ВІДГУК

офіційного опонента д.ф.- м.н., ст.н.с. Олєйник Г.С. на дисертаційну роботу Вороновича Д.О. «Термоемісійні та випромінювальні властивості монокристалів додекаборидів рідкоземельних металів» , яка представляється на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальности 01.04.07 – фізика твердого тіла

 Актуальність теми дисертаційної роботи безумовно вкрай важлива як з точки зору одержання фундаментальних знань для групи матеріалів з класу боридів (а саме додекаборидів рідкоземельних металів так званої ітрієвої підгрупи - НоB12, ErB12, TmB12, LuB12), так і практичного значення. Перше обумовлено повною відсутністю в світовій літературі досліджень ряду фізичних властивостей (термоемісія, фазові перетворення при підвищених температурах, випромінювальні властивості) на монокристальних зразках додекаборидів вказаної групи, друге - для виявлення областей можливого використання, особливо в якості емітерів, що раніше визначено на прикладі вивчення гексабориду лантану. Постановка та виконання теми роботи безпосередньо пов’язано з виконанням важливих державних тем наукових досліджень за період 2009-2014 р.р. Це насамперед теми, які направлені на розробку фізичних основ створення нових матеріалів для катодів двигунів ракетно-космічної техніки та електронно-променевих систем: «Фізичні засади створення нових термоемісійних композиційних матеріалів для катодів електрореактивних двигунів ракетно-космічної техніки та сильнострумової електроніки» (№ ДР 0109U002444), «Наукові основи створення нових високоефективних катодів для плазмових технологій в космічній, авіаційній та інших галузях промисловості»(№ ДР 0112U001039).

 В роботі вперше одержано цілий ряд нових фундаментальних результатів, серед яких автор виділив вісім, як складові наукової новизни роботи. На мій погляд найбільш важливі з них наступні.

1. Вивчено особливості структурно-фазових перетворень на різних кристалографічних поверхнях монокристалів додекаборидів при нагріві в вакуумі при Т=1200- 1971 К та вплив цих перетворень на термоемісійні та випромінювальні властивості. Встановлено, що у вказаному інтервалі температур проходить фазове перетворення додекаборидів у тетрабориди. Перетворення реалізується дифузійним механізмом, а саме внаслідок збіднення вихідної фази бором і здійснюється шляхом утворення приповерхневого шару нової фази в полікристалічному стані. Вкрай важливим є те, що виявлено вплив природи кристалографічних поверхонь на цей процес, що обумовлено щільністю упаковки атомів Me і В на поверхнях.

2. Детально досліджена високотемпературна стабільність фаз у системі лютецій-бор. Встановлено, що у вивченому інтервалі температур на поверхні LuB12 та LuB4 утворюється шар фази з меншим змістом бору, а саме LuB4 та LuB2 відповідно. При цьому у випадку LuB4 після відпалу диборид спостерігається також і в об’ємі, субструктурні характеристики цього фазового перетворення в об’ємі мають признаки евтектоїдного розкладу. Поведінка дибориду при відпалі принципово відрізняється – поверхня зразка збіднюється металом та утворюється шар на основі бору.

3. Експериментально визначено температурну залежність роботи виходу електронів на монокристальних зразках додекаборидів, а на прикладі додекаборидів лютецію та ербію встановлено, що ця характеристика залежить від типу кристалографічної огранки емітувальної поверхні. Модельні розрахунки показали, що визначені величини роботи виходу корелюють з величинами ретикулярної густини поверхонь, а в цілому залежать також від ефективного заряду поверхневого диполя.

4. Показано, що зміни структурного стану поверхні зразків та фазового складу радикально впливають на випромінювальні та термоемісійні властивості вивчених боридів. Причому природа впливу обумовлена як зміною величини відношення В/Ме в додекаборидах на поверхні зразків, так і утворення рельєфу на робочій поверхні (тобто збільшення її плоші) головним чином внаслідок формування нової фази в полікристалічному стані та з вмістом великої щільності пор.

