

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПОСЛЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СИСТЕМУ КРИСТАЛЛ-ВОЗДУХ

Рассмотрены особенности кристаллического строения ионных кристаллов в сравнении со структурой щелочно-галоидных микрокристаллов после воздействия рентгеновского и гамма излучений на систему кристалл/воздух. Дана характеристика структуры обработанных микрокристаллов. Выявлена зависимость структуры обработанных кристаллов в зависимости от дозы облучения. Обсуждено значение исследованных радиационно-стимулированных гетерогенных реакций для химии атмосферного солевого аэрозоля.

Ключевые слова: щелочно-галоидные кристаллы, ионизирующее излучение, поверхностный слой, электронная микроскопия.

Введение

Щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК) широко используются в научных исследованиях в связи с изучением действия ионизирующих излучений на твердые тела [1]. В результате исследований было установлено, что действие ионизирующих излучений инициирует гетерогенные реакции в системе кристалл / атмосферный воздух [2, 3]. Однако, механизмы, промежуточные стадии и продукты реакций радиационно-химических гетерогенных реакций в системе ЩГК / атмосферный воздух в настоящее время не достаточно хорошо изучены [4, 5].

В последние десятилетия проводятся многочисленные лабораторные исследования чувствительности тропосферного озона к химии морского солевого аэрозоля, в состав которого входят щелочно-галоидные частицы [6-8]. Морская соль вносит около 60 процентов в бюджет глобального аэрозоля. Морской аэрозоль образуется главным образом под механическим действием волн на поверхности океана. Главный процесс образования - разрушение пузырьков воздуха [9].

Гетерогенные реакции атмосферных щелочно-галоидных частиц в составе морского солевого аэрозоля являются потенциальным источником хлора в атомарном виде [10, 11]. Атомы хлора могут вносить значительный вклад в баланс озона в тропосфере. Они могут реагировать непосредственно с озоном, с органическими веществами и могут приводить к образованию озона в присутствии достаточного количества оксидов азота (NO_x). Озон играет критическую роль в химии и в радиационном балансе тропосферы. Понимание факторов, управляющих уровнями озона в

тропосфере, является важным в решении разнообразных проблем глобальной химии и изменения климата [10 - 12].

Реакции с участием щелочно-галоидных кристаллов, особенно те, которые приводят к образованию соединений, предшествующих образованию атомного хлора, представляют большой интерес и в настоящее время [6 - 8]. Щелочно-галоидные кристаллы и атмосферная радиоактивность могли бы служить уникальными маркерами химии атомов хлора в тропосфере [9, 13]. Следовательно, их взаимодействие важно определить и изучить. В ряде работ отмечено, что необходимо лучше характеризовать естественно образующиеся частицы аэрозоля для определения количественных эффектов антропогенных факторов [6 - 8].

Механизмы, промежуточные стадии и продукты реакций радиационно-химических гетерогенных реакций в системе щелочно-галоидный кристалл / атмосферный воздух не рассматриваются в атмосферной химии [6 - 8, 10, 11] и к настоящему времени еще не достаточно хорошо изучены в радиационной физикохимии [12, 13]. Таким образом, актуальна задача дальнейшего исследования радиолиза системы ЩГК/воздух. Последовательный анализ этих процессов открывает путь к пониманию механизма и определению оптимальных условий проведения этого гетерогенного процесса. Дискуссионность проблемы атмосферных гетерогенных реакций с участием ЩГК делает необходимым детально исследовать процесс преобразования кристаллов в системе кристалл/воздух при действии факторов химии высоких энергий.

Целью настоящей работы является исследование последовательности образования твердых фаз продуктов гетерогенного взаимодействия, полученных радиолизом системы ЩГК/воздух.

Эксперимент

Для исследования и идентификации твердых продуктов реакций, образующихся на границе раздела фаз, использовались ЩГК различного состава. Наиболее перспективными с точки зрения исследований атмосферных реакций и воспроизводимости результатов оказались кристаллы NaCl, KCl, KBr, выращенные в нитевидной форме и имеющие хорошо развитую поверхность боковых граней. НК выращивались через пористую перегородку (метод Амелинка). Для выращивания кристаллов использовались насыщенные водные растворы соответствующих солей марки «ос. ч.». Сформировавшиеся кристаллы показаны на рис. 1.



