

05;06;11;12

Новая технология газогетерогенного синтеза наноструктурированных металлических слоев из малоразмерных летучих металлокомплексов

© А.М. Бадалян,¹ Л.Ф. Бахтурова, В.В. Каичев,² О.В. Поляков,¹ О.П. Пчеляков,³ Г.И. Смирнов³¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,

630090 Новосибирск, Россия

e-mail: trend@niic.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2010 г.)

Предложена и экспериментально апробирована новая технология формирования тонких наноструктурированных слоев на полупроводниковых и диэлектрических подложках газогетерогенным синтезом из малоразмерных летучих комплексов металлов. Тонкие наноструктурированные слои меди на кремниевых и кварцевых подложках получены из малоразмерных летучих формиатных комплексов в условиях процесса совмещенного синтеза-переноса. Установлено, что медь в слоях, полученных этим методом, преимущественно находится в металлическом состоянии (Cu^0) в виде плотно упакованных наноразмерных гранул с характерной структурой.

Введение

Среди разнообразных физико-химических методов синтеза тонкопленочных материалов особое место занимает технология химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition — CVD). Это одна из наиболее эффективных, гибких, легко управляемых и вследствие этого наиболее перспективных технологий для создания промышленных образцов тонких и ультратонких покрытий [1]. Большой интерес вызывает известная модификация этой технологии с применением летучих металлоорганических соединений (МОС) в качестве основных химических реагентов при синтезе пленок (МОСVD) [2,3]. Вместе с тем традиционный МОСVD-процесс включает стадию транспортировки в реакционную зону исходного летучего металлоорганического компонента и, как правило, его термическое разложение на поверхности субстрата при относительно высоких температурах. В связи с этим использованию реагента предшествуют синтез летучего соединения (обычно в растворе), его выделение, сублимационная очистка, далее хранение, перенесение в источник паров реактора, затем его сублимация и транспорт к субстрату, где оно подвергается превращению. Однако имеется целый ряд осложнений, связанных с поведением используемых летучих МОС или металлокомплексов (МК) в условиях эксперимента. Некоторые соединения в зоне вакуумной сублимации при повышенной температуре в процессе работы меняют координацию и полимеризуются, вследствие чего резко падает летучесть исходных компонентов [4]. Большое количество соединений обладает близкими значениями температур сублимации и распада молекул в газовой фазе, что затрудняет их перенос в зону подложки. Кроме того, из-за высокой реакционной способности и токсичности некоторых классов МОС и МК возникают проблемы при их транспортировке,

хранении и загрузке в реактор, как это имеет место, например, для карбонильных комплексов металлов. К тому же известные методы синтеза МОС и МК, как правило, довольно дороги, трудоемки, требуют использования растворителей. Последнее зачастую приводит к включению молекул растворителя в объем вещества, что ускоряет процессы разложения соединения при хранении и нагреве. В связи с этим весьма актуальной является задача создания эффективных и удобных в применении методов осаждения, где процессы синтеза МК и их перенос в зону исследуемой реакции совмещены в одном объеме.

Еще одна существенная проблема, проявляющаяся при традиционном подходе, связана со значительным прогрессом в миниатюризации современных микроэлектронных приборов и структур [5]. Переход в наноразмерный диапазон и к большим соотношениям сторон рабочих поверхностей, подлежащих металлизации, накладывает довольно жесткие условия на размеры молекул используемых МОС и МК, которые в классическом варианте, как правило, являются слишком большими для того, чтобы обеспечить эффективное конформное покрытие сложных рельефов. Разумно предположить, что эффективность заполнения таких рельефов может быть достигнута с применением в качестве исходных летучих реагентов (прекурсоров) малоразмерных металлокомплексов, образованных малыми (2–5-атомными) молекулами-лигандами. Наиболее перспективными в этом смысле представляются карбонильные и карбонилгидридные комплексы, гомологические им формиаты или же производные аммиака, амиды и имиды, гидразиды металлов. Однако стабильных карбонил- и аммиакатов некоторых металлов (например, меди и других монетных металлов) не существует, а формиатные комплексы легко полимеризуются и теряют летучесть.

