

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**



ВОРОНОВИЧ ДАНІІЛ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 538.971:546.66'271

**ТЕРМОЕМІСІЙНІ ТА ВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОНОКРИСТАЛІВ ДОДЕКАБОРИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2015

Дисертація на правах рукопису.

Робота виконана в Національному аерокосмічному університеті ім. М. Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут», Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Таран Анатолій Олексійович,
Національний аерокосмічний університет
ім. М. Є. Жуковського «Харківський авіаційний
інститут», завідувач кафедри фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник
Олейник Галина Сергіївна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник відділу структурних
досліджень керамічних і надтвердих матеріалів;

кандидат фізико-математичних наук, доцент
Лушкін Олександр Єгорович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
доцент кафедри фізичної електроніки.

Захист відбудеться «14» жовтня 2015 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.01 при Інституті проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, Київ – 142,
вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем
матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, Київ – 142,
вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розіслано «09» вересня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.207.01



Коржова Н. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Широке застосування джерел електронів в сучасній науці і техніці, починаючи з електронних мікроскопів і установок для електронно-променевого зварювання і до медичного обладнання, вимагає створення нових матеріалів з необхідними емісійними властивостями та термостабільністю.

Сьогодні не існує теорії, яка б описувала процес термоелектронної емісії з перших принципів. Численні емпіричні дані про термоемісійні властивості дозволяють вибрати матеріал під конкретне завдання, але не дають можливості створювати нові матеріали з наперед заданими властивостями, оскільки невизначені закономірності їх формування та зміни в робочих умовах для різних типів матеріалів. Однак залучення емпірично отриманих знань допоможе розробити науково обґрунтовані підходи для створення матеріалів з необхідними властивостями.

Відомо, що емісійні властивості матеріалів (робота виходу електрона, густина термоемісійного струму) визначаються складом і структурою поверхні емітера і надзвичайно чутливі до будь-яких домішок. Тому найбільш достовірні дані можна отримати при дослідженні високочистих і досконалих монокристалів із заданою кристалографічною орієнтацією. Такі роботи проведені, наприклад, для гексабориду лантану, який широко застосовується у якості емісійного матеріалу.

Важливим представляється вивчення вказаних властивостей для інших боридів рідкісноземельних металів (РЗМ) як для оцінки перспективи їх використання в якості джерел електронів, так і з метою одержання даних про зміну їх властивостей в залежності від зміни співвідношення бор/метал (В/Ме), що супроводжується зміною структурного типу. Дослідження термоемісійних властивостей високочистих орієнтованих досконалих монокристалів боридів РЗМ як модельних об'єктів дозволяє вивчити як вплив металевого іона (на прикладі одного з ізоструктурних рядів боридів), так і співвідношення В/Ме (для боридів з різною кристалічною структурою, але з одним і тим же іоном) на ці властивості. У якості таких модельних рядів були вибрані монокристали додекаборидів РЗМ (HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , LuB_{12}) і ряду боридів лютецію (LuB_{12} , LuB_4 , LuB_2), дані про емісійні властивості яких або відсутні, або були отримані на спечених зразках.

Важливою теплофізичною характеристикою речовини, що може свідчити про структурні або фазові перетворення поверхні, є спектральна випромінювальна здатність. Використання моделі абсолютно чорного тіла для вимірювання температури дозволяє не лише гарантувати достовірність її значень, але і отримати дані про спектральну випромінювальну здатність досліджуваних матеріалів.

В цілому використання досконалих високочистих монокристалів боридів РЗМ, вивчення їх термоемісійних і випромінювальних властивостей, фазових перетворень на поверхні, визначення впливу структури і складу поверхні монокристалів на ці властивості є актуальною науково-практичною проблемою. Нові знання, які будуть одержані, дозволять розширити розуміння фізичних явищ, що відбуваються в області високих температур на поверхні твердого тіла, поповнити базу даних для використання в існуючих емпіричних теоріях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконувались в Національному аерокосмічному університеті ім. М.С.Жуковського

«Харківський авіаційний інститут» за планами НДР в рамках наступних держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Фізичні засади створення нових термоемісійних композиційних матеріалів для катодів електрореактивних двигунів ракетно-космічної техніки та сильнотривової електроніки» (№ ДР 0109U002444, 2009 – 2011 рр.), «Наукові основи створення нових високоефективних катодів для плазмових технологій в космічній, авіаційній та інших галузях промисловості» (№ ДР 0112U001039, 2012 – 2014 рр.).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – дослідження термоемісійних і випромінювальних властивостей монокристалів додекаборидів РЗМ і з'ясування зв'язку реальної структури і складу поверхневих шарів цих монокристалів з їх термоемісійними і випромінювальними властивостями в області високих температур.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- вивчення фазових перетворень монокристалів ряду додекаборидів РЗМ (HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , LuB_{12}), LuB_4 , LuB_2 при їх нагріванні у вакуумі в області температур $T = 1200 \dots 1971 \text{ K}$;
- дослідження термоемісійних властивостей, спектральних випромінювальних здатностей, швидкостей випаровування монокристалів ряду додекаборидів РЗМ (HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , LuB_{12}), LuB_4 , LuB_2 в області температур $T = 1200 \dots 1971 \text{ K}$;
- експериментальне дослідження анізотропії термоемісійних властивостей площин (100), (110) і (111) додекаборидів РЗМ на прикладі ErB_{12} і LuB_{12} ;
- обчислення ретикулярної густини іонів металу та бору, електричного дипольного моменту і дипольного вкладу роботи виходу електрона ідеалізованих граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} для пояснення анізотропії термоемісійних властивостей додекаборидів РЗМ;
- проведення порівняльного аналізу термоемісійних характеристик досліджених монокристалів боридів РЗМ з катодними матеріалами на основі LaB_6 , для чого вивчити термоемісійні властивості наступних композиційних матеріалів: 50 мас. % LaB_6 – 50 мас. % CrB_2 евтектичного складу, отриманого холодним пресуванням з подальшим спіканням; спрямовано закристалізованого евтектичного матеріалу $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$, в якому зміцнюючі волокна (віскери) є взаємним твердим розчином диборидів титану і цирконію; спрямовано закристалізованого евтектичного катодного матеріалу $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ з двома орієнтаціями волокон (перпендикулярно і паралельно робочій поверхні);
- визначення зв'язку термоемісійних та випромінювальних властивостей досліджуваних матеріалів зі структурою і складом їх поверхневих шарів.

Об'єкт дослідження – явище термоелектронної емісії з поверхні твердих тіл.

Предмет дослідження – термоемісійні та випромінювальні властивості монокристалів додекаборидів РЗМ.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань і отримання основних результатів дисертаційної роботи використовувалися експериментальні методи дослідження і модельні розрахунки комплексу фізичних властивостей боридів РЗМ. Експериментальні дослідження емісійних властивостей, випромінювальних здатностей, швидкостей випаровування здійснювались з використанням розроблених оригінальних стендів і катодно-підігрівних вузлів;

яскравісна і термодинамічна (істинна) температури досліджуваних матеріалів вимірювалися методом оптичної пірометрії (пірометр ЛОП – 72); склад залишкових газів визначався методом мас-спектрометрії (радіочастотний монопольний мас-спектрометр МХ – 7304 з іонізацією електронним ударом); дослідження структури і складу поверхні, поверхневих шарів і об'єму досліджуваних матеріалів виконувалися за допомогою методів растрової електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом (електронно-зондовий мікроаналізатор JEOL JXA – 8200, растровий електронний мікроскоп РЕМ – 106 з рентгенівським енергодисперсійним мікроаналізатором ЕДАР), електронної просвічувальної мікроскопії (електронний мікроскоп ПЕМ-У), рентгеноструктурного (дифрактометр HZG – 4А, гальмівне випромінювання W) і рентгенофазового (дифрактометр HZG – 4А, Cu K α -випромінювання з Ni фільтром або Co K α -випромінювання з Fe фільтром) аналізів; швидкість випаровування досліджуваних матеріалів визначалася за допомогою вагового методу. Робота виходу електрона визначалася за методом повного струму. Тривимірні візуалізації кристалічних ґраток різних структурних типів боридів рідкоземельних металів проведена з використанням програми Autodesk[®] 3ds Max[®].

