

01;05

Нуклеация кластеров катализаторов при росте углеродных нанотрубок

© С.В. Булярский

Ульяновский государственный университет,
432000 Ульяновск, Россия
e-mail: bsv@ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 7 апреля 2010 г. В окончательной редакции 10 февраля 2011 г.)

Экспериментально и теоретически исследованы процессы образования и определены параметры кластеров, возникающих в результате пиролиза ферроцена. Разработана термодинамика гомогенного формирования кластеров катализаторов. Показано, что поверхностное натяжение и размеры кластеров существенно зависят от температуры и свойств подложки. Вычислены коэффициенты поверхностного натяжения, а также характерные размеры кластеров. Полученные зависимости и параметры позволяют восстанавливать функцию распределения кластеров, растущих на определенной подложке, по размерам, задавая температуру в рабочей зоне. Это дает возможность прогнозировать размеры кластеров в зависимости от условий синтеза.

1. Введение

Исследования последних лет показали, что рост углеродных нанотрубок (УНТ) можно успешно совмещать с процессами кремниевой планарной технологии [1]. Это открывает перспективы создания многофункциональных наноструктурированных материалов с новыми уникальными свойствами. Рост УНТ во многом зависит от условий формирования кластеров катализаторов, материал и размеры которых определяют качество и характеристики будущих углеродных нанотрубок [2]. Рост нанотрубок осуществляется, как правило, методом химического разложения углеводородов в присутствии катализатора (CVD) [1,3]. Распространенным катализатором роста углеродных нанотрубок является железо, кластеры которого формируются в процессе пиролиза ферроцена [2]. Выражение для скорости распада ферроцена в зависимости от температуры приведено в работе [4]. Используя эти данные, можно показать, что при температурах роста УНТ ферроцен распадается за доли секунды. Это позволяет считать, что в объеме реактора, где формируются кластеры, имеет место термодинамическое равновесие.

Свойства малых кластеров зависят от условий кристаллизации, в основном температуры [5–8] и подложки. Как будет показано ниже, размеры кластеров также определяются этими параметрами. Работы по понижению температуры плавления наноразмерных структур [6–8], показывают, что кластеры железа с радиусом менее 8 nm при температурах роста находятся в расплавленном состоянии. Совокупность одинаковых наноразмерных элементов можно рассматривать как высокодисперсную макроскопическую систему, к которой можно применять законы термодинамики. При этом, как отмечается рядом авторов [9–12], термодинамический подход применяется не к отдельному малому элементу, а именно к системе, состоящей из совокупности таких

элементов, размеры которых распределены по определенному закону и которые находятся в термодинамическом равновесии с окружающей их средой.

Формирование кластеров катализаторов является начальной стадией процесса синтеза углеродных нанотрубок [2]. Атомы металла образуются в результате пиролиза ферроцена. Затем они конденсируются и формируют кластеры в потоке газов, которые переносятся газом-носителем (аргоном) вдоль реактора, а также конденсируются на подложке. Это качественно различные процессы: в первом случае силы, удерживающие кластер, возникают за счет взаимодействия только между атомами железа, а во втором случае добавляется взаимодействие железа с подложкой. При этом природа подложки, ее поверхностная энергия оказывают влияние на формирование кластера. Заметим, что существующие модели образования кластеров, обзор которых можно найти в работе [13], рассматривают гомогенное зарождение кластеров и не учитывают роль подложки, на которых они формируются.

В настоящей работе на примере формирования кластеров железа экспериментально и теоретически показано различие гомогенного и гетерогенного формирования кластеров, разработана термодинамическая модель нуклеации, которая позволила получить распределение кластеров по размерам в зависимости от условий их формирования. На основании сопоставления теоретических и экспериментальных данных разработан алгоритм определения температурной зависимости поверхностного натяжения наноразмерных кластеров и влияния этого параметра на распределение кластеров по размеру. Анализируются условия получения кластеров заданных размеров, определяется величина коэффициента поверхностного натяжения, которая является важным параметром формирования кластеров, ранее не определявшимся.

