

05;11;12

## Термополевые формаизменения сплава вольфрам–гафний

© О.Л. Голубев, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: V.Shrednik@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 10 декабря 2002 г.)

С помощью полевых эмиссионных методов изучалось одновременное воздействие сильных электрических полей и высоких температур на острийные полевые эмиттеры из сплава W–Hf. Для подобных сплавов выявлены в принципе те же стадии термополевого формаизменения, что и для чистых металлов, хотя и с рядом характерных особенностей, обусловленных поверхностной сегрегацией Hf. Термополевая обработка эмиттеров из таких сплавов приводила к существенному увеличению степени локализации эмиссии в узком телесном угле и к улучшению эмиссионных параметров эмиттеров. Термополевая обработка сопровождалась высокотемпературным полевым испарением с эмиссией преимущественно ионов Hf.

### Введение

При одновременном воздействии на металлический образец сильного электрического поля (обычно сравнимого по величине с полем, вызывающем автоэлектронную эмиссию) и температуры, достаточной для активации поверхностной диффузии, форма образца претерпевает вполне определенные изменения. Исходная скругленная форма кончика острия (а именно острийные образцы используются в обсуждаемых экспериментах) по мере роста напряженности электрического поля  $F$  и температуры  $T$  оказывается в меньшей или большей степени ограниченной (такие формы традиционно называются перестроенными). Затем на ребрах и вершинах ограниченного кристалла возникают относительно небольшие микровыступы. Эти термополевые микровыступы способствуют росту более крупных выступов, локализующихся в основном на плотноупакованных гранях — так называемых макронаростов. Вершины и ребра макронаростов покрыты микровыступами. Как правило, описанные формаизменения реализуются в поле по знаку, отвечающему положительно заряженному острию, но в той мере, в какой процессы роста не приводят к катастрофически развивающимся эмиссионным процессам, термополевая обработка может проводиться и на остриях, заряженных отрицательно. На чистых тугоплавких металлах особенности термополевого воздействия изучены достаточно глубоко [1–3]. Однако в случае сплавов такого рода исследования в полном объеме не проводились.

В данной работе исследуется термополевое воздействие на сплав Hf с W при малых концентрациях Hf, отвечающих твердому раствору. Родственными, близкими по кристаллографическим и эмиссионным свойствам сплаву W–Hf являются, например, сплавы Mo–Hf, W–Zr. Термополевое воздействие на эти сплавы изучалось в нескольких работах. Так, в [4] описана перестройка в поле для сплава W–Zr и показано, что ее морфологические особенности заметно отличаются от случая чистого вольфрама. В работах [5,6] исследовалось по-

левое испарение с термополевых микровыступов на поверхности твердого раствора Hf в Mo и с применением атомного зонда [7] была выявлена заметная сегрегация Hf на поверхности сплава. Однако в этих работах не затрагивались проблемы морфологии, а также проблемы создания точечных электронных эмиттеров с малой расходимостью пучка электронов. Что касается сплавов W–Hf, то в [5] приводится лишь краткое описание спектра полевого испарения с термополевых микровыступов, выращенных на поверхности сплавного эмиттера, и при этом упоминается обогащение гафнием ионного потока.

В данной работе, проведенной методами полевой эмиссионной микроскопии, ставилась задача подробно исследовать термополевые формаизменения (т.е. морфологию) и эмиссионные свойства острийного монокристалла из сплава W–Hf. Изучение термополевого воздействия на автоэмиттеры из сплавов, подобных сплаву W–Hf, представляет большой интерес особенно в связи с проблемой создания высокоэффективных точечных источников электронов и ионов, необходимых для различных областей электронной техники и нанотехнологии [8]. Обычное острие — автоэмиттер размером в доли микрона является вполне точечным источником электронов и ионов. Однако для целей микроэлектроники и нанотехнологии простые автоэмиттеры могут оказаться непригодными главным образом вследствие того, что они эмиттируют довольно сильно расходящийся пучок частиц, телесный угол эмиссии  $\alpha$  при этом составляет обычно от 1 до 2 ster.

