

УДК 539.2;537.531

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ TaC, TaN, HfC, TaC_{0,5}N_{0,5} И Hf_{0,5}Ta_{0,5}C© 2007 А.А. Лаврентьев^{1*}, Б.В. Габрельян¹, В.Б. Воржев¹, И.Я. Никифоров¹, О.Ю. Хижун¹, Дж.Дж. Рэр²¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев

Статья поступила 4 мая 2006 г.

Экспериментально (методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии) и теоретически (на основе квантовомеханических расчетов в приближении полного многократного рассеяния, по программе FEFF8 с самосогласованным полурелятивистским потенциалом) исследована электронно-энергетическая структура карбида титана и гафния, нитрида титана и твердых растворов TaC_{0,5}N_{0,5} и Hf_{0,5}Ta_{0,5}C. Получено хорошее соответствие рассчитанных кривых плотностей электронных состояний и соответствующих экспериментальных кривых. Выявлены особенности химической связи в исследованных соединениях и растворах.

Ключевые слова: электронная структура, карбиды, нитриды, плотность электронных состояний, рентгеновские спектры.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все более широкое применение получают материалы на основе карбидов и нитридов переходных металлов IV и V подгрупп. Это не удивительно, так как эти соединения обладают рядом уникальных физических свойств: исключительно высокими твердостью и износостойкостью, тугоплавкостью и пластичностью при высоких температурах. Рассматриваемые карбиды составляют основу современных твердых сплавов, применяемых при изготовлении режущего инструмента [1–3]. Микротвердость многих карбидов достигает 2000 и 3000 кг/мм², что близко к микротвердости корунда и алмаза [1, 2]. Некоторые из них плавятся или разлагаются при температурах выше 3000 К, в частности, карбид гафния — при 4200 К.

Кристаллическое строение карбидов и нитридов переходных металлов отвечает правилу Хэгга [1, 2]. Это правило гласит, что при условии $0,41 \leq R_X / R_M \leq 0,59$, где R_M — радиус атома металла, R_X — радиус атома неметалла, подрешетка атомов металла может быть объемноцентрированной (ОЦК), гранецентрированной (ГЦК) или простой кубической или же гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Атомы неметалла (углерода или азота) располагаются в октаэдрических междоузлиях или в вершинах тригональных призм. Это приводит к тому, что наиболее распространенной среди карбидов и нитридов переходных металлов IV–VI групп является структура типа NaCl (B1). Более сложные структуры встречаются при больших (50 ат. % и выше) концентрациях вакансий в неметаллической подрешетке или у карбидов и нитридов переходных металлов VI группы Cr, Mo, W.

Рассматриваемые карбиды и нитриды обладают типичными для переходных металлов электрическими и магнитными свойствами [1, 3]: у них электронный тип проводимости, отрицательный коэффициент Холла, они обнаруживают слабые парамагнитные свойства. Кроме того, карбиды и нитриды переходных металлов имеют малую термо-ЭДС, и положительный,

* E-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru

почти не зависящий от температуры, тепловой коэффициент электросопротивления. Последнее свойство часто используется в технических приложениях.

Для понимания природы свойств тугоплавких карбидов и нитридов чрезвычайно важна дефектность их структуры. Идеальная стехиометрия в них обычно не наблюдается. В неметаллической подрешетке, как правило, существует значительное количество вакансий. Их концентрация может достигать 50 ат. %, а в некоторых случаях даже более. Кристаллическая структура при этом остается той же, что и у стехиометрического вещества [1, 3]. Наличие такого большого числа структурных вакансий в неметаллической подрешетке не может не влиять на физические свойства этих материалов.

