

18,01

Взаимодействие углерода с поверхностью родия: адсорбция, растворение, сегрегация, рост графеновых слоев

© Е.В. Рутьков, А.В. Кузьмичев, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 11 октября 2010 г.)

В сверхвысоковакуумных условиях с помощью электронной Оже-спектроскопии изучено взаимодействие углерода с поверхностью родия (111) в широком интервале температур 300–1800 К. Показано, что монослой графена стабилен на поверхности металла в относительно узком температурном интервале: ~ 50 К ниже температуры науглероживания; при нагреве до температуры выше температуры науглероживания графен постепенно разрушается, переходя сначала в островковое состояние, а затем — в хемосорбированный углеродный „газ“. При уменьшении температуры образуется и является стабильной многослойная графитовая пленка.

1. Введение

Взаимодействие атомов углерода с поверхностью платиновых металлов, широко используемых в качестве катализаторов, интересно в научном и важно в практическом плане, так как приводит к многообразным физико-химическим процессам и обеспечивает возможность роста графеновых пленок — уникальных природных двумерных кристаллов. Несмотря на это, имеется лишь считанное число работ, где такое взаимодействие изучали в сверхвысоковакуумных условиях с помощью современных методов, применяемых в физике поверхности [1,2]. Наиболее хорошо изучены поверхности иридия [3–6] и рения [7–10], несколько хуже — платины [11–14], никеля [15–17] и молибдена [18–21], а информации о других металлах подгруппы платины практически нет. Отметим также работы по образованию графеновых пленок на карбидах металлов, например, [22,23].

Уникальность платиновых металлов, в том числе родия, по отношению ко всем остальным элементам Периодической таблицы состоит в том, что они не образуют химических соединений с углеродом — карбидов [24,25]. Это существенно упрощает характер протекающих процессов и позволяет использовать их для выяснения условий и закономерностей равновесного образования графена.

2. Методы эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ($p \sim 10^{-10}$ Torr) Оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [3,4]. В качестве образца использовалась поликристаллическая родиевая лента размером $1 \times 0.03 \times 40$ mm, прогреваемая переменным током. Лента очищалась последовательным прогревом в сверхвысоком вакууме при температуре 1700 К и в атмосфере кислорода ($P_{O_2} \sim 10^{-6}$ Torr) при 1400 К, после очистки на поверхности ленты наблюдались лишь Оже-пики

родия. Одновременно с очисткой лента текстурировалась и на поверхность выходила плотноупакованная грань (111) с работой выхода $e\phi = 4.95$ eV (величина, типичная для этой грани [16]). По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани по отношению к поверхности составляла 99.8%, измерения с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали, что средний размер блоков ~ 20 – 30 μ m. Температура ленты измерялась микропирометром, точность измерения абсолютной температуры составляла ~ 10 К, а однородность ленты по температуре в центральной области размером около 15 mm — ~ 3 – 5 К. В непирометрической области температура оценивалась линейной экстраполяцией пирометрической кривой.

Для целей калибровки рядом с родиевой лентой и параллельно ей помещалась лента из иридия, причем можно было поочередно позиционировать их в фокусе входной линзы призматического энергоанализатора для измерения Оже-спектра. Это позволяло оценивать количество углерода на поверхности родия в абсолютных единицах путем соотнесения амплитуды Оже-сигнала углерода на родии с Оже-сигналом от монослоя графена на иридии, получаемого по стандартной методике. Точность калибровки по оценкам была не хуже чем $\pm 20\%$.

Как показано в работе [1], образование графена на металлах приводит к практически полному прекращению диссоциации молекул CsCl на такой пассивной поверхности. Графен на родии не является исключением, на данной поверхности имеется лишь остаточная диссоциация CsCl, составляющая $\sim 1\%$ от поступающих на поверхность молекул, что связано, видимо, с наличием дефектов в графеновом слое — скорее всего, это края слившихся островков графена. В пользу этого свидетельствует тот факт, что образование нескольких слоев графена на родии уменьшает остаточную диссоциацию молекул CsCl до $\sim 0.01\%$.