Кроме того, многие карбонилы и аммиачные производные взрывчаты и ядовиты, что затрудняет их использование в вариантах классических МOCVD-процессов.

1. Методика эксперимента

Подход, на основе которого предлагается наше решение, состоит в объединении преимуществ и модификации нескольких высокоэффективных методов, включающих генерацию металлокомплексов, перенос их в газовую фазу и осаждение металлических слоев. Это, в частности, уже упомянутые классические методы осаждения твердых компонентов из газовой фазы в модификациях CVD и МOCVD, а также метод Панета-Райса по газофазному переносу металлических слоев в реакции со свободными радикалами [6] и метод химической транспортной реакции, примером которой является классический процесс Монда по очистке никеля через образование летучего карбонила [7]. Такое объединение реализуется на основе разработанного нами процесса совмещенного (комбинированного) синтеза-переноса (ССП) [8,9]. Сущность метода схематично изображена на рис. 1. В отличие от традиционного МOCVD в одном объеме реактора ССП совмещены два процесса: синтез летучего металлокомплекса, а также его перенос на подложку, где происходит формирование слоя. С этой целью летучий реагент-предшественник (перкурсор) вместе с инертным газом-носителем пропускается сквозь дисперсную насыпку металлосодержащего нелетучего реагента-предшественника. Условия в зоне нелетучего прекурсора подбираются такие, чтобы на поверхности зерен происходил эффективный процесс образования металлокомплекса и его сублимации в газовый поток. Вниз по потоку на некотором расстоянии R располагается подложка, находящаяся в условиях, при которых на ее поверхности происходят химические превращения металлокомплекса с осаждением металлического слоя. Таким образом, предлагаемый метод объединяет в одном объеме два технологических процесса: синтез летучего компонента и его доставку на целевую поверхность, где происходит осаждение генерированного МК и его разложение.

Основным преимуществом метода ССП по сравнению с традиционным МOCVD является возможность генерации в процессе переноса и использование для осаждения метастабильных летучих металлосодержащих веществ (интермедиатов), получение и выделение которых в чистом виде затруднительно. Кроме того, возможность применения нетермических методов активации позволяет использовать в качестве лигандов короткоживущие (свободнорадикальные, ионизованные или возбужденные) состояния летучего предшественника, что обеспечивает протекание неравновесных процессов газотерогенного комплексообразования. Это дает основание полагать, что метод ССП в варианте с металлосодержащими нелетучими реагентами-предшественниками и лигандами, образующими с металлами аммиакаты,

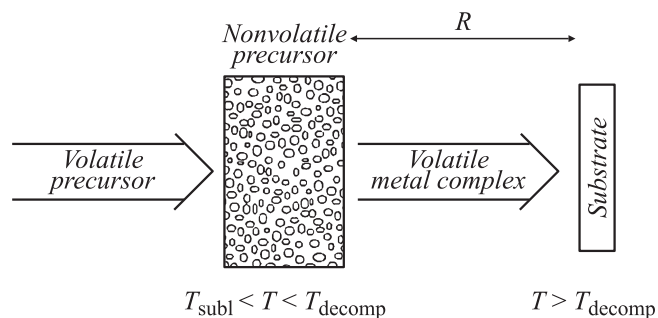


Рис. 1. Схема процесса совмещенного синтеза-переноса.

карбонильные комплексы и их гомологи, может явиться перспективным процессом для формирования наноразмерных металлических структур в сложном рельефе твердой подложки. Причем принцип ССП конструктивно позволяет в одном реакционном объеме попеременно подключать несколько комбинаций реагентов-предшественников, формируя, таким образом, структуры слоев различного назначения за одну технологическую операцию.

2. Экспериментальная часть

Для демонстрации принципиальной возможности металлизации поверхности твердой подложки с использованием малоразмерных металлокомплексов нами выполнены эксперименты на плазмохимической установке типа CVD, модифицированной на случай реализации процессов ССП по схеме, приведенной на рис. 1. Основной экспериментальной установкой являлся цилиндрический кварцевый реактор, изображенный на рис. 2.