Многие карбиды и нитриды переходных металлов способны образовывать непрерывные растворы друг с другом. Физико-химические свойства таких твердых растворов существенно зависят от состава и в большинстве случаев носят немонотонный характер. Относительно карбидов и нитридов тантала известно [4, 5], что синтез непрерывного ряда твердых растворов TaC—TaN обычными методами порошковой металлургии невозможен: обычный гексагональный моонитрид тантала со структурой типа CoSn практически не растворяет кубический (структура NaCl) TaC. По этой причине образцы TaC—TaN, содержащие менее 60 ат. % карбида тантала, оказываются двухфазными [6—8]. Синтезировать непрерывный ряд твердых растворов TaC—TaN впервые удалось методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза авторам [7], однако вышеуказанный метод не позволяет получать карбонитриды TaC_xN_y, которые являлись бы комплектами по металлоидной подрешетке (т.е. для которых выполнялось бы условие $x+y \approx 1$). Эта проблема была успешно решена авторами работ [8, 9]: в условиях высоких давлений и температур удалось синтезировать непрерывный ряд карбонитридов TaC_xN_{1-x} и исследовать некоторые физико-химические свойства таких соединений. В частности, в работе [9] описано наличие максимума на кривой зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c = 12,5$ К) для карбонитрида TaC_{0,45}N_{0,55}. При приближении кубической системы TaC_xN_{1-x} к составу с максимальной T_c авторами [9] также было обнаружено смягчение фононного спектра.

В отличие от системы TaC—TaN, монокарбиды тантала и гафния, кристаллизующиеся в структуре типа NaCl, образуют непрерывные кубические твердые растворы Nf_xTa_{1-x}C_y [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные в настоящей работе кубические (структура типа NaCl) карбонитрид TaC_{0,52}N_{0,49} и моонитрид TaN_{0,97} (согласно данным химического анализа и результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) состав последнего образца соответствует аналитической формуле TaC_{0,04}N_{0,97}) были синтезированы в условиях высоких давлений (7,7—10 ГПа) и температур (2100—2400 °С) по методике, изложенной в работах [10—12]. Кубические соединения TaC_{0,98}, Hf_{0,5}Ta_{0,5}C_{0,94} и HfC_{0,95} были синтезированы по стандартной методике [13]. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность исследованных образцов [11, 14]. Содержание кислорода в образцах не превышало 0,2 мас. %, а свободный углерод либо отсутствовал, либо его количество не превышало 0,1 мас. % [11].

Для всех вышеуказанных образцов были исследованы РФ-спектры валентных и остовных электронов. Исследования выполнены на электронном спектрометре ЭС-2401. Спектры возбуждали с помощью MgK_α-излучения ($E = 1253,6$ эВ), а калибровку спектрометра проводили по энергии связи ($E_{св}$) остовных Au4f_{7/2}-электронов (значение $E_{св}$ линии золота 4f_{7/2} принимали равным $84,00 \pm 0,04$ эВ). В камере электронного спектрометра ЭС-2401 перед началом каждого РФС эксперимента проводили сначала аргоновую (1,7 кВ, 30 мА/см², 5—10 мин), а затем механическую чистку поверхности образца. Чистку неоднократно повторяли в процессе эксперимента с целью максимального снижения загрязнения поверхности образцов адсорбированными на ней углеводородами. Скребок для механической чистки был изготовлен из нитрида бора, твердость которого позволяла обрабатывать карбонитриды TaC_xN_y. Остаточное давление в камере спектрометра ЭС-2401 в настоящих экспериментах находилось в пределах $(5—8) \times 10^{-8}$ Па.

Рентгеновские эмиссионные SK_{α} - и NK_{α} -полосы (переход $K \rightarrow L_{II, III}$), отображающие энергетическое распределение валентных состояний p -симметрии атомов углерода и азота соответственно, в исследованных кубических соединениях TaC_xN_y и $Nf_xTa_{1-x}C_y$ были получены с помощью ультрадлинного рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-500 в условиях безмасляной откачки, практически исключая попадание на мишень паров углеводородов. Спектры регистрировали с разрешающей способностью прибора $\Delta E_{\min} \approx 0,3$ эВ при остаточном давлении в камере спектрометра $\approx 10^{-6}$ Па. Перед регистрацией SK_{α} - и NK_{α} -полос проводили ионную чистку поверхности образцов TaC_xN_y и $Nf_xTa_{1-x}C_y$ в атмосфере аргона по методике, разработанной авторами [15]. Диспергирующим элементом служила дифракционная решетка, имеющая 600 штрихов/мм. В качестве детектора использовали вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Режим работы рентгеновской трубки выбирали следующим: ускоряющее напряжение $U_a = 5$ кВ, анодный ток $I_a = 5$ мА.