2. Экспериментальные результаты по гомогенному и гетерогенному формированию кластеров железа

Формирование металлических кластеров осуществлялось методом CVD в трубчатом кварцевом реакторе по типичной схеме [1,3]. Реактор помещался в двухзонную печь. Первая зона служила для создания рабочей газовой смеси ферроцена и ксилола. Это достигалось выбором концентрации реагентов в смеси и температурой зоны. Смесь переносилась потоком аргона в высокотемпературную зону реактора, где осуществлялся пиролиз ферроцена и проходило образование кластеров. Синтез кластеров проводился при различных температурах: в диапазоне от 750 до 1050°C, при заданной концентрации источника железа в углеводородной смеси ферроцена с ксилолом (ферроцен, 1 wt %) и скорости газа-носителя (Ar, 50–200 cm³/min).

Кластеры за пределами реактора осаждались на медную сетку, температура которой составляла не более 250°C. Градиент температуры был достаточно резкий, кластер менее чем за секунду выходил из высокотемпературной рабочей зоны, поэтому можно предположить, что процессы диффузии и спекания кластеров были „заморожены“. Поэтому размеры кластеров, образовавшихся в рабочей зоне, не изменялись. Кроме того, кластеры не свободны, часть из них, как это видно на рис. 1, соединены углеродными нанотрубками, которые образуют подобие сети и делают кластеры изолированными и малоподвижными. Это дает основания предположить, что распределение кластеров по размерам сохраняется. Оно соответствует гомогенному формированию кластеров в объеме реактора, а коэффициент поверхностного натяжения отражает ситуацию на границе жидкого кластера железа с газовой фазой.

Внутри рабочей зоны реактора кластеры осаждались на подложки. В качестве подложек использовались две технически важные поверхности: пластины чистого кремния и поверхность кремния, покрытая двуокисью кремния. По окончании процесса формирования кластеров, который длился порядка 30 s, поток аргона резко увеличивался и подложка выдувалась из зоны реакции в холодную часть реактора. При этом сложившееся гетерогенное равновесие замораживалось. Эксперименты проводились неоднократно и были воспроизводимы.

Полученные образцы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе марки Philips CM30. Контраст для образцов, образовавшихся в гомогенных условиях, приведен на рис. 1. Видно, что радиусы кластеров изменяются в достаточно широком диапазоне: от 0.5 до 30.0 nm. Подсчитывалось количество кластеров на единицу площади, приходящихся на заданный интервал размеров. По результатам подсчета была построена гистограмма, которая приведена на рис. 2. Из приведенных

