

П.І. Лобода

Вплив досконалості мікроструктури на електропровідність гексабориду лантану

Національний технічний університет України "КПІ", м. Київ, пр-т Перемоги, 37, корп. 9,
тел.: 241-76-17, E-mail: PetrLoboda@yandex.ru

За даними експериментальних досліджень електропору пресовок спечених із порошку з надлишком бору (1-10 об.%) та монокристалів з щільністю дислокацій 10^3 - 10^6 см⁻², одержаних способом зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок, що рухається, встановлено вклад щільності об'ємних (границь зерен), лінійних (дислокацій) та точкових (вакансій в підґратці лантану) дефектів будови кристалічної ґратки в електропровідність гексабориду лантану.

Ключові слова: гексаборид лантану, провідність, електропір, дефекти кристалічної ґратки, дислокація, вакансія, підґратка, мікротвердість.

Стаття поступила до редакції 05.04.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

Інженерні розрахунки та прогнозування рівня фізико-механічних властивостей, які необхідні при використанні нових функціональних матеріалів у катодних вузлах, неможливі без точного кількісного врахування впливу пористості, розміру та форми зерен, субструктури, дефектів кристалічної будови (дислокацій, вакансій), домішок та включень іншої фази.

Характеристики електропровідності суттєво залежать від природи, хімічної і структурної досконалості матеріалу і корелюють з характеристиками теплопровідності. Теплопровідність визначає термостійкість, потужність нагрівання катоду до робочої температури, перепад температури по об'єму катоду. При низькій теплопровідності суттєво скорочується термін експлуатації внаслідок швидшого випаровування матеріалу катоду, адже для досягнення робочої температури на поверхні, що емітує електрони, катод повинен розігріватися, з протилежного боку, до температур на 100-300 °С вищих [1].

З'ясування впливу хімічної та структурної досконалості на електропровідність дозволить створити неруйнівні експрес-методи контролю якості монокристалічних та полікристалічних катодних матеріалів та попередити такі негативні явища, як:

– „гексаборидна чума” – руйнування матеріалу катоду при взаємодії надлишкового La з киснем та вологою робочо середовища [2,3];

– втрата емісії внаслідок надлишкового вмісту бору [3].

Гексаборид лантану також широко застосовуються для металізації великих інтегральних

схем [4], де стабільність величини електропровідності матеріалу має надзвичайно важливе значення. На сьогоднішній день дані по електропровідності навіть монокристалів LaB₆, одержаних різними способами, коливається від 7 до 17 мкОм см [3,5,6]. Тому, з метою встановлення взаємозв'язку між структурною і хімічною досконалістю та електропровідністю гексабориду лантану, в роботі досліджено електропровідність спечених полікристалічних матеріалів з наперед заданим надлишком бору, а також монокристалів різного ступеня структурної досконалості, одержаних традиційною зонною плавкою заготовок стехіометричного складу та принципово новим способом зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок, що рухається [7,8].

Кристали LaB₆ із стехіометричних заготовок одержувались зі швидкістю руху зони розплаву 1,8-4,5 мм/хв. в атмосфері інертного газу гелію під тиском в $1 \cdot 10^5$ Па. Як затравка використовувалась спечена заготовка.

Ступінь досконалості структури кристалів контролювався металографічним способом та з допомогою рентгенівської топографії, а чистота кристалів та вихідного матеріалу визначалась маспектрометричним методом (табл. 1).

Встановлено, що кількість домішок після однократної перекристалізації зменшується на 2 порядки. Металографічним аналізом в кристалах LaB₆ виявлено присутність другої фази (рис. 1г,д), яка має світлий колір і різко виділяється на фоні фіолетового LaB₆. Мікроскопічним, мікрорентгеноспектральним та рентгенофазовим аналізом

Таблиця 1

Концентрація домішок (мас.%) у вихідному матеріалі і вирощених кристалах

Елемент	Спечена заготовка	Монокристал
Al	0,2	0,01-0,005
Ca	0,2	0,005-0,001
Cr	0,005-0,001	< 0,001
Cu	0,05-0,01	0,005-0,001
Fe	0,1	0,005-0,001
Mg	0,3	0,01-0,005
Mn	0,1	< 0,001
Si	0,01	0,01-0,005
Ti	0,01-0,005	< 0,005

з'ясовано, що світлою фазою, яка розташовується в основному по границях субзерен, є LaB_4 .