Флуоресцентные рентгеновские $TaL\beta$ -полосы эмиссии (переход $L_{III} \rightarrow O_{IV, V}$), отображающие распределение по энергии преимущественно $Ta5d$ -состояний, в соединениях TaC_xN_y и $Nf_xTa_{1-x}C_y$ получали с помощью рентгеновского спектрографа ДРС-2М по методике [11, 12, 16]. Спектры регистрировали с разрешающей способностью прибора $\Delta E_{\min} \approx 0,4$ эВ.

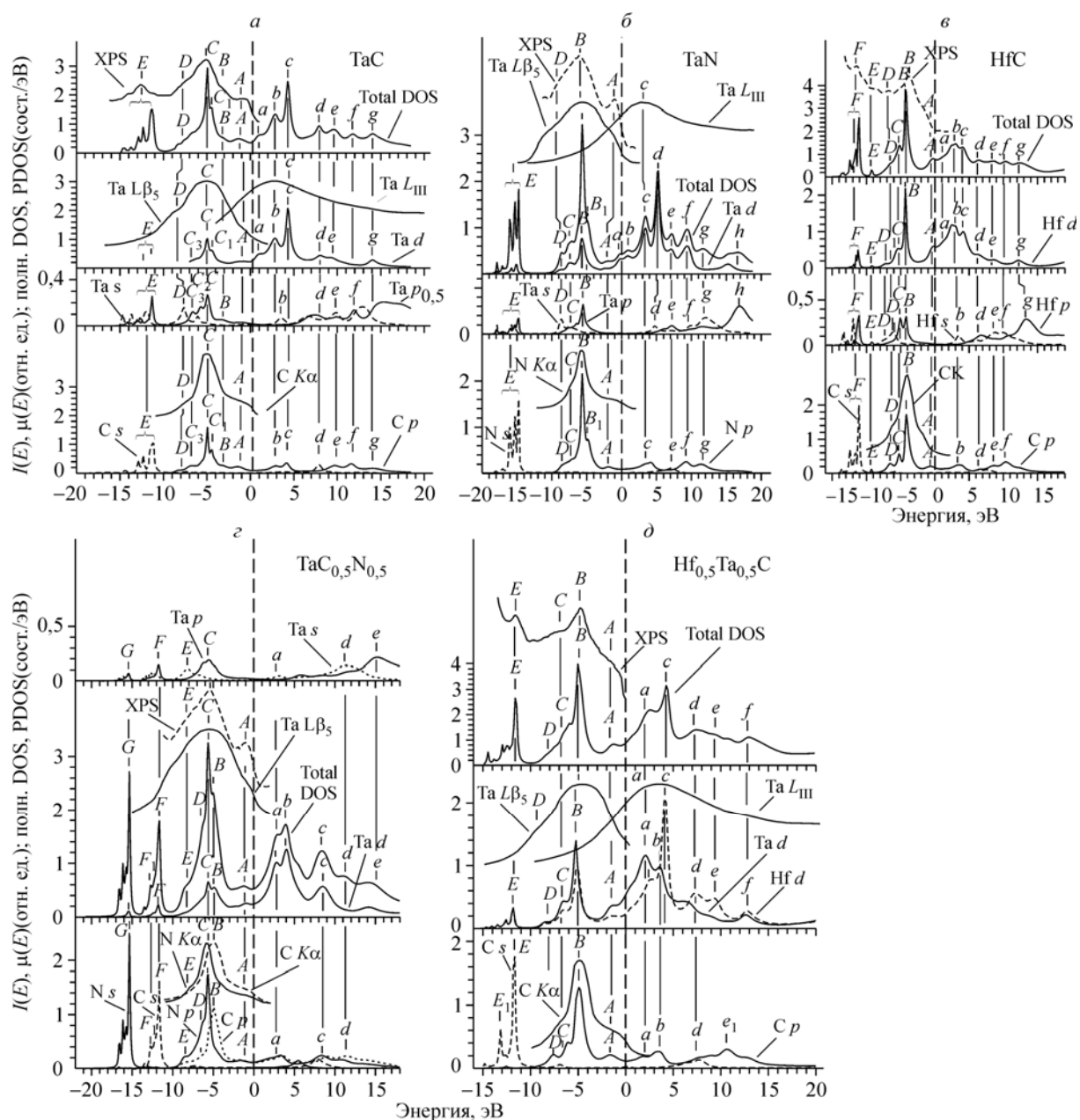
МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Плотности электронных состояний в исследуемых соединениях рассчитывали по программе FEFF82 [17]. Параметры кристаллической структуры, использованные в расчетах для исследованных карбидов и нитридов Ta и Hf и их твердых растворов, приведены в табл. 1. В программе FEFF8 расчеты проводятся *ab initio* в приближении многократного рассеяния для кластеров в реальном пространстве, т.е. без каких-либо ограничений по симметрии и требований периодичности кристаллической решетки. На старте рассчитываются релятивистские атомные зарядовые плотности и в дальнейшем используются рассчитанные с релятивистскими поправками сдвиги фаз. Затем проводят вычисление самосогласованного потенциала МТ-формы для кластера из примерно 45 атомов в приближении полного многократного рассеяния. В процессе самосогласования рассчитывается новая электронная плотность $\rho(r)$; для сходимости по энергии Ферми до 0,003 эВ требуется от 10 до 20 итераций. На этапе расчетов плотности электронных состояний (ПЭС) и рентгеновских спектров поглощения (XANES) используются кластеры, содержащие до 200 атомов. Энергетическое разрешение (точность) таких расчетов ПЭС ограничено уширением из-за конечных размеров кластера и временем жизни остовой дырки, а также отличием использованного МТ-потенциала от полного потенциала. Однако такие интегральные характеристики, как полная ПЭС, энергия Ферми и перенос заряда, по-видимому, мало чувствительны к тонким деталям.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные исследованных соединений Hf и Ta