Как и на других подложках, мы использовали каталитическую диссоциацию молекул CsCl как метод опреде-

ления доли площади металла, покрытой графеном. Основание этого метода приведено в работе [1]. Потoki молекул CsCl из кнутсеновской ячейки направлялись на поверхность обеих лент. Обычно использовались потоки с плотностью $10^9 - 10^{10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$. Атомы Cs, образующиеся при распаде молекул CsCl, ионизовались в соответствии с уравнением Саха–Лэнгмюра, имела место „легкая ионизация“, приводящая к 100% конвертации атомов Cs в ионы [27]. Токи ионов Cs^+ регистрировались специальной коллекторной системой.

3. Образование пленки графена на родии при его науглероживании в парах бензола

Образцы родия, нагретые до температуры в диапазоне 1200–1800 K, выдерживали в парах бензола ($P_{\text{C}_6\text{H}_6} \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$), при этом бензол диссоциировал, водород десорбировался, а углерод растворялся в объеме металла. После достижения предельной растворимости углерода в родии при данной температуре на поверхности формировались графеновые островки, которые при слиянии образовывали сплошную пленку.

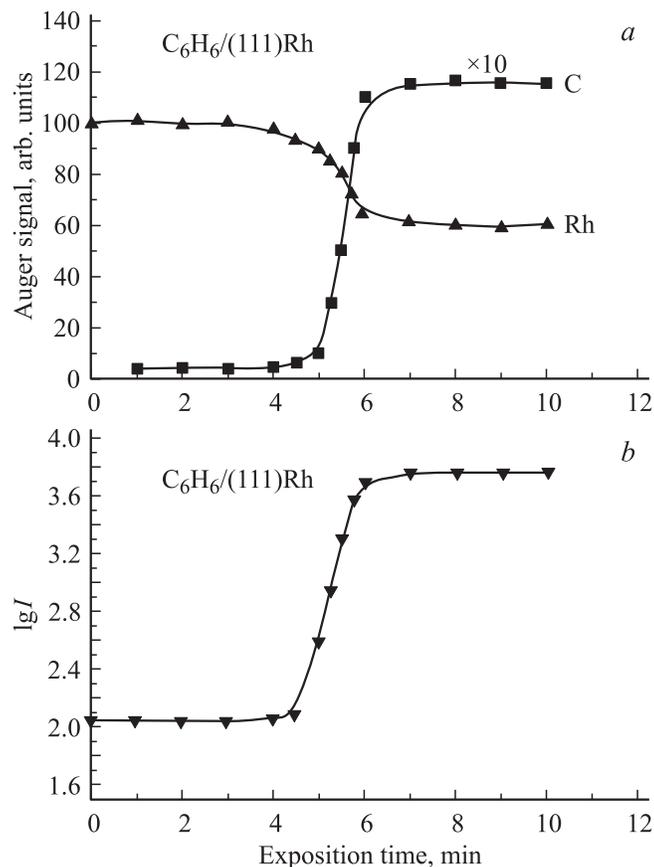


Рис. 1. Изменение Оже-сигналов углерода и родия (a) и электронного тока I (b) при науглероживании родия ($T_C = 1360 \text{ K}$).

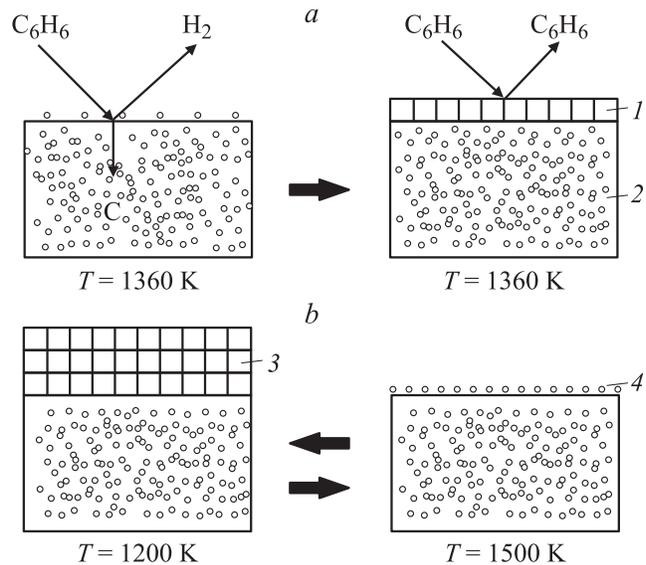


Рис. 2. Схемы процессов при взаимодействии углерода с поверхностью родия, a — при $T = 1360 \text{ K}$, b — при изменении температуры. 1 — пленка графена; 2 — растворенные в объеме металла атомы углерода, 3 — пленка графита, 4 — хемосорбированный углеродный „газ“.