Кількість тетраборидної фази дещо зростає по мірі збільшення швидкості вирощування кристалу. Але переважно на електроопір впливає кристалографічна орієнтація (рис. 2), оскільки кристали вирощені при менших швидкостях в напрямку (111) мали меншу кількість включень LaB_4 , в порівнянні з кристалами (100).

Електролітичне травлення поверхні відколу та відполірованої поверхні площин поперечного перетину кристалів дозволили виявити їх дислокаційну структуру (рис. 1а,б,в). Розрахована по

кількості ямок травлення щільність дислокацій у верхній частині кристалу склала $6,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, а в нижній частині – щільність дислокацій на порядок нижча ($7,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$).

Зменшення електроопору в нижній частині кристалу підтверджує підвищення ступеня його досконалості в напрямку зверху до низу, причому чим більша швидкість вирощування, тим на більшу величину зменшується значення електроопору (рис. 2а). Оскільки відомо, що з підвищенням швидкості кристалізації кількість домішок в кристалі зростає, то зменшення електроопору може бути пов'язане переважно із підвищенням досконалості

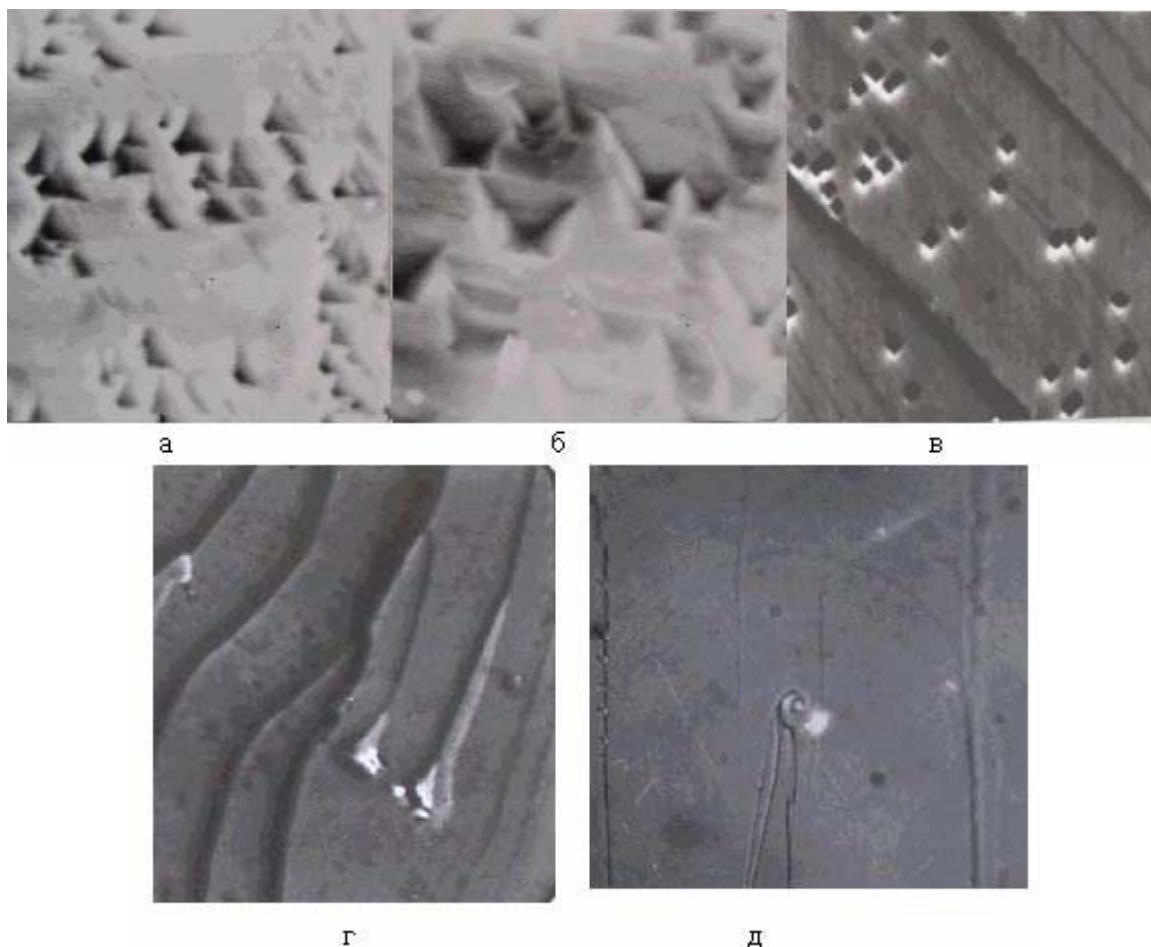


