

УДК 539.211;539.233

©1995

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВАНАДИЯ НА МОЛИБДЕНЕ (110)

Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, В.А.Усенко, А.А.Ясько

Киевский университет им. Т.Шевченко
(Поступила в Редакцию 26 июля 1994 г.)

Методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), контактной разности потенциалов (КРП), электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) исследованы тонкие, порядка монослойных, пленки ванадия на молибдене (110). Монослой, осажденный при $T \leq 600$ К, имеет дефекты и шероховатости, что является причиной пониженной работы выхода: 4.54 eV при 300 К и 3.85 eV при 77 К. Отожженная ($T \geq 700$ К) монослойная пленка ванадия имеет структуру (1×1) с концентрацией $14.25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ и работу выхода 4.71 eV. Разрешение спектра характеристических потерь улучшено путем двукратного дифференцирования. Выделены линии возбуждаемых в молибдене объемных плазмонов с энергиями 13.8 и 23.2 eV и поверхностных плазмонов с энергиями 15.7 и 20.2 eV. Спектр потерь $N''(E)$ ванадия имеет пики с энергиями 5, 9.8, 14.0 и 22.9 eV. Показано, что форма спектра характеристических потерь зависит от степени упорядоченности поверхности.

Экспериментальное изучение адсорбционных систем, в которых и подложкой и адсорбатом являются переходные металлы, представляет значительный научный интерес. Такие системы перспективны для энергосберегающих технологий, например, в качестве электродов ТЭП и высокоэффективных катализаторов. При объяснении полученных результатов и теоретическом описании подобных систем исследователи сталкиваются со значительными трудностями, связанными со сложным строением валентной зоны этих металлов, что сказывается на характере взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом.

Отметим наиболее интересные результаты, полученные при изучении подобных систем. В процессе конденсации в ряде случаев происходит послойный рост пленки, что дает возможность наблюдать эволюцию ее физических свойств от характерных для субмонослойного покрытия до соответствующих объему. При этом часто возникают псевдоморфные слои, структура которых повторяет структуру подложки. Отличие межатомных констант в таких пленках от характерных для объема адсорбата меняет электронный обмен между атомами, что, в свою очередь, приводит к существенным изменениям электронных свойств поверхности. Вследствие влияния силового поля подложки адсорбат может давать новые аллотропические формы, не встречающиеся в природе [1]. Это дает возможность получать поверхности с совершенно новыми характеристиками.

В настоящее время достаточно подробно изучена адсорбция благородных металлов и металлов платиновой группы на различных гранях монокристаллов вольфрама и молибдена [2-5]. Прогрев таких пленок, как правило, приводит к структурным преобразованиям и в ряде случаев к образованию поверхностных сплавов, устойчивых в значительных температурных интервалах [4]. Эти сплавы обнаруживают уникальные электронные и каталитические свойства.

В отличие от указанных выше адсорбционных систем, пленки 3-d и 4-d переходных металлов на различных гранях молибдена и вольфрама изучены мало. В данной работе исследованы структура и электронные свойства пленок ванадия на грани (110) монокристалла молибдена. Оба металла достаточно легко могут быть доведены до атомно чистого состояния путем отжига в вакууме. Грань (110) молибдена не фасетируется в вакууме, а пленки ванадия могут быть удалены с поверхности подложки высокотемпературным прогревом. Это позволяло получать воспроизводимые результаты.

1. Методы исследования

Исследования выполнены методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), контактной разности потенциалов (КРП), электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Все измерения проведены в стеклянном электронографе с квазисферическим анализатором задерживающего поля. Давление остаточных газов в приборе во время осаждения пленки ванадия не превышало $2 \cdot 10^{-8}$ Па.

Подложкой служила пластина размерами $10 \times 8 \times 1.0$ мм, вырезанная из монокристалла молибдена. Поверхность образца совпадала с плоскостью (110) с точностью $\sim 20'$. В процессе откачки прибора производилась стандартная очистка образца от углеродных загрязнений (отжиг в кислороде). В качестве источника ванадия использовалась небольшая монокристаллическая пластинка, приваренная к прогреваемой током вольфрамовой ленте. Источник в приборе был расположен так, что поток атомов ванадия попадал на кристалл под углом 60° к нормали. Конструкция электронографа позволяла охлаждать образец до температуры, близкой к температуре жидкого азота. ЭОС спектры, снятые после длительного обезгаживания подложки и тренировки источника, указывали на отсутствие заметных количеств примеси на поверхности кристалла и в потоке атомов ванадия.

