

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 кристаллизующего 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 LaB_6 , исследованию их состава, структуры и свойств, изучению их эмиссионных характеристик и практическому применению. Наиболее полный обзор работ по получению монокристаллов LaB_6 , исследованию их свойств и возможностей применения написан нами ранее [1]. Однако в нем практически не отражены физико-химические условия получения совершенных монокристаллов LaB_6 .

Целью настоящего обзора является привлечение внимания исследователей к физико-химическим проблемам получения стехиометрических бездефектных монокристаллов 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 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 LaB_6 .

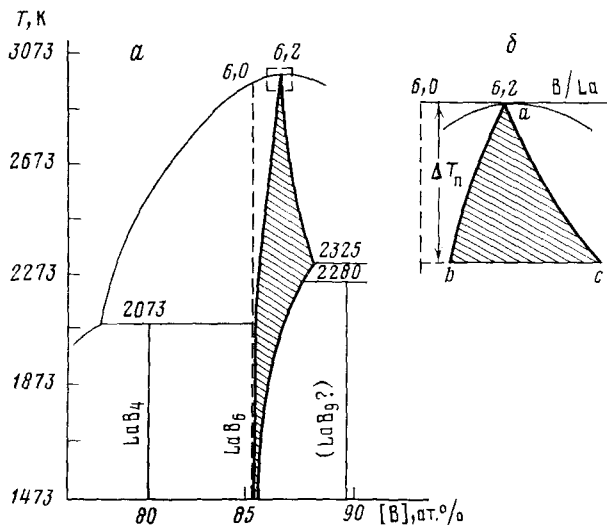


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы в системе La—В (по [5]): а — область гомогенности LaV_6 ; б — увеличенная высокотемпературная часть области гомогенности LaV_6 , показана величина переохлаждения ΔT_n

К настоящему времени в системе La—В надежно установлено существование двух соединений: 1) LaV_4 , плавящегося инконгруэнтно при 2073 К с образованием LaV_6 и жидкости, содержащей 66,7 ат. % В [3]; 2) LaV_6 , который плавится конгруэнтно при 2988 К [4, 5].

Соединение LaV_4 имеет тетрагональную кристаллическую решетку (структурный тип UV_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 LaV_6 имеет кубическую решетку (структурный тип CaV_6) [8]. Его кристаллическую структуру можно рассматривать как объемноцентрированную кубическую, в которой атомы La и октаэдры из атомов В занимают позиции, аналогичные позициям ионов Cs и Cl^- в структуре 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 LaV_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 LaV_6 определяется дефектностью металлической подрешетки La (незначительной в случае узкой области). При этом период решетки кристалла LaV_6 , как показывают экспериментальные данные, не изменяется [5, 11, 17, 18]. Наконец, в некоторых работах установлено существование фазы LaV_6 с теми же структурой и периодом решетки, что и у LaV_6 [5, 19].

Основываясь на анализе данных о системе La—В, можно сделать ряд выводов, имеющих непосредственное отношение к получению стехиометрических монокристаллов LaV_6 . На рис. 1 представлен фрагмент фазовой диаграммы систем La—В в области существования гексаборида лантана [5]. Видно, что область гомогенности LaV_6 , начиная с $\sim 2073 \text{ K}$ существенно расширяется до 2325 К (температура эвтектики LaV_6 —В) и остается достаточно широкой вплоть до $T_{пл}$ (температуры плавления) LaV_6 (в [6] «верхняя» часть области гомогенности изображена как «узкая», причем она несколько смещена и не отвечает соотношению $\text{V/La} = 6$, так же, как и в работе [5]). Наблюдается существенное отклонение сингулярной точки гексаборида лантана от стехиометрического соотношения $\text{V/La} = 6$ (примерно на 0,2 атомной доли В, т. е. до $\text{LaV}_{6,2}$). Область гомогенности гексаборида является наиболее широкой (от

LaV_{6,1} до LaV_{6,7}) при $T_{эвт} = 2325$ К. Рассматривая эту область вблизи сингулярной точки, т. е. при $T_{пл}$ 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 $\Delta T_{пл}$, то состав получающихся монокристаллов гексаборида лантана будет соответствовать точке *b*, т. е., например составу LaV_{6,1}. Поскольку $\Delta T_{пл}$ 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. LaV_{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—В, 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 LaV₆ при $T = T_{пл}$ достаточно сильно диссоциирует. В связи с этим при получении его монокристаллов из расплава используют избыточное давление до нескольких десятков атмосфер. Известно также, что при $T_{пл}$ гексаборида лантана парциальное давление паров La много больше, чем В [20]. Поэтому для получения расплава требуемого исходного состава (например, LaV_{6,2}) необходимо подбирать соответствующее соотношение компонентов В/La в исходной шихте. Отсюда монокристаллы LaV₆, полученные из собственного расплава, всегда должны содержать избыток В и представлять собой двухфазную систему или твердые растворы В в LaV₆. Такие твердые растворы при низкой температуре в силу сужения области гомогенности могут распадаться на LaV₆ и В. В какой-то мере это предположение подтверждается наличием включений В в монокристаллах LaV₆ [21].

Из того факта, что область гомогенности LaV₆ при понижении температуры начиная с 2280 К резко сужается, смещается и своей левой границей при 1673—1773 К практически совпадает со стехиометрическим составом LaV₆, вытекает другой важный вывод: получить монокристаллы LaV₆ 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 LaV₆ 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.