Рис. 1. Фігури травлення (а, б, в) та розташування включень тетраборидної фази на границях (г) та в об'ємі субзерен (д) кристалів гексабориду лантану вирощених зі швидкістю 1,8 (а), 2,5 (б) та 3,5 мм/хв. (в).

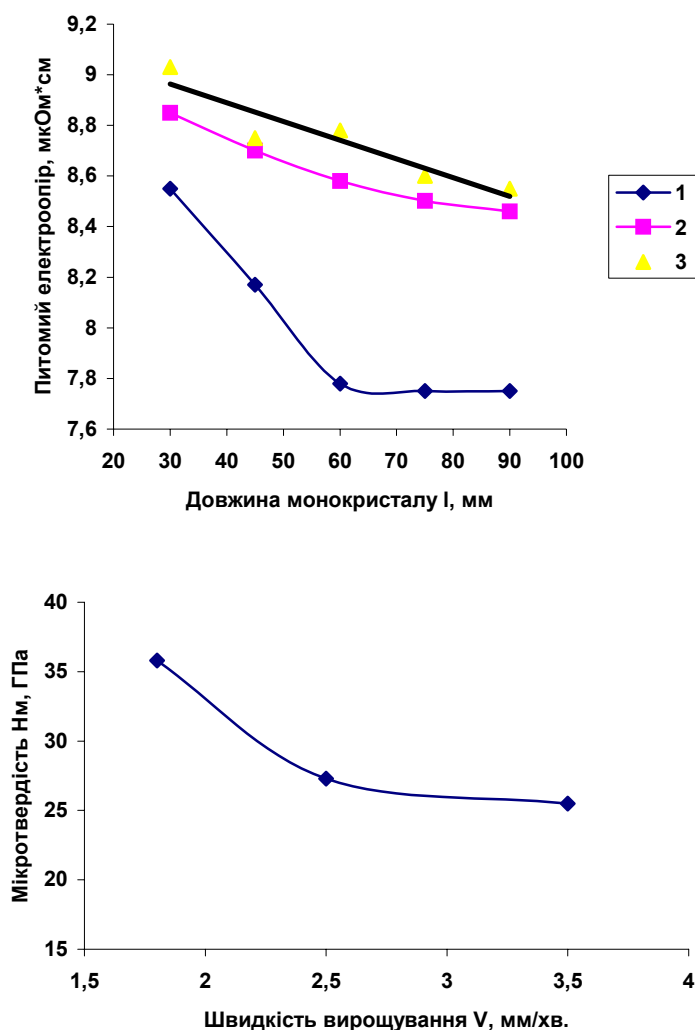


Рис. 2. Вплив швидкості вирощування на електроопір та мікротвердість гексабориду лантану, вирощеного зі швидкістю руху зони розплаву 3,5мм/хв.(1), 2,5 мм/хв.(2) і 1,8 мм/хв.(3) із заготовок стехіометричного складу.

кристалічної структури. Збільшення швидкості кристалізації сприяє зростанню нерівноважних вакансій в твердій фазі поблизу фронту кристалізації, які можуть інтенсифікувати процеси переповзання краєвих дислокацій та виходу їх на поверхню фронту кристалізації.

Велика щільність дислокацій у верхній частині кристалу обумовлена кристалізацією розплаву на полікристалічному дрібнозернистому фронті, а також термічними напруженнями, що викликані асиметрією електромагнітного поля, яка в найбільшій мірі проявляється на початкових стадіях росту [9,10]. Це підтверджується зміною електроопору по діаметру кристалу (рис. 3а,б) одержаного при всіх швидкостях росту. Зміна мікротвердості по діаметру у верхній та нижній частинах кристалу (рис. 4) добре узгоджується зі значеннями електроопору.