| № | Соединение | Простр. группа | Параметры решетки, Å | | | Координаты атомов | | | |
|---|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------|----------|-------------------|----------|----------|----------|
| | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
| 1 | HfC | <i>Fm3m</i> (NaCl) | 4,642 | 4,642 | 4,642 | Hf | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | C | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 2 | TaC | <i>Fm3m</i> (NaCl) | 4,446 | 4,446 | 4,446 | Ta | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | C | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 3 | TaN | <i>Fm3m</i> (NaCl) | 4,331 | 4,331 | 4,331 | Ta | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | N | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 4 | Hf _{0,5} Ta _{0,5} C | <i>Fm3m</i> (NaCl) | 4,544 | 4,544 | 4,544 | Hf, Ta | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | C | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 5 | TaC _{0,5} N _{0,5} | <i>Fm3m</i> (NaCl) | 4,388 | 4,388 | 4,388 | Ta | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | N, C | 0,5 | 0,5 | 0,5 |



Рассчитанные плотности электронных состояний в сравнении с экспериментальными рентгеновскими спектрами: *a* — TaC, *б* — TaN, *в* — HfC, *з* — TaC_{0,5}N_{0,5}, *д* — Hf_{0,5}Ta_{0,5}C. Нуль шкалы энергии соответствует энергии Ферми

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Электронно-энергетическое строение валентной полосы TaC формируют *p*- и *s*-состояния углерода, сильно гибридные в верхней части валентной полосы с *d*-состояниями тантала. Как видно из рисунка, *a* для TaC форма кривых *p*-состояний углерода и *d*-состояний тантала практически совпадает, что указывает на сильно ковалентный характер химической связи Ta—C. Дно валентной полосы сформировано *s*-состояниями углерода (группа пиков *E* на рисунке), с примешиванием к ним *s*-, *p*- и *d*-состояний тантала. В отличие от расталкивания *p*-состояний неметалла и *d*-состояний металла в благородных металлах [18—20], в случае карбидов Ta, Hf и нитридов Ta наблюдается только значительное смешивание *d*-состояний металла (тантала или гафния) с *p*-состояниями неметалла (C или N). Это можно увидеть по результатам расчетов на рисунке, *a—д*. Например, на рисунке *a* для TaC наибольший пик *C p*-состояний углерода сов-

