

ВІДГУК

офіційного опонента кандидата фізико-математичних наук
Лушкіна Олександра Єгоровича на дисертаційну роботу
Вороновича Данііла Олександровича «Термоемісійні та випромінювальні
властивості монокристалів додекаборидів рідкісноземельних металів»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Здобувачем для відгуку надані такі матеріали: дисертація обсягом 177 сторінок, у тому числі 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; автореферат дисертації; копії публікацій, в яких викладено основний зміст дисертації, 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.

Аналіз наданих матеріалів став основою для даного відгуку.

Загальна характеристика роботи

Дисертація написана грамотно з технічної та наукової точки зору. Кількість та якість ілюстративного матеріалу в повному обсязі пояснює текст дисертації, наукові положення та результати роботи відповідають вимогам, що висуваються до дисертаційних робіт.

Зміст роботи

Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота має добре побудовану логічну структуру, яка спрямована на послідовне викладення її основних положень, починаючи від постановки мети та задач досліджень до кінцевих висновків, включаючи викладення та аналіз результатів за кожним з розділів.

Перший розділ присвячений критичному огляду літератури за темою дисертації, є досить детальним і має широку направленість. Вказано, що емісійні та спектральні властивості матеріалів визначаються складом і структурою їх поверхні. Опираючись на літературні дані автором проведено огляд кристалічних ґраток структурних типів UB_{12} , CaB_6 , ThB_4 та AlB_2 і показано, що збільшення вмісту бору у бориді спричиняє ускладнення його кристалічної структури. Автором проведено аналіз наукової літератури щодо термічної стабільності, термоемісійних та випромінювальних властивостей боридів рідкісноземельних металів. Цей аналіз свідчить про наявність даних про ці властивості лише для полікристалічних зразків, що ускладнює трактування отриманих емпіричних результатів, бо для полікристалів емісійні і випромінювальні властивості визначаються хімічним складом, зернистою будовою, орієнтацією зерен відносно поверхні, що насамперед залежить від методів

отримання і попередніх механічних, термічних, хімічних та інших способів обробки полікристалів. Тому автор робить висновок про необхідність дослідження термоемісійних і випромінювальних властивостей високочистих орієнтованих досконалих монокристалів боридів РЗМ як модельних об'єктів, що 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. Крім того, робиться висновок про необхідність проведення порівняльного аналізу термоемісійних властивостей досліджених катодів на основі монокристалів боридів РЗМ і композиційних катодів на основі гексабориду лантану, який широко застосовується у якості матеріалу для емітерів, а також встановлення 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 термоемісійних та випромінювальних властивостей матеріалів. Для дослідження цих властивостей дисертант використовує вакуумну систему з контролем складу залишкових газів методом мас-спектрометрії. Істинна температура зразків визначається методом оптичної пірометрії з використанням моделі абсолютно чорного тіла, що гарантує достовірність отриманих значень температури. Окрім того, в своїй роботі дисертант залучає необхідні методи інструментального аналізу: растрову електронну мікроскопію з рентгенівським мікроаналізом, електронну просвічувальну мікроскопію, рентгеноструктурний і рентгенофазовий аналізи. Автор грамотно обґрунтовує використані методи визначення фізичних величин.

У третьому розділі розглянуто етапи отримання високочистих та досконалих монокристалів для досліджень, методи атестації структури та складу вирощених монокристалів, які здійснювалися співробітниками лабораторії тугоплавких сполук рідкісноземельних металів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Крім того, розглянуто фазові перетворення досліджених монокристалічних зразків боридів рідкісноземельних металів при їх нагріві у вакуумі у температурному діапазоні $T = 1200\div 1971$ К при $p \leq 10^{-4}$ Па. Показано, що при нагріві має місце фазове перетворення $\text{MeB}_{12} \rightarrow \text{MeB}_4$ в поверхневих шарах вихідних монокристалів додекаборидів, що є результатом переважного випаровування бору з поверхні додекаборидів та дифузії бору з об'єму до поверхні. Експериментально отримано, що швидкість випаровування матеріалу з кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} зменшується у ряді

(100) \rightarrow (111) \rightarrow (110). Крім того, встановлено, що має місце фазове перетворення $\text{LuB}_4 \rightarrow \text{LuB}_2$, яке відбувається як в поверхневому шарі, так і в об'ємі вихідного монокристалічного зразка LuB_4 з утворенням ідентично спрямованих ламелей LuB_2 . Фазове перетворення в поверхневому шарі LuB_4 аналогічно випадку $\text{MeB}_{12} \rightarrow \text{MeB}_4$. Утворення в об'ємі вихідного монокристалічного зразка LuB_4 ламелей LuB_2 , обмежених областями із збільшеним вмістом бору відносно матриці LuB_4 , може бути обумовлене евтектоїдним розпадом LuB_4 .

