

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.271;546.93;546.41;544.013

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ГЕКСАБОРИД КАЛЬЦИЯ–ИРИДИЙ

© 2023 г. В. В. Лозанов^a, *, Т. А. Гаврилова^b, Н. И. Бакланова^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 19.01.2023 г.

Исследованы процессы, происходящие в системе Ca–Ir–V. Изучен элементный и фазовый состав, а также морфология продуктов взаимодействия металлического иридия с гексаборидом кальция в интервале температур 700–1600°C. Установлено, что признаки начала взаимодействия наблюдаются уже при температуре 700°C, а первыми продуктами реакции являются бориды иридия IrB_{0.9} и IrB_{1.1}, причем IrB_{0.9} формируется в виде низкотемпературной и метастабильной высокотемпературной модификаций. Увеличение температуры выдержки в интервале 1000–1600°C приводит к формированию трех тройных соединений предположительного состава Ca₃Ir₈B₆, CaIr₄B₄ и CaIr₂B₂, причем о первых двух фазах ранее не сообщалось в литературе. Определены параметры элементарной ячейки новых соединений Ca₃Ir₈B₆ (на основе Sr₃Rh₈B₆) и CaIr₄B₄ (на основе LaIr₄B₄). Полученные результаты свидетельствуют о сложности происходящих в системе Ca–Ir–V процессов и многообразии тройных боридных фаз, которые могут представлять самостоятельный интерес для высокотемпературного материаловедения.

Ключевые слова: бориды иридия, тройные бориды, высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22602152, **EDN:** UEPLWK

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в условиях неравновесного нагрева материала происходит диссипация тепловой энергии с помощью различных механизмов, например, излучения, испарения вещества с поверхности, теплопроводности вглубь материала, термоэлектронной эмиссии и т.д. [1–3]. Вследствие этого повышение устойчивости материалов при воздействии тепловых потоков высокой мощности в окислительной атмосфере является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Системы на основе диборидов гафния или циркония в сочетании с карбидом кремния, формирующие в процессе окисления самозалечивающийся стеклоподобный слой, являются эффективным способом защиты конструктивных материалов от агрессивного воздействия высокоэнергетических газовых потоков [4–7]. Альтернативный подход заключается в использовании соединений на основе иридия, обладающих более высокой стойкостью к окислению [8–10].

Для повышения устойчивости защитных систем, в том числе на основе иридия, можно ввести в их состав соединения, которые обладают низкой работой выхода электронов. Это позволило бы увеличить эффект термоэлектронной эмиссии с поверхности материала и, соответственно, увеличить эффективность теплоотвода. В качестве такого соединения в настоящей работе предложено использовать гексаборид кальция CaB₆. Согласно литературным данным, соединения кальция имеют низкую работу выхода электронов (ϕ), для CaB₆ она составляет ~2.86 эВ [11]. При этом CaB₆ имеет высокую температуру плавления (2235°C) и является единственным бинарным соединением в системе Ca–V. Продукт окисления гексаборида кальция – оксид CaO – имеет еще более низкую работу выхода (1.6–2.5 эВ [11]) и высокую температуру плавления (2572°C). К сожалению, сведения о химическом взаимодействии гексаборида кальция с металлическим иридием в литературе отсутствуют. Известно лишь о существовании одного тройного соединения в системе Ca–Ir–V

(CaIr_2B_2), которое имеет орторомбическую кристаллическую решетку с симметрией $Fddd$ и было получено посредством смешения стехиометрических количеств элементов с последующим длительным прогревом при 850–950°C [12]. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование фазообразования в системе CaB_6 –Ir в широком диапазоне температур и составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы порошки гексаборида кальция (CaB_6 , МРТУ 6-09-2914-66, чистота не менее 98%) и иридия (ИА-1, ГОСТ 12338-2020, чистота 99.97%). Порошок иридия предварительно был подвергнут механической активации в планетарной мельнице PM 200 (Retsch, Германия). Согласно методике [13], измельчение иридия проводили в смеси этанола с NaCl с использованием барабанов и мелющих тел из WC в течение 4–6 ч. Порошки тщательно смешивали вручную в мольных соотношениях CaB_6 : Ir = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 6 до однородного цвета, помещали в контейнеры из терморасширенного графита, нагревали и выдерживали при заданной температуре в течение 4 ч в интервале 700–1600°C с шагом 100°C в вакууме.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции гексаборида кальция с иридием проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, USA). Запись дифрактограмм осуществляли в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 130° с использованием CuK_α -излучения. Полученные данные обрабатывали полнопрофильным методом Ритвелда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker, США). В работе использовали кристаллографические файлы базы данных ICSD для фаз Ir (#64992), низко- и высокотемпературной модификаций $\text{IrB}_{0.9}$ (#42628 и #42627), $\text{IrB}_{1.1}$ (#24364), $\text{IrB}_{1.35}$ (#43319), CaIr_2B_2 (#49738). Для CaB_6 использовали структурные данные, опубликованные в Springer Materials [14].

