

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ И РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ

© А. С. Кочеткова¹, Е. А. Соснов¹, А. А. Малков¹,
В. В. Антипов¹, Н. А. Куликов², А. А. Малыгин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

² АО «Светлана-Рентген», Санкт-Петербург

E-mail: annywka_08@list.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2019 г.

После доработки 15 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Изучено влияние одновременного воздействия термической обработки при 480°C и рентгеновского излучения [доза облучения 10^{-3} Кл·кг⁻¹ (~4 Р)] в вакууме (10^{-3} Па) на структуру и свойства титаноксидных нанопокровтий различной толщины, синтезированных по технологии молекулярного наслаивания на внутренней поверхности стеклянных баллонов рентгеновских трубок. Показано, что в результате воздействия температуры и рентгеновского излучения в вакууме происходит рекристаллизация титаноксидного слоя и удаление из его состава атомов кислорода, что оказывает влияние на электрофизические характеристики системы.

Ключевые слова: рентгеновская трубка; атомно-силовая микроскопия; поверхность; нанопокровтие; молекулярное наслаивание; вторичные превращения

DOI: 10.1134/S0044461819070028

Диоксид титана и покрытия на его основе находят широкое применение в различных областях: как катализаторы, сорбенты, пигменты, функциональные покрытия и др. [1, 2]. Одним из перспективных способов создания титаноксидных и других нанопокровтий различного функционального назначения является нанотехнология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания (МН) [3, 4]. С момента первых работ в указанном направлении в начале шестидесятых годов XX в. по настоящее время опубликовано значительное количество статей по синтезу с применением метода МН гибридных материалов вида ядро–оболочка с использованием твердофазных матриц различной геометрической формы, химического состава и структуры [3]. При этом существенное внимание в работах различных авторов уделено влиянию температуры на фазовые превращения в создаваемой композиции как в процессе синтеза на разных стадиях МН, так и при последующих термических воздействиях [1, 3].

Как было показано ранее, влияние на строение и морфологию формирующегося в процессе МН титаноксидного слоя оказывает также химическая природа и структура поверхности подложки [3, 5]. В дополнение к указанным факторам при решении задач оптимизации свойств функциональных покрытий необходимо учитывать и реальные условия их последующей эксплуатации в составе изделий, которые могут подвергаться различным комплексным воздействиям (вакуум, температура, излучение и т. д.). Таким образом, важным представляется изучение превращений в системе ядро–оболочка в режимах, максимально приближенных к последующим реальным условиям эксплуатации целевого объекта.

Среди задач, стоящих перед современным приборостроением в области высоковольтных электровакуумных приборов, одной из важнейших является повышение электрической прочности корпусов рентгеновских трубок. Электрическая прочность определяется максимальным значением напряженности электрического поля, при котором наступает механи-

ческий пробой стенки стеклянного корпуса и выход прибора из строя [6] вследствие накопления локальных зарядов на микродефектах поверхности стекла, что и вызывает перераспределение напряженности между внутренней и внешней стенками трубки.

Один из путей решения указанной проблемы связан с созданием на внутренней поверхности стеклянных баллонов рентгеновских трубок оксидных покрытий с пониженным по сравнению со стеклом электросопротивлением [6].

Ранее проведенные исследования показали возможность повышения поверхностной проводимости стеклянных баллонов рентгеновских трубок за счет формирования на их внутренней поверхности оксидных покрытий методом молекулярного наслаивания [6, 7]. Однако в литературе не представлены данные о превращениях в составе таких функциональных покрытий в зависимости от их толщины в условиях реальной эксплуатации рентгеновских трубок, в которых температурное воздействие сочетается с рентгеновским излучением и высоким вакуумом. Результаты таких исследований представляют не только фундаментальный интерес, но и могут быть в дальнейшем использованы при решении задач повышения надежности других видов электровакуумных изделий электронной техники и смежных областей.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния термовакуумного и рентгеновского воздействий на структурно-химические и электрофизические характеристики титаноксидных покрытий различной толщины, синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности боросиликатных стекол и изготовленных из них корпусов рентгеновских трубок.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы образцы боросиликатного стекла молибденовой группы С52-1 (ОСТ 11 027.010–75), как исходного, так и модифицированного титаноксидными нанопокрывтиями. Формирование покрытий проводили по технологии молекулярного наслаивания путем попеременной обработки внутренней поверхности баллонов рентгеновских трубок парами $TiCl_4$ и H_2O . Температуру реакционного пространства поддерживали равной $220 \pm 5^\circ C$. Толщину титаноксидного слоя регулировали, изменяя количество циклов (n) попеременной обработки реагентами ($n = 100, 200$ и 300). Фрагменты стеклянной оболочки рентгеновской трубки вырезали из ее цилиндрической части после каждой стадии технологической подготовки:

непосредственно после синтеза титаноксидного слоя (далее образцы обозначены как $nTiO_x$), после термообработки в течение 5 ч в вакууме (10^{-3} Па) при $480^\circ C$, а также в условиях совместного воздействия температуры и рентгеновского излучения [доза облучения 10^{-3} Кл·кг $^{-1}$ (~ 4 Р)] — образцы $nTiO_x$ -Т и $nTiO_x$ -Р соответственно.

