

УДК 541.1 : 548.55 : 546.271'654

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
БЕЗДЕФЕКТНЫХ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА**

*Корсукова М. М., Гурин В. Н.*

Рассмотрены физико-химические основы получения монокристаллов гексаборида лантана стехиометрического состава — перспективного материала эмиссионной электроники. Показано, что получение стехиометрических бездефектных монокристаллов может быть обеспечено лишь при учете формы области гомогенности на фазовой диаграмме кристаллизуемого соединения. Приведены результаты исследования дефектности кристаллической структуры и показана их связь с формой области гомогенности гексаборида лантана. Рассмотрены некоторые физико-химические свойства и перспективы применения монокристаллов гексаборида лантана.

Библиография — 150 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	3
II. Область гомогенности гексаборида лантана и получение монокристаллов стехиометрического состава . . . . .	3
III. Методы получения монокристаллов гексаборида лантана . . . . .	5
IV. Некоторые свойства монокристаллов гексаборида лантана . . . . .	16

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Гексаборид лантана используется в ряде современных приборов (электронных микроскопов, микроанализаторов, Оже-спектрометров), применяемых для исследования поверхности и свойств различных материалов. В то же время получение совершенных и чистых монокристаллов гексаборида лантана, применяемых для изготовления катодов для указанных приборов, до настоящего времени остается не решенной окончательно проблемой. Это связано с трудностями точного воспроизведения химического состава и обеспечения высокого структурного совершенства его монокристаллов, а также с трудностью их аттестации.

Существует весьма большое число публикаций о гексабориде лантана, посвященных получению монокристаллов  $\text{LaB}_6$ , исследованию их состава, структуры и свойств, изучению их эмиссионных характеристик и практическому применению. Наиболее полный обзор работ по получению монокристаллов  $\text{LaB}_6$ , исследованию их свойств и возможностей применения написан нами ранее [1]. Однако в нем практически не отражены физико-химические условия получения совершенных монокристаллов  $\text{LaB}_6$ .

Целью настоящего обзора является привлечение внимания исследователей к физико-химическим проблемам получения стехиометрических бездефектных монокристаллов  $\text{LaB}_6$ .

**II. ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА И ПОЛУЧЕНИЕ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Несмотря на то, что гексаборид лантана известен сравнительно давно [2], до сих пор нет еще достаточно надежных данных о фазовой диаграмме состояния системы La—B и в особенности об области гомогенности  $\text{LaB}_6$ . Фазовая диаграмма системы La—B впервые была описана в работе [3]. Имеется модифицированный вариант этой диаграммы с учетом новых данных [4]. В работах [5, 6] приведена часть фазовой диаграммы системы La—B, относящаяся к области соединения  $\text{LaB}_6$ .

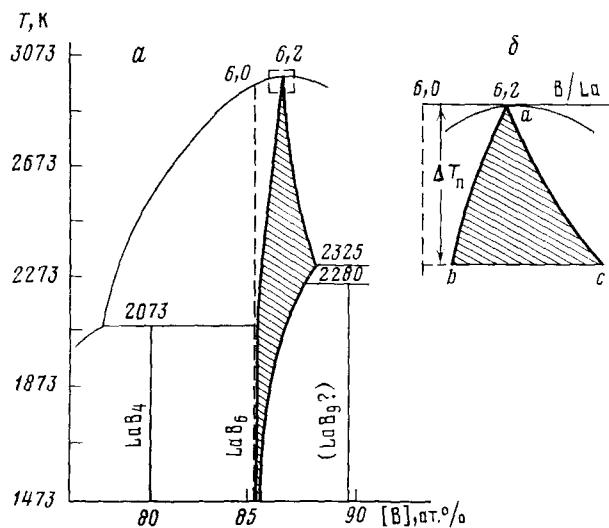


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы в системе La—B (по [5]):  
а — область гомогенности  $\text{LaB}_4$ ; б — увеличенная высокотемпературная часть области гомогенности  $\text{LaB}_6$ , показана величина переохлаждения  $\Delta T_n$

К настоящему времени в системе La—B надежно установлено существование двух соединений: 1)  $\text{LaB}_4$ , плавящегося инконгруэнтно при 2073 К с образованием  $\text{LaB}_6$  и жидкости, содержащей 66,7 ат.-% В [3]; 2)  $\text{LaB}_6$ , который плавится конгруэнтно при 2988 К [4, 5].

Соединение  $\text{LaB}_4$  имеет тетрагональную кристаллическую решетку (структурный тип  $\text{UB}_4$ ) с периодами  $a=7,324 \pm 0,001 \text{ \AA}$  и  $c=4,181 \pm 0,001 \text{ \AA}$  [7]; для него характерна очень узкая область гомогенности [3].

Соединение  $\text{LaB}_6$  имеет кубическую решетку (структурный тип  $\text{CsB}_6$ ) [8]. Его кристаллическую структуру можно рассматривать как объемно-центрированную кубическую, в которой атомы La и октаэдры из атомов В занимают позиции, аналогичные позициям ионов Cs и  $\text{Cl}^-$  в структуре  $\text{CsCl}$  [9]. Каждый атом лантана окружен 24 атомами бора, а каждый атом бора образует пять связей В—В: четыре с атомами бора в собственном октаэдре и пятую — с атомом бора из соседнего октаэдра.

Имеющиеся в литературе представления об области гомогенности  $\text{LaB}_6$  сводятся, в основном, к двум противоположным точкам зрения: эта область считается либо широкой [3, 10], либо сравнительно узкой [5, 6, 11—16]. Однако в обоих случаях предполагают, что дефектность структуры кристалла  $\text{LaB}_6$  определяется дефектностью металлической подрешетки La (незначительной в случае узкой области). При этом период решетки кристалла  $\text{LaB}_6$ , как показывают экспериментальные данные, не изменяется [5, 11, 17, 18]. Наконец, в некоторых работах установлено существование фазы  $\text{LaB}_9$  с теми же структурой и периодом решетки, что и у  $\text{LaB}_6$  [5, 19].

Основываясь на анализе данных о системе La—B, можно сделать ряд выводов, имеющих непосредственное отношение к получению стехиометрических монокристаллов  $\text{LaB}_6$ . На рис. 1 представлен фрагмент фазовой диаграммы системы La—B в области существования гексаборида лантана [5]. Видно, что область гомогенности  $\text{LaB}_6$ , начиная с  $\sim 2073$  К существенно расширяется до 2325 К (температура эвтектики  $\text{LaB}_6$ —В) и остается достаточно широкой вплоть до  $T_{\text{пл}}$  (температуры плавления)  $\text{LaB}_6$  (в [6] «верхняя» часть области гомогенности изображена как «узкая», причем она несколько смешена и не отвечает соотношению  $B/\text{La}=6$ , так же, как и в работе [5]). Наблюдается существенное отклонение сингулярной точки гексаборида лантана от стехиометрического соотношения  $B/\text{La}=6$  (примерно на 0,2 атомной доли В, т. е. до  $\text{LaB}_{6.2}$ ). Область гомогенности гексаборида является наиболее широкой (от

$\text{LaB}_{6,1}$  до  $\text{LaB}_{6,7}$ ) при  $T_{\text{авт}} = 2325$  К. Рассматривая эту область вблизи сингулярной точки, т. е. при  $T_{\text{пл}}$  гексаборида лантана (см. рис. 1, б), можно сделать весьма важные выводы о действительном составе его монокристаллов, получаемых из расплава при этих температурах (например, способом зонной плавки).

Так, если в зоне кристаллизации переохлаждение расплава стехиометрического состава достигает величины  $\Delta T_{\text{n}}$ , то состав получающихся монокристаллов гексаборида лантана будет соответствовать точке  $b$ , т. е., например составу  $\text{LaB}_{6,1}$ . Поскольку  $\Delta T_{\text{n}}$  может меняться от десятых долей градуса до сотен градусов и является трудно контролируемой величиной (в особенности при высоких температурах), то состав кристаллизующегося вещества также будет изменяться неконтролируемым образом. Если состав расплава в начале кристаллизации соответствует точке  $a$  (т. е.  $\text{LaB}_{6,2}$ ), то и состав получаемых монокристаллов будет отвечать той же точке. Если же исходный состав отклоняется в ту или иную сторону от точки  $a$ , то состав получаемых кристаллов будет соответствовать точкам на границах области гомогенности по линиям  $ab$  или  $ac$ . Отсюда вытекает первый важный вывод: если данные диаграммы состояния системы La—B, приведенные в работе [5], верны, то получение монокристаллов гексаборида лантана стехиометрического состава жидкофазным методом, т. е. из собственного расплава, невозможно.

Необходимо также отметить еще несколько обстоятельств. Соединение  $\text{LaB}_6$  при  $T = T_{\text{пл}}$  достаточно сильно диссоциирует. В связи с этим при получении его монокристаллов из расплава используют избыточное давление до нескольких десятков атмосфер. Известно также, что при  $T_{\text{пл}}$  гексаборида лантана парциальное давление паров La много больше, чем B [20]. Поэтому для получения расплава требуемого исходного состава (например,  $\text{LaB}_{6,2}$ ) необходимо подбирать соответствующее соотношение компонентов B/La в исходной шихте. Отсюда монокристаллы  $\text{LaB}_6$ , полученные из собственного расплава, всегда должны содержать избыток B и представлять собой двухфазную систему или твердые растворы B в  $\text{LaB}_6$ . Такие твердые растворы при низкой температуре в силу сужения области гомогенности могут распадаться на  $\text{LaB}_6$  и B. В какой-то мере это предположение подтверждается наличием включений B в монокристаллах  $\text{LaB}_6$  [21].

Из того факта, что область гомогенности  $\text{LaB}_6$  при понижении температуры начиная с 2280 К резко сужается, смещается и своей левой границей при 1673—1773 К практически совпадает со стехиометрическим составом  $\text{LaB}_6$ , вытекает другой важный вывод: получить монокристаллы  $\text{LaB}_6$  стехиометрического состава можно лишь теми методами, применение которых возможно при температурах не выше 1673 К.

### III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА

В настоящее время из четырех известных методов получения монокристаллов тугоплавких соединений (согласно классификации [22]) для выращивания монокристаллов  $\text{LaB}_6$  применяют только три: газофазный, жидкофазный и растворный. Остановимся на особенностях каждого из этих методов и сопоставим их основные технологические показатели и возможность получения с их помощью монокристаллов стехиометрического состава.

#### 1. Газофазный метод

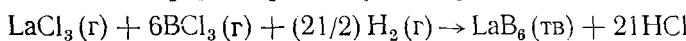
Этот метод заключается в переносе кристаллизуемого соединения через газовую фазу к подложке путем создания между ними температурного или концентрационного градиента или с помощью химических газотранспортных реакций. Процессы выращивания монокристаллов в зависимости от конкретного способа осуществляют как в вакууме, так и в присутствии элемента-носителя. При получении  $\text{LaB}_6$  в качестве носителя обычно используют галогены или галогеноводородные смеси (см. табл. 1). Вообще в рамках данного метода применяют следующие спо-

Таблица 1

Получение монокристаллов LaB<sub>6</sub> газофазным методом

Способ получения	Условия получения			Характеристики полученных кристаллов		Ссылки
	T, K	время, ч	другие условия	форма и размеры, мм	другие характеристики	
Δс-транспорт, носитель Br <sub>2</sub>	1423—1173	—	исходный порошок LaB <sub>6</sub> , инертный газ Ar	иглы; 0,50×0,15×2,00	цвет—фиолетовый	[23]
Δс-транспорт, носители (H <sub>2</sub> +BBr <sub>3</sub> ) или (H <sub>2</sub> +Br <sub>2</sub> )	1273—1573	—	исходный материал LaB <sub>6</sub> , подложка—спеченный LaB <sub>6</sub>	вискеры <100>, пирамидальные кристаллы	—	[24]
Химические реакции	зона A—1273; зона B—1623—1723	3	исходный прессованный La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , подложка—графит	куб {100}, кубооктаэдр {111}; 1×1×1	цвет—пурпурный	[25]
Химические реакции	1373—1623	0,5—2	подложка—графит, BCl <sub>3</sub> /LaCl <sub>3</sub> =10:1, атмосферное давление	вискеры <100>: l=2—5, толщина 0,001—0,020; пирамиды <100>	цвет—пурпурный (период решетки a=4,151 Å); цвет—голубой (период решетки a=4,155 Å)	[26]

собы выращивания кристаллов: а) сублимацию, или ΔT-транспорт (при высоком давлении пара и конгруэнтном испарении кристаллизуемого вещества); б) химический, или Δс-транспорт (при низком давлении пара); в) перенос кристаллизуемого вещества в электрической дуге (при низком давлении пара и высокой температуре плавления) и г) химические реакции в газовой фазе (когда синтез предшествует кристаллизации вещества). Из перечисленных способов для получения монокристаллов LaB<sub>6</sub> используют только Δс-транспорт [23, 24] и химические реакции [25, 26]:



Управление процессом роста кристаллов представляет известные трудности в связи с необходимостью одновременного учета и поддержания в строго определенных пределах многих факторов: скорости испарения, концентраций исходных компонентов и газа-носителя, температурного градиента и др. Данные о получении монокристаллов LaB<sub>6</sub> газофазным методом представлены в табл. 1.