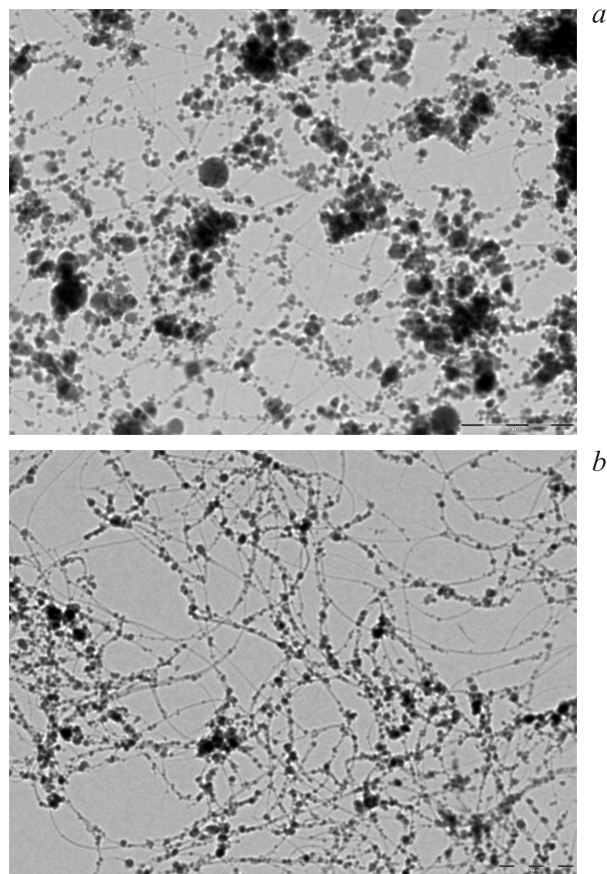


Рис. 1. Электронно-микроскопический контраст кластеров железа, полученных при температуре 950°C (a) и 1050°C (b).

результатов вытекают два вывода: функция распределения кластеров по размерам существенно не симметрична и существует характерный, наиболее вероятный размер

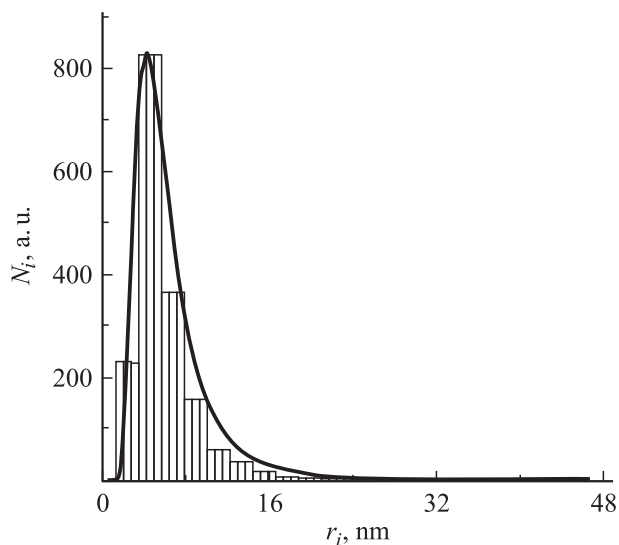


Рис. 2. Распределение кластеров катализатора по размерам при температуре 800°C и гомогенном зарождении. Гистограмма — экспериментальное распределение, сплошная кривая — расчет по формуле (15).

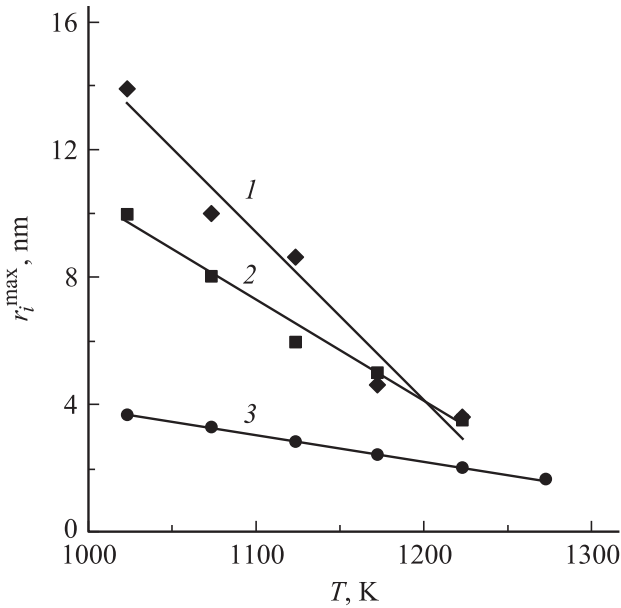


Рис. 3. Зависимости наиболее вероятного радиуса кластера железа r_i^{\max} от температуры его формирования: 1 — кластеры на подложке SiO_2 , 2 — кластеры на подложке Si, 3 — кластеры в газовой фазе.

кластеров, соответствующий максимуму распределения. На рис. 3 приведены зависимости наиболее вероятного радиуса кластеров (r_i^{\max}), образовавшихся как в газовой фазе, так и на подложках кремния и диоксида кремния, в зависимости от температуры их формирования. Очевидно существенное влияние материала подложки на процесс формирования кластера. Проанализируем эти результаты подробнее.

