

10;11;12

## Состав примесей и очистка цилиндрической поверхности газозафазного монокристаллического вольфрама

© Б.М. Зыков, В.Н. Зыкова, В.Н. Лебедев, Ю.К. Удовиченко

Сухумский физико-технический институт АН Абхазии,  
384914 Сухуми, Абхазия

(Поступило в Редакцию 3 октября 2001 г.)

Методами вторично-ионной масс-спектрометрии, электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов определены химический состав приповерхностных и поверхностных примесей и структуры их пленок на цилиндрической поверхности газозафазного монокристаллического вольфрама, применяемого в качестве материала эмиттера термоэмиссионных преобразователей тепловой энергии в электрическую в космических ядерных энергетических установках. Проведено сравнение с составом примесей плоскопараллельного достаточно совершенного монокристалла W(110) как эталона.

### Введение

В работах [1,2] показана перспективность применения монокристаллического вольфрама с плотноупакованной гранью (110) на поверхности в качестве коллектора термоэмиссионного преобразователя (ТЭП) тепловой энергии в электрическую, сборки из которых применяются в космических ядерных энергетических установках. Именно на W(110) в отличие от Mo(110) [3–5], Nb(110) [6,7] или их сплава  $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{2.5}$ (110) [8,9] оптимальной для цезия оказывается не пленка субоксида, который трудно предохранить от переокисления в рабочих вакуумных условиях ТЭП, а пленка низшего поверхностного оксида  $\text{W}_2\text{O}$  [1,2,10]. Под оптимальной для коллектора ТЭП понимается двойная пленочная система металл–кислород–цезий Me–O–Cs, обладающая одновременно минимальной работой выхода электронов  $\phi_{\min}$  и максимальной термоустойчивостью. Температура  $T = 600\text{ K}$ , для которой в системе  $\text{W}_2\text{OCs}$  в статическом режиме (т.е. в отсутствие после получения пленки внешних потоков O и Cs) еще сохраняется  $\phi_{\min}$ , является в настоящее время наиболее высокой из известных для систем Me–O–Cs. В динамическом же режиме работы ТЭП оптимизация коллектора, как известно, производится подбором соответствующих  $T_K$  и давления паров Cs. Пленка  $\text{W}_2\text{O}$  на W(110) существует в интервале 1425–1625 K даже при парциальном давлении кислорода  $P_{\text{O}} \sim 10^{-4}\text{ Pa}$ , что соответствует давлению остаточных газов  $P_{\text{ост}} = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ , а при меньших  $P_{\text{O}}$  — даже с 925 K [2,10]. Эти температуры соответствуют рабочим  $T_K$ . Но наиболее важным достоинством системы W(110)–O является ее невосприимчивость к дополнительному осаждению W или ее самовосстановление в этом процессе. Это связано с принципиальной невозможностью растворения O глубже, чем под первым слоем атомов поверхности (т.е. в объемной кристаллической решетке) переходных металлов VI–б группы Периодической системы элементов в отличие от металлов IV–б и V–б групп [2,10]. Поэтому при дополнительном осаждении W на W монокристаллической подложке однажды полученная пленка любого

химического соединения W с O или W с O и Cs будет „всплывать“ и „замуровать“ ее вольфрамом при сохранении других условий ее существования оказывается невозможным. Это снимает известную проблему ухудшения характеристик ТЭП из-за массопереноса материала эмиттера (W) на коллектор из металлов IV–б или V–б групп Периодической системы элементов или их сплавов.

Указанные особенности относятся к плоским монокристаллическим поверхностям. Но в современных ядерных космических источниках электроэнергии электроды их модулей имеют цилиндрическую форму, т.е. в общем случае полигранны. В настоящее время уже имеется возможность применения монокристаллического W эмиттера, изготавливаемого по газозафазной технологии. Например, при осаждении на монокристаллическом Mo цилиндре с осевой ориентацией  $\langle 111 \rangle$  изменяя условия кристаллизации W в хлоридном процессе (давление паров гексахлорида  $\text{WCl}_6$ , температуру подложки и содержание кислорода в газовой фазе) удается получать довольно совершенные шестигранные протяженные монокристаллы W, ограниченные плоскостями  $\{110\}$  или  $\{112\}$  [11]. Но при последующем изготовлении из таких шестигранников цилиндров даже после специальных приемов (селективного травления, высокотемпературного отжига в вакууме и др.) не удается добиться моногранности цилиндрической поверхности, на ней всегда присутствуют как минимум два типа граней — (110) и (112). Так как угол между этими гранями в ОЦК решетке составляет  $\pi/8$ , то на микроскопическом уровне цилиндрическая поверхность должна состоять из террас с наклонными стенками, при этом двухгранный угол между ними должен составлять  $7\pi/8$ . Уже исходя только из общих соображений (наличие протяженных одномерных желобов террас и наклонных граней) следует предполагать отличие интегральных эмиссионных и адсорбционных свойств такой ступенчатой поверхности от этих свойств как для грани (110), так и для грани (112). Кроме того, исходя из газозафазного способа получения W следует ожидать еще и наличия на такой поверхности большого числа дефектов,

например фасеток и винтовых дислокаций [11–14]. Но тем не менее исходя все же из значительно меньшей дефектности цилиндрического монокристаллического W по сравнению с поликристаллическим покрытием W на сплаве Nb + 1% Zn, получаемым по той же газовой технологии и применяемым в настоящее время в качестве материала коллектора ТЭП, на первом все же следует ожидать присутствия меньшего числа примесей. Это особенно важно в отношении углерода — самой вредной примеси в эмиссионной электронике, который диффундирует при нагреве из объемных дефектов к поверхности может накапливаться в ней в концентрации, часто значительно превышающей объемную. Такое явление принято называть сегрегацией. В этом случае даже специальная очистка поверхности от углерода может оказаться неэффективной.

Поэтому для ТЭП представляется актуальным проведение исследований как адсорбции O, так и двойных пленок O–Cs на цилиндрической поверхности газовой фазы монокристаллического вольфрама как материала коллектора. Представляется, что на характеристики такой поверхности не может оказать влияния знак ее кривизны. Поэтому для исследований применительно к коллектору ТЭП в этой работе выбран фрагмент цилиндрического монокристаллического W эмиттера. Но вполне естественно, что вначале необходимо провести исследования по определению химического состава приповерхностных и поверхностных загрязнений такого материала и разработать методы получения атомночистой поверхности.

## Методы исследования

Цилиндрический фрагмент монокристаллического W эмиттера ТЭП диаметром  $\sim 20$  mm, прошедший электролитическое травление (электрополировку) в 3%-ном растворе NaOH в дистиллированной воде и высокотемпературный отжиг в вакууме, растачивался изнутри без применения охлаждающей жидкости для уменьшения толщины стенки до 1.2 mm. Затем сухим алмазным диском из него вырезались образцы размером  $10 \times 10$  (mm<sup>2</sup>). Перед установкой в исследовательские приборы один из образцов дополнительно подвергался электрополировке в том же растворе и последующей промывке в дистиллированной воде для удаления следов травителя, а затем все — промывке в хлористом метиле для удаления жировых и в кипящей дистиллированной воде для удаления солевых загрязнений.