В самом деле, рассмотрим данные, представленные на рис. 1. Как видно, в течение 4 min Оже-сигналы углерода и подложки остаются практически постоянными — на поверхности имеется лишь хемосорбированный углеродный „газ“ с концентрацией $N_C \sim 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Остается неизменным и термоэлектронный ток, причем его величина очень близка к току, эмитируемому атомно-чистой поверхностью подложки, и соответствует работе выхода $e\phi = 4.95 \text{ eV}$.

Однако при $t > 4 \text{ min}$ на поверхности происходят резкие изменения: Оже-сигнал углерода увеличивается в ~ 35 раз: Оже-сигнал подложки падает в 1.6 раза, а термоэлектронный ток резко возрастает почти в 100 раз. Оценка по полному току с помощью формулы Ричардсона указывает, что работа выхода уменьшилась на $\Delta\phi = 0.6 \text{ eV}$ и составляет величину $e\phi = 4.35 \text{ eV}$, близкую к измеренной ранее для графена на поверхности иридия [2]. На образование графенового слоя указывают и величины Оже-сигналов углерода и подложки. Интенсивность Оже-сигнала подложки падает в 1.6 раза, что типично для графена [3,4]. Степень диссоциации молекул CsCl уменьшается более чем на два порядка при образовании данного покрытия. Таким образом, мы действительно наблюдаем образование на поверхности металла графенового слоя, имеющего толщину, равную одному монослою (как это показано на схеме, представленной на рис. 2). Дальнейшая выдержка в парах бензола не изменяет толщины пленки, так как бензол не диссоциирует на пассивной поверхности графена.

Для системы Rh–графен метод электронной Оже-спектроскопии оказался менее информативным, чем

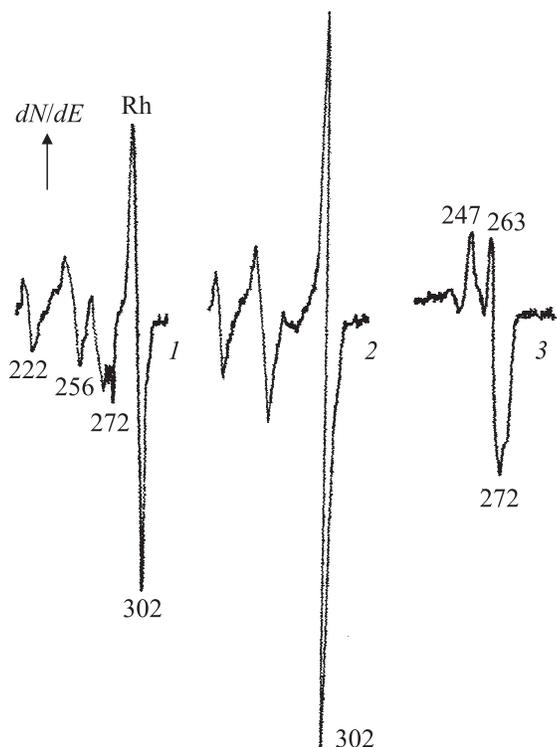


Рис. 3. Оже-спектры для системы Rh(111)–С. 1 — графеновый слой на поверхности родия, 2 — родий с малой концентрацией хемосорбированного углеродного „газа“ на поверхности, 3 — многослойная ($n \sim 6$) графитовая пленка на Rh(111).

для других систем $Me-C$. Это связано с частичным перекрытием Оже-спектров родия и углерода (рис. 3). Отличная чувствительность метода к родию позволяла легко контролировать графеновую пленку по ее толщине по уменьшению интенсивности Оже-сигнала подложки. В случае образования пленки графита более четырех слоев путем выделения углерода из объема родия (см. раздел 5) получается классическая форма Оже-сигнала углерода, соответствующая объемному графиту [2] (рис. 3, спектр 3).

Выбор относительно низких температур науглероживания родия, например $T_C = 1200$ К, связан с двумя факторами. Первый — необходимо обеспечить относительно быструю диффузию углерода по всему объему тонкой родиевой ленты. В этом случае разрушение слоя графена при высоких температурах приводит к быстрому восстановлению графена при понижении температуры снова до $T_C = 1200$ К путем выделения углерода из объема родия.