Таким чином показано, що основним типом дефектів в кристалах LaB_6 , вирощених із заготовок стехіометричного складу, є дислокації, субзерна, утворені великою кількістю дислокацій, та включення тетраборидної фази. Зміна електроопору при кімнатних температурах та мікротвердості

задовільно корелює зі зміною щільності дислокацій.

Щоб одержати кристали без включень тетраборидної фази у вихідну суміш порошків вводили 1 мас.% надлишку бору, який виконує роль розчинника домішок в процесі зонної плавки пористої порошкової заготовки. З нижньої частини кристалів, вирощених зонною плавкою з розчинником домішок, що рухається, вирізалися зразки, на яких вимірювали електроопір (табл. 2) та підраховували щільність дислокацій.

Встановлено, що після електроерозійної обробки в середовищі гасу електроопір зразків зростає на 2 порядки у порівнянні з протравленими в концентрованій азотній кислоті. Це свідчить про формування в процесі різання на поверхні LaB_6 плівки із продуктів взаємодії LaB_6 та гасу, яка має високий електроопір. Відпал монокристалічних зразків при $T = 1670^\circ\text{C}$ протягом 1 год суттєво не змінює величину електроопору. Хоча після відпалу для монокристалів вирощених зі швидкістю пересування зони розплаву $< 1\text{-}1,5$ мм/хв електроопір дещо зменшується, а для $V \geq 2,5$ мм/хв – збільшується.

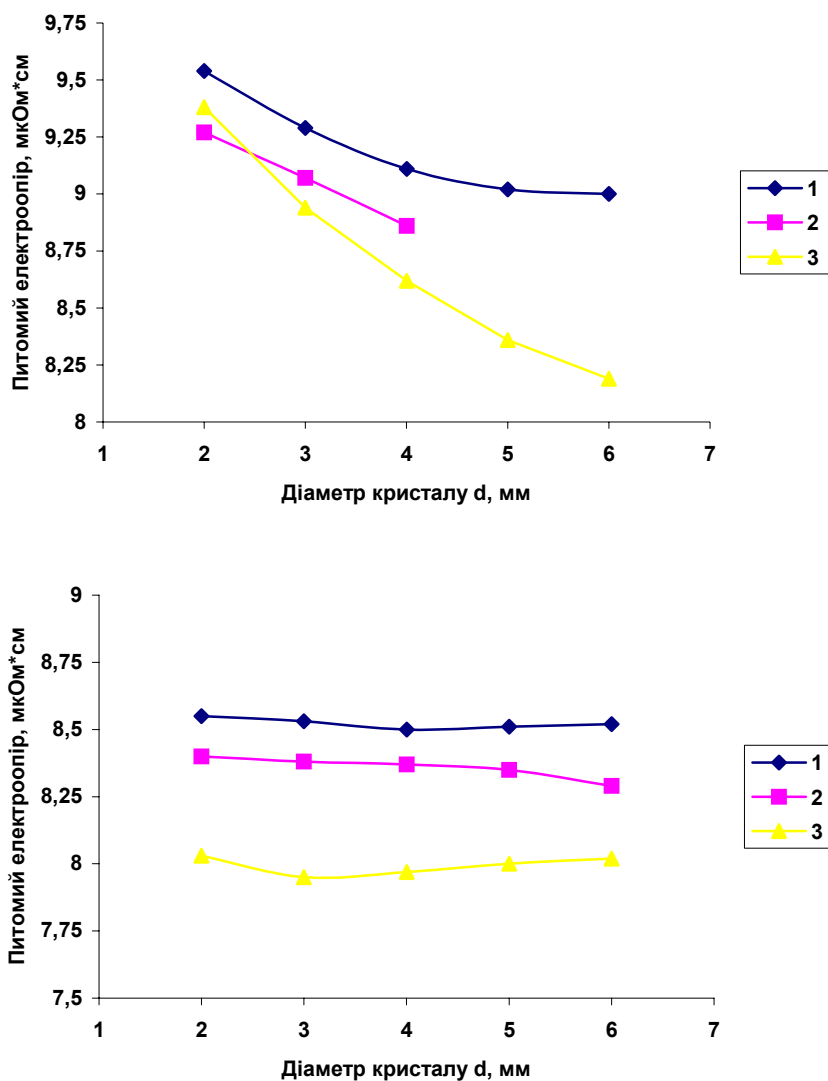


Рис. 3. Зміна питомого опору по діаметру в верхній (а) і нижній (б) частині кристалу гексабориду лантану, вирощеного зі швидкістю 1,8 мм/хв. (1), 2,5 мм/хв. (2) і 3,5 мм/хв. (3).