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі проведено комплекс експериментальних досліджень і модельних розрахунків для з'ясування взаємозв'язку реальної структури і складу поверхневих шарів монокристалів ряду боридів РЗМ з їх термоємисійними і випромінювальними властивостями в області високих температур.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що **вперше** :
 – досліджені фазові перетворення в монокристалічних зразках ряду боридів РЗМ ітрієвої підгрупи різних структурних типів (TmB₁₂, ErB₁₂, HoB₁₂, LuB₁₂, LuB₄ і LuB₂) при їх нагріванні у вакуумі ($T = 1200 \dots 1971$ К, $p \leq 10^{-4}$ Па). Виявлено, що через переважне випаровування бору з поверхні додекаборидів мають місце наступні фазові перетворення: TmB₁₂ \rightarrow TmB₄, ErB₁₂ \rightarrow ErB₄, HoB₁₂ \rightarrow HoB₄, LuB₁₂ \rightarrow LuB₄ в поверхневих парах відповідних додекаборидних зразків. При цьому поступове збільшення товщини поверхневого шару тетрабориду на зразках з часом визначається переважним випаровуванням бору з їх поверхні та дифузією бору з об'єму, що викликає фазове перетворення MeB₁₂ \rightarrow MeB₄. Експериментально показано, що стійкість до фазових перетворень кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB₁₂ при нагріванні в досліджуваному температурному діапазоні у вакуумі збільшується у ряді (100) \rightarrow (111) \rightarrow (110). Встановлено, що фазове перетворення LuB₄ \rightarrow LuB₂ відбувається як в поверхневому шарі, так і в об'ємі вихідного монокристалічного зразка LuB₄ з утворенням ідентично спрямованих ламелей LuB₂. Фазове перетворення в поверхневому шарі LuB₄ аналогічно випадку MeB₁₂ \rightarrow MeB₄. Утворення в об'ємі вихідного монокристалічного зразка LuB₄ ламелей LuB₂, обмежених областями із збільшеним вмістом бору відносно матриці LuB₄, може бути обумовлене евтектоїдним розпадом LuB₄;

– вивчено термоємисійні властивості HoB₁₂ (211); ErB₁₂ (100) (110) (111); TmB₁₂ (110); LuB₁₂ (100), (110), (111); LuB₄ (001) і LuB₂ (001) в температурному діапазоні $T = 1200 \dots 1971$ К. Виявлено, що серед вивчених боридів РЗМ LuB₂ (001)

характеризується найбільшою густиною термоемісійного струму (27 A/cm^2 при $T = 1635 \text{ K}$) і самим низьким значенням роботи виходу електрона ($2,30 \text{ eV}$ при $T = 1635 \text{ K}$), і є більш високоемісійною речовиною в порівнянні з LaB_6 (100), який широко використовується у теперішній час у якості катодного матеріалу;

- експериментально зафіксована анізотропія роботи виходу електрона монокристалічних зразків LuB_{12} і ErB_{12} , показано, що робота виходу електрона в додекаборидах зменшується у ряді $(100) \rightarrow (110) \rightarrow (111)$;

- виконані модельні розрахунки ретикулярної густини іонів металу і бору, електричного дипольного моменту та дипольного вкладу роботи виходу електрона ідеалізованих граней (100), (110), (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} ; на основі цих розрахунків пояснена анізотропія роботи виходу електрона площин (100), (110) і (111) додекаборидів РЗМ LuB_{12} і ErB_{12} ;

- визначено спектральні ($\lambda = 0,65 \text{ мкм}$) випромінювальні здатності і швидкості випаровування досліджених монокристалічних зразків при $T = 1200 \dots 1971 \text{ K}$, $p \leq 10^{-4} \text{ Па}$. Показано, що зміни структури і складу поверхні, які виникають при нагріванні в дослідженому діапазоні температур, викликають зміни випромінювальних і термоемісійних характеристик поверхні досліджених боридів РЗМ. При цьому переважне випаровування бору з поверхні вивчених монокристалічних зразків спричиняє зменшення відношення V/Me на поверхні і, як наслідок, збільшення термоемісійного струму. У LuB_2 при $T = 1900 \text{ K}$ спостерігається переважне випаровування металу, що викликає формування поверхневого пару, збагаченого бором, і зменшення емісійної здатності матеріалу;

- одержані результати вимірювань густини термоемісійного струму і роботи виходу електрона спеченого композиційного матеріалу 50 мас.% LaB_6 – 50 мас.% SrB_2 евтектичного складу. Експериментально виявлено, що цей матеріал проявляє вищі термоемісійні властивості в порівнянні з монокристалом LaB_6 (100), але нижчі, ніж для LuB_2 (001);

- вивчені термоемісійні властивості спрямовано закристалізованого евтектичного композиційного матеріалу $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$, в якому зміцнюючі волокна (віскери) є взаємним твердим розчином диборидів титану і цирконію. Показано, що встановлення стабільної емісійної активності вимагає більшого часу в порівнянні з спрямовано закристалізованими квазібінарними евтектиками $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ і $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$. Емісійна активність катода, сформованого на основі системи, що містить твердий розчин диборидів Ti і Zr , нижче за активність катодів, виготовлених зі спрямовано закристалізованих композитів $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ і $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$, а також монокристалічного LaB_6 (100);

- досліджені термоемісійні властивості спрямовано закристалізованого евтектичного композиційного катодного матеріалу $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ з двома орієнтаціями волокон (перпендикулярно і паралельно робочій поверхні). Експериментально виявлено, що залежності густини термоемісійного струму від часу обумовлені конкуренцією процесів дифузії і десорбції лантану з поверхні LaB_6 і ZrB_2 , а також особливостями структури поверхні катодів після тривалого нагрівання. Термоемісійна активність катодів на основі системи $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ з орієнтацією волокон як паралельно робочій поверхні, так і перпендикулярно їй, вище за термоемісійну активність LaB_6 (100), але нижче LuB_2 (001).

Практичне значення одержаних результатів. Практичну цінність дисертаційної роботи складають наступні результати:

- запропоновано нові конструкції катодно-підігрівного вузла торцевого типу, які дозволяють зменшити енергетичні витрати на нагрівання катода, а також забезпечити розміщення катодів різної форми і розмірів, зміну катодів у вузлі без руйнування підігрівача, одночасне вимірювання величини термоемісійного струму і випромінювальних характеристик матеріалу катода, досягнення рівномірного нагрівання катода, усунення впливу магнітного поля підігрівача на потік електронів з катода, а також електромасопереносу матеріалу катода вздовж поверхні, зниження хімічної взаємодії матеріалів підігрівача і катода;

- показано, що катод на основі LuB_2 [001] дозволяє отримати максимальні значення емісійного струму у порівнянні як з іншими вивченими монокристалічними зразками боридів РЗМ, так і у порівнянні з LaB_6 , тому може розглядатися як перспективний ефективний катодний матеріал;

- при проектуванні пристроїв, що працюють при високих температурах в умовах вакууму, в якості конструкційних матеріалів будуть використовуватися додекабориди РЗМ і тетраборид лютецію, необхідно враховувати, що при нагріванні у вакуумі цих матеріалів внаслідок переважного випаровування бору з поверхні відбувається зміна складу і структури поверхневих шарів з появою відповідних тетраборидів РЗМ і дибориду лютецію;

- розраховані значення ретикулярної густини іонів металу та бору, електричного дипольного моменту та дипольного вкладу роботи виходу електрона ідеалізованих граней (100), (110), (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} можуть бути використані для пояснення анізотропії емісійних властивостей інших додекаборидів з ґраткою того ж типу. Використана методика розрахунку ретикулярної густини, поверхневого дипольного моменту і дипольного вкладу роботи виходу електрона може рекомендуватися для вивчення анізотропії емісійних властивостей сполук інших структурних типів;

- виміряні значення роботи виходу електрона, спектральної випромінювальної здатності і швидкості випаровування монокристалічних зразків додекаборидів РЗМ, тетрабориду і дибориду лютецію, термоемісійних характеристик композиційних матеріалів на основі гексабориду лантану (50 мас.% LaB_6 – 50 мас.% CrB_2 евтектичного складу; спрямовано закристалізованого евтектичного матеріалу $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$; спрямовано закристалізованого евтектичного катодного матеріалу $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ з двома орієнтаціями волокон (перпендикулярно і паралельно робочій поверхні)) можуть використовуватися в якості бази даних фізичних властивостей вивчених матеріалів.

Особистий внесок здобувача полягає в безпосередній участі в постановці мети і завдань досліджень, розробці методик вимірювань і створенні експериментальних установок, самостійному проведенні всіх експериментальних робіт з досліджень термоемісійних та випромінювальних властивостей матеріалів, безпосередній участі в усіх модельних розрахунках, в аналізі, обговоренні і інтерпретації отриманих результатів, написанні наукових робіт по матеріалах дисертаційної роботи, апробації результатів дисертаційних досліджень на міжнародних наукових конференціях і симпозіумах.