Мы будем называть точечными такие источники, которые имеют малый эффективный размер вплоть до одного атома на поверхности эмиттера и тем самым локализуют эмиссию в малом телесном угле. Существуют по меньшей мере три способа уменьшения эмитирующей площади и локализации эмиссии в малом телесном угле [9]. Первый способ состоит в понижении работы выхода  $\phi$  поверхности эмиттера на малом участке площади. Для этого необходимо иметь на поверхности эмиссионно-активный материал, образующий малые островки на избранном участке поверхности. Второй способ состоит

в повышении величины локального электрического поля  $F$  на таком участке поверхности за счет выращивания там пирамидального выступа. Третий способ состоит в совмещении обоих вышеописанных способов, так что на малом участке поверхности эмиттера одновременно и понижается  $\varphi$  и повышается  $F$  [9, с. 221].

Адсорбаты, подобные Zr и Hf, существенно понижают работу выхода  $\varphi$  поверхности W. Кроме того, слои Zr и Hf на W локализируют эмиссию электронов в областях {001} W в узком телесном угле, образуя контрастные, ярко эмитирующие островки в этих областях при прогреве эмиттера даже и без присутствия внешнего электрического поля [10,11]. Термополевая обработка обычных (несплавных) металлических эмиттеров также позволяет получить высокую локализацию эмиссии в узком телесном угле за счет образования острых микровыступов [12]. Применение термополевого воздействия к полевым эмиттерам из сплавов типа W–Hf должно позволить использовать преимущества обоих способов локализации одновременно. Изучение морфологии термополевого воздействия на сплавы имеет самостоятельный интерес, поскольку это позволяет расширить представления о кристаллическом росте в электрическом поле [2].

## Техника эксперимента

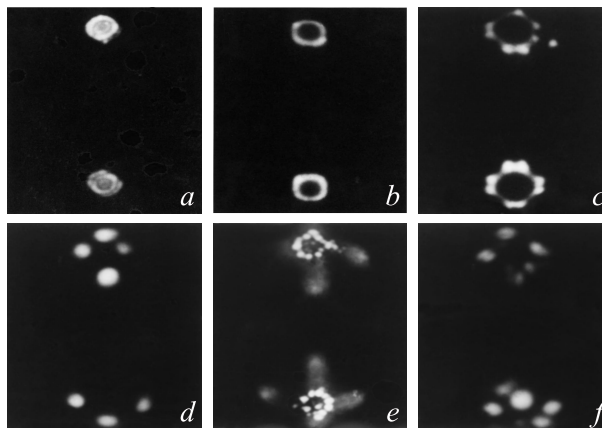
Работа проводилась с применением классических методов полевой эмиссионной микроскопии. В качестве объектов использовались образцы из сплавов, получающихся конденсацией нескольких десятков моноатомных слоев Hf на поверхность W острия с последующим прогревом таких покрытий при  $T \geq 1600$  K, обеспечивающим объемную диффузию атомов Hf. Эмиссионные картины изучаемого сплава не обнаруживали признаков неоднородности. Из этого следует, что полученные таким путем сплавы представляли собой твердый раствор Hf в W с концентрацией Hf не выше 3 at.%, как это следовало из диаграммы состояния сплава W–Hf [13]. Это подтверждается также измерениями  $\varphi$  сплава. В нашем случае в зависимости от условий термополевой обработки величина  $\varphi$  составляла 3.4–3.8 eV, тогда как, согласно [14], для сплава W–Hf с объемной концентрацией 3 at.% Hf величина  $\varphi = 3.51$  eV в интервале  $T = 1300$ – $1900$  K.

При термополевом воздействии следует различать начальное поле обработки  $F_{tr}$ , которое всегда определяется относительно исходной формы отжига острия, и конечное поле  $F_{fin}$ , которое получается у поверхности после изменения формы острия. Величины  $F$  и работы выхода поверхности  $\varphi$  определялись обычным способом из наклонов характеристик Фаулера–Нордгейма в предположении, что полное изменение наклона такой характеристики соответствует изменению либо  $F$ , либо  $\varphi$ , когда один из этих параметров (тот, который не изменяется) известен.