Откачку реактора производили форвакуумным насосом до остаточного давления ~ 0.1 Па. В качестве газоносителей использовали гелий, аргон, азот. Нелетучими прекурсорами служили медь, оксид меди и их смеси для получения тонких медных слоев на кварцевых и кремниевых подложках. Общее давление газа в реакторе в процессе роста слоя поддерживали постоянными в диапазоне $10^2 - 10^3$ Па. Долю летучего прекурсора в общем потоке газа (в случае использования смеси прекурсора с инертным газом-носителем) в различных экспериментах

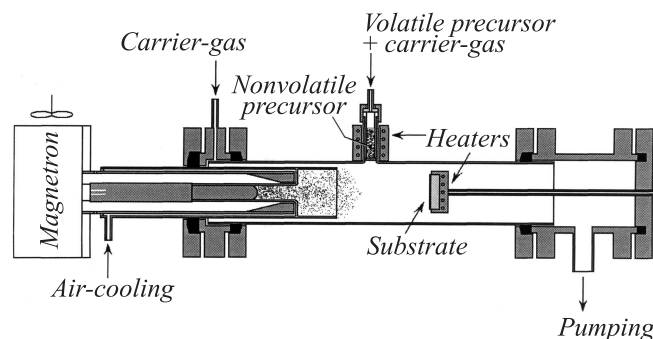


Рис. 2. Схема плазмохимического реактора.

варьировали в диапазоне 0.1–0.7. Температуры зоны синтеза металлокомплекса (т.е. зоны нелетучего прекурсора) и подложки стабилизировались с точностью $\sim 0.1^\circ$ и составляли 120 и 280°C соответственно. Дополнительную активацию летучего прекурсора осуществляли в плазме тлеющего разряда (на рис. 2 не показана), а дополнительную активацию генерированного металлокомплекса — удаленной плазмой СВЧ разряда с объемной плотностью мощности около 0.03 W/cm^3 . Кроме того, имелась возможность подачи постоянного напряжения смещения на подложкодержатель в диапазоне $-300\text{--}300\text{ V}$.

Для характеристики осажденных слоев использовали комплекс современных физических методов. УФ, видимые абсорбционные спектры пленок, осажденных на кварцевые подложки, регистрировали с помощью спектрофотометра UV-2201 Shimadzu. Химический состав пленок, синтезированных на кремниевых подложках, исследовали методами колебательной спектроскопии с помощью фурье-спектрометра FTIR 8300 Shimadzu и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием характеристического рентгеновского излучения $\text{Al } K_\alpha$ ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$). Шкалу энергий связи (BE) для РФЭС предварительно калибровали по положению линий $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.00 eV) и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.67 eV) в спектрах поверхности соответственно золотой и медной фольги [10]. Эффект зарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали линию $\text{Si } 2p$ ($\text{BE} = 99.3\text{ eV}$). Определение относительного содержания элементов выполняли по интегральным интенсивностям РФЭС-линий с учетом коэффициентов атомной чувствительности. Для обеспечения послойного анализа применяли методику ионного травления пучком Ar^+ с энергией 3 keV . Плотность тока составляла $\sim 50\text{ }\mu\text{A/cm}^2$, что соответствовало скорости травления слоя $\sim 3\text{ nm/min}$ [10]. Для детального анализа применяли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [11] экспериментальный результирующий контур раскладывался на ряд индивидуальных составляющих, соответствующих фотоэмиссии электронов с основных уровней атомов в различном химическом окружении.

Морфологию и микроструктуру полученных пленок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифракции синхротронного излучения (ДСИ). Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок регистрировали на дифрактометре высокого разрешения Сибирского центра СИ (канал 2 кольцевого накопителя ВЭПП-3) при длине волны $\lambda = 1.5330\text{ \AA}$ ($\text{Cu } K_\alpha$) в режиме $\theta\text{--}2\theta$ сканирования в диапазоне $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ deg. Во время сканирования образец вращался вокруг нормали к поверхности пленки с целью усреднения ориентации кристаллитов.