3. Формула для распределения кластеров по размерам

3.1. Парциальная свободная энергия кластера

Свободная энергия кластера зависит от числа частиц в нем, энергии связи между частицами, поверхностной энергии, энергии образования дефектов и внедрения примесей. Энергия связи между частицами связана с присоединением отдельных атомов к кластеру. Она равна химическому потенциалу атомов в кластере. Кроме того, она сопоставима с энтальпией десорбции (испарения атома) с поверхности твердого тела [8]. Свободная энергия поверхности вносит значительный вклад в общую энергию кластера. Ее можно выразить через коэффициент поверхностного натяжения. Для сферического кластера имеет место следующее выражение для его свободной энергии:

$$g_i = -\Delta H n_i + 4\pi r_i^2 \gamma, \quad (1)$$

где n_i — количество атомов в кластере, ΔH — величина энергии сублимации атомов из расплава эле-

мента, образующего кластер, r_i — радиус кластера, содержащего n_i частиц, γ — коэффициент поверхностного натяжения металла, образующего кластер. Знак минус в (1) указывает на притяжение между атомами в кластере. Первое слагаемое формулы (1) определяет энергию присоединения частиц к кластеру, а второе — поверхностную энергию при гомогенном формировании кластера.

При гетерогенном зарождении кластера существенную роль играет подложка [14]. Форма кластера также изменяется. На рис. 4 приведен кластер на подложке и показаны его характерные параметры. Воспользовавшись формулой для косинуса угла смачивания:

$$\cos \Theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma_l},$$

легко получить

$$\begin{aligned} g_s &= 2\pi r h \gamma_l + \pi R^2 \gamma_{sl} \\ &= \pi r^2 [2\gamma_l (1 + \cos \Theta) + \gamma_{sl} (1 - \cos^2 \Theta)] \\ &= \pi r^2 \gamma_{ef}, \end{aligned} \quad (2)$$

где r — радиус внешней поверхности кластера, h — высота кластера, R — радиус части кластера, соприкасающегося с подложкой, γ_l — коэффициент поверхностного натяжения жидкого металла, образующего кластер, γ_{sl} — коэффициент поверхностного натяжения на границе кластера с подложкой, γ_s — коэффициент поверхностного натяжения подложки.

Таким образом, при гетерогенном зарождении энергии кластера можно представить формулой, аналогичной (1), но вместо коэффициента поверхностного натяжения чистого материала появляется эффективный

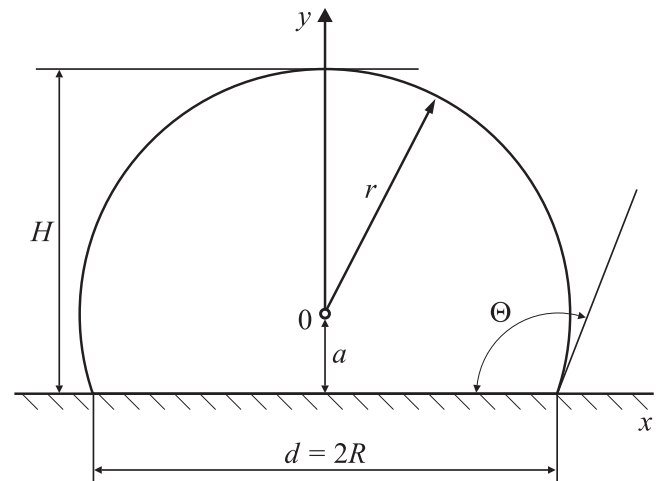


Рис. 4. Характерные параметры кластера на поверхности подложки.

коэффициент натяжения (γ_{ef}) в (2), который является комбинацией коэффициентов поверхностного натяжения материала кластера, подложки и границы раздела подложка—кластер.

