

04;11;12

## Эффективность использования кислородосодержащего ниобия в термоэмиссионных преобразователях энергии

© В.П. Кобяков<sup>1</sup>, А.Г. Каландаришвили<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт структурной макрокинетики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия<sup>2</sup> Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 30 июня 1997 г.)

В данной работе изучаются особенности структуры и свойств кислородосодержащего ниобия, полученного газофазной кристаллизацией в присутствии кислородной добавки, оценивается эффективность использования этого материала для изготовления коллекторов ТЭП, а также сравниваются свойства и эффективность кислородосодержащего ниобия, полученного различными методами.

### Введение

Проблеме термоэмиссионных преобразователей энергии (ТЭП) с кислородной добавкой посвящено значительное число работ, среди которых и исследования, связанные с использованием различных кислородосодержащих слоев на коллекторе ТЭП, например [1–3]. Наиболее интересные результаты в этом направлении были получены в [4–6], где исследовались экспериментальные ТЭП с коллектором из кислородосодержащего ниобия. В данной работе изучаются особенности структуры и свойств кислородосодержащего ниобия.

### Методика эксперимента

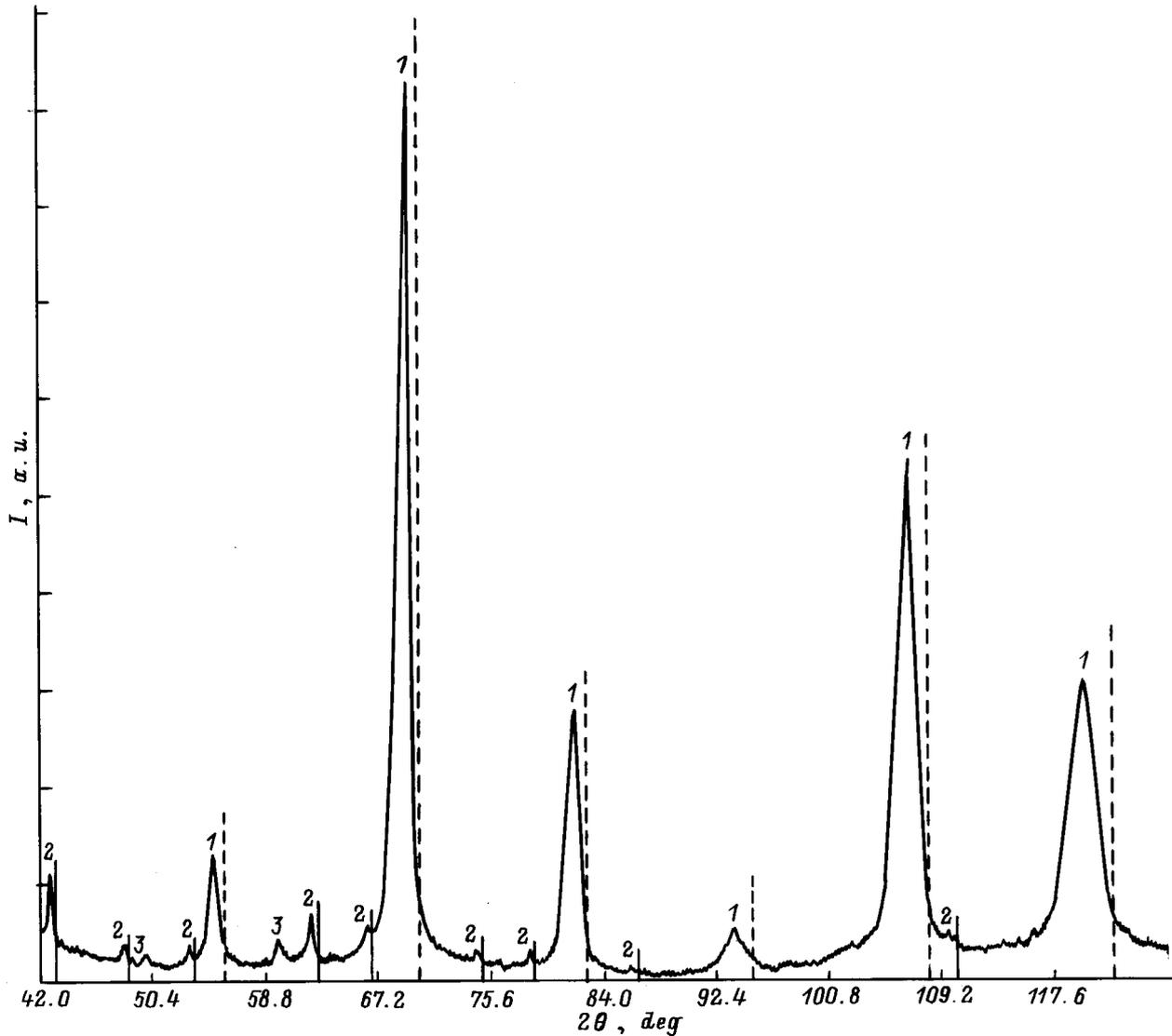
Образцы "газофазного" кислородосодержащего (ГК) ниобия были получены путем водородного восстановления пентахлорида ниобия при температурах на молибденовой подложке 1350–1450 К [7]. В хлоридно-водородную смесь вводился кислород при различных фиксированных расходах. В процессе кристаллизации ниобия имело место его взаимодействие с кислородом из газовой фазы. Общее содержание кислорода в образцах анализировалось нейтронно-активационным методом. Рентгеноструктурное исследование образцов производилось на дифрактометре ДРОН-2.0 при комнатной температуре и с помощью камеры-приставки УРВТ-2200ВЦ при высоких температурах. Высокотемпературная камера была оборудована встроенным квадрупольным масс-спектрометром. Для исследования состава приповерхностного слоя образцов методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) использовался ионный микроскоп ПОЛЮС-3. Обе последние установки были разработаны и изготовлены в ИМФ АН УССР.