 5. Вивчено термоемісійні властивості композитів евтектичного складу на основі гексабориду лантану та проведено співставлення цих даних з аналогічними характеристиками досліджених у роботі індивідуальних боридів. Наприклад, композит складу 50 моль % LaB6 -50 моль% СrB2 проявляє вищі термоемісійні властивості в порівнянні з індивідуальним монокристалом LaB6 і нижчі, ніж для дибориду лютецію. Така ж залежність характерна і для композиту складу LaB6-ZrB2 з різною орієнтацією армуючих волокнин в евтектиці: перпендикулярно та паралельно площині робочої поверхні.

 Аналіз результатів роботи, представлених в формі наукових положень, дозволяє зробити наступні зауваження.

1. В роботі на прикладі двох додекаборидів ErB12, LuB12 визначено відносну стійкість різних кристалографічних поверхонь до фазового перетворення у тетраборид. Але ці дані не корелюють з даними про ретикулярну щільність бору на різних поверхнях. З приведених даних логічно було б, щоб поверхня (111), яка не містить атомів бору, була найбільш стійкою. Але це не співпадає з експериментом. Ці дані в роботі не мають пояснення. І це визиває деяке непорозуміння, оскільки в роботі визначено, що робота виходу електронів має іншу залежність від ретикулярної щільності вивчених поверхонь, яка відповідає в цілому, що робота виходу обумовлена головним чином вкладом атомів металу додекабориду.

2. В роботі відсутній аналіз механізмів, що призводять при відпалі до утворення дибориду лютецію не лише на поверхні зразка тетрабориду, а і в його об’ємі. Також відсутнє пояснення природи утворення при відпалі дибориду лютецію шару бору на його поверхні. Втім сам факт перетворення

LuB12→ LuB4→ LuB2 являється вкрай важливим типом фазового переходу , оскільки вказує на те, що переходи в високоборних сполуках зі зменшенням вмісту бора обумовлені зміною структурного стану бору в решітці вихідної фази, тобто перехід від комплексів в формі кубооктаедрів до плоских шарів (в LuB2).

3. Вперше одержані в роботі температурні залежності роботи виходу електрона різних граней додекаборидів безумовно являють собою пріоритетний результат. Але наведені в табл.2 (автореферат) і табл.4.2 (дисертація) дані для різнойменних площин додекабориду лютецію одержані в різних умовах: відпал LuB12 (100) проводився при Т=1550 К впродовж 10 годин, а відпал LuB12 (110) і (111) при Т=1900К впродовж 40 годин. Ці дані потребують пояснення, тим більше, що для випадку LuB12 (100) одержано незвичний вигляд температурної залежності роботи виходу електрона - перша складова залежності має негативну величину.

4. В роботі запропоновано методику розрахунку та отримані результати модельних розрахунків дипольного вкладу роботи виходу електрона кристалографічних граней (100), (110) та (111) кристалічної ґратки структурного типу UB12 в одиницях *q*/(ε0 *a*), де *q* – ефективний заряд поверхневого диполя, ε0 – діелектрична стала, *а* – стала кристалічної ґратки. Але при цьому не наводяться кількісні значення дипольного вкладу роботи виходу електрона. Також відсутній аналіз отриманих результатів модельних розрахунків для залежності дипольного вкладу роботи виходу електрона від природи іона металу в ізоструктурному ряду додекаборидів.

5. В роботі не вказано парціальний тиск кисню у середовищі, в якому проводили дослідження зразків. Ці дані вкрай важливі, оскільки кисень, як основа утворення оксиду бору, може радикально впливати як на склад поверхні зразків, які досліджуються, так і їх термоемісійні та випромінювальні характеристики.

Важливі практичні результати, вперше встановлені в цій роботі, можна розділити на три тематичні групи:

1. Визначені термоемісійні характеристики в вивченому ряду додекаборидів та їх порівняльний аналіз з характеристиками матеріалів на основі гексабориду лантану дозволили зробити висновок, що диборид лютецію може використовуватись як катодний матеріал.

2. Конструктивні розробки: вперше запропоновано нову конструкцію катода як для вивчення його характеристик, так і застосування в якості емітера.

3. Запропоновано методику розрахунку характеристик поверхні кристалів (щільність пакування складовими елементами Ме та В і дипольні характеристики).

