

11;12

ХЕМОСОРБЦИЯ СЕРЫ НА (100) Мо: РОСТ ПОВЕРХНОСТНОГО И ОБЪЕМНОГО СУЛЬФИДОВ, АБСОЛЮТНАЯ КАЛИБРОВКА, ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ СЕРЫ

© Н.Р.Галль, Е.В.Рутьков, А.Я.Тонтегоде, М.М.Усуфов

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 19 апреля 1995 г.)

С помощью ЭОС высокого разрешения ($\Delta E/E \leq 0.1\%$) с записью спектров непосредственно с сильно нагретого образца до $T = 2000$ К изучены физико-химические процессы, сопровождающие хемосорбцию серы на (100)Мо: рост поверхностного и объемного сульфидов, их термостабильность, изменение эмиссионных и каталитических свойств поверхности. Определены работа выхода и энергия связи атома серы в зависимости от степени заполнения поверхности Мо атомами S. Показано, что экспозиция Мо в атмосфере H_2S при $T = 300-2000$ К не приводит к накоплению атомов S в объеме образца. Определена абсолютная концентрация атомов серы в поверхностном сульфиде и показано, что его стехиометрия — MoS .

Введение

Адсорбция серы на поверхности различных металлов важна и интересна как в научном плане, так и в связи с нуждами практики, прежде всего гетерогенного катализа и металлургии. Сера выступает как распространенный отравитель катализаторов, ее сегрегация к поверхностям и границам зерен часто приводит к уменьшению адгезии, прочности металлических изделий и их разрушению. В то же время ряд сульфидов переходных металлов обладают вследствие валентного насыщения поверхности слоистой структурой, наиболее известный из них дисульфид молибдена MoS_2 используется как популярная твердая смазка. Все это обеспечило большое число работ по хемосорбции серы на металлах. Наиболее изучены в этом смысле платиновые [1-4] и благородные металлы [5,6], несколько меньше W [7-9], Zr [10], Mo [11-18]. К настоящему моменту имеется добротная научная информация, касающаяся дифракционных структур от различных адслоев S на (100), Mo [12-15] и их расшифровки [12,16], работы выхода, закономерностей термодесорбции [13,18] и т.д. К сожалению, в большинстве

случаев отсутствуют данные об абсолютных концентрациях серы на поверхности Мо и нет информации о состоянии адсорбата при высоких температурах. Практически не обсуждается вопрос о химических формах поверхностной серы, а молчаливо предполагается, что речь идет о хемосорбции отдельных атомов S на неизменной либо реконструированной [11,14] поверхности металла.

1. Приборы и методы эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном ($p \sim 10^{-10}$ Тор) оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \leq 0.1\%$) с призмным анализатором, описанным в [19]. Пучок электронов с $E_p \sim 1800$ эВ, током ~ 10 мкА и площадью ~ 1 мм² падал на образец под скользким углом ($\sim 7^\circ$), а оже-электроны собирались в направлении нормали к поверхности. С целью минимизации эффекта электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) серы, наблюдавшегося в [11], плотности тока выше $j_p = 10$ мА/см² не использовались. В наших опытах ЭСД серы не наблюдалось.

В качестве образцов использовали поликристаллические текстурированные ленты из Мо размером $0.6 \times 0.02 \times 40$ мм, нагреваемые прямым пропусканием переменного тока. Текстура выражалась гранью (100) на поверхности, по данным рентгеноструктурного анализа степень ориентации составляла 99.5%. Работа выхода поверхности составляла $e\phi = 4.45$ эВ, что соответствует грани (100) Мо [20]. Образцы очищались (и одновременно текстурировались) последовательным отжигом при $T = 1500$ К в атмосфере кислорода ($p_{O_2} \sim 10^{-5}$ Тор) и при $T = 2200$ К в СВВ, после чего на поверхности регистрировались лишь оже-пики молибдена. Температура образцов при $T > 1000$ К измерялась оптическим микропирометром, ниже — экстраполяцией зависимости температуры от тока накала ленты. Температурная неоднородность образцов в пирометрической области не превышала $\Delta T \sim 10$ К.