Изменение работы выхода производилось на цилиндрических образцах методом полного тока [8] в цельнометаллической аппаратуре с безмасляной откачкой при остаточном давлении не выше  $10^{-5}$  Па. Погрешность

измерений составляла 0.05 eV. Исследование ГК ниобия непосредственно в качестве коллекторного материала было выполнено в составе экспериментального ТЭП с цилиндрическими электродами. Основная особенность формирования, в частности цилиндрического коллекторного узла была связана с низкой пластичностью ГК ниобия. Тем не менее, сочетая специальные приемы газофазного процесса осаждения с газостатическим преобразованием, удалось получить надежные керамико-металлические коллекторные узлы с эмиссионным слоем внутри, обеспечивающие возможность изготовления экспериментального ТЭП. Для сравнительных исследований аналогичный прибор был выполнен с использованием ниобиевого сплава СБ-1 (1 wt % Zr). Цилиндрические эмиссионные узлы этих приборов были сформированы на основе монокристаллических вольфрамовых труб с осевой ориентацией  $\langle 111 \rangle$ , полученных по хлоридной газофазной технологии [9,10]. Испытания приборов производились на тепловом стенде [11]. После обезгаживания прибора и заполнения межэлектродного пространства цезиевым паром снимались вольт-амперные характеристики при различных температурах эмиттера и коллектора. При этом каждый раз производилась оптимизация по давлению пара цезия.

### Результаты и их обсуждение

1. В ранее выполненных исследованиях по ГК ниобию [7,12] были отмечены его существенные отличия от других видов кислородосодержащего ниобия. В частности, указывалось, что в его составе присутствует новая метастабильная оксидная фаза с аномально высокой твердостью, которая способна при нагревании выделять кислород. На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) одного из образцов ГК ниобия с общим содержанием кислорода 1.9 wt %. Анализ фазового состава (банк данных JCPDS) показал, что в образце наряду с твердым раствором кислорода в ниобии присутствует в заметном количестве монооксид



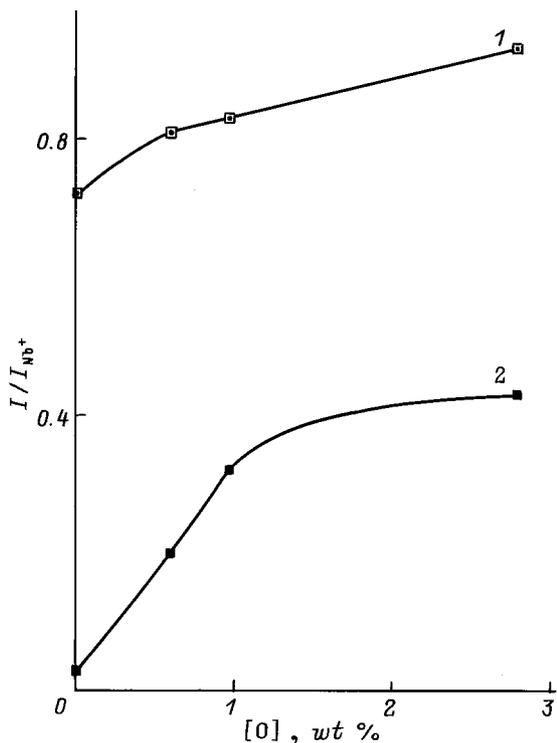
**Рис. 1.** Дифрактограмма ГК ниобия с содержанием кислорода 1.9 wt%. 1 — Nb, 2 — NbO, 3 — предположительно NbO<sub>2</sub> (по карточке 34-898 банка JCPDS). Вертикальные штриховые линии — положение рефлексов высокочистого Nb (карточка 34-370), вертикальные сплошные линии — то же для рефлексов NbO (карточка 15-535).

ниобия. При этом оказалось, что параметр решетки ниобия увеличен более чем на 1%, а монооксида — почти на 0.5%. Последнее может свидетельствовать о растворении кислорода также и в монооксиде ниобия. Ранее предположение о существовании такой метастабильной фазы — твердого раствора кислорода в монооксиде ниобия было высказано в [12].