Два образца — травленный и нетравленный были установлены во вторично-ионном масс-спектрометре (ВИМС) типа MS 7201 M для определения химического состава приповерхностных загрязнений. Прогрев образцов в этом приборе не предусмотрен. Кроме того, там же были установлены образец из Mo для предварительной настройки ионной пушки и эталон — плоскопараллельный монокристалл W(110) для проведения сравнения содержания примесей. Последний приготавливался согласно требованиям, предъявляемым к исследованиям методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), и был

идентичен применявшемуся в работе [10]. Содержание в нем примесей на глубине 15–20  $\mu$ m, определенное ранее методом ВИМС в приборе IMS-3F CAMECA, составляло, ppm: H — 20, C — 50, O — 20, Na — 300, Al — 0.7, Si — 3.7, K — 100, Ca — 0.6, Ti — 0.2, Ni — 1.5, Cu — 0.8, Mo — 0.01 и Ta — 3.

Давление остаточных газов при записи масс-спектров составляло не более  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa, а рабочего газа —  $1-2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Средства откачки не содержали углеводородов (рабочая жидкость пароструйного насоса — 5Ф4Э). В качестве рабочих газов применялись He и Ar особой чистоты. Ток ионного пучка составлял 7–18  $\mu$ A и при записи спектра поддерживался постоянным, угол падения пучка на образец  $50^\circ$ , энергия ионов 4 keV и площадь пятна на образце  $\sim 0.1$  cm<sup>2</sup>. Время выдержки образца под пучком с учетом записи спектра составляло  $\sim 20$  min. Вначале записывались He спектры, а затем — Ar. Отношение коэффициентов распыления  $Ar^+/He^+$  составляет 60 [15].

Спектры записывались в виде серий из нескольких операторов, следующих друг за другом без дополнительной выдержки под ионным пучком. Так как для эталонного W(110) ставилась только задача очистки, то он сразу же устанавливался под  $Ar^+$ -пучок. Для него были записаны вначале три спектра в Ar, а затем четыре спектра в He, для нетравленного W — то же самое, а для травленного — вначале три спектра в He, затем три спектра в Ar, затем еще пять спектров в Ar в другой серии и, наконец, четыре спектра в He. Последний He спектр W(110) принимался за спектр сравнения. Серии спектров записывались таким образом, чтобы в одном каком-либо рабочем газе можно было исследовать все образцы при одном запуске прибора в рабочий режим. Исключение составляет образец травленного W, для которого кроме указанных серий было записано еще по одной дополнительной серии He и Ar спектров в другие дни. В перерывах между запусками прибора в рабочий режим он, начиная с высокого вакуума, заполнялся аргоном до давления в несколько сот Pa. Перед началом записей прибор откачивался вакуумной системой, а затем производился напуск нужного рабочего газа до необходимого давления.

При обработке спектров учитывались только наиболее интенсивные пики, принадлежащие следующим основным негетероимесам: C, Na, Al, K, Ca, Cr, Fe, Re, WO и ReO. Вначале производилось нормирование интенсивностей  $I$  пиков этих примесей на  $I$  пика главного изотопа  $W_{184}$ . Затем для каждой серии спектров определялось изменение  $I$  пиков указанных примесей относительно  $I$  этих же пиков в первом спектре каждой серии, т. е.  $I_i/I_0$ . Таким образом можно было установить, во сколько раз изменяется  $I$  пика какой-либо примеси при переходе к последующим спектрам данной серии или же от серии к серии под пучком ионов определенного рабочего газа.

Третий травленный образец устанавливался в универсальном электронном спектрометре (УЭС) оригинальной конструкции, где во время обезгаживания при

$T = 625$  К до получения рабочих вакуумных условий ( $P_{\text{ост}}$  не хуже  $10^{-8}$  Па) прибор дополнительно не прогревался, чтобы затем иметь возможность определения элементного состава исходных загрязнений при различных температурах прогрева. Этот состав определялся методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) с наклонной электронной пушкой, установленной под углом в  $20^\circ$  к поверхности образца. Энергия первичного пучка  $E_p$  в ЭОС составляла 1200–1400 eV, а напряжение модуляции — 2.5–3.5 V. Спектры записывались в виде первой производной кривой распределения обратно рассеянных электронов по энергии с помощью 4-сечного анализатора энергии тормозящего поля (АТП) оригинальной конструкции [16]. С помощью же электронной пушки нормального падения методом ДМЭ мог визуально производиться контроль структуры как пленок примесей, так и чистой поверхности.

Прогрев образца до  $T \sim 1000$  К мог осуществляться излучением от нагревателя, а до более высоких — электронной бомбардировкой нерабочей поверхности образца. В режиме очистки поверхности от загрязнений углеродом его окислением парциальное давление кислорода  $P_{\text{O}}$  составляло  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Источник спектрально чистого атомарного O описан в [17]. При циклической очистке поверхности образца от углерода время окисления при  $T = 1100$  К составляло 2 min, а последующей вспышки при  $T = 1900$  К для удаления оксидов металла — 1 min без снижения  $P_{\text{O}}$  [18].

## Состав приповерхностных загрязнений

Рассмотрим вначале очистку эталона. От первого Ag спектра к третьему уменьшается  $I$  только пиков С, WO и ReO соответственно в 1.4, 2.4 и 1.6 раз, а для Re она не изменяется.  $I$  же остальных пиков для указанных выше примесей возрастают, причем для Na, K и Cr довольно значительно (соответственно в 7, 5 и 4.4 раза), а для остальных — в пределах 1.2–1.5 раз. Следовательно, Na, K и Cr накапливаются в более глубоких слоях образца, чем поверхностные. Однако затем при переходе к He<sup>+</sup> пучку, который стравливает поверхность на значительно меньшую глубину (в 60 раз), чем Ag<sup>+</sup> [15], в четвертом спектре относительно первого для Na, Al, Ca, Cr, Re, ReO и WO нет изменений, а  $I$  пиков С, K и Fe уменьшается соответственно в 1.8, 1.4 и 2.5 раза. Следовательно, относительная концентрация последних примесей в приповерхностных слоях меньше, чем остальных (рис. 1, а). Этот спектр и принимается в дальнейшем за спектр сравнения.

Травленный образец газофазного монокристаллического вольфрама устанавливался вначале под He<sup>+</sup> пучок (рис. 1, б). По указанным в первой серии трем спектрам видно, что все указанные примеси под воздействием пучка сразу начинают уменьшаться, причем некоторые довольно значительно. Например, уже во втором He<sup>+</sup> спектре  $I$  пика Na падает в 19, Al — в 6, K — в 31, Ca — в 6.8, Cr — в 3.3 и Fe — в 11 раз. Но для С, Re, ReO и