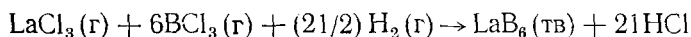
1. Газофазный метод

Этот метод заключается в переносе кристаллизующего 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 LaV₆ в качестве носителя обычно используют галогены или галогеноводородные смеси (см. табл. 1). Вообще в рамках данного метода применяют следующие спо-

Получение монокристаллов LaB₆ газофазным методом

Способ получения	Условия получения			Характеристики полученных кристаллов		Ссылки
	Т, К	время, ч	другие условия	форма и размеры, мм	другие характеристики	
Δс-транспорт, носитель Вг ₂	1423— —1173	—	исходный порошок LaB ₆ , инертный газ Ar	иглы; 0,50 × ×0,15 ×2,00	цвет— фиолетовый	[23]
Δс-транспорт, носители (Н ₂ + ВВг ₃) или (Н ₂ + Вг ₂)	1273— —1573	—	исходный материал LaB ₆ , подложка—спеченный LaB ₆	вискеры <100>, пирамидальные кристаллы	—	[24]
Химические реакции	зона А— 1273; зона В— 1623— 1723	3	исходный прессованный La ₂ O ₃ , подложка—графит	куб {100}, кубооктаэдр {111}; 1 ×1 ×1	цвет— пурпурный	[25]
Химические реакции	1373— —1623	0,5—2	подложка—графит, ВСl ₃ / /LaCl ₃ =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 ΔТ-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 LaB₆ 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 LaB₆ газофазным методом представлены в табл. 1.

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

Из данных табл. 1 следует, что монокристаллы LaB₆, полученные газофазным методом, как правило, ограничены 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 LaV_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 LaV_6 стехиометрического состава. Трудности здесь заключаются в необходимости поддержания точных концентраций исходных веществ, которые обеспечивали бы стехиометрическое соотношение La и V в монокристалле, а также в необходимости строгого согласования многих других факторов, о которых упоминалось выше и которые влияют на стехиометрию растущих кристаллов LaV_6 .

К недостаткам газофазного метода (в частности, при выращивании кристаллов с помощью химических реакций) следует отнести также возможность соосаждения с LaV_6 таких примесей, как бор. По данным [26], чтобы избежать этого, следует применять существенно меньшую концентрацию 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 LaV_6 . Перспективным направлением следует считать также получение регулярных структур вискеров LaV_6 [24], которые могут найти практическое применение.

2. Жидкофазный метод

Сущность жидкофазного метода заключается в пропускании кристаллизующего 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 LaV_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 LaV_6 , полученных зонной плавкой, приведены в табл. 2. Для проведения процесса предварительно получают заготовки из LaV_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 (~ 1 мм и меньше) успешно использовали электродуговой [29, 30] и лазерный способы нагрева [28]. Для предотвращения диссоциации и испарения LaV_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 содержа-

Получение монокристаллов LaB_6 жидкофазным методом (способом зонной плавки)

Условия получения			Характеристики полученных монокристаллов		Ссылки
состав исходной заготовки $c_{\Sigma}^{\text{п}}$, масс. %	атмосфера; давление, мм рт. ст.	формула	примеси, масс. %	направление роста; размеры кристалла, мм	
LaB_6 ; 99,9	Ar; $1 \cdot 10^4$	LaB_6	примесей не обнаружено (3 прохода зоны)	не установлено; $l=60$, $d=7$	[27]
$\text{LaB}_6 > 99,0$; $\text{LaB}_6 + (1,6 \div 2)$	N_2 ; 20	La_xB_6 , где $0,85 < x < 1,0$	$c_{\Sigma}^{\text{п}} < 0,1$ (микронзонд) (1 проход зоны)	не установлено; $l=25$, $d=3,6$	[21]
LaB_6 ; $c_{\Sigma}^{\text{п}}=0,485$	Ar; 760	—	$c_{\Sigma}^{\text{п}}=0,043$ (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	$\text{LaB}_{6,00 \pm 0,15}$; $\text{LaB}_{5,86}$; $\text{LaB}_{5,72}$	$c_{\Sigma}^{\text{п}}=0,0045$ (3 прохода зоны)	$\langle 110 \rangle$; $l=23 \div \div 26$, $d=0,25 \div \div 1,50$	[29,30]
$c_{\Sigma}^{\text{п}}=1,125$	инертный газ	LaB_6	$c_{\Sigma}^{\text{п}}=0,015$	не установлено; $l=120$, $d=7$	[31]
$\text{La} + \text{B}$; $c_{\Sigma}^{\text{п}}=1,6$	Ar; 760	$\text{LaB}_{5,9}$, LaB_6	$c_{\Sigma}^{\text{п}}=0,01$ (3 прохода зоны)	отклонение от $\langle 111 \rangle$ равно 5° ; $l=120$, $d=10$	[32,33]

Примечания: $c_{\Sigma}^{\text{п}}$ — 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 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 LaB_6 добавить порошок бора (2 моля бора на 1 моль LaB_6). Полученные монокристаллы действительно были хорошего качества, но содержали избыток бора и, кроме того, фазу 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 LaB_4 было ориентированным, а ее присутствие практически не сказывалось на качестве лауэграмм монокристаллов 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 LaB_4 в образцах, полученных из заготовок стехиометрического состава. Ее наличие связывали с инконгруэнтным плавлением LaB_6 .