Рис. 1. Нитевидный кристалл и кристаллографическая индексация граней и направлений в кристалле

Продукты гетерогенных реакций изучались на поверхности боковых граней НК. Исходные кристаллы не имели нарушений геометрического рельефа, видимых с помощью оптического микроскопа. Диаметр таких кристаллов составлял 10-50 мкм, длина – до 10 мм. НК содержат минимальное исходное количество примесей и дефектов кристаллического строения (вакансий, дислокаций, границ блоков). Поверхность НК содержит минимальное количество выходов дислокаций. На ней отсутствуют ступени скола. Использование НК позволило исключить механические виды подготовки образцов (раскалывание, шлифование и полирование).

Источниками рентгеновского излучения служили рентгеновские трубки БСВ-2 (мед-

ный антикатод) и БХВ-7 (хромовый антикатод), питание которых осуществлялось от рентгеновского аппарата УРС-60. Режим работы рентгеновской трубки БСВ-2: $U=45$ кВ, $I=20$ mA, мощность экспозиционной дозы = $2 \text{ P}\cdot\text{с}^{-1}$, мощность излучения в условиях эксперимента = $3 \text{ P}\text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Режим работы рентгеновской трубки БХВ-7: $U=30$ кВ, $I=10$ mA, мощность экспозиционной дозы = $500 \text{ P}\cdot\text{с}^{-1}$, мощность излучения в условиях эксперимента = $830 \text{ P}\text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

Дозиметрические измерения выполнялись дозиметром ИДМД-1.

Для исследования продуктов реакций использовались методы электронно-микроскопического анализа и электронные микроскопы УЭМВ-100, JEM-7.

Обсуждение результатов

ЩГК обладают способностью к взаимодействию с воздухом при воздействии рентгеновского излучения. Облучение рентгеновскими лучами инициирует гетерогенные реакции в системе кристалл/воздух. Наряду с облучением существенными факторами являются температура, состав, давление и влажность воздуха, в котором проходит реакция.

Продукты гетерогенных реакций представляют собой микрокристаллы, расположенные на границе раздела кристалл/воздух. Электронная микроскопия (ЭМ) является основным методом идентификации образующихся кристаллических фаз. Она позволяет установить прошла ли реакция, образовался ли продукт, присутствуют побочные или промежуточные фазы. По данным электронной микроскопии установлена последовательность образования фаз на поверхности ЩГК при обработке образцов в системе кристалл/воздух под воздействием рентгеновского излучения.

Важнейшие результаты при изучении процессов образования твердых продуктов реакций были получены средствами ЭМ. Применение ЭМ показало, что твердые продукты реакций представляют собой высокодисперсные системы, устойчивость которых изменяется в процессе роста с увеличением массы образующего вещества. При использовании метода ЭМ наблюдается образование поверхностных пленок, сопровождающееся многообразием форм роста частиц (продуктов реакций) и определяющееся совокупностью процессов изменения фазового состава, структуры, формы частиц, а также и процессов их взаимодействия [16].

Изучение механизма образования структуры пленок предполагает наблюдение форм роста и обобщение полученных экспериментальных данных. Особенности изменения форм роста частиц в соответствии с механизмами ПЖ (пар – жидкость) и ПК (пар – кристалл) при изменении температуры (Тпл – температура плавления) показаны схематично на рис. 2 [17].



Рис. 2. Схема изменения форм роста частиц конденсатов легкоплавких металлов при изменении температуры

Как видно на схеме, образующиеся частицы имеют плоскую форму и стелятся по подложке, внутри частиц выявляются границы зерен и дефекты кристаллического строения. Плоская форма частиц объясняется тем, что зародыш разрастается по прилегающему к подложке контуру путем присоединения атомов, мигрирующих по свободной от зародышей поверхности подложки. Стягивание плоского зародыша в каплю (как в случае ПЖ - механизма) не происходит. Частицы, образующиеся по ПК-механизму, могут иметь криволинейные контуры или кристаллографическую огранку.

Малые размеры зародышей, затрудняющие их прямое наблюдение. Поэтому при кристаллизации продуктов реакции использован метод облучения, при котором исходный кристалл после выдержки при исследуемой дозе облучения подвергался покрытию углеродной пленкой для получения реплики. При этом возникшие зародыши поверхностной фазы продуктов реакций фиксируются угольной пленкой. Метод реплик был использован для исследования форм роста продуктов реакций на поверхности обрабатываемых кристаллов.