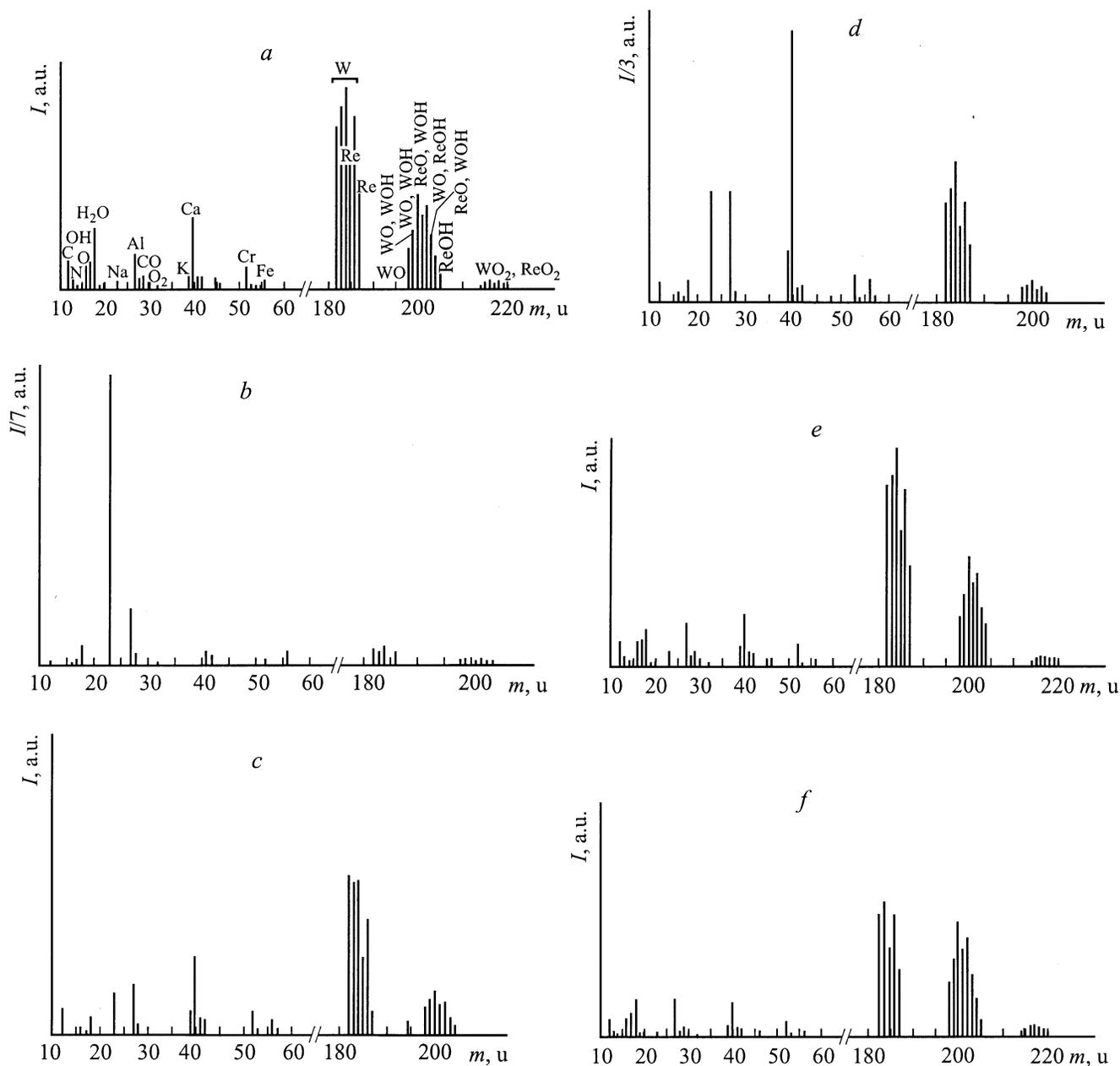
WO она изменяется не более чем на 10%. В следующем спектре  $I$  пиков Cr, Re, ReO и WO не изменяется, а для остальных возрастает, однако не превышая начальных. Например, пики Na и Al увеличиваются в 4, K — в 6.8, Ca — в 3.6 и Fe — в 2.6 раз. Такое поведение последних примесей говорит о том, что значительная их часть была занесена в материал в результате технологических операций, причем Na и K, возможно, при травлении в указанном выше растворе.

Следующая затем серия из трех Ag<sup>+</sup> спектров подтверждает выводы, сделанные на основании анализа последующего He<sup>+</sup> спектра первой серии.  $I$  пиков почти всех примесей, за исключением Re, ReO и WO, для которых она падает, начинает возрастать: для С — в 2, Na — в 9.6, Al — в 4, K — в 3.6, Ca — в 4.8, Cr — в 2.8 и Fe — в 4.8 раз относительно  $I$  в первом Ag<sup>+</sup> спектре (рис. 1, с). Это говорит о том, что максимальная концентрация многих примесей располагается на гораздо большей глубине, чем это можно обнаружить за приемлемое время с помощью He<sup>+</sup> пучка.

В следующей же за первой второй серии Ag<sup>+</sup> спектров уже начинает наблюдаться уменьшение концентрации примесей, за исключением Cr,  $I$  пика которого в последнем пятом спектре этой серии относительно первого возрастает в 2.6 раза. Следовательно, среди всех рассматриваемых примесей максимальная концентрация Cr находится на самой большой глубине.  $I$  же пиков остальных примесей в последнем Ag<sup>+</sup> спектре второй серии относительно первого в этой же серии уменьшается для С — в 2.3, Na — в 4.9, Al — в 3.3, K — в 9, Ca — в 1.2, Fe — в 2, WO и ReO — в 1.6 раз.  $I$  же пика Re не изменяется. Следовательно, если с глубиной содержания примесей падает, то они не входят в объемный состав материала, а скорее всего, занесены в приповерхностные слои при его изготовлении или технологической обработке.

При сравнении последнего Ag<sup>+</sup> спектра образца во второй серии спектров с последним Ag<sup>+</sup> спектром эталона оказывается, что после обработки под Ag<sup>+</sup> пучком они почти выравниваются по чистоте (рис. 1, д). Расхождение по  $I$  пиков почти при всех рассматриваемых примесей в основном не превышает 5–10%, только для K, Ca и Cr достигает  $\sim 25\%$ .

После записи одной серии He<sup>+</sup> спектров и двух серий Ag<sup>+</sup> спектров для травленного образца вновь была записана серия из четырех He<sup>+</sup> спектров. Такая же серия вслед за этой была записана и для W(110). Отмечается дополнительное уменьшение  $I$  пиков почти всех примесей первого образца от первого к четвертому спектрам этой серии в среднем на 25–50%, за исключением Al, где это уменьшение составляет всего 10%, и Fe, где  $I$  уменьшается в 3 раза.  $I$  пиков WO и ReO растет всего на 2–3%, но Re — на 17%. Сравнение же самого первого He<sup>+</sup> спектра первой серии (т.е. от наиболее загрязненной поверхности) с последним во второй He серии показывает, что с учетом промежуточной обработки под Ag<sup>+</sup> пучком содержание примесей в образце



**Рис. 1.** Вторично-ионные масс-спектры: *a* — последний спектр последней серии  $\text{He}^+$  спектров для эталона W(110), *b* — первый  $\text{He}^+$  спектр травленого образца, *c* — первый  $\text{Ar}^+$  спектр травленого образца после экспозиции в  $\text{He}^+$  пучке, *d* — последний  $\text{Ar}^+$  спектр второй Ag серии для травленого образца, *e* — последний  $\text{He}^+$  спектр второй He серии для травленого образца после экспозиции в  $\text{Ar}^+$  пучке во второй серии Ag спектров, *f* — последний  $\text{He}^+$  спектр нетравленого образца после экспозиции в  $\text{Ar}^+$  пучке.

уменьшилось для C — в 3.3, Na — в 229, Al — в 16, K — в 111, Ca — в 18.5, Cr — в 2.7 и Fe — в 18 раз.  $I$  же пиков Re и ReO увеличилась соответственно на 26 и 22%, а WO — на 11% (рис. 1, *e*).

Если же сравнить конечный  $\text{He}^+$  спектр образца (рис. 1, *e*) с таким же спектром от W(110) (рис. 1, *a*), то оказывается, что по концентрациям C, Al, Ca, Cr, Re, ReO и WO они выравниваются в пределах 4–11% (образец чище эталона), но по Na образец грязнее W(110)

в 2.3, а по K — в 1.3 раз. Но в W(110), напротив, Fe больше, чем в образце, в 1.3 раз. Естественно, что эти данные относятся к самым верхним слоям образца и W(110), а не к их объему.

Рассмотрим теперь нетравленный образец. С учетом результатов описанной части работы запись  $\text{He}^+$  спектров перед  $\text{Ar}^+$  для него уже не производилась. Изменения в  $I$  пиков примесей для этого образца оказываются уже не такими значительными, как для травленого W.