Эти результаты согласуются с данными микронзондовых исследований (методом МСВИ), представленными на рис. 2, которые показывают, что в приповерхностном слое ГК ниобия присутствует оксид NbO, количество которого коррелирует с увеличением общего содержания в образцах кислорода. Как отмечалось в [12], неожиданным здесь является присутствие ионов O<sup>+</sup> масс-спектре, так как известно, что из ниобия с растворенным кислородом,

в том числе при наличии на поверхности оксидных выделений невозможно выбить кислород ни термическим путем [13–16], ни бомбардировкой ионами аргона [17], а монооксид ниобия испаряется конгруэнтно [14]. Этот эффект в [12] был приписан присутствию в исследуемом кислородосодержащем ниобии неравновесной оксидной фазы. Приведенные выше данные подтверждают высказанные ранее предположения.

Полученные в данной работе результаты можно сравнить с данными [18] по ниобию, диффузионно насыщенному кислородом, спеченному ниобию, полученному из предварительно спрессованной смеси порошков ниобия и пентоксида ниобия, а также по монокристаллическому ниобию, имплантированному кислородом. Исследование [18], выполненное с использованием рентгеновской



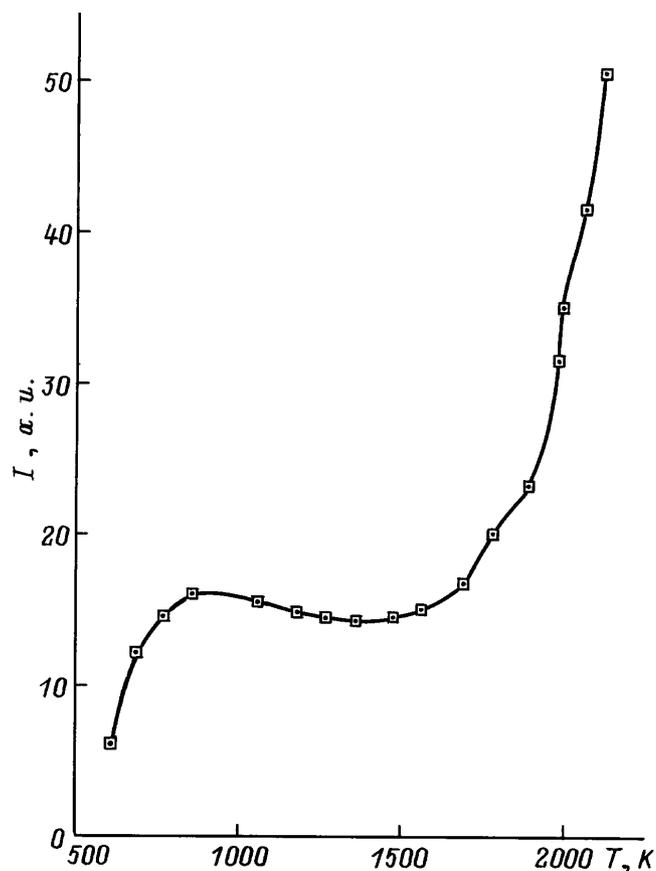
**Рис. 2.** Интенсивность пиков вторичных ионов в зависимости от содержания кислорода в ГК ниобии (нормировано по ионному току  $Nb^+$ ): 1 —  $NbO^+$ , 2 —  $O^+$ .

фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), показало, что в приповерхностном слое всех указанных выше кислородосодержащих материалов обнаруживается присутствие ниобия и кислорода как в свободном, так и в связанном состоянии. В образцах были идентифицированы оксиды  $NbO$  и  $Nb_2O_5$  в различных соотношениях. Можно утверждать, что эти данные не противоречат результатам, приведенным выше. При этом необходимо учитывать, что если в формировании электронного спектра в методе РФЭС участвует приповерхностный слой толщиной 2–3 нм, то рентгеновскую дифракционную картину дает слой, который приблизительно на три порядка величины толще. Обнаруженный методом РФЭС высший оксид ниобия принадлежит тончайшему поверхностному слою, вклад которого находится вне пределов чувствительности рентгеноструктурного метода. Что же касается весьма чувствительного метода МСВИ, то используемый в данной работе ионный микрозонд не позволял регистрировать массы выше 220 а.е.м. Вместе с тем метод РФЭС, не являясь структурным методом, нечего не мог сказать о взаимоотношениях между теми атомами ниобия и кислорода, которые регистрируются этим методом как несвязанные. Приведенные же на рис. 1 рентгеноструктурные данные являются прямым доказательством существования новой неравновесной фазы — твердого раствора кислорода в монооксиде ниобия. Как уже отмечалось здесь и ранее в [7,12], присутствие этой фазы характерно только для ГК ниобия и своим

образованием она, по-видимому, обязана специфическими условиями "поатомного" формирования ниобиевой слоя из газовой фазы.