В экспериментах непосредственно перед каждым процессом осаждения пленки проводили предварительную

очистку и подготовку поверхностей реактора, подложки и зерен нелетучего прекурсора. Для этого реактор обезгаживали при комнатной температуре в течение 30 min, затем включали нагреватели и по достижении заданных температур откачивали реактор еще 15 min. После этого подавали поток газа-носителя и включали удаленный СВЧ разряд, плазмой которого осуществляли дополнительную очистку поверхностей подложки, подложкодержателя и стенок реактора в течение 15 min.

3. Результаты и их обсуждение

Процесс совмещенного синтеза-переноса малоразмерных металлокомплексов и соответственно осаждения пленки на поверхность подложки начинался в момент подачи в поток газа-носителя летучего прекурсора. В случае, когда использовали активированный летучий реагент, одновременно с его подачей в потоке возбуждали тлеющий разряд. Исследованные комбинации реагентов для осуществления ССП-процесса и условия активации приведены в таблице.

Во всех выполненных экспериментах на нагретых подложках или нагретых внешним нагревателем стенках реактора был зарегистрирован устойчивый перенос меди в виде либо медьсодержащего металлокомплекса, либо чистой меди. Анализ наличия меди в осажденных металлокомплексах проводился с помощью цветной реакции образования аммиаката меди. В случае осаждения медного зеркала на стенках реактора отмечена сильная адгезия слоя к поверхности кварца.

Лучшие по качеству медные покрытия на кремниевых и кварцевых подложках достигнуты в системе 2 (см. таблицу). Слои имели гладкую зеркальную поверхность с характерным красным („медным“) цветом в отраженном свете и синим на просвет (в случае кварцевой подложки). УФ и видимые абсорбционные спектры образцов

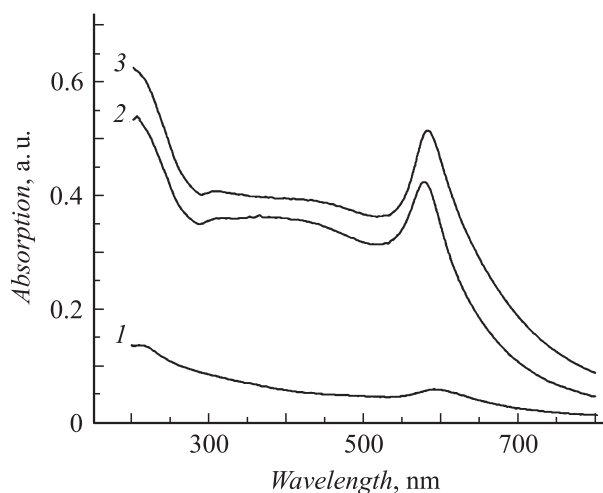


Рис. 3. Оптические спектры поглощения слоев, полученных по системе 2 (см. таблицу). Время осаждения слоя: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 40 min.

Реагенты и условия синтеза металлокомплексов

№ п/п	Нелетучий реагент	Летучий реагент	Активация
1	$\text{Cu}^0 + \text{CuO}$ (проволока)	HCOH	Глеющий разряд + T
2	$\text{Cu}^0 + \text{CuO}$ (проволока)	HCOOH	T (термическая)
3	Cu^0	NH_3	Глеющий разряд + смещение
4	Cu^0	N_2	Глеющий разряд + T

полученных слоев, нанесенных на кварцевые подложки, представлены на рис. 3.

В спектрах проявляется характерная полоса вблизи 570 nm, которую можно отнести к поглощению с плазмонным возбуждением в малоразмерных частицах меди. Более того, зарегистрированные спектральные зависимости практически аналогичны известным из литературы спектрам малоразмерных медных кластеров, полученных бомбардировкой кварцевой мишени потоком ускоренных ионов меди [12]. Все это свидетельствует в пользу наличия в материале пленок малоразмерной структуры.

На рис. 4 продемонстрированы микрофотографии типичных образцов покрытий поверхностей твердых кремниевых подложек, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видно, что поверхности синтезированных слоев имеют зернистую морфологию с плотностью упаковки, существенно зависящей от степени разбавления летучего прекурсора газом-носителями. При достаточно большой концентрации прекурсора в общем потоке (около 50%) в слое, осажденном за 30 min наблюдается плотно упакованная морфология со средним размером зерна около 60 nm. Разбавление потока летучего прекурсора газом-носителем приводит к неплотному покрытию из отдельных малоразмерных островков.