Т а б л и ц а 2

Заселенности энергетических уровней электронами и перенос зарядов в соединениях Hf и Ta

| Соединение | Элемент | Состояния энергии | | | Перенос зарядов q_i |
|---------------------------------------|---------|-------------------|-------|-------|-----------------------|
| | | s | p | d | |
| HfC | 72Hf | 0,498 | 0,7 | 2,372 | 0,431 |
| | 6C | 1,477 | 2,853 | 0,1 | -0,430 |
| Hf _{0,5} Ta _{0,5} C | 72Hf | 0,488 | 0,667 | 2,385 | 0,458 |
| | 73Ta | 0,527 | 0,752 | 3,152 | 0,568 |
| | 6C | 1,455 | 2,91 | 0,149 | -0,515 |
| TaC | 73Ta | 0,499 | 0,812 | 3,269 | 0,420 |
| | 6C | 1,4 | 2,923 | 0,162 | -0,485 |
| | 73Ta | 0,489 | 0,781 | 3,212 | 0,517 |
| TaC _{0,5} N _{0,5} | 6C | 1,393 | 2,883 | 0,172 | -0,448 |
| | 7N | 1,6 | 3,585 | 0,134 | -0,267 |
| | 73Ta | 0,466 | 0,738 | 3,405 | 0,391 |
| TaN | 7N | 1,579 | 3,652 | 0,163 | -0,393 |

падает с пиком C d -состояний тантала, остальные элементы структуры кривой d -состояний тантала, а именно плечи C_1 и C_3 , совпадают по энергии и форме с пиком C_1 и плечом C_3 кривой p -состояний углерода. Несомненно, такое подобие формы кривых и энергетического положения p -состояний углерода и d -состояний переходного элемента (тантала) свидетельствует о сильно ковалентном характере связей Ta—C в TaC. Аналогичные выводы по химической связи можно сделать для TaN, HfC и 50 % растворов Hf_{0,5}Ta_{0,5}C и TaC_{0,5}N_{0,5} (см. рисунок).

Как следует из расчетов настоящей работы, в TaC происходит значительный перенос заряда от Ta к C (табл. 2) в сферах Нормана [17]. Такой перенос заряда приводит обычно к ионному характеру химической связи и, как следствие, должен был привести к несовпадению по энергии максимумов валентных энергетических полос взаимодействующих атомов. Однако этого не наблюдается на рисунке для валентных p -состояний C и d -состояний Ta. По данным расчетов настоящей работы, а также из литературных данных [21] энергии связи валентных уровней в свободном атоме исследуемых карбидов и нитридов (табл. 3) таковы, что в твердом теле, например в TaC, валентные состояния Ta и C как бы "движутся" навстречу друг другу, накладываясь по энергии и совпадая по форме, и образуют единую орбиталь со значительной ковалентной составляющей (о чем уже говорилось выше). Аналогичные выводы можно сделать о химической связи Ta—N в TaN, Hf—C в HfC, а также их твердых растворов TaC_{0,5}N_{0,5} и Ta_{0,5}Hf_{0,5}C (см. рисунок).

Т а б л и ц а 3

Энергия валентных уровней в свободном атоме из расчетов настоящей работы и таблиц Лотца [21], эВ

| Элемент, валентная оболочка | Валентные уровни | Хартри—Фок—Слэтер (настоящая работа) | Лотц [21] | |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------------|-----------|-------|
| 6C | $2s$ | 19,51 | 16,59 | |
| | $2s^2 2p^2$ | $2p_{1/2}$ | 10,61 | 11,26 |
| 7N | $2s$ | 26,31 | 20,33 | |
| | $2s^2 2p^3$ | $2p_{1/2}$ | 13,37 | 14,53 |
| | | $2p_{3/2}$ | 14,26 | |
| 72Hf | $5d$ | 6,784 | 7,0 | |
| | $5d^2 6s^2$ | $6s$ | 6,456 | 7,5 |
| 73Ta | $5d$ | 8,185 | 8,3 | |
| | $5d^3 6s^2$ | $6s$ | 6,817 | 7,9 |