Например, уменьшение  $I$  для последнего третьего  $\text{Ar}^+$  спектра этой серии относительно начального происходит для С — в 1.4, Fe — в 1.2, Re — в 1.1, WO — в 1.4 и ReO — в 1.6 раз, а увеличение для Na — в 1.7, Al — в 1.1, K — в 1.1, Ca — в 1.4 и Cr — в 2.1 раза.

После записи последующей серии из четырех  $\text{He}^+$  спектров отмечает дальнейшее уменьшение  $I$  пиков примесей относительно первого спектра этой серии: для С и К — в 1.1, Ca — в 1.3 и Fe — в 1.7 раз. Но возрастает  $I$  пиков Al — в 1.4, Cr — в 1.1, WO — в 1.7 и ReO — в 1.5 раз. При сравнении последнего спектра этой серии (рис. 1, *f*) с последним  $\text{He}^+$  спектром W (110) (рис. 1, *a*) оказывается, что в образце Al больше в 1.3, K — в 1.1, WO и ReO — в 1.5 раз. По остальным примесям образец оказывается чище W (110) по С — в 1.3, по Ca — 1.2, по Cr — в 1.1, по Fe — в 1.3 и по Re — в 1.1 раз. Таким образом, после обработки под  $\text{He}^+$  и  $\text{Ar}^+$  пучками нетравленный образец газофазного монокристаллического W в первом приближении оказывается равным по чистоте монокристаллу W (110).

Из сравнения двух образцов газофазного W следует, что значительная часть загрязнений вносится в образец при его электрополировке в указанном выше растворе. Поэтому если дополнительная электрополировка не преследует иных целей, кроме дополнительной очистки поверхности, то ее лучше не производить.

Для определения количественного содержания примесей в W необходимо знание коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ). К сожалению, в литературе нам удалось найти необходимые КОЧ только для Al, Cr и W. Поэтому определение абсолютного содержания примесей в этой работе приведено только для Al и Cr. Таким образом, для последнего  $\text{He}^+$  спектра W (110) (рис. 1, *a*) содержание Al в W составляет  $3 \cdot 10^{-2}$  at.%, а Cr —  $3.5 \cdot 10^{-1}$  at.%, для такого же спектра травленного образца (рис. 1, *e*) соответственно  $3 \cdot 10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-1}$  at.%, а для нетравленного (рис. 1, *f*) — соответственно также  $3 \cdot 10^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{-1}$  at.%

Таким образом, чистота материала эмиттера ТЭП из газофазного монокристаллического W после ионного травливания более сильно загрязненных приповерхностных слоев, начиная с определенной глубины, соответствует чистоте монокристалла W (110), приготовленного согласно требованиям, предъявляемым к образцам при их исследовании методом ДМЭ. Но дополнительная электрополировка одного из образцов газофазного W вносит в него и дополнительные примеси. Однако по условиям задачи для дальнейшего исследования состава поверхностных примесей методом ЭОС в УЭС был установлен именно травленный образец газофазного W, не проходивший обработки в ВИС под ионными пучками.

## Состав поверхностных загрязнений

После обезгаживания УЭС при  $T = 625$  К и получения рабочих вакуумных условий ( $P_{\text{рем}} = 10^{-8}$  Па) образец был вновь нагрет до  $T = 575$  К. Дифракционной

картины при этом не наблюдается, а в оже-спектре регистрируется сильный пик от толстой пленки С или углеводородов при 272 eV, второй по интенсивности пик О при 515 eV и его сателлиты при 475 и 490 eV, третий по интенсивности пик Ca при 293 eV и следы Nb (105, 133 и 142 eV), S (152 eV), W (169 и 179 eV) и, возможно, Mo (120 eV) (рис. 2, *a*).

При дальнейшем прогреве образца до 625 К в оже-спектре начинает расти пик S (152 eV), а начиная с 925 К — пики W. При  $T = 1025$  К отмечается резкое уменьшение интенсивности пика С (272 eV) и появление слабого пика К (253 eV). Хотя последний и совпадает с одним из пиков от оксида углерода CO или карбида  $\text{W}_2\text{C}$ , но более интенсивный пик при 261 eV, также принадлежащий им, в оже-спектре пока не регистрируется. Наблюдается также резкий рост пиков S и W (рис. 2, *b*). После прогрева при  $T = 1075$  К в ДМЭ при нормальном падении первичного пучка электронов начинает наблюдаться слабая дифракционная картина с аномально движущимися рефлексами. Но из-за малой информативности она пока не поддается расшифровке, хотя исходя из направления движения аномальных рефлексов при изменении  $E_p$  в направлениях [01] и [0 $\bar{1}$ ] можно констатировать наличие на поверхности образца фасеток в виде призм, расположенных вдоль образующей его цилиндрической поверхности. В оже-спектре

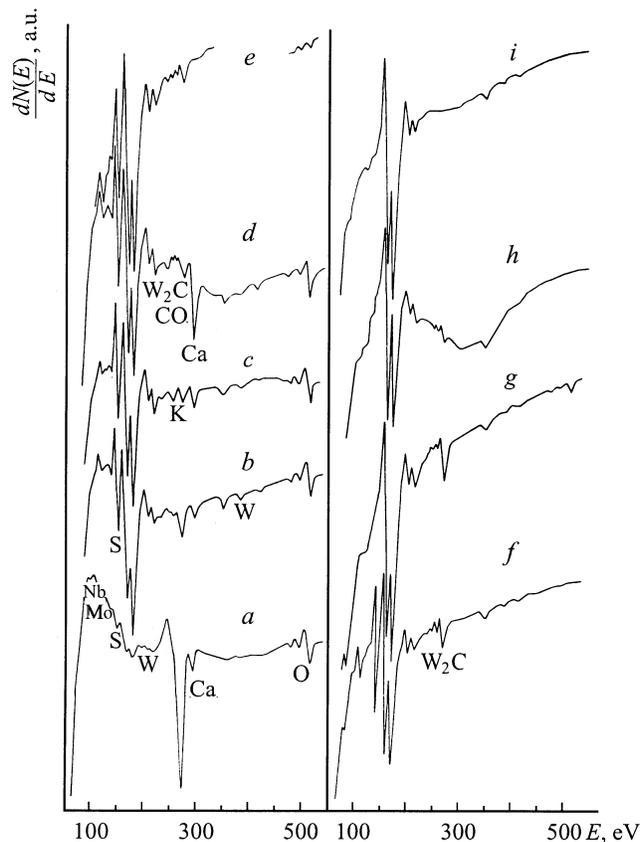
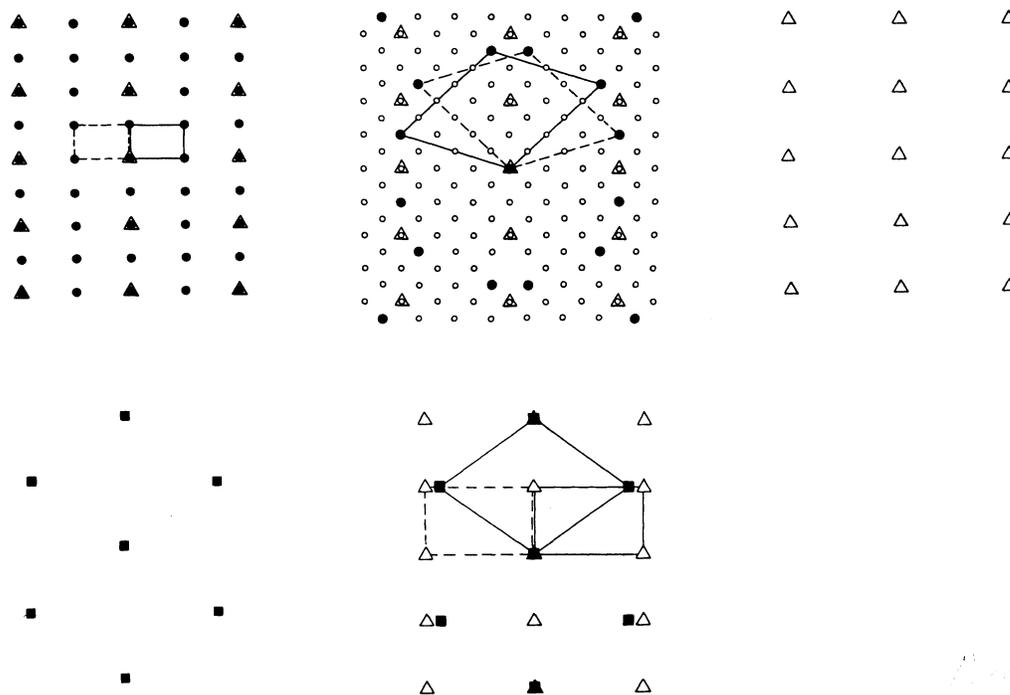