Для нанесения серы на поверхность в спектрометр напускался H₂S до давлений $10^{-8} - 10^{-5}$ Тор. Кроме прямой адсорбции молекул H₂S на холодную или нагретую поверхность (100) Мо применялось также нанесение на нее продуктов деструкции молекул H₂S на нагретой вспомогательной Мо ленте, расположенной неподалеку от изучаемой Мо так, что их поверхности были обращены друг на друга.

Для изучения поверхности применялись ЭОС, ТДС, измерение работы выхода и степени каталитической диссоциации молекул CsCl. Оже-спектры измерялись непосредственно при нагреве образца вплоть до $T = 2200$ К, что существенно повышало информативность метода. Метод ТДС был реализован не совсем обычным образом — продукты термодесорбции регистрировались не масс-спектрометрически, а осаждались на холодную молибденовую подложку. Изучаемое покрытие сначала создавалось на поверхности вспомогательной ленты, а затем вспомогательная лента нагревалась до $T \sim 2000 - 2100$ К, продукты термодесорбции с нее осаждались на предварительно очищенной поверхности рабочей ленты и регистрировались с помощью ЭОС.

Для измерения $e\phi$ термоэлектронный ток, эмиттируемый центральной частью лент, собирался специальной коллекторной системой. Эта

же система использовалась и для регистрации тока ионов Cs^+ , образующихся вследствие поверхностной ионизации после каталитического развала молекул CsCl , пучок которых направлялся на центральную часть образца. На чистом металле имеет место 100%-ный развал этих молекул, степень их диссоциации служила мерой каталитической активности созданного адслоя [21].

2. Результаты

а) Адсорбция H_2S при комнатной и повышенной температуре. На рис. 1 представлены изменения оже-сигналов серы и молибдена при последовательном прогреве слоя молекул H_2O хемосорбированных на металл при комнатной температуре. Как видно, при $T < 800$ К оба оже-сигнала не зависят от T , затем они возрастают и снова выходят на полочку при $T = 1200-1500$ К. Видимо, это связано с перестройкой адслоя — разрушением молекул H_2S и десорбцией водорода, что совпадает с указаниями, приведенными в [14] данными о температурном интервале десорбции водорода на основании масс-спектрометрических и фотоэмиссионных измерений. Состояние адслоя, неизменное при $T = 1200-1500$ К и имеющее поверхностную концентрацию серы N_s^* , мы назвали “поверхностным сульфидом” (ПС) по аналогии с поверхностными карбидами и силицидами W и Mo [22-24] и поверхностными сульфидами платиновых металлов [1,5]. Адсорбция H_2S при $T = 1200-1500$ К приводит к росту и образованию того же самого ПС. При более высоких температурах начинается термодесорбция серы, и при $T > 1900$ К поверхность очищается.

б) Термоэмиссионные свойства адслоя серы на (100)Mo. На рис. 2 приведены изменения работы выхода и степени диссоциации молекул CsCl от степени заполнения ПС. В опыте работа выхода определялась по формуле Ричардсона из измерений полного тока термоэмиссии. Покрытие уменьшалось путем термодесорбции части серы, измерялось с помощью ЭОС, после чего температура скачком возвращалась к $T = 1450$ К и измерялся термоэмиссионный ток. Как видно, работа выхода изменяется от 4.45 до 5.5 эВ. По нашим оценкам, погрешность определения $\Delta\varphi$ не более ~ 0.1 эВ. Для определения степени диссоциации молекул CsCl пучок молекул малой плотности ($\nu_{\text{CsCl}} \sim 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) направлялся из кнутсеновской ячейки на ленту. На валентно активной поверхности (скажем, поверхности чистого