Существенно отметить, что присутствие в ГК ниобии оксидных фаз никак не сказывается на его электросопротивлении ни при комнатной, ни при высоких температурах. Это хорошо согласуется с данными [19], в соответствии с которыми монооксид ниобия является металлическим проводником. Это обстоятельство является дополнительным свидетельством того, что в ГК ниобии отсутствует пентоксид ниобия, который является электрическим изолятором.

В завершении этого раздела необходимо привести ранее опубликованные в труднодоступном издании [12] результаты по термической стабильности новой неравновесной оксидной фазы, которые будут необходимы для последующих сопоставлений. Здесь эти результаты будут представлены более полно, чем в [12]. Речь идет об исследовании образцов ГК ниобия с помощью оборудованной масс-спектрометром высокотемпературной рентгеновской камеры. В частности, был исследован образец с содержанием 0.95 wt% кислорода, который после синтеза имел на поверхности тонкий бескислородный ниобиевый слой. На первом этапе эксперимента при



**Рис. 3.** Температурная зависимость амплитуды кислородного пика в масс-спектре газовой фазы над ГК ниобием с содержанием кислорода 0.95 wt%.

нагреве образца до 2000 К на рентгенограмме присутствовали только рефлексы ниобия, а состав остаточных газов приблизительно соответствовал газовому фону камеры без образца (исключение составлял пик водорода, который заметно увеличивался при нагреве образца). В ходе высокотемпературной выдержки при непрерывной откачке парциальные давления всех компонентом газового масс-спектра пропорционально снижались в результате обезгаживания камеры и образца. Это свидетельствовало о высоких термомеханических свойствах и вакуумной плотности бескислородного ниобиевого слоя. В дальнейшем образец был извлечен на воздух и после удаления с его поверхности тонкого бескислородного слоя он снова был смонтирован в камере. Повторная съемка показала, что на рентгенограммах, кроме ниобиевых рефлексов, появились рефлексы монооксида ниобия, характерные для ГК ниобия. В вакуумной среде над образцом также наблюдались существенные изменения. В частности, появился интенсивный пик кислорода (рис. 3). По мере повышения температуры двухфазный состав образца сохранялся во всем исследованном температурном интервале. Выделение кислорода слегка возрастало при подьеме температуры примерно до 850 К, а в ходе дальнейшего нагрева оно несколько уменьшалось вплоть до 1400–1450 К. Далее наблюдалось вначале плавное увеличение интенсивности кислородного пика, которое значительно усиливалось после 1600 К и затем резко возрастало при температурах выше 1900 К. Можно полагать, что в интервале 850–1450 К на поверхности образца преобладают процессы перехода твердых растворов кислорода в ниобии и монооксиде ниобия в оксиды с более высокой степенью окисления. Однако рентгеновский метод контроля не позволил этого обнаружить. В конце температурного интервала, по-видимому, можно говорить о начале разрушения метастабильного оксидного состояния.

2. Температурная зависимость эффективной работы выхода электрона для образцов ГК ниобия с различным общим содержанием кислорода ранее исследовалась в [12,20]. Здесь эти данные дополнены и сопоставлены с результатами, которые обсуждались в разделе 1. На рис. 4 видно, что ГК ниобий обнаруживает резкую температурную зависимость эффективной работы выхода (кривая 1), как это было показано ранее для кислородосодержащего вольфрама в [21,22]. Однако в случае вольфрама продолжительность отжига не оказывала сколько-нибудь существенного влияния на воспроизводимость хода кривой при повторных измерениях. В случае же ниобия по ходу отжига образца кривая 1 последовательно трансформировалась в менее крутую кривую 2 и далее в близкие к линейным зависимости 3–5, которые при повторных измерениях хорошо воспроизводились. Наклон "стационарных" кривых 3–8 и их уровень по ординате коррелировали с содержанием кислорода в образцах, как это видно на рис. 4.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости работы выхода для ГК ниобия при различных темпе-