Химический состав осажденных слоев характеризуется прежде всего полным отсутствием органических

составляющих, о чем свидетельствует отсутствие характерных органических колебательных полос в ИК спектрах поглощения образцов. В спектрах РФЭС отчетливо проявляются линии Si, C, O и Cu. Примесей других элементов не обнаружено. Углерод локализован преимущественно на поверхности и, как следствие, большая его часть удаляется уже после нескольких минут ионного травления.

В спектре Si 2*p* исходной поверхности присутствуют два пика при 99.3 и 102.8 eV (рис. 5, *a*). Первый пик несомненно относится к кремнию в состоянии Si^0 в структуре подложки [13,14]. Второй (более широкий) пик соответствует кремнию в окисленном состоянии Si^{4+} , предположительно в структуре аморфного нестехиометрического оксида SiO_x [13]. После ионного травления оксидный слой удаляется, и в спектре Si 2*p* преимущественно проявляется узкий пик с максимумом при 99.3 eV. В спектре Cu 2*p* как до, так и после ионного травления наблюдаются два узких пика в районе 932.7 и 952.5 eV, соответствующих фотоэмиссии электронов с уровней Cu 2*p*_{3/2} и Cu 2*p*_{1/2} (рис. 5, *b*). Такая форма спектров характерна для меди в состоянии Cu^0 и Cu^{1+} [15,16]. В спектрах соединений двухвалентной меди наблюдаются дополнительные интенсивные линии *shake-up* спутников в областях 940–945 и 960–965 eV. В связи с тем что энергии связи Cu 2*p*_{3/2} для Cu_2O и меди в металлическом состоянии практически совпадают, для идентификации химического состояния меди используют положение оже-линии Cu LVV и так называемый оже-параметр (суммарное значение энергии связи Cu 2*p*_{3/2} и максимума оже-линии Cu LVV по шкале кинетических энергий фотоэлектронов). Так, для меди в металлическом состоянии и Cu_2O значения оже-параметра составляют 1851.2–1851.4 и 1849.1–1849.3 eV соответственно [15,16]. Значение оже-параметра, рассчитанное из спектров исходной поверхности пленки, составляет 1849.2 eV, что соответствует меди в окисленном состоянии Cu^{1+} . В спектре O 1*s* исходной поверхности наблюдаются две линии в районе 530.4 и 532.0 eV (рис. 5, *c*). Первая линия относится к оксиду Cu_2O (атомное соотношение $[\text{Cu}]/[\text{O}] = 1.96$), вторая — к SiO_x . В литературе для Cu_2O приводятся значения энергии связи O 1*s* в диапазоне 530.4–530.5 eV [15]. Стехиометрический оксид SiO_2 характеризуется существенно более высокими значениями энергии связи O 1*s* — 532.9 eV [17]. После ионного травления значение оже-параметра составляет 1851.3 eV, что соответствует меди в металлическом состоянии Cu^0 .

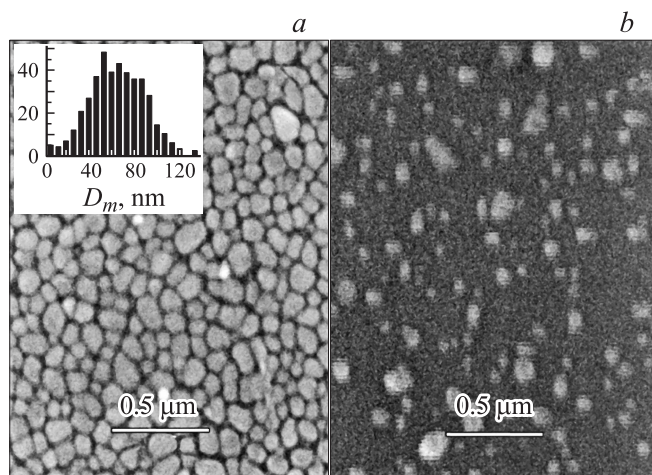


Рис. 4. Характерная микрофотография слоя, полученных по системе 2 (см. таблицу). Доля летучего прекурсора в общем потоке около 0.5 (*a*) и 0.1 (*b*).