Исследование морфологии проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопов TM-1000 (Hitachi Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, а также SU8220 (Hitachi Ltd., Япония) при 6 кВ. Элементный микроанализ частиц продуктов реакции проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) при 6 кВ на микроскопе SU8220, оснащенный ЭДС-детекторами QUAD и Quantax 60 (Bruker, USA). Использование низкого ускоряющего напряжения позволяет более точно оценить количество бора на фоне более тяжелых элементов – кальция и иридия [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции иридия с CaB_6 . Согласно данным РФА, следы взаимодействия иридия с гексаборидом кальция наблюдаются уже при 700°C. На дифрактограмме появляются малоинтенсивные рефлексы при $2\theta \sim 31.7^\circ$ и 36.9° (рис. 1а). С увеличением температуры до 800–900°C в составе продуктов реакции появляются дополнительные интенсивные рефлексы фаз боридов иридия $\text{IrB}_{1.1}$ и $\text{IrB}_{0.9}$. Рефлексы при $2\theta \sim 31.7^\circ$ и 36.9° полностью совпадают с рефлексами высокотемпературной гексагональной модификации борида иридия, h - $\text{IrB}_{0.9}$ (рис. 1б). Рассчитанные нами параметры элементарной ячейки h - $\text{IrB}_{0.9}$ ($a = 2.815 \text{ \AA}$, $c = 2.833 \text{ \AA}$) отличаются от литературных данных по параметру c ($2.826 \text{ \AA}$ [16]), в то же время параметр a совпадает в пределах погрешности. Следует отметить, что, согласно работам [16, 17], эта фаза формируется в системе Ir–B только при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$. Стабилизация высокотемпературной модификации $\text{IrB}_{0.9}$ может происходить вследствие нескольких взаимосвязанных причин: 1) малый размер частиц (согласно данным РФА, область когерентного рассеяния частиц составляет $\sim 50 \text{ нм}$); 2) низкая температура и малое время выдержки. Действительно, согласно литературным данным, полный переход высокотемпературной фазы $\text{IrB}_{0.9}$ в низкотемпературную при 800°C происходит лишь после 12 ч выдержки [16]. Одновременное присутствие высоко- и низкотемпературной фаз может свидетельствовать о том, что формирующаяся в процессе реакции модификация h - $\text{IrB}_{0.9}$ постепенно переходит в низкотемпературную форму. В диапазоне температур 700–900°C качественный состав продуктов реакции в образцах с исходным соотношением CaB_6 : Ir = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 6 одинаковый. Отличие наблюдается только в количественном соотношении фаз.

Увеличение температуры до 1000°C приводит к существенному изменению дифракционной картины продуктов реакции (рис. 2а–2в). Во-первых, наблюдается резкое снижение интенсивности рефлексов иридия (вплоть до полного исчезновения для смеси 1 : 1). Во-вторых, рефлексы низкотемпературной фазы $\text{IrB}_{0.9}$ полностью исчезают в смесях CaB_6 : Ir = 1 : 1 и 1 : 3, но еще присутствуют на рентгенограмме смеси 1 : 6 (содержание $\text{IrB}_{0.9}$ составляет $\sim 11.5 \text{ мас. \%}$). Напротив, фаза $\text{IrB}_{1.1}$ присутствует во всех образцах независимо от состава. В третьих, появляются две группы новых рефлексов. Первая группа ($F1$) – широкие рефлексы при $2\theta \sim 18.4^\circ, 19.0^\circ, 31.6^\circ, 32.1^\circ, 36.9^\circ, 45.3^\circ$, соотношение интенсивностей которых зависит от состава исходной смеси. Вторая группа рефлексов при $2\theta \sim 16.7^\circ, 27.9^\circ, 32.7^\circ, 34.8^\circ, 37.7^\circ, 40.7^\circ, 44.3^\circ, 47.1^\circ$,

48.3° (*F2*) появляется при 1000°C только в смеси с соотношением 1 : 1.

С повышением температуры до 1100 и 1200°C группа рефлексов *F1* практически полностью исчезает в образцах 1 : 1 и 1 : 3, но присутствует в образце 1 : 6. Нами была проведена попытка отнесения рефлексов группы *F1* к какому-либо известному структурному типу. Наибольшую достоверность ($R\text{-Bragg} = 6.617$) получила модель предполагаемого соединения $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ (рис. 2г), составленная на основе известной структуры $\text{Sr}_3\text{Rh}_8\text{B}_6$ (ICSD #66771) посредством замещения атомов стронция на кальций, а атомов родия на иридий. Параметры элементарной ячейки (пр. гр. *Fmm*) составили: $a = 5.653(1)$, $b = 9.701(1)$, $c = 17.041(1)$ Å; координаты атомов представлены в табл. 1. Уточнялись только координаты атомов кальция и иридия. Описание поведения интенсивности фазы $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ в зависимости от температуры требует отдельного детального исследования. Отметим, что малоинтенсивные рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ все еще можно наблюдать в продуктах реакции смеси 1 : 6 вплоть до температуры 1500°C (рис. S1), хотя на рентгенограммах смесей других составов они исчезают уже при 1200°C. Таким образом, из данных РФА следует, что новая фаза $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ устойчива в ограниченном интервале температур. Ранее при изучении системы $\text{HfB}_2\text{—Ir}$ мы также наблюдали формирование тройных боридных фаз $\text{HfIr}_{2.1}\text{B}_{1.3}$ и $\text{HfIr}_{5.7}\text{B}_{2.7}$, устойчивых в ограниченном интервале температур [18].