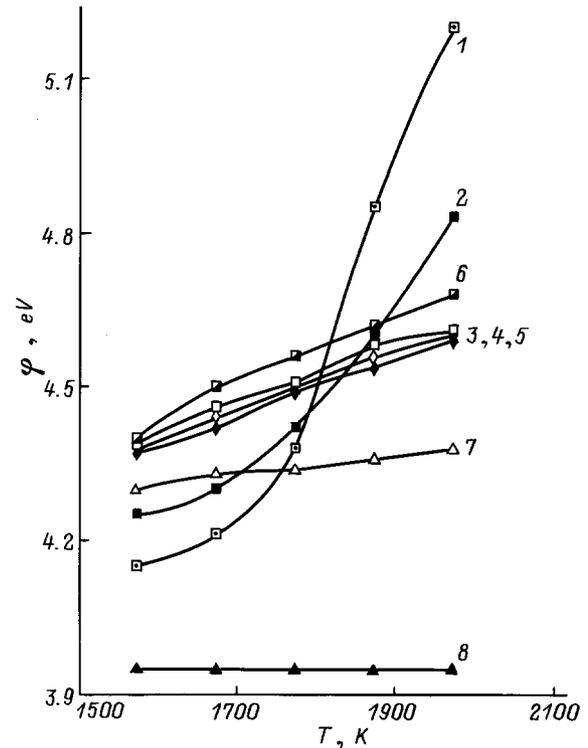
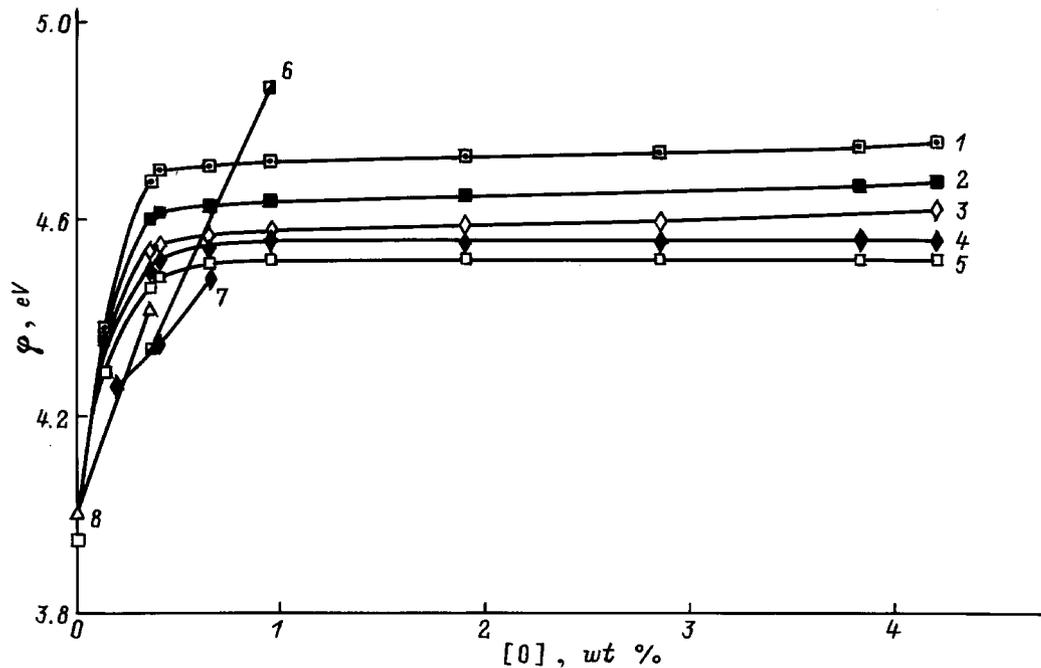


Рис. 4. Температурные зависимости работы выхода ГК ниобия с различным содержанием кислорода: 1–5 — 3.82, 6 — 4.2, 7 — 0.36, 8 —  $1.2 \cdot 10^{-3}$  wt%; 1 — предварительный вакуумный отжиг при температуре 2023 К в течение 1; 2 — 2; 3, 6–8 — 5, 4 — 17, 5 — 21 h.

ратурах измерения. Можно видеть, что при достижении общего содержания в образцах кислорода 0.4–0.5 wt% круто восходящие кривые выходят на слегка наклонное плато с положительным температурным коэффициентом  $d\phi/dT = 5 \cdot 10^{-4}$  eV/K (это существенно отличается от среднего табличного значения для монокристаллического бескислородного ниобия  $-3.8 \cdot 10^{-5}$  eV/K [23]). Следует полагать, что указанное выше критическое значение концентрации кислорода соответствует его предельной растворимости в данных неравновесных условиях. На рис. 5 для сравнения приведены аналогичные концентрационные зависимости для кислородосодержащего ниобия, полученного другими способами [24,25,6]. Главные отличия кривых, характеризующих эти образцы, состоит в том, что они не выходят на плато и идут менее круто. Кривые 6 и 8 соответствуют кислородосодержащему ниобию, полученному дуговым переплавом ниобия с оксидной лигатурой (ПК), а кривая 7 — спеченному из смеси порошков Nb и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (СК). Кривые 6 и 7 в отличие от кривых 1–5 и 8 построены на основе измерения работы выхода методом контактной разности потенциалов (КРП).

Если сравнить результаты термоэмиссионных измерений (кривые 1–5 и 8), то следует заключить, что ГК ниобий имеет работу выхода, по меньшей мере на 0.2 eV более высокую, чем ПК ниобий. Если же сравнивать



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости работы выхода кислородосодержащего ниобия при различных температурах измерения: 1 — 1970, 2 — 1870, 3 — 1770, 4 — 1670, 5 — 1570 К (ГК ниобий, метод подного тока); 6 — по [23] (ПК ниобий, метод КРП); 7 — по [6] (СК ниобий, метод КРП); 8 — по [22] (ПК ниобий, метод полного тока).

между собой результаты, полученные методом КРП, то можно было бы сделать заключение о значительно более высокой эффективности ПК ниобия по сравнению с СК ниобием, однако есть основания полагать, что кривая 6 была получена без предварительного отжига образцов для приведения их поверхности в "стационарное" состояние.