Второй фактор — желательно иметь возможность обеспечить „закалку“ поверхности при быстром снижении температуры ленты до комнатной, например, выключением тока накала ленты. При этом на поверхности не должен появиться „лишний углерод“ — пленка должна остаться однослойной. При увеличении температуры науглероживания родия до $T_C = 1400$ К и

последующем ее понижении быстро вырастает пленка графита в несколько атомных слоев (рис. 3, спектр 3).

4. Термическое разрушение графена на родии

Очевидно, что, образовав на поверхности родия слой графена, его можно разрушить, нагревая образец до более высоких температур. На рис. 4 (кривая 4) представлена зависимость относительной площади S_0 графеновых островков от температуры подложки, когда образец науглерожен при 1160 К. Измерения S_0 проводились с помощью каталитической диссоциации молекул CsCl.

Видно, что разрушение графена происходит в узком интервале температур $\Delta T \sim 100$ К. При этом получаемые значения S_0 для каждой точки графика являются стационарными, т.е. не меняются с течением времени. При полном разрушении островков графена на поверхности остается только двумерный хемосорбированный углеродный „газ“. Это подтверждается и термоэмиссионными измерениями: работа выхода поверхности возрастает до $e\phi = 4.95$ eV и становится равной работе выхода чистого металла.

Отметим, что система, состоящая из металлического образца с растворенным в ней углеродом, является замкнутой при рассматриваемых температурах в сверхвысоком вакууме: в самом деле, температуры слишком низки для термической десорбции углерода (этот процесс имеет место при $T > 2000$ К) и нет никаких химических реакций с окружением. В этих условиях стационарность состояний указывает на то, что они, видимо, носят равновесный характер. Активное растворение графеновых островков компенсируется не менее активным диффузионным потоком адсорбированных атомов углерода на

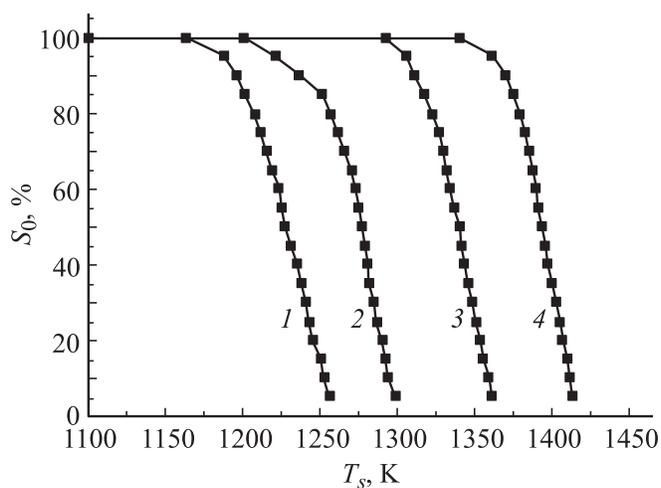


Рис. 4. Зависимость относительной площади S_0 графеновых островков от температуры подложки Rh(111) T_s при различных температурах науглероживания. T_C , К: 1 — 1160, 2 — 1200, 3 — 1280, 4 — 1340.

островки и потоком углерода, растворенного в объеме родия, на поверхность.

Равновесные процессы наблюдались для многих систем Me –графен и Me –углерод, например Pt–графен [11,12], W–C [28], Mo–C [21]. Интерес представляет равновесие нескольких фаз (состояний) углерода: графеновые островки, края которых химически связаны с металлом („неграфитовый“ углерод), хемосорбированный углеродный „газ“ на поверхности металла и атомы углерода, растворенные в объеме металла. Специальному рассмотрению равновесных процессов в системах Me –C посвящена наша работа [29].

Увеличение температуры науглероживания родия увеличивает концентрацию растворенных в объеме металла атомов углерода, и равновесная кривая смещается в область более высоких температур (рис. 4, кривые 2–4), причем форма самой кривой остается неизменной. Таким образом, следует четко понимать, что „жизнь“ графенового островка при средних и высоких температурах поддерживается потоком углерода из объема металла. Более детально эти процессы обсуждаются в разделах 5, 6.