Четвертий розділ присвячено вивченню термоемісійних властивостей монокристалічних зразків боридів рідкісноземельних металів. Показано, що вплив зменшення відношення бор/метал для ряду $\text{MeB}_{12} - \text{MeB}_4 - \text{MeB}_2$ на збільшення емісійної активності боридів РЗМ більше, ніж вплив фізичної природи металевого іона в ізоструктурному ряду додекаборидів. Дисертантом показано, що робота виходу електрона у кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} зменшується у ряді (100) \rightarrow (110) \rightarrow (111) відповідно до модельних розрахунків зменшення ретикулярної густини $d_r(\text{B})/d_r(\text{Me})$, збільшення дипольного електричного моменту поверхневого диполя і збільшення абсолютного значення дипольного вкладу роботи виходу електрона для вказаних площин.

У 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. Отримано, що при $T = 1635 \text{ K}$ LuB_2 [001] характеризується найбільшою густиною термоемісійного струму (27 A/cm^2) і найнижчим значенням роботи виходу електрона (2,30 eV) серед вивчених монокристалів ряду боридів РЗМ і композиційних матеріалів на основі гексабориду лантану.

Шостий розділ присвячено вивченню температурних залежностей спектральних випромінювальних здатностей монокристалів боридів рідкісноземельних матеріалів. Отримано, що конкуренція процесів зміни фазового складу і структури поверхні боридів РЗМ визначає значення їх спектральних випромінювальних здатностей.

Актуальність теми дисертації

Актуальність теми дисертації зумовлена необхідністю удосконалення джерел термоелектронів, які використовуються в сучасній науці і техніці, та створення нових матеріалів з необхідними термостабільністю, емісійними та випромінювальними властивостями. Крім того, не існує теорії, яка б описувала процес термоелектронної емісії з перших принципів. Тому залучення емпірично отриманих знань допоможе розробити науково обґрунтовані підходи для створення матеріалів з необхідними властивостями, сприяти розумінню фізичних

явищ, що відбуваються в області високих температур на поверхні твердого тіла, поповнити базу даних для використання в існуючих емпіричних теоріях.

Найбільш достовірні дані можна отримати при дослідженні високочистих і досконалих монокристалів із заданою кристалографічною орієнтацією. Дослідження термодіємійних та випромінювальних властивостей високочистих орієнтованих досконалих монокристалів боридів рідкісноземельних металів (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.

Наукове та практичне значення одержаних результатів

Дисертантом проведено комплекс експериментальних досліджень і модельних розрахунків для з'ясування взаємозв'язку реальної структури і складу поверхневих шарів монокристалів ряду боридів РЗМ з їх термодіємійними і випромінювальними властивостями в області високих температур.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що **вперше** :

1. Досліджені фазові перетворення в монокристалічних зразках ряду боридів РЗМ ітрієвої підгрупи різних структурних типів (TmB_{12} , ErB_{12} , HoB_{12} , LuB_{12} , LuB_4 і LuB_2) при їх нагріванні у вакуумі ($T = 1200 \div 1971$ К, $p \leq 10^{-4}$ Па). Виявлено, що через переважне випаровування бору з поверхні додекаборидів мають місце наступні фазові перетворення: $\text{TmB}_{12} \rightarrow \text{TmB}_4$, $\text{ErB}_{12} \rightarrow \text{ErB}_4$, $\text{HoB}_{12} \rightarrow \text{HoB}_4$, $\text{LuB}_{12} \rightarrow \text{LuB}_4$ в поверхневих шарах 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 $\text{MeB}_{12} \rightarrow \text{MeB}_4$. Експериментально показано, що стійкість до фазових перетворень кристалографічних граней (100), (110) і (111) кристалічної ґратки структурного типу UB_{12} при нагріванні в досліджуваному температурному діапазоні у вакуумі збільшується у ряді (100) \rightarrow (111) \rightarrow (110). Встановлено, що фазове перетворення $\text{LuB}_4 \rightarrow \text{LuB}_2$ відбувається як в поверхневому парі, так і в об'ємі вихідного монокристалічного зразка LuB_4 з утворенням ідентично спрямованих ламелей LuB_2 . Фазове перетворення в поверхневому парі LuB_4 аналогічно випадку $\text{MeB}_{12} \rightarrow \text{MeB}_4$. Утворення в об'ємі вихідного монокристалічного зразка LuB_4 ламелей LuB_2 , обмежених областями із збільшеним вмістом бору відносно матриці LuB_4 , може бути обумовлене евтектоїдним розпадом LuB_4 .
2. Вивчено термодіємійні властивості HoB_{12} (211), ErB_{12} [(100), (110), (111)], TmB_{12} (110), LuB_{12} [(100), (110), (111)], LuB_4 (001) і LuB_2 (001) в температурному діапазоні $T = 1200 \div 1971$ К. Виявлено, що серед вивчених боридів РЗМ LuB_2 (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.