2. Результаты и обсуждение

Величины абсолютного и относительного покрытия в пленке ванадия определялись на основании данных ДМЭ и ЭОС. На рис. 1 кривой 1 показано изменение интенсивности $L_2 M_{2,3} V - L_2 V M_{2,3}$ оже-линии ванадия с энергией 471 eV в процессе осаждения на подложке при комнатной температуре. Наличие на зависимости $I = f(t)$ линейных участков с характерным изломом между ними свидетельствует о послойном механизме роста пленки, по крайней мере, в пределах двух первых атомных слоев (механизм Франка-Ван-дер-Мерве). Положение излома на такой кривой соответствует образованию первого монокристаллического слоя и степени покрытия $\theta = 1$. Степень покрытия θ в данном

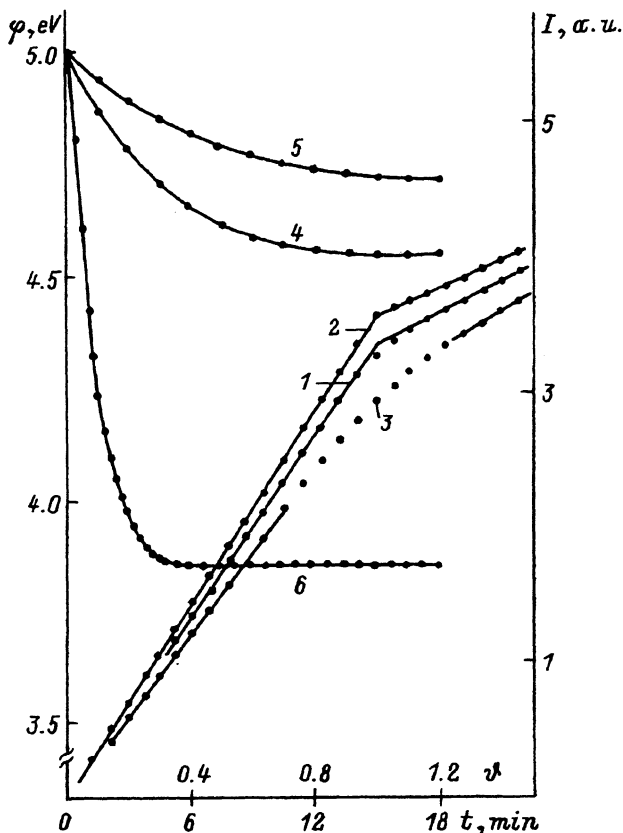


Рис. 1. Изменение амплитуды оже-линии ванадия $L_2M_{2,3}V-L_2VM_{2,3}$ (1-3) и работы выхода φ (4-6) в процессе конденсации ванадия на молибдене (110). Температура подложки (K): 1, 4 — 300, 2, 5 — 700, 3, 6 — 77.

случае определяется отношением концентрации адатомов к концентрации в плотном монослое.

Абсолютное покрытие было определено по дифракционным картинкам с учетом их корреляции с данными ЭОС. Дифракционная картина чистой поверхности $Mo(110)$ приведена на рис. 2, а. На начальных этапах конденсации присутствие атомов ванадия на поверхности $Mo(110)$ не приводит к появлению добавочных рефлексов и вызывает только увеличение фона. Лишь при приближении степени покрытия к 1 около основных рефлексов молибдена появляются очень слабые диффузные спутники. Новая картина показана на рис. 2, б. Она аналогична полученной в [5] для монослоя золота на $Mo(110)$. В соответствии с расшифровкой, приведенной авторами [5], концентрация адатомов в структуре, дающей картину рис. 2, б, равна $13.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Изменение работы выхода φ в процессе конденсации ванадия при комнатной температуре показано кривой 4 (рис. 1). С ростом степени покрытия происходит плавное уменьшение φ от значения 5.0 eV для чистой грани $Mo(110)$ до 4.54 eV для монослойной пленки ванадия (точ-