Большой интерес представляет возможность выращивания газофазным методом ориентированных регулярных структур вискеров различных элементов и соединений способом Δс-транспорта [24].

Из данных табл. 1 следует, что монокристаллы LaB<sub>6</sub>, полученные газофазным методом, как правило, огранены или имеют определенное направление роста <100>. Однако они обладают сравнительно малыми размерами и как индивидуальные объекты мало пригодны для физиче-

ских исследований. Кроме того, ни в одной из работ не приводится их точный химический состав, за исключением указания на наличие примесей в работе [26]. В этой же единственной работе [26] приведены и периоды решетки  $\text{LaB}_6$ . В большинстве случаев описывается лишь цвет кристаллов, который изменяется от пурпурного до голубого, при этом голубой цвет обычно связывают с избытком бора в решетке. Отсутствие результатов химического анализа монокристаллов не позволяет однозначно интерпретировать эту характеристику. Однако учитывая сравнительно невысокие температуры и другие условия, применяемые в газофазном методе, и основываясь на данных об области гомогенности (см. рис. 1), можно заключить, что этим методом в принципе можно получать монокристаллы  $\text{LaB}_6$  стехиометрического состава. Трудности здесь заключаются в необходимости поддержания точных концентраций исходных веществ, которые обеспечивали бы стехиометрическое соотношение La и B в монокристалле, а также в необходимости строгого согласования многих других факторов, о которых упоминалось выше и которые влияют на стехиометрию растущих кристаллов  $\text{LaB}_6$ .

К недостаткам газофазного метода (в частности, при выращивании кристаллов с помощью химических реакций) следует отнести также возможность соосаждения с  $\text{LaB}_6$  таких примесей, как бор. По данным [26], чтобы избежать этого, следует применять существенно меньшую концентрацию  $\text{BCl}_3$ , чем та, которая отвечает стехиометрическому соотношению  $\text{BCl}_3/\text{LaCl}_3 = 6$ . При  $\text{BCl}_3/\text{LaCl}_3 < 2$  соосаждение бора не наблюдалось.

В настоящее время газофазный метод не может обеспечить получение качественных монокристаллов необходимого размера. Однако можно предположить, что его дальнейшая разработка, в частности, применение затравок, позволит получать крупные совершенные монокристаллы  $\text{LaB}_6$ . Перспективным направлением следует считать также получение регулярных структур вискеров  $\text{LaB}_6$  [24], которые могут найти практическое применение.

## 2. Жидкофазный метод

Сущность жидкофазного метода заключается в пропускании кристаллизуемого вещества через нагреваемую зону, где имеется градиент температуры, или в перемещении самой зоны относительно вещества. Соединение, которое может поступать в зону как в жидком, так и в твердом состояниях, подвергается в ней плавлению и затем кристаллизуется. Большое разнообразие возможных технических вариантов этого метода позволило разработать многочисленные способы выращивания монокристаллов [22].

Для получения монокристаллов  $\text{LaB}_6$  применяли лишь способ зонной плавки. В этом так называемом бестигельном способе исключается контакт материала контейнера с расплавом гексаборида. Данные об условиях получения и характеристика монокристаллов  $\text{LaB}_6$ , полученных зонной плавкой, приведены в табл. 2. Для проведения процесса предварительно получают заготовки из  $\text{LaB}_6$  в виде прутков или штабиков необходимого размера. От состава и качества таких заготовок во многом зависит качество получаемых монокристаллов. Для создания расплавленной зоны в образце используют различные способы нагрева. Так, для получения монокристаллов или поликристаллических слитков относительно большого диаметра (4–7 мм) применяли высокочастотный [27, 31] или электроннолучевой нагрев [21]. При получении монокристаллов малого диаметра ( $\sim 1$  мм и меньше) успешно использовали электродуговой [29, 30] и лазерный способы нагрева [28]. Для предотвращения диссоциации и испарения  $\text{LaB}_6$  процесс зонной плавки проводят в атмосфере защитного газа, чаще всего аргона [27–30]. Применяют также азот, водород и гелий [21]. Многократными проходами зоны удается снизить содержание примесей до уровня  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  масс. % (см. табл. 2). По данным [29], за один проход зоны можно снизить общее содержание

Таблица 2

Получение монокристаллов  $\text{LaB}_6$  жидкофазным методом (способом зонной плавки)

Условия получения			Характеристики полученных монокристаллов		Ссылки
состав исходной заготовки $c_{\Sigma}^{\Pi}$ , масс. %	атмосфера; давление, мм рт. ст.	формула	примеси, масс. %	направление роста; размеры кристалла, мм	
$\text{LaB}_6$ ; 99,9	Ar; $1,1 \cdot 10^4$	$\text{LaB}_6$	примесей не обнаружено (3 прохода зоны)	не установлено; $l=60$ , $d=7$	[27]
$\text{LaB}_6 > 99,0$ ; $\text{LaB}_6 + (1,6 \div 2)$	$\text{N}_2$ ; 20	$\text{La}_x\text{B}_6$ , где $0,85 < x < 1,0$	$c_{\Sigma}^{\Pi} < 0,1$ (микропоры) (1 проход зоны)	не установлено; $l=25$ , $d=3,6$	[21]
$\text{LaB}_6$ ; $c_{\Sigma}^{\Pi}=0,485$	Ar; 760	—	$c_{\Sigma}^{\Pi}=0,043$ (2 прохода зоны)	$\langle 100 \rangle$ ; $l=60$ , $d=1,1$	[28]
$\text{LaB}_{6,00 \pm 0,03}$ ; $\text{LaB}_{5,99}$ и $\text{LaB}_{5,81}$	Ar; 52	$\text{LaB}_{6,00 \pm 0,15}$ , $\text{LaB}_{5,86}$ , $\text{LaB}_{5,72}$	$c_{\Sigma}^{\Pi}=0,0045$ (3 прохода зоны)	$\langle 110 \rangle$ ; $l=23 \div 26$ , $d=0,25 \div 1,50$	[29,30]
$c_{\Sigma}^{\Pi}=1,125$	инертный газ	$\text{LaB}_6$	$c_{\Sigma}^{\Pi}=0,015$	не установлено; $l=120$ , $d=7$	[31]
$\text{La} + \text{B}$ ; $c_{\Sigma}^{\Pi}=1,6$	Ar; 760	$\text{LaB}_{5,9}$ , $\text{LaB}_6$	$c_{\Sigma}^{\Pi}=0,01$ (3 прохода зоны)	отклонение от $\langle 111 \rangle$ равно $5^\circ$ ; $l=120$ , $d=10$	[32,33]

Примечания:  $c_{\Sigma}^{\Pi}$  — общее содержание примесей;  $l$  — длина,  $d$  — диаметр кристалла.

ние примесей (переходные металлы IV—VIII группы Cu, Al, Ca и др.) в 13—69 раз, т. е. практически до уровня  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  масс. %, а за три прохода — в 315 раз, т. е. примерно до  $10^{-3}$  масс. %.

В большинстве работ исходный  $\text{LaB}_6$  имел стехиометрический состав. Однако некоторые исследователи специально применяли исходные образцы, обедненные лантаном (т. е. с добавкой бора). Так, в [21] установлено, что для получения заготовок хорошего качества необходимо к порошку  $\text{LaB}_6$  добавить порошок бора (2 моля бора на 1 моль  $\text{LaB}_6$ ). Полученные монокристаллы действительно были хорошего качества, но содержали избыток бора и, кроме того, фазу  $\text{LaB}_4$ . Ее присутствие можно объяснить захватом этой фазы при большой скорости кристаллизации, которая в [21] была на порядок больше, чем в других работах.

Распределение фазы  $\text{LaB}_4$  было ориентированным, а ее присутствие практически не сказывалось на качестве лаэграмм монокристаллов  $\text{LaB}_6$ . Наряду с заготовками стехиометрического состава в работе [28] использован также образец, содержащий избыток бора (86,9% B). Анализ температур плавления позволил авторам предположить, что состав получаемых монокристаллов при наивысшей точке плавления смещен от стехиометрического соотношения в сторону избыточного содержания бора. Этот вывод предвосхитил результаты работы [5], в которой рассмотрена диаграмма состояния системы La—B. В работе [28] была также обнаружена фаза  $\text{LaB}_4$  в образцах, полученных из заготовок стехиометрического состава. Ее наличие связывали с инконгруэнтным плавлением  $\text{LaB}_6$ .

Как уже указывалось выше, согласно данным [5] (см. рис. 1), получение жидкофазным методом, в том числе и способом зонной плавки, стехиометрического  $\text{LaB}_6$  невозможно, даже если использовать нестехиометрические исходные соотношения La и B с учетом различия скоп-

ростей их испарения при температурах выращивания. Однако в некоторых работах [27, 31, 33] (см. табл. 2) гексaborиду лантана на основании химического анализа (в пределах его точности) приписывают формулу  $\text{LaB}_6$ . Следует отметить, что в этих работах не приведены, к сожалению, конкретные количества В и La в полученных монокристаллах  $\text{LaB}_6$  и не указана также точность анализа. Поэтому в этих случаях трудно судить о точном соотношении В и La в монокристалле и о точной формуле полученного гексaborида.

Этого недостатка лишена химико-аналитическая работа [30], авторы которой специально уделили внимание вопросу о стехиометрии выращенных кристаллов  $\text{LaB}_6$  (см. табл. 2) и о содержании в них примесей. Все полученные ими монокристаллы были обеднены бором как по сравнению со стехиометрическим составом, так и по сравнению с составом исходной заготовки, но в то же время не содержали включений фазы  $\text{LaB}_4$ . В кристаллах были обнаружены значительные количества углерода. Обеднение кристаллов бором авторы [30] объяснили образованием соединения бора с углеродом при взаимодействии последнего с расплавом  $\text{LaB}_6$  (не приводя, однако, экспериментальных доказательств). На основании данных химического анализа и измерения плотности полученных монокристаллов  $\text{LaB}_6$  ими был сделан вывод о дефектности борной подрешетки и о возможном внедрении атомов La на места отсутствующих октаэдров из атомов бора.

Таким образом, жидкофазный метод хотя и позволяет получать большие по размерам монокристаллы высокой чистоты, но обладает такими недостатками, как непостоянство состава получаемых монокристаллов  $\text{LaB}_6$ , их нестехиометричность и наличие во многих случаях включений  $\text{LaB}_4$  и В.

### 3. Кристаллизация из растворов

Сущность растворного метода заключается в массовой или затравочной кристаллизации тугоплавких соединений из металлических, солевых или гидротермальных растворов. Кристаллизация протекает за счет постоянных или переменных пересыщений растворов, создаваемых испарением растворителя или понижением температуры и связанным с этим уменьшением растворимости кристаллизуемого вещества. Управление кристаллизацией достигается использованием затравок, помещаемых в раствор, а также установлением специальных режимов испарения растворителя и охлаждения или подпитки системы [22].

Различие способов в данном методе определяется природой растворителя (элементы, соединения, металлы, соли) и его отношением к растворенным веществам (т. е. способностью к образованию с ними соединений) [22]. Интерес к растворному методу определяется возможностью получения с его помощью различных морфологических разновидностей монокристаллов — игл, пластин, изометричных кристаллов, а также сравнительно низкими температурами процессов и технологической простотой. До настоящего времени для получения монокристаллов растворным методом применяли только кристаллизацию из растворов в металлических расплавах и электрокристаллизацию. Сведения о полученных этими способами кристаллах приведены в табл. 3.

Рассмотрим несколько подробнее растворный метод, который, по нашему мнению, обладает оптимальными возможностями для получения монокристаллов  $\text{LaB}_6$  стехиометрического состава. Для управления процессом кристаллизации  $\text{LaB}_6$  из раствора в расплаве Al необходимы сведения о фазовых равновесиях в тройной системе La—В—Al при различных температурах, а также данные о полтермическом разрезе диаграммы состояния системы  $\text{LaB}_6$ —Al. Наличие таких данных позволяет установить:

- 1) температурную зависимость растворимости  $\text{LaB}_6$  в расплаве Al;
- 2) соотношение фаз и их превращения в процессе кристаллизации.