4. Одержані вперше в роботі характеристики термоемісійних та випромінювальних властивостей для групи додекаборидів можуть бути запропоновані для включення в довідники та учбові посібники.

Найбільш ваговими практичними результатами являються безумовно ті, які віднесені до першої та четвертої груп. Ці результати мають также фундаментальне значення.

Основні результати дисертаційної роботи роботи представлені в 19 публікаціях, 8 з яких опубліковано в відомих вітчизняних журналах (наприклад, Functional Materials) та високорейтінгових зарубіжних (наприклад, Solis State Sciences, IEEE Transactions on Electron Devices). Інші публікації – це тези доповідей на вітчизняних та зарубіжних міжнародних конференціях. В публікаціях повністю відображені результати роботи і насамперед ті, які представлені як положення наукової новизни.

Результати дисертаційної робота представлено в шести розділах. Об’єм дисертації складає 177стр., серед них 65 рисунків, список літературних посилань налічує 115 найменувань. Дисертація включає також детальний літературний огляд та висновки. Всі результати дисертації найшли відображення в авторефераті.

Викладення результатів дослідження в дисертації являється абсолютно логічним, дуже конкретним і супроводжується аналізом результатів в поєднанні з посиланнями на відомі роботи, що вказує на об’єктивність автора в оцінці своїх результатів досліджень та їх достовірність. Вкрай важливим і позитивним являється той факт, що всі розділи, де представлені результати досліджень автора, містять не тільки розширені деталізовані висновки по матеріалам досліджень, але і оцінку автора відносно їх наукової новизни, достовірності та практичної цінності.

Основні експериментально одержані дані роботи, які викладені в дисертації та представлені як результати її наукової новизни, можна розділити на три блоки. 1. Одержання та атестація структури монокристалів додекаборидів. 2. Вивчення фазових перетворень при відпалі в вакуумі. 3. Визначення характеристики термоемісійних та випромінювальних властивостей вказаних монокристалів в поєднанні з результати структурних досліджень та розрахунками фізичних характеристик кристалографічних поверхонь. 4.Порівняльний аналіз одержаних результатів досліджень додекаборидів та групи матеріалів евтектичного складу на основі гексабориду лантану з точки зору фізичної природи формування визначених характеристик. Такий підхід в виконанні роботи показав себе як дуже результативним, оскільки дав можливість не тільки одержати дані про структуру та фізичні властивості нового класу боридів (а саме досконалих монокристалів додекаборидів ітрієвої підгрупи (НоB12, ErB12, TmB12, LuB12) , а і оцінити можливість їх практичного застосування як термоемітерів наряду з іншими боридами.

В цілому робота є закінченим науковим дослідженням, основним результатом якого є нові знання про структуру та термоемісійні і спектральні властивості додекаборидів ітрієвої підгрупи. Той факт, що дослідження проведено на монокристальних зразках, в значній мірі підкреслює фундаментальний характер одержаних даних і їх наукову цінність та обумовлює можливість їх використання як довідкових матеріалів. Вкрай важливим для практичних цілей являється порівняльний аналіз одержаних даних для вказаних властивостей додекаборидів та матеріалів евтектичного типу на основі гексабориду лантану. Ці дані визначені як окремі положення наукової новизни. Їх новизна не визиває сумніву. Про це свідчать також дані детального літературного огляду автора, присвяченого класу боридів в цілому.

Вказані вище зауваження по окремим результатам дисертаційної роботи Вороновича Д.О. жодним чином не впливають на достовірність положень наукової новизни та наукову цінність роботи в цілому. За актуальністю теми, ступенем обгрунтованості наукових положень, вірогідністю та новизною результатів, повнотою їх висвітлення в опублікованих роботах, за змістом, логічністю викладу результатів в дисертації та авторефераті дисертаційна робота Вороновича Д.О. заслуговує позитивну оцінку. Це дозволяє зробити висновок, що дисертаційна робота Вороновича Д.О. «Термоемісійні та випромінювальні властивості монокристалів додекаборидів рідкоземельних металів» повністю відповідає вимогам положення «Про порядок присудження наукових ступеней і присвоєння вчених звань» МОН України до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, а її автор Воронович Даніїл Олександрович безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07.- фізика твердого тіла.