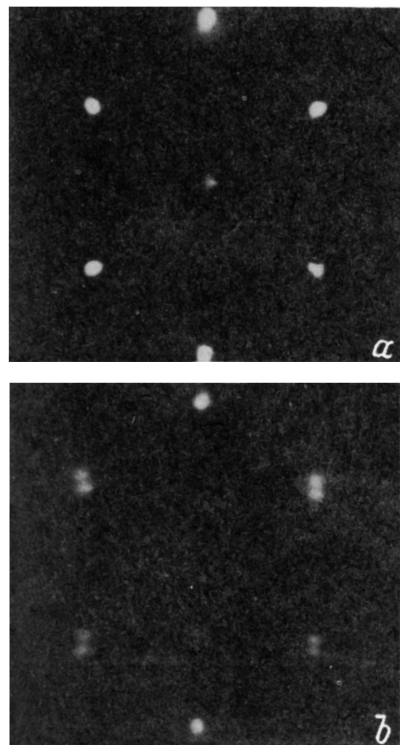


Рис. 2. Дифракционные картины.
 а — чистого молибдена (110),
 б — Mo(110), покрытого монослоем ванадия при температуре 300 К.

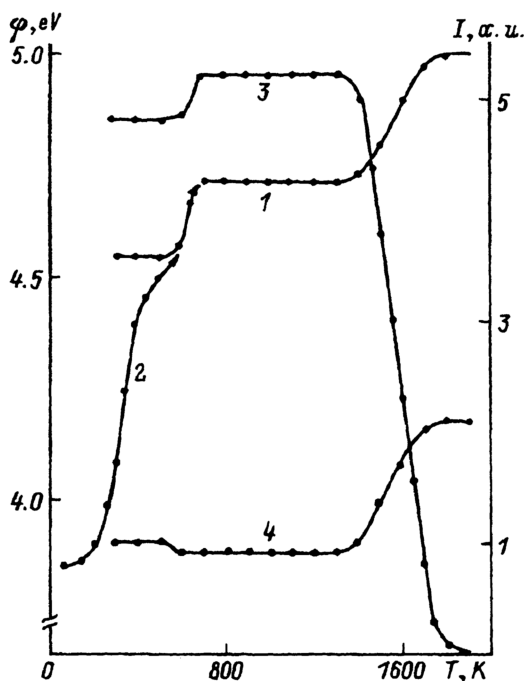


Рис. 3. Отжиг пленки ванадия на Mo(110).
 1, 2 — изменение работы выхода φ при отжиге монослоя, осажденного при 300 и 77 К соответственно. Изменение амплитуды оже-линий ванадия (3) и молибдена (4) при отжиге монослоя, осажденного при $T = 300$ К.

ность измерения $\Delta\varphi$ порядка 0.02 eV). Продолжение конденсации не изменяет величину работы выхода поверхности.

Слабая интенсивность и диффузность дополнительных рефлексов приводят к предположению о недостаточной упорядоченности монослоя ванадия при комнатной температуре. Это предположение согласуется с данными работы [6], в которой показано, что заметная миграция адатомов ванадия на аналогичной грани W начинается при $T > 600$ К. Поэтому была сделана попытка упорядочить пленку путем ее отжига. Оказалось, что при отжиге до температур $T \leq 600$ К дифракционная картина существенно не меняется, а при отжиге до 700 К сателлиты исчезают, и картина становится такой же, как и для чистого Mo(110) (рис. 2, а). При этом, однако, меняется зависимость интенсивности дифракционных пучков от энергии первичных электронов E_p , и максимумы интенсивности одинаковых рефлексов в картинах для монослоя ванадия и для чистого молибдена наблюдаются при различных E_p . Таким образом, при отжиге до 700 К монослой адатомов ванадия перестраивается, и на поверхности образуется структура (1×1) с концентрацией $14.25 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$.