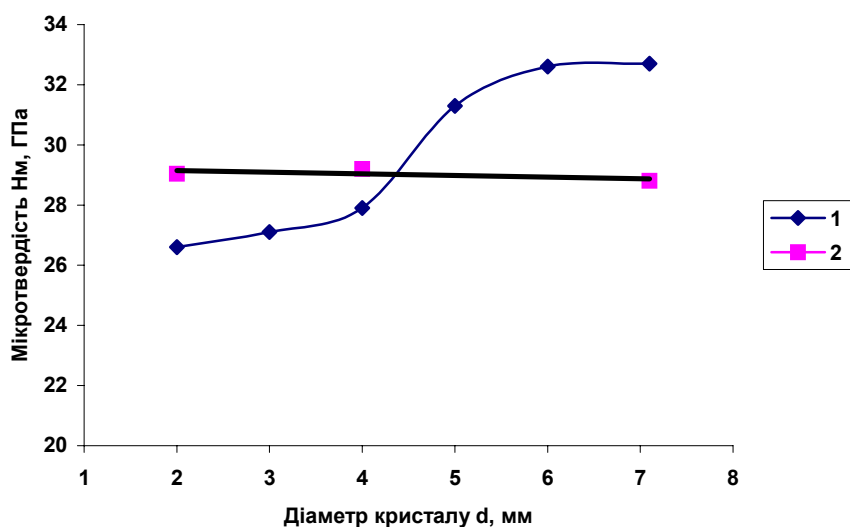


Рис. 4. Зміна мікротвердості по діаметру в верхній (1) і нижній(2) частинах кристалу із гексабориду лантану, вирощеного при швидкості 1,8 мм/хв.

Вплив фізико-хімічної обробки на електроопір монокристалічного LaB₆

№ зразка	Кристаліграфічна орієнтація	Швидкість кристалізації, мм/хв.	Електроопір, мкОм·см		
			електроерозійно оброблених	хімічно травлених	відпалених при T=1650°C, t=1 год
1	(111)	4,0	209,03	6,00	7,73
2	(110)	1,5	379,12	6,47	6,29
3	(110)	1,0	162,42	6,82	6,49
4	(111)	1,5	636,77	7,14	6,02
5	(001)	4,5	282,85	6,16	6,74
6	(110)	4,5	105,22	6,14	7,04

Металографічним аналізом встановлено, що практично всі кристали, одержані із заготовок з надлишком бору, мають на 2-3 порядки нижчу щільність дислокацій, ніж ті, що вирощені із заготовок стехіометричного складу. Це дало змогу визначити вклад щільності дислокацій у величину електроопору (рис. 5). В кристалах, вирощених зі швидкістю більшою за 1,5 мм/хв спостерігаються невеликі включення фази з надлишком бору. В процесі відпалювання включення розчиняються в монокристалі, який забарвлюється в голубий колір, характерний для твердого розчину бору в гексабориді лантану [11].

Щоб з'ясувати вклад надлишку бору у величину електроопору, зразки виготовлялися із порошків LaB₆ технічної чистоти з розміром частинок 1-5 мкм та різною кількістю надлишку бору (0; 1; 3; 5; 10; об.%). Суміші порошків пресувалися в заготовки прямокутної форми розмірами 3·4·45 мм, які спікались при T = 2050°C протягом 1 години.

В роботі [11] показано, що при T = 1950 °C

протягом 5 хв. проходить повне розчинення надлишку бору в гексабориді лантану.