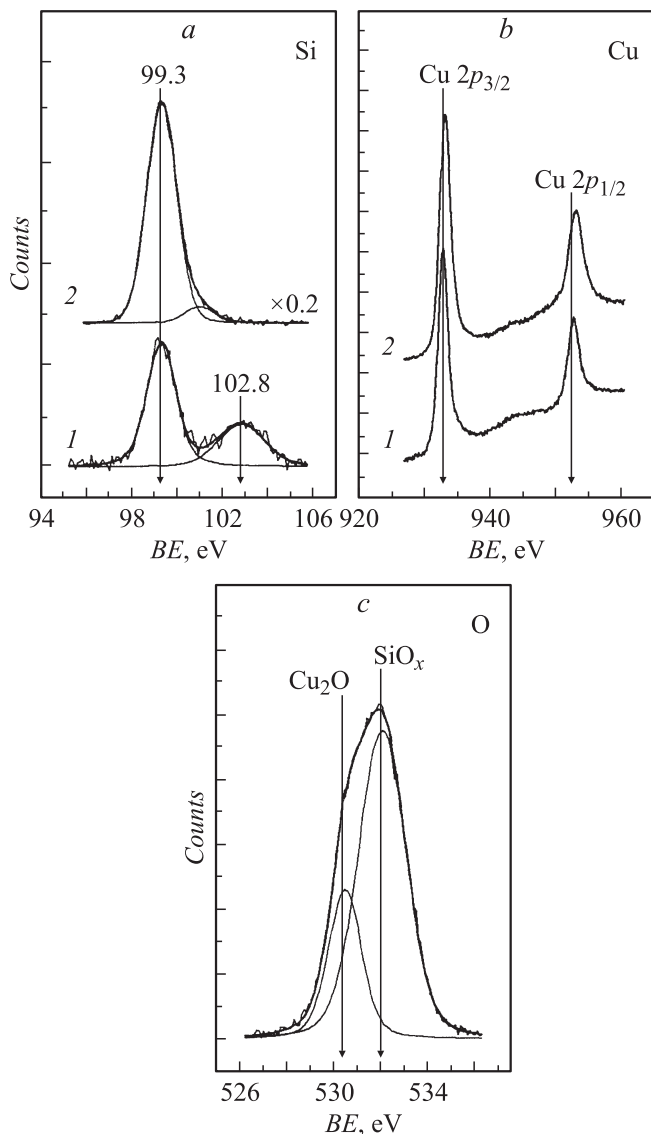


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронные спектры медного слоя на кремниевой подложке: 1 — исходная поверхность слоя, 2 — после ионного травления в течение 2 min.

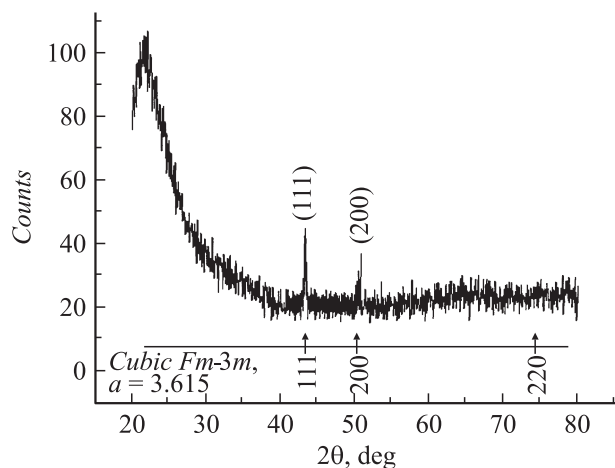
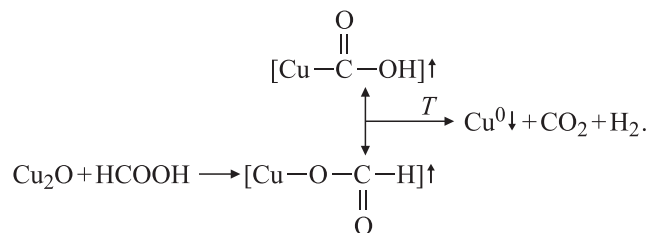


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма синхротронного излучения для пленки, осажденной на кварцевой подложке по системе 2 (см. таблицу).