3.2. Расчет функции распределения кластеров по числу частиц (размеру) в общем виде

Расчет проведем путем минимизации свободной энергии Гиббса [15–18], с использованием поиска минимума методом неопределенных множителей Лагранжа, который применяется в случае, когда аргументы задачи связаны между собой дополнительными уравнениями. Как было указано выше, в системе имеет место термодинамическое равновесие. Поэтому можно считать, что закончился пиролиз молекул ферроцена, сформировались кластеры железа в объеме реактора и на подложках, часть атомов железа остались свободными и создают давление паров железа в реакторе. При этом установилось распределение кластеров по числу частиц, в них объединившихся. Общее число частиц железа в реакторе ограничено и определяется концентрацией ферроцена в газовой смеси. Поэтому можно написать уравнение связи между свободными и объединившимися в кластеры частицами. Эти уравнения представляют законы сохранения числа мест и частиц и будут использованы при отыскании условного минимума свободной энергии. Считаем, что зарождение кластеров происходит в газовой фазе. Для анализа используем ячеистую модель газа, разработанную в работе [15]. В соответствии с этой моделью можно выделить число мест (N^{Fe}), которое соответствует числу ячеек в газовой фазе. Ячейка это объем, который занимает один атом в газовой фазе. Число ячеек равно объему газа, умноженному на концентрацию атомов насыщенного пара. Соответственно если в газовой фазе образовался насыщенный пар, то каждая ячейка будет занята одной молекулой или атомом газа. Число таких ячеек в единице объема будем называть числом мест. Такой подход удобен, так как давление насыщающих паров является табличной величиной, которую легко найти в справочниках, в том числе для железа. Число частиц (N_{Fe}) определяется таким же образом по давлению газа. В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления:

$$N^{Fe} = \frac{p_S^{Fe} V^{Fe}}{kT}, \quad N_{Fe} = \frac{p^{Fe} V^{Fe}}{kT}, \quad (3)$$

где p^{Fe} — парциальное давление паров железа в газовой смеси, а p_S^{Fe} — парциальное давление насыщенного пара, V^{Fe} — объем, занимаемый атомами железа.

Число атомов железа в газовой фазе существенно меньше, чем число мест, так как давление пара железа ниже давления насыщения. Это также обеспечивает термодинамическое равновесие кластеров катализатора с паровой фазой.

Поиск минимума свободной энергии будем проводить с учетом уравнений связи между части свободными частицами и частицами, объединившимися в кластеры, занятыми и свободными местами. Эти уравнения назовем законами сохранения числа мест и числа частиц [17]. В данном случае происходит кластеризация одного сорта атомов, поэтому закон сохранения числа мест, который устанавливает связь между частицами и местами, имеет вид

$$\varphi^{Fe} = N^{Fe} - N_{Fe} - N_{Fe}^0 = 0, \quad (4)$$

где N_{Fe}^0 — число мест в газовой фазе, которые остаются свободными.

Для записи закона сохранения числа частиц введем следующие параметры: N_i — число кластеров, содержащих одинаковое число частиц железа — n_i . Произведение $N_i n_i$ дает общее число частиц железа, объединенных в кластеры с одинаковым числом частиц. По индексу i будем проводить суммирование. Общее число атомов железа в системе остается постоянным, закон сохранения числа частиц устанавливает связь между числом свободных частиц и частиц, объединившихся в кластеры:

$$\varphi_{Fe} = N_{Fe} - \sum_i N_i n_i = 0. \quad (5)$$

Термодинамическая вероятность определяется числом способов размещения атомов железа по местам, при этом будем считать, что атомы железа образуют центры, по которым размещаются кластеры, содержащие $N_i n_i$ атомов. Окончательно для термодинамической вероятности получаем

$$W = \frac{N^{Fe}! \prod_i (R_i)^{N_i}}{(N^{Fe} - N_{Fe} - N_{Fe}^0)! \prod_i (\sum N_i n_i)! (N_{Fe} - \sum_i N_i n_i)!}, \quad (6)$$

где R_i — кратность вырождения кластера. В кристаллическом теле эта величина связана с понижением симметрии решетки, при образовании кластера, сложного дефекта или комплекса. В газовой фазе понятие решетки не применимо, соответственно вырождение отсутствует ($R_i = 1$).