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

4. 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} .

5. Визначено спектральні ($\lambda = 0,65 \text{ мкм}$) випромінювальні здатності і швидкості випаровування досліджених монокристалічних зразків при $T=1200\div 1971 \text{ K}$, $p \leq 10^{-4} \text{ Па}$. 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 B/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 шару, збагаченого бором, і зменшення емісійної здатності матеріалу.

6. Одержані результати вимірювань густини термоемісійного струму і роботи виходу електрона спеченого композиційного матеріалу $50 \text{ мас.}\% \text{ LaB}_6 - 50 \text{ мас.}\% \text{ SrB}_2$ 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).

7. 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).

8. 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).

Результати досліджень визначили **практичне значення** роботи, яке полягає в наступному:

1. 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.
2. 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.
3. При проектуванні пристроїв, що працюють при високих температурах в умовах вакууму, в яких у якості конструкційних матеріалів будуть використовуватися додекабориди РЗМ і тетраборид лютетію, 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 лютетію.
4. 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.
5. Виміряні значення роботи виходу електрона, спектральної випромінювальної здатності і швидкості випаровування монокристалічних зразків додекаборидів РЗМ, тетрабориду і дибориду лютетію, термоемісійних характеристик композиційних матеріалів на основі гексабориду лантану можуть використовуватися в якості бази даних фізичних властивостей вивчених матеріалів.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій

Наведені в роботі наукові положення та практичні рекомендації, а також висновки, надані після кожного з розділів, є достатньо обґрунтованими. Методи, що використовувалися здобувачем у розрахунково-аналітичних та експериментальних дослідженнях є перевіреними та адекватними. Достовірність отриманих результатів досягається комплексним використанням сучасних методів та методик досліджень, забезпечена застосуванням сучасного експериментального обладнання.

Апробація результатів дисертації

Основні результати і положення дисертаційної роботи докладалися на конференціях і симпозіумах : 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. «Матеріалознавство тугоплавких сполучень: досягнення і проблеми» (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).

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.

Матеріали, наведені в наукових працях за темою дисертації, достатньо повно відображають результати досліджень, наведених в дисертаційній роботі.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації

Стосовно дисертації слід відзначити наступні зауваження:

1. Дисертант особливості ходу ВАХ в області Шотткі досліджуваних катодів пояснює тільки аномальним ефектом Шотткі, тобто появою плям з різними роботами виходу електрона на робочій поверхні зразків і зовсім не враховує мікрогеометрію поверхні, яка може при існуючій напруженості електричного поля $2.8 \cdot 10^6$ В/см привести до появи автоелектронної емісії. Тобто, на думку рецензента, катоди, що досліджувались у роботі, є не термоелектронними, а термо-автоелектронними, як це має місце у металевих пористих катодах з доданком оксиду скандію.

2. У розділі “Практичне значення одержаних результатів” зазначено: “При проектуванні пристроїв, що працюють при високих температурах в умовах вакууму, в яких у 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”. Але відповіді на таке важливе питання: “Яким чином це враховувати?” в роботі немає.

3. Ступінь розрідження у вакуумній камері з зразками дисертант оцінював за розрядним струмом електророзрядного магнітного насосу НОРД – 100. Такий метод виміру тиску в залежності від конструктивних особливостей вакуумної системи може дати помилку більше ніж у 10 разів.

Відповідність дисертації встановленим вимогам і загальні висновки

Незважаючи на зазначені зауваження, можна констатувати, що дисертація Вороновича Д.О. є закінченою науковою роботою, в якій розв’язана актуальна науково-практична задача дослідження термодіагностичних і випромінювальних властивостей монокристалів додекаборидів РЗМ і з’ясування зв’язку реальної структури і складу поверхневих шарів цих монокристалів з їх термодіагностичними і випромінювальними властивостями в області високих температур.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Зміст автореферату відповідає змісту дисертаційної роботи, повністю відображає її основні положення і висновки.

Теоретичні та практичні результати дисертації задовольняють вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор Воронович Данііл Олександрович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
доцент кафедри фізичної електроніки
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
к.ф.-м.н., доцент _____

А. С. Лушкін

О. Є. Лушкін

Підпис О.С. Лушкіна засвідчую

Декан факультету радіофізики,
електроніки та комп’ютерних систем
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка _____



І.О. Анісімов
І.О. Анісімов