Формы роста продуктов реакций в системе кристалл/воздух при рентгеновском облучении были изучены при исследовании поверхностей боковых граней нитевидных кристаллов NaCl, KCl и KBr (рис. 3).

Полученные ЭМ данные свидетельствуют о том, что на начальных стадиях облучения поверхность кристалла не содержит изменений, которые определяются использованными методами ЭМ. При более длительном облучении наблюдается появление зародышей новой фазы, а затем и островков продуктов реакций, которые первоначально имеют форму капель.

Изучение изменения структуры продуктов реакции с утолщением пленки показывает, что рост продуктов происходит с участием процесса коалесценции частиц [17]. Коалесценция - явление, при котором две или несколько изолированных частиц конденсированной фазы сливаются в один сплошной островок, что сопровождается уменьшением отношения свободной поверхности к объему. Схематично три стадии слияния двух частиц схематически показаны на рис. 3: На рисунке линия Г-Г показывает положение межзеренной границы между островками с разной ориентацией в начальный момент соприкосновения (а), при постепенном слиянии островков (б) и в момент вытеснения межзеренной границы Г-Г (в).

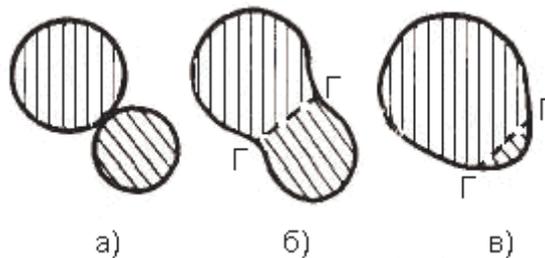


Рис. 3. Схема срастания частиц при коалесценции:

а) соприкосновение, б) слияние, в) вытеснение межзеренной границы Г-Г

Разработка систематики форм роста продуктов реакций включает две характеристики: чередование агрегатных состояний, механизм взаимодействия соприкасающихся частиц [17].

Полученные экспериментальные данные показывают, что в зависимости от условий образования продуктов реакций на поверхности исходных кристаллов происходит образовании частиц. При низких дозах облучения ЦГК в системе кристалл/воздух рост продуктов реакций идет по ПЖ - механизму с коалесценцией частиц образующейся конденсированной фазы. Частицы приобретают сферическую форму, что соответствует представлениям о конденсации через жидкую фазу (по

ПЖ механизму), как показано на рис. 3, а также форму объемных многогранников с кристаллографической огранкой (рис. 4). Объемные многогранники образуются путем кристаллизации жидкоподобных капель при изменении интервала доз (по ПК механизму). ЭМ анализ частиц в кристаллах NaCl и KCl проведен для комнатной температуры и дозы облучения $4 \cdot 10^6 \text{ Р} \cdot \text{см}^2$.

При использованных дозах облучения наблюдаются характерные формы роста частиц продуктов реакций на поверхности боковых граней обработанных нитевидных кристаллах KCl и NaCl. При повышенных дозах облучения на поверхности кристаллов KCl образуются плоские стелющиеся по подложке объемные частицы, выросшие по ПК - механизму. В этом случае конденсация происходит по ПК - механизму.

При низких дозах облучения на поверхности кристаллов NaCl наблюдаются объемные каплевидные частицы, образовавшиеся по механизму ПЖ, а также плоские стелющиеся по подложке объемные частицы, выросшие по ПК - механизму. Переход от плоских образований к объемным частицам происходит плавно и осуществляется в достаточно широком интервале доз.

При повышенных дозах облучения рост идет по ПК - механизму и наблюдается срастание частиц продуктов реакций без коалесценции, как показано на рис. 4.