Рис. 2. Оже-спектры после прогрева.  $T$ , К: *a* — 575, *b* — 1025, *c* — 1075, *d* — 1225, *e* — 1375, *f* — 1475, *g* — 1625; *h* — второй прогрев при 1125–1175 К; *i* — чистая поверхность.



**Рис. 3.** Схемы рефлексов на картинах ДМЭ (квадраты — рефлексы от грани (110), треугольники — рефлексы от грани (112), черные кружки — рефлексы структуры, светлые кружки — рефлексы муара). *a* —  $(2 \times 2)$  — CaO + CO на W(112), *b* —  $c(3 \times 2)$  —  $W_2C(0001)$  на W(112), *c* — чистая грань W(112), *d* — чистая грань W(110), *e* — искусственное наложение картин от чистых граней W(112) и (110).

при этом пик Ca (293 К) по *I* начинает превышать пик С. Кроме того, растет *I* и пика К, достигая *I* пика С. Главный пик О (515 К) также имеет достаточно большую *I* (рис. 2, *c*).

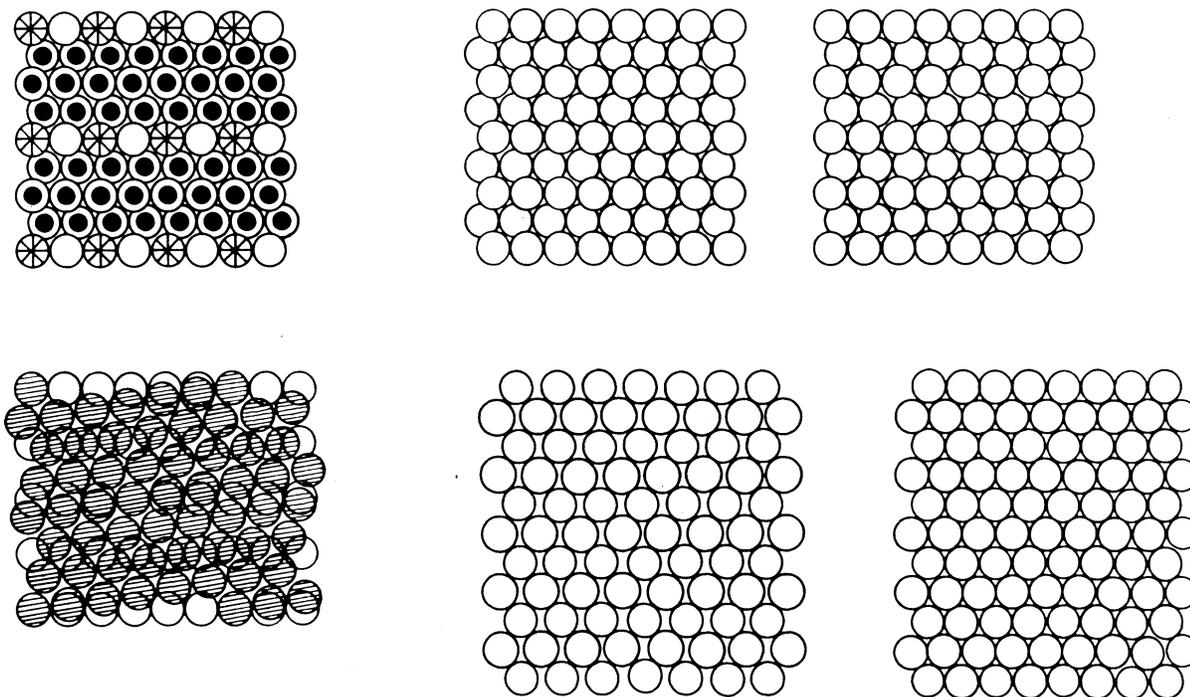
После прогрева при  $T = 1175$  К начинается уменьшение пика S и продолжается уменьшение пика С. При  $T = 1225$  К пик Ca достигает максимальной *I*, которая в четыре раза превышает *I* пика С (рис. 2, *d*). При этом в ДМЭ на грани W(112) начинает наблюдаться довольно четкая картина  $(2 \times 2)$  с аномальными рефлексами, при изменении  $E_p$  движущимися в указанных выше направлениях (рис. 3, *a*). На грани же (110), наблюдаемой при изменении угла падения первичного пучка на  $\sim 20-30^\circ$ , никаких дополнительных рефлексов при этом не наблюдается. Несомненно, что картина  $(2 \times 2)$  может быть связана с сегрегацией Ca, так как ранее даже при наличии в оже-спектре более интенсивных пиков от других элементов, например, S, C и O, не только она, но и вообще никакие другие картины ДМЭ не наблюдаются.

После появления первой картины ДМЭ становится ясно, что на микроскопическом уровне цилиндрическая поверхность газофазного монокристаллического W состоит из террас, основание которых представляет грань (112), расположенная параллельно и вдоль образующей цилиндра, а наклонные стенки представлены гранью (110). Поскольку в объемной решетке угол между этими гранями составляет  $\pi/8$ , то на поверхности

двугранный угол террас должен, естественно, составлять  $7\pi/8$ .

Но перед тем как приписывать картину  $(2 \times 2)$  Ca или CaO, следует рассмотреть и другие процессы, которые при  $T = 1225$  К могут происходить одновременно с сегрегацией Ca. Поскольку при  $T = 1225$  К углерод с поверхности переходных металлов не удаляется [2], то продолжающееся уменьшение *I* пика С, даже после его первоначального резкого спада при  $T = 1025$  К, с одновременным ростом пика Ca можно приписать начавшемуся экранированию С из-за более сильной диффузии к поверхности Ca. Но дело в том, что температуры, при которых происходит рост пика Ca, одновременно являются оптимальными и для окисления С [2,5,10,18]. Таким образом, одновременно с Ca (или CaO) на поверхности (точнее на грани (112), так как на грани (110) С не выделяется) может присутствовать и CO.