Группа рефлексов *F2* появляется на рентгенограммах продуктов при температуре 1100°C во всех трех смесях. В наибольшей степени совокупность этих рефлексов отвечает известной структуре LaIr_4B_4 (ICSD #100711), в которой атомы лантана замещены на атомы кальция ($R\text{-Bragg} = 5.655$). Таким образом, можно предположить, что рефлексы *F2* относятся к соединению CaIr_4B_4 (рис. 2г, 3а). Параметры элементарной ячейки (пр. гр. $P4_2/n$) составили: $a = 7.547(1)$, $c = 4.000(1)$ Å, координаты атомов не уточнялись. С увеличением температуры вплоть до 1600°C интенсивность рефлексов увеличивается. Согласно данным количественного РФА, CaIr_4B_4 является основной фазой в продуктах взаимодействия CaB_6 с иридием для смесей 1 : 3 и 1 : 6 (рис. 3а, 3б).

На дифрактограмме продуктов реакции гексаборида кальция с иридием (смесь 1 : 6) при 1600°C обнаружили еще одну интересную особенность — появление интенсивного рефлекса при $2\theta \sim 19.8^\circ$, а также рефлексов меньшей интенсивности при 30.8° и 36.3° . Эта группа рефлексов (*F3*) хорошо совпадает с рефлексами известной фазы CaIr_2B_2 (ICSD #49738) с параметрами элементарной ячейки $a = 10.743(2)$, $b = 9.262(2)$, $c = 5.869(1)$ Å (рис. 3б). Однако, как видно из рис. 3б, интенсивность основного рефлекса при $2\theta \sim 19.8^\circ$ в расчетной мо-

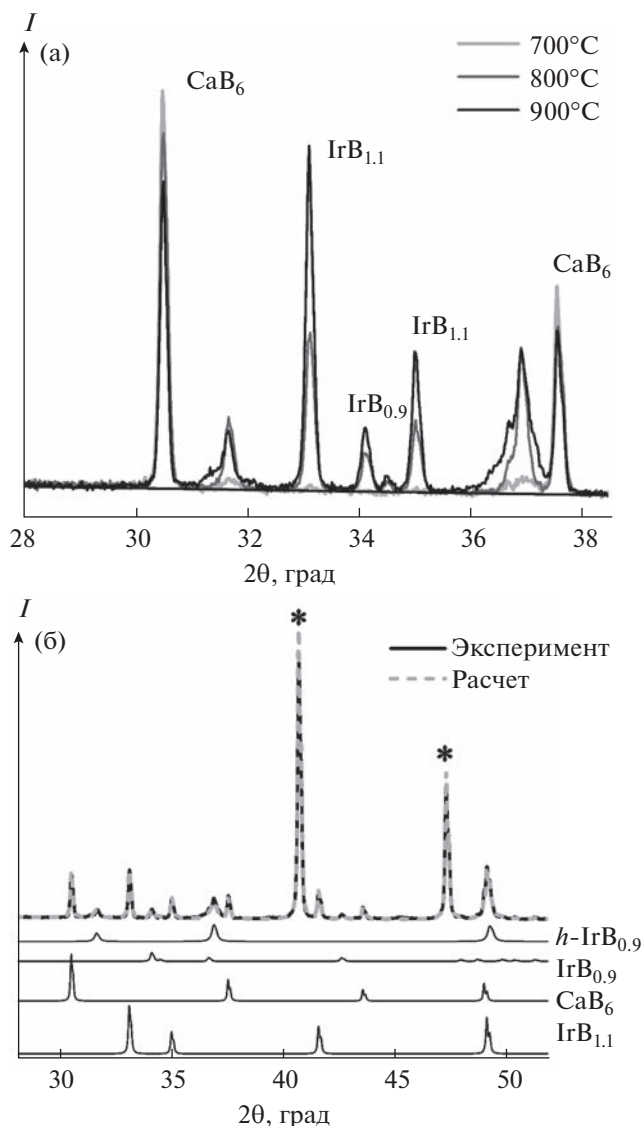


Рис. 1. РФА продуктов реакции в смеси CaB_6 : Ir = 1 : 1 (а), полнопрофильный анализ продуктов реакции после прогрева при 900°C (б). Рефлексы иридия обозначены (*).

дели лишь в два раза меньше экспериментального. Учитывая, что объем ячейки больше, чем опубликованный ранее [12], на 0.07%, можно предположить формирование твердых растворов типа $\text{Ca}_{1+x}\text{Ir}_{2-y}\text{B}_{2\pm z}$.