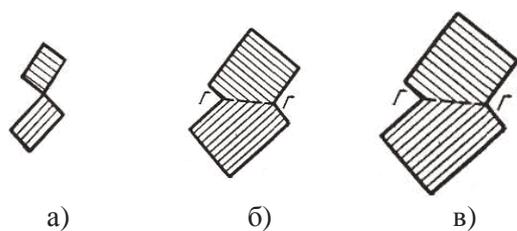


Рис. 4. Схема срастания частиц продуктов реакций без коалесценции

На схеме срастания частиц без коалесценции показано, как две кристаллические частицы срастаются друг с другом механически, без изменения огранки, взаимного расположения и ориентировки. Если две частицы имеют разные ориентировки, то объединенная частица представляет собой сросток, разделенный плоской границей Г - Г на рис. 4 б) и рис. 4 в). Описанная форма роста типична при конденсации по ПК - механизму. Однако она принципиально отличается от тех форм, рост

по которым сопровождается коалесценцией. Отличие касается характера взаимодействия соприкасающихся частиц. Для роста без коалесценции характерно то, что процесс образования зародышей прекращается на самой ранней стадии, отвечающей рис. 4, а. В последующем новые зародыши не образуются, а происходит лишь разрастание старых.

В случае роста с коалесценцией влияние частиц образующейся фазы приводит к тому, что освобождаются чистые участки кристалла подложки, на которых процесс образования зародышей возобновляется.

Исследование процесса образования продуктов реакций на поверхности обработанных нитевидных кристаллов ЭМ методами позволило выявить четыре стадии процесса образования продуктов.

Первая стадия (образование зародышей) характеризуется образованием мелких кристаллических зародышей (диаметром 20 - 50 Å, где Å (ангстрем) = 10^{-9} м), которая протекает внезапно через несколько минут после начала облучения. Плотность зародышей при этом составляет $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Вторая стадия - рост и коалесценция зародышей. При соприкосновении зародышей начинается их коалесценция, которая описывается схемой рис. 4. Коалесценция мелких зародышей длится несколько секунд и характеризуется уменьшением площади, занимаемой зародышами на подложке. В процессе коалесценции зародыши находятся в «жидко подобном» состоянии [16]. ЭМ наблюдения позволяют обнаружить присутствие жидкоподобной фазы при коалесценции. Благодаря коалесценции поверхность кристалла (подложки) освобождается и на освободившихся участках появляются новые зародыши, разрастающиеся до соприкосновения с большими образованиями, после чего коалесцируют с ними.

Третья стадия происходит с образованием каналов. Коалесценция крупных островков фазы продуктов реакций протекает с трудом и медленно. Такие островки, срастаясь, создают сетчатую структуру, пронизанную каналами.

Четвертая стадия - образование сплошной пленки продуктов реакций путем заполнения каналов. Заполнение каналов и пустот происходит как путем образования в них новых зародышей, так и путем присоединения вещества непосредственно из газовой фазы или адсорбированного слоя.

Коалесценция мелких и крупных островков фазы продуктов реакций протекает не-

одинаково. Зародыши коалесцируют даже в том случае, когда они не соприкасаются друг с другом. Перенос вещества в этом случае осуществляется путем поверхностной диффузии по подложке. Такие зародыши могут также механически перемещаться по подложке и сливаться друг с другом.

Островки больше 200 Å в поперечнике коалесцируют при соприкосновении друг с другом посредством поверхностной самодиффузии и переноса массы через контактный канал. Одновременно протекает объемная самодиффузия. Если коалесцируют два островка с различной ориентировкой, то возникает внутренняя межзеренная граница ($\Gamma - \Gamma$), показанная на рис. 3 и рис. 4. Такая граница смещается и выходит из сливающегося образования путем объемной диффузии. Коалесценция, представляющая собой слияние нескольких островков, может сопровождаться рекристаллизацией, приводящей к тому, что взаимно разориентированные островки приобретают при слиянии единую ориентировку.

В процессе коалесценции возможно объединение в один островок до сотни зародышевых образований. Такой островок становится монокристалльным зерном сплошной плёнки. Отсюда вытекает возможность изучения процесса коалесценции для описания механизма формирования структуры сплошной пленки, так как конечный размер зерна в пленке определяется не столько плотностью зародышевых образований, сколько интенсивностью процесса коалесценции.

Структура поверхностных кристаллических продуктов реакций. Декорирование золотом, как довольно тонкий метод изучения различных дефектов на поверхности ЦГК, используется в ЭМ исследованиях. ЭМ декорирование золотом используется для выявления дефектов, находящихся на поверхности твердых тел, для выявления различных примесей и коллоидальных частиц в ШГК [16].