При  $T = 1275$  К начинается уменьшение *I* пиков Ca и O. При  $T = 1375$  К пик Ca исчезает из спектра, а *I* пика O уменьшается  $\sim$  в шесть раз по сравнению с состоянием, когда наблюдается максимальная *I* пика Ca. Одновременно исчезает и картина ДМЭ  $(2 \times 2)$ . Учитывая, что в оксидах щелочноземельных металлов последние находятся в сильной двойной химической связи с O и поэтому в пленках на поверхности тугоплавких металлов при прогреве не диссоциируют, следует полагать, что при десорбции Ca уносится вместе с O, т.е. на поверхности Ca присутствует в составе



**Рис. 4.** Расположение атомов или молекул (большие светлые кружки — атомы W, радикальная штриховка — молекулы CO, косая штриховка — молекулы  $W_2C$ , малые черные кружки — молекулы CaO). *a* — пленка CaO + CO на W(112),  $\Theta_W = 0.25$ ,  $\Theta_{CO} = 0.25$ ,  $\Theta_{CaO} = 1.5$ . *b* — чистая грань W(112) — два типа доменов. *c* — пленка  $W_2C(0001)$  на W(112),  $\Theta_{W_2C} = 1.667$  — один из двух типов доменов, *d* — чистая грань W(110), *e* — искаженная на цилиндрической поверхности до состояния (111) ГЦК = (0001) ГПУ грань W(110).

оксида CaO. Кроме того, из спектра исчезает также пик К, но появляются дополнительные пики С при 242, 251 и 261 eV, означая присутствие на поверхности С в виде  $W_2C$ , CO или того и другого одновременно (рис. 2, *e*) (CO потому, что в спектре регистрируются пики O, чего для чистых карбидов не наблюдается). *I* же главного пика С (272 eV) возрастает в  $\sim 2.5$  раза. Т.е. хотя бы частичное экранирование С кальцием при прогреве все же происходит. Но однозначно заявлять о полном экранировании С кальцием все же нельзя, так как  $T = 1375$  К близка к  $T$  сильной диффузии С из объема на поверхность и к  $T$  образования карбида [5,19].

При  $T = 1375$  К происходит и сильное распыление вещества с поверхности образца, что ощущается по резкому увеличению  $P_{ост}$  и, кроме того, визуально по напылению пленки на устанавливаемой при прогреве перед образцом заслонке. Следовательно, на самом деле Са на поверхности накапливается достаточно много и он может экранировать С. Так как O в объемной решетке элементов VI-б группы Периодической системы элементов не растворяется (из-за отсутствия у объемных атомов этих элементов вакантных *d*-орбиталей [10,20]), то оксид CaO может образоваться только в процессе сегрегации Са на поверхности или в ее дефектах в результате химической реакции с остаточным поверхностным O.  $P_O$  для  $P_{ост} = 10^{-8}$  Па составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-10} - 10^{-10}$  Па, поэтому можно считать, что в про-

цессе прогрева образца внешний поток O из остаточных газов отсутствует.

Аналогичным образом именно на поверхности происходит и окисление углерода или карбида.

Классический подход к расшифровке картины ДМЭ ( $2 \times 2$ ) на W(112) приводит к степени покрытия  $\Theta = 0.25$  (рис. 4, *a*). Но при такой малой  $\Theta$  не должно бы наблюдаться такого сильного распыления CaO. Поэтому в первом приближении следует предположить, что картина ( $2 \times 2$ ) образуется не молекулами CaO, а атомами подложки, не экранированными пленкой и образующими поверхностный каркас со структурой ( $2 \times 2$ ), все остальное пространство которого заполнено пленкой, повторяющей структуру подложки. Тогда  $\Theta_{CaO}$  в верхнем слое подложки может уже составлять 0.75. Картина ДМЭ с точностью до *I* рефлексов при этом не изменится. Наличие же на картине слабо смещающихся аномальных рефлексов говорит о присутствии на подложке наклонных граней с не очень сильным наклоном к ней. Поэтому необходимо еще учесть и возможность образования молекул CaO в канавках между верхними плотноупакованными (ПУ) рядами атомов W на грани (112) (рис. 4, *b*). Тогда при той же картине ДМЭ  $\Theta$  в такой пленке может в принципе достигать уже 1.75. Такая  $\Theta_{CaO}$  даже без учета его присутствия в дефектах, не дающих ДМЭ, уже может объяснить факт сильного распыления пленки при десорбции CaO.

Однако в описанной модели структуры ( $2 \times 2$ ) странным может показаться то, что атомы W должны располагаться в ПУ рядах с пропуском через один атом, не говоря уже о пропуске через один полный ПУ рядов (рис. 4, *a*), хотя поток адсорбата (Ca) не лимитируется. Пропуск атомов W в ПУ ряду, очевидно, говорит о наличии какого-то соединения с W, пространственная конфигурация атомных и молекулярных орбиталей которого не позволяет адсорбату вступать в реакцию с каждым атомом W в ПУ ряду. Очевидно, что более всего на роль дополнительного к CaO адсорбата подходит CO.

Молекула CO при наличии у поверхностного атома переходного металла вакантной *d*-орбитали, например, в ПУ рядах на гранях (110) и (112) элементов VI-б группы Периодической системы, может образовывать в основном состоянии (т.е. с тройной связью C–O и двумя противоположными самой сильной в этой связи линейной  $\sigma$ -связи заполненными орбиталями C и O [21]) также сильную линейную донорно-акцепторную связь с помощью заполненной орбитали атома C (CO связывается с металлом всегда только атомом C [21]) и этой вакантной  $d_{z^2}$ -орбитали (т.е. *d*-орбитали, направленной перпендикулярно поверхности), т.е. образовывать молекулу субкарбонила MeCO. При этом перпендикулярно подложке и в сторону от нее в молекуле MeCO останется одна заполненная орбиталь атома O, которая, впрочем, также может образовывать донорно-акцепторную связь с другим ионизированным адсорбатом, например с цезием. Таким образом, молекула CO при условии связи ее с металлом в основном состоянии (мостиковая связь Me–C–Me в возбужденном состоянии молекулы CO, т.е. с разрывом одной из двух  $\pi$ -связей, осуществляется в основном на дефектах или в случае отсутствия у поверхностных атомов подложки вакантных *d*-орбиталей) всегда будет располагаться перпендикулярно поверхности. Очевидно, что такую молекулу не удастся „замуровать“ внешним потоком W, например, с эмиттера ТЭП, т.е. в случае массопереноса W молекула CO станет „всплывать“ в верхний слой атомов W. Поэтому, учитывая ее расположение на подложке и большую склонность к связи с Cs<sup>+</sup>, можно представить, как сильно возрастает работа выхода коллектора ТЭП в парах Cs при наличии на его поверхности CO. И на самом деле, CO является наиболее вредным загрязнением коллектора ТЭП [5].

Исходя из различия в линейных размерах и способе закрепления на атомах W молекул CO и CaO, первые в общей пленке начнут создавать гребни, что приведет к образованию фасеток с наклонными гранями, занятыми CaO. В самом деле, молекул CaO, обладая сильной двойной связью Ca–O, может закрепляться на атоме W только одной из двух оставшихся заполненными орбиталями атома O, используя для донорно-акцепторной  $\sigma$ -связи вакантную  $d_{z^2}$ -орбиталь атома W. При этом становится очевидным, что двойная связь Ca–O в молекуле CaO и, следовательно, сама эта молекула, станут располагаться под углом к подложке. Естественно, что это должно оказывать влияние на характер заполнения ПУ рядов

атомов W, участвующих в связи с молекулами CO, учитывая к тому же несимметричность двух  $\pi$ -связей относительно линейной  $\sigma$ -связи в основном состоянии этих молекул. О поляризационной, а не химической связи CaO с W и речи быть не может из-за довольно высокой температуры десорбции CaO (1375 K).