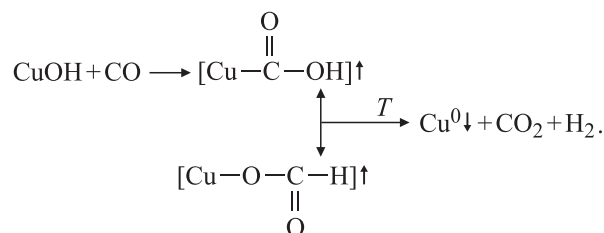
Преимущественное наличие фазы металлической меди в осажденном слое является причиной проявления на рентгеновских дифрактограммах (рис. 6) четко выраженных рефлексов при $2\theta = 43.3$ ($d = 2.088$) и 50.5 deg. ($d = 1.808$). Эти рефлексы обусловлены кубической структурой с постоянной решетки $a = 3.615$, характерной для меди в металлическом состоянии.

Детальные механизмы генерации металлокомплекса на поверхности зерен нелетучего прекурсора и химических превращений на твердой подложке представляются весьма непростыми и требуют их глубокого изучения. Тем не менее общие конутры этих процессов можно описать следующим образом. Известно [18,19], что перенос меди и ее осаждение в виде медного зеркала наблюдались в газотранспортном процессе при взаимодействии монооксида углерода с мелкодисперсной насыпкой, содержащей оксиды меди. Такой перенос был приписан образованию летучих метастабильных „карбонилоподобных“ или формиатных комплексов меди [20]. Разумно предположить, что в условиях наших опытов с применением в качестве летучих прекурсоров формальдегида (HCHO), муравьиной кислоты (HCOOH) и, возможно, формамида (HCONH₂), которые в реакциях образуют в качестве конечных продуктов разложения CO, CO₂, H₂O, NH₃, могут образоваться нестабильные карбонилоподобные летучие комплексы, которые в газовом потоке реактора способны достичь поверхности подложки. Схема брутто-процесса превращений для наиболее интересного случая с муравьиной кислотой может быть представлена следующей реакцией:

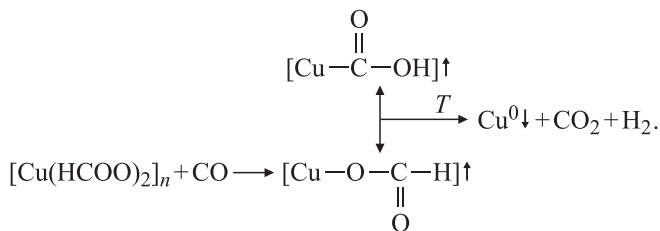


Здесь Cu₂O представляет собой фрагмент решетки на твердой контактной поверхности зерен Cu⁰/CuO нелетучего прекурсора. Образующийся формиатный (или формиатоподобный, со связью медь-углерод) комплекс легко подвергается термической деструкции с выделением металлической меди и газообразных продуктов.

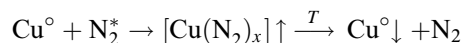
Аналогичного вида формиатные и изомерные формиатным комплексы меди могут получаться в термически активированных системах с участием монооксида углерода в качестве летучего прекурсора:



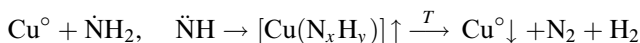
Здесь также CuOH символизирует фрагмент решетки твердой поверхности гидроксида меди. Точно такие же комплексы в термоактивированных реакциях с монооксидом углерода реализуются с применением в качестве нелетучего прекурсора полимерного формиата Cu(II):



При формировании метастабильных комплексов в системах с нетермическим иницированием наиболее интересными и перспективными в силу своей простоты представляются: реакции с электронно-возбужденным молекулярным азотом $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^*$, основное состояние которого изоэлектронно монооксиду углерода, но в отличие от последнего симметрично, а также с амино- и имино-радикалами, образующимися при гомолитической диссоциации аммиака в плазме электрического разряда: $\text{NH}_3 \rightarrow \bullet\text{NH}_2, \text{:NH}$. Такого рода процессы представляются реакциями



с образованием метастабильного комплекса с молекулярным азотом — изоэлектронного карбонильному комплексу, а также



с образованием метастабильных амино-, имино- и гидразиокомплексов.