## Результаты эксперимента

Для сравнения с экспериментами на сплаве W–Hf приведем вначале данные по термополевой обработке исходного острия из чистого W. При относительно низких  $T$  и  $F$ , в нашем случае  $F_{tr} \sim 0.4$  V/Å и  $T \sim 1600$  K, наблюдается начальная стадия перестройки острия в поле. Рост  $F_{tr}$  до 0.45–0.50 V/Å и  $T$  до 1800 K ведет к более глубокой перестройке, наблюдается уже существенное расширение плотноупакованных граней {011}, {001} и {211}. При  $T = 1800$  K и  $F_{tr} = 0.55$  V/Å отдельные малые наросты-микровыступы вырастают вокруг граней {001}. Наконец, при  $T = 1850$  K и  $F_{tr} = 0.6$  V/Å имеет место стадия значительного полевого кристаллического роста, когда большие кристаллические наросты-макронаросты растут в основном на плотноупакованных гранях острия, а на углах и ребрах макрокристаллов вырастают микровыступы. При этом величина  $F$  возрастает от исходной  $F_{tr}$  до конечной  $F_{fin} = 2.0$ – $2.3$  V/Å.

Как показали эксперименты, при термополевой обработке острий из сплавов W–Hf наблюдаются в принципе те же стадии термополевого формоизменения, что и для чистого W, но с существенными особенностями и при других  $T$  и  $F$ . После конденсации 10–20 моноатомных слоев Hf на поверхность W и последующего прогрева покрытия при  $T = 1500$ – $1600$  K в отсутствие внешнего поля на поверхности в областях {001} W образуются ярко эмитирующие двумерные островки Hf в виде пятен или колец (рис. 1, *a*). При этом исходная работа выхода поверхности снижается от величины  $\varphi = 4.5$  eV, характерной для чистого W, до величины  $\varphi = 3.4$ – $3.8$  eV



**Рис. 1.** Полевые электронные изображения поверхности эмиттера из сплава W–Hf при термополевом воздействии. Начальные стадии формоизменений эмиттера. *a* — после прогрева эмиттера при  $T = 1600$  K в отсутствие внешнего поля, *b* — после прогрева эмиттера при  $T = 1600$  K и  $F_{tr} = 0.53$  V/Å, *c* — после прогрева эмиттера при  $T = 1600$  K и  $F_{tr} = 0.6$  V/Å, *d* — после прогрева эмиттера при  $T = 1700$  K и  $F_{tr} = 0.6$  V/Å, *e* — после прогрева состояния „*d*“ при  $T = 1600$  K в отсутствие внешнего поля, *f* — после прогрева эмиттера при  $T = 1800$  K и  $F_{tr} = 0.6$  V/Å.

в зависимости от количества адсорбата и  $T$  прогрева. В этом случае эффективный угол эмиссии электронов  $\alpha$  понижается до величин  $\alpha = 0.01-0.03$  ster. Исходная величина для W острия составляет  $\alpha \sim 2$  ster. Для характеристики эмиссионных свойств полевых эмиттеров помимо вышеуказанных величин весьма полезной является величина приложенного напряжения  $U$ , необходимого для получения фиксированного значения электронного тока. Мы использовали величину  $U_{10}$ , необходимую для получения эмиссионного тока  $i = 10$  nA. В случае эмиттера из сплава W–Hf, показанного на рис. 1, *a*, величина  $U_{10} = 5700$  V, тогда как для исходного острия из чистого W эта величина  $U_{10} = 6850$  V. Термополевое воздействие на такие эмиттеры приводит к изменению структуры эмитирующих колец в областях {001}, а также к заметному уменьшению величины  $\alpha$ . Однако прогрев острия при  $T = 1600$  K и  $F_{tr} = 0.4$  V/Å не приводит к перестройке острия, лишь исходные округлые кольца вокруг {001} постепенно превращаются в квадратные. Повышение  $F_{tr}$  до 0.45–0.55 V/Å при той же  $T = 1600$  K приводит к тому, что кольца в областях {001} окончательно превращаются в квадраты, отражающие симметрию четвертого порядка граней {001} W (рис. 1, *b*). В этом случае наблюдается и перестройка граней {111}, чего никогда не наблюдалось для чистого W. При этом  $U_{10}$  заметно уменьшается до 4070 V. Рост  $F_{tr}$  до величины 0.6 V/Å при той же  $T = 1600$  K приводит к тому, что ярко эмитирующие квадраты в областях {001} распадаются на отдельные весьма малые эмитирующие точки. При этом наблюдается также образование линий эмитирующих точек от граней {001} в направлении центральной грани {011}. Линии эти на рис. 1, *c*, показывающем данное состояние поверхности, не видны вследствие их слабого контраста по сравнению с сильно эмитирующими областями вокруг {001}. В этом случае величина  $U_{10}$  снижается до  $U_{10} = 3450$  V.