Как уже указывалось выше, согласно данным [5] (см. рис. 1), получение жидкофазным методом, в том числе и способом зонной плавки, стехиометрического LaB_6 невозможно, даже если использовать нестехиометрические исходные соотношения La и B с учетом различия ско-

ростей их испарения при температурах выращивания. Однако в некоторых работах [27, 31, 33] (см. табл. 2) гексабориду лантана на основании химического анализа (в пределах его точности) приписывают формулу LaB_6 . Следует отметить, что в этих работах не приведены, к сожалению, конкретные количества В и La в полученных монокристаллах 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 гексаборида.

Этого недостатка лишена химико-аналитическая работа [30], авторы которой специально уделили внимание вопросу о стехиометрии выращенных кристаллов 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 LaB_6 . В кристаллах были обнаружены значительные количества углерода. Обеднение кристаллов бором авторы [30] объяснили образованием соединения бора с углеродом при взаимодействии последнего с расплавом LaB_6 (не приводя, однако, экспериментальных доказательств). На основании данных химического анализа и измерения плотности полученных монокристаллов 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 LaB_6 , их нестехиометричность и наличие во многих случаях включений LaB_6 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 кристаллизующего 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 LaB_6 стехиометрического состава. Для управления процессом кристаллизации 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 политермическом разрезе диаграммы состояния системы LaB_6 —Al. Наличие таких данных позволяет установить:

- 1) температурную зависимость растворимости 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 LaB_6 раствором 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) —	В (99,99), La (99,9); 6:1	13,35	1773	0,16	25	иглы 5,0—7,0×0,4×0,1; пластины 2,00×3,00× ×0,05; кубы	—	0,01	[34,35,36,37]
Al(99,9); 90—140	В (99,99), La (99,9); 4,98:1	2,4÷3,6	1473	5÷10	6,2÷75	иглы 5,0×0,5×0,5; пластины; кубы	—	0,045	[38]
Al(99,8); 58	В (99,8), La (99,5) 5,8:1	3,06	1773	8	30	иглы; пластины; кубы	—	0,005—0,01	[39]
Al(99,99); —	В (>99), La (>99); 6:1 или 12:1	5÷10	1573—1673	2÷10	—	иглы 10,0×0,5×0,4; пластины 6,00×7,00×0,15; кубы 1,90×0,85×0,85	химический анализ **; $\text{LaB}_{5,86}$ (31,0 масс. % В), $\text{LaB}_{6,04}$ (32,0 масс. % В)	0,056 (Al)	[40—43]
Al; 41	В (99,9), La_2O_3 ; (4÷8):1	10	1773	120	5÷20	иглы 5×1×1; пластины 2,0×2,0×0,1; кубы 1× ×1×1	микросонд; (30,00±0,08 масс. % В)	—	[44]
* —	—	—	1073	200÷300	без охлаждения	кубы 6×6×5	микросонд $\text{La}_{0,67}\text{B}_6 \div \text{La}_{0,87}\text{B}_6$	—	[45]

Обозначения. c — концентрация LaB_6 в растворе, t — время выдержки, v — скорость охлаждения.

* Кристаллы получены способом электрокристаллизации из солевых расплавов (состав ванны, мол. %): La_2O_3 — 0,1—4; B_2O_3 — 33,5; Li_2O — 31,2; LiF — 33,1.

** Расчетное содержание бора в LaB_6 составляет 31,8 масс. %.

стояния при 873 К следует, что тройные соединения в этой системе отсутствуют, а LaB_6 находится в равновесии с Al, что свидетельствует о возможности получения его кристаллов из расплава Al. Поскольку равновесия LaB_6 —Al на изотермическом сечении нет, фаза LaB_6 не должна кристаллизоваться и загрязнять кристаллы LaB_6 . Данные о температурной зависимости растворимости LaB_6 в расплаве алюминия отсутствуют; для расчета состава исходной шихты авторы многих работ приближенно оценивают растворимость 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 LaB_6 .

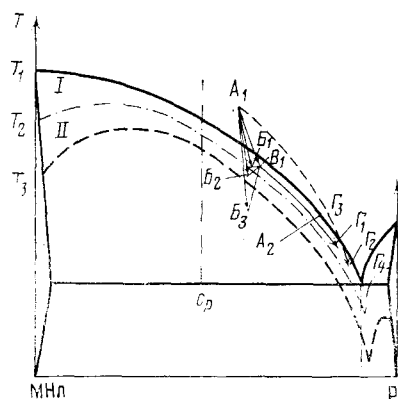


Рис. 2

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

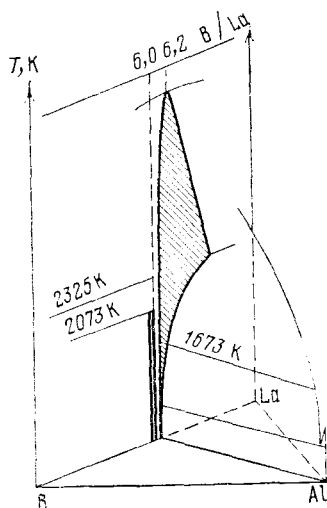


Рис. 3

Рис. 3. Схема политермического разреза диаграммы состояния системы LaB_6 —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 (МнВ) — 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 синтеза и гомогенизации раствора-расплава, может быть охлаждена по нескольким режимам, оптимальным из которых является режим $A_1B_1V_1G_1$. Нагретую и выдержанную при температуре A_1 систему быстро охлаждают до температуры B_1 для образования сравнительно небольшого числа зародышей, затем температуру поднимают до V_1 для растворения части наиболее неустойчивых зародышей (и уменьшения их общего числа с целью получения более крупных кристаллов), и далее охлаждение ведут по линии V_1G_1 , которая симбатна кривой растворимости кристаллизующего 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 LaB_6 стехиометрического (или весьма близкого к нему) состава получают при кристаллизации раствором методом системы согласно политермическому разрезу $\text{LaB}_6\text{—Al}$ (см. рис. 3), начиная с температуры 2073 К, при которой левая граница области гомогенности 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 LaB_6 стехиометрического состава.