Метод ЭМ декорирования золотом применялся в настоящей работе для изучения поверхностных продуктов реакций. Результаты декорирования исходных необлученных нитевидных кристаллов NaCl приведены на рис. 5. Анализ картины декорирования показывает, что исходная поверхность нитевидного кристалла обладает высоким совершенством и декорирующие частицы золота распределены на ней равномерно. Это свидетельствует об отсутствии дефектов структуры.

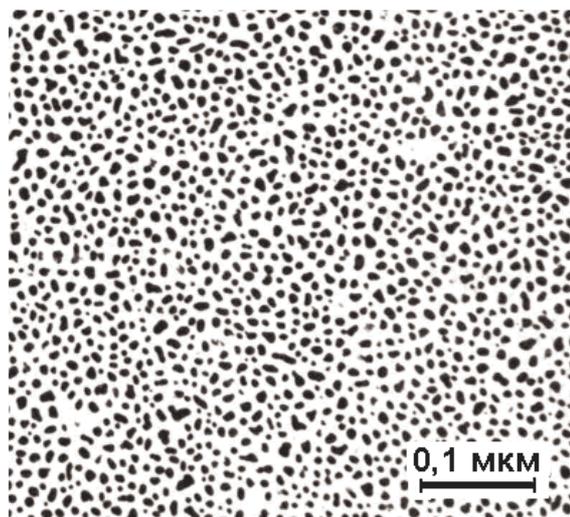


Рис. 5. Картина декорирования золотом поверхности боковой грани исходного нитевидного кристалла NaCl

Отлична от представленной на рис. 5 картина декорирования поверхности облученного нитевидного кристалла NaCl. На рис. 6 показана поверхность нитевидного кристалла, обработанного рентгеновским излучением дозой $3 \cdot 10^4 \text{ Р} \cdot \text{см}^{-2}$ в системе кристалл/воздух при $T = 20^\circ \text{ С}$. Методом декорирования на поверхности боковой грани (100) обработанного кристалла выявлены продукты реакций, имеющие кубическую форму. Ребра кристаллитов направлены вдоль $\langle 100 \rangle$ в плоскости (100) облученного кристалла. При облучении кристаллов происходит возникновение и рост частиц с образованием коагулированных конгломератов обусловлено влиянием продуктов радиолиза газов, входящих в состав атмосферного воздуха.

Продукты взаимодействия газов (азот и кислород) создают на поверхности кристаллов и образовавшихся частиц продуктов реакции адсорбированные слои, которые препятствуют слиянию частиц. При увеличении дозы облучения отношение скорости поступления к поверхности обрабатываемого кристалла газовых молекул к скорости поступления продуктов радиолиза облучаемого кристалла убывает, что замедляет образование поверхностных адсорбированных слоев газовых молекул.

На электронно-микроскопическом снимке (рис. 6) видны ограниченные кристаллы диаметром до 50 нм. В то же время в отдельных областях сохраняется высокая дисперсность кристаллов - их средний диаметр составляет

20 нм. При облучения усиливается освобождение энергии при адсорбции. Этот процесс можно рассматривать как разогрев поверхности частиц конденсированной фазы потоком адсорбируемых атомов (молекул), что должно привести к ускорению поверхностной миграции и тем самым к ускорению коалесценции. Так как одна гранула отделена от другой слоем адсорбированных веществ, кристаллизация каждой гранулы протекает преимущественно самостоятельно, как показано на рис. 6

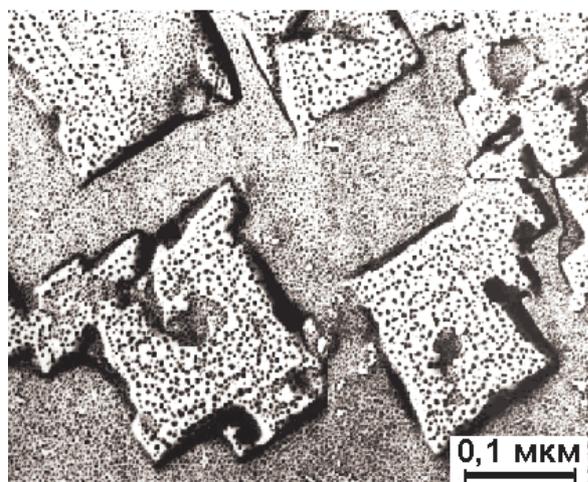


Рис. 6. Картина декорирования золотом поверхности боковой грани (100) обработанного нитевидного кристалла NaCl