В твердом растворе TaC_{0,5}N_{0,5} энергетическое положение максимумов *B* и *C* *p*-состояний C и N как теоретических, так и экспериментальных кривых, указывает на большую электроотрицательность атома C по сравнению с атомом N. Несколько меньше энергия связи *s*-состояний углерода по сравнению с *s*-состояниями азота (см. рисунок, *з*). По данным разных авторов, приведенным в монографии Ормонта [22], электроотрицательности (χ) углерода равны $\chi^C = 2,5; 2,55; 2,63$, а азота, в свою очередь, $\chi^N = 3,0; 3,0; 2,33$. Последние данные $\chi^C = 2,63$ и $\chi^N = 2,33$ принадлежат Малликену [23] и наиболее хорошо подходят для объяснения энергетического расположения электронно-энергетических полос углерода и азота в TaC_{0,5}N_{0,5}. Расчеты настоящей работы и подтверждающий это рентгеноспектральный эксперимент для TaC_{0,5}N_{0,5} (см. рисунок, *з*) дает основание считать электроотрицательность азота несколько меньшей, чем у углерода, т. е. $\chi^C > \chi^N$, тогда как их чередование в Периодической таблице говорило об обратном. Расчеты переносов зарядов в сферах Нормана для углерода в TaC и TaC_{0,5}N_{0,5} получились также несколько больше, чем у азота (см. табл. 2) в TaC_{0,5}N_{0,5} и TaN.

Как следует из приведенных расчетов, заселенность энергетических уровней углерода и тантала в TaC (см. табл. 2) таковы, что углерод получает 0,9 *p*-электрона, уровни 2*s* и 2*p* "всплывают" по сравнению со свободным атомом (это видно из табл. 3) из-за увеличения числа *p*-электронов. В результате энергетические положения *d*-электронов Ta и *p*-электронов C совпали, что говорит об образовании ковалентной орбитали (5 эВ).

Помимо этой имеются еще две орбитали: с энергией 1 эВ, составленной из *p*-состояний углерода и *p*-, *d*-состояний тантала, отвечающих за металличность связи в TaC, и с энергией 12 эВ, образованной *s*-состояниями углерода и *s*-, *p*-, *d*-состояниями тантала, образующими ионную связь.

Коротковолновые особенности тонкой структуры *A* на кривой *p*-плотностей углерода и *d*-состояний тантала в TaC, а также на соответствующих рентгеновских спектрах и рентгеноэлектронном спектре (см. рисунок, *а*) формируют в карбиде тантала "металлические" связи Ta—Ta. Аналогично "металлические" связи образованы и в других исследованных соединениях TaN, HfC, TaC_{0,5}N_{0,5}, что видно по наличию наплыва *A* на экспериментальных и теоретических кривых. Заметное увеличение относительной интенсивности прифермиевской особенности *A* РФ-спектров валентных электронов в ряду TaC → TaC_{0,5}N_{0,5} → TaN свидетельствует об увеличении металлической составляющей химической связи в указанной выше последовательности соединений.

ВЫВОДЫ

Теоретические и экспериментальные результаты свидетельствуют о совпадении по энергии главных максимумов кривых энергетического распределения валентных *d*-состояний Ta и *p*-состояний C в карбиде тантала, что обусловлено наличием сильной Ta5*d*—C2*p*-гибридизации в указанном соединении. При переходе от TaC к TaC_{0,5}N_{0,5} и, далее, к TaN главные максимумы теоретических кривых и экспериментальных спектров, отображающие энергетическое распределение парциальных Ta5*d*-состояний и полной ПЭС в исследуемых карбонитридах тантала, сдвигаются в сторону, противоположную положению уровня Ферми (см. рисунок, *а*, *б*, *з*). При этом в нитриде тантала главные максимумы теоретических кривых энергетического распределения валентных *d*-состояний Ta и *p*-состояний N, а также соответствующих им экспериментальных рентгеновских спектров эмиссии, совпадают по энергии. Вышеуказанные факты свидетельствуют, что для кубических карбонитридов тантала характерно наличие сильной гибридации Ta5*d*- и C(N)2*p*-состояний. Теоретические и экспериментальные данные указывают также на то, что энергетическое положение максимума кривой плотности парциальных C2*p*-состояний не изменяется относительно положения уровня Ферми в последовательности TaC → TaC_{0,5}N_{0,5}, так же как и положение максимума кривой плотности парциальных N2*p*-состояний при переходе от TaN к TaC_{0,5}N_{0,5}.