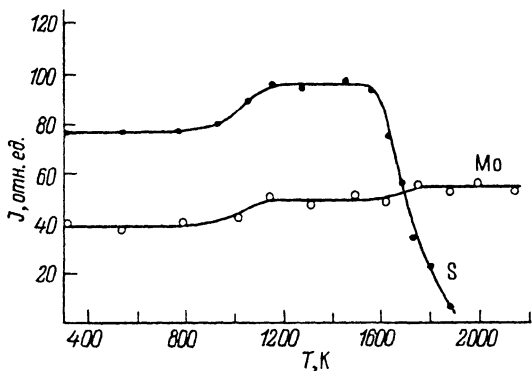


Рис. 1. Изменение оже-сигналов серы ($E = 152$ эВ) и молибдена ($E = 186$ эВ) при адсорбции H_2S на (100)Mo до насыщения ($p_{\text{H}_2\text{S}} \sim 10^{-6}$ Тор) с последующим ступенчатым, через 100 К, прогревом.

Выдержка в каждой температурной точке 30 с.

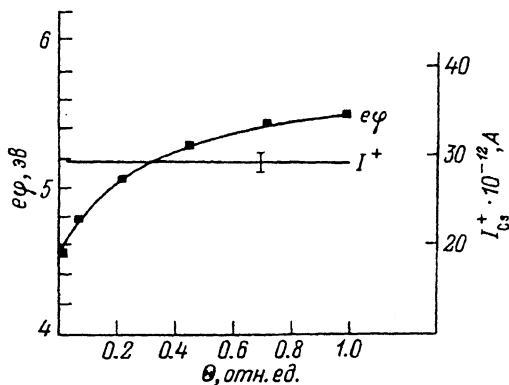


Рис. 2. Зависимость работы выхода и тока ионов Cs^+ при диссоциации молекул CsCl от степени покрытия поверхности $(100)\text{Mo}$ серой.

$\Theta = 1$ соответствует $N_S^* = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.
 Температура измерений $T = 1450 \text{ К}$,
 плотность потока молекул CsCl
 $\nu_{\text{CsCl}} \sim 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

металла) молекулы испытывают 100%-ную диссоциацию [24], а вследствие поверхностной ионизации все атомы Cs десорбируются в виде ионов Cs^+ [21]. Как видно, хемосорбция серы вплоть до образования ПС не изменяет степени диссоциации молекул CsCl , свидетельствуя о сохранении поверхностью каталитической активности.

в) Абсолютная калибровка серы в ПС. Для понимания физики процессов, происходящих на поверхности, очень важно знать абсолютную концентрацию адсорбата. Сама по себе оже-спектроскопия такой информации с удовлетворительной точностью не дает, поэтому применяются та или иная методика калибровки. В литературе [11,13,14] существуют определенные разногласия, что принимать за "монослой" и какова в нем концентрация серы N_S . Для определения концентрации серы в ПС N_S^* мы использовали "поверхностный сульфид" на $(100)\text{W}$, концентрация серы в котором была нами определена ранее [25] путем адсорбции молекул CS_2 и пересчета с помощью хорошо известной величины — концентрации атомов C в поверхностном карбиде WC . В случае, когда атомы адсорбата (серы) расположены строго на поверхности металла, можно записать соотношение связывающее интенсивность оже-сигнала серы I_S и ее концентрацию на поверхности N_S

$$I_S = K_S T \cdot N_S (1 + R_{Me}) i_p, \quad (1)$$

где K_S — коэффициент элементной чувствительности; T — аппаратная функция; R_{Me} — коэффициент быстрых обратнорассеянных электронов, характеризующих роль подложки (Mo или W); i_p — ток первичных электронов.