Однако диаграмма состояния системы La—В—Al до сих пор не построена. Из приводимого в [46] изотермического сечения диаграммы со-

Получение монокристаллов  $\text{LaB}_6$  растворным методом

Исходные компоненты			Условия получения			Характеристики монокристаллов			Ссылки
Состав (масс. %); масса (г) растворителя	чистота В и La (масс. %); отношение В/La	$c$ , масс. %	$T$ , К	$t$ , ч	$v$ , град/ч	форма и размеры кристаллов, мм	метод анализа; формула	$c_{\Sigma}^{\text{п}}$ , масс. %	
Al (99,9999) —	B (99,99), La (99,9); 6:1	13,35	1773	0,16	25	иглы $5,0-7,0 \times 0,1 \times 0,1$ ; пластины $2,00 \times 3,00 \times 0,05$ ; кубы	—	0,01	[34,35,36,37]
Al(99,9); 59—140	B (99,99), La (99,9); 4,98:1	$2,4 \div 3,6$	1473	$5 \div 10$	$6,2 \div 75$	иглы $5,0 \times 0,5 \times 0,5$ ; пластины; кубы	—	0,045	[38]
Al(99,8); 58	B (99,8), La 99,5 5,8:1	3,06	1773	8	30	иглы; пластины; кубы	—	0,005—0,01	[39]
Al(99,99); —	B (>99), La (>99); 6:1 или 12:1	$5 \div 10$	1573—1673	$2 \div 10$	—	иглы $10,0 \times 0,5 \times 0,4$ ; пластины $6,00 \times 7,00 \times 0,15$ ; кубы $1,90 \times 0,85 \times 0,85$	химический анализ **; $\text{LaB}_{5,86}$ (31,0 масс. % B), $\text{LaB}_{6,04}$ (32,0 масс. % B)	0,056 (Al)	[40—43]
Al; 41	B (99,9), $\text{La}_2\text{O}_3$ ; $(4 \div 8):1$	10	1773	120	$5 \div 20$	иглы $5 \times 1 \times 1$ ; пластины $2,0 \times 2,0 \times 0,1$ ; кубы $1 \times 1 \times 1$	микрозонд; $(30,00 \pm 0,08$ масс. % B)	—	[44]
*—	—	—	1073	$200 \div 300$	без охлаждения	кубы $6 \times 6 \times 5$	микрозонд $\text{La}_{0,67}\text{B}_6 \div \text{La}_{0,87}\text{B}_6$	—	[45]

Обозначения.  $c$  — концентрация  $\text{LaB}_6$  в растворе,  $t$  — время выдержки,  $v$  — скорость охлаждения.

\* Кристаллы получены способом электрокристаллизации из солевых расплавов (состав ванны, мол. %):  $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,1-4$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 = 33,5$ ;  $\text{Li}_2\text{O} = 31,2$ ;  $\text{LiF} = 33,1$ .

\*\* Расчетное содержание бора в  $\text{LaB}_6$  составляет 31,8 масс. %.

стояния при 873 К следует, что тройные соединения в этой системе отсутствуют, а  $\text{LaB}_6$  находится в равновесии с  $\text{Al}$ , что свидетельствует о возможности получения его кристаллов из расплава  $\text{Al}$ . Поскольку равновесия  $\text{LaB}_4$ — $\text{Al}$  на изотермическом сечении нет, фаза  $\text{LaB}_4$  не должна кристаллизоваться и загрязнять кристаллы  $\text{LaB}_6$ . Данные о температурной зависимости растворимости  $\text{LaB}_6$  в расплаве алюминия отсутствуют; для расчета состава исходной шихты авторы многих работ приближенно оценивают растворимость  $\text{LaB}_6$  по растворимости бора в алюминии при выбранной температуре. Такая оценка является очень приближенной и, по-видимому, завышенной, но она необходима для выбора режима кристаллизации  $\text{LaB}_6$ .

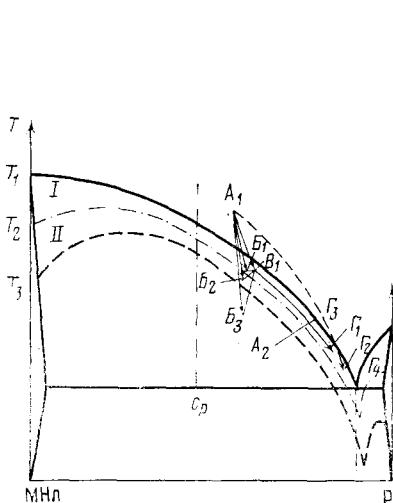


Рис. 2

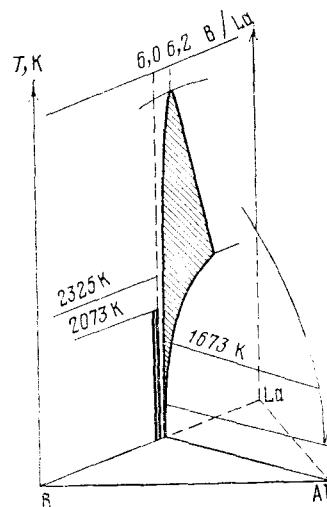


Рис. 3

Рис. 2. Схема метастабильной области на политермическом разрезе диаграммы состояния в системе МНл—Р и режимы массовой кристаллизации (по [47]).

Рис. 3. Схема политермического разреза диаграммы состояния системы  $\text{LaB}_6$ — $\text{Al}$  (по [47]).

Общее представление о режимах кристаллизации можно составить на основании рис. 2, на котором изображена схема политермического разреза с метастабильной областью диаграммы состояния в системах тугоплавкое соединение (МНл) — металл-растворитель (Р) и возможные варианты режимов массовой кристаллизации.

Метастабильная область, ограниченная жирными линиями, делится штрихпунктирной линией на две части, в которых происходит спонтанное единичное (часть I с температурным интервалом  $T_1$ — $T_2$ ) и массовое (часть II с интервалом  $T_2$ — $T_3$ ) образование зародышей (но не такое массовое, как в лабильной области — ниже температуры  $T_3$ ). Система, нагретая до необходимой температуры и выдержанная необходимое время для спекания и гомогенизации раствора-расплава, может быть охлаждена по нескольким режимам, оптимальным из которых является режим  $A_1, B_1, G_1$ . Нагретую и выдержанную при температуре  $A_1$  систему быстро охлаждают до температуры  $B_1$  для образования сравнительно небольшого числа зародышей, затем температуру поднимают до  $B_1$  для растворения части наиболее неустойчивых зародышей (и уменьшения их общего числа с целью получения более крупных кристаллов), и далее охлаждение ведут по линии  $B_1, G_1$ , которая симметрична кривой растворимости кристаллизуемого соединения. Другие режимы (см. рис. 2) приводят к образованию меньших по размерам и менее совершенных монокристаллов и могут быть использованы лишь в случае необходимости [47].

Монокристаллы  $\text{LaB}_6$  стехиометрического (или весьма близкого к нему) состава получаются при кристаллизации растворным методом системы согласно политермическому разрезу  $\text{LaB}_6\text{—Al}$  (см. рис. 3), начиная с температуры 2073 К, при которой левая граница области гомогенности  $\text{LaB}_6$  «начинает» совпадать со стехиометрическим составом вплоть до низких температур. Именно это обстоятельство обуславливает определенные преимущества растворного метода по сравнению с другими методами получения монокристаллов  $\text{LaB}_6$  стехиометрического состава.

Кристаллы  $\text{LaB}_6$  обычно получают следующим образом. Навески бора и лантана (в стехиометрическом соотношении) вместе с алюминием помещают в алундовый тигель или лодочку, нагревают в защитной атмосфере аргона до выбранной температуры, выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов для гомогенизации расплава, затем резко снижают и вновь быстро поднимают температуру и после

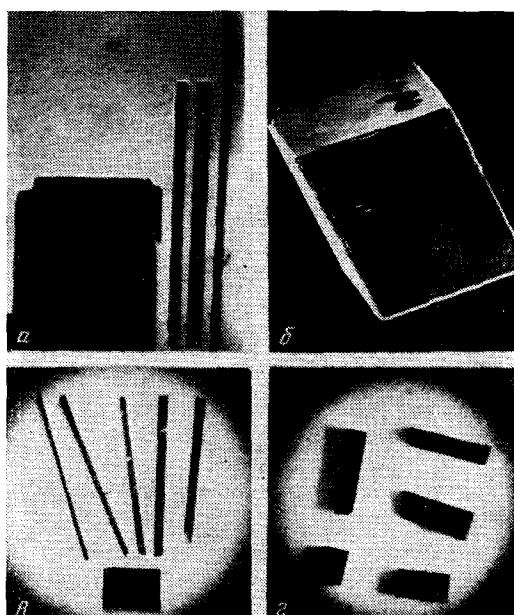


Рис. 4. Общий вид монокристаллов гексаборида лантана и твердых растворов типа  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_6$ , полученных из алюминия: *а* — иглы и пластины  $\text{LaB}_6$ ; *б* — кубические кристаллы  $\text{LaB}_6$ ; *в* — твердый раствор  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ ; *г* — твердый раствор  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{B}_6$ ; увеличение в 6 раз (*а*, *в*, *г*) и в 500 раз (*б*)

этого охлаждают систему с ускорением до 873 К (см. рис. 2) [47]. Основное условие кристаллизации: точка  $B_{1(2)}$  должна всегда лежать внутри метастабильной области (лучше — в верхней ее части). Режимы массовой кристаллизации (рис. 2):  $A_1B_1G_1$  — оптимальный;  $A_1B_2B_1G_1$  — режим, возможный при широкой области гомогенности кристаллизующегося соединения;  $A_1G_2$  — «неправильный» режим, приводит к получению очень мелких кристаллов;  $A_2G_3G_4$  — режим, возможный при недостаточно высокой температуре синтеза.

После охлаждения алюминиевые слитки растворяют в разбавленных  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  для выделения кристаллов  $\text{LaB}_6$ . В качестве исходных компонентов используют не только металлический  $\text{La}$ , но и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . При этом в расплаве алюминия протекает реакция  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{Al} \rightarrow \text{LaB}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{другие продукты}$  [44, 48].

В исследованном интервале температур 1473—1773 К (см. табл. 3)  $\text{LaB}_6$  кристаллизуется из раствора в расплаве  $\text{Al}$  в виде трех морфологических разновидностей — игл, пластин и изометрических кубических кристаллов (рис. 4, *a*, *b*), причем размеры игл и пластин существенно

превосходят размеры кубических кристаллов. В [38] показано, что в условиях эксперимента (см. табл. 3) образуется больше игольчатых кристаллов, чем кристаллов другой морфологии. Например, при скорости охлаждения 75 град/ч численное отношение кристаллов разной формы (иглы : пластины : кубы) составило 76 : 23 : 1. В [43] найдено, что это соотношение зависит от концентрации  $\text{LaB}_6$  в Al: увеличение концентрации приводит к увеличению числа пластинчатых кристаллов.

В работе [49] по лауэграммам установлено, что пластины и иглы  $\text{LaB}_6$  огранены гранями куба {100}, т. е. пластины имеют большую грань (100) (площадью в несколько  $\text{мм}^2$ ), а иглы вытянуты в направлении <100>. Это подтверждается и данными по травлению монокристаллов [38, 42]. Некоторые кристаллы имеют гладкие грани, на других наблюдаются конусы и ступени роста, встречаются также скелетные формы роста в виде полых кубов и игл, что свидетельствует о высокой степени пересыщения при кристаллизации (рис. 4, б). Установлено [49], что многие монокристаллы являются блочными, причем у пластин максимальная разориентация блоков достигает  $2^\circ$ , а у игл она много меньше и составляет  $\sim 10'$  (разориентацию блоков рассчитывали по фотографиям увеличенных лаузятен).

Состав полученных монокристаллов  $\text{LaB}_6$  количественно определяли только в двух работах [42, 44]. В них же авторы исследовали влияние отношения B/La в исходной шихте на состав получаемых кристаллов. В [42] химическим анализом установлено, что состав кристаллов при стехиометрическом исходном соотношении в общем соответствует формуле  $\text{LaB}_{6.0}$ . При исходном отношении 12 : 1 в полученных кристаллах наблюдался недостаток бора ( $\text{LaB}_{5.86}$ ). В [44] исходное отношение B/La варьировали в пределах (4—8) : 1, однако не обнаружили различия в составе полученных кристаллов. Приводимый в этой работе состав монокристаллов гексаборида лантана характеризуется недостатком бора. Следует отметить, что, несмотря на избыток бора в исходной шихте, до сих пор ни в одной работе путем кристаллизации из расплава Al не были получены монокристаллы фазы  $\text{LaB}_9$ .

В некоторых кристаллах  $\text{LaB}_6$  наблюдали включения алюминия [38, 42]. Такие явления захвата растворителя наблюдаются при больших скоростях роста кристаллов из растворов [50]. Режимы кристаллизации следует выбирать таким образом, чтобы избежать образования подобных включений.

При кристаллизации из расплава Al образуются кристаллы гексаборида лантана разного цвета: от яркого пурпурного до фиолетового и голубого. В литературе известны попытки связать голубой цвет кристаллов  $\text{LaB}_6$  с присутствием в них мелкодисперсных включений свободного бора [13] или с небольшим дефицитом лантана [3, 6, 19] (например, в [6] указано содержание La, равное 66 масс. %). В то же время рентгеновский микрозондовый анализ кристаллов разного цвета, полученных растворным методом, показал одинаковое содержание в них бора [44]. В [49] обнаружено, что после непродолжительного травления в разбавленной  $\text{HNO}_3$  все кристаллы приобретают яркий пурпурный цвет, но постепенно синеют при длительной экспозиции на воздухе. В работах [44, 49] сделан вывод о том, что различие цвета кристаллов связано с состоянием их поверхности (скорее всего, с наличием окисной пленки).