Весьма интересны также неравновесные системы с участием атомов водорода, отдельно или в комбинации с другими лигандами или радикалами: $\text{H} \rightarrow \bullet\text{H}$; $\text{HCOH} \rightarrow \bullet\text{H} + \text{HCO}\bullet$ для синтеза летучих гидридов, карбонилгидридов и т.п. В частности, с использованием плазмоактивированного синтеза-газа в качестве летучего прекурсора реализуется процесс



с образованием метастабильного карбонилгидрида меди.

Заключение

Продемонстрирован гибкий и весьма эффективный метод синтеза ультратонких структурированных металлических слоев из малоразмерных металлокомплексов на основе процесса совмещенного синтеза-переноса. Следует также отметить, что аналогичные ССП-процессы с осаждением тонких слоев различного функционального назначения могут быть организованы для целого ряда тугоплавких, монетных и благородных металлов, в частности W, Ti, Ta, Ru и др.

Список литературы

- [1] *Dobkin D.M., Zuraw M.K.* Principles of Chemical Vapor Deposition. Dordrecht: Kluwer Ac. Pub., 2003. 279 p.
- [2] *Cheng C.H., Jones K.A., Motyl K.M.* // J. Electron. Mater. 1984. Vol. 13. N 4. P. 703.
- [3] *Igumenov I.K.* // J. Phys. IV France. 1995. Vol. 5. P. C5-489.
- [4] *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко.* М.: Наука, 1985. 271 с.
- [5] *Gotkis Y., Guha S.* // J. Electron. Mater. 2001. Vol. 30. N 4. P. 396-399.
- [6] *Rice F.O.* // Trans. Faraday Soc. 1934. Vol. 30. P. 152-169; *Paneth F.A., Hofeditz W.* // Chem. Ber. 1929. Vol. 62. P. 1335.
- [7] *The Extraction of Nickel from its Ores by the Mond Process* // Nature. 1898. Vol. 59. P. 63-64.
- [8] *Поляков О.В., Бадалян А.М.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 5. С. 60-62.
- [9] *Поляков О.В., Бадалян А.М., Белый В.И.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 1-2. С.217-221.
- [10] *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by G.E. Muilenberg. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [11] *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709-4714.
- [12] *Kibar R., Çetin A., Can N.* // Physica B: Condensed Matter. 2009. Vol. 404. N 1. P. 105-110.
- [13] *Fu Z., Li M., Yang B., Liu R.* // Thin Solid Films. 2001. Vol. 389. P. 12-15.
- [14] *Lupina G., Schroeder T., Dabrowski J., Wender Ch., Mane A.U., Mussig H.-J., Hoffmann P., Schmeisser D.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 114 109-1-8.
- [15] *Platzman I., Brener R., Haick H., Tannaenbaum R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 1101-1108.
- [16] *Otamiri J.C., Andersson S.L.T., Andersson A.* // Appl. Phys. Catal. 1990. Vol. 65. P. 159-174.
- [17] *Khassin A.A., Yurieva T.M., Demeshkina M.P., Kustova G.N., Itenberg I.Sh., Kaichev V.V., Plyasova L.M., Anufrienko V.F., Molina I.Yu., Larina T.V., Baronskaya N.A., Parmon V.N.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5. P. 4025-4031.
- [18] *Bertrand G.* // Compt. Rend. 1923. Vol. 177. P. 997-999.
- [19] *Keller A.* // Nature. 1951. Vol. 167. P. 907-908.
- [20] *Keller A., Korosy F.* // Nature. 1948. Vol. 162. P. 580-582.