Исследование морфологии и элементного состава продуктов. В диапазоне температур 700–900°C образцы всех исходных составов представляют собой смесь пластинчатых частиц светлого оттенка и округлых темно-серых зерен, которые, согласно СЭМ-/ЭДС-анализу, представляют собой иридий и CaB_6 соответственно (рис. 4). Сильный контраст частиц объясняется значительной раз-

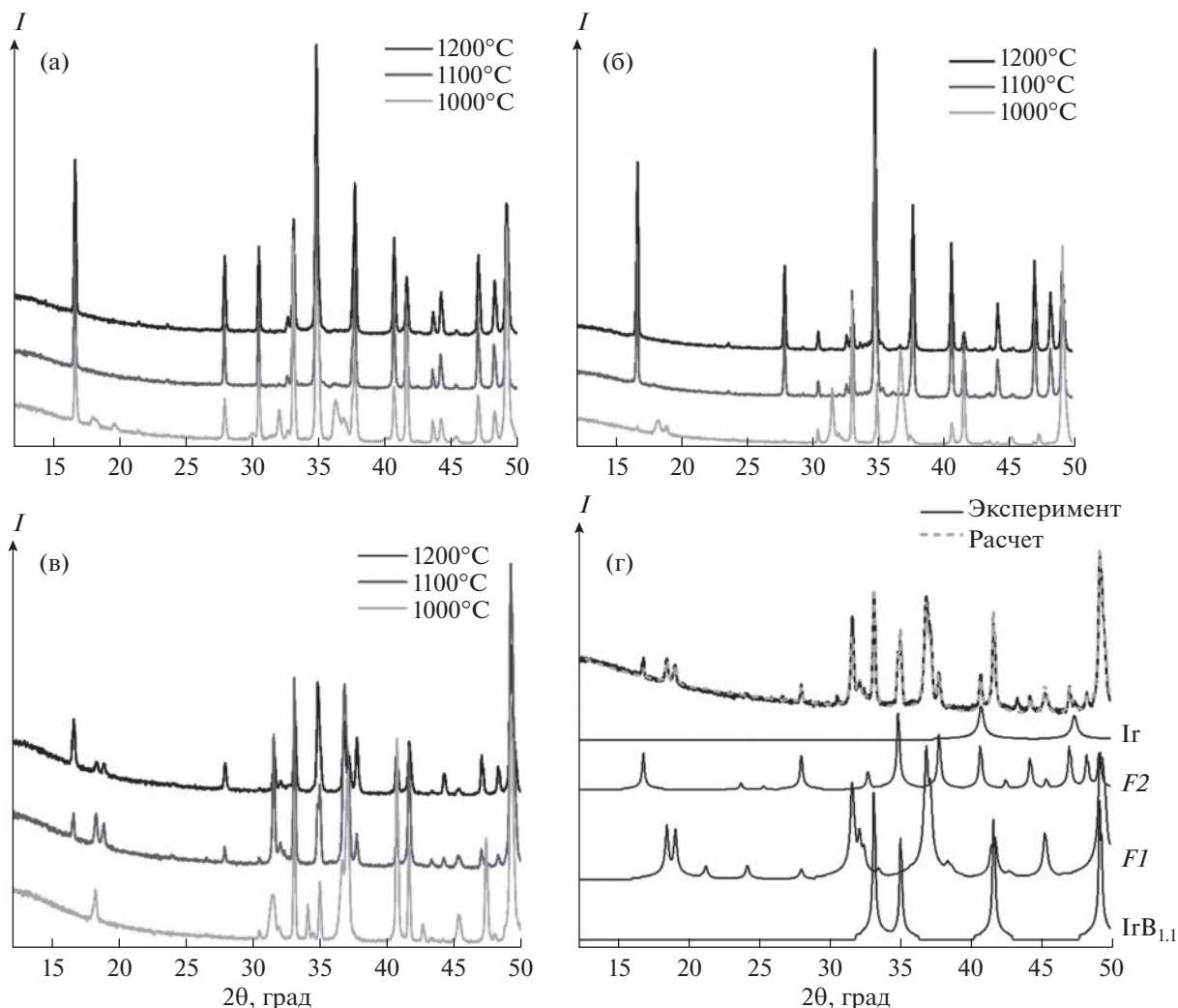


Рис. 2. РФА продуктов реакции после прогрева смесей CaB_6 : Ir = 1 : 1 (а), 1 : 3 (б), 1 : 6 (в) при 1000–1200°C. Полно-профильный анализ продуктов реакции после прогрева смеси CaB_6 : Ir = 1 : 6 при 1100°C (г).

нищей в плотности исходных веществ (2.45 г/см³ (CaB_6) по сравнению с 22.56 г/см³ (Ir)).