Данные соотношения справедливы для ПС и на W , и на Mo , но входящие в них величины T различны, они зависят от множества параметров, меняющихся от эксперимента к эксперименту. Для их адекватного учета одновременно с оже-пиками адсорбата регистрировали оже-пики чистой подложки (после термодесорбции серы) I_{Mo}^0 и I_{W}^0 . Для них справедливо соотношение

$$I_{Me}^0 = K_{Me} \cdot T \cdot \lambda n i_p = K_{Me}^0 \cdot T \cdot i_p \cdot n, \quad (2)$$

где T, i_p — те же аппаратная функция и ток, что присутствуют в соотношении (1); λ — средняя длина свободного пробега оже-электронов данного металла; n — объемная концентрация атомов металла (Mo или

	$\frac{I_S(E=152 \text{ эВ})}{I_{Mo}(E=186 \text{ эВ})}$	$\frac{I_S^W(E=152 \text{ эВ})}{I_W^W(E=179 \text{ эВ})}$	$\frac{K_{Mo}^0(E=186 \text{ эВ})}{K_W^0(E=179 \text{ эВ})}$		$\frac{1+R_W}{1+R_{Mo}}$	
	Данные	1.9	5.5	3.25	3.2	1.15
Источник	Настоящая работа	[25]	[28]	Настоящая работа	[26]	[27]

W); K_{Me}^0 — приведенные коэффициенты элементной чувствительности, табулированные в [28].

Тогда, написав соотношения (1) и (2) для ПС W и Mo и чистых подложек и поделив одно на другое, получим соотношение для определения N_S^*

$$N_S^* = N_S^W \frac{I_S^*}{I_S^W} \frac{I_W^0}{I_{Mo}^0} \frac{K_{Mo}^0}{K_W^0} \frac{(1 + R_{Mo})}{(1 + R_W)}, \quad (3)$$

где I_S^* , I_S^W — интенсивности оже-сигналов серы от ПС Mo и W, I_{Mo}^0 , I_W^0 — оже-сигналы от чистых подложек Mo и W; $K_{Mo,W}^0$ — коэффициенты элементной чувствительности Mo и W (для используемых оже-пигов); R_{Mo} , R_W — коэффициенты обратнорассеянных быстрых электронов, характеризующие роль подложек (Mo и W).

Все данные, необходимые для применения формулы (3), сведены в таблицу. Величины R_W , R_{Mo} мало влияют на конечный результат, они взяты из литературы [26,27]. Величина $K_{Mo,W}^0$ неоднократно измерялась [28]. Кроме того, мы непосредственно измерили ее в нашем спектрометре, последовательно позиционируя в фокусе анализатора Mo и W образцы, и получили хорошее согласие с литературными данными. Подставляя числа из таблицы в соотношения (3), получаем $N_S^* = (0.95 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что очень хорошо соответствует концентрации атомов Mo на грани (100) и отражает стехиометрию ПС MoS.

Полученный результат находится в хорошем соответствии с калибровкой, сделанной в [13] методом нанесения радиоактивного изотопа серы.

г) Растворение серы в Mo. В работах [22,23] показано, что завершение формирования поверхностного карбида или силицида на W, Re и Mo открывает вновь напыляемым атомам Si или S путь в объем металла, в состояние твердого раствора. Было интересно понять, происходит ли то же самое с серой после формирования ПС.

Чтоб выяснить этот вопрос, рядом с рабочей лентой помещалась другая Mo лента так, чтобы их поверхности смотрели друг на друга, как это описано в разделе 1. Боковая лента очищалась по той же процедуре, что и рабочая, на ней создавался ПС, а затем она экспонировалась в атмосфере H_2S при $p_{H_2S} 10^{-6} - 10^{-3}$ Тор и $T = 1100 - 1500$ К в течение многих минут. Как показал опыт, аналогичное экспонирование рабочей ленты не приводит к какому-либо изменению в адслое серы на поверхности, однако это не исключает возможность проникновения серы в объем, в состояние твердого раствора. Затем H_2S откачивался,

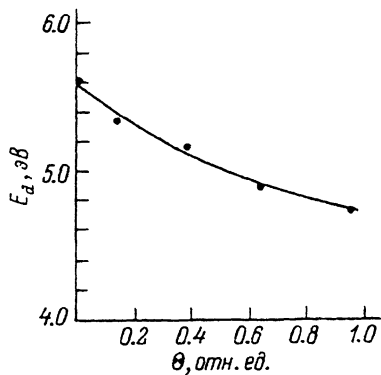


Рис. 3. Зависимость энергии активации десорбции серы из ПС на (100)Mo от степени покрытия.