Таким образом, наблюдаемые отличия могут свидетельствовать о более высокой термоэмиссионной эффективности ГК ниобия по сравнению с другими видами кислородосодержащего ниобия. Упомянутое выше сопоставление с кислородосодержащим вольфрамом позволяет заключить, что первоначальное химическое состояние поверхности ГК ниобия не воспроизводится после отжига в ходе первого цикла измерений. В случае вольфрама, как указывается в [21,22], контролирующим эмиссионные свойства фактором является диффузия кислорода из объема. В случае ГК ниобия, по-видимому, эмиссионные свойства контролируются присутствием неравновесной оксидной фазы, "стационарное" состояние которой, как это следует из данных рис. 3, устанавливается не сразу. Видимо, в процессе установления термического равновесия избыточный кислород выделяется в газовую фазу и откачивается. Через несколько часов отжига достигается стационарное состояние, которое определяется не только содержанием кислорода в образце и его температурой, но также парциальным давлением кислорода в окружающей вакуумной среде. Компромисс между этими тремя факторами определяет стационарную степень покрытия поверхности образца хемосорбированным кислородом,

что в свою очередь определяет величину эффективной работы выхода поверхности.

3. Результаты исследования экспериментальных ТЭП с коллектором из кислородосодержащего ниобия были опубликованы в [4–6,26]. В большинстве случаев [4–6] при обсуждении полученных результатов говорилось о выделении кислорода из коллектора в межэлектродное пространство (МЭП) ТЭП. При этом авторы основывались только на увеличении крутизны огибающих вольт-амперных характеристик, не приводя непосредственных экспериментальных свидетельств выделения именно кислорода. В то же время достаточно хорошо известно (см. выше), что при обезгаживании ниобия кислород удаляется из него только в виде монооксида NbO, причем заметное испарение последнего происходит при температурах, значительно превышающих коллекторные температуры, и без диссоциации [16]. Только в [26], где суммируется информация по значительному экспериментальному материалу не только отечественных, но и зарубежных источников, были высказаны другие предположения. В частности, в [26] в результате анализа влияния добавок кислорода на увеличение температуры электронов и на падение напряжения в МЭП авторы предположили, что эти эффекты связаны с присутствием в МЭП неких летучих оксидов тугоплавких металлов, которые образуют в разрядной плазме отрицательные ионы и тем самым ухудшают условия нейтрализации объемного заряда. Из приведенных выше результатов, а также из данных [16] следует, что при коллекторных температурах (1000–1100 К) выход молекул монооксида

ниобия в МЭП при использовании на коллекторе любого кислородосодержащего материала возможен только за счет бомбардировки поверхности коллектора, а стало быть только в виде положительно заряженных ионов. В то же время при использовании на коллекторе ГК ниобия для выхода в МЭП кислорода указанный уровень температур вполне достаточен. В межэлектродной плазме частично возможна как ионизация атомов кислорода с образованием ионов  $O^+$ , так и перезарядка ионов монооксида с образованием ионов NbO. Если в первом случае условия нейтрализации объемного заряда будут улучшаться, то во втором они будут ухудшаться, как и предполагалось в [26]. Наряду со сказанным в этих условиях на эмиттер будут попадать как те нейтральные атомы кислорода, которые не успели ионизироваться, так и перезаряженные ионы монооксида, что, как известно [1–6,22], будет способствовать эмиссии. Можно утверждать, что основную роль во всем многообразии процессов в плазме и на электродах работающего ТЭП будут играть процессы, связанные с выходом кислорода из материала коллектора. Однако из приведенных в данной работе данных следует, что только ГК ниобий способен при коллекторных температурах выделять значительное количество кислорода. Отсюда следовало ожидать, что ТЭП с коллектором из такого материала будет обладать улучшенными выходными характеристиками.

На рис. 6 представлены выходные характеристики экспериментального ТЭП с коллектором из ГК ниобия, в котором содержалось 0.65 wt % кислорода. Там же для сравнения приведены аналогичные данные для приборов: с коллектором из ниобиевого сплава СБ-1 с содержанием кислорода в ниобиевой матрице на уровне  $10^{-3}$  wt % (остальной кислород был связан в выделениях  $ZrO_2$ ) и с коллектором из СК ниобия с содержанием 0.37 wt % кислорода. В последнем случае данные взяты из [6]. В качестве эмиттерного материала использовался монокристаллический "газофазный" хлоридный вольфрам. Межэлектродный зазор составлял 0.25 mm.