Такая перестройка первого слоя и уплотнение адатомов при отжиге приводят и к изменению работы выхода и интенсивности оже-линий

ванадия и молибдена. Кривая 1 рис. 3 показывает изменение работы выхода при увеличении температуры отжига. Измерения сделаны при комнатной температуре после выдержки подложки в течение одной минуты при соответствующей температуре. При 700 К происходит скачкообразное увеличение φ до 4.71 eV, после чего работа выхода не меняется вплоть до температуры 1400 К. Одновременно с повышением работы выхода при $T \approx 700$ К происходит увеличение интенсивности оже-линий V (рис. 3, кривая 3) и уменьшение интенсивности оже-линий Mo (рис. 3, кривая 4), и в дальнейшем ходе всех трех кривых наблюдается четкая корреляция. При прогреве пленки до температур выше 1400 К происходит постепенная десорбция адатомов и возврат величины работы выхода и интенсивности оже-линий к значениям, характерным для чистой поверхности подложки.

Результаты, полученные при отжиге монослоя, могут быть достигнуты и в процессе конденсации ванадия на нагретой до 700 К подложке. В этом случае промежуточная низкотемпературная структура (рис. 2, б) не наблюдается, а на поверхности сразу же растут островки, имеющие структуру (1×1). После их слияния и образования монослоя интенсивность оже-линии V имеет большую величину (рис. 1, кривая 2) по сравнению с интенсивностью линии для монослоя, полученного при комнатной температуре. Работа выхода понижается только до значения 4.71 eV (рис. 1, кривая 5).

Очевидно, что различие в результатах, полученных при 300 К и 700 К, связано с недостаточной подвижностью адатомов V при комнатной температуре и, следовательно, с неравновесным состоянием пленки. При низкой температуре пленка оказывается шероховатой, т.е. имеющей неоднородности атомных размеров. Повышение температуры подложки и подвижности адатомов приводит не только к изменению структуры адслоя, но и к его уплотнению и сглаживанию, т.е. при повышении температуры происходит процесс, который принято называть «увеличением степени двухмерности» пленки [7]. В результате повышения плотности поверхностных адатомов увеличивается интенсивность оже-линии адсорбата и, соответственно, уменьшается интенсивность оже-линии подложки (рис. 3, кривые 3, 4). Необходимые для этого дополнительные адатомы поступают из второго слоя, куда они попадают при конденсации и где задерживаются из-за малой подвижности при низкой температуре.

Сглаживание и уплотнение адсорбированного слоя вызывает также и увеличение работы выхода. Этот эффект легко объясним в рамках представлений Смолуховского [8] (эффект «сглаживания») и Ленга [9]. На границе кристалла вследствие минимизации кинетической энергии поверхность равной электронной плотности оказывается более гладкой. В результате адатом приобретает некоторый положительный заряд и на поверхности образуется двойной электрический слой, уменьшающий работу выхода. Так можно объяснить понижение работы выхода после начала конденсации на гладком плотноупакованном монослое [9] и большую работу выхода граней с максимальной упаковкой (например, W(110)). Влияние шероховатости поверхности на работу выхода наглядно продемонстрировано на рис. 1 (кривая б). Эта кривая получена при конденсации ванадия на образце, охлажденном жидким азотом, когда подвижность адатомов меньше, чем при комнатной температуре. В этом случае предельное изменение работы выхода оказы-

вається значительно більшим ($\varphi = 3.85 \text{ eV}$), и оно досягається уже при трети монослоя.

Аналогічна залежність роботи вихода от температури підложки, а следовательно и от шероховатости адслоя, была обнаружена при конденсації атомов W на грани W(110) [10]. В работе [10] предполагалось, что адсорбированные атомы W образуют на поверхности двухмерные островки структуры (1×1) , а за понижение работы вихода ответственные адатомы, расположенные по периметру островков.