Морфологию поверхности всех образцов исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (tapping mode) с использованием кремниевых кантилеверов марки NSG01.

Координационное состояние титана в составе покрытий оценивали на основании данных электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), полученных на спектрометре Specord M40 (Carl Zeiss Jena, Германия), оснащенный интегрирующей сферой, по двухлучевой схеме с использованием MgO в качестве оптического эталона.

Исследование элементного состава приповерхностного слоя образцов осуществляли методом рентгеновского микроспектрального химического анализа (РМСХА) на сканирующем электронном микроскопе Supra 55VP-25-78 (Carl Zeiss, Германия) с рентгеноспектральным микроанализатором INCA WAVE (Oxford Instruments, Великобритания) в режиме регистрации вторичных электронов при возбуждающем напряжении 3 кВ с участка поверхности площадью 20 мкм 2 .

Поверхностное электросопротивление модифицированного стекла определяли при комнатной температуре двухконтактным методом [расстояние между контактами $(5-6) \cdot 10^{-4}$ м] на постоянном токе в вакууме после термообработки образцов при $90^\circ C$.

Обсуждение результатов

В ходе АСМ-диагностики исходного боросиликатного стекла (рис. 1) установлено, что поверхность матрицы состоит преимущественно из спеченных частиц с латеральными размерами ~ 20 нм, перепад высот в пределах сканируемой области (1×1 мкм) не превышает 2 нм, а средняя шероховатость поверхности (R_a) составляет 0.18 нм (табл. 1). Незначительность величины рассогласования сигнала фазового контраста ($\Delta\phi = 2.5^\circ$) свидетельствует в целом об однородности физико-химических свойств поверхности исходной матрицы (рис. 1, Б).

В результате многократной обработки стекла парами $TiCl_4$ и H_2O методом МН на его поверхности наблюдается формирование равномерного титанок-

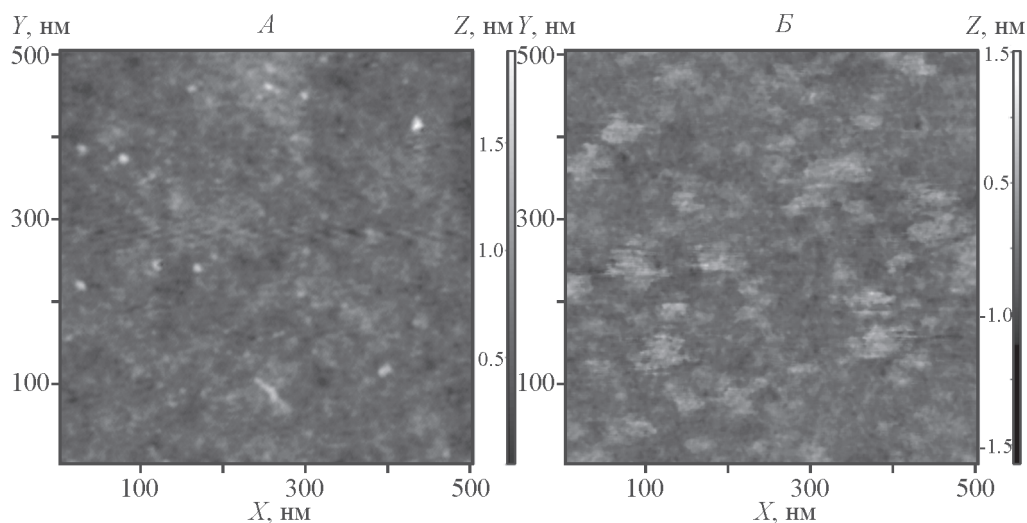


Рис. 1. Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, поверхности исходного боросиликатного стекла.

A — топография, *B* — фазовый контраст; то же для рис. 2–4.

сидного покрытия, состоящего из частиц округлой формы с очерченными границами (рис. 2–4, *I*). Их латеральные размеры возрастают с увеличением числа циклов МН от 10–15 (образец 100TiO_x) до 25–50 нм (образец 300TiO_x). Сканирование образцов в режиме фазового контраста (рис. 2–4, *I, B*) не выявило различий в адгезионном взаимодействии зонда с исследуемой поверхностью, что может свидетельствовать о полном перекрывании матрицы титаноксидным слоем.