Поскольку несимметричные относительно  $\sigma$ -связи C–O две  $\pi$ -связи C–O должны располагаться таким образом, чтобы в образующем последними двугранным угле могла разместиться остающаяся полузаполненная  $d_{yz}$ -орбиталь атома W в WCO, направленная вдоль ПУ ряда под углом к подложке, то эти  $\pi$ -связи должны быть направлены в одну сторону относительно  $\sigma$ -связи и вдоль ПУ ряда атомов W. Это и приводит при образовании молекул WCO к пропуску каждого второго атома W в ПУ ряду.

Таким образом, при одновременном окисления Ca и C (или W<sub>2</sub>C) с большой вероятностью образуется смешанная пленка CaO + CO, в которой молекулы субкарбонила WCO образуют каркас со структурой ( $2 \times 2$ ) и  $\Theta_{CO} = 0.25$ .  $\Theta$  же CaO в такой пленке равна 1.5. При этом 0.25 поверхностных атомов W, также образующих структуру ( $2 \times 2$ ), не вступают в реакцию ни с каким из этих адсорбатов (рис. 4, *a*).

После прогрева при  $T = 1475$  K на грани W(112) уже может наблюдаться дифракционная картина  $c(3 \times 2)$  от карбида W<sub>2</sub>C(0001) (рис. 3, *b*). На гранях же (110) данного образца никаких дополнительных рефлексов на картине ДМЭ так и не наблюдается. Поскольку при таких же условиях на плоскопараллельной грани W(110) картина ДМЭ от W<sub>2</sub>C(0001) наблюдается [10,22,23], то предположение об образовании на наклонных гранях W(110) только лишь аморфной пленки W<sub>2</sub>C выглядит малообоснованным. Метод ЭОС в данном случае, к сожалению, не способен разделить состояния W<sub>2</sub>C на гранях (112) и (110) цилиндрической поверхности, так как под довольно широкий и к тому же наклонный пучок первичных электронов, в принципе, попадают сразу оба типа граней. Следовательно, необходимо сделать вывод, что на наклонной грани W(110), входящей в состав террас с основаниями в виде граней (112), углерод не выделяется. Этот факт можно объяснить повышенной энергией наклонной грани (110) относительно (112), лежащей в основании террас, и наличием границы раздела (желоба террасы). При этой же температуре в оже-спектре исчезают пики от 0 (рис. 2, *f*), т.е. и  $T$  полной очистки поверхности от CO составляет 1475 K.

После прогрева при  $T = 1525$  K в оже-спектре начинает ощущаться уменьшение пика S, и наконец, после прогрева при  $T = 1625$  K пик S исчезает из спектра (рис. 2, *g*). Дальнейшее повышение  $T$  вплоть до 2000 K ни к каким изменениям в оже-спектре и ДМЭ уже не приводит. При этом в оже-спектре регистрируются только пики W и W<sub>2</sub>C, а в ДМЭ — картина  $c(3 \times 2)$  (рис. 3, *b*).

Следует отметить, что оже-спектры от CO и W<sub>2</sub>C почти не отличаются друг от друга, поэтому в спектре

возможно наложение соответствующих пиков. Однако установлено, что хорошим индикатором присутствия на поверхности СО является наличие в оже-спектре хотя бы основного пика О при 512–516 eV. Для проверки этого факта при наличии в спектре пиков от С и О следует кратковременно прогреть образец в интервале 1175–1475 К и сразу же, не дожидаясь охлаждения образца, записать спектр. При этом в нем резко уменьшается  $I$  пика С при 272 eV и исчезают пики О (рис. 2, *h*). Это подтверждает сделанное выше заключение о том, что за счет окисления части карбида остаточным возможным О при умеренных температурах прогрева возможно присутствие на поверхности СО.

Таким образом, уже при первом прогреве в вакууме с цилиндрической поверхности газофазного монокристаллического W можно удалить все примеси за исключением С, который уже при  $T$  не выше 1475 К образует карбид с материалом подложки.

Руководствуясь данными работ [2,4,10,22,23] о том, что при взаимодействии С с монокристаллом W вне зависимости от способа осаждения С (из внешнего источника или путем сегрегации) и кристаллографической ориентации поверхности монокристалла на последней в основном (кроме грани W(100)) образуется только одна структура W<sub>2</sub>C, ориентированная самой плотноупакованной гранью (0001) параллельно подложке, и для грани W(112) следует ожидать того же.

При анализе несомненно муаровой картины ДМЭ  $c(3 \times 2)$  (рис. 3, *b*) было построено 25 моделей структур с более или менее реальными  $\Theta = 0.75, 0.833, 0.917, 1.083, 1.167, 1.25, 1.333, 1.583, 1.667$  и  $1.75$  и различным расположением на грани W(112) рассеивающих центров, которые, в принципе, могли бы дать наблюдаемую картину ДМЭ. Но только две из них с координатами рефлексов для элементарных ячеек в обратной решетке (т.е. на картине ДМЭ)  $(\bar{1}/3, 3/2)$ ,  $(1/6, 7/4)$ ,  $(1/2, 1/4)$  с  $\Theta = 0.833$  и  $(\bar{1}, 1/2)$ ,  $(\bar{1}/6, 7/4)$ ,  $(5/6, 5/4)$  с  $\Theta = 1.667$  оказываются близкими к низкоиндексными граням W<sub>2</sub>C — соответственно  $(10\bar{1}0)$  и  $(0001)$ . Руководствуясь характером химической связи в молекуле W<sub>2</sub>C (трехцентровая мостиковая W–C–W), пространственной ориентацией в молекуле связывающих и несвязывающих орбиталей атомов С и W, необходимостью минимальной затраты энергии на поворот рядов молекул W<sub>2</sub>C относительно ПУ рядов атомов W на грани (112), т.е. желательностью как можно меньших углов поворота рядов молекул W<sub>2</sub>C, а также данными указанных выше работ, особенно в части  $\Theta_{W_2C}$ , наиболее реальной признана модель структуры с  $\Theta = 1.667$ . Расположение молекул W<sub>2</sub>C относительно подложки для нее приведено на рис. 4, *c*. При этом отклонение от идеальной грани W<sub>2</sub>C(0001) с минимальным расстоянием между атомами W, равным 0.299 нм [24], составляет по трем из главных направлений соответственно 1.64, –2.58 и –6.05%, т.е. для двух последних расстояния между атомами W в молекуле W<sub>2</sub>C много меньше идеального. Отклонение же от идеальной  $\Theta_{W_2C}$ , равной для W(112)

1.585, составляет 5.19% в сторону уплотнения грани W<sub>2</sub>C(0001). Угол поворота ПУ рядов атомов подложки при образовании пленки W<sub>2</sub>C(0001) составляет  $8^\circ 50'$ . Места совпадений атомов W в пленке W<sub>2</sub>C(0001) и на подложке W(112) образуют в прямой решетке структуру совпадений  $c(3 \times 2)$ , иначе называемую когерентной.

Из выбранной для пленки W<sub>2</sub>C модели структуры следует, что в ее образовании принимают участие не только самые верхние ПУ ряды атомов W на грани (112), но и „канавочные“ ПУ ряды, расположенные между первыми и частично (на 5.72%) экранированные ими (рис. 4, *b*). Следовательно, образование карбида приводит к коренной перестройке атомов грани W(112) (реконструкции), приводящей к выходу на поверхность канавочных ПУ рядов атомов подложки. Подобное явление наблюдается и при образовании субоксидов Mo и W [2,10,20].