При той же величине  $F_{tr} = 0.6$  V/Å и  $T = 1700$  K в областях {001} вырастает несколько острых микровыступов. На рис. 1, *d* можно видеть четыре таких микровыступа вокруг верхней и три вокруг нижней грани {001}. В этом случае наблюдается весьма сильная локализация эмиссии электронов, поскольку  $\alpha = 0.002$  ster, при этом  $U_{10}$  уменьшается до 2300 V. Такую высокую степень локализации эмиссии трудно получить для эмиттера из сплава W–Hf, не прибегая к термополевой обработке. Если сгладить микровыступы осторожным прогревом при  $T = 1600$  K без приложения внешнего поля, то можно видеть (рис. 1, *e*), что вся остальная поверхность острия не перестроена практически совсем, что весь процесс формоизменения затронул только области {001}, где концентрация Hf по-видимому максимальна. Дело в том, что Hf в этих областях W подобно Zr [15] может образовывать плотноупакованную квадратную решетку вследствие того, что атомный диаметр Hf — 3.18 Å [16] близок к межатомному расстоянию на грани {001} W —

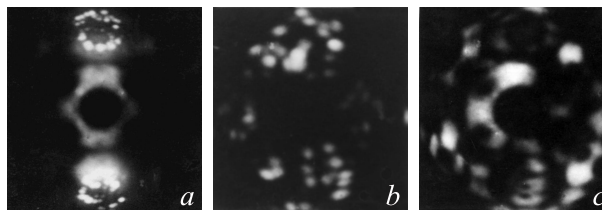
3.16 Å. Это способствует образованию островков Hf именно в этих областях [10].

Для микровыступов, показанных на рис. 1, *d*, величины  $F_{fin}$  составляют обычно 2.3–2.4 V/Å, при таких величинах  $F$  и  $T$  происходит высокотемпературное полевое испарение. При этом может быть зафиксирована заметная эмиссия ионов Hf с вершин микровыступов. В этом случае реализуется точечный источник ионов Hf с такими же величинами  $\alpha$ , что и для электронов, но при этом величины эмиссионных токов и соответственно плотности токов будут, разумеется, значительно меньше, поскольку величины и самих ионных токов  $i$  на несколько порядков меньше по сравнению с электронными. Обычно величины ионных токов  $i = 10^{-11}-10^{-9}$  A, тогда как величины электронных токов лежат в интервале  $i = 10^{-7}-10^{-5}$  A.

Если  $T$  повысить до 1800 K при том же  $F_{tr} = 0.6$  V/Å, количество микровыступов в областях граней куба возрастает (рис. 1, *f*). При этом наблюдается максимальная степень локализации эмиссии, поскольку в этом случае  $\alpha = 0.001-0.002$  ster, а  $U_{10}$  снижается до минимальной величины 2040 V.

Интенсивная стадия полевого кристаллического роста, когда наблюдается уже и рост больших макронаростов, требует прежде всего более высоких  $T$ . При  $T = 1850$  K и относительно низком  $F_{tr} = 0.35$  V/Å на тех же гранях {001} и на центральной грани {011} вырастают уже отдельные макронаросты, правда, не слишком большие. Подобные макронаросты на обеих гранях {001} и центральной грани {011}, выявленные после сглаживания микровыступов прогревом без поля при  $T = 1600$  K, демонстрирует рис. 2, *a*. При этом в областях {001} на поверхности макронаростов наблюдаются отдельные островки Hf.

Если повысить и  $T$  до 1850 K и  $F_{tr}$  до 0.7 V/Å, то микровыступы образуются уже практически на всей поверхности острия (рис. 2, *b*). Если же сгладить микровыступы прогревом, то видно, что на многих гранях острия выросли макронаросты разных размеров (рис. 2, *c*). При этом в итоге обработки величина электрического поля была максимальной  $F_{fin} = 2.45$  V/Å и также максималь-



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, для стадии интенсивного полевого кристаллического роста. *a* — после прогрева эмиттера при  $T = 1850$  K и  $F_{tr} = 0.35$  V/Å и последующего прогрева в отсутствие внешнего поля при  $T = 1600$  K, *b* — после прогрева эмиттера при  $T = 1800$  K и  $F_{tr} = 0.7$  V/Å, *c* — после прогрева состояния „d“ при  $T = 1600$  K в отсутствие внешнего поля.