Формирование титаноксидного слоя на поверхности стекла путем проведения 100 циклов МН приводит к существенному повышению шероховатости поверхности (табл. 1), а дальнейшее наращивание покрытия (200 и 300 циклов МН) сопровождается сращиванием наноструктур [о чем свидетельствует уменьшение фазового контраста в зонах контакта от-

дельных титаноксидных наночастиц (рис. 3 и 4, *I, B*)], что приводит к снижению шероховатости поверхности в 1.6 и 2.2 раза для образцов 200TiO_x и 300TiO_x соответственно (табл. 1).

Термообработка модифицированных образцов при 480°C в вакууме (рис. 2–4, *II*) вызывает увеличение латерального размера титаноксидных частиц (для образца $100\text{TiO}_x\text{-T}$ практически в 2 раза — до 25–30 нм), а шероховатость поверхности при этом снижается в 2.5–4.5 раза по сравнению с непрогретыми образцами (табл. 1). Подобные изменения морфологии поверхности покрытия, по всей видимости, вызваны частичной рекристаллизацией титаноксидных структур под действием температуры.

Для количественной характеристики координационного состояния титана в составе титаноксидного покрытия были получены спектры ЭСДО и проведе-

Таблица 1

Шероховатость поверхности стекол на участке 1×1 мкм

Число циклов молекулярного наслаивания n	Шероховатость поверхности R_a , нм		
	$n\text{TiO}_x$	$n\text{TiO}_x\text{-T}$	$n\text{TiO}_x\text{-P}$
Исходное стекло	0.18	—	—
100	0.89	0.20	0.25
200	0.54	0.19	0.27
300	0.40	0.15	0.17

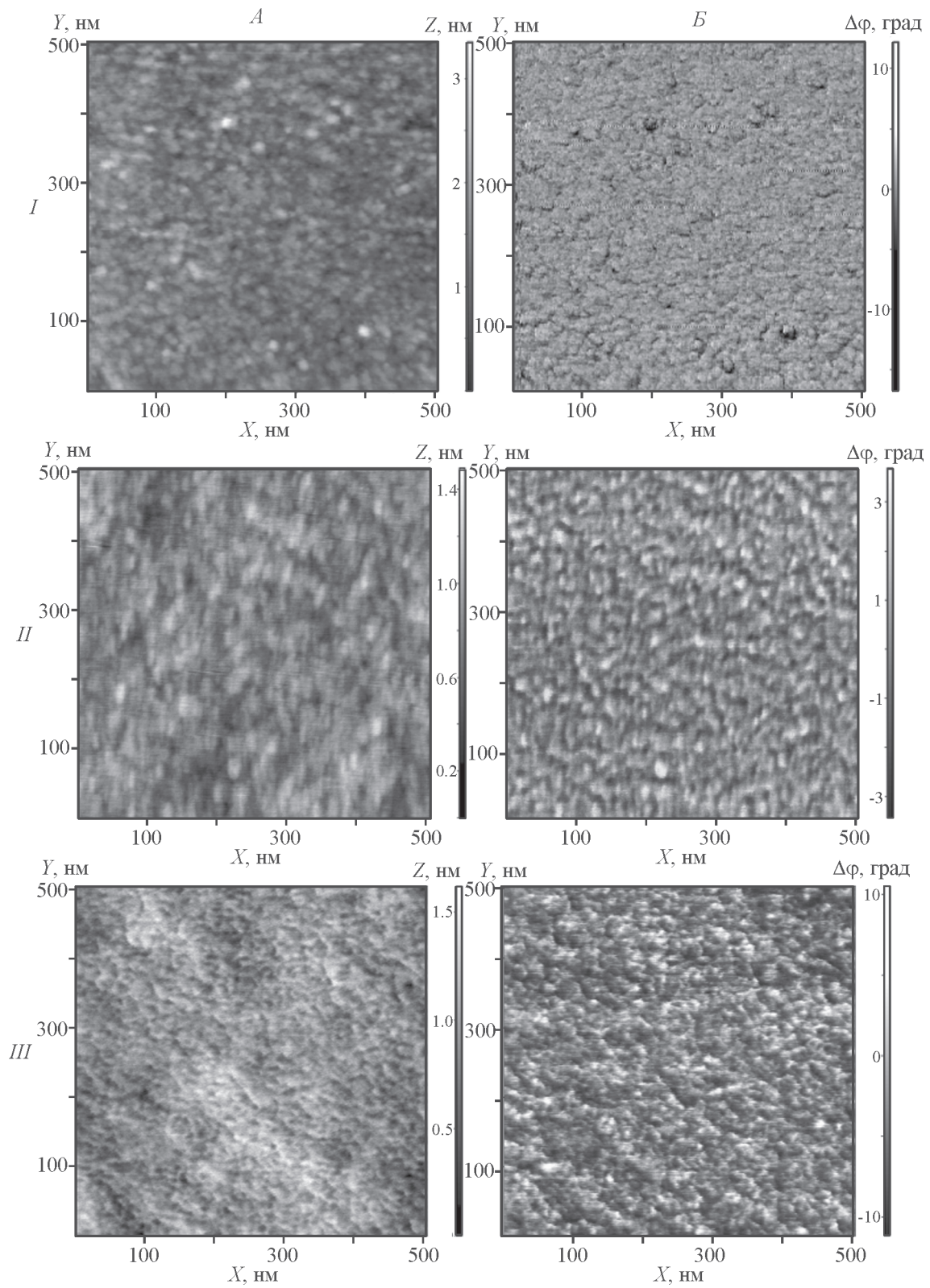


Рис. 2. Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, поверхности образцов 100TiO_x (I), $100\text{TiO}_x\text{-T}$ (II) и $100\text{TiO}_x\text{-P}$ (III).