Кристаллы 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

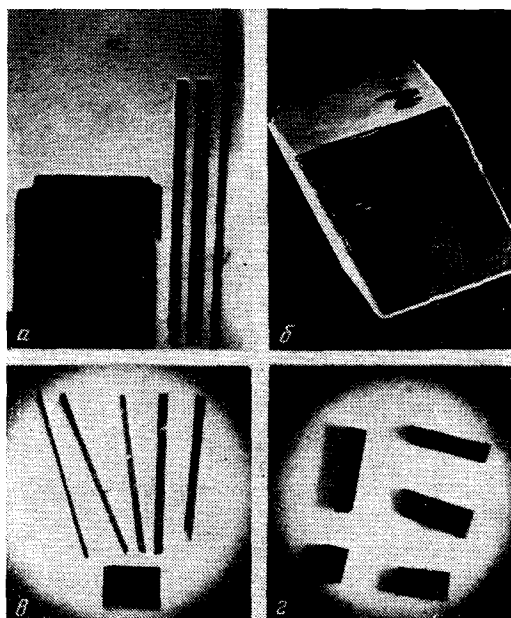


Рис. 4. Общий вид монокристаллов гексаборида лантана и твердых растворов типа $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_6$, полученных из алюминия: а — иглы и пластины LaB_6 ; б — кубические кристаллы LaB_6 ; в — твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$; з — твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{B}_6$; увеличение в 6 раз (а, в, з) 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): $A_1B_1V_1\Gamma_1$ — оптимальный; $A_1B_2V_1\Gamma_1$ — режим, возможный при широкой области гомогенности кристаллизующегося соединения; $A_1\Gamma_2$ — «неправильный» режим, приводит к получению очень мелких кристаллов; $A_2\Gamma_3\Gamma_4$ — режим, возможный при недостаточно высокой температуре синтеза.

После охлаждения алюминиевые слитки растворяют в разбавленных HCl , NaOH или KOH для выделения кристаллов LaB_6 . В качестве исходных компонентов используют не только металлический La , но и La_2O_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) LaB_6 кристаллизуется из раствора в расплаве Al в виде трех морфологических разновидностей — игл, пластин и изометричных кубических кристаллов (рис. 4, а, б), причем размеры игл и пластин существенно

превосходят размеры кубических кристаллов. В [38] показано, что в условиях эксперимента (см. табл. 3) образуются большие 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 LaB_6 в Al: увеличение концентрации приводит к увеличению числа пластинчатых кристаллов.

В работе [49] по лауэграммам установлено, что пластины и иглы LaB_6 огранены гранями куба $\{100\}$, т. е. пластины имеют большую грань (100) (площадью в несколько мм^2), а иглы вытянуты в направлении $\langle 100 \rangle$. 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° , а у игл она много меньше и составляет $\sim 10'$ (разориентацию блоков рассчитывали по фотографиям увеличенных лауэпятен).

Состав полученных монокристаллов 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 LaB_6 .

В некоторых кристаллах 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 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 микрондовый анализ кристаллов разного цвета, полученных растворным методом, показал одинаковое содержание в них бора [44]. В [49] обнаружено, что после непродолжительного травления в разбавленной 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 LaB_6 , по данным

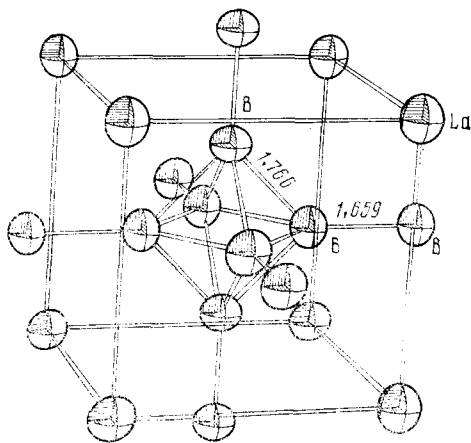


Рис. 5. Кристаллическая структура LaB_6 ; показаны эллипсоиды тепловых колебаний атомов (по [54, 55])

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 LaB_6 с изотопами 10B и 11B, необходимые для различных исследований [49].

С целью улучшения эмиссионных свойств катодов из 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 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 LaB_6/MB_6 достигает для отдельных кристаллов ± 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 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 мА/см²), необходимую для роста кристаллов. К сожалению, в работе [45] не указаны состав и содержание примесей в монокристаллах 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 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 LaB_6 и В, 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-

Параметры	Методы		
	газофазный	жидкофазный	растворный
Условия получения			
Температурный интервал, К	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), $d=2 \cdot 10^{-5}$	$l \leq 120$ (стержни), $d=1 \div 10$	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 $2 \cdot 10^{-1} + (5 \div 10) \cdot 10^{-3}$
Структурное совершенство (разориентация блоков)	нет данных	от 20" до нескольких градусов	пластины — до 2°, иглы — до 10'
Плотность дислокаций, 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

имуществе растворного метода получения LaB₆ стехиометрического состава.