В смеси 1 : 6 при температуре 1000–1200°C светлые частицы начинают спекаться, формиру-

ются пористые области, состоящие из светлых вытянутых частиц (рис. 5а), которые с увеличением температуры до 1300°C приобретают округлую форму (рис. 5б). Изучение этих частиц в режиме обратнорассеянных электронов показало, что они состоят из областей разного контраста, что свидетельствует о разном элементном составе (рис. 5в). Образцы с исходным соотношением реагентов 1 : 1 и 1 : 3 проявляют аналогичное поведение. В смеси 1 : 1 из-за большого количества гексаборида кальция при 1200°C спекание практически незаметно, а крупные пористые светлые конгломераты частиц редки. С увеличением температуры до 1300–1600°C появляются крупные светлые области с вросшими в них темными хорошо ограниченными зернами (рис. 6а). Отметим, что ограниченные частицы появляются только внутри светлой фазы. Можно осторожно предположить, что огранка появилась в результате пе-

Таблица 1. Уточненные координаты атомов для соединения $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$

Атом	x	y	z
Ca1	0	0	1/2
Ca2	0	0	0.2486(15)
Ir1	0	0	0.0875(4)
Ir2	1/4	1/4	0.0823(4)
Ir3	1/4	1/4	1/4
B1	0	0.166	0
B2	0	0.161	0.1713

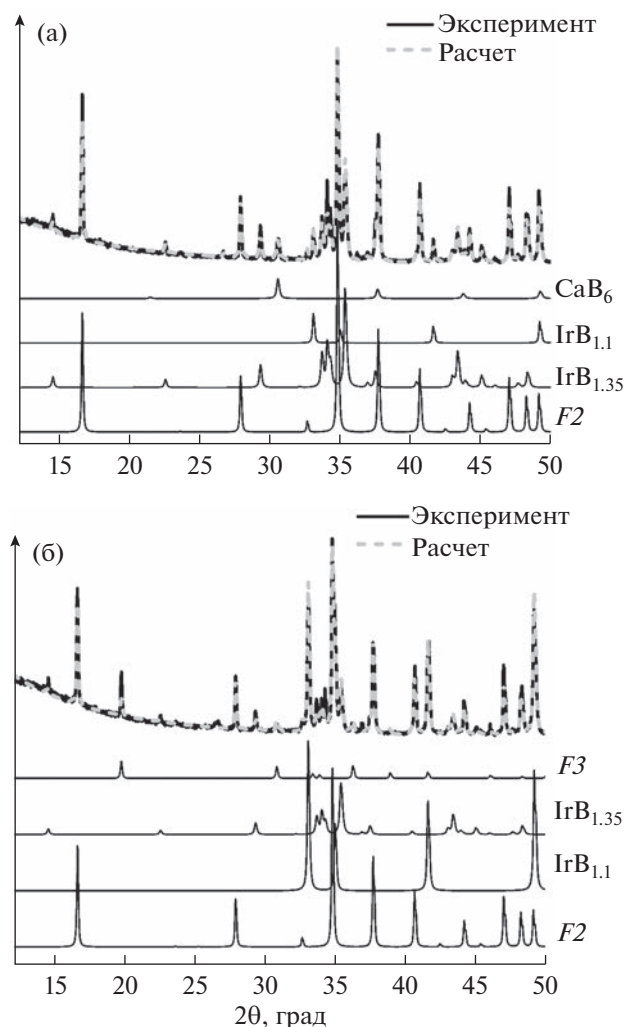


Рис. 3. Полнопрофильный анализ продуктов реакции CaB_6 и Ir при 1600°C для смесей CaB_6 : Ir = 1 : 3 (а) и 1 : 6 (б).

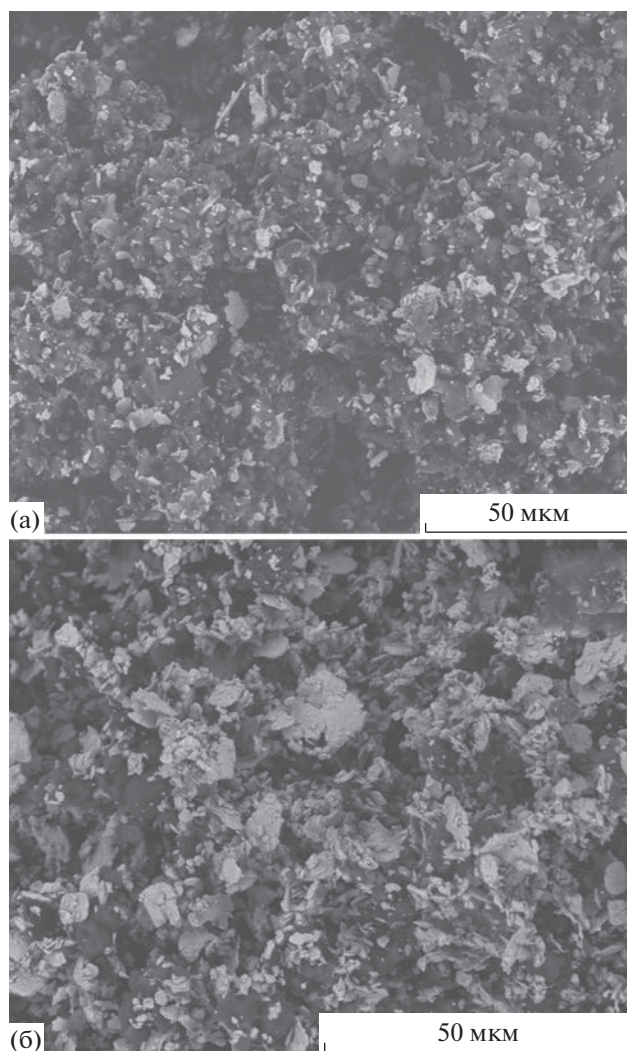


Рис. 4. СЭМ-изображение продуктов реакции после 700°C : CaB_6 : Ir = 1 : 1 (а) и 1 : 6 (б).