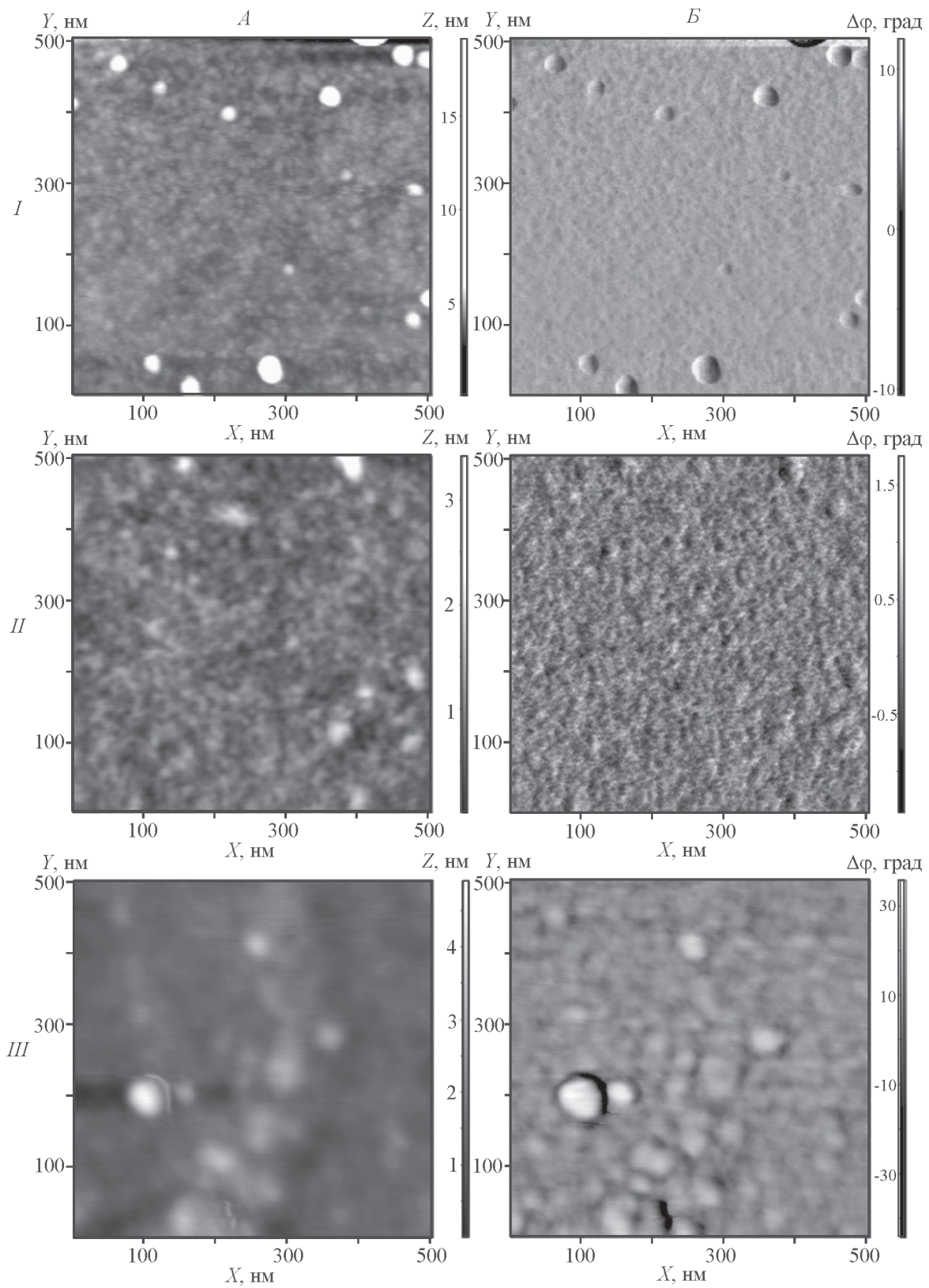


Рис. 3. Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, поверхности образцов 200TiO_x (I), 200TiO_x-T (II) и 200TiO_x-P (III).