Величины  $T$  и  $F$ , при которых наблюдаются различные стадии формоизменения эмиттеров из чистого W и сплава W–Hf

Материал	Перестройка	Глубокая перестройка	Микровыступы	Макронаросты и микровыступы
W	$T = 1600 \text{ K}$ $F = 0.4 \text{ V/\AA}$	$T = 1800 \text{ K}$ $F = 0.45 \text{ V/\AA}$	$T = 1800 \text{ K}$ $F = 0.55 \text{ V/\AA}$	$T = 1850 \text{ K}$ $F = 0.6 \text{ V/\AA}$
W–Hf	Не наблюдается	Не наблюдается	$T = 1700 \text{ K}$ $F = 0.6 \text{ V/\AA}$	$T = 1850 \text{ K}$ $F = 0.35 \text{ V/\AA}$

ной была величина ионного тока:  $i \sim 10^{-9} \text{ A}$  в этом случае. При эксплуатации эмиттера в таком режиме на поверхности наблюдается процесс динамического испарения и роста макронаростов, наблюдаемый на полевом десорбционном изображении как „эффект схлопывания колец“ [17]. Однако здесь необходимо отметить, что значения  $F_{\text{fin}}$  относятся только к участкам поверхности, где величина поля максимальна: либо к вершинам микровыступов, либо к участкам поверхности в областях  $\{001\}$ , где формируются при прогреве ступенчатые области, усиливающие локальное поле [5]. В остальных областях величина поля, конечно, меньше. Кроме того, такие ступенчатые области могут характеризоваться пониженной работой выхода, до  $\phi \sim 2.5 \text{ eV}$ , что наблюдалось для случая Zr на W [15]. Использование такой пониженной величины  $\phi$  может привести к некоторому снижению величины  $F_{\text{fin}}$ , вычисляемой из наклона характеристик Фаулера–Нордгейма.

## Обсуждение результатов

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при термополевом воздействии на сплав наблюдается существенная сегрегация, т.е. обогащение поверхности гафнием по сравнению с его объемной концентрацией в сплаве. На это прежде всего указывают величины  $\phi$ , близкие к величине  $\phi$  для чистого Hf, —  $\phi = 3.53 \text{ eV}$  [14]. В работах [5,6], в которых с помощью атомного зонда изучалось высокотемпературное полевое испарение сплавов W — 3 at.% Hf и Mo — 7 at.% Hf, также отмечалось значительное обогащение поверхности эмиттеров гафнием. Именно поверхностная сегрегация Hf и объясняет особенности термополевого формоизменения сплава по сравнению с чистым W. Термополевые микровыступы на поверхности сплава вырастают прежде всего в областях  $\{001\}$ , где концентрация Hf максимальна, при таких величинах  $T$  и  $F_{\text{tr}}$ , когда остальная поверхность эмиттера практически даже не перестроена. Это говорит о том, что материал для строительства микровыступов черпается главным образом из поверхностного моноатомного слоя, тогда как нижележащие атомы W и Hf перемещаются пока относительно слабо. Микровыступы могут вырастать тогда, когда давление пондеромоторных сил электрического поля  $P_F = F^2/8\pi$  превышает давление

сил поверхностного натяжения  $P_\gamma = 2\gamma/r$  [2] ( $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $r$  — радиус острия-эмиттера). Сегрегированный на поверхности Hf понижает величины  $\gamma$  и  $P_\gamma$  и делает возможным образование микровыступов при таких низких  $T$  и  $F_{\text{tr}}$ , когда на W наблюдается только самая начальная стадия перестройки острия. Величины  $T$  и  $F$ , при которых наблюдаются различные стадии формоизменения эмиттеров из чистого W и сплава W–Hf, показаны в таблице.

Как следует из результатов работы, термополевое воздействие, приводящее к образованию микровыступов, позволяет значительно повысить степень локализации эмиссии сплавного эмиттера, величины  $\alpha$  уменьшаются на порядок по сравнению с таковыми для сплава, не подвергнутого термополевой обработке. Вследствие того, что величины  $\phi$  для сплава заметно меньше, чем  $\phi$  для W, эмиссионная способность микровыступов на сплаве W–Hf будет гораздо выше, т.е. при тех же величинах  $i$  и плотностей токов  $j$  микровыступы из сплава W–Hf будут работать при меньших  $F$  и  $U$ .