Свободную энергию кристалла запишем в виде

$$G = \sum_i N_i g_i - kT \ln W. \quad (7)$$

Используя формулы (4)–(7), запишем функционал, который будем минимизировать,

$$\begin{aligned} \Phi = & \sum_i N_i g_i - kT \left[N^{\text{Fe}} \ln N^{\text{Fe}} + \sum_i N_i \ln R_i \right. \\ & - (N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}^0) \ln(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}^0) \\ & - kT \left[-N_{\text{Fe}}^0 - \sum_i N_i n_i \ln(N_i n_i) \right. \\ & - \left. \left. (N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i) \ln \left(N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i \right) \right] \right. \\ & \left. + \lambda^{\text{Fe}} (N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}^0) + \lambda_{\text{Fe}} (N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i) \right), \quad (8) \end{aligned}$$

где λ^{Fe} , λ_{Fe} — свободные множители Лагранжа.

Проводим операцию минимизации, для чего вычисляем производные

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = & g_i - kT \left[\ln R_i - \ln(N_i n_i)^{n_i} \right. \\ & \left. - \ln(N_{\text{Fe}} - N_i n_i)^{n_i} \right] - \lambda_{\text{Fe}} n_i = 0, \quad (9) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N^{\text{Fe}}} = -kT \left[\ln(N^{\text{Fe}}) - \ln(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}^0) \right] + \lambda^{\text{Fe}} = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{\text{Fe}}} = -kT \left[\ln(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}^0) \right] + \lambda_{\text{Fe}} - \lambda^{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}, \quad (11)$$

$$\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^0 + kT \ln(a_{\text{Fe}}), \quad (12)$$

где μ_{Fe} — химический потенциал железа, μ_{Fe}^0 — химический потенциал железа при стандартных условиях, далее включенный в энтальпию ΔH , a_{Fe} — активность железа [18].

Определяя из уравнений (10) и (11) неопределенные множители Лагранжа, из уравнения (9) с учетом (12) получаем формулу для числа кластеров, имеющих n_i атомов,

$$N_i = a_{\text{Fe}}(R_i)^{1/n_i} \frac{N^{\text{Fe}}}{n_i} \exp \left[\frac{\Delta H - 4\pi a^2 \gamma_{\text{ef}}(n_i)^{1/3} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{3/2}}{kT} \right]. \quad (13)$$

Формула (13) представляет распределение числа кластеров по числу частиц, в них объединившихся. Термодинамический подход, связанный с минимизацией свободной энергии, является достаточно общим. Поэтому формулу (13) можно использовать для описания кластеров воды или инертных газов в газовой фазе [15], кластеров, формирующихся в расплавах и приводящих к явлению послеплавления [15], кластеров дефектов в твердых телах [17,18]. Отличия в описании этих процессов возникают из-за различия используемых законов сохранения числа мест и частиц.

От распределения кластеров по числу частиц можно перейти к распределению кластеров по размерам. Предположим, что кластер имеет сферическую форму. Тогда кластер с числом частиц n_i имеет радиус r_i . Железо в кластерах обладает объемно-центрированной элементарной ячейкой. Она имеет объем a^3 и в этом находятся 2 атома. Соответственно объем кластера $a^3 n_i / 2$, а его радиус можно вычислить по формуле

$$r_i = \left[\frac{3}{8} \frac{a^3 n_i}{\pi} \right]^{1/3}. \quad (14)$$

Подставим (17) в (18) и получим распределение кластеров по размерам в явном виде

$$N_i = \frac{A}{r_i^3} \exp \left(-\frac{b}{r_i} \right), \quad \text{где } b = \frac{3a^3 \gamma_{\text{ef}}}{2kT}. \quad (15)$$