Следует отметить, что наличие сильной Ta(Hf)5*d*—C2*p*-гибридации характерно и для изучаемых твердых кубических растворов Hf_{*x*}Ta_{1-*x*}C. Причем, как видно из анализа теоретических данных, представленных на рисунке *а*, *в*, *д*, замещение атомов тантала гафнием в системе Hf_{*x*}Ta_{1-*x*}C сопровождается монотонным смещением в сторону уровня Ферми главных миниму-

мов кривых парциальных Ta(Hf)5d- и C2p-состояний (и, как результат, максимума кривой полной плотности электронных состояний). В полном соответствии с результатами теоретического расчета электронного строения системы Hf_xTa_{1-x}C в последовательности TaC → Hf_{0,5}Ta_{0,5}C → HfC наблюдается монотонный сдвиг главных максимумов РФ-спектров валентных электронов и СК_α-полос эмиссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974.
2. Жураковский Е.А. Электронная структура тугоплавких соединений. – Киев, Наукова думка. – 1976.
3. Стормс Э.К. Тугоплавкие карбиды. – М.: Атомиздат, 1970.
4. Schönberg N. // Acta Chem. Scand. – 1954. – **8**, N 2. – P. 199 – 203.
5. Brauer G., Lesser R. // Zeitsch. Metall. – 1959. – **Bd. 50**, N 9. – S. 512 – 515.
6. Kiefer R., Eitmayer P., Freudhofmeier M., Gatterer J. // Monatsh. Chem. – 1971. – **102**, N 2. – S. 483 – 485.
7. Авакян А.Б., Баграмян А.Р., Боровинская И.П. и др. Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногоровка: ИФХ АН СССР, 1975. – С. 98 – 113.
8. Гололобов Е.М., Седренко Н.И. Нитриды: методы получения, свойства и области применения Т. 1. – Рига: Зинатне, 1984. – С. 87 – 88.
9. Гололобов Е.М., Седренко Н.И., Прыткова Н.А. Криогенные материалы и их сварка. – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 114 – 116.
10. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974.
11. Хижун О.Ю., Зауличный Я.В., Жураковский Е.А., Шитило В.Б. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – **18**, № 4. – С. 68 – 80.
12. Khyzhun O.Yu. // Физика и техника высоких давлений. – 2001. – **11**, N 4. – С. 48 – 60.
13. Чужко Р.К., Браиловский С.Г., Колягин В.А., Гавриш А.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 7. – С. 116 – 122.
14. Khyzhun O.Yu., Zhurakovsky E.A., Sinelnichenko A.K., Kolyagin V.A. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1996. – **82**. – P. 179 – 192.
15. Немошкаленко В.В., Сенкевич А.И., Николаев Л.И. // Завод. лаб. – 1972. – № 8. – С. 252 – 253.
16. Khyzhun O.Yu., Zauluchny Ya.V. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1998. – **207**. – P. 191 – 197.
17. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**, N 12. – P. 7565 – 7576.
18. Domashevskaya E.P., Terekhov V.A. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1981. – **105**, N 2. – P. 121 – 127.
19. Лаврентьев А.А., Габрелян Б.В., Дубейко В.А., Никифоров И.Я. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 3. – С. 463 – 474.
20. Лаврентьев А.А., Габрелян Б.В., Дубейко В.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – **3**, № 2. – С. 107 – 121.
21. Lotz W. // J. Optical Soc. Amer. – 1970. – **60**. – P. 206 – 210.
22. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1982.
23. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**. – P. 782; – 1935. – **3**. – P. 573.