Очевидно, что рельеф поверхности создается не только двухмерными островками, но и одиночными адатомами. При этом их число, равно как число и размер островков, определяется подвижностью адатомов, т.е. температурой подложки. При достаточно низкой температуре шероховатость поверхности будет определяться также и атомами, уже на ранних этапах конденсирующимися во втором слое и образующими трехмерные микрокластеры. Конденсация адатомов во втором слое вызывает уменьшение наклона кривой $J = f(t)$ в пределах первого слоя (рис. 1, кривая 3) и приводит к значительному сглаживанию излома между участками кривой для первого и второго атомных слоев. Таким образом, при температуре подложки менее 700 К пленка ванадия находится в неравновесном состоянии. Степень неравновесности тем выше, чем ниже температура подложки, и рост пленки в этом случае можно определить как «псевдомеханизм Франка-Ван-дер-Мерве» [7].

Считая, что адатомы практически неподвижны при 77 К, можно по наклону начального линейного участка кривой $\varphi = f(n)$ определить дипольный момент адатома V на Mo(110) в приближении нулевого покрытия. Исходя из формулы $\Delta\varphi = 2\pi n p$, где n — концентрация адатомов, p — дипольный момент, наклон кривой 6 (рис. 1) дает величину $p = 4D$.

Изменение работы вихода при отжиге монослоя, полученного на охлажденной подложке, показано кривой 2 на рис. 3. При $T > 700 \text{ K}$ величина φ выходит на обычное для этих температур значение, т.е. пленка становится плотноупакованной и гладкой. В области 300 К–600 К работа вихода такого слоя оказывается меньше, чем работа вихода монослоя, полученного при 300 К. Это может быть связано с тем, что миграция адатомов второго слоя и их перестройка в первый слой оказываются более затруднительными при заполненном монослое, чем в процессе конденсації.

Приведенные выше рассуждения об определяющем влиянии шероховатости пленки на работу вихода находят подтверждение в эксперименте, результаты которого представлены на рис. 4. Монослойная пленка ванадия, осажденная при $T = 77 \text{ K}$ (рис. 4, кривая 1) была отожжена до 1000 К. После образования структуры (1×1) и соответствующего повышения работы вихода до 4.71 eV подложка была снова охлаждена до 77 К. На подготовленной таким образом поверхности был осажден второй слой ванадия. Изменение работы вихода при этом показывает кривая 2 рис. 4. Оказалось, что ни ход кривой, ни предельное значение работы вихода не зависят от наличия на поверхности подложки гладкого монослоя ванадия. Этот результат подтверждает предположение о том, что суммарная шероховатость, влияющая на величину работы вихода, определяется атомами и первого и второго слоя. На охлажденной подложке максимальное уменьшение работы вихода достигается уже при $\theta = 0.3$. При таком покрытии достигается

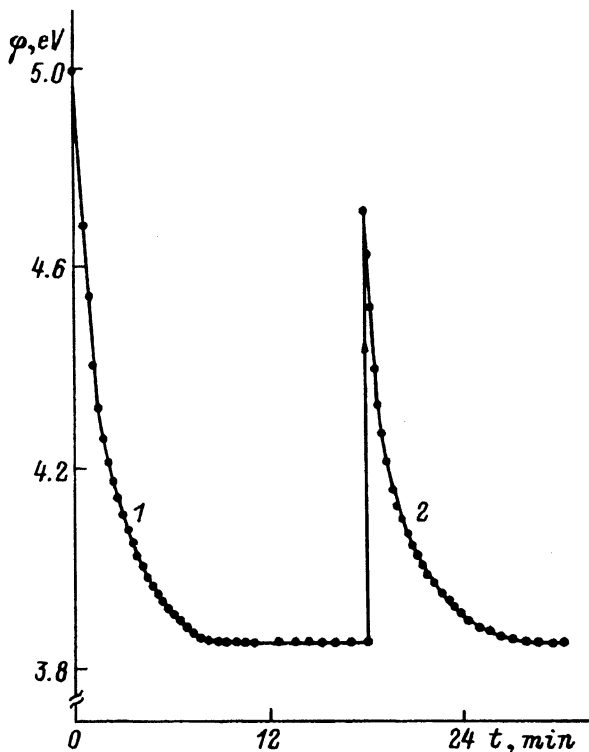


Рис. 4. Изменение работы выхода φ при конденсации атомов ванадия на чистой поверхности Mo(110) (1) и на отожженном до 1000 K монослое V (2). Температура конденсации — 77 K.