Общее содержание примесей в монокристаллах  $\text{LaB}_6$ , по данным

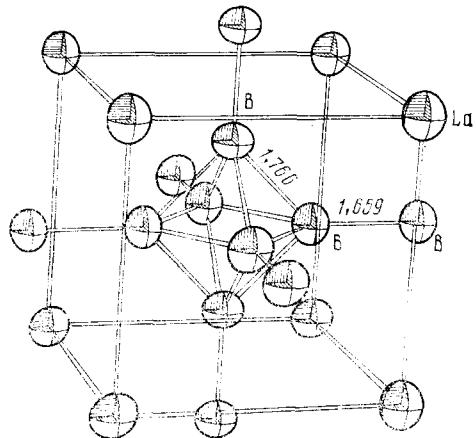


Рис. 5. Кристаллическая структура  $\text{LaB}_6$ ; показаны эллипсоиды тепловых колебаний атомов (по [54, 55])

спектрального анализа, находится в пределах 0,005—0,05 масс.% (см. табл. 3), что вполне сравнимо с чистотой кристаллов, полученных зонной плавкой (табл. 2). Более чистые кристаллы можно получить, очевидно, из более чистых исходных компонентов при условии учета коэффициентов распределения различных примесей.

Способом кристаллизации из раствора в расплаве Al также получены монокристаллы  $\text{LaB}_6$  с изотопами  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ , необходимые для различных исследований [49].

С целью улучшения эмиссионных свойств катодов из  $\text{LaB}_6$  в ряде работ [40, 44, 48, 51, 52] получены монокристаллы твердых растворов типа  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_6$ , где M — редкоземельные (Ce, Gd, Tb, Pr, Nd, Sm, Dy, Y) и щелочноземельные (Ba) металлы, а  $x$  изменяется в пределах от 0,02 до 0,70 атомных долей. По размеру они близки к кристаллам чистого  $\text{LaB}_6$  (иглы и пластины, см. рис. 4, в, г). В [44] отмечено, что между исходным составом компонентов и составом кристаллов твердых растворов не наблюдается точной корреляции. Несоответствие состава кристаллов исходному соотношению  $\text{LaB}_6/\text{MB}_6$  достигает для отдельных кристаллов  $\pm 15$  мол.%. По данным [52], этот разброс составляет менее 8 ат.%.

Следует упомянуть еще способ электрокристаллизации из солевых расплавов, которым получен довольно большой кубический монокристалл  $\text{LaB}_6$  [45] (см. табл. 3). Этот способ отличается тем, что электролиз расплавленных солей (или окислов) ведут при постоянной температуре. Движущей силой процесса кристаллизации является при этом градиент приложенного напряжения. Электролиз проводили при постоянном напряжении в пределах 1,85—2,1 В, что обеспечивало величину плотности катодного тока ( $20$ — $40$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), необходимую для роста кристаллов. К сожалению, в работе [45] не указаны состав и содержание примесей в монокристаллах  $\text{LaB}_6$ , выращенных на затравку, что не позволяет провести сравнение с другими данными.

Сравнение методов получения монокристаллов гексаборида лантана (табл. 4) показывает, что наивысшие температуры применяют в жидкофазном методе; в газофазном и растворном методах максимальные температуры процессов близки и примерно в два раза ниже  $T_{\text{пл}}$  гексаборида лантана; в жидкофазном методе достигается наибольшая скорость получения монокристаллов. Хотя в принципе каждый из этих методов позволяет с помощью затравки выращивать монокристаллы, ориентированные в определенном кристаллографическом направлении, такая возможность реализована лишь для жидкофазного метода. Различные морфологические разновидности идиоморфных монокристаллов получают только растворным методом. Предельное содержание примесей в монокристаллах, полученных различными методами, примерно одинаково. Учет формы области гомогенности  $\text{LaB}_6$ , в частности при кристаллизации растворным методом, позволяет получать монокристаллы стехиометрического (или очень близкого к нему) состава. Применение жидкофазного метода часто приводит к образованию включений  $\text{LaB}_4$  и B, а применение растворного метода — включений Al.

Наиболее совершенные монокристаллы удается вырастить растворным методом: у таких кристаллов наблюдается наименьшая разориентация блоков и малая плотность дислокаций. Получение монокристаллов заранее заданной формы можно осуществить лишь растворным и жидкофазным методами (в последнем случае — только путем профилирования по способу Степанова [53]). Эти обстоятельства следует иметь в виду при обсуждении перспектив развития рассмотренных методов. В целом нельзя отдать предпочтение тому или иному методу. Каждый из них, имея свои преимущества и недостатки, позволяет получать монокристаллы удовлетворительного качества. Учитывая практическую потребность в монокристаллах в форме игл и пластин для изготовления термо- и автоэмиссионных катодов и трудность выращивания таких кристаллов жидкофазным методом, можно сделать вывод о некотором пре-

Таблица 4

Сравнение методов получения монокристаллов LaB<sub>6</sub>

Параметры	Методы		
	газофазный	жидкофазный	растворный
Условия получения			
Температурный интервал, K	1273—1723	выше 2988 (степень перегрева не указана)	1073—1773
Интервалы времени выращивания или скорость вытягивания (охлаждения)	0,5÷3 ч	18÷420 мм/ч	5÷75 град/ч
Другие особенности и перспективы методов	возможность получения ориентированных регулярных структур	выращивание на затравках	возможность выращивания кристаллов, ориентированных в определенном направлении; электрокристаллизация
Характеристики полученных монокристаллов			
Максимальные размеры, мм	$l=5$ (иглы), $d=2 \cdot 10^{-5}$	$l \leq 120$ (стерхи), $d=1 \div 10$	иглы $10,0 \times 0,5 \times 0,4$ ; пластины $6,00 \times 7,00 \times 0,15$ ; кубический кристалл $6 \times 6 \times 5$
Количество примесей, масс. %	в пределах чувствительности микрозонда	$10^{-1} \div 10^{-4}$	Al до $2 \cdot 10^{-1} \div (5 \div 10) \cdot 10^{-3}$
Структурное совершенство (разориентация блоков)	нет данных	от 20° до нескольких градусов	пластины—до 2°, иглы—до 10'
Плотность дислокаций, $\text{см}^{-2}$ и символ грани	$10^4 \div 10^5$ ; (100)	$10^6 \div 10^7$ ; (100)	$10^3 \div 10^5$ ; (100)
Возможность получения монокристаллов стехиометрического состава	есть	нет	есть

имущество растворного метода получения LaB<sub>6</sub> стехиометрического состава.

Это достаточно убедительно подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [17, 54, 55] трех монокристаллов LaB<sub>6</sub>, полученных растворным методом при различных соотношениях B/La в расплаве Al и разных температурах (B/La=9:1 и 5:1 при 1673 K; B/La=9:1 при 2073 K). Точные данные о кристаллической структуре LaB<sub>6</sub>, представленные в табл. 5, оказались весьма неожиданными. Вместо дефектности подрешетки лантана, которую можно было бы ожидать для составов, богатых бором [3, 10], у всех трех исследованных кристаллов независимо от их состава наблюдалось полное заполнение позиций лантана и небольшая дефектность подрешетки бора. Отсюда следует, что представления об области гомогенности LaB<sub>6</sub> (см. рис. 3), по крайней мере начиная с 2073 K и ниже, нуждаются в уточнении: с линией стехиометрического состава совпадает не левая, а правая граница солидуса (схема подобной области представлена в [6] с той лишь разницей, что со стехиометрическим составом у нее совпадает левая граница).

Таблица 5

Результаты уточнения структуры LaB<sub>6</sub> (по данным [54,55])

Структурные параметры	Кристалл № 1	Кристалл № 2	Кристалл № 3
Позиционный параметр атома бора, $x_B$	0,19956 (16)	0,19957 (15)	0,19948 (14)
Фактор заселенности и позиций бора, %	96,4 (7)	97,2 (5)	98,2 (5)
Изотропный температурный фактор лантана $U_{iso}$ , Å <sup>2</sup>	0,00535 (3)	0,00551 (2)	0,00525 (2)
Анизотропный температурный фактор бора, Å <sup>2</sup> : $U_{11}$ $U_{22}=U_{33}$	0,0031 (2) 0,0044 (2)	0,0032 (2) 0,0046 (1)	0,0031 (2) 0,0046 (1)
Фактор расходимости $R$ , %	1,36 (935 отражений)	1,40 (1224 отражения)	1,15 (1190 отражений)
Атомные отношения B/La: по данным рентгеноносского анализа по данным химического анализа	5,76 5,7	5,80 —	5,86 6,8

Примечания. В скобках указаны стандартные погрешности. Использованы следующие исходные отношения в расплаве и температуры: кристалл № 1 — B/La=9:1,  $T=1673$  К; кристалл № 2 — B/La=5:1,  $T=1673$  К; кристалл № 3 — B/La=9:1,  $T=2073$  К.

Другим весьма интересным результатом работы [54, 55] является впервые установленная существенная анизотропия тепловых колебаний атомов бора (см. рис. 5 и табл. 5). Из рис. 5 видно, что тепловые колебания атомов бора в направлении связи между октаэдрами меньше, чем в направлении связи внутри октаэдра. Это согласуется с данными исследований монокристаллов LaB<sub>6</sub> методом рамановской спектроскопии [56, 57], согласно которым силовые постоянные меж- и внутриоктаэдрических связей B—B составляют 2,18 и 1,28 мдин·Å<sup>-1</sup> соответственно. Следует отметить также, что амплитуда тепловых колебаний атомов La больше, чем атомов B (см. табл. 5). Это указывает на жесткость борной подрешетки, в пустотах которой относительно свободно колеблются атомы лантана. Рассмотренные особенности кристаллической структуры гексаборида лантана определяют многие его свойства, которые рассмотрены ниже.

#### IV. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

В этой главе мы попытаемся по возможности проследить связи между свойствами монокристаллов LaB<sub>6</sub> и их составом.

##### 1. Электрофизические свойства

Электрофизические свойства монокристаллов LaB<sub>6</sub> исследованы в основном на образцах, полученных способом зонной плавки [27, 58, 59]. Полученные данные подтверждают металлический характер LaB<sub>6</sub>, установленный ранее для поликристаллических образцов [10]. Измерения эффекта Холла на образцах двух типов (на образцах, полученных зонной плавкой за 1 проход зоны, и на монокристаллах, образовавшихся за 3 прохода зоны) показали, что постоянная Холла ( $R_H$ ) для них одинакова, т. е. не зависит от чистоты кристаллов [27]. Рассчитанная из  $R_H$  концентрация носителей составляет  $\sim 1$  электрон на атом La, что согла-

суется со схемой зонной структуры гексаборидов трехвалентных редкоземельных металлов, предложенной еще в ранних работах [60, 61]. Важной характеристикой монокристаллов  $\text{LaB}_6$  является отношение удельных электрических сопротивлений при 300 и 4,2 К ( $\rho_{300}/\rho_{4,2}$ ). Как известно, электросопротивление металлов при комнатной температуре в основном обусловлено рассеянием электронов проводимости на акустических фонах, а при температуре жидкого гелия — рассеянием на примесных атомах и дефектах решетки [62]. Поэтому указанное отношение очень чувствительно к качеству кристаллов: чем меньше в них примесей и дефектов, тем меньше остаточное удельное электросопротивление  $\rho_{4,2}$  и тем больше  $\rho_{300}/\rho_{4,2}$ . Действительно, для плавленых поликристаллических образцов (1 проход зоны) с содержанием примесей  $10^{-1} \div 10^{-2}$  масс. % это отношение равно  $20 \div 45$  [27, 59], в то время как у более чистых монокристаллов (3 прохода зоны) с содержанием примесей  $\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$  масс. % оно составляет  $200 \div 450$  [27, 58] и даже достигает 740 [63]. У монокристаллов, полученных растворным методом, отношение  $\rho_{300}/\rho_{4,2} \approx 200$  [35] соответствует нижнему пределу для зонноПлавленых кристаллов. Однако при этом следует учсть возможную погрешность измерения этой величины для кристаллов малого размера.

В работе [58] исследована температурная зависимость электрического сопротивления зонно-плавленного монокристалла ( $\rho_{300}/\rho_{4,2} = 450$ ) в области 360—4,2 К и установлено, что для ее описания необходимо учсть также вклад от рассеяния электронов на оптических фонах, которое начинается при температуре  $\sim 100$  К. При 300 К этот вклад составляет  $\sim 30\%$  от общей величины удельного сопротивления  $\text{LaB}_6$ . Возможность рассеяния электронов на оптических фонах является важным отличием  $\text{LaB}_6$  от металлов-элементов и подтверждает ионный характер взаимодействия между подрешетками бора и лантана [60]. Исследование динамического сопротивления монокристалла  $\text{LaB}_6$  при 1,7 К методом спектроскопии точечных контактов подтвердило преобладание процессов электрон-фононного взаимодействия в рассеянии электронов [64].