Как уже отмечалось, при термополевом воздействии эмиттер из сплава W–Hf может давать не только электронные, но и ионные токи, величины которых от долей  $nA$  до нескольких  $nA$ , конечно, ниже величин электронных токов при той же степени локализации. Потоки ионов при этом состоят в основном из ионов Hf разной зарядности. Как показано в работах [5,6], в случае высокотемпературного полевого испарения полевого эмиттера из сплава Mo — 7 at.% Hf на масс-спектрах нередко наблюдались только ионы  $\text{Hf}^{+3}$  и  $\text{Hf}^{+2}$ . Следовательно, используя метод термополевого воздействия на эмиттеры из сплавов, можно получать токи ионов различных элементов, в том числе таких, изготовление чистых острийных эмиттеров из которых крайне затруднительно (как для Hf и Zr) либо вообще невозможно.

Таким образом, применение метода термополевого воздействия на эмиттеры из эмиссионно-активных сплавов типа W–Hf может заметно улучшить эмиссионные свойства подобных эмиттеров и дает возможность создать точечные источники электронов и ионов с уникальными свойствами. Кроме того, процесс термополевого формоизменения такого рода эмиттеров из сплавов, обладая рядом характерных особенностей, интересен сам по себе.

## Выводы

Изучено термополевое воздействие на полевые эмиттеры из сплава Hf–W при широкой вариации величин  $T$  и  $F$ , показано, что в этом случае наблюдаются в принципе те же стадии термополевого формоизменения эмиттера, что и для чистых металлов, однако с существенными особенностями и при других величинах  $T$  и  $F$ , что обусловлено поверхностной сегрегацией Hf.

Одновременное воздействие высоких  $T$  и  $F$  на такие эмиттеры приводит к обогащению поверхности эмиттера гафнием по сравнению с его объемной концентрацией, что и приводит к заметному увеличению эмиссии электронов и ионов.

Термополевое воздействие приводит к значительному повышению локализации эмиссии электронов. Величины  $\alpha$  существенно уменьшаются от значений  $\alpha = 0.01–0.02$  ster, характерных для эмиттера без термополевой обработки до  $\alpha = 0.001–0.002$  ster для эмиттера после обработки.

При термополевым воздействием наблюдается явление высокотемпературного полевого испарения, которое сопровождается эмиссией ионов, преимущественно ионов Hf. В этом случае величины  $\alpha$  такие же, как и для эмиссии электронов, а токи эмиссии  $i$  достигают величин  $10^{-11}–10^{-9}$  А.

Термополевая обработка эмиссионно-активных сплавов типа W–Hf является эффективным средством точечных электронных и ионных эмиттеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-02-17803) и программы Министерства науки и технологии Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1152).

## Список литературы

- [1] Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–79.
- [2] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н. // Рост кристаллов. 1991. Т. 19. С. 5–21.
- [3] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 7. С. 2045–2048.
- [4] Шредник В.Н. // ФТТ. 1959. Т. 1. Вып. 7. С. 1134–1139.
- [5] Kontorovich E.L., Loginov M.V., Shrednik V.N. // J. Vac. Sci. Tech. B. Vol. 15. N 2. P. 495–498.
- [6] Логинов М.В., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 3. С. 69–73.
- [7] Миллер М., Смит Г. // Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [8] Шредник В.Н. // Поверхность. 1998. № 2. С. 102–110.
- [9] Шредник В.Н. // Ненакаливаемые катоды / Под ред. М.И. Елинсона. М.: Сов. радио, 1974. 335 с.
- [10] Шредник В.Н., Одишария Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 3. С. 536–543.
- [11] Swanson L.W., Crouser L.C. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. N 12. P. 4741–4749.
- [12] Shrednik V.N., Pavlov V.G., Rabinovich A.A. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1974. Vol. 23. P. 373–378.
- [13] Bill C. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1962. Vol. 224. N 1. P. 61.
- [14] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 338 с.
- [15] Шредник В.Н. // ФТТ. 1961. Т. 3. Вып. 6. С. 1750–1761.
- [16] Гафний // Сб. ст. / Под ред. Л.Н. Комиссаровой. М.: ИЛ, 1962. 234 с.
- [17] Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Шредник В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 8. С. 86–91.