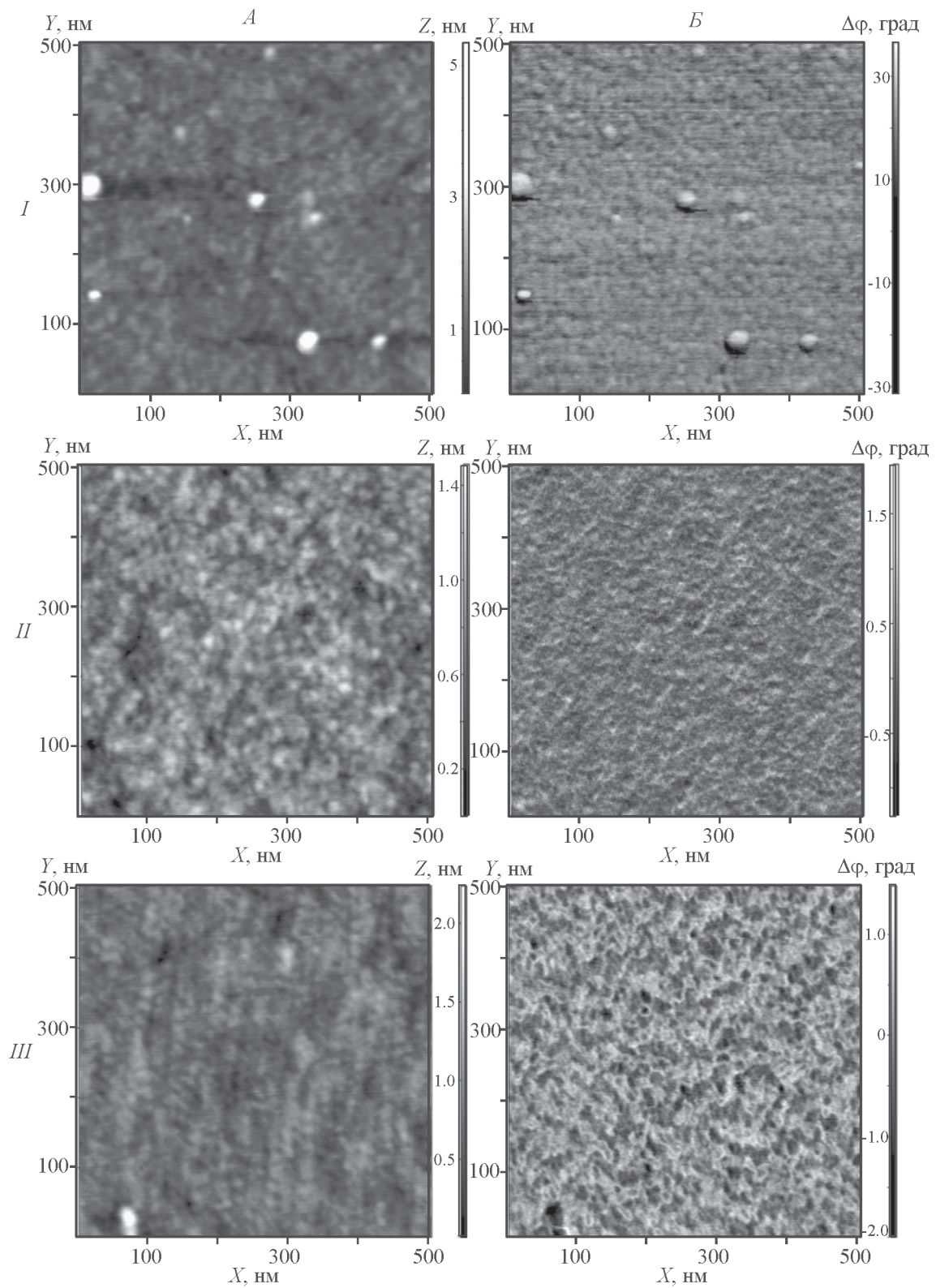


Рис. 4. Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, поверхности образцов 300TiO_x (I), $300\text{TiO}_x\text{-T}$ (II) и $300\text{TiO}_x\text{-P}$ (III).

но их разделение в области края поглощения на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака [3]:

$$I_{ij} = \frac{I_{0j}}{1 + \exp[(E_i - E_{0j})/\beta_j]}, \quad (1)$$

где I_{0j} — интенсивность перехода для j -того типа поверхностных структур; I_{ij} — вклад j -того типа структур в i -той точке спектра; E_{0j} — энергия квантового перехода для j -того типа поверхностных структур; E_i — энергия фотона в i -той точке спектра; β_j — коэффициент, характеризующий разупорядоченность структуры.

Результаты обработки спектральных кривых ЭСДО представлены в табл. 2. Поскольку съемку спектров осуществляли с шагом 1 нм, погрешность расчетов положения соответствующих переходов не превышает 1% [3].

Математическая обработка спектров ЭСДО позволила выявить присутствие на поверхности модифицированных стекол двух типов структур с различным координационным окружением атомов титана, для которых значения E_0 составляют ~3.76 и 3.91 эВ (табл. 2).