На монокристаллах, полученных растворным и жидкофазным методами, проведены экспериментальные исследования магнетосопротивления и эффекта де Гааза-ван-Альфена [35, 63, 65]. В этих работах предложены модели поверхности Ферми для  $\text{LaB}_6$ , которые в основных чертах согласуются между собой и с расчетами зонной структуры  $\text{LaB}_6$  [66—68]. Согласно данным работ [35, 63, 65], зона проводимости  $\text{LaB}_6$  имеет большую ширину, а электроны проводимости почти не обладают *s*-характером вследствие гибридизации 5d-орбиталей атомов лантана с 2s—2p-орбиталями атомов бора. Исследование энергетической структуры валентной зоны путем изучения угловой зависимости фотоэмиссии с грани (100) полученного зонной плавкой монокристалла  $\text{LaB}_6$  [69] показало наличие в ней нескольких подзон, положение которых совпадает с расчетными данными [67] в пределах  $\sim 0,5$  эВ.

Сведения о зонной структуре могут быть также получены из спектров отражения, исследования которых проведены на полученных зонной плавкой поликристаллических образцах и пленках  $\text{LaB}_6$  в области энергий 0,05—6 эВ [25, 70—74].

## 2. Оптические свойства

Оптические свойства монокристаллов  $\text{LaB}_6$  в широком интервале энергий 0,05—40 эВ впервые исследованы на пластинчатых кристаллах (мозаика из пластин), полученных растворным методом [75, 76]. В спектре отражения  $\text{LaB}_6$  (рис. 6, *a*, кривая 1) наблюдается глубокий минимум при энергии 2,1 эВ, вызванный взаимодействием света с электронами проводимости. Ему соответствует острый максимум функции потерь ( $-\dot{\epsilon}^{\text{pp}}/\epsilon^{-1}$ ) (рис. 6, *b*, кривая 3). При энергии больше 2,1 эВ наблюдается резкое возрастание мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  (рис. 6, *b*, кривая 2), что указывает на существование межзон-

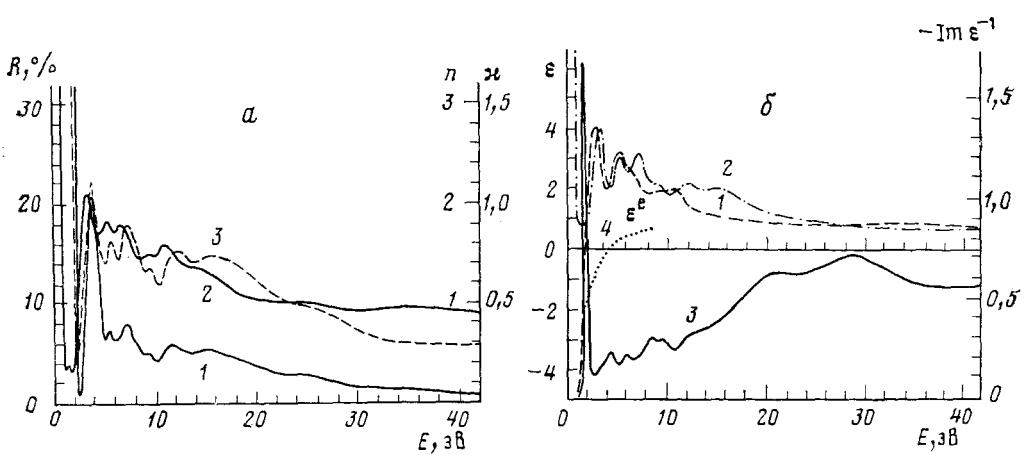


Рис. 6. Зависимости оптических постоянных  $\text{LaB}_6$  от энергии  $E$  падающего излучения (по [75, 76]); *а* — коэффициент отражения  $R$  (1), показатель преломления  $n$  (2) и коэффициент экстинкции  $x$  (3); *б* — действительная  $\epsilon_1$  (1) и мнимая  $\epsilon_2$  (2) части функции диэлектрической проницаемости и функция потерь  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  (3)

ных (прямых запрещенных) переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости, дно которой заполнено электронами. Поэтому спектры оптических постоянных в рассматриваемой области энергии определяются как электронами проводимости, так и межзонными переходами и, следовательно, частота  $\omega_{\min}$ , соответствующая  $R_{\min}$ , не совпадает с плазменной частотой  $\omega_p$ . Выделение вклада от электронов проводимости ( $\epsilon^e$ ) (рис. 6, б, кривая 4) в вещественную часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  (рис. 6, б, кривая 1) позволило установить истинное значение плазменной частоты  $\omega_p$ . Анализ функции характеристических потерь ( $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ ) (рис. 6, б, кривая 3) свидетельствует о наличии широкого максимума при энергиях 27—30 эВ, что связано с проявлением плазменных колебаний валентных электронов. Расчетная величина энергии этих колебаний равна 20 эВ, т. е. как и в случае электронов проводимости, наблюдается сдвиг частоты плазменных колебаний вследствие межзонных переходов. Сходство спектральных зависимостей функции характеристических потерь  $\text{LaB}_6$  и бета-ромбоэдрической модификации элементного бора указывает на определяющую роль атомов бора в формировании спектра гексаборидов в области больших энергий [76].

Борная подрешетка  $\text{LaB}_6$  определяет и вид его спектра комбинационного рассеяния, исследованного на полученных зонной плавкой монокристаллах [56, 77]. Спектры снимали на полированных поверхностях (100) и (111) монокристаллов. Наблюдались несколько пиков, которые были приписаны трем модам решеточных колебаний, активным в рамановской области:

	Данные [56]	Данные [77]	
$A_{1g}$	$1258 \text{ см}^{-1}$	$1262 \text{ см}^{-1}$	$B$ — В-связь
$E_g$	$1120 \text{ см}^{-1}$	$1138 \text{ см}^{-1}$	$B$ — В-связь
$F_{2g}$	$682 \text{ см}^{-1}$	$688 \text{ см}^{-1}$	деформация борной подрешетки

В [77] наблюдали также пик при  $214 \text{ см}^{-1}$ , который связывали с рассеянием на дефектах кристаллической структуры. Подобный пик при  $208 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшийся в [58] на монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$  (где  $x = 0,02$  и  $0,046$ ), приписали локальному нарушению симметрии вследствие замещения La на Ba.

### 3. Механические свойства

Упругие свойства  $\text{LaB}_6$  также определяются преимущественно борной подрешеткой, о чем свидетельствуют результаты измерения упругих постоянных  $\text{LaB}_6$  на образцах, вырезанных в направлениях  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$

Таблица 6

Микротвердость монокристаллов LaB<sub>6</sub>, полученных различными методами

Метод получения; форма кристаллов; грань	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>		Нагрузка на индентор, г	Ссылки
	<i>H<sub>V</sub></i>	<i>H<sub>K</sub></i>		
Газофазный; иглы; (100)	3400—3700	—	50	[26]
Растворный; пластины, иглы; (100)	2620±80	—	100	[42]
Жидкофазный	2020	—	300	[21]
Жидкофазный; (100)	—	1850±90	—	[80]
(110)	—	1550±60	510	[80]
(111)	—	1490±70	—	[80]
Растворный; (100)	—	2450	50	[81]
То же	—	1980±130	200	[81]
»	—	1720	400	[81]

и ⟨111⟩ из полученных зонной плавкой монокристаллов [57]:

$$\begin{aligned}C_{11} &= 45,33 \cdot 10^{10} \text{ Па} \\C_{12} &= 1,82 \cdot 10^{10} \text{ Па} \\C_{44} &= 9,01 \cdot 10^{10} \text{ Па}\end{aligned}$$

Анизотропный фактор  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 0,41$ . Модуль Юнга, рассчитанный для направления ⟨100⟩, составляет  $45,18 \cdot 10^{10}$  Па, а значение, рассчитанное из силовых постоянных меж- и внутриоктаэдрических связей борной подрешетки [56], составляет  $40 \cdot 10^{10}$  Па. Согласие этих величин, по мнению авторов работы [57], свидетельствует о том, что величины упругих констант LaB<sub>6</sub> определяются жесткой подрешеткой бора. Большим вкладом ионного компонента в связь между борной и металлической подрешетками объясняют тот факт, что для LaB<sub>6</sub> анизотропный фактор  $A < 1$ , что обычно характерно для ионных кристаллов.

Модуль Юнга для полученного зонной плавкой поликристаллического LaB<sub>6</sub> составляет  $39,24 \cdot 10^{10}$  Па [78], т. е. он несколько меньше, чем у монокристаллов. Интересно отметить, что теоретический расчет модуля Юнга для LaB<sub>6</sub> [79] дает значение  $47,09 \cdot 10^{10}$  Па, т. е. значение модуля Юнга монокристаллов очень близко к теоретическому.

Данные о микротвердости монокристаллов LaB<sub>6</sub>, полученных различными методами, представлены в табл. 6. Эти величины микротвердости сильно отличаются друг от друга. Однако ввиду того, что измерения проводили при разной нагрузке, сравнение этих данных затруднительно. Наблюдается явная тенденция к уменьшению микротвердости с увеличением нагрузки на индентор. Кроме того, микротвердость, измеренная пирамидой Виккерса (*H<sub>V</sub>*), больше измеренной пирамидой Крупа (*H<sub>K</sub>*), что характерно для хрупких материалов [80]. Согласно [80], хрупкость LaB<sub>6</sub> сравнима с хрупкостью кремния.

Анизотропию микротвердости исследовали на полученных зонной плавкой монокристаллах [80] и на монокристаллах, полученных растворным методом [81]. В [81] найдена анизотропия твердости (полярная анизотропия) на грани (100): максимальная твердость наблюдалась при ориентации длинной диагонали индентора в направлении ⟨010⟩, а минимальная — в направлении ⟨011⟩ (разница между этими величинами составила 300 кГс/мм<sup>2</sup>). В [80] исследовали ретикулярную анизотропию микротвердости и установили, что наибольшая величина *H<sub>K</sub>* наблюдается на грани (100), где плотность атомов La максимальна, а наименьшая — на грани (111).

## 4. Эмиссионные свойства

В связи с применением катодов из гексаборида лантана для различных электронных приборов наибольший интерес представляют данные о термоэлектронной работе выхода φ. Как известно [82], плотность ка-

Таблица 7

Работа выхода с разных граней монокристаллов  $\text{LaB}_3$ , полученных жидкофазным и растворным методами

(100)		(110)		(111)		Ссылки
$\Phi_R$ , эВ	$\Phi_{ef}$ , эВ	$\Phi_R$ , эВ	$\Phi_{ef}$ , эВ	$\Phi_R$ , эВ	$\Phi_{ef}$ , эВ	
<b>Жидкофазный метод</b>						
2,4 $\pm$ 0,2 2,91	— 2,70	3,09 — 2,68 $\pm$ 0,03	2,98 — 2,64 $\pm$ 0,05	2,85 — 3,4 $\pm$ 0,2	3,35 — 2,90 $\pm$ 0,05	[85] [21] [86] [84] [87] [31]
2,86 $\pm$ 0,03	2,52 $\pm$ 0,05	2,74	2,88	2,0	— 2,98	[31]
—	2,75	—	—	—	—	
<b>Растворный метод</b>						
2,47 $\pm$ 0,06 — 3	— 2,38	— —	— 2,07	— —	— —	[36] [37] [88] [89] [52] [90]
— — 2,3 $\pm$ 0,4	2,70 $\pm$ 0,05 2,86 $\pm$ 0,04	— —	— —	— —	— —	

тодного тока  $I_c$  при термоэлектронной эмиссии определяется выражением Ричардсона — Дешмана:

$$I_c, \text{ А/см}^2 = AT^2 \exp(-e\varphi/kT) \quad (1)$$

где  $T$  — температура катода, К;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\varphi$  — работа выхода;  $A$  — постоянная Ричардсона. Работу выхода  $\varphi$  можно определить двумя способами: 1) графически по наклону прямой в координатах  $\lg(I/T^2) — e\varphi/kT$  (работу выхода, найденную таким способом, обозначим  $\varphi_R$ ); 2) расчетом по формуле (1) при значении  $A = 120 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}^2$  (этую величину обозначим  $\varphi_{ef}$ ). В литературе для  $\text{LaB}_6$  приводятся величины как  $\varphi_R$ , так и  $\varphi_{ef}$ , хотя, по мнению некоторых исследователей [83], лучше пользоваться значением  $\varphi_{ef}$ .

Данные разных авторов о работе выхода для поликристаллического  $\text{LaB}_6$  и монокристаллов  $\text{LaB}_6$  недавно критически проанализированы в [83] и [84] соответственно.