Особистий внесок здобувача у роботах, опублікованих в співавторстві, полягає в тому, що: в [1] систематизовано види емісії, на основі літературних даних наведено емісійні характеристики деяких боридів РЗМ; в [2, 4 – 8, 10 – 14, 16 – 19] сформульовано мету дослідження, проведено експериментальні вимірювання, обробку результатів, модельні розрахунки, обговорення результатів, сформульовано висновки; в [3, 15] наведено переваги та вади катодних матеріалів на основі гексабориду лантану; в [9] запропоновано модель катодно-підігрівного вузла торцевого типу для нагрівання катодів різної форми і розмірів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати і положення дисертаційної роботи докладалися на конференціях і симпозиумах : VII (2005), IX (2007) Міжнар. молодіжній наук.-практ. конф. «Людина і космос» (Дніпропетровськ, Україна); 25th Int. Conf. on Thermoelectrics ICT 2006 (Vienna, Austria, 2006); Міжнар. наук.-техн. конф. «Інтегровані комп'ютерні технології в машинобудуванні ІКТМ'2007» (Харків, Україна, 2007); Міжнар. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы» (Київ, Україна, 2008); Ninth IEEE Int. Vacuum Electronics Conf. IVEC 2008 (Monterey, CA, USA, 2008); Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2009 (Singapore, 2009); 6th Int. Conf. on Solid - Solid Phase Transformations in Inorganic Materials PTM 2010 (Avignon, France, 2010); 17th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Materials ISBB 2011 (Istanbul, Turkey, 2011); 18th Int. Conf. of Solid Compounds of Transition Elements SCTE2012 (Lisbon, Portugal, 2012).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 19 робіт, у тому числі 1 стаття в енциклопедичному виданні, 7 статей в наукових журналах, з яких 6 у фахових наукових виданнях, 1 патент на корисну модель, 10 праць і тез доповідей наукових конференцій.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел. Повний об'єм дисертації складає 177 сторінок; 65 рисунків, із них 17 рисунків на 16 сторінках; 15 таблиць, із них 3 таблиці на 3 сторінках; список використаних джерел з 115 найменувань на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розглянуто актуальність роботи, показано її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету, об'єкт та предмет дослідження, вказані теоретичні та експериментальні методи виконання роботи, вказано наукову новизну та практичну цінність роботи, наведено особистий внесок здобувача, вказані відомості про апробацію роботи, кількість публікацій, структуру й обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі проведено аналіз наукової і патентної літератури з теми роботи, згідно з яким виявлено, що відсутні дані щодо термоемісійних та випромінювальних властивостей монокристалів боридів РЗМ ітрієвої підгрупи і відповідно відсутня інформація про зв'язок цих властивостей зі структурою та складом поверхневих шарів цих боридів. Дотепер не вивчалася теоретично або експериментально анізотропія термоемісійних властивостей додекаборидів РЗМ. У зв'язку з цим поставлено задачу провести дослідження еволюції структурного стану, швидкостей випаровування, термоемісійних властивостей і їх анізотропії, спектральних випромінювальних здатностей орієнтованих монокристалічних зразків

наступних боридів РЗМ ітрієвої підгрупи: HoB_{12} [211]; ErB_{12} [100], [110], [111]; TmB_{12} [110]; LuB_{12} [100], [110], [111]; LuB_4 [001]; LuB_2 [001].

Крім того, доцільно провести порівняння термoeмісійних властивостей досліджених катодів на основі монокристалів боридів РЗМ і композиційних катодів на основі гексабориду лантану, а також встановити закономірності зв'язку фізичних явищ в поверхневих шарах визначених вище матеріалів з їх складом та структурою.

У другому розділі розглянуто експериментальні стенди, апаратуру і методики для дослідження термoeмісійних та випромінювальних властивостей матеріалів. Експериментальний стенд дозволяє проводити вимірювання термoeмісійних та спектральних характеристик матеріалів при граничному вакуумі $8 \cdot 10^{-6}$ Па. Мас-спектрометрія залишкових газів при граничному вакуумі показала переважну присутність H_2 , N_2 , H_2O та Ar , а також відсутність у камері молекулярного кисню. Вимірювання значень термoeмісійного струму нагрітих досліджуваних зразків проводилися у імпульсному режимі при збільшенні напруженості електричного поля міжелектродного проміжку катод – анод до 2,8 МВ/м, частоті посилення імпульсів 0,5 Гц, тривалістю прямокутного імпульсу напруги 5 мкс. Режим з малою тривалістю і частотою повторення імпульсів зменшував вплив іонного бомбардування на робочу поверхню катода. Вольт-амперні характеристики досліджених боридів РЗМ виявили аномальний ефект Шотткі, причому вклад у роботу виходу електрона залежав як від напруженості електричного поля, так і температури зразків. У зв'язку зі складністю визначення роботи виходу електрона при нульовому електричному полі з урахуванням дії тільки електричного поля, розрахунки роботи виходу електрона здійснювались по вимірним значенням густини струму при максимальній напруженості електричного поля міжелектродного проміжку катод – анод, що складала 2,8 МВ/м.

Досліджені зразки були прямокутними паралелепіпедами з розмірами $2 \times 2 \times 8$ мм³. Торцеві грані кожного зразка були відшліфовані за допомогою алмазних порошоків. Одна торцева грань кожного зразка була струмознімною. Протилежна грань використовувалася для визначення яскравісної температури зразка. Крім того на цій же грані електроерозійним способом було зроблено циліндричний отвір діаметром 0,3 мм (відношення глибини отвору до його діаметру не менше 7), який був моделлю абсолютно чорного тіла для визначення істинної температури зразка. Яскравісна і істинна температури зразків визначалися оптичним пірометром з використанням червоного світлофільтру ($\lambda = 0,65$ мкм) через оглядове вікно вакуумної камери.

Робота виходу електрона визначалася за методом повного струму. Швидкість випаровування досліджуваних матеріалів визначалася ваговим методом.

Третій розділ присвячено одержанню досліджених монокристалів боридів РЗМ та їх атестації. Крім того розглянуто фазові перетворення одержаних монокристалів боридів РЗМ при їх нагріванні у температурному діапазоні $T = 1200 \dots 1971$ К.

Отримання досліджених монокристалів боридів РЗМ складається з двох етапів: синтезу порошоків і вирощування монокристалів з отриманих порошоків. Всі етапи отримання монокристалів боридів РЗМ, атестації їх реальної структури і складу, приготування експериментальних зразків здійснювались співробітниками

лабораторії тугоплавких сполук рідкісноземельних металів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

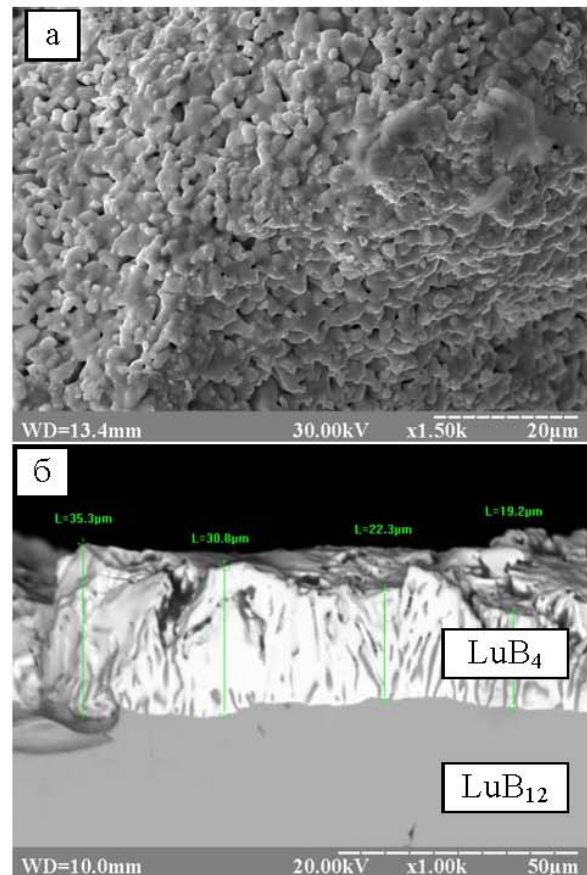
Для отримання високочистих порошків HoV_{12} , ErV_{12} , TmV_{12} , LuV_{12} , LuV_4 використовувався метод відновлення оксидів РЗМ бором у вакуумі. Для отримання порошку дибориду лютетцію метод відновлення оксидів РЗМ бором у вакуумі виявився неефективним. Тому використовувався прямий синтез з металу та бору при дуговій плавці. Після отримання порошків їх пресували і спікали у вигляді стрижнів, які використовували для вирощування монокристалів методом вертикальної безтигельної індукційної зонної плавки в установці «Кристал-111» з використанням орієнтованих затравок.