Как известно, в зависимости от технологии получения и степени искаженности структуры титаноксидных материалов E_0 для моно- и поликристаллического рутила составляет 3.039 ± 0.053 [8] и 3.055 ± 0.012 эВ [9] соответственно, для анатаза — 3.35–3.40 эВ и возрастает по мере увеличения искаженности правильного полиэдра. Нарушение

симметрии окружения атома титана (формирование тетраэдрических структур $[\text{TiO}_{4/2}]$) смещает E_0 в область более высоких энергий (3.45–3.50 эВ) [3]. Появление в спектре ЭСДО полос с $E_0 = 3.76$ и 3.90 эВ может быть вызвано формированием структур, где титаноксидные полиэдры имеют сильно искаженную тетраэдрическую конфигурацию различной симметрии вследствие индукционного эффекта, вызванного химическим взаимодействием TiCl_4 не только с силанольными группами поверхности стекла, но и с В–ОН-группами, обладающими высокой химической активностью [10, 11].

С увеличением толщины покрытия изменения координационного состояния титана в составе поверхностных структур не происходит (табл. 2), т. е. наблюдается стабилизация на поверхности стекла наноразмерных титаноксидных покрытий с тетраэдрической координацией атомов титана. Можно лишь отметить некоторое упорядочение структуры титаноксидной пленки после проведения 300 циклов МН, о чем свидетельствует уменьшение (по сравнению с образцами 100TiO_x и 200TiO_x) для обеих выделенных спектральных полос коэффициента β , характеризующего комплексную (т. е. не только температурную, но и конфигурационную) разупорядоченность поверхностных титаноксидных полиэдров [3].

Проведение термообработки образцов в вакууме, когда на поверхности наблюдается увеличение размеров отдельных кристаллитов, не приводит к изменению координационного состояния титана в составе нанослоя (табл. 2), т. е. рекристаллизации

Таблица 2

Результаты математического разделения спектров электронной спектроскопии диффузного отражения исследуемых образцов боросиликатного стекла с титаноксидными покрытиями

Оптическая характеристика полос	Образец					
	до термообработки			после термообработки		
	100TiO _x	200TiO _x	300TiO _x	100TiO _x -Т	200TiO _x -Т	300TiO _x -Т
λ_1 , нм	317	318	317	316	316	317
E_{01} , эВ	3.91	3.90	3.91	3.92	3.92	3.91
I_1 , %	57.2	61.5	54.1	58.1	57.7	49.3
$\beta_1 \cdot 10^2$, эВ	4.14	4.51	3.85	4.22	4.36	3.81
λ_2 , нм	330	330	329	328	328	329
E_{02} , эВ	3.76	3.75	3.77	3.79	3.78	3.77
I_2 , %	42.8	38.5	45.9	41.9	42.3	50.7
$\beta_2 \cdot 10^2$, эВ	7.95	7.95	7.33	7.87	7.77	7.57

покрытия в одну из кристаллических форм TiO_2 , где титан находится в октаэдрическом окружении, не происходит.

Поскольку в условиях эксплуатации баллоны рентгеновских трубок находятся под воздействием не только высоких рабочих температур, но и рассеянного ионизирующего излучения, было изучено влияние одновременного воздействия термовакuumной обработки при $480^\circ C$ и рентгеновских лучей на структуру и свойства синтезированных покрытий.

На поверхности образцов $100TiO_x$ -P и $200TiO_x$ -P титаноксидные наночастицы под действием высокой температуры и излучения увеличивают свой латеральный размер и спекаются (рис. 2 и 3, III). При этом границы контакта отдельных наночастиц прослеживаются только при сканировании в режиме фазового контраста (рис. 2 и 3, III, Б). По-видимому, воздействие рентгеновского излучения интенсифицирует процесс рекристаллизации титаноксидных структур, в результате чего на поверхности стекла формируется поликристаллическое покрытие.

Морфология титаноксидного слоя, сформированного в ходе проведения 300 циклов МН, после термовакuumной обработки, совмещенной с рентгеновским облучением (образец $300TiO_x$ -P), практически не изменяется (рис. 4, III) — покрытие остается однородным, с латеральными размерами отдельных частиц, совпадающими с результатами оценки размеров, полученными на образце $300TiO_x$ -Т (рис. 4, II). Таким образом, исходя из данных АСМ, можно сделать вывод о формировании в ходе проведения 300 циклов МН покрытия, стабильного в условиях эксплуатации рентгеновских трубок.

Проведение элементного анализа методом РМСХА образцов $300TiO_x$, $300TiO_x$ -Т и $300TiO_x$ -P (табл. 3) позволило установить, что в результате проведения химического модифицирования на поверхности стекла формируется титаноксидный слой, в составе кото-

рого количество титана оценивается как 0.0126 моль TiO_x /моль SiO_2 . При этом в составе титаноксидного слоя обнаружен избыток атомов кислорода сверх стехиометрического количества.