В [83] подробно рассмотрены разные факторы, определяющие значительный разброс величин работы выхода для поликристаллического  $\text{LaB}_6$ : отклонение от стехиометрического состава в объеме образца; различный состав поверхности, с которой измеряется эмиссия; температура и время выдержки при этой температуре; наличие примесей в образце и в остаточной атмосфере и многие другие. Для поликристаллических образцов общего состава  $\text{LaB}_{5,85}\text{—LaB}_{6,50}$  состав поверхности при 1500 К изменялся в пределах  $\text{LaB}_{6,032}\text{—LaB}_{6,047}$ , работа выхода  $\varphi_{ef}$  составляла 2,91—2,93 эВ, а  $\varphi_R = 3,15\text{—}3,12$  эВ. Интересно отметить, что с дальнейшим увеличением общего содержания бора  $\varphi_{ef}$  возрастает, а  $\varphi_R$  убывает (для образца  $\text{LaB}_{8,6}$  с составом поверхности  $\text{LaB}_{6,1}$  получено  $\varphi_{ef} = 3,17$ , а  $\varphi_R = 2,21$  эВ).

Очевидно, что перечисленные выше факторы оказывают влияние на измеряемую работу выхода и в случае монокристаллов. Кроме того, работа выхода для образца  $\text{LaB}_6$  зависит от кристаллографического направления, как это имеет место и для элементарных металлов с объемно-центрированной кубической, гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной кристаллическими решетками. В табл. 7 представлены данные об эмиссионных свойствах монокристаллов, полученных жидкофазным и растворным методами. Видно, что в случае монокристаллов также наблюдается большой разброс величин  $\varphi$ . Тем не менее отчетливо проявляется анизотропия работы выхода в зависимости от кристаллографического направления  $\varphi_{(100)} \leq \varphi_{(110)} < \varphi_{(111)}$ .

Таблица 8

Атомное отношение B/La на поверхности различных граней монокристаллов LaB<sub>6</sub>, полученных растворным и жидкокомпозитным методами

Грань	B/La	Метод исследования	Ссылки	Грань	B/La	Метод исследования	Ссылки
Растворный метод				Жидкокомпозитный метод			
(100)	2,3—2,6	ЭОС	[30]	(100)	4,1±0,1	ЭОС	[84]
(100)	2,33—2,60	ЭОС	[92]	(100)	4,0	УФЭС	[101]
(100)	2,0	ЭОС	[1]	(110)	5,4±0,1	ЭОС	[84]
				(111)	5,9±0,2	ЭОС	[84]

Интересно было бы провести сравнение работы выхода монокристаллов в зависимости от их чистоты и состава. К сожалению, из-за неполной аттестации кристаллов это можно сделать только в немногих случаях. Так, полученные зонной плавкой кристаллы, обогащенные бором (La<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub>), с большим содержанием примесей [21], имеют более высокую работу выхода со всех граней, чем кристаллы с недостатком бора (LaB<sub>5,88</sub>), содержащие очень мало примесей [30, 84]. Работа выхода грани (100) монокристаллов LaB<sub>6</sub> [89, 90], полученных растворным методом [37—39], с содержанием примесей  $\sim 10^{-2}$  масс.%, близка к работе выхода полученных зонной плавкой кристаллов с таким же количеством примесей [21, 31].

Используя современные методы исследования поверхности твердых тел, такие как электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) и дифракция медленных электронов (ДМЭ), в ряде работ удалось показать влияние примесей на работу выхода монокристаллов LaB<sub>6</sub>. В частности установлено [91], что углерод, содержащийся в образце, полученном зонной плавкой за 1 проход зоны, диффундирует при нагреве к поверхности с образованием на ней монослоя графита, устойчивого продолжительное время даже при 1500 К. Это приводит к повышению работы выхода LaB<sub>6</sub>.

В работах [84, 90, 92] показано, что основными примесями на поверхности граней (100), (110) и (111) монокристаллов LaB<sub>6</sub> являются углерод и кислород. Они довольно прочно связаны с поверхностью и полностью удаляются только после нагревания до  $\sim 1700$  К в вакууме порядка  $10^{-8} \div 10^{-10}$  мм рт. ст. Исследования кинетики окисления предварительно очищенных поверхностей (100), (110) и (111) монокристаллов LaB<sub>6</sub> при комнатной температуре показали, что при давлении кислорода  $10^{-7} \div 10^{-9}$  мм рт. ст. адсорбция O<sub>2</sub> повышает работу выхода этих граней на 1,6, 1,3 и 1,1 эВ соответственно [92—96]. При повышении температуры до 1700 К процесс окисления усиливается, что приводит к увеличению работы выхода грани (100) на 2,4 эВ [92] и уменьшению тока эмиссии [90, 91]. Водород, метан и водяной пар также сильно понижают ток эмиссии [90]. Установлено, что в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст. и температуре 1700 К происходит перестройка поверхности монокристаллов (110) с образованием фасеток (111), приводящая к повышению работы выхода с грани (110) и понижению тока эмиссии [86, 98].

Большой интерес представляет также вопрос о природе анизотропии работы выхода с различных граней монокристаллов LaB<sub>6</sub>. В результате исследований поверхности различных граней монокристаллов LaB<sub>6</sub> методами ЭОС, ДМЭ, УФЭ и РФЭС (ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) [36, 84, 87, 92, 93, 99—101] установлено, что соотношение B/La на поверхности монокристаллов возрастает в ряду (100) < (110) < (111) (см. табл. 8). В той же последовательности изменяется и работа выхода, т. е. чем больше плотность атомов La на поверхности, тем ниже ее работа выхода. Этот факт очень необычен, так как у элементарных металлов наблюдается обратная зависимость:  $\varphi$  возрастает с увеличением плотности атомов металла на грани. Объяснение этому явлению следует искать в атомной структуре поверхности

разных граней кристалла  $\text{LaB}_6$  [102, 103, 106, 112]. Согласно современным представлениям, на поверхность (100) выходит плоскость ионов La, а на гранях (110) и (111) ионы La смещены от их идеального положения наружу на  $\sim 1,66$  и на  $1,2 \text{\AA}$  соответственно (рис. 7), т. е. чем больше смещение ионов La «изнутри» к поверхности, тем ниже работа выхода грани. По данным [100—103], разная работа выхода граней  $\text{LaB}_6$  объясняется различной величиной электрических дипольных моментов, создаваемых положительно заряженными ионами  $\text{La}^{3+}$  и октаэдрами из атомов B в поверхностном слое: более низкая работа выхода граней (100) и (110) по сравнению с (111) связана с большей величиной дипольных моментов на этих гранях.

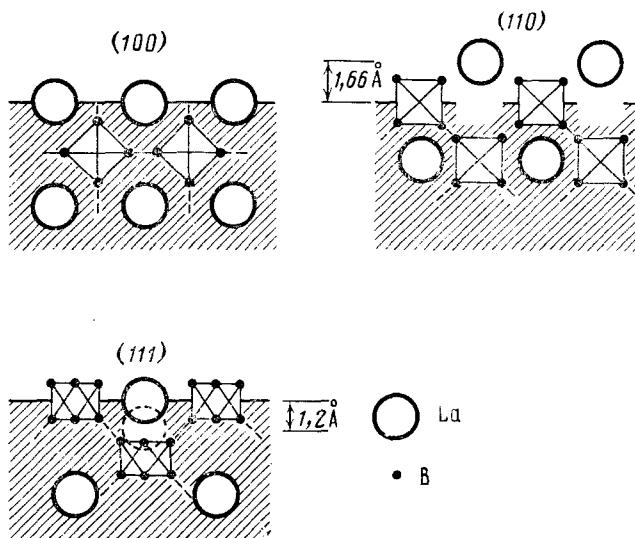


Рис. 7. Структура поверхности разных граней кристалла  $\text{LaB}_6$  (по [103])

Проведенные в работах [104—106] интересные исследования энергетической структуры поверхности  $\text{LaB}_6$  показали, что в спектрах УФЭС граней (100), (110) и (111) наблюдается ряд пиков в области энергий на 1,5—3 эВ ниже уровня Ферми. Появление этих пиков вызвано так называемыми «болтающимися», т. е. нескомпенсированными связями поверхностных атомов бора [107]. Пики исчезают при адсорбции кислорода на поверхности  $\text{LaB}_6$ , что свидетельствует о взаимодействии атомов кислорода с нескомпенсированными связями бора [96]. Адсорбированный кислород (или другие газы) образует на поверхности  $\text{LaB}_6$  дипольный слой, который изменяет потенциал поверхности и работу выхода [94—96].

Однако остаточные газы, в том числе кислород, могут не только отравлять поверхность  $\text{LaB}_6$ , ухудшая ее эмиссионные свойства, но и повышать эмиссию [108, 109]. Так, в [109] найдено, что при парциальном давлении кислорода  $10^{-10}$ — $(1\text{—}3) \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст. работа выхода грани (210) уменьшается на  $\sim 0,2$  эВ по сравнению с чистой поверхностью и одновременно заметно возрастает эмиссия. Причина этого явления пока не установлена.

Вопросы адсорбции на поверхности монокристаллов  $\text{LaB}_6$  представляют не только теоретический, но и практический интерес для целенаправленного улучшения их эмиссионных характеристик путем комбинированной адсорбции различных элементов. Так, например, установлено [110], что адсорбция Cs на чистых поверхностях граней (100) и (110) кристалла  $\text{LaB}_6$  понижает работу выхода от 2,78 до 1,97 и 1,88 эВ соответственно. Если Cs адсорбируется на тех же поверхностях, предварительно покрытых кислородом, то работа выхода снижается соответст-

но до 1,35 и 1,47 эВ. Оказалось, что такие покрытия обладают достаточной термической устойчивостью. Так, Cs десорбируется с чистой поверхности грани (100) кристалла LaB<sub>6</sub> при  $\sim 900$  К, а с поверхности, предварительно покрытой кислородом, при  $\sim 1150$  К [111]. Возможно, работа выхода чистой грани (100) не является самой низкой. Для граней с более высокими индексами получены также низкие работы выхода:  $\varphi_r = 2,3$  эВ для грани (321) [85],  $\varphi_{ef} = 2,41$  эВ для (346) [84],  $\varphi = 2,2$  эВ [112, 113] и  $\varphi_A = 2,48$  эВ [102] для (210).

Другим способом улучшения эмиссионных свойств монокристаллов LaB<sub>6</sub> является их легирование. Как известно, работа выхода определяется соотношением

$$\varphi = \chi - \mu \quad (2)$$

где  $\chi$  — разность между электрическими потенциалами в объеме металла и в вакууме у его поверхности,  $\mu$  — химический потенциал электронного газа в металле, причем  $\mu \approx E_F$  (где  $E_F$  — энергия Ферми) [82]. Изменяя  $\chi$  или  $\mu$ , например путем легирования, можно изменять и работу выхода LaB<sub>6</sub> в желаемом направлении. В этом отношении особый интерес вызывают твердые растворы на основе LaB<sub>6</sub>, в которых часть атомов La замещена на другие металлы, в частности на **редкоземельные и щелочноземельные**.

Эмиссионные свойства некоторых твердых растворов измерены как для монокристаллических, так и для поликристаллических образцов [51, 52, 88]. Установлено, что работа выхода грани (100) твердых растворов выше, чем у LaB<sub>6</sub>, и мало зависит от природы добавленного металла. В [52] установлено, что поверхность кристаллов твердых растворов на основе LaB<sub>6</sub> при высокой температуре постепенно обогащается La по сравнению с объемом вследствие преимущественного испарения второго металлического компонента раствора. Для этих материалов характерна также неустойчивость тока эмиссии [88]. Подобные явления наблюдали и для поликристаллических твердых растворов типа MB<sub>6</sub>, где M=La, Y, Sc [114]. Тем не менее дальнейшая работа в этом направлении представляется весьма интересной.

Большой теоретический и практический интерес представляют также исследования автоэлектронной эмиссии монокристаллов LaB<sub>6</sub> в связи с использованием их в качестве материала для автоэмиссионных катодов [115—117].

Первые исследования автоэмиссии в ионном проекторе проведены на монокристаллах, полученных жидкофазным [115, 118] и растворным методами [119]. Показано, что изображение острия LaB<sub>6</sub> в ионах He при 78 К имеет иррегулярную структуру. Качество изображения также было хуже, чем для острий металлов. В дальнейшем ряд исследователей получил регулярную структуру изображения острия.

Исследование влияния некоторых газов (водорода [120], неона, кислорода и водорода [121]) на изображение острия LaB<sub>6</sub> показало, что в атмосфере водорода наблюдается перестройка граней с малыми индексами в грани с более высокими индексами типа {012}, {013}, {112} и т. д., а в присутствии кислорода происходит сильное нарушение поверхности с образованием кластеров. Водород реагирует преимущественно с атомами B на поверхности [120], а кислород — с атомами как La, так и B [121].