Синтезовані порошки та вирощені монокристали боридів РЗМ досліджували методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів. Для монокристалів додекаборидів РЗМ і дибориду лютетцію додатково проводили хімічний аналіз та вимірювання гідростатичної густини. Для монокристалів додекаборидів РЗМ додатково проводили вивчення дислокаційної структури методом електронної просвічувальної мікроскопії. Результати хімічного аналізу і вимірювання гідростатичної густини виявили у додекаборидів РЗМ відхилення складу від стехіометричного в сторону збагачення за металом, так як гідростатична густина менше рентгенівської, то при визначенні формульного складу прийнята схема віднімання MeV_{12-x} . Отже хімічні формули монокристалів додекаборидів РЗМ мають вигляд $\text{HoV}_{11,89\pm 0.02}$, $\text{ErV}_{11,81\pm 0.02}$, $\text{TmV}_{11,72\pm 0.02}$, $\text{LuV}_{11,83\pm 0.06}$. Результати вимірювання методом гідростатичної густини дибориду лютетцію також виявили відхилення складу від стехіометричного в сторону збіднення за металом. У припущенні дефектності монокристала дибориду лютетцію за металом його формула має вигляд $\text{Lu}_{0,969}\text{V}_2$. Для вивчення фазового складу виконувався рентгенофазовий аналіз на порошках, отриманих подрібненням вирощених монокристалів. Результати рентгенофазового аналізу продемонстрували однофазність вирощених монокристалів. Для визначення орієнтації і міри структурної досконалості знімалися епіграми від шліфів монокристалів в гальмівному випромінюванні W. Відсутність розщеплення плям на епіграмах свідчила про відсутність блоків з розорієнтацією більш, ніж декілька десятих кутового градуса (точність методу). Структурну досконалість монокристалів LuV_2 визначали тільки за дифрактограмою, оскільки через швидку аморфізацію поверхні епіграма шліфа LuV_2 [001] була неінформативною. Метод електронної просвічувальної мікроскопії монокристалів додекаборидів РЗМ показав, що значення густини дислокацій у цих монокристалах менше за 10^6 см^{-2} .

Фазові перетворення монокристалів РЗМ досліджували у температурному діапазоні $T = 1200 \dots 1971 \text{ К}$ при $p \leq 10^{-4} \text{ Па}$. Тривалість та температури відпалів зразків були різні (табл. 1). Методом растрової електронної мікроскопії додекаборидів РЗМ встановлено зміну структури поверхні усіх зразків після відпалів і появу коралоподібної структури. Методом рентгенофазового аналізу робочої поверхні додекаборидів РЗМ виявлено зміну фазового складу поверхневих шарів вихідних монокристалічних зразків і появу MeV_4 з переважною орієнтацією [001]. Поверхневі шари усіх зразків додекаборидів РЗМ становили тетрабориди відповідного РЗМ, причому товщина цього шару була індивідуальна для кожного зразка в залежності від РЗМ та орієнтації вихідного монокристалу (рис. 1).

Таблиця 1 – Температура та тривалість відпалу монокристалічних зразків при вивченні фазових перетворень

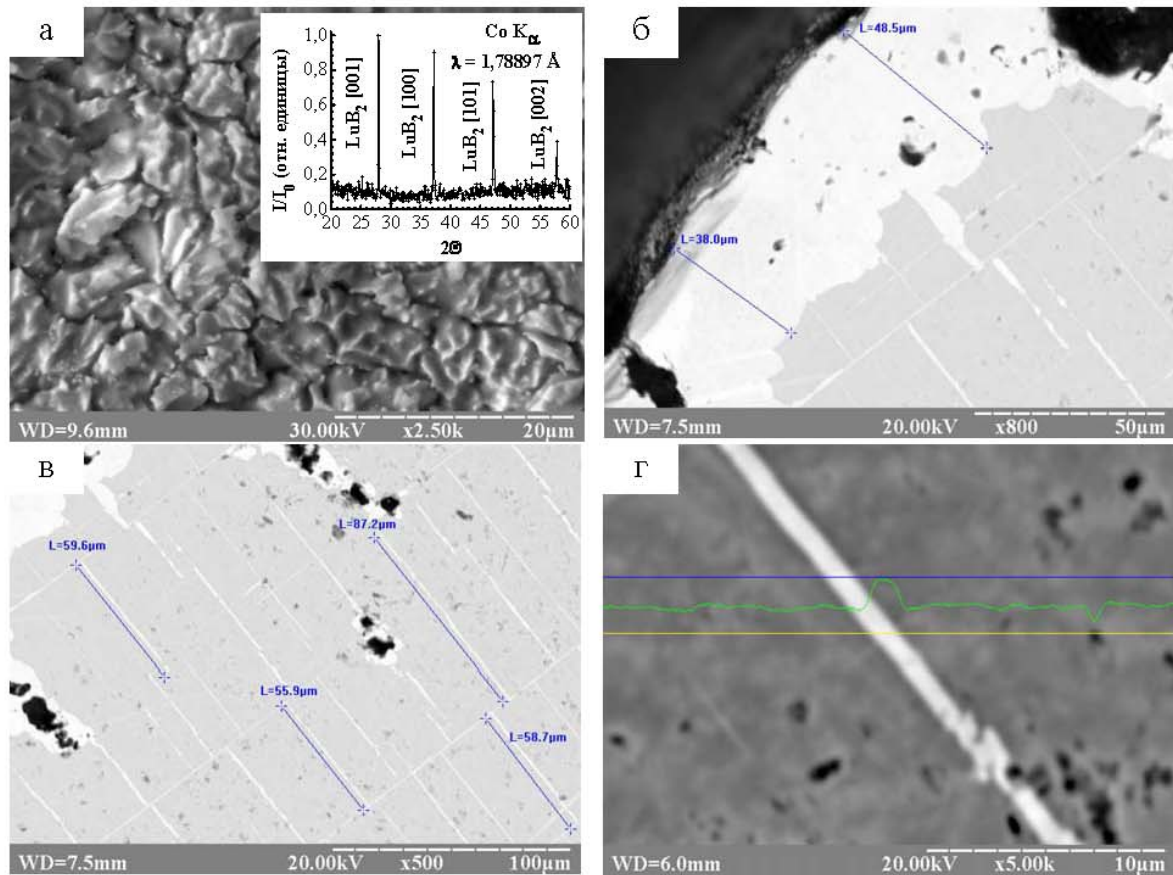
Монокристал		Температура відпалу, К	Тривалість відпалу, год
HoV ₁₂ [211]		1803	8,5
ErV ₁₂	[100]	1200...1800	4
	[110]		2
	[111]	1200...1600	2
TmV ₁₂ [110]		1803	10
LuV ₁₂	[100]	1200...1971	8
	[110]		
	[111]		
LuV ₄ [001]		1200...1910	5
LuV ₂ [001]		1200...1600	12



а – поверхня зразка;
 б – поздовжній переріз зразка
 Рисунок 1 – Електронно-мікроскопічні зображення зразка LuV₁₂ [111] після відпалу при $T = 1200...1971$ К

Так, для LuV₁₂ [111] товщина шару тетрабориду складала ~ 30 мкм, для HoV₁₂ [211] – менше 2 мкм. Фазове перетворення MeV₁₂ \rightarrow MeV₄ в поверхневих шарах вихідних монокристалів додекаборидів є результатом переважного випаровування бору з поверхні додекаборидів та дифузії бору з об'єму до поверхні.

Результати растрової електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу вихідного зразка LuV₄ [001] показали зміни структури і фазового складу не тільки поверхні (рис. 2, а, б), але й в об'ємі зразка (рис. 2, в, г). Після відпалу поверхневий шар LuV₄ [001] являв собою полікристалічний LuV₂ (рис. 2, а, уставка) завтовшки ~ 40 мкм (рис. 2, б). В той же час об'єм LuV₄ був поділений на окремі прямокутні області, обмежені ламелями LuV₂, які були орієнтовані ідентично і пронизували увесь об'єм кристала LuV₄ (рис. 2, в). Крім того, матриця LuV₄, яка не зазнала перетворення у LuV₂, неоднорідна за складом: біля ламелей LuV₂ з боку матриці LuV₄ існують області завтовшки $\sim 0,3$ мкм з порушеною стехіометрією у бік збагачення за бором (рис. 2, в). Фазове перетворення в поверхневому шарі LuV₄ є результатом переважного випаровування бору з поверхні тетрабориду і його дифузії з об'єму до поверхні. Утворення ламелей LuV₂ в об'ємі монокристала LuV₄ може бути пов'язане з евтектоїдним розпадом. Зазначимо, що на поверхні додекаборидів при відпалі має місце фазове перетворення MeV₁₂ \rightarrow MeV₄, але не відбувається подальшого фазового перетворення MeV₄ \rightarrow MeV₂ завдяки дифузії бору з об'єму до поверхні.