Это достаточно убедительно подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [17, 54, 55] трех монокристаллов LaB₆, полученных растворным методом при различных соотношениях В/La в расплаве Al и разных температурах (В/La=9:1 и 5:1 при 1673 К; В/La=9:1 при 2073 К). Точные данные о кристаллической структуре LaB₆, 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 LaB₆ (см. рис. 3), по крайней мере начиная с 2073 К 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).

Результаты уточнения структуры LaB_6 (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 $U_{iso}, \text{Å}^2$	0,00535 (3)	0,00551 (2)	0,00525 (2)
Анизотропный температурный фактор бора, Å^2 : 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)	1,10 (1224 отражения)	1,15 (1190 отражений)
Атомные отношения В/La:			
по данным рентгеновского анализа	5,76	5,80	5,86
по данным химического анализа	5,7	—	6,8

Примечания. В скобках указаны стандартные погрешности. Использованы следующие исходные отношения в расплаве и температуры: кристаллы № 1 — В/La=9:1, $T=1673$ К; кристаллы № 2 — В/La=5:1, $T=1673$ К; кристаллы № 3 — В/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_6 методом рамановской спектроскопии [56, 57], согласно которым силовые постоянные меж- и внутриоктаэдрических связей В—В составляют 2,18 и 1,28 мдин· Å^{-1} соответственно. Следует отметить также, что амплитуда тепловых колебаний атомов La больше, чем атомов В (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_6 и их составом.

1. Электрофизические свойства

Электрофизические свойства монокристаллов LaB_6 исследованы в основном на образцах, полученных способом зонной плавки [27, 58, 59]. Полученные данные подтверждают металлический характер LaB_6 , 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 ~ 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 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 фононах, 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 плавленных 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 раствором методом, отношение $\rho_{300}/\rho_{4,2} \approx 200$ [35] соответствует нижнему пределу для зонноплавленных кристаллов. Однако при этом следует учесть 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 учесть также вклад от рассеяния электронов на оптических фононах, которое начинается при температуре ~ 100 К. При 300 К этот вклад составляет $\sim 30\%$ от общей величины удельного сопротивления LaB_6 . Возможность рассеяния электронов на оптических фононах является важным отличием LaB_6 от металлов-элементов и подтверждает ионный характер взаимодействия между подрешетками бора и лантана [60]. Исследование динамического сопротивления монокристалла LaB_6 при 1,7 К методом спектроскопии точечных контактов подтвердило преобладание процессов электрон-фононного взаимодействия в рассеянии электронов [64].

На монокристаллах, полученных раствором и жидкофазным методами, проведены экспериментальные исследования магнетосопротивления и эффекта де Гааза-ван-Альфена [35, 63, 65]. В этих работах предложены модели поверхности Ферми для LaB_6 , которые в основных чертах согласуются между собой и с расчетами зонной структуры LaB_6 [66—68]. Согласно данным работ [35, 63, 65], зона проводимости 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 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 LaB_6 в области энергий 0,05—6 эВ [25, 70—74].

2. Оптические свойства

Оптические свойства монокристаллов LaB_6 в широком интервале энергий 0,05—40 эВ впервые исследованы на пластинчатых кристаллах (мозаика из пластин), полученных раствором методом [75, 76]. В спектре отражения LaB_6 (рис. 6, а, кривая 1) наблюдается глубокий минимум при энергии 2,1 эВ, вызванный взаимодействием света с электронами проводимости. Ему соответствует острый максимум функции потерь ($-\text{Im} \epsilon^{-1}$) (рис. 6, б, кривая 3). При энергии больше 2,1 эВ наблюдается резкое возрастание мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 (рис. 6, б, кривая 2), что указывает на существование межзон-