максимальная шероховатость, связанная с образованием макрокластеров и с одиночными атомами в первом и втором слоях, а для кривой 2 рис. 4 и атомами третьего слоя.

Влияние конденсации ванадия на коллективные электронные процессы, происходящие в приповерхностных слоях, показано на рис. 5 и 6. На рис. 5 (кривая 1) представлен спектр характеристических потерь $N(E)$ для чистого Mo(110). При достаточно больших энергиях первичных электронов спектры, полученные в анализаторах различного типа, имеют одинаковый вид и содержат два максимума: один — с энергией ~ 22 eV — обычно приписывается потере на возбуждение объемного плазмона Mo, другой — с энергией ~ 10 eV — приписывается поверхностному плазмону. Однако в работе [11], в которой с помощью соотношений Крамерса-Кронига проанализированы оптические характеристики молибдена в диапазоне (0.1–25) eV и получены диэлектрическая функция ϵ , соответственно, функция потерь, сделан вывод о возможном возбуждении в молибдене двух объемных плазмонов с энергиями 10.4 и 24.4 eV и двух поверхностных плазмонов с энергиями 9.5 и 19.8 eV. С этой точки зрения оба пика на кривой 1 (рис. 5) следует рассматривать как результат суперпозиции линий, связанных с потерей энергии на возбуждение поверхностных и объемных плазмонов. Впоследствии разделение «высоковольтного» пика (22 eV) на два было осуществлено путем двукратного дифференцирования спектра [12–14].

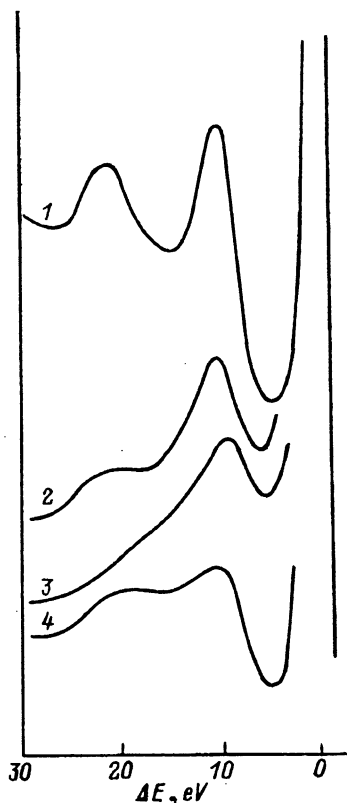


Рис. 5. Спектры характеристических потерь энергии электронами.

Энергия первичных электронов $E_p = 70$ eV. 1 — чистый Mo(110); 2 — пленка ванадия с $\theta = 0.4$ ($T = 300$ K), 3 — пленка ванадия с $\theta = 1.4$ ($T = 300$ K), 4 — отожженная до 1000 K пленка с $\theta = 1.4$.

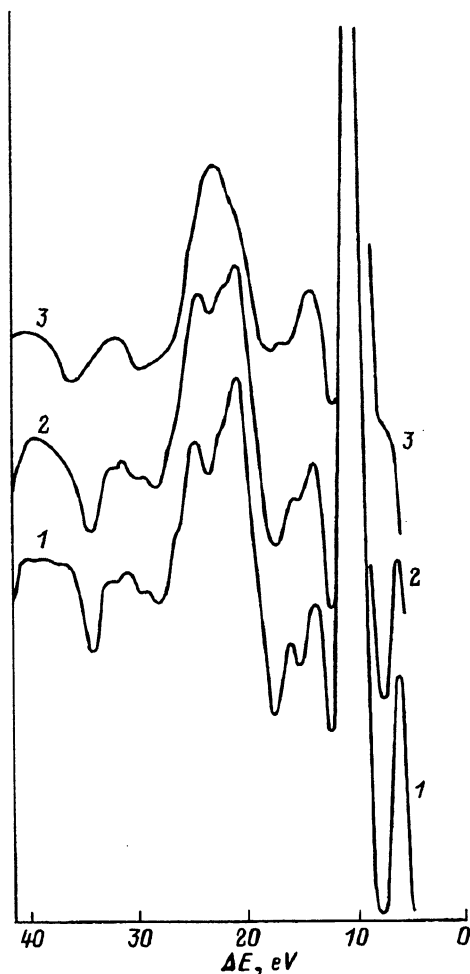


Рис. 6. Вторая производная $N''(E)$ спектра ХПЭЭ.