5. Выделение углерода из науглероженного родия

На рис. 5 представлены изменения Оже-сигналов родия и углерода при прогреве науглероженного ($T_C = 1350$ К) родия при различных температурах. Как видно, при $T \gg T_C$ на поверхности имеются только следы углерода („углеродный газ“), а интенсивность Оже-сигнала подложки близка к таковой для атомно-чистого родия. При понижении температуры и приближении ее к T_C количество углерода на поверхности увеличивается, что соответствует росту Оже-сигнала углерода и постепенному падению Оже-сигнала подложки. Отметим, что все значения Оже-сигналов, представленные на рис. 5, в указанном диапазоне температур носят стационарный характер: изотермический отжиг в течение десятков минут при любой из температур диапазона не меняет значений Оже-сигналов.

В каком же химическом состоянии находится поверхностный углерод в этом диапазоне температур? Данные по диссоциации молекул CsCl, равно как и по термоэлектронному току, однозначно свидетельствуют о том, что на поверхности образуются графеновые островки, которые по мере понижения температуры покрывают все большую долю поверхности и при $T = 1350$ К сливаются в сплошной монослой.

В интервале температур 1350–1300 К на поверхности имеется стабильное покрытие, равное одному монослою графена. Его Оже-спектр представлен на рис. 3 (спектр 1). При этом поверхность однородна по работе выхода; ее величина составляет $e\phi = 4.35$ эВ.

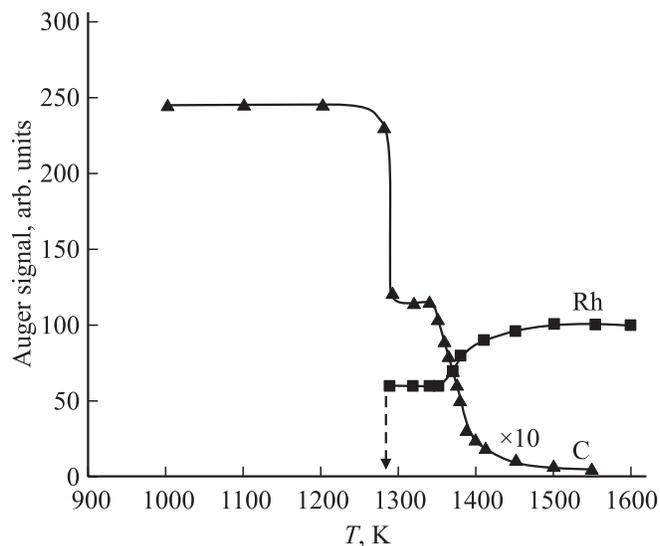


Рис. 5. Равновесные значения Оже-сигналов Rh и C при прогреве науглероженного при 1350 К родия при различных температурах. Время ожидания в каждой точке 40 с.

При $T \leq 1300$ К начинается стремительное выделение углерода из объема подложки и рост многослойной графитовой пленки. Наблюдается резкий рост Оже-сигнала углерода, и Оже-сигнал подложки теряется в шумах. Это соответствует образованию на поверхности сплошной графитовой пленки толщиной не менее шести атомных слоев. Форма Оже-сигнала такой пленки представлена на рис. 3 (спектр 3), она типична для графита [2].

Отметим, что кривые, представленные на рис. 5, носят обратимый характер: если мы будем повышать температуру, то при $T = T_C$ толстая графитовая пленка растворится и на поверхности останется только монослой графена. При дальнейшем повышении температуры поверхностный углерод будет вести себя так, как это представлено на рис. 5; в интервале $T_C > T > (T_C - 50$ К) монослой графена будет стабилен, при более высоких температурах он начнет разрушаться, а при $T \sim 1500$ К на поверхности останется только хемосорбированный углеродный „газ“. Данную операцию можно повторять многократно, что делает науглероженный родий очень удобным инструментом для изучения свойств графена.

Таким образом, представленные на рис. 5 кривые являются равновесными, т. е. определяются динамическим равновесием между углеродом, растворенным в объеме подложки, и углеродом, расположенным на поверхности. В самом деле, Оже-спектроскопия и другие „поверхностные“ методы не чувствуют углерод, расположенный в объеме подложки, и с этой точки зрения объем представляет собой резервуар, куда углерод может обратимо уйти с поверхности или откуда он может обратимо выйти.