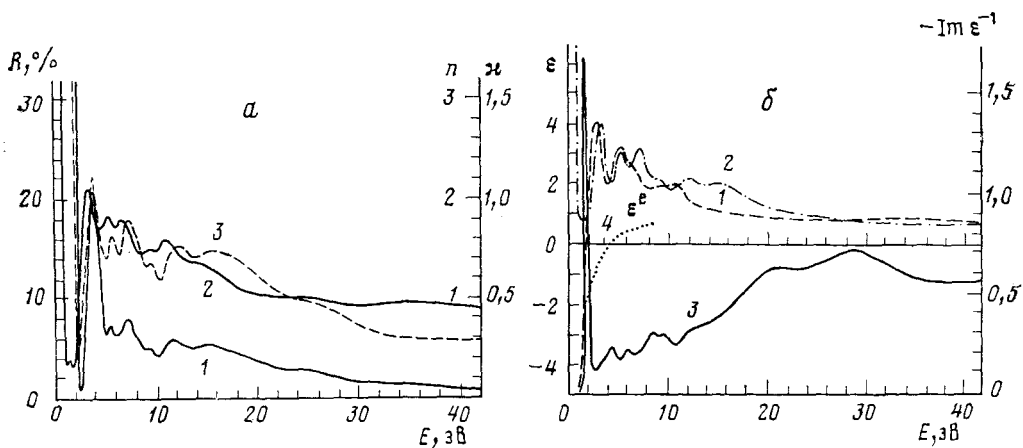


Рис. 6. Зависимости оптических постоянных LaV_6 от энергии E падающего излучения (по [75, 76]); а — коэффициент отражения R (1), показатель преломления n (2) и коэффициент экстинкции k (3); б — действительная ϵ_1 (1) и мнимая ϵ_2 (2) части функции диэлектрической проницаемости и функции потерь $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ (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 $\omega_{\text{мин}}$, соответствующая $R_{\text{мин}}$, не совпадает с плазменной частотой ω_p . Выделение вклада от электронов проводимости (ϵ^e) (рис. 6, б, кривая 4) в вещественную часть диэлектрической проницаемости ϵ_1 (рис. 6, б, кривая 1) позволило установить истинное значение плазменной частоты ω_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 LaV_6 и бета-ромбоэдрической модификации элементного бора указывает на определяющую роль атомов бора в формировании спектра гексаборидов в области больших энергий [76].

Борная подрешетка LaV_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. Наблюдалось несколько пиков, которые были приписаны трем модам решеточных колебаний, активным в рамановской области:

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

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

3. Механические свойства

Упругие свойства LaV_6 также определяются преимущественно борной подрешеткой, о чем свидетельствуют результаты измерения упругих постоянных LaV_6 на образцах, вырезанных в направлениях $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$

Микротвердость монокристаллов LaB_6 , полученных различными методами

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

и $\langle 111 \rangle$ 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 $\langle 100 \rangle$, 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. Согласно этих величин, по мнению авторов работы [57], свидетельствует о том, что величины упругих констант LaB_6 определяются жесткой подрешеткой бора. Большим вкладом ионного компонента в связь между борной и металлической подрешетками объясняют тот факт, что для LaB_6 анизотропный фактор $A < 1$, что обычно характерно для ионных кристаллов.

Модуль Юнга для полученного зонной плавкой поликристаллического LaB_6 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_6 [79] дает значение $47,09 \cdot 10^{10}$ Па, т. е. значение модуля Юнга монокристаллов очень близко к теоретическому.

Данные о микротвердости монокристаллов LaB_6 , 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_V), больше измеренной пирамидой Кнупа (H_K), что характерно для хрупких материалов [80]. Согласно [80], хрупкость LaB_6 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 $\langle 010 \rangle$, а минимальная — в направлении $\langle 011 \rangle$ (разница между этими величинами составила 300 кгс/мм^2). В [80] исследовали ретикулярную анизотропию микротвердости и установили, что наибольшая величина H_K 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 ф. Как известно [82], плотность ка-

Работа выхода с разных граней монокристаллов LaB_6 , полученных жидкофазным и растворным методами

(100)		(110)		(111)		Ссылки
φ_R , эВ	φ_{ef} , эВ	φ_R , эВ	φ_{ef} , эВ	φ_R , эВ	φ_{ef} , эВ	
Жидкофазный метод						
$2,4 \pm 0,2$	—	—	—	—	—	[85]
$2,91$	$2,70$	$3,09$	$2,98$	$2,85$	$3,35$	[21]
$2,86 \pm 0,03$	—	$2,68 \pm 0,03$	—	$3,4 \pm 0,2$	—	[86]
—	$2,52 \pm 0,05$	—	$2,64 \pm 0,05$	—	$2,90 \pm 0,05$	[84]
—	—	$2,74$	—	$2,0$	—	[87]
—	$2,75$	—	$2,88$	—	$2,98$	[31]
Растворный метод						
$2,47 \pm 0,06$	—	—	—	—	—	[36]
—	$2,38$	—	$2,07$	—	—	[37]
3	—	—	—	—	—	[88]
—	$2,70 \pm 0,05$	—	—	—	—	[89]
—	$2,86 \pm 0,04$	—	—	—	—	[52]
$2,3 \pm 0,1$	—	—	—	—	—	[90]

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

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

где T — температура катода, K , e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; φ — работа выхода; A — постоянная Ричардсона. Работу выхода φ можно определить двумя способами: 1) графически по наклону прямой в координатах $\lg(I/T^2) - e/kT$ (работу выхода, найденную таким способом, обозначим φ_R); 2) расчетом по формуле (1) при значении $A = 120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ (эту величину обозначим φ_{ef}). В литературе для LaB_6 приводятся величины как φ_R , так и φ_{ef} , хотя, по мнению некоторых исследователей [83], лучше пользоваться значением φ_{ef} .

Данные разных авторов о работе выхода для поликристаллического LaB_6 и монокристаллов LaB_6 недавно критически проанализированы в [83] и [84] соответственно.

В [83] подробно рассмотрены разные факторы, определяющие значительный разброс величин работы выхода для поликристаллического 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 K изменялся в пределах $\text{LaB}_{6,032} - \text{LaB}_{6,047}$, работа выхода φ_{ef} составляла $2,91 - 2,93$ эВ, а $\varphi_R = 3,15 - 3,12$ эВ. Интересно отметить, что с дальнейшим увеличением общего содержания бора φ_{ef} возрастает, а φ_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 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 φ . Тем не менее отчетливо проявляется анизотропия работы выхода в зависимости от кристаллографического направления $\varphi_{(100)} \leq \varphi_{(110)} < \varphi_{(111)}$.