рекристаллизации CaB_6 . Для сравнения исходный порошок CaB_6 был также прогрет при 1600°C в течение 4 ч в вакууме, но заметных изменений морфологии порошка, в том числе роста зерен, заметного спекания или появления острых углов практически не наблюдалось (рис. 6б). Ранее в ходе исследований системы HfB_2 –Ir также наблюдали спекание иридийсодержащих фаз в монолитный конгломерат при температурах выше 1300°C , которое, однако, можно было преодолеть путем добавления в систему металлической сурьмы [18, 19].

Энергодисперсионный микроанализ, выполненный на ускоряющем напряжении 6 кВ, был проведен для продуктов, полученных в смеси 1 : 6, при температурах 1200, 1300 и 1600°C с целью идентификации элементного состава тройных фаз, формирующихся в системе CaB_6 –Ir. В качестве примера приведены ЭДС-спектры образцов, получен-

ных при 1200 и 1300°C (рис. S2). Набранная статистика точек для образцов после 1200 и 1600°C в сравнении с теоретическими составами приведена на рис. 7. Как следует из рисунка, все набранные составы имеют значительное отклонение по содержанию бора в сторону избытка (ось абсцисс). Также все найденные составы наиболее близки по отношению содержания иридия на сумму металлов к соединению CaIr_4B_4 (ось ординат). В массиве измеренных точек можно выделить три подмножества составов с малым стандартным отклонением: $\text{CaIr}_{4.4 \pm 0.2}\text{B}_{5.9 \pm 0.3}$ (12 точек), $\text{CaIr}_{3.7 \pm 0.1}\text{B}_{5.0 \pm 0.2}$ (13 точек) и $\text{CaIr}_{3.5 \pm 0.1}\text{B}_{4.7 \pm 0.1}$ (17 точек). Отклонение измеренных составов от предполагаемого стехиометричного значения может быть связано с формированием твердых растворов. Следует отметить, что хотя погрешность определения бора методом ЭДС велика ($\sim 11\%$), измеренная концентрация бора даже с учетом

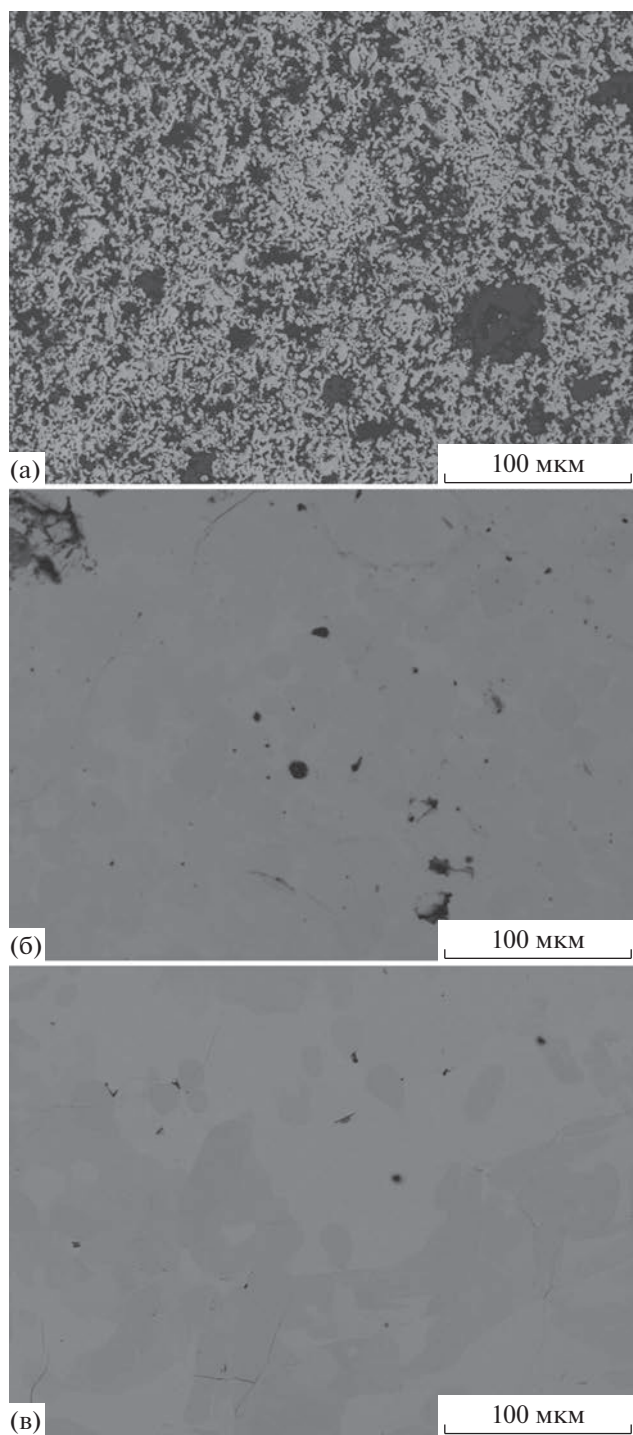


Рис. 5. Морфология продуктов реакции после прогрева смеси $\text{CaB}_6 : \text{Ir} = 1 : 6$ при 1200 (а), 1300 (б) и 1600°C (в).