Експериментально встановлено, що з підвищенням концентрації бору електроопір зростає майже лінійно (рис. 6, крива 4). За даними роботи [12] зміна кольору LaB₆ пов'язана з виникненням вакансій в підгратці лантану і зростанням залишкового електроопору [13]. Оскільки кількість атомів La зменшується в кристалічній гратці LaB₆, то концентрація електронів, необхідних для утворення міцних міжатомних зв'язків борного каркасу, зменшується. Відповідно зменшується міцність зв'язку між атомами бору, що обумовлює зростання періоду гратки (рис. 7) та зменшення твердості LaB₆. Зменшення міцності зв'язку між атомами бору може призводити до зростання складової розсіювання електронів, обумовлених коливаннями атомів в кристалічній гратці та порушувати періодичність потенціального поля гратки [14]. Враховуючи, що електроопір зростає пропорційно кількості вакансій в підгратці лантану, можна записати:

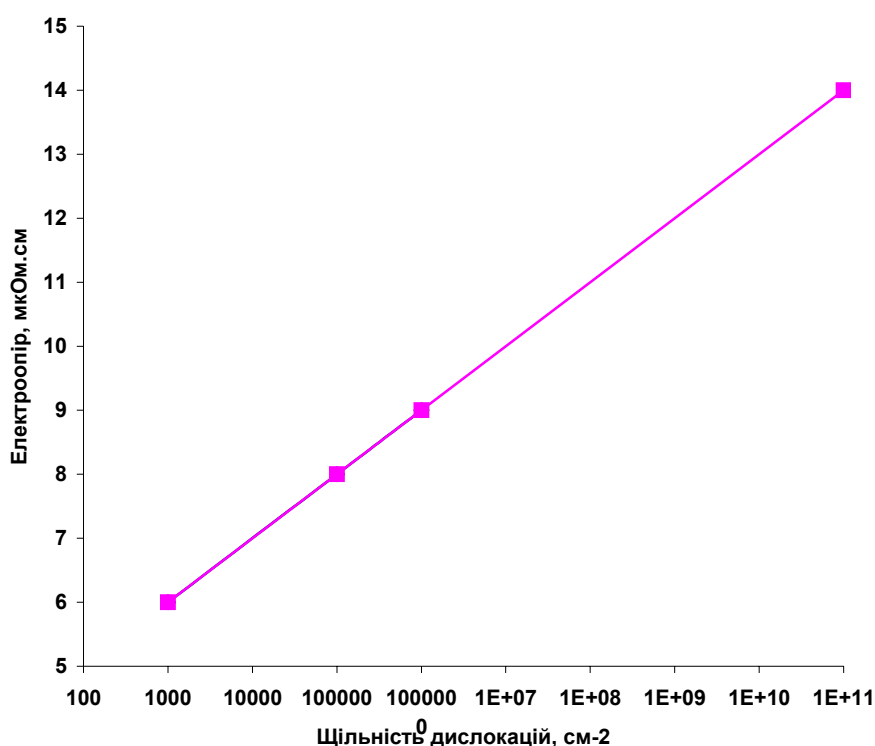


Рис. 5. Залежність електроопору монокристалу гексабориду лантану від щільності дислокацій.

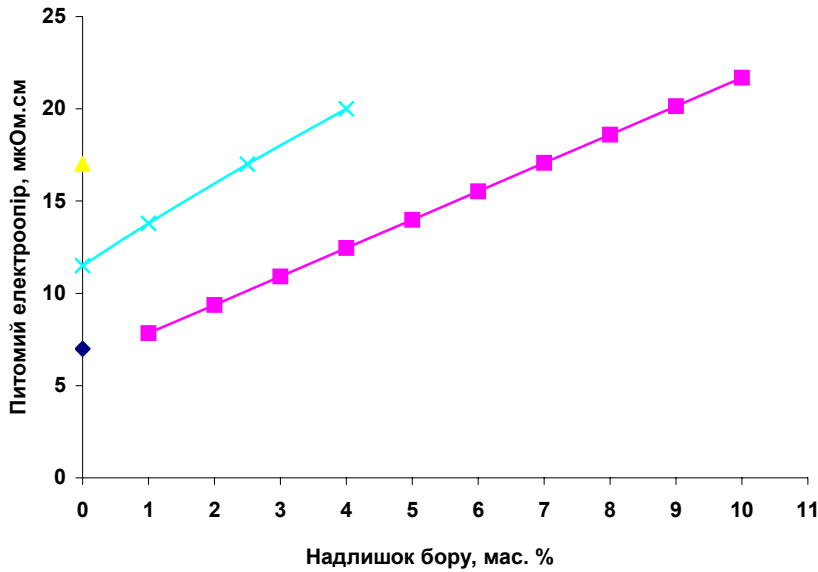


Рис. 6. Вплив надлишку бору на електроопір гексабориду лантану монокристалічного за даними [16] (1), [5] (2), експерименту (3) та полікристалічного спеченого без пористого (4).