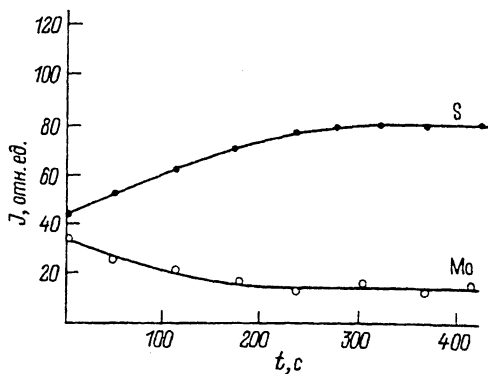


Рис. 4. Измерение оже-сигналов серы ($E = 152$ эВ) и молибдена ($E = 186$ эВ) при формировании адслоя с помощью вспомогательной ленты. $T = 700$ К, $p_{\text{H}_2\text{S}} \sim 10^{-6}$ Тор, $T_{\text{вспом}} = 2000$ К.

рабочая лента очищалась, а боковая лента нагревалась до $T \geq 2000$ К и десорбировавшаяся с нее сера регистрировалась на поверхности рабочей ленты. Напыляемое при этом на рабочую ленту небольшое количество серы ($\Theta \sim 0.1$) не зависело от времени выдержки боковой ленты в H_2S . На наш взгляд, это означает, что сера не накапливается в объеме Mo, так как в противном случае она сегрегировала бы к поверхности [18], десорбировалась и регистрировалась на рабочей ленте. Причина такого поведения, видимо, связана с прекращением диссоциации молекул H_2S на поверхности при образовании ПС.

д) Термодесорбция серы с молибдена. Обратимся еще раз к рис. 1. Видно, что при $T > 1500$ К сера уходит с поверхности ленты. Как литературные данные [8,18], так и наши измерения с помощью вспомогательной ленты свидетельствуют о том, что этот уход — термодесорбция. Широкий температурный интервал ухода ~ 400 К свидетельствует о сильной зависимости энергии десорбции $E_d = E_d(\Theta)$ от покрытия. Оценим величины энергии десорбции, используя аррениусовское приближение для τ — времени жизни частицы в адсорбированном состоянии

$$\tau = \tau_0 \exp\left(+\frac{E_d}{kT}\right)$$

и полагая $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [22]. Результаты оценки представлены на рис. 3. Видно, что энергия десорбции изменяется от $E_d \sim 4.7$ эВ при $\Theta \approx 1$ до $E_d \sim 5.6$ эВ при $\Theta \rightarrow 0$. Данный результат несколько отличается от полученного в [18] методом ТДС, где наблюдали единственный неразрешившийся термодесорбционный пик со средней энергией десорбции $E_d = 4.8$ эВ. На наш взгляд, подобное различие может быть связано с ошибками в калибровке с учетом принятой в [18] методике, где абсолютная калибровка не проводилась.

е) Рост адслоя серы с помощью вспомогательной ленты. Для создания адслоя с большей концентрацией атомов серы, чем ПС, мы применили вспомогательную ленту (раздел 1). В

опыте образец с созданным на его поверхности ПС выдерживался в парах H_2S в условиях, когда вспомогательная лента была нагрета до $T = 2000$ К. При этих температурах молекулы H_2S , видимо, полностью диссоциируют на поверхности Мо, а сера десорбируется с нее в виде атомов S [8]. Указанные атомы поступают на поверхность рабочей ленты и встраиваются в нее.