Атомное отношение В/La на поверхности различных граней монокристаллов LaV₆, полученных растворным и жидкофазным методами

Грань	В/La	Метод исследования	Ссылки	Грань	В/La	Метод исследования	Ссылки
Растворный метод				Жидкофазный метод			
(100)	2,3—2,6	ЭОС	[36]	(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_{1-x}V₆), с большим содержанием примесей [21], имеют более высокую работу выхода со всех граней, чем кристаллы с недостатком бора (LaV_{5,86}), содержащие очень мало примесей [30, 84]. Работа выхода грани (100) монокристаллов LaV₆ [89, 90], полученных растворным методом [37—39], с содержанием примесей ~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 LaV₆. 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 LaV₆.

В работах [84, 90, 92] показано, что основными примесями на поверхности граней (100), (110) и (111) монокристаллов LaV₆ являются углерод и кислород. Они довольно прочно связаны с поверхностью и полностью удаляются только после нагревания до ~1700 К в вакууме порядка 10⁻⁸÷10⁻¹⁰ мм рт. ст. Исследования кинетики окисления предварительно очищенных поверхностей (100), (110) и (111) монокристаллов LaV₆ при комнатной температуре показали, что при давлении кислорода 10⁻⁷—10⁻⁹ мм рт. ст. адсорбция O₂ 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 ~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 LaV₆. В результате исследований поверхности различных граней монокристаллов LaV₆ методами ЭОС, ДМЭ, УФЭ и РФЭС (ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) [36, 84, 87, 92, 93, 99—101] установлено, что соотношение В/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: φ возрастает с увеличением плотности атомов металла на грани. Объяснение этому явлению следует искать в атомной структуре поверхности

разных граней кристалла 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 $1,2$ Å 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 LaB_6 объясняется различной величиной электрических дипольных моментов, создаваемых положительно заряженными ионами La^{3+} и октаэдрами из атомов В в поверхностном слое: более низкая работа выхода граней (100) и (110) по сравнению с (111) связана с большей величиной дипольных моментов на этих гранях.

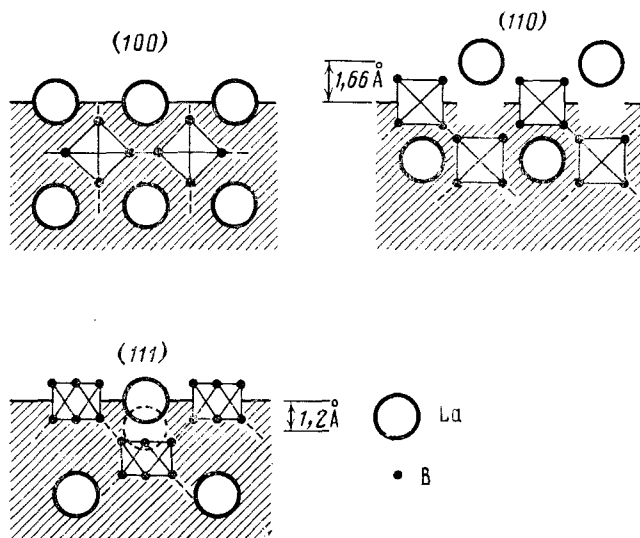


Рис. 7. Структура поверхности разных граней кристалла LaB_6 (по [103])

Проведенные в работах [104—106] интересные исследования энергетической структуры поверхности 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 LaB_6 , что свидетельствует о взаимодействии атомов кислорода с нескомпенсированными связями бора [96]. Адсорбированный кислород (или другие газы) образует на поверхности 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 LaB_6 , ухудшая ее эмиссионные свойства, но и повышать эмиссию [108, 109]. Так, в [109] найдено, что при парциальном давлении кислорода 10^{-10} — $(1-3) \cdot 10^{-9}$ 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 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 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 соответствен-

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_6 при ~ 900 К, а с поверхности, предварительно покрытой кислородом, при ~ 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 $\varphi_R = 2,48$ эВ [102] для (210).

Другим способом улучшения эмиссионных свойств монокристаллов LaB_6 является их легирование. Как известно, работа выхода определяется соотношением

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

где χ — разность между электрическими потенциалами в объеме металла и в вакууме у его поверхности, μ — химический потенциал электронного газа в металле, причем $\mu \approx E_F$ (где E_F — энергия Ферми) [82]. Изменяя χ или μ , например путем легирования, можно изменять и работу выхода LaB_6 в желаемом направлении. В этом отношении особый интерес вызывают твердые растворы на основе LaB_6 , 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_6 , и мало зависит от природы добавленного металла. В [52] установлено, что поверхность кристаллов твердых растворов на основе LaB_6 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_6 , где $M = \text{La, Y, Sc}$ [114]. Тем не менее дальнейшая работа в этом направлении представляется весьма интересной.

Большой теоретический и практический интерес представляют также исследования автоэлектронной эмиссии монокристаллов LaB_6 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_6 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_6 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 В на поверхности [120], а кислород — с атомами как La, так и В [121].

Авторы [122] исследовали механизм образования изображения острий монокристаллов LaB_6 и $\text{La}_{0,55}\text{Sm}_{0,42}\text{B}_6$ 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_6 методом атомного зонда с одновременным масс-спектрометрическим анализом испаряемых под действием поля ионов [123, 124].