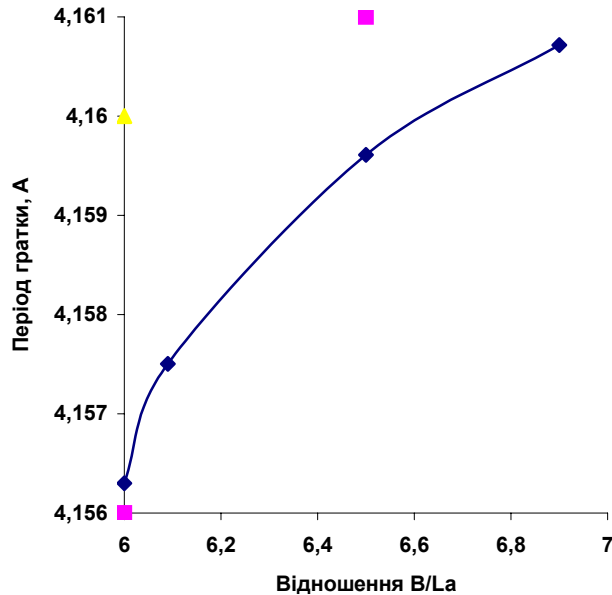


Рис. 7. Вплив надлишку бору на період ґратки LaB₆ за експериментальними даними (1) та літературними (2) [15]

$$\rho = \rho_0 + K \cdot C_{La},$$

де ρ_0 – електроопір монокристалу стехіометричного складу; C_{La} – концентрація вакансій в підґратці лантану; K – коефіцієнт пропорційності, рівний

$$K = \frac{0,5 \text{ мкОм} \cdot \text{см}}{6,0 - 6,06} \approx 8,3.$$

Прийнявши значення ρ_0 для кристалів LaB₆, одержаних із заготовок з надлишком бору і щільністю дислокацій $10^3\text{-}10^4 \text{ см}^{-2}$ та підставивши величину концентрації вакансій

$C_{La} = (C_{B6+x} - C_{B6})/C_{B6}$ (C_{B6+x} – концентрація бору в твердому розчині в атомних процента, x – надлишок бору введений до сплаву, C_{B6} – концентрація бору в стехіометричному гексабориді лантану) одержали

пряму 3 (рис. 6), яка описує зміну електроопору LaB₆ внаслідок збільшення вмісту бору. Як видно із графіка (рис. 6, криві 3, 4) розрахункова крива практично паралельна експериментальній. Оскільки в полікристалічному спеченому LaB₆ відстань між границями зерен не перевищує 1-5 мкм, а границі зерен утворені великою кількістю дислокацій, то можна вважати, що щільність дислокацій складає 10^8 см^{-2} . Згідно з залежністю електроопору від щільності лінійних дефектів (рис. 5) приріст електроопору якраз складає 8-10 мкОм·см, що задовільно узгоджується із більш високими значеннями електроопору полікристалічних зразків з надлишком бору в порівнянні з розрахованими для монокристалів.

Таким чином, на основі результатів експериментальних досліджень електропровідності полікристалічного та підвищеної чистоти монокристалічного гексабориду лантану встановлено вклад у величину електроопору гексабориду лантану щільності об'ємних (границь зерен), лінійних

(дислокацій) та точкових (вакансій в підгратці La) дефектів будови кристалічної ґратки.