Параметр A включает оставшиеся константы и табличные величины. Формула для распределения кластеров по размерам (15) качественно, а при подборе параметров A и b количественно согласуется с результатами эксперимента (рис. 2). Распределение имеет асимметричный вид и достигает максимума, когда радиус кластера принимает значение

$$r_i^{\text{max}} = \frac{b}{3}, \quad (16)$$

4. Вычисление характеристических параметров образования кластеров

Эффективный коэффициент поверхностного натяжения вычислялся по формулам (15) и (16). При этом r_i^{max} определялось из экспериментальной гистограммы рис. 2. На этом же рисунке проведено сопоставление расчета по формуле (15) с экспериментом. Согласие формы экспериментального и теоретического распределения говорит о том, что модель достаточно точна. Отметим также, что при гомогенном формировании кластера в объеме реактора эффективный коэффициент поверхностного натяжения совпадает с коэффициентом

Таблица 1. Коэффициент поверхностного натяжения железа в нанокластерах

T, K	$r_i^{\text{max}1), \text{nm}}$	$\gamma_{\text{T}}^{2), \text{J/m}^{-2}}$	$\gamma_{\text{Fe}}^{3), \text{J/m}^{-2}}$
1023	3.7	1.5	1.7
1073	3.3	1.4	1.6
1123	2.8	1.3	1.5
1173	2.4	1.2	1.3
1223	2.0	1.1	1.2
1273	1.7	1.0	1.0

Примечание: 1) определено по экспериментальной гистограмме, 2) — по формуле (17), 3) — по формулам (15), (16).

Таблица 2. Коэффициенты поверхностного натяжения нанокластеров на подложках Si и SiO₂ (15), (16)

T, K	$\gamma_{Fe}, J/m^{-2}$	$\gamma_{Si}, J/m^{-2}$	$\gamma_{SiO_2}, J/m^{-2}$	$\gamma_{Fe-Si}, J/m^{-2}$	$\gamma_{Fe-SiO_2}, J/m^{-2}$
1023	1.7	23	0.8	3	0.6
1073	1.6	20	0.7	2	0.5
1123	1.5	16	0.6	1	0.3
1173	1.3	12	0.5	-1	0
1223	1.2	7.4	0.3	-2	-0.2
1273	1.0	2.0	0.2	-3	-0.4

поверхностного натяжения кластера катализатора. Этот коэффициент сопоставлялся с расчетами по формуле Толмена [6]

$$\gamma_T = \frac{\gamma_0}{1 + \frac{2\delta}{r_{i\max}}}, \quad (17)$$

где γ_0 — коэффициент поверхностного натяжения объемного материала, который является табличной величиной [19], δ — параметр, введенный Толменом, равный 6 периодам решетки. Результаты вычислений приведены в табл. 1. Согласие этих величин также говорит в пользу достоверности формулы (13).

4.1. Поверхностное натяжение при гетерогенном формировании кластеров

Результаты экспериментов по формированию кластеров на подложках обрабатывались методами, описанными выше, и приведены в табл. 2. Для вычисления коэффициентов поверхностного натяжения на границе раздела катализатора с подложкой необходимо знать коэффициент поверхностного натяжения подложки, которая находится в твердом состоянии. Заметим, что поверхностное натяжение твердых тел вообще с трудом поддается определению и поэтому коэффициенты поверхностного натяжения можно оценить только приближенно. В данной работе использовалась методика оценки этих коэффициентов по коэффициенту линейного расширения и модулю всестороннего сжатия твердого тела [20]. Оценка γ_{s_i} проводилась по формуле (2) с использованием экспериментально найденных величин γ_{ef} . Результаты вычислений также приведены в табл. 2.