Прежде всего следует отметить, что общей тенденцией является значительное повышение уровня выходной удельной мощности ТЭП при использовании на коллекторе кислородосодержащего ниобия. Это хорошо согласуется с данными, которые неоднократно демонстрировались ранее. Существенным моментом является также сдвиг экстремальной мощности ТЭП в сторону более высоких коллекторных температур. Интересно отметить, что температурный коэффициент выходной мощности несколько увеличивается при переходе от прибора с "бескислородным" коллектором к прибору с коллектором из СК ниобия и резко возрастает при переходе к прибору с коллектором из ГК ниобия. При сравнении между собой приборов с различными ниобиевыми кислородосодержащими материалами необходимо учитывать два обстоятельства. С одной стороны, прибор с ГК ниобием испытывался при несколько более высоких эмиттерных температурах (на 27 К при максимальной температуре эмиттера). С другой стороны, прибор с ГК ниобием (как

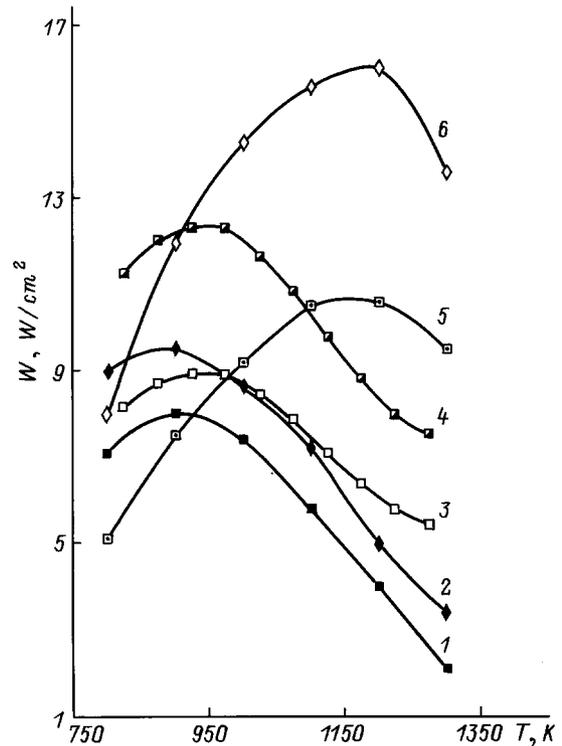


Рис. 6. Зависимость от температуры коллектора максимальной выходной удельной мощности экспериментальных ТЭП: 1, 2 — коллекторный материал ниобиевый сплав СБ-1; 3, 4 — СК ниобий; 5, 6 — ГК ниобий; 1, 5 — температура эмиттера 2000; 2, 6 — 2100; 3 — 1873, 4 — 2073 К.

и прибор с ниобиевым сплавом СБ-1) имел цилиндрическую геометрию электродов в отличие от прибора с СК ниобием. Последний имел плоские электроды. Кроме известных преимуществ "плоских" экспериментальных приборов в данном случае существенным являлось то обстоятельство, что плоский монокристаллический вольфрамный эмиттер представлял собой одну грань (110) с максимальной эмиссионно-адсорбционной эффективностью. Эмиттер из такого же материала, но с цилиндрической эмиссионной поверхностью, как известно, в лучшем случае при осевой ориентации  $\langle 111 \rangle$  имеет на боковой поверхности 6 выходов направлений  $\langle 110 \rangle$ . Если сравнивать эти поверхности по максимально возможной работе выхода [23], то для плоской грани  $W(110) \varphi = 5.3$  eV, а для цилиндрической поверхности  $W(111) \varphi = 5.0$  eV. Последнее обстоятельство, безусловно, является более существенным, чем небольшое различие в температурах. Тем не менее прибор с ГК ниобием по всем статьям оказывается гораздо более эффективным. Экстремальная выходная удельная мощность этого прибора составляет  $16 \text{ W/cm}^2$ , что на 30% выше, чем у прибора с СК ниобием. Оптимальная коллекторная температура при этом составляла примерно 1170 К по сравнению с 950 К для прибора с СК ниобием. При различии в эмиттерных температурах на 100 К для прибора с ГК ниобием на максимуме кривых имеет место прирост мощности почти

на 50%, тогда как для прибора с СК ниобием — лишь на 18%.

4. Однозначная интерпретация полученных результатов, безусловно, является затруднительной. Прежде всего следует отметить различие использованных коллекторных материалов по общему содержанию кислорода: ГК ниобий — 0.65 wt%, а СК ниобий — 0.37 wt%. Однако по данным рис. 6 для ГК ниобия оба эти состава находятся в районе выхода на плато концентрационной зависимости работы выхода, а кривая для СК ниобия для любых концентраций кислорода лежит гораздо ниже. Таким образом, можно полагать, что существенные различия в термоэмиссионной эффективности экспериментальных ТЭП связаны с присутствием в ГК ниобии метастабильной оксидной фазы — твердого раствора кислорода в монооксиде ниобия, которая отличается способностью стабильно генерировать кислород при коллекторных температурах.