Аналогичного вида картины наблюдаются при других температурах науглероживания: в области T_C в некотором диапазоне температур наблюдается сплошной

монослой графена, выше — графеновые островки, а еще выше — только хемосорбированный углеродный „газ“. Ниже T_C растет сплошная многослойная графитовая пленка, причем ее толщина тем больше, чем при более высокой температуре производится науглероживание образца и чем ниже температуры образования графитовых пленок (но не ниже 1000 К, когда процессы выделения углерода „замораживаются“). Мы объясняем этот эффект тем, что толщина образующейся графитовой пленки, а точнее, число атомов углерода, содержащихся в ней, определяется выходом атомов С из объема, в котором они становятся „избыточными“ при понижении T , так как предельная растворимость С в Rh сильно растет с температурой. Механизм роста толстых графитовых слоев на поверхности пересыщенного твердого раствора $Me-C$ рассмотрен в наших работах [30,31].

6. Оценки для скорости диффузии углерода в родии

Рассмотрим, насколько реалистично наше предположение о том, что все атомы углерода, растворенные в родиевом образце, принимают участие в процессах строительства графитовых пленок. На рис. 6 представлена кривая, описывающая типичную кинетику выхода углерода на поверхность родия при $T = 1000 \text{ K} < T_C$. Как видно, изменения доли графена на поверхности происходят в течение нескольких минут, после чего состояние поверхности оказывается неизменным. Отметим, что даже при такой низкой температуре, как 1000 К, при которой получен данный график, достижение стационарного состояния занимает лишь 5 min.

Данные о предельной растворимости углерода в родии носят противоречивый характер, но она не превышает $n_{\text{lim}} = 0.07 \text{ at.}\%$ при $T = 1400 \text{ K}$ [24,25] и предположительно падает до $n_{\text{lim}} = 0.01 \text{ at.}\%$ при 1000 К. Таким

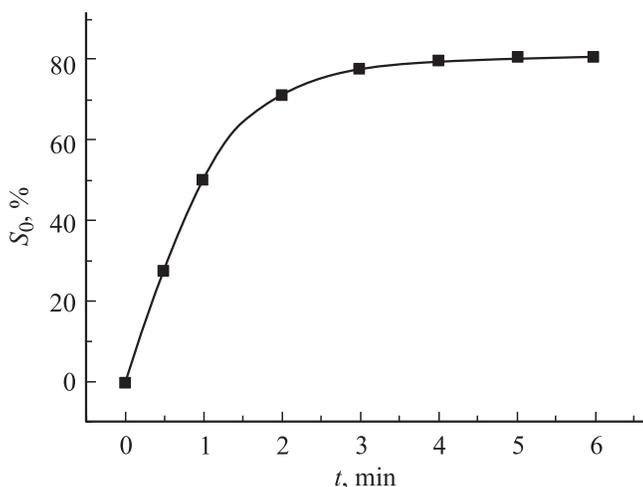


Рис. 6. Кинетика выхода углерода из объема родия на его поверхность при $T = 1000 \text{ K}$ ($T_C = 1150 \text{ K}$).

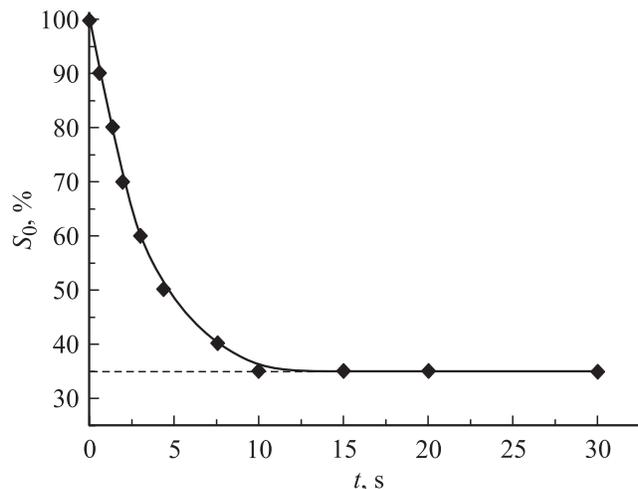


Рис. 7. Растворение слоя графена на Rh при $T = 1230 \text{ K}$ ($T_C = 1150 \text{ K}$).