Коэффициенты поверхностного натяжения железа на границе с кремнием и диоксидом олова ведут себя диаметрально противоположно. Оба с повышением температуры изменяют свой знак, однако первый становится отрицательным, а второй положительным. Это показывает, что при более высоких температурах подложка диоксида кремния смачивается расплавом, а кремния нет.

Заключение

Формирование кластеров зависит от температуры и поверхностной энергии подложки. Эти параметры оказывают влияние на размеры и форму кластеров. При высоких энергиях поверхности подложки она не смачивается катализатором и форма кластера должна стремиться к шаровидной, как это происходит на подложках кремния. Кластер катализатора растекается на подложке диоксида кремния и имеет куполообразную форму. Это приводит к изменению условий насыщения катализатора углеродом и к различной скорости роста. Эксперименты показывают, что углеродные трубки при низких температурах быстрее растут на кремниевых подложках, а при высоких на подложках диоксида кремния.

В работе развита термодинамика гомогенного и гетерогенного образования кластеров катализаторов. Экспериментально и теоретически исследованы параметры кластеров катализаторов, образующихся в результате пиролиза ферроцена. Показано, что поверхностное натяжение и размеры кластеров существенно зависят от температуры. Полученные зависимости и параметры позволяют восстанавливать функцию распределения кластеров по размерам, задавая температуры в рабочей зоне и в области сублимации ферроцена. Это дает возможность прогнозировать размеры кластеров в зависимости от параметров синтеза, в частности температуры. Таким образом, разработанная модель позволяет рассчитать параметры кластеров катализатора, которые в дальнейшем определяют распределение углеродных нанотрубок по диаметру.

Автор работы благодарен В. Гальперину, А. Павлову, Ю. Шаману за предоставление результатов по росту кластеров, а также О. Пятиловой за помощь в построении экспериментальных гистограмм распределения кластеров по размерам.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, грант № 1448.

Список литературы

- [1] Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: УлГУ, 2010. 399 с.
- [2] Vesselenyi I., Neiesz K., Siska A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. Vol. 74. N 2. P. 329.
- [3] Jung Y.J., Wei B., Vajtai R. et al. // Nanoletters. 2003. Vol. 3. N 4. P. 561.
- [4] Александров Ю.А., Дягилева Л.М., Цыганова Е.И. Термодинамическое разложение органических производных переходных металлов. М.: Наука, 1993. 203 с.
- [5] Булярский С.В., Басаев А.С., Гальперин В.А. и др. // Известия вузов. Электроника. 2010. № 1(81). С. 50.
- [6] Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. N 2. P. 333.
- [7] Schermerlzer J.W.P. // Mater. Phys. B. 2003. Vol. 6. P. 21.
- [8] Samsonov V.M., Malkov O.A. // Central European J. of Physics. 2004. Vol. 2(1). P. 90.

- [9] *Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 2. С. 28.
- [10] *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. 179 с.
- [11] *Русанов А.И.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 532.
- [12] *Самсонов В.М., Хашиш В.А.* // Конденсированные среды и границы. 2007. Т. 9. № 4. С. 387.
- [13] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1997. Т. 167. С. 1169.
- [14] *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П.* и др. Поверхностные превращения и фазовые явления в конденсированных пленках / Под ред. Т.Н. Гладких. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
- [15] *Булярский С.В., Светухин В.В.* Физические основы управления дефектообразования в полупроводниках. Ульяновск: УлГУ, 2003. 385 с.
- [16] *Bulyarsky S.V., Oleinikov V.P.* // Phys. Stas. Sol. (b). 1987. Vol. 141. P. K7.
- [17] *Bulyarsky S.V., Oleinikov V.P.* // Phys. Stas. Sol. (b). 1988. Vol. 146. P. 439.
- [18] *Булярский С.В., Фистуль В.В.* Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит, 1997. 351 с.
- [19] Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
- [20] *Яремко А.М., Валах М.Я., Джаган В.Н.* и др. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 391.