ошибки измерения заметно больше, чем стехиометрическое значение в CaIr_4B_4 .

К сожалению, составов с соотношением, близким к $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$, найти не удалось. Возможная причина может заключаться в слишком малом разме-

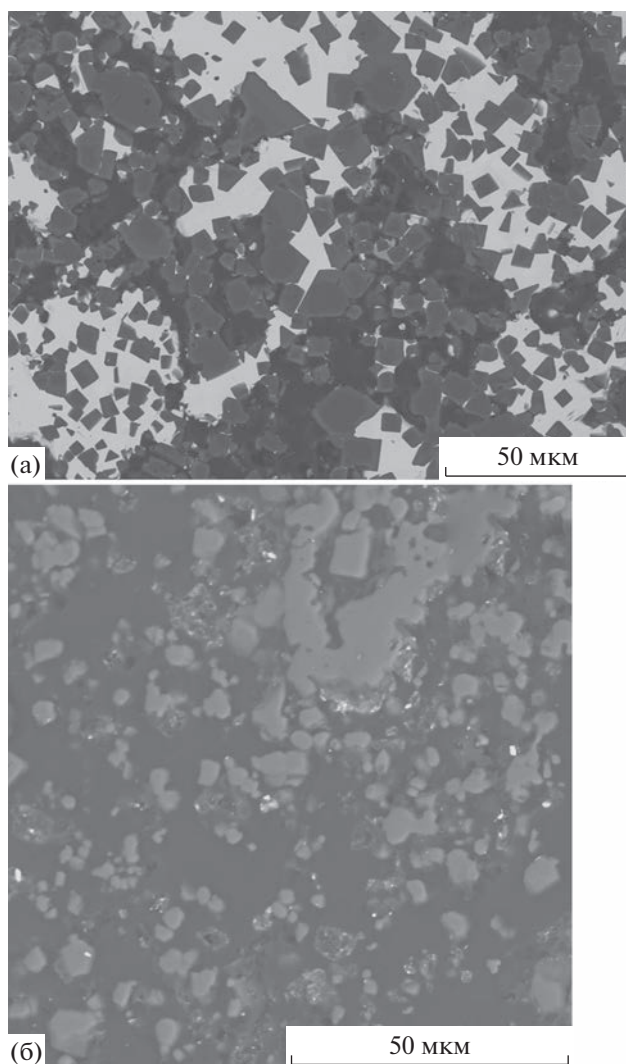


Рис. 6. Морфология продуктов реакции в смеси $\text{CaB}_6 : \text{Ir} = 1 : 1$ (а) и порошка CaB_6 (б) после термической обработки при 1600°C.

ре частиц фазы, что подтверждается и данными РФА. Также в продукте, полученном нагреванием смеси 1 : 6 при 1300°C, была найдена пара точек с отношениями $\text{B}/\text{Ca} = 1.6$ и 2.0, $\text{Ir}/\text{Ca} = 1.5$ и 1.4 (рис. S2), что близко к составу CaIr_2B_2 . К сожалению, набрать удовлетворительную статистику по данному составу для достоверной идентификации фазы нам не удалось, в том числе и по причине малого содержания фазы в образце. Кроме того, следует упомянуть определенную сложность в выборе областей для микроанализа. Как следует из рисунка S3а, образец на микрофотографии при ускоряющем напряжении 6 кВ однородный серый. Только при картировании по элементам удастся наблюдать различные области, содержащие кальций, иридий и бор (рис. S3б).