Лобода П.І. – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] П.І. Лобода, Ю.І. Богомол, В.Я. Шлюко. Поліпшення експлуатаційних характеристик зварювальних електронних гармат застосуванням монокристалічних гексаборидлантанових катодів // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, **5**, сс. 69-75 (2000).
- [2] Ю.Б. Падерно, Е.М. Дудник, З.А. Зайцева и др. Процесс разрушения спеченных изделий из порошка гексаборида лантана технической чистоты // *Порошковая металлургия*, **4**, сс. 56-60 (1981).
- [3] В.С. Кресанов, Н.П. Малахов, В.В. Морозов и др. *Високоэффективный эмиттер электронно на основе гексаборида лантана*. Энергоатомиздат, М., 151 с. (1987).
- [4] Л.А. Дворина, А.С. Драненко. Применение тугоплавких соединений в микроэлектронике // *Порошковая металлургия*, **9/10**, сс. 116-121 (2000).
- [5] М.М. Корсукова, В.Н. Гурин. Физико-химические проблемы получения бездефектных монокристаллов гексаборида лантана // *Успехи химии*, **LVI(1)**, сс. 3-28 (1987).
- [6] *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник* / А.Г. Алексеев, А.С. Бовкун, А.С. Болгар и др. / Под ред. докт. хим. наук Т.Я. Косолаповой. Металлургия, М., 927с. (1986).
- [7] П.І. Лобода. Зонная плавка порошковых тугоплавких материалов // *Проблемы специальной металлургии (Вакуумно-индукционная плавка)*, **2**, сс. 59-71 (1999).
- [8] П.И. Лобода, В.Я. Шлюко, В.В. Ковыляев. Механизм первичной очистки от примесей при зонной плавке порошковых борсодержащих материалов // *Порошковая металлургия*, **3-4**, сс. 109-124 (2001).
- [9] P.I. Loboda. The Influence of a melt agitation on stability of thermal requirements of growth and perfection of structure of the directly crystallized monocrystals // *Rematuelle (France)*, pp. 395-400 (2002).
- [10] Д.Г. Ратников. *Бестигельная зонная плавка*. Металлургия, М., 224 с. (1976).
- [11] П.И. Лобода, В.Я. Шлюко, В.В. Морозов. Особенности сплавообразования в системе LaB₆-B // *Препринт. АН УССР, Ин-т проблем материаловедения им И.Н. Францевича*, **91(1)**, сс. 39-45 (1990).
- [12] J. Michael, L. Eyring, E.K. Storms. Analytical and structure analysis of the lanthanum-deficient lanthanum hexaboride. // *J. Phys. Chem.*, **88**, pp. 1785-1790 (1984).
- [13] S. Otani, S. Honma, Y. Yajima, Y. Ishizawa. Preparation of LaB₆ single crystals from a boron-rich molten zone by the floating zone method // *Journal of Crystal Growth*, **126(2-3)**, pp. 466-470 (1993).
- [14] В.В. Одинцов. Природа электро и теплопроводности боридов РЗ металлов с пористой структурой // *Электронное строение и свойства тугоплавких соединений. АН УССР, ИПМ*, сс. 92-97 (1991).
- [15] C. Mitterer, W. Waldhauser, U. Beck, G. Reiners. Structure and properties of decorative rare-earth hexaboride coatings // *Surface and Coating Technology*, **86-87**, pp. 715-721 (1996).
- [16] I. Bat'ko, M. Bat'kova, K. Flachbart, V.B. Filippov, Yu.B. Paderno, N.Yu. Shicevalova, Th. Wagner. Electrical resistivity and superconductivity of LaB₆ and LuB₁₂ // *Journal of Alloys and Compounds*, **217**, pp. L1-L3 (1995).

P.I. Loboda

Influence of Microstructure Perfection on Electrical Conductivity of Lanthanum Hexaboride

*'Yu. Fedcovich' Chernivtsi National University
2, Kotsybynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine*

It is shown, that the basic type of defects in LaB₆ crystals grown from stock materials of stoichiometrical composition, are the dislocations, subgrain formed by lot of dislocations, and inclusions of tetraboric phase. By the metallographic analysis is fixed, that practically all crystals obtained from stock material with an excess of boron, have a density of dislocations on 2-3 exponent part smaller, than crystals grown from stock material of stoichiometrical composition. The metering have shown, that with increasing of boron concentrating the electrical resistance increases almost linearly.

The influence of a density volumetric (boundaries of grains), linear (dislocations) and dot (vacancies in a sublattice of La) defects of a constitution of a crystal lattice on magnitude of electrical resistance of lanthanum hexaboride is fixed.