Проведение термовакuumной обработки при $480^\circ C$ приводит к формированию более плотного экранирующего слоя TiO_x , который снижает предельную глубину, на которую проникает возбуждение РМСХА, относительно образца $300TiO_x$, что выражается в повышении отношения TiO_x/SiO_2 в составе анализируемого образца (табл. 3). При этом наблюдается снижение содержания атомов кислорода в функциональном слое до значений, соответствующих слабому анионному дефициту оксидов титана. Рентгеновское облучение (образец $300TiO_x$ -P) не изменяет соотношения TiO_x/SiO_2 по сравнению с образцом $300TiO_x$ -Т, но сопровождается усилением кислородного дефицита в составе титаноксидного покрытия (табл. 3).

Сопоставляя электрофизические характеристики модифицированных стекол (табл. 4), необходимо отметить, что формирование на поверхности боросиликатного стекла титаноксидного слоя приводит к повышению проводимости системы на два порядка [до $(0.5-1.0) \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \square$] и возрастает по мере увеличения толщины титаноксидного покрытия.

Проведение термовакuumной обработки модифицированных стекол сопровождается существенным (еще на 8–9 порядков) повышением проводимости системы, достигающей величины $5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \square$ для образца $300TiO_x$ -Т. Такое увеличение поверхностной проводимости может быть обусловлено как появлением в данных условиях вакансий в анионной подрешетке TiO_2 , обнаруженным в ходе анализа данных РМСХА (табл. 3), и свободных электронов в составе покрытия, так и локальным образованием полиэдров низших оксидов (Ti_2O_3 , Ti_3O_5), обладающих более высокой проводимостью по сравнению с TiO_2 [12].

Таблица 3

Химический состав образцов стекол по данным рентгеновского микроспектрального химического анализа

Образец	Состав, мас%						Избыток/недостаток атомов кислорода, мас%	TiO_x/SiO_2 , моль/моль
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2		
Исходное стекло	70.1	19.5	3.1	3.3	4.0	0.0	0.0	
$300TiO_x$	69.8	19.4	2.6	2.9	4.1	1.2	3.5	0.0126
$300TiO_x$ -Т	69.4	19.3	2.7	3.3	4.0	1.5	-0.1	0.0163
$300TiO_x$ -P	69.4	19.3	2.7	3.3	3.9	1.5	-2.2	0.0164

Таблица 4
Удельная поверхностная электропроводность исследуемых образцов

Образец	Электропроводность σ , См·□		
	до испытаний $\sigma \cdot 10^{14}$	после термической обработки $\sigma \cdot 10^5$	после термической обработки и облучения $\sigma \cdot 10^5$
Исходное стекло	0.01	—	—
100TiO _x	0.5	1.4	0.5
200TiO _x	0.5	3.3	0.3
300TiO _x	1.0	5.0	3.3

Несмотря на возможность обеспечения проводящих свойств титаноксидных покрытий за счет трех компонентов: электронной (σ_e), дырочной (σ_h) и ионной проводимости (σ_{ion}), проявляющих различную зависимость от окружающей газовой среды (давления кислорода p_{O_2}) [13]:

$$\sigma_S = \sigma_e^0 p_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^0 p_{O_2}^{1/4} + \sigma_{ion}, \quad (2)$$

в условиях эксплуатации электровакуумных приборов ($p \leq 10^{-3}$ Па) доминирующей (95–97%) является проводимость по электронному механизму [13] с частичным участием ионной проводимости кислорода по вакансионному механизму.

Контакт с вакуумной средой повышает количество вакансий в анионной подрешетке и соответственно повышает проводимость материала. Однако нарушения в кристаллической решетке, вызванные воздействием ионизирующего излучения (например, активация перехода катиона из узла решетки в междоузельное пространство или радиационная перестройка ближнего окружения атомов в приповерхностном слое [14], вплоть до аморфизации материала), создают локальные участки дополнительного рассеяния электронов (и понижения проводимости материала для электронной составляющей).

Облучение снижает проводимость поверхностного слоя для покрытий 100TiO_x-Р и 200TiO_x-Р на порядок, тогда как для образца 300TiO_x-Р проводимость титаноксидного слоя остается на уровне $3.3 \cdot 10^{-5}$ См·□. Повидимому, рентгеновское излучение кроме активации удаления атомов кислорода из анионной подрешетки TiO₂ (тем самым повышающего поверхностную проводимость системы по ионному механизму) способствует образованию еще и радиационных дефектов в структуре функционального слоя, повышающих его омическое сопротивление для электронной проводимости. В итоге общее изменение проводимости

покрытия соотносится с вкладом различных механизмов электропроводности в условиях эксплуатации рентгеновских трубок.