$E_p = 400$ eV. 1 — чистый Mo(110), 2 — пленка ванадия с $\theta = 0.15$, 3 — пленка ванадия с $\theta \geq 3$.

Вторая производная $N''(E)$ спектра характеристических потерь с $E_p = 400$ eV для чистого Mo(110) показана на рис. 6 (кривая 1). Кроме неразделившейся линии 10.5 eV и двух линий 20.2 и 23.2 eV, образовавшихся в результате разделения пика 22 eV (рис. 5, кривая 1), $N''(E)$ содержит две линии с энергиями 13.8 и 15.7 eV, не наблюдавшиеся в [12]. Эти линии также коррелируют с особенностями функции потерь, полученной в [11]. Линия 5.5 eV наблюдалась ранее в работе [15], где она приписывалась потере на возбуждение поверхностного состояния молибдена. При осаждении атомов ванадия, как и при осаждении це-

зия [14], в первую очередь затухают линии 5.5, 15.7 и 20.2 eV (рис. 6, кривая 2). Как известно, адсорбция чужеродных атомов существенно меняет электронную структуру поверхности, подавляя прежде всего поверхностные состояния и поверхностные плазмоны. Поэтому потери 15.7 и 20.2 eV в соответствии с функцией поверхностных потерь [11] можно связать с возбуждением поверхностных плазмонов Mo. Пики с энергиями 13.8 и 23.2 eV мы сопоставляем с объемными плазмонами.

По мере осаждения ванадия спектр $N''(E)$ приобретает форму кривой 3 рис. 6. Этот спектр содержит пики с энергиями $\sim 5, 9.8, 14.0, 22.9, 37$ eV, что хорошо согласуется с результатами, полученными для массивного ванадия в [12]. Отжиг образца с пленкой ванадия до температур $\sim 800-900$ K заметно увеличивает высоту пика 9.8 eV, в остальном спектр практически не меняется. Это связано, очевидно, с тем, что энергия первичных электронов (400 eV), использованная при получении спектров рис. 6, слишком велика для зондирования поверхностного слоя. Поэтому было исследовано влияние конденсации ванадия на форму спектра $N(E)$ с энергией первичного пучка 70 eV.

Отметим, что расположение «высоковольтного» (~ 22 eV) пика по шкале ΔE существенно зависит от энергии первичных электронов. Так, положение пика соответствует $\Delta E = 23$ eV при $E_p = 500$ eV и 21.1 eV при $E_p = 70$ eV. Очевидно, что такое смещение «высоковольтного» пика связано, во-первых, с наличием в этой области двух разнесенных по энергии (20.2 и 23.2 eV) плазмонов, имеющих разную природу, и, во-вторых, с тем, что вероятности возбуждения поверхностных и объемных плазмонов по-разному зависят от энергии первичных электронов. При высоких E_p большая часть электронов, образующих «высоковольтный» пик, связана с потерей энергии на возбуждение объемного плазмона, и максимум пика смещается к 23 eV. При малых E_p основная часть электронов связана с возбуждением поверхностного плазмона, и максимум пика оказывается в области 21 eV.

Изменение спектра с $E_p = 70$ eV в процессе осаждения ванадия на подложке с $T \sim 77$ K показано на рис. 5 (кривые 2-3). Присутствие на поверхности 0.4 монослоя ванадия существенно подавляет плазменные линии, линию 21 eV (кривая 2). Этот факт подтверждает предположение о том, что при малых E_p основная доля электронов в данной области связана с потерей энергии на возбуждение поверхностного плазмона в молибдене. Дальнейшее осаждение V (кривая 3) усиливает эффект подавления, но уже не в такой степени, как на начальных этапах конденсации.