а – поверхня зразка і відповідна їй дифрактограма (установка);
 б, в, г – повздовжній переріз зразка: б – поверхневий шар, в – об'єм,
 г – ламель LuB_2

Рисунок 2 – Електронно-мікроскопічні зображення зразка LuB_4 [001] після відпалу і відповідна дифрактограма поверхні (установка)

Згідно з даними рентгенофазового аналізу зразка LuB_2 [001] після відпалу його поверхневий шар є диборидною фазою, однак за результатами растрової електронної мікроскопії та рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу приблизно 65 % поверхні його поверхні характеризується порушеною стехіометрією у бік збіднення за бором. Решта поверхні уявляла собою окремі ділянки LuB_2 стехіометричного складу. Як і у випадку монокристалів додекаборидів РЗМ і тетрабориду лютецію, зміна складу поверхні у більшому ступені була результатом переважного випаровування бору і у меншому – дифузії бору до поверхні.

Четвертий розділ присвячено дослідженню термоемісійних властивостей HoB_{12} (211); ErB_{12} (100), (110), (111); TmB_{12} (110); LuB_{12} (100), (110), (111); LuB_4 (001); LuB_2 (001) у температурному діапазоні $T = 1200 \dots 1971$ К, а також визначенню їх швидкостей випаровування. Крім того, розглянуто анізотропію термоемісійних властивостей ідеалізованих граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} на прикладі LuB_{12} і ErB_{12} . Експериментально отримані температурні залежності роботи виходу електрона монокристалів додекаборидів РЗМ апроксимовані лінійними функціями по температурі в зазначених температурних діапазонах (табл. 2). Для монокристалічних зразків ErB_{12} та LuB_{12} при температурах, що перевищують значення, приведені у табл. 2,

спостерігалось відхилення температурних залежностей роботи виходу від лінійності (зменшення значень). Останнє пов'язано з виникненням відповідного тетрабориду (переважна орієнтація [001]) в поверхневих шарах монокристалів ErB_{12} та LuB_{12} у результаті фазового перетворення при переважному випаровуванні бору. Для монокристалічних зразків LuB_{12} проводилися додаткові відпали, тривалість і температури яких були наступні: $t = 10$ ч, $T = 1550$ К для LuB_{12} (100); $t = 40$ ч, $T = 1900$ К для LuB_{12} (110) и (111). Такі відпали монокристалічних зразків LuB_{12} призвели до повної перебудови поверхневих шарів у LuB_4 .

Таблиця 2 – Температурні залежності роботи виходу електрона різних граней монокристалів додекаборидів РЗМ

Досліджувана грань монокристала	Температурний діапазон T , К	Температурна залежність роботи виходу електрона ϕ , eВ
HoB_{12} (211)	1231...1814	$0,44 + 1,57 \cdot 10^{-3} T$
ErB_{12}	(100)	$0,26 + 1,67 \cdot 10^{-3} T$
	(110)	$0,37 + 1,59 \cdot 10^{-3} T$
	(111)	$0,32 + 1,61 \cdot 10^{-3} T$
TmB_{12} (110)	1330...1766	$0,03 + 1,85 \cdot 10^{-3} T$
LuB_{12}	(100)	$-0,16 + 2,45 \cdot 10^{-3} T$
	(110)	$0,49 + 1,88 \cdot 10^{-3} T$
	(111)	$0,50 + 1,85 \cdot 10^{-3} T$

При цьому температурні залежності роботи виходу електрона перебудованих у LuB_4 поверхонь монокристалічних зразків LuB_{12} були лінійними, що підтверджує гіпотезу про лінійність температурної залежності роботи виходу електрона тетрабориду лютетію.

Експериментально отримані температурні залежності роботи виходу електрона поверхонь зразків LuB_4 [001] та LuB_2 [001] були нелінійними (рис. 3). Нелінійна залежність роботи виходу електрона зразка LuB_4 [001] пояснюється появою на його поверхні дибориду лютетію у результаті переважного випаровування бору, що викликає підвищення емісійної активності поверхні зразка.

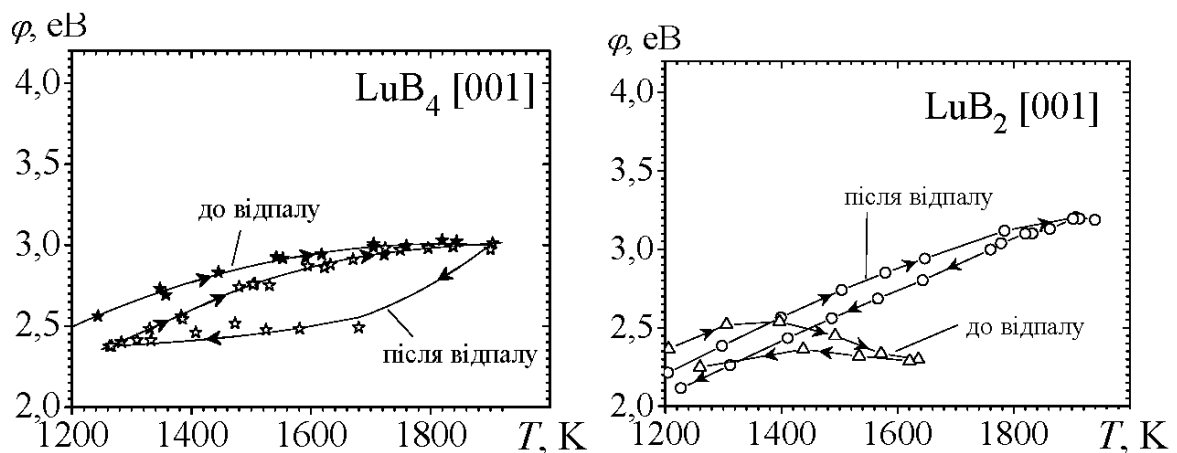


Рисунок 3 – Температурні залежності роботи виходу електрона поверхонь монокристалічних зразків LuB_4 [001] та LuB_2 [001]

Після відпалу зразка LuB_4 [001] при $T = 1500$ К протягом 8 год на його поверхні утворився шар LuB_2 , що спричинило зменшення роботи виходу електрона. У зразка LuB_2 [001] до відпалу відбувалося зменшення роботи виходу електрона при підвищенні температури, що пояснюється зменшенням відношення V/Me завдяки переважному випаровуванню бору з поверхні.

Відпал зразка LuB_2 [001] при $T = 1900$ К протягом 4 год викликав переважне випаровування лютетцію з поверхневого шару зразка і формування шару аморфного бору товщиною $\sim 0,3$ мкм, під яким знаходився шар LuB_2 товщиною ~ 5 мкм з порушеною стехіометрією у бік збагачення бором. Ці зміни призвели до зменшення емісійної активності зразка LuB_2 після відпалу у порівнянні з емісійною активністю до відпалу. Гістерезисні температурні залежності роботи виходу електрона отримані при термоцикуванні як для зразка LuB_4 [001], так і для зразка LuB_2 [001] (рис. 3). Поява гістерезисів обумовлена зміною відношення V/Me у поверхневому шарі тетра- і дибориду лютетцію завдяки переважному випаровуванню бору при підвищенні температури.

Експериментальні дослідження виявили анізотропію термоемісійних властивостей ErB_{12} та LuB_{12} : робота виходу електрона кристалографічних граней (100), (110) і (111) цих сполук зменшується у ряді (100) \rightarrow (110) \rightarrow (111). Для пояснення анізотропії розглянуто дипольну складову роботи виходу електрона кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} у моделі знаходження металевих іонів на кристалічній грані. Дипольна складова роботи виходу електрона обумовлена поверхневими електричними диполями, що складаються з поверхневих позитивно заряджених іонів металу та найближчих негативно заряджених кубооктаєдрів B_{12} . Наявність поверхневих електричних диполів спричиняє підвищення імовірності проходження електроном потенціального бар'єру.