Выводы

1. Впервые изучено комплексное воздействие температуры и рентгеновского излучения в вакууме на структуру, состав и свойства титаноксидного нанопокрyтия различной толщины, сформированного методом молекулярного наслаивания на внутренней поверхности стеклянных баллонов рентгеновских трубок.

2. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что совместное действие температуры и рентгеновского излучения в вакууме приводит к рекристаллизации титаноксидного покрытия, сформированного на поверхности боросиликатного стекла путем проведения 100, 200 и 300 циклов молекулярного наслаивания, с образованием плотного поликристаллического покрытия. При этом наименьшие трансформации происходят в титаноксидном слое, полученном в результате проведения 300 циклов обработки стекла парами TiCl₄ и H₂O.

3. Согласно данным электронной спектроскопии диффузного отражения формируемый методом молекулярного наслаивания на поверхности боросиликатного стекла функциональный слой состоит из сильно искаженных титаноксидных полиэдров тетраэдрической координации, при этом координационное состояние атомов титана не изменяется в ходе термовакуумной обработки.

4. Установлено, что в ходе эксплуатации рентгеновских трубок с титаноксидным покрытием происходит удаление атомов кислорода из состава функционального слоя, что оказывает влияние на его электрофизические характеристики.

Благодарности

Авторы признательны к.х.н., доценту кафедры ХНиМЭТ СПбГТИ(ТУ) Н. В. Захаровой за получение спектров ЭСДО и к.т.н., начальнику технологического отдела АО «Светлана-Рентген» Г. Л. Брусиловскому за содействие в испытаниях баллонов рентгеновских трубок.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект 16.1798.2017/4.6).

Конфликт интересов

Соавтор Малыгин А. А. заявляет, что он является заместителем главного редактора «Журнала прикладной химии», у остальных соавторов конфликт интересов отсутствует.

Информация об авторах

Кочеткова Анна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3510-5051>

Соснов Евгений Алексеевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1639-9514>

Малков Анатолий Алексеевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9219-4759>

Антипов Владимир Викторович, зав. лаб. кафедры ХНиМЭТ СПбГТИ(ТУ), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4591-2324>

Куликов Николай Александрович, к.т.н., директор АО «Светлана-Рентген», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9588-7887>

Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

Список литературы

- [1] Chiappim W. Jr, Pessoa R. S., Fraga M. A., Maciel H. S. // Figshare. 2017. 21 p. URL: https://figshare.com/articles/Manuscript_-_History_ALD_TiO2_part_I_-_v1_pdf/5469331/5 (дата обращения: 20.02.2019).
- [2] Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications / Ed. by A. S. H. Makhlof, I. Tiginyanu. Cambridge, UK: Woodhead Publ. Ltd, 2011. 428 p.
- [3] Малыгин А. А., Малков А. А., Соснов Е. А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939–1962 [*Malygin A. A., Malkov A. A., Sosnov E. A. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. N 11. P. 1939–1962*].
- [4] Van Bui H., Grillo F., Van Ommen J. R. // Chem. Commun. 2017. V. 53. N 1. P. 45–71.
- [5] Беляев А. П., Малыгин А. А., Антипов В. В., Рубец В. П. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 3. С. 465–467 [*Belyaev A. P., Malygin A. A., Antipov V. V., Rubets V. P. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. N 3. P. 495–497*].
- [6] Брусиловский Г. Л., Куликов Н. А., Малков А. А., Малыгин А. А., Силин В. А. Рентгеновские трубки: Устройство, применение, проблемы электрической прочности и нанотехнологические подходы ее повышения. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2012. 184 с.
- [7] Малков А. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А., Куликов Н. А., Брусиловский Г. Л., Калиникос Е. Г. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 1. С. 100–105 [*Malkov A. A., Sosnov E. A., Malygin A. A., Kulikov N. A., Brusilovsky G. L., Kalinikos E. G. // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. N 1. P. 70–74*].
- [8] Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C. C. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. N 7. P. 1043–1056.
- [9] Bak T., Burg T., Kang S.-J. L., Nowotny J., Rekas M., Sheppard L., Sorrell C. C., Vance E. R., Yoshida Y., Yamawaki M. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. N 7. P. 1089–1095.
- [10] Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с. [*Kiselev A. V., Lygin V. I. Infrared Spectroscopy in Surface Compounds. New York, USA: John Wiley and Sons, 1975. 384 p.*].
- [11] Химия поверхности кремнезема / Под ред. А. А. Чуйко. Т. 1. Ч. 1. Киев: ИХП НАН Украины, 2001. 736 с.
- [12] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с. [*Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. New York, USA: Wiley-Intersci., 1972. 382 p.*].
- [13] Nowotny J., Radecka M., Rekas M., Sugihara S., Vance E. R., Weppner W. // Ceram. Int. 1998. V. 24. N 8. P. 571–577.
- [14] Байбеков Р. Ф., Белопухов С. Л., Клинов Ф. М. // Изв. Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2008. № 2. С. 140–145.