образом, чтобы построить на поверхности один монослой графена, необходимо „вытянуть“ атомы С по крайней мере из 10 000 атомных слоев, прилегающих к поверхности.

На рис. 7 представлены данные о скорости растворения графеновых островков в родии при $T > T_C$. Как видно, при 1230 К этот процесс занимает не более 10 s. Между тем атомы С, ушедшие с поверхности, должны разместиться в объеме подложки так, чтобы их концентрация не превышала предельной растворимости, что при $n_{\text{lim}} = 0.03 \text{ at.}\%$ соответствует глубине проникновения порядка 5000 атомных слоев.

Отметим, что во всех опытах мы использовали очень тонкие образцы с толщиной, не превышающей $30 \mu\text{m}$, и гранью (111) на поверхности. Зная, что постоянная решетки родия составляет 3.8 \AA , расстояние между ближайшими соседями — 2.7 \AA [32] (напомним, что родий кристаллизуется в ГЦК-решетке), можно оценить, что в образце толщиной $h = 30 \mu\text{m}$ содержится $\sim 93\,000$ атомных слоев, соответствующих грани (111).

Оценим, сколько времени потребуется атому углерода, чтобы продиффундировать на поверхность от центра ленты, т.е. пройти расстояние, равное $h/2$. Пусть коэффициент диффузии $D = D_0 \exp[-E_{\text{dif}}/kT]$, где D_0 — предэкспоненциальный множитель, E_{dif} — энергия активации диффузии, а k — постоянная Больцмана. С помощью стандартной оценочной формулы $h/2 = (Dt)^{1/2}$, положив для оценки $D_0 = 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [24,25] и воспользовавшись данными рис. 6 и 7, легко найти значение $E_{\text{dif}} = 1.4 \text{ eV}$. Эти данные находятся в неплохом согласии с результатами, представленными в [24,25].

Оценим, каковы же будут времена τ , требуемые атому С, чтобы пройти образец от его середины и выйти на поверхность. Так, при $T = 1300 \text{ K}$ $\tau = 7.3 \text{ s}$, а при 1500 К оно составляет всего $\tau = 1.2 \text{ s}$. Видно, что при всех значимых температурах атомы углерода

из объема действительно способны принимать участие в процессах обмена с поверхностью. Отметим, что при увеличении толщины образца, скажем, в 10 раз указанные времена увеличатся в 100 раз, и можно ожидать, что диффузионные процессы станут медленными и начнут лимитировать скорость протекающих процессов. Отметим также, что диффузионные процессы в родии протекают существенно быстрее, чем в изученном нами ранее рении, где E_{dif} изменяется от ~ 2.3 eV при растворении начальных доз углерода до ~ 3.2 eV в науглероженном объеме.

7. Специфика двумерного фазового перехода на поверхности родия

Таким образом, фазовый переход, приводящий к образованию графена на родии, существенно сложнее, чем аналогичный переход, приводящий к образованию монослоя графена на иридии [1,2]. В случае иридия атомы углерода не растворяются в объеме подложки, и весь имеющийся в системе углерод находится на поверхности либо в виде хемосорбированного двумерного углеродного „газа“, т.е. собственно поверхностной фазы, либо в виде графена. Это оказывается возможным из-за того, что графен не хемосорбирован на поверхности, а соединен с ней лишь относительно слабыми межмолекулярными силами [1]. При этом он как бы „поднят над поверхностью“, т.е. отстоит от нее на расстояние, характерное для действия этих сил [1].

Наоборот, в случае родия сосуществуют три фазы: поверхностный хемосорбированный двумерный углеродный „газ“, графеновая фаза (начальная стадия роста графита) и углерод в виде твердого раствора в объеме подложки. Термодинамика процессов, приводящая к такой достаточно сложной картине, обсуждена нами в работе [29]. Поверхностная хемосорбированная фаза выступает как посредник, обеспечивая транспорт углерода из объема в графен и обратно.