В работе [84] измерены работа выхода и ток автоэмиссии монокристалльных острий и сделан вывод, что LaV_6 в качестве автоэммитера не имеет существенных преимуществ перед другими тугоплавкими соединениями. Однако путем создания микровыступа на острии $\langle 100 \rangle$ монокристалла LaV_6 удалось получить с выступа ток эмиссии $\sim 10^{-5}$ А [125], что соответствует яркости источника $\sim 10^{11}$ А/см²·стер.

Тем не менее, дальнейшие исследования LaV_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 острия 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 LaV_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 LaV_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 LaV_6 в качестве термоэлектронного эмиттера в катодных узлах приборов различного назначения. Еще в ранних работах [128—130] были продемонстрированы преимущества катодов из спеченного LaV_6 , перед катодами из вольфрама в сканирующем электронном микроскопе.

Получение монокристаллов LaV_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 LaV_6 , помещенного в коммерческие приборы — микроанализатор и Оже-спектрометр вместо вольфрамового катода. Установлено, что катод из LaV_6 имеет большую яркость, чем вольфрамовый ($2 \cdot 10^5$ А/см²·стер и $1,5 \cdot 10^4$ А/см²·стер соответственно) и высокую устойчивость тока эмиссии (лучше $1 \cdot 10^{-3}$ А/ч). В [134] показано, что при использовании в качестве катода острия LaV_6 с ориентацией $\langle 110 \rangle$ достигается плотность катодного тока ~ 50 А/см², а срок службы катода составляет более 300 ч. Разработана конструкция электронной пушки с катодом из полученного зонной плавкой монокристалла LaV_6 , вырезанного в направлении $\langle 110 \rangle$ [135]. При плотности катодного тока 50 А/см² достигнута оптимальная яркость $2,5 \cdot 10^5$ А/см²·стер. По данным [84] катод с монокристаллом, ориентированным в направлении $\langle 100 \rangle$, дает плотность тока ~ 10 А/см² при 1600 — 1700 К; при этом скорость испарения катода составляет ~ 1 мкм/год.

В [136] сообщается об успешном использовании в коммерческом масс-спектрометре катода из монокристаллического LaV_6 вместо ренийового катода. Срок службы катода из LaV_6 в 10 раз больше, чем ренийового, а рабочая температура ниже (1750 К вместо 2500 К), что обеспечивает возможность анализа термически нестойких соединений. В [139] показано, что замена вольфрамового катода в микрофокусном источнике рентгеновского излучения на монокристалл LaV_6 позволяет получить в 20 раз более высокую плотность тока мишени при сроке службы ~ 800 ч.

Создан катод из монокристаллического LaV_6 для электронного микроскопа с яркостью $2 \cdot 10^6$ А/см²·стер и временем стабильной работы более 100 ч [140]; при этом разрешение микроскопа составляет $0,14$ нм.

Особенно перспективным является использование монокристаллических катодов из 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 LaB_6 с плоским острием. Получаемый при этом электронный пучок имеет размеры $6,4 \cdot 6,4$ мкм и плотность тока 10 А/см^2 .

Проводятся также работы по усовершенствованию конструкции катодного узла [142] и по установлению оптимальных условий эксплуатации монокристаллических катодов из 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 LaB_6 . Так, например, показано, что катоды из горяче-прессованного или спеченного поликристаллического 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 LaB_6 [148].

Использование порошка LaB_6 для изотопного анализа иода [149] показало, что по относительной чувствительности LaB_6 превосходит такие материалы как сплав W—Th, ZrC, Hf и Re .

В [150] исследована каталитическая активность чистой поверхности порошков LaB_6 в реакции изотопного обмена водород — дейтерий. Показано, что при 159 К удельная активность LaB_6 на два порядка выше активности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и немного ниже активности Pt и Ni .

* *
*

В заключение необходимо отметить, что получение совершенных монокристаллов LaB_6 любым из методов требует точных данных о диаграмме состояния системы La—B и, в частности, об области гомогенности LaB_6 . Другим важнейшим условием является возможно более точная аттестация получаемых кристаллов 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 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 I., 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., Меерсон Г. А., Журавлев Н. Н., Уманский Я. С. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967, т. 3, с. 950.
14. Меерсон 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., Лундстрем Т., Тергенуус 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. Hafner 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. Niemytsky T., Kierzec-Pecold E. Ibid., 1968, v. 3/4, p. 162.
26. Motojima S., Takahashi I., Sugijama 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., Шлоко 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 C. 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., Немыцкий Т., Працка Н. 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. Киттель 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. Walch 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., Ковальчук В. В., Ошико 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. П., Падерно Ю. Б. *Журн. прикл. спектроскопии*, 1980, т. 33, с. 527.
75. Гурин В. Н., Корсукова М. М., Карин М. Г., Сидорин К. К., Смирнов И. А., Шельых 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., Gurin 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., Bulychov S. I. *J. Less-Common Met.*, 1979, v. 67, p. 431.
79. Самсонов Г. В., Вилицкий 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., Голоюнова 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. Jimauchi 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., Hogenmüller 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 Andr m H.-O., Nord n H. Stockholm: Almquist 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., Gesly M. A. *Surf. Sci.*, 1982, v. 118, p. 75.
111. Chambers S. A., Davis F. R., Swanson L. W., Gesly 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 И. 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. Japan. 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 Int. 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 Andr en H.-O., Nord n 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. Innoe 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. Japan. 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. Japan. 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., Анаскин 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. Japan. 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