Дипольний вклад $\Delta\varphi_D$ в роботу виходу електрона пропорційний ретикулярній густині іонів металу d_r і нормальній складовій електричного дипольного моменту поверхневого диполя p_e з розрахунку на один металічний іон:

$$\Delta\varphi_D = -\frac{d_r p_e}{\varepsilon_0}, \quad p_e = \frac{q}{N} \sum_{i=1}^N r_i \cos\theta_i,$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ – електрична постійна, q – ефективний заряд металічного іона (в кулонах), N – кількість найближчих кубооктаєдрів B_{12} до металічного іона на поверхні, r_i – відстань між іоном металу і найближчим i -им кубооктаєдром B_{12} , θ_i – кут між напрямом від іона металу до i -ого кубооктаєдра B_{12} та нормаллю до поверхні \vec{n} . З використанням тривимірного моделювання (рис. 4) та значень параметрів кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} було отримано ретикулярні густини металу $d_r(\text{Me})$ та бору $d_r(\text{B})$, нормальні складові електричного дипольного моменту поверхневого диполя p_e та дипольні складові роботи виходу електрона $\Delta\varphi_D$ кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} (табл. 3). Згідно з результатами модельних розрахунків зменшення відношення ретикулярних густин $d_r(\text{B})/d_r(\text{Er})$, збільшення електричного дипольного моменту p_e , збільшення абсолютного значення дипольної складової роботи виходу електрона $\Delta\varphi_D$ граней у ряді (100) \rightarrow (110) \rightarrow (111) корелює з експериментально виявленим зменшенням роботи виходу електрона граней ErB_{12} та LuB_{12} у тім же самім ряді.

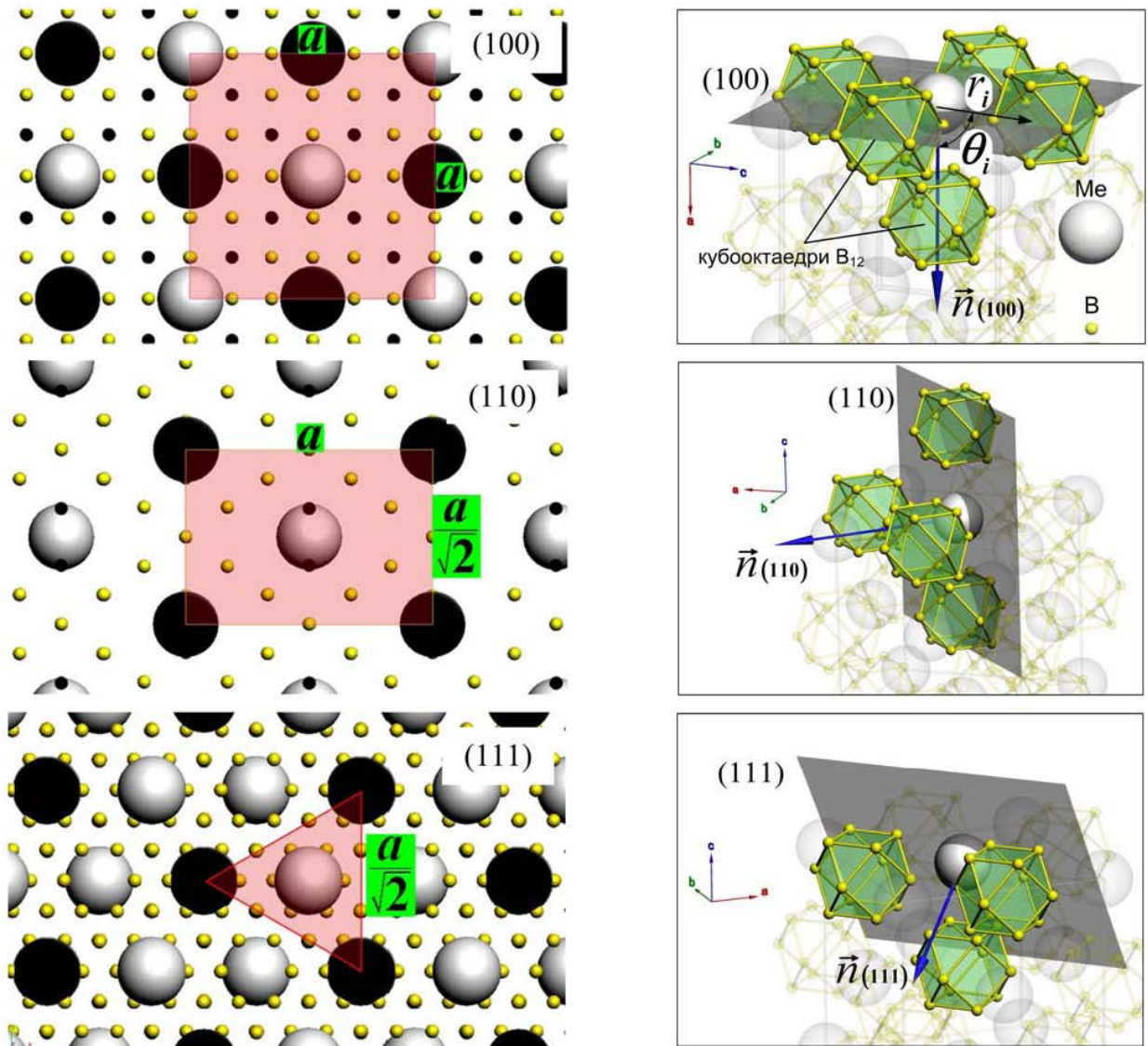


Рисунок 4 – Зліва: сукупність кристалографічних граней (100), (110) та (111) (іони, що знаходяться на одній кристалографічній грані, чорного кольору); справа : фрагменти тривимірної моделі кристалічної ґратки структурного типу UB₁₂ і її базисних граней (100), (110), (111), що центровані іоном металу з найближчими до нього кубооктаедрами B₁₂ як на грані, так і зовні неї

Таблиця 3 – Результати розрахунків деяких характеристик кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB₁₂ (a – стала кристалічної ґратки)

Кристалографічна грань	Ретикулярна густина d_r, a^{-2}		$\frac{d_r(B)}{d_r(Me)}$	p_e, qa	$\Delta\varphi_D, \frac{q}{\epsilon_0 a}$
	B	Me			
(100)	8	2	4	0,1	-0,2
(110)	$2\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	2	$\sqrt{2}/8$	-0,25
(111)	0	$2\sqrt{3}/3$	0	$\sqrt{3}/6$	-0,33

В п'ятому розділі розглянуто термоемісійні властивості композиційних матеріалів на основі гексабориду лантану, а також проведено порівняльний аналіз термоемісійних властивостей монокристалів додекаборидів гольмію, ербію, тулію, лютецію, тетра- і дибориду лютецію з термоемісійними властивостями композиційних матеріалів на основі гексабориду лантану.

Спечений композиційний матеріал 50 мас.% LaB_6 – 50 мас.% CrB_2 евтектичного складу проявляє більш високі термоемісійні властивості, ніж монокристал LaB_6 (100). Наприклад, при $T = 1923$ К густина термоемісійного струму $j = 17,9$ А/см² (робота виходу електрона $\phi = 2,82$ еВ).

Термоемісійні властивості спрямовано закристалізованого евтектичного багатокомпонентного композиційного матеріалу $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$, в якому зміцнювальні волокна (віскери) уявляють собою взаємний твердий розчин диборидів титану та цирконію, нижче активності катодів, виготовлених зі спрямовано закристалізованих композитів $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ і $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$, і тільки в вузькому діапазоні температур перевищує активність LaB_6 (100). Наприклад, після $t \geq 90$ год відпалу при $T = 1700 \dots 1800$ К густина термоемісійного струму при $T = 1898$ К складає $j = 9,7$ А/см² (робота виходу електрона $\phi = 2,88$ еВ). Отримані термоемісійні властивості композиційного матеріалу $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$ пояснюються особливостями дифузії лантану вздовж міжфазової поверхні матриця LaB_6 – віскер $(\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$ з об'єму до робочої поверхні.

Спрямовано закристалізований евтектичний композиційний катодний матеріал $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ з двома орієнтаціями волокон (перпендикулярно і паралельно робочій поверхні) проявляє більш високі термоемісійні властивості, ніж LaB_6 (110). Наприклад, при $T = 1803$ К для матеріалу з орієнтаціями волокон як перпендикулярно, так і паралельно робочій поверхні, густина термоемісійного струму $j = 19,8$ А/см² (робота виходу електрона $\phi = 2,61$ еВ). При цьому вказане значення густини термоемісійного струму для матеріалу з орієнтаціями волокон перпендикулярно робочій поверхні досягається після 73 год відпалу при $T = 1400 \dots 1873$ К, для матеріалу з орієнтаціями волокон паралельно робочій поверхні – після 97 год відпалу при тих самих температурах. Отримані термоемісійні властивості обумовлено конкуренцією процесів дифузії та десорбції лантану з поверхні LaB_6 і ZrB_2 , а також особливостями структури поверхні матеріалу після тривалого нагрівання.

Проведений аналіз температурних залежностей густини термоемісійного струму для матеріалів, досліджених в цій роботі, показав, що найбільшу емісійну активність проявляє LuB_2 (001) ($j = 27,0$ А/см², $\phi = 2,30$ еВ при $T = 1635$ К) при початковому нагріванні зразка до $T = 1635$ К. В то же час подальший відпал LuB_2 [001] при $T = 1900$ К протягом 4 год призводить до погіршення емісійної активності зразка і пониженню значень густини термоемісійного струму.

