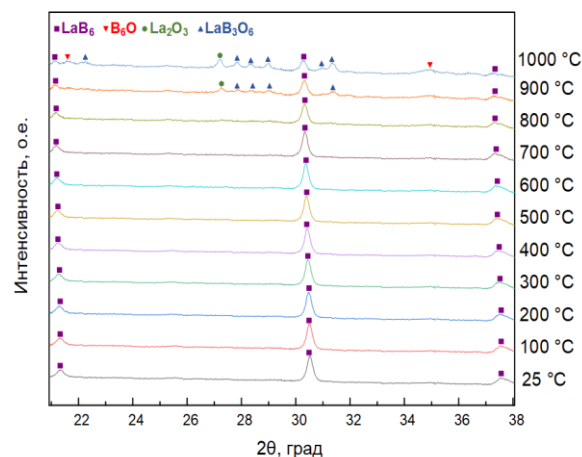


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы образца LaB₆, снятые *in situ* в диапазоне температур от 25 °С до 1000 °С на воздухе

Согласно проведенному РФА, в исходном продукте идентифицируются только дифракционные максимумы кубической фазы гексаборида лантана с пространственной группой Pm3m, no. 221 и параметром решетки - 4.160±0.004 Å. До температуры 800 °С фазовый состав остается неизменным. Однако в процессе нагревания образца до 900 °С снижается интенсивность рефлексов, соответствующих LaB₆ и возрастает интенсивность рефлексов, соответствующих В₂О, LaВ₃О₆ и La₂О₃. При нагреве порошкового образца до 1000 °С кристаллическая фаза кубического гексаборида лантана присутствует на дифрактограмме, что свидетельствует о высокой

окислительной стойкости получаемого продукта.

Заключение

В работе описано получение гексаборида лантана при воздействии плазмы дугового разряда постоянного тока на смесь оксида лантана и бора в открытой воздушной среде. Благодаря защитой газовой среде, образующейся в процессе синтеза, продукт синтеза защищен от окисления. Согласно проведенному исследованию окислительной стойкости порошкового продукта синтеза, определенной на основе фазовых изменений *in situ* в процессе нагрева, было выявлено, что процессы окисления начинают проявляться при температуре 900 °С. Однако даже при нагреве до 1000 °С дифракционные максимумы, соответствующие фазе LaB₆, присутствуют на дифрактограмме.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №25-29-00222).

Библиографические ссылки

1. Kalai Selvan R. Single Step, Low-Temperature Synthesis of Submicron-Sized Rare Earth Hexaborides. *J. Phys. Chem.* 2008; 112.
2. Oettinger P.E. Measured brightness of electron beams photoemitted from multicrystalline LaB₆ *Appl. Phys. Lett.* 1990; 56(4): 333-334.
3. Schelm S. Tuning the surface-plasmon resonance in nanoparticles for glazing applications. *J. Appl. Phys.* 2005; 97(12): 124314.
4. Takeda H., Kuno H., Adachi K. Solar Control Dispersions and Coatings With Rare-Earth Hexaboride Nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc. John Wiley & Sons, Ltd* 2008; 91(9): 2897-2902.
5. Dub S.N., Kislaya G.P., Loboda P.I. Study of mechanical properties of LaB₆ single crystal by nanoindentation. *J. Superhard Mater.* 2013; 35(3): 158-165.
6. Zhou S. Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering. *Acta Mater.* 2010; 58(15): 4978-4985.
7. Zhang H. An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB₆ nanowire. *Nat. Nanotechnol.* 2016; 11(3): 273-279.
8. Zhang H. Field Emission of Electrons from Single LaB₆ Nanowires. *Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd* 2006; 18(1): 87-91.
9. Omar S. Lanthanum hexaboride for Q-switching and mode-locking applications. *Opt. Commun.* 2022; 502: 127396.
10. Samsonov G. V., Paderno Y.B., Fomenko V.S. Hexaborides of the rare-earth metals. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1964; 2(6): 449-454.
11. Hasan M., Sugo H., Kisi E. Low temperature carbothermal and boron carbide reduction synthesis of LaB₆. *J. Alloys Compd.* 2013; 578: 176-182.
12. Olsen G.H., Cafiero A. V. Single-crystal growth of mixed (La, Eu, Y, Ce, Ba, Cs) hexaborides for thermionic emission. *J. Cryst. Growth.* 1978; 44(3): 287-290.
13. Peshev P. A Thermodynamic Analysis of Lanthanum Hexaboride Crystal Preparation from Aluminum Flux with the Use of Compound Precursors. *J. Solid State Chem.* 1997; 133(1): 237-242.