Авторы [122] исследовали механизм образования изображения острий монокристаллов LaB<sub>6</sub> и La<sub>0,58</sub>Sm<sub>0,42</sub>B<sub>6</sub> в ионах гелия, неона и водорода и пришли к выводу, что в формировании изображения участвуют только атомы металла (La или La и Sm). В [121], напротив, предполагается, что в формировании изображения острия в He и Ne участвуют главным образом нескомпенсированные связи атомов бора в октаэдрах. Известным подтверждением этой точки зрения могут служить результаты изучения LaB<sub>6</sub> методом атомного зонда с одновременным масс-спектрометрическим анализом испаряемых под действием поля ионов [123, 124].

В работе [84] измерены работа выхода и ток автоэмиссии монокристаллических острый и сделан вывод, что  $\text{LaB}_6$  в качестве автоэмиттера не имеет существенных преимуществ перед другими тугоплавкими соединениями. Однако путем создания микровыступа на остряе  $\langle 100 \rangle$  монокристалла  $\text{LaB}_6$  удалось получить с выступа ток эмиссии  $\sim 10^{-5} \text{ A}$  [125], что соответствует яркости источника  $\sim 10^{11} \text{ A/cm}^2 \cdot \text{стер}$ .

Тем не менее, дальнейшие исследования  $\text{LaB}_6$  в ионном проекторе представляют значительный интерес как для детального изучения структуры поверхности на атомарном уровне, так и для выяснения механизма формирования изображения при использовании в качестве материала остряя соединений. Кроме того, как показано в [102], испарение под действием поля и реконструкция поверхности могут изменять концентрацию атомов La, а следовательно, и работу выхода соответствующей грани. Такие работы приобрели особую актуальность в связи с тем, что при использовании монокристаллического термоэмиссионного катода, изготовленного из  $\text{LaB}_6$ , в электронных пушках наблюдается несколько эмиссионных пятен [126, 127]. Избежать этого и повысить яркость изображения позволяет переход к работе катода в режиме термо-полевой эмиссии [109].

## 5. Некоторые области практического применения

Ввиду уникального сочетания физико-химических свойств  $\text{LaB}_6$ , области его практического применения чрезвычайно разнообразны. Поэтому мы остановимся только на наиболее интересных и важных, с нашей точки зрения, результатах. В первую очередь следует отметить использование  $\text{LaB}_6$  в качестве термоэлектронного эмиттера в катодных узлах приборов различного назначения. Еще в ранних работах [128—130] были продемонстрированы преимущества катодов из спеченного  $\text{LaB}_6$ , перед катодами из вольфрама в сканирующем электронном микроскопе.

Получение монокристаллов  $\text{LaB}_6$  послужило импульсом к созданию из них термоэмиссионных катодов, исследованию их характеристик и поиском возможности замены ими окисных и вольфрамовых катодов [88, 106, 118, 126, 131—143]. В работах [106, 133, 134] измерены рабочие характеристики монокристаллического катода из  $\text{LaB}_6$ , помещенного в коммерческие приборы — микроанализатор и Оже-спектрометр вместо вольфрамового катода. Установлено, что катод из  $\text{LaB}_6$  имеет большую яркость, чем вольфрамовый ( $2 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{стер}$  и  $1,5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{стер}$  соответственно) и высокую устойчивость тока эмиссии (лучше  $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/ч}$ ). В [134] показано, что при использовании в качестве катода остряя  $\text{LaB}_6$  с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  достигается плотность катодного тока  $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ , а срок службы катода составляет более 300 ч. Разработана конструкция электронной пушки с катодом из полученного зонной плавкой монокристалла  $\text{LaB}_6$ , вырезанного в направлении  $\langle 110 \rangle$  [135]. При плотности катодного тока  $50 \text{ A/cm}^2$  достигнута оптимальная яркость  $2,5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{стер}$ . По данным [84] катод с монокристаллом, ориентированным в направлении  $\langle 100 \rangle$ , дает плотность тока  $\sim 10 \text{ A/cm}^2$  при 1600—1700 К; при этом скорость испарения катода составляет  $\sim 1 \text{ мкм/год}$ .

В [136] сообщается об успешном использовании в коммерческом масс-спектрометре катода из монокристаллического  $\text{LaB}_6$  вместо рениевого катода. Срок службы катода из  $\text{LaB}_6$  в 10 раз больше, чем рениевого, а рабочая температура ниже (1750 К вместо 2500 К), что обеспечивает возможность анализа термически нестабильных соединений. В [139] показано, что замена вольфрамового катода в микрофокусном источнике рентгеновского излучения на монокристалл  $\text{LaB}_6$  позволяет получить в 20 раз более высокую плотность тока мишени при сроке службы  $\sim 800$  ч.

Создан катод из монокристаллического  $\text{LaB}_6$  для электронного микроскопа с яркостью  $2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{стер}$  и временем стабильной работы более 100 ч [140]; при этом разрешение микроскопа составляет 0,14 нм.

Особенно перспективным является использование монокристаллических катодов из  $\text{LaB}_6$  в электронно-лучевой литографии для производства интегральных схем [138]. Имеется сообщение [141] о создании системы высокоточной и высокоскоростной литографии с использованием монокристаллического катода из  $\text{LaB}_6$  с плоским острием. Получаемый при этом электронный пучок имеет размеры 6,4·6,4 мкм и плотность тока 10 А/см<sup>2</sup>.

Проводятся также работы по усовершенствованию конструкции катодного узла [142] и по установлению оптимальных условий эксплуатации монокристаллических катодов из  $\text{LaB}_6$  [143]. Так, предложен новый способ крепления монокристалла гексаборида лантана в катодном узле, который обеспечивает срок службы 1000 ч при рабочей температуре катода 1800 К [142].

Ведутся обширные работы и по применению поликристаллического  $\text{LaB}_6$ . Так, например, показано, что катоды из горяче-прессованного или спеченного поликристаллического  $\text{LaB}_6$  перспективны для использования в сильноточных источниках ионов в атомной технике [144—147], в частности для получения плотной плазмы в установках типа «Токамак» [145, 146]. Проводятся также работы по созданию спеченных композиций типа  $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$  с целью улучшения механических и эмиссионных свойств катодов из  $\text{LaB}_6$  [148].

Использование порошка  $\text{LaB}_6$  для изотопного анализа иода [149] показало, что по относительной чувствительности  $\text{LaB}_6$  превосходит такие материалы как сплав  $\text{W—Th}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{Hf}$  и  $\text{Re}$ .

В [150] исследована катализическая активность чистой поверхности порошков  $\text{LaB}_6$  в реакции изотопного обмена водород — дейтерий. Показано, что при 159 К удельная активность  $\text{LaB}_6$  на два порядка выше активности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и немного ниже активности  $\text{Pt}$  и  $\text{Ni}$ .

\* \* \*

В заключение необходимо отметить, что получение совершенных монокристаллов  $\text{LaB}_6$  любым из методов требует точных данных о диаграмме состояния системы La—B и, в частности, об области гомогенности  $\text{LaB}_6$ . Другим важнейшим условием является возможно более точная аттестация получаемых кристаллов  $\text{LaB}_6$  по составу и структуре и установление связи этих данных со свойствами кристаллов. Лишь установление такой взаимосвязи позволит корректировать получение совершенных и бездефектных монокристаллов  $\text{LaB}_6$  тем или иным методом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Korsukova M. M., Gurin V. N. In: Current Topics in Materials Science, v. 11/Ed. by Kaldis E. Amsterdam — New York — Oxford — Tokyo, 1984, p. 389.
2. Andrieux L. Ann. Chim., 1929, t. 12, p. 423.
3. Johnson K., Daane A. N. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 909.
4. Spear K. E. In: Boron and Refractory Borides/Ed. by Matkovich V. I. Berlin — Heidelberg — New York: Springer Verlag, 1977, p. 439.
5. Storms E., Mueller B. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 51.
6. McKelvy M. J., Eyring L., Storms E. K. Ibid., 1984, v. 88, p. 1785.
7. Kato K., Kawada J., Oshima C., Kawai Sh. Acta Crystallogr., B, 1974, v. 30, p. 2933.
8. Stackelberg von M., Neumann F. Z. phys. Chem., 1932, B, 19, S. 314.
9. Pauling L., Weinbaum S. Z. Kristallogr., 1934, B, 87, S. 181.
10. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 1964.
11. Самсонов Г. В., Падерно Ю. Б., Крейнгольц С. У. Журн. прикл. химии, 1961, № 1, с. 10.
12. Журавлев Н. Н., Манелис Р. М., Грамм Н. В., Степанова А. А. Порошковая металлургия, 1967, № 2, с. 95.
13. Мамедов Ф. Г., Meerzon Г. А., Журавлев Н. Н., Уманский Я. С. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967, т. 3, с. 950.
14. Meerzon Г. А., Мамедов Ф. Г. Там же, 1967, № 3, с. 802.
15. Журавлев Н. Н., Белоусова И. А., Манелис Р. Н., Белоусова Н. А. Кристаллография, 1970, т. 15, с. 836.
16. Айвазов М. И., Башилов В. А., Зинченко К. А., Каграманова Р. Р. Порошковая металлургия, 1979, № 1, с. 46.

17. Корсукова М. М., Лундстрём Т., Тергенius Л.-Э., Гурин В. Н. Тез. докл. IV Всес. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений. Львов: Изд. ЛГУ, 1983, с. 108.
18. Paderno Yu. B., Lundström T. Acta Chem. Scand., A, 1983, v. 37, p. 609.
19. Журавлев Н. Н., Манелис Р. М., Белоусова И. А., Нурмухамедов В. Х. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1973, т. 9, с. 1162.
20. Гордиенко С. П., Феночка В. В., Вексман Г. И. Термодинамические свойства лантаноидов. Киев: Наук. думка, 1979.
21. Hafer P. V. Thesis D. Sci., ETH, Zürich, 1976, Publ. 46; РЖХим., 1978, 9Б324.
22. Гурин В. Н. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1973, т. 9, с. 1289.
23. Klotz H. Naturwiss., 1965, B, 52, S. 451.
24. Givargizov E. I., Obolenskaya L. N. J. Cryst. Growth, 1981, v. 51, p. 190.
25. Niemysky T., Kierzec-Pecold E. Ibid., 1968, v. 3/4, p. 162.
26. Motojima S., Takahashi I., Sugiyama K. Ibid., 1978, v. 44, p. 106.
27. Tanaka T., Bannai E., Kawai S., Yamane T. Ibid., 1975, v. 30, p. 193.
28. Takagi K., Ishii M. Ibid., 1977, v. 40, p. 1.
29. Verhoeven J. D., Gibson E. D., Noack M. A., Conzemius R. J. Ibid., 1976, v. 36, p. 115.
30. Noack M. A., Verhoeven J. D. Ibid., 1980, v. 49, p. 595.
31. Морозов В. В., Шлюко В. Я., Гончарук А. И., Лобода П. И. В сб.: Электронная техника. Материалы, вып. 2, 1982, с. 15.
32. Падерно Ю. Б., Лазоренко В. И., Ковалев А. В. Порошковая металлургия, 1981, № 10, с. 60.
33. Падерно Ю. Б., Лазоренко В. И., Буряк Н. И., Ковалев А. В., Матвиенко А. А., Галасун А. П. Порошковая металлургия, 1983, № 1, с. 56.
34. Fisk Z., Cooper A. S., Schmidt P. H., Castellano R. N. Mater. Res. Bull., 1972, v. 7, p. 285.
35. Arko A. I., Crabtree G., Karim D., Mueller F., Windmiller L. R., Ketterson J. B., Fisk Z. Phys. Rev., B, 1976, v. 13, p. 5240.
36. Swanson L. W., Dickinson T. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 28, p. 578.
37. Schmidt P. H., Joy D. C., Longinotti L. D., Leamy H. J., Ferris S. D., Fisk Z. Ibid., 1976, v. 29, p. 400.
38. Futamoto M., Aita T., Kawabe U. Japan. J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 1263.
39. Aita T., Kawabe U., Honda Y. Ibid., 1974, v. 13, p. 391.
40. Корсукова М. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Львов: Гос. ун-т им. И. Франко, 1977.
41. Степанов Н. Н., Зюзин А. Ю., Шульман С. Г., Гурин В. Н., Корсукова М. М., Никаноров С. П., Смирнов И. А. Физика тв. тела, 1978, т. 20, с. 935.
42. Gurin V. N., Korsukova M. M., Nikanorov S. P., Smirnov I. A., Stepanov N. N., Shul'man S. G. J. Less-Common Met., 1979, v. 67, p. 115.
43. Корсукова М. М., Нардов А. В., Гурин В. Н. Расшир. тезисы докл. VI Междунар. конф. по росту кристаллов. М., 1980, т. 3, с. 259.
44. Olsen C. H., Cafiero A. V. J. Cryst. Growth, 1978, v. 44, p. 287.
45. Zubeck I. V., Feigelson R. S., Huggins R. A., Pettit P. A. Ibid., 1976, v. 34, p. 85.
46. Чабан Н. Ф., Кузьма Ю. Б. Изв. АН УССР, 1971, с. 1043.
47. Gurin V. N., Korsukova M. M. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1983, v. 6, p. 59.
48. Olsen G. H., Cafiero A. V. Пат. США № 4260525 (1981); РЖХим., 1982, 1Л83.
49. Жукова Т. Б., Корсукова М. М., Гурин В. Н., Нардов А. В. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1981, т. 17, с. 161.
50. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. М.: Недра, 1977, с. 249.
51. Schmidt P. H., Joy D. C. J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, p. 1809.
52. Futamoto M., Nakazawa M., Kawabe U. Surf. Sci., 1980, v. 100, p. 470.
53. Antonov P. I., Nikanorov S. P. In: Shaped Crystal Growth/Ed. by Gullen G. W., Shurek T., Antonov P. I. Amsterdam: North Holland, 1980, p. 3.
54. Korsukova M. M., Lundström T., Gurin V. N., Tergenius L.-E. Z. Kristallogr., 1984, B, 168, S. 299.
55. Korsukova M. M., Lundström T., Gurin V. N., Tergenius L.-E. J. Less-Common Met., 1986, v. 117, p. 73.
56. Ishii M., Tanaka T., Bannai E., Kawai Sh. J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, p. 1071.
57. Tanaka T., Yoshimoto J., Ishii M., Bannai E., Kawai Sh. Solid State Commun., 1977, v. 22, p. 203.
58. Tanaka T., Akahane T., Bannai E., Kawai Sh., Tsuda N., Ishizawa Y. J. Phys. C, 1976, v. 9, p. 1235.
59. Падерно Ю. Б., Гарф Е. С., Немыский Т., Працка И. Порошковая металлургия, 1969, № 10, с. 55.
60. Longuet-Higgins H. C., Roberts M. de V. Proc. Roy Soc., 1954, v. 224, p. 336.
61. Jamazaki M. J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, p. 1.
62. Куртэль Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
63. Ishizawa J., Tanaka T., Bannai E., Kawai Sh. J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 112.
64. Frankowski I., Wachter P. Solid State Commun., 1982, v. 41, p. 577.
65. Deursen van A. P. I., Fisk Z., Vroomen de A. R. Ibid., 1982, v. 44, p. 609.
66. Watch P. F., Ellis D. E., Mueller F. M. Phys. Rev., B, 1977, v. 15, p. 1859.
67. Hasegawa A., Yanase A. J. Phys. F, 1977, v. 7, p. 1245.
68. Hasegawa A., Yanase A. J. Magnetism and Magnetic Mater., 1980, v. 15/18, Pt. 2, p. 887.