На рис. 4 представлены изменения оже-сигналов S и Мо, при выдержке ленты в парах H_2S с нагретой до $T = 2000$ К вспомогательной лентой. Видно, что оже-сигнал серы значительно (в 1.7 раз) увеличивается по сравнению с ПС, а оже-сигнал металла сильно (в 2.25 раза) экранируется, после чего они оба остаются неизменными. Указанные значения оже-сигналов сохранялись неизменными и после откачки H_2S и выключения накала вспомогательной ленты.

Полученное новое состояние адслоя трудно объяснить накоплением атомов S на поверхности в хемосорбированном состоянии, так как в этом случае ее поверхностная концентрация должна была бы возрасти (в соответствии с ростом оже-сигнала серы) в 1.7 раза. Но такое количество серы заэкранировало бы оже-сигнал подложки в 1.2–1.25 раза (раздел 2а), т.е. в 2 раза слабее, чем наблюдается. На наш взгляд имеющееся соотношение оже-пиков можно объяснить, если предположить, что в приповерхностной области образовании объемного соединения серы с молибденом (ОС) дисульфид MoS_2 аналогично тому, как это ранее наблюдалось нами для системы Si/Ir (111) [29]. MoS_2 — слоистое соединение с валентно насыщенной поверхностью, после его формирования на всей поверхности следует ожидать, что не только молекулы H_2S перестанут диссоциировать, но и основная часть вновь поступающих атомов серы будет в силу очень слабой адсорбционной связи с валентно насыщенной подложкой быстро десорбироваться с нее, не успевая проникнуть внутрь пленки и встроиться в объем [30].

Подобные взгляды подтверждаются опытами, в которых ОС создавался на поверхности вспомогательной ленты, а в ее роли выступала рабочая лента. После образования ОС H_2S откачивался. Вспомогательная лента нагревалась до $T = 2200$ К, а продукты десорбции регистрировались на предварительно очищенной рабочей ленте. Как показали опыты, при $t > 300$ –400 с (рис. 3) толщина ОС практически не зависит от времени его выращивания, т.е. формирующаяся пленка MoS_2 действительно пассивирует поверхность, препятствуя проникновению серы в объем.

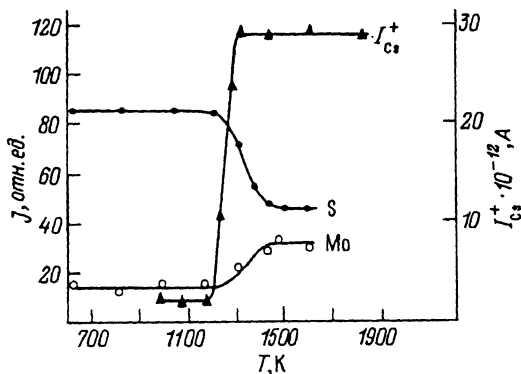


Рис. 5. Изменение оже-сигналов серы ($E = 152$ эВ) и молибдена ($E = 186$ эВ) и тока ионов Cs^+ при ступенчатом, через 100 К, отжиге адслоя, сформированного с помощью вспомогательной ленты. Время ожидания в каждой точке 30". Плотность потока молекул CsCl $\nu_{\text{CsCl}} \approx 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Получающаяся пленка ОС гораздо менее термостабильна, чем ПС. На рис. 5 представлены результаты ее ступенчатого отжига. Видно, что уже при $T \approx 1200$ К объемный сульфид распадается и переходит в ПС: оже-сигнал серы падает, а оже-сигнал Мо возрастает до соответствующих значений.

Образование ОС приводит к очень значительному изменению каталитической активности поверхности: степень диссоциации молекул CsCl уменьшается в ~ 10 раз. Видимо, реальное уменьшение было более значительным, так как использованная коллекторная система не позволяла в полной мере устранить фон, вызванный эмиссией с краев ленты. Подобное уменьшение соизмеримо с тем, которое наблюдалось на монослое графита (тоже валентно насыщенной поверхности) на Ir [21], Re [31] и Mo [24]. Подобная каталитическая пассивность, на наш взгляд, является сильным аргументом в пользу развитых выше представлений о строении адслоя. После распада ОС токи ионов Cs⁺ возрастают до своего значения, характерного для ПС.