В шостому розділі розглянуто результати експериментальних досліджень температурних залежностей спектральних ($\lambda = 0,65$ мкм) випромінювальних здатностей ε_λ граней монокристалів додекаборидів гольмію, ербію, тулію, лютецію, тетра- і дибориду лютецію в діапазоні температур $T = 1200 \dots 1971$ К у вакуумі (табл. 4). Для монокристалічних зразків ErB_{12} і LuB_{12} при нагріванні відбувалася зміна фазового складу поверхневих шарів з появою, відповідно, ErB_4 і LuB_4 . Тому наведені у табл. 4 дані для зазначених монокристалів відповідають додекаборидам РЗМ з відповідними тетраборидами.

Таблиця 4 – Спектральні ($\lambda = 0,65$ мкм) випромінювальні здатності ε_λ граней монокристалів РЗМ

Досліджувана грань монокристала		Температурний діапазон T , К	Спектральна ($\lambda = 0,65$ мкм) випромінювальна здатність ε_λ
HoB ₁₂ (211)		1231... 1814	0,66...0,70
ErB ₁₂	(100)	+ ErB ₄	1214... 1748
	(110)		1218... 1808
	(111)		1209... 1586
TmB ₁₂ (110)		1330... 1766	0,65...0,69
LuB ₁₂	(100)	+ LuB ₄	1255... 1676
	(110)		1222... 1808
	(111)		1235... 1832
LuB ₄ (001)		1210... 1956	0,54...0,68
LuB ₂ (001)		1201... 1504	0,65...0,74

Випромінювальні властивості досліджених боридів РЗМ визначаються структурою та фазовим складом поверхневих шарів. Зміна рельєфу поверхні з появою неоднорідностей у вигляді впадин і мікропор також сприяє зростанню значень спектральних випромінювальних здатностей. У той же час поява тетрабориду на поверхні додекабориду при нагріванні у вакуумі спричиняє зниження значень ε_λ . Тому конкуренція процесів зміни фазового складу і структури поверхні боридів РЗМ визначає значення їх спектральних випромінювальних здатностей.

ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально отримані температурні залежності термоемісійних характеристик (густина термоемісійного струму і робота виходу електрона) монокристалів ряду боридів РЗМ (HoB₁₂, ErB₁₂, TmB₁₂, LuB₁₂, LuB₄, LuB₂); показано, що ці властивості визначаються складом (співвідношення бор/метал) і топографією поверхні досліджених зразків боридів. Показано, що вплив зменшення відношення бор/метал для ряду MeB₁₂ – MeB₄ – MeB₂ на збільшення емісійної активності боридів РЗМ більше, ніж вплив фізичної природи металевого іона в ізоструктурному ряду додекаборидів.

2. Вперше експериментально вивчена анізотропія термоемісійних властивостей додекаборидів РЗМ на прикладі монокристалів ErB₁₂ і LuB₁₂. Показано, що робота виходу електрона у кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB₁₂ зменшується у ряді (100) → (110) → (111) відповідно до модельних розрахунків зменшення ретикулярної густини $d_r(B)/d_r(Me)$, збільшення дипольного електричного моменту поверхневого диполя і збільшення абсолютного значення дипольного вкладу роботи виходу електрона для вказаних площин.

3. Показано, що при $T = 1635$ К LuB_2 [001] характеризується найбільшою густиною термоемісійного струму (27 A/cm^2) і найнижчим значенням роботи виходу електрона (2,30 еВ) серед вивчених монокристалів ряду боридів РЗМ, і може розглядатися як перспективний ефективний катодний матеріал для розкриваних вакуумних систем, чутливих до нагріву.

4. Вперше експериментально отримані температурні залежності спектральної випромінювальної здатності вивчених монокристалів боридів РЗМ в діапазоні 1200...1971 К. Виявлена чітка залежність цієї характеристики від фазового складу поверхні, сформованої в процесі нагрівання монокристалів боридів РЗМ, яка істотно вище за вплив її топографії.

5. Вперше вивчені фазові перетворення монокристалів ряду боридів РЗМ (MeB_{12} : Me = Ho, Er, Tm, Lu; LuB_4 , LuB_2) при нагріванні в температурному діапазоні 1200...1971 К у вакуумі. Встановлено, що в поверхневих шарах вивчених зразків відбувається утворення фази з меншим вмістом бору: у випадку додекаборидів – тетрабориду ($\text{MeB}_{12} \rightarrow \text{MeB}_4$), у випадку тетрабориду лютетію – дибориду ($\text{LuB}_4 \rightarrow \text{LuB}_2$), крім того, в об'ємі LuB_4 утворюються ідентично спрямовані ламелі LuB_2 .

6. Вперше експериментально зафіксована анізотропія термічної стійкості до фазових перетворень додекаборидів РЗМ: швидкість випаровування матеріалу з кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} зменшується у ряді (100) \rightarrow (111) \rightarrow (110).

7. Отримані дані щодо фазових перетворень, термоемісійних і випромінювальних характеристик вивчених боридів можуть бути використані як довідкові матеріали при викладанні курсу "Емісійні матеріали".

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1 Эмиссионные материалы [Текст] / А. А. Таран, Д. А. Воронович, Ю. Б. Падерно, В. Н. Падерно // В кн.: Неорганическое материаловедение: Энциклопедическое издание: в 2 т.; под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. – Т. 2, кн. 2: Материалы и технологии. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 807 – 823.
- 2 Thermionic properties of $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{B}_2$ material [Text] / Yu. B. Paderno, A. A. Taran, D. A. Voronovich, V. N. Paderno, V. B. Filippov // Functional Materials. – 2008. – Vol. 15, № 1. – P. 63 – 67.
- 3 Review of LaB_6 , Re – W Dispenser, and $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$ Cathode Development [Text] / A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovskyy, V. Paderno, V. Filipov // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2009. – Vol. 56, № 5. – P. 812 – 817.
- 4 Phase transformations in lutetium borides at heating in vacuum [Text]/ A. Taran, D. Voronovich, N. Shitsevalova, A. Levchenko, V. Filipov, S. Abashin // Solid State Phen. – 2011. – Vol. 172 – 174. – P. 464 – 469.
- 5 Спектральные ($\lambda = 0,65$ мкм) излучательные способности монокристаллов боридов лютетия [Текст] / Д. А. Воронович, А. А. Таран, Н. Ю. Шицевалова, А. В. Левченко, В. Б. Филиппов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2011. – № 4 (81). – С. 80 – 86.

- 6 Anisotropy of the erbium dodecaboride thermionic properties [Text] / D. Voronovich, A. Taran, N. Shitsevalova, A. Levchenko, V. Filipov. // *Solid State Sci.* – 2012. – Vol. 14, № 11 – 12. – P. 1624–1628.
- 7 Thermionic emission of $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ quasi-binary eutectic alloy with different ZrB_2 fibers orientation [Text] / A. Taran, D. Voronovich, D. Oranskaya, V. Filipov, O. Podshyvalova // *Functional Materials.* – 2013. – Vol. 20, № 4. – P. 485 – 488.
- 8 Thermionic properties of lutetium borides single crystals [Text] / D. A. Voronovich, A. A. Taran, N. Yu. Shitsevalova, G. V. Levchenko, V. B. Filipov // *Functional Materials.* – 2014. – Vol. 21, № 3. – P. 266 – 273.
- 9 Пат. на корисну модель 33715 Україна, МПК H01J 1/00. Катодно- підігрівний вузол торцевого типу [Текст] / А. О. Таран, Д. О. Воронович (Україна); заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М. С. Жуковського „Харк. авіац. ін-т”. – № u 200802385; заявл. 25.02.2008; надрук. 10.07.2008, Бюл. № 13. – 3 с.
- 10 Taran, A. A. Comparative thermionic properties of the composition cathode materials in the system $\text{LaB}_6 - \text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ [Text] / A. A. Taran, E. K. Ostrovskiy, D. A. Voronovich // 25th Int. Conf. on Thermoelectrics ICT 2006: Abstracts, 6 – 10 August 2006. – Vienna, Austria, 2006. – P. 29 (PA45).
- 11 Воронович, Д. А. Новый термоэмиссионный эвтектический композиционный материал гексаборид лантана – диборид хрома [Текст] / Д. А. Воронович, А. А. Таран // VIII Міжнар. молодіжна наук.-практ. конф. «Людина і космос». Ракетно-космічна техніка: зб. тез, 13 – 14 квіт. 2006. – Д.: НЦАОМУ, 2006. – С. 319.
- 12 Термоэмиссионные свойства монокристаллического додекаборида лютетия [Текст] / Д. А. Воронович, А. А. Таран, А. В. Духменко, А. В. Левченко // IX Міжнар. молодіжна науково-практ. конф. «Людина і космос»: зб. тез, 18 – 20 квіт. 2007. – Д.: НЦАОМУ, 2007. – С. 403.
- 13 Воронович, Д. А. Спектральная излучательная способность ($\lambda = 0,65$ мкм) монокристаллического додекаборида лютетия [Текст] / Д. А. Воронович, А. А. Таран, С. Л. Абашин // Міжнар. наук.-техн. конф. "Інтегровані комп'ютерні технології в машинобудуванні ІКТМ'2007": тези доп., 13 – 16 листоп. 2007. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т ім. М. С. Жуковського «Харк. авіац. ін.-т», 2007. – С. 405 – 406.
- 14 Термоэмиссионные свойства и излучательные способности ($\lambda = 0,65$ мкм) монокристаллических додекаборидов эрбия и гольмия [Текст] / Д. А. Воронович, А. А. Таран, А. В. Духменко, А. В. Левченко, В. Б. Филиппов, Н. Ю. Шицевалова // Междунар. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы»: тр. конф., 27 – 29 трав. 2008. – К., 2008. – С. 26.
- 15 Modern State of Cathode Development and Emission Properties Investigations in Ukraine [Text] / A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovskyy, V. Paderno, V. Filipov // Proc. Ninth IEEE Int. Vacuum Electronic Conf. IVEC 2008, 22 – 24 April 2008. – Monterey, California, USA, 2008. – P. 38 – 39.
- 16 Production and Thermionic Properties Anisotropy of LuB_{12} Single-crystals [Electronic resource] / A. Taran, D. Voronovich, N. Shitsevalova, A. Dukhnenko, V. Filipov // Proc. Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2009. Symposium R: Single Crystals: Growth and Applications for Research and Industry,