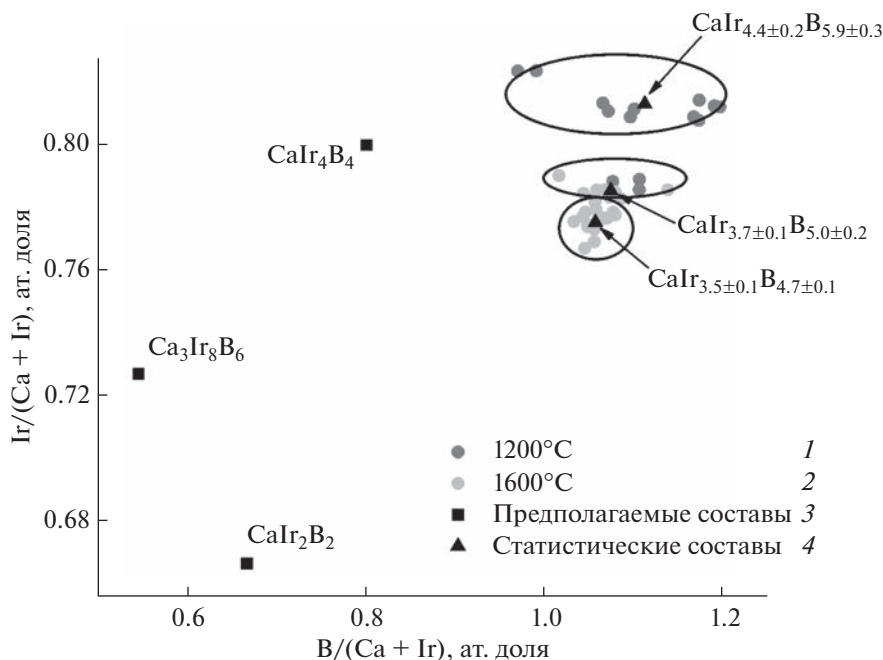


Рис. 7. Диаграмма атомных соотношений Ir/(Ca + Ir) от B/(Ca + Ir). Представлены данные, полученные с использованием ЭДС-микроанализа образцов (1, 2), статистически усредненные значения (4) и предполагаемые стехиометрические составы (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен элементный и фазовый состав, а также морфология продуктов взаимодействия металлического иридия с гексаборидом кальция в интервале температур 700–1600°C. Установлено, что следы начала взаимодействия наблюдаются уже при температуре 700°C, а в качестве первых продуктов реакции присутствуют бориды иридия IrB_{0.9} и IrB_{1.1}, причем IrB_{0.9} формируется в виде низкотемпературной и метастабильной высокотемпературной модификаций. Увеличение температуры выдержки в интервале 1000–1600°C приводит к формированию трех тройных соединений предполагаемого состава Ca₃Ir₈B₆, CaIr₄B₄ и CaIr₂B₂, причем о первых двух фазах ранее не сообщалось в литературе. С использованием данных кристаллических структур аналогов тройных боридных фаз были оценены параметры элементарной ячейки для новых соединений Ca₃Ir₈B₆ (на основе Sr₃Rh₈B₆) и CaIr₄B₄ (на основе LaIr₄B₄).

Полученные результаты свидетельствуют о сложности происходящих в системе Ca–Ir–B процессов и многообразии тройных боридных фаз, которые могут представлять самостоятельный интерес для высокотемпературного материаловедения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. А.В. Ухиной, Т.А. Борисенко, Я.А. Никифорову, а также Центру

коллективного пользования “Наноструктуры” Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-79-00019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. РФА продуктов реакции в смеси CaB₆ : Ir = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 6 после термообработки при 1300, 1400, 1500 и 1600°C.

Рис. S2. ЭДС продуктов реакции в смеси CaB₆ : Ir = 1 : 6 после термообработки при 1200 и 1300°C.

Рис. S3. Морфология и элементный анализ продуктов реакции в смеси CaB₆ : Ir = 1 : 6 после термообработки при 1600°C: снимок в режиме вторичных электронов при 6 кВ, картирование этой же области по элементам.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanquist K.M., Boyd I.D. // Front. Phys. 2019. V. 7. P. 9. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00009>

2. *Kolychev A.V., Kernozhitskii V.A., Chernyshov M.V.* // Russ. Aeronaut. 2019. V. 62. № 4. P. 669. <https://doi.org/10.3103/S1068799819040184>
3. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
4. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772. <https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
5. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1269. <https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>
6. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
7. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
8. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bulina N.V. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 15. P. 13062. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01418>
9. *Baklanova N.I., Lozanov V.V., Titov A.T.* // Corros. Sci. 2019. V. 160. P. 108178. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108178>
10. *Baklanova N.I., Lozanov V.V., Kul'kov A.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 231. <https://doi.org/10.1134/S002016851903004X>
11. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. 338 с.
12. *Schmidt B., Jung W.* // Z. Naturforsch. 1978. V. 33b. P. 1430. <https://doi.org/10.1515/znbb-1978-1211>
13. *Bannykh D.A., Golosov M.A., Lozanov V.V. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 879. <https://doi.org/10.1134/S0020168521090028>
14. CaB₆ crystal structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721776)
15. *Berlin J.* // Imaging Microsc. 2011. V. 13. P. 19. Available online: <https://www.yumpu.com/en/document/read/33185105/analysis-of-boron-with-energy-dispersive-x-ray-spectrometry-bruker>
16. *Rogl P., Nowotny H., Benesovsky F.* // Monatsh. Chem. 1971. V. 102. P. 678. <https://doi.org/10.1007/BF01167245>
17. *Zeiringer I., Cheng X., Chen X.-Q. et al.* // Sci. China Mater. 2015. V. 58. P. 649. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0078-6>
18. *Lozanov V.V., Utkin A.V., Gavrilova T.A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 2323. <https://doi.org/10.1111/jace.18234>
19. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bannykh D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1665. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601052>