Оценим время жизни островков графена с относительной площадью $S_0 \sim 0.1$, например, при $T = 1400$ К. Воспользуемся для этого математическим формализмом, выведенным ранее для аналогичной задачи — разрушения двумерных барьерных островков на поверхности графена [33,34]. Положим, что концентрация m островков графена на родии такая же, как и на иридии, т.е. $m \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [35]. Тогда количество адатомов углерода в одном островке будет равно $N = N_0 S_0 / m = 3.86 \cdot 10^3 \sim 4 \cdot 10^3$ атомов (N_0 соответствует $S_0 = 1$, т.е. сплошной графеновой пленке). Воспользовавшись известным выражением для средних времен жизни частиц на поверхности $\tau = \tau_0 \exp[E/kT]$, где $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s — типичное значение предэкспоненты [27], а E — энергия связи краевого атома углерода в островке (в нашем случае $E = 2.3$ eV [36]), получим, что время жизни краевого атома углерода в островке при $T = 1400$ К $\tau \sim 10^{-5}$ s, а полное разрушение островка

произойдет за время $\sim 10^{-3}$ s в отсутствие потока углерода на островок.

8. Заключение

Рассмотрены условия образования графена и многослойных графитовых пленок на поверхности грани (111) родия при различных условиях науглероживания. Показано, что в главном условия науглероживания и закономерности образования графена и графита близки к таковым для изученных ранее платины и рения. Специфическими свойствами родия по отношению к другим платиновым металлам являются низкая энергия активации объемной диффузии атомов С, приводящая к быстрому обмену атомами между объемом и поверхностью образца, а также относительно низкие предельные растворимости атомов С в родии. Все это делает родий очень удобным объектом для изучения свойств графена в широком интервале температур.

Список литературы

- [1] A.Ya. Tontegode. Prog. Surf. Sci. **38**, 3/4, 429 (1991).
- [2] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. B **11**, 6, 1865 (1997).
- [3] В.Н. Агеев, А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рут'ков, Н.Ф. Холин. ФТТ **23**, 8, 2248 (1981).
- [4] В.Н. Агеев, А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рут'ков, Н.Ф. Холин. ФТТ **24**, 3, 780 (1982).
- [5] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **10**, 58 (1983).
- [6] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **161**, 373 (1985).
- [7] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **27**, 8, 2351 (1985).
- [8] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **8**, 58 (1986).
- [9] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **56**, 4, 732 (1986).
- [10] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
- [11] Е.В. Рут'ков. ЖТФ **63**, 3, 122 (1993).
- [12] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **38**, 2, 635 (1996).
- [13] J.C. Hamilton, J.M. Blakely. Surf. Sci. **91**, 1 149 (1980).
- [14] J.C. Hamilton, J.M. Blakely. J. Vac. Sci. Technol. **15**, 2, 559 (1978).
- [15] J.C. Shelton, H.R. Patil, J.M. Blakely. Surf. Sci. **43**, 2 493 (1974).
- [16] M. Eizenberg, J.M. Blakely. Surf. Sci. **82**, 1 228 (1979).
- [17] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 10, 102 (1994).
- [18] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде М.М. Усуфов, Н.Р. Галль. ЖТФ **62**, 10, 148 (1992).
- [19] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
- [20] Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖЭТФ **73**, 12, 756 (2001).
- [21] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Appl. Surf. Sci. **78**, 179 (1994).
- [22] Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **72**, 4, 113 (2002).

- [22] T. Aizawa, R.R. Souda, S. Otani, Y. Ishizava, C. Oshima. Phys. Rdev. B **42**, 1469 (1990).
- [23] A. Nadashima, H. Ituh, T. Ichinokava, C. Oshima, S. Otani. Phys. Rev. B **50**, 4756 (1994).
- [24] Х.Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Мир, М. (1971). Т. 1. С. 424.
- [25] Р. Эллиот. Структуры двойных сплавов. Metallurgia, М. (1970).
- [26] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 360 с.
- [27] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [28] Н.Д. Потехина, Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **45**, 4, 742 (2003).
- [29] Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 5, 707 (2009).
- [30] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **29**, 5, 1306 (1987).
- [31] Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. ФТТ **51**, 8, 1639 (2009).
- [32] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Metallurgia, М. (1976). 558 с.
- [33] Н.Д. Потехина, Э.Я. Зандберг, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **19**, 7, 2078 (1977).
- [34] Э.Я. Зандберг, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.Д. Потехина. ФТТ **19**, 2, 1665 (1977).
- [35] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. УФН **163**, 11, 57 (1993).
- [36] Н.Р. Галль, Н.П. Лавровский, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **74**, 2, 105 (2004).