Как было показано выше, пленка, полученная конденсацией при низких температурах (< 600 K), имеет дефекты. Отжиг подложки сглаживает пленку, убирает дефекты и приводит к образованию псевдоморфной структуры (1 \times 1). Этот процесс коррелирует с изменениями в спектре потерь. Кривой 4 на рис. 5 показан спектр, полученный после отжига пленки с $\theta = 1.4$ до температуры 1000 K. Поскольку взаимодействие медленных низкоэнергетических электронов происходит в основном с поверхностным слоем, усиление плазменных линий после отжига может быть результатом растекания микрокластеров и сглаживания поверхности. Переход к спектру 1 (т.е. чистого молибдена) происходит при отжигах до $T > 1400$ K, когда начинается десорбция ванадия.

Следует отметить, что различие в положении пиков в спектрах V и Mo (см., например, [12]) весьма невелико, поэтому сравнивать спектры Mo (кривая 1) и V (кривая 4, рис. 5) с этих позиций сложно. Однако очень большая ширина максимума функции объемной потери в V [11] должна заметно уменьшать глубину минимума между пиками 10 и 20 eV. Это и наблюдается в спектре 4 (рис. 5).

Таким образом, структура и электронные свойства пленок ванадия на поверхности Mo(110) существенно зависят от условий конденсации. При температурах подложки $T \geq 700$ K атомы V имеют высокую подвижность и адсорбированный слой находится в равновесном состоянии. В субмонослое адатомы образуют островки двухмерной структуры (1×1). По мере конденсации островки разрастаются и, сливаясь при монослойном покрытии, образуют гладкую пленку с концентрацией адатомов $14.25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Такая поверхность имеет работу выхода 4.71 eV. Последующая конденсация происходит послойно по крайней мере в пределах нескольких первых монослоев (механизм Франка-Ван-дер-Мерве).

При низких температурах подложки ($T < 600$ K) подвижность адатомов недостаточна для образования двухмерных островков, и за счет одиночных адатомов на подложке и на первом слое поверхность становится шероховатой в атомном масштаба. Степень шероховатости растет при уменьшении температуры. Это приводит к уменьшению работы выхода монослоя, и при температуре конденсации 300 K она равна 4.54 eV, а при 77 K $\varphi = 3.85$ eV. Кроме того, шероховатость поверхности атомных масштабов уменьшает вероятность возбуждения плазмонов ванадия в поверхностном слое.

Список литературы

- [1] Hill G.E., Marklund I., Martinson J., Hopkins B.J. *Surface Sci.* **24**, 435 (1971).
- [2] Wertheim G.K., Buchanan D.N.E., Lee V. *Phys. Rev.* **B34**, 10, 6869 (1986).
- [3] Attard G.A., King D.A. *Surface Sci.* **188**, 589 (1987).
- [4] Judd R.W., Reichert M.A., Scott E.G., Lambert R.M. *Surface Sci.* **185**, 515, 529 (1987).
- [5] Bauer E., Poppa H. *Thin Solid Films.* **121**, 159 (1984).
- [6] Бурмистрова О.П., Владимиров Г.Г., Шакирова С.А. *ФТТ* **18**, 9, 2712 (1976).
- [7] Bauer E. *Appl. Surface Sci.* **11/12**, 479 (1982).
- [8] Smoluchowski R. *Phys. Rev.* **60**, 9, 661 (1941).
- [9] Lang N.D. *Phys. Rev. B.* **4**, 12, 4234 (1971).
- [10] Besocke K., Wagner H., *Phys. Rev.* **B8**, 10, 4597 (1973).
- [11] Weaver J.H., Lynch D.W., Olson C.G. *Phys. Rev.* **B10**, 501 (1974).
- [12] Schubert W.R., Wolf E.L. *Phys. Rev.* **B20**, 5, 1855 (1979).
- [13] Gorodetsky D.A., Melnik Y.P., Usenko V.A., Y'asko A.A. 5th Int. Conf. on Electron Spectroscopy. Abstracts. Ukraine, Kiev (1993), P.3.21.
- [14] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П., Усенко В.А., Ясько А.А. XXII конф. по эмиссионной электронике. Тез. докл. М. (1994). Т. 1. С. 92.
- [15] Ballu Y., Lecante J., Rousseau H. *Phys. Rev.* **B14**, 8, 3201 (1976).