28 June – 3 July 2009. – Singapore, 2009. – P. 9 – 10. – Access mode: <http://www.mrs.org.sg/icmat2009/files/SYMR.pdf>.

17 Phase transformations in lutetium borides at heating in vacuum [Text]/ A. Taran, D. Voronovich, N. Shitsevalova, A. Levchenko, V. Filipov, S. Abashin // 6th Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials PTM 2010: Program and Abstracts, 6 – 11 June 2010. – Avignon, France. – P. 81.

18 The electron work function anisotropy of erbium dodecaboride single crystals [Text] / D. Voronovich, A. Taran, N. Shitsevalova, A. Levchenko, V. Filipov // 17th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Materials ISBB 2011: Abstract book, 11 – 17 September 2011. – Istanbul, Turkey, 2011. – P. 106.

19 The effect of ZrB_2 's fibers orientation on thermionic emission in $LaB_6 - ZrB_2$ eutectic alloy [Text] / A. Taran, D. Voronovich, E. Ostrovskiy, D. Oranskaya, V. Filipov // 18th Int. Conf. of Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2012: abstracts, 31 March – 5 April 2012. – Lisbon, Portugal, 2012. – P. 169.

АНОТАЦІЯ

Воронович Д.О. Термоемісійні та випромінювальні властивості монокристалів додекаборидів рідкісноземельних металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2015.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню і модельним розрахункам термоемісійних і випромінювальних властивостей монокристалів додекаборидів гольмію, ербію, тулію, лютецію, тетра- і дибориду лютецію і визначенню зв'язку структури і складу поверхневих шарів досліджених зразків з характеристиками цих властивостей при високих температурах.

Представлені експериментальні результати вивчення фазових перетворень досліджених монокристалів боридів РЗМ при їх нагріванні у вакуумі до високих температур. Показано, що мають місце фазові перетворення в поверхневих шарах монокристалів додекаборидів РЗМ при їх нагріванні у вакуумі вище 1200 К з утворенням тетраборидів РЗМ. У монокристала тетрабориду лютецію фазове перетворення з виникненням дибориду лютецію має місце не лише в поверхневому шарі тетрабориду, але і в його об'ємі з утворенням ідентично спрямованих ламелей диборида лютецію.

Показано, що термоемісійні і випромінювальні властивості досліджених монокристалів РЗМ визначаються їх структурою і складом.

На основі модельних розрахунків пояснено експериментально виявлену анізотропію термоемісійних властивостей додекаборидів РЗМ структурного типу UB_{12} на прикладі ErB_{12} і LuB_{12} . Розрахунки виконані з використанням тривимірного моделювання кристалічної ґратки цих сполук.

Ключові слова: монокристал, додекаборид РЗМ, термоелектронна емісія, спектральна випромінювальна здатність, робота виходу електрона.

АННОТАЦИЯ

Воронович Д. А. Термоэмиссионные и излучательные свойства монокристаллов додекаборидов редкоземельных металлов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2015.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию и модельным расчетам термоэмиссионных и излучательных свойств монокристаллов додекаборидов гольмия, эрбия, тулия, лютеция, тетра- и диборида лютеция и определению взаимосвязи структуры и состава монокристаллов с этими свойствами при высоких температурах.

Представлены экспериментальные результаты исследования фазовых превращений исследованных монокристаллов боридов РЗМ при их нагреве в вакууме до высоких температур. Показано, что вследствие преимущественного испарения бора с поверхности монокристаллов додекаборидов при их нагревании выше 1200 К в вакууме имеют место фазовые превращения в поверхностных слоях этих монокристаллов с образованием тетраборидов РЗМ. У монокристалла тетраборида лютеция происходит образование диборида лютеция не только в поверхностном слое тетраборида, но и в его объеме с упорядоченно направленными ламелями диборида лютеция. Возникновение фазовых превращений в исследованных монокристаллах определяется диффузией бора из объема к поверхности и преимущественным испарением бора с поверхности монокристаллов.

Показано, что термоэмиссионные и излучательные свойства исследованных монокристаллов боридов РЗМ определяются структурой и составом поверхностных слоев монокристаллов. Фазовые превращения в поверхностных слоях изученных монокристаллов додекаборидов приводят к увеличению термоэмиссионной активности, а также снижению излучательных свойств поверхности. Возникновение диборида лютеция на поверхности и объеме монокристалла тетраборида лютеция приводит к увеличению плотности термоэмиссионного тока и спектральной излучательной способности рабочей поверхности.

На основе модельных расчетов объяснена экспериментально обнаруженная анизотропия термоэмиссионных свойств додекаборидов эрбия и лютеция. Расчеты выполнены с использованием трехмерного моделирования кристаллической решетки этих соединений.

Исследованы термоэмиссионные свойства композиционных материалов на основе гексаборида лантана: 50 масс. % LaB_6 – 50 масс. % CrB_2 эвтектического состава, полученного холодным прессованием с последующим спеканием; направленно закристаллизованного эвтектического материала $\text{LaB}_6 - (\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{B}_2$, в котором упрочняющие волокна (вискеры) являются взаимным твердым раствором диборидов титана и циркония; направленно закристаллизованного эвтектического катодного материала $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ с двумя ориентациями волокон (перпендикулярно и параллельно эмитирующей поверхности). На основе сравнительного анализа термоэмиссионных свойств исследованных монокристаллов боридов РЗМ и композиционных материалов на основе гексаборида лантана получено, что при

$T < 1500$ К монокристаллы изученных боридов РЗМ характеризуются более высокой эмиссионной активностью, чем композиционные материалы на основе гексаборида лантана.

Ключевые слова: монокристалл, додекаборид РЗМ, термоэлектронная эмиссия, спектральная излучательная способность, работа выхода электрона.

ANNOTATION

Voronovich D. A. Thermionic and emissive properties of rare-earth metals dodecaborides single crystals. – Manuscript.

Thesis for candidate degree of physico-mathematical sciences in specialty 01.04.07 – solid state physics. – I.Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU, Kyiv, 2015.

Thesis is devoted to experimental research and modeling of the thermionic and radiative properties of the holmium, erbium, thulium, lutetium dodecaborides, the lutetium tetra- and diboride single crystals and determination of correlation of structure and composition of the single crystals with these properties at high temperatures.

The experimental results of phase transformations research of the investigated rare-earth metals borides single crystals at their heating in a vacuum to the high temperatures are presented. It is shown that the phase transformation in the surface layers of rare-earth metals dodecaborides single crystals with formation of rare earth metals tetraborides takes place at their heating in a vacuum at $T > 1200$ K. Lutetium diboride appears not only in surface layer of lutetium tetraboride single crystal but in its bulk with formation of oriented lutetium diboride lamels.

It is shown that thermionic and radiative properties of the investigated rare-earth metals borides single crystals are determined by a structure and composition of the surface layers of these single crystals.

Keywords: single crystal, rare-earth metal dodecaboride, thermionic emission, spectral emissivity, electron work function.