## Удаление углерода и структура чистой поверхности

После 30 циклов окисления загрязненной углеродом поверхности по методике, описанной выше, последующей откачке О до  $P_{\text{ост}} \leq 10^{-8}$  Па и нескольких вспышек при  $T = 1925$  К был получен оже-спектр, в котором никаких других пиков, кроме пиков W, не наблюдается (рис. 2, *i*). При этом для нормального падения первичного пучка наблюдается картина ДМЭ от чистой грани (112) ОЦК (рис. 3, *c*). Поэтому с учетом установки образца образующей цилиндра в горизонтальной плоскости прибора и одновременно этой же образующей перпендикулярно оптической оси центральной электронной пушки, а также поворота дифракционной картины (т.е. обратной решетки) на  $90^\circ$  относительно расположения атомов в прямой, можно заключить, что ПУ ряды атомов W на грани (112) направлены вдоль образующей цилиндра (рис. 4, *b*).

При изменении угла падения первичного пучка в плоскости, перпендикулярной образующей цилиндрической поверхности образца, наступает момент, когда перестает наблюдаться картина ДМЭ от грани (112) и начинает наблюдаться картина от чистой грани (110) ОЦК (рис. 3, *d*). Угол между гранями (110) и (112) в ОЦК решетке составляет  $\pi/8$ , т.е. при выходе этих обеих граней на поверхность образца угол между ними составит  $7\pi/8$ . Таким образом, чистая цилиндрическая поверхность газофазного монокристаллического W представляет террасы с наклонными стенками из граней (110).

Однако при промежуточном угле падения пучка, когда наблюдаются постепенное исчезновение рефлексов серии  $\{h0\}$  и  $\{0k\}$ , где  $h = k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , на картине от грани (112) и переход последней в картину от грани (110), можно заметить, что рефлексы серий  $\{2h + 1\}$ ,  $\{2k + 1\}$ , где  $h = k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , для обеих картин в пределах первого порядка рефлексов приблизительно совпадают. Но так как обратная решетка идеальной грани (110) в направлениях  $[10]$  и  $[\bar{1}0]$  должна

быть на 15.47% короче такой же решетки для грани (112) (рис. 3, *e*), то отсюда следует, что на реальной подложке какая-то из граней (110) или (112) искажены. Из общих соображений, основанных на стремлении сложной поверхности иметь рельеф с минимальной энергией, следует, что с большой вероятностью искажению должны подвергаться наклонные стенки террас, имеющие по отношению к их основаниям повышенную энергию и к тому же из-за этого наклона перпендикулярный потенциальный рельеф. Т.е. в первом приближении ряды атомов *W* грани (110) вдоль постоянной ОЦК-решетки должны быть сжаты до состояния плотной упаковки.

Возможны только два типа искажений грани (110), отвечающие наблюдаемым картинам ДМЭ. В одном из них можно предположить, что для обеспечения стыковки грани (110) с гранью (112) по их границе раздела, т.е. в желобах террас, грань (110) (рис. 4, *d*) перестраивается таким образом, что направления двух типов ее ПУ рядов в каждом из двух типов доменов начинают совпадать с направлениями наклонных рядов первого порядка на грани (112), проходящих под углом  $31^\circ 29'$  к направлению ее ПУ рядов (рис. 4, *b*). При другом типе искажений грани (110), удовлетворяющих наблюдаемым картинам ДМЭ, можно предположить ее искажение до грани (111) ГЦК, или, что то же самое, до грани (0001) ГПУ (рис. 4, *e*). При этом рефлексы на картинах ДМЭ от граней (110) и (112) по направлениям, параллельным оси *h*, станут совпадать, а по направлениям, перпендикулярным к ней (т.е. параллельным оси *k*), в пределах рефлексов первого порядка станет наблюдаться расхождение на 5.72% в сторону сжатия картины от грани (110) относительно неискаженной грани (112). Это расхождение практически неощутимо при визуальном наблюдении в пределах рефлексов первого порядка. В этом случае стыковка граней (110) и (112) в желобе (и на гребне) террасы станем происходить по общему ПУ ряду атомов *W*. Учитывая появляющееся при этом дополнительное сильное понижение энергии в желобе из-за образования там ПУ ряда атомов, последний вариант искажения наклонной грани (110) при стыковке ее с (112) следует считать более предпочтительным.

## Заключение

Таким образом, чистая цилиндрическая поверхность газофазного монокристаллического вольфрама на микроскопическом уровне состоит из террас, основания которых, расположенные в одной плоскости с образующей такой поверхности, состоят из граней (112), а наклонные к ним под углом  $157^\circ 30'$  стенки — из граней (110). При этом грань (110) искажена в сторону небольшого (на 8.14%) уплотнения таким образом, что переходит в грань (111) ГЦК = (0001) ГПУ. Стыковка же искаженной грани (110) и неискаженной (112) в желобах и на гребнях террас происходит при этом по общим для них плотноупакованным рядам атомов вольфрама.

По содержанию примесей уже в приповерхностных слоях (но не на самой поверхности) газофазный монокристалл *W* оказывается ничуть не хуже плавленного совершенного монокристалла *W*, специально отобранного и приготовленного согласно требованиям, предъявляемым к монокристаллам современными методами исследования поверхности. Главным же достоинством исследованного материала является достаточно малое содержание в его объеме самой вредной для эмиссионной электронной примеси — углерода, что позволяет при принятии специальных стандартных мер по его удалению получить атомночистую поверхность. Для уменьшения же загрязнений поверхности, в особенности углеродом, что в дальнейшем значительно облегчит очистку от него, можно рекомендовать более строгое выполнение требований вакуумной гигиены, переход к средствам откачки, не содержащим углеводородов, и обязательное проведение очистки электродов ТЭП от углерода по описанной выше методике непосредственно в ТЭП перед пуском его в рабочий режим.

## Список литературы

- [1] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 125.
- [2] Зыков Б.М., Нардая Ю.И. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 4. С. 150.
- [3] Зыков Б.М., Цхакая В.К. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С. 1700.
- [4] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. // Поверхность. 1990. № 6. С. 48.
- [5] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К., Чилингарашвили Р.С., Ярыгин В.И. // Поверхность. 1983. № 4. С. 65.
- [6] Зыков Б.М., Цхакая В.К. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 8. С. 1771.
- [7] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. // Поверхность. 1990. № 9. С. 22.
- [8] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. // Поверхность. 1986. № 12. С. 21.
- [9] Зыков Б.М., Нардая Ю.И., Сабельников А.М. // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 116.
- [10] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 71.
- [11] Кобяков В.П. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 8. С. 552; № 6. С. 1093.
- [12] Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
- [13] Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир, 1981. 544 с.
- [14] Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988. 608 с.
- [15] Методы анализа поверхности / Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. 584 с.
- [16] Зыков Б.М., Цхакая В.К., Ярыгин В.И. // Открытия и изобретения. 1983. № 47. С. 236. А.С. 1062803.
- [17] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // ПТЭ. 1991. № 1. С. 219.
- [18] Becker J.A., Hecker E.J., Brandes R.G. // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 411. Viswanath Y., Schmidt L.D. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. N 8. P. 4184.

- [19] Зыков Б.М., Иконников Д.С., Цхакая В.К. // Физ. мет. и металловед. 1979. Т. 47. Вып. 2. С. 336.
- [20] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // Поверхность. 1988. № 10. С. 61.
- [21] Семенов И.Н., Овчинников К.В. „Неожиданные“ неорганические соединения. Л.: Химия, 1972. 105 с.
- [22] Stern R.M. // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 5. N 11. P. 218.
- [23] Ollis D.F., Boudart M. // Surf. Sci. 1970. Vol. 23. P. 320.
- [24] Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.: ГИТТЛ, 1950. 968 с.