Из рассмотренных данных следует, что полный выигрыш в выходной мощности приборах с ГК ниобием по сравнению с "бескислородным" прибором ниобиевой серии составляет почти 70%. Если весь этот выигрыш, следуя вполне очевидным соображениям, высказанным в [6], отнести к улучшению ситуации и на коллекторе, и на эмиттере, то на основании представленных выше данных можно оценить каждый вклад в отдельности. По нашим представлениям, эффект от использования на коллекторе СК ниобия следует отнести практически целиком к "коллекторной" составляющей увеличения мощности прибора, так как в этом случае выходом кислородосодержащих компонентов в МЭП можно пренебречь. По данным рис. 6 этот эффект составляет менее 30%. Стало быть, более 40% повышения мощности в случае прибора с ГК ниобием приходится на увеличение эмиссии за счет участия в адсорбционной динамике на поверхности эмиттера того кислорода, который выделяется из коллектора. Однако необходимо отметить, что вклад "коллекторной" составляющей на самом деле может оказаться более весомым. Дело в том, что наличие кислорода и кислородосодержащих соединений вблизи и на поверхности коллектора может заметно уменьшать "кислородный" эффект за счет образования на поверхности коллектора тонкой полупроводниковой пленки, состоящей из оксидов цезия или оксидных композиций цезий-кислород-электродный материал; увеличения коэффициента отражения электронов.

В заключение можно высказать предположение, что характеристики высокоэффективного ТЭП с эмиттером из кислородосодержащего вольфрама [22] можно заметно улучшить, если использовать в таком приборе в качестве коллекторного материала ГК ниобий с оптимальным содержанием кислорода.

Авторы благодарны Б.Я. Дынкиной, В.Н. Тарановской, И.В. Басилая, Ю.Л. Элошвили, Б.И. Ермилову, В.Г. Кашия за многолетнее плодотворное сотрудничество, без которого эта работа не могла бы быть выполнена.

## Список литературы

- [1] *Ernst D.M.* // IEEE IX Conf. Rec. Thermion. Convers. Specialist. New York, 1970. P. 492–497.
- [2] *Dunlay J., Matsuda S., Poirier V.* // 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Thermionic Electr. Power Generation. FRG, 1972. Vol. 3. P. 1085–1090.
- [3] *Lieb D., Rufeh F.* // Ibid. P. 1091–1102.
- [4] *Гвердцители И.Г., Менабде Н.Е., Цхакая В.К.* и др. // Термоэмиссионное преобразование тепловой энергии в электрическую. Обнинск: Изд-во ФЭИ, 1980. С. 160–170.
- [5] *Коксадзе Т.С., Цакадзе Л.М., Цхакая В.К.* // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 5. С. 929–931.
- [6] *Менабде Н.Е., Цакадзе Л.М.* // Тр. 2-й отраслевой конф. "Ядерная энергетика в космосе". Сухуми: Изд-во СФТИ, 1992. С. 81–90.
- [7] *Дынкина Б.Я., Кобяков В.П., Митрофанова С.П.* и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 4. С. 114–118.
- [8] *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.
- [9] *Емельянов В.С., Евстохин А.И., Шулепов В.И.* и др. Молибден в ядерной энергетике. М.: Атомиздат, 1977. 160 с.
- [10] *Кобяков В.П.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 3. С. 552–556.
- [11] *Каландаришвили А.Г.* Источники рабочего тела для термоэмиссионных преобразователей энергии. М.: Энергоатомиздат, 1993. 304 с.
- [12] *Кобяков В.П., Тарановская В.Н.* // Тр. 2-й отраслевой конф. "Ядерная энергетика в космосе". Сухуми: Изд-во СФТИ, 1992. С. 369–385.
- [13] *Gebhardt E., Fromm E., Jakob D.* // Z. Metalkunde. 1964. Bd. 55. H. 8. S. 432–444.
- [14] *Niebuhr J.* // J. Less-Common Metals. 1966. Vol. 11. N 3. P. 191–203.
- [15] *Агеев В.Н.* // ФТТ. 1971. Т. 13. Вып. 11. С. 3353–3358.
- [16] *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
- [17] *Швачко В.И., Надыкто Б.Т., Фогель Я.М.* и др. // ФТТ. 1965. Т. 7. Вып. 7. С. 1944–1951.
- [18] *Шишкин Б.Б., Омельчук И.С., Воронов С.Н.* и др. // Физ. и хим. обраб. материалов. 1987. № 5. С. 76–81.
- [19] *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шалпыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [20] *Кобяков В.П., Менабде Н.Е., Сиренко А.М.* и др. // Поверхность. 1987. № 2. С. 145–147.
- [21] *Кобяков В.П., Заславский С.А.* // Высокочистые вещества. 1989. № 5. С. 75–82.
- [22] *Кобяков В.П.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 169–174.
- [23] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
- [24] *Гвердцители И.Г., Менабде Н.Е., Цакадзе Л.М.* // Тез. докл. XVII Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Л., 1978. С. 196.
- [25] *Дрок Г.М., Конторез А.И., Кучеров Р.Я.* и др. // Электронная техника. Материалы. 1981. Вып. 6 (155). С. 12–15.
- [26] *Кайбышев В.З., Джашиашивили Ю.Н., Корюкин В.А.* и др. // Тр. 2-й отраслевой конф. "Ядерная энергетика в космосе". Сухуми: Изд-во СФТИ, 1992. С. 16–31.