69. Aono M., Chiang T. C., Knapp J. A., Tanaka T., Eastman E. Solid State Commun., 1979, v. 32, p. 271.
70. Kierzeck-Pecold E. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 33, p. 523.
71. Иванченко Л. А., Падерно Ю. Б., Пилянкевич А. Н. Порошковая металлургия, 1978, № 8, с. 38.
72. Bessaraba V. I., Ivanchenko L. A., Paderno Yu. B. J. Less-Common Met., 1979, v. 67, p. 505.
73. Иванченко Л. А., Падерно Ю. Б., Пилянкевич А. Н., Бекенев В. Л., Ковалчик В. В., Онинко А. Ф., Перепелица Н. И., Сичкарь В. В., Черенко Л. И. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1980, т. 16, с. 1551.
74. Бессараба В. И., Макаренко Т. И., Падерно Ю. Б. Журн. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, с. 527.
75. Гурик В. Н., Корсукова М. М., Карин М. Г., Сидорин К. К., Смирнов И. А., Шелых А. И. Физика тв. тела, 1980, т. 22, с. 715.
76. Shelykh A. I., Sidorin K. K., Karin M. G., Bobrikov V. N., Korsukova M. M., Guerin V. N., Smirnov I. A. J. Less-Common Met., 1981, v. 82, p. 291.
77. Mörke I., Dvorak V., Wachter P. Solid State Commun., 1981, v. 40, p. 331.
78. Paderno V. N., Paderno Yu. B., Pilyankevich A. N., Lazorenko V. I., Bulychev S. I. J. Less-Common Met., 1979, v. 67, p. 431.
79. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
80. Морозов В. В., Мальнев В. И., Дуб С. Н., Лобода П. И., Кресанов В. С. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1984, т. 20, с. 421.
81. Futamoto M., Aita T., Kawabe U. Mater. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 1329.
82. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966, с. 117.
83. Storms E. K., Mueller B. A. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 3691.
84. Swanson L. W., Gesley M. A., Davis P. R. Surf. Sci., 1981, v. 107, p. 263.
85. Jamauchi H., Takagi K., Unito I., Kawabe U. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 29, p. 638.
86. Oshima C., Bannai E., Tanaka T., Kawai Sh. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 3925.
87. Berrada A., Mercurio J., Etourneau J., Hagenmüller P. J. Less-Common Met., 1978, v. 59, p. 7.
88. Schmidt P. H., Longinotti L. D., Joy D. C., Ferris S. D., Leamy H. J., Fisk Z. J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, p. 1554.
89. Swanson L. W., McNeely D. Surf. Sci., 1979, v. 83, p. 11.
90. Futamoto M., Nakazawa M., Usami K., Noshoki S., Kawabe U. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 3869.
91. Oshima C., Bannai E., Tanaka T., Kawai Sh. Japan. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, p. 965.
92. Goldstein E., Szostak D. I. Surf. Sci., 1978, v. 74, p. 461.
93. Aono M., Tanaka T., Bannai E., Kawai Sh. Appl. Phys. Letters, 1977, v. 31, p. 323.
94. Nishitani R., Kawai Sh., Iwasaki H., Nakamura S., Aono M., Tanaka T. Surf. Sci., 1980, v. 92, p. 191.
95. Chambers S. A., Swanson L. W. Ibid., 1983, v. 131, p. 385.
96. Nishitani R., Oshima C., Aono M., Tanaka T., Kawai S., Iwasaki H., Nakamura S. Ibid., 1982, v. 115, p. 48.
97. Nakazawa N., Futamoto M., Hosoki S., Usami K. Japan J. Appl. Phys., 1980, v. 19, p. 1267.
98. Klausner S., Bas E. Appl. Surf. Sci., 1979, v. 3, p. 356.
99. Aono M., Oshima C., Tanaka T., Bannai E., Kawai Sh. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 2761.
100. Nishitani R., Aono M., Tanaka T., Oshima C., Kawai Sh., Iwasaki H., Nakamura S. Surf. Sci., 1980, v. 93, p. 535.
101. Aono M., Nishitani R., Oshima C., Tanaka T., Bannai E., Kawai S. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 4802.
102. Gesley M. A., Davis P. R., Swanson L. W. Proc. XXIX Int. Field Emission Symp./Ed. by Andrém H.-O., Nordén H. Stockholm: Almqvist and Wiksell Int., 1982, p. 121.
103. Watson R. E., Perlman M. L. Surf. Sci., 1982, v. 122, p. 371.
104. Aono M., Tanaka T., Bannai E., Oshima C., Kawai Sh. Phys. Rev., B, 1977, v. 16, p. 3489.
105. Nishitani R., Aono M., Tanaka T., Kawai Sh., Iwagaki H., Oshima C., Nakamura S. Surf. Sci., 1980, v. 95, p. 341.
106. Kawai Sh. Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ., 1983, v. 40, p. 47.
107. Tomasek M., Pick S. Czechosl. J. Phys., 1979, v. 29, p. 557.
108. Shimizu R., Onoda H., Hagiwara H., Ishii S. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 6316.
109. Shimizu R., Onoda H., Hashimoto J., Hagiwara H. Ibid., 1984, v. 55 p. 1379.
110. Chambers S. A., Davis F. R., Swanson L. W., Geesly M. A. Surf. Sci., 1982, v. 118, p. 75.
111. Chambers S. A., Davis F. R., Swanson L. W., Geesly M. A. Ibid., 1982, v. 118, p. 93.
112. Oshima C., Aono M., Tanaka T., Nishitani R., Kawai Sh. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 997.
113. Oshima C., Aono M., Tanaka T., Kawai Sh., Shimizu R., Hagiwara H. Ibid., 1980, v. 51, p. 1201.
114. Кондрашев А. И., Симан Н. И., Подчерняева Н. А. Порошковая металлургия, 1977, № 8, с. 62.
115. Windsor E. Proc. IEE, 1969, v. 116, p. 348.
116. Элинсон М. И., Кудинцева Г. А. Радиотехника и электроника, 1962, т. 7, с. 1151.

117. Кудинцева Г. А., Кудинцева Г. М., Савченко Б. П., Шредник В. Н. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1971, т. 35, с. 239.
118. Shimizu R., Kataoka Y., Tanaka T., Kawai Sh. Japanese J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 1089.
119. Futamoto M., Hosoki S., Okano H., Kawabe U. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 3541.
120. Nakamura S., Ng Y. S., Tsong T., McLane S. B. Surf. Sci., 1979, v. 87, p. 656.
121. Chen Q., Adachi T., Nakamura S. Extend. Abstr. XXVII Iht. Field Emission Symp. Tokyo, 1980, p. 377.
122. Futamoto M., Kawabe U. Surf. Sci., 1980, v. 93, p. L117.
123. Murakami K., Adachi T., Komoda O., Kuroda T., Nakamura S. Proc. XXIX Int. Field Emission Symp./Ed. by Andrén H.-O., Nordén H. Stockholm: Almqvist and Wiksell Int., 1982, p. 257.
124. Murakami K., Adachi T., Kuroda T., Nakamura S., Komoda O. Surf. Sci., 1983, v. 124, p. L25.
125. Inoue T., Nakada M., Uozomi T., Sugata E. J. Vac. Sci. Technol., 1982, v. 21, p. 952.
126. Furukawa Y., Yamabe M., Itoh A., Inagaki T. Ibid., 1982, v. 20, p. 199.
127. Takigawa T., Yoshi S., Sasaki I., Motoyama K., Meguro T. Japanese J. Appl. Phys., 1980, v. 19, p. L537.
128. Broers A. N. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 1991.
129. Broers A. N. J. Phys. E, Ser. 2, 1969, v. 2, p. 273.
130. Vogel S. F. Rev. Sci. Instr., 1970, v. 41, p. 585.
131. Gibson D. E., Verhoeven J. D. J. Phys. E., 1975, v. 8, p. 1003.
132. Verhoeven J. D., Gibson D. E. Ibid., 1976, v. 9, p. 65.
133. Shimizu R., Shinike T., Kawai Sh., Tanaka T. Japanese J. Appl. Phys., 1977, v. 16, p. 669.
134. Shimizu R., Shinike T., Ishimura S., Kawai Sh., Tanaka T. J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, p. 922.
135. Nakasuji N., Wada H. Ibid., 1980, v. 17, p. 1367.
136. Kelner L., Fales H. M., Markey S. P., Crawford C. K. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1982, v. 43, p. 249.
137. Yamabe M., Furukawa Y., Inagaki T. J. Vac. Sci. Technol. A, 1984, v. 2, p. 1361.
138. Heritage M. B. Ibid., 1975, v. 12, p. 1135.
139. Aoki S., Sakayanagi Y. Japan J. Appl. Phys., 1981, v. 20, p. 2419.
140. Мусеева Н. М., Анастин И. Ф., Стоянов П. А. Тезисы докл. XII Всес. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1982, с. 36.
141. Saitou N., Okumura M., Matsuoka G., Matsuzaka T., Komoda T., Sakitani Y. J. Vac. Sci. Technol. B, 1985, v. 3, p. 98.
142. Davis P. R., Schwind G. A., Swanson L. W. Ibid. B, 1986, № 4, p. 112.
143. Davis P. R., Swanson L. W., Hutta J. J., Jones D. L. J. Mater. Sci. 1986, v. 21, p. 825.
144. Шлюко В. Я., Семашко Н. Н., Малахов Н. П., Морозов В. В., Кресанов В. С., Валентинов В. Л. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, вып. 2—4. М.: Изд. ИАЭ, 1979, с. 107.
145. Шлюко В. Я., Семашко Н. Н., Малахов Н. П., Кресанов В. С., Морозов В. В., Груша Ю. И. Там же, вып. 1—9. М.: Изд. ИАЭ, 1982, с. 83.
146. Goebel D. M., Crow J. T., Forrester A. T. Rev. Sci. Instr., 1978, v. 49, p. 469.
147. Shintake T., Ohba K., Matoba M., Katase A. Japanese J. Appl. Phys., 1981, v. 20, p. 341.
148. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Хорошилова И. К., Николаева Е. Е., Максимова Е. В. Порошковая металлургия, 1983, № 11, с. 87.
149. Delamore J. E. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1982, v. 43, p. 273.
150. Nagaki T., Inoue Y., Kojima I., Yasumori I. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1919.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР,  
Ленинград