Выводы

В работе изучена хемосорбция серы на (100)Mo непосредственно при высоких температурах образца вплоть до $T = 2000$ К. Наблюдалось образование поверхностного сульфида MoS и одного слоя объемного сульфида MoS₂, изучено их влияние на эмиссионные и каталитические свойства поверхности. Проведена калибровка, позволившая определить абсолютную концентрацию хемосорбированной серы в поверхностном сульфиде. Определена его стехиометрия — MoS. В широкой области степеней покрытия $0 < \Theta < 1$ найдена энергия активации десорбции серы из ПС MoS.

Список литературы

- [1] Peterson C.H., Lambert R.M. // Surf. Sci. 1987. Vol. 187. P. 339–358.
- [2] Reynolds A.E., Tildesley D.J. // Surface Sci. 1988. Vol. 206. P. 824–828.
- [3] Van Hove M.A., Tsong S.Y. // J.V.S.T. 1975. Vol. 12. P. 230–233.
- [4] Foord J.S., Reynolds A.E. // Surf. Sci. 1985. Vol. 164. P. 640–645.
- [5] Schwaha K., Spencer N.O., Lambert R.M. // Surf. Sci. 1979. Vol. 81. P. 273–284.
- [6] Domange J.L., Oudar J. // Surf. Sci. 1968. Vol. 11. P. 124–142.
- [7] Maurice V., Oudar J., Hubek M. // Surf. Sci. 1989. Vol. 219. P. 628–636.
- [8] Dark Ch., Kramer H.M., Bauer E. // Surf. Sci. 1982. Vol. 116. P. 467–472.
- [9] Popov G., Bauer E. // Surf. Sci. 1982. Vol. 122. P. 433–446.
- [10] Tanaha T., Tonita T. // Surf. Sci. 1989. Vol. 220. P. 333–340.
- [11] Farias M.H., Gellman A.J., Somorjai G.A. et al. // Surf. Sci. 1984. Vol. 140. P. 181–196.
- [12] Kelly D.G., Lin R.F., Van-Hove M.A., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1989. Vol. 224. P. 97–111.
- [13] Maurice V., Peralta L., Bertheir Y., Oudar J. // Surf. Sci. 1984. Vol. 148. P. 262.
- [14] Clarke L.J. // Surf. Sci. 1981. Vol. 102. P. 331–347.
- [15] Gellman A., Tysol W.T., Zakra F., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 271–287.
- [16] Wang X.W., Louie S.G. // Surf. Sci. 1990. Vol. 226. P. 257–262.
- [17] Marchon B., Bermardt P., Bussell M.E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 1166–1173.
- [18] Knight C.C., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1990. Vol. 240. P. 101–111.
- [19] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Sintetic Metals. 1989. Vol. 34. N 1–3. P. 497–502.
- [20] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев, 1981. 339 с.

- [21] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. // ЖТФ: 1972. Т. 42. Вып. 1. С. 171-175.
- [22] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р. и др. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7-14.
- [23] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ф., Галль Н.Р. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 12. Вып. 9. С. 565-570.
- [24] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M., Gall N.R. // Appl. Surf. Sci. 1994. Vol. 78. P. 179-184.
- [25] Галль Н.Р., Рут'ков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 9. С. 65-69.
- [26] Tarng M.L., Werner G.K. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 1534-1541.
- [27] Me Guire G.E., Holloway P.H. // Electron Spectroscopy. 1981. Vol. 4. P. 2-85.
- [28] Davice L.E., Mc Donald N.C., Palmberg P.W. et al. // Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Eden Prairie, 1976. P. 271.
- [29] Галль Н.Р., Рут'ков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1989. № 10. С. 47-53.
- [30] Рут'ков Е.В., Тонтегоде А.Я. // УФН. 1993. Т. 163. № 11. С. 57-74.
- [31] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 185-202.
-