Кристаллизация дает ключ к пониманию процесса образования слоя из продуктов реакций в обработанных кристаллах при различных формах роста поверхностной фазы. Для количественной характеристики этого эффекта была определена связь между дозой облучения и температурой процесса образования новой поверхностной фазы конденсации (рис. 7). Эксперименты по облучению на воздухе при различных температурах исследуемых кристаллов показали, что этот фактор оказывает значительное влияние на кинетику поверхностных процессов. Для этих опытов были использованы нитевидные кристаллы KBr, KCl, NaCl. Образцы облучались на воздухе при заданных температурах (относительная влажность воздуха составляла 35%). При этом все остальные условия облучения оставались неизменными. По ЭМ данным был рассчитан объем РК, приходящийся на единицу поверхности облучаемого кристалла и получены зависимости, приведенные на рис. 7, на котором показана кинетика накопления

продуктов реакций на поверхности нитевидного кристалла KBr после воздействия рентгеновского излучения на систему кристалл/воздух при облучении одинаковой дозой ($8 \cdot 10^6$ Р·см⁻²) и при изменении температуры в диапазоне от 273 до 373 К.

Анализ температурных зависимостей образования РК свидетельствует о том, что с увеличением температуры кристалла объем новых фаз на единице поверхности кристаллов при облучении дозами до $8 \cdot 10^6$ Р·см⁻² уменьшается. Особенно резкое замедление процесса наблюдается при температурах выше 330 К (для кристаллов NaCl, KBr, KCl).

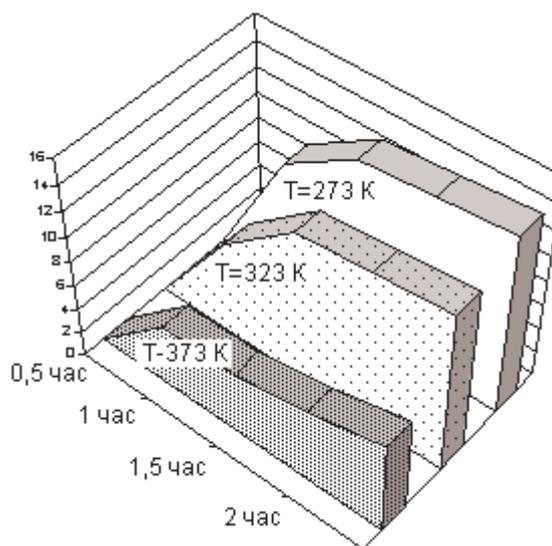


Рис. 7. Накопление продуктов реакций на поверхности нитевидного кристалла KBr

Таким образом, условия образования поверхностного слоя продуктов реакций при кристаллизации новых фаз в виде кристаллических пленок сводятся к обеспечению контактов между частицами и образованием центров кристаллизации. Обобщая изложенные выше и известные по литературным источникам экспериментальные данные, можно выделить следующие типы структур в пленках, образованных на поверхности ионных нитевидных кристаллов при их облучении рентгеновскими лучами в системе кристалл/воздух: зарождение зародышей новой фазы; рост зародышей и их коалесценция; кристаллизация фаз; кристаллизация жидкоподобных пленок; роста кристаллитов новой фазы, который возникает и развивается благодаря выживанию кристаллитов, благоприятнее других расположенных на поверхности облучаемого кристалла; кристаллиты могут быть продолжени-

ем коалесценции, кристаллизации фаз; они могут приводить к образованию сплошной поликристаллической поверхностной пленки.

Исследование, выполненное методом ЭМ, показало, что облучение приводит к образованию поверхностного слоя, образец становится покрытым тонким слоем новой фазы через стадию образования ультрадисперсных зародышей новой фазы.

Заключение и выводы

1. Для целенаправленного изучения механизма роста тонких пленок и систематизации экспериментального материала необходимо выделить два основных вида роста частиц новой фазы (смена агрегатных состояний и взаимодействие частиц при их срастании).

2. Экспериментальные данные показывают, что одно агрегатное состояние образующихся фаз сменяется двояким путем: по ПК – механизму и по ПЖ (К) – механизму.

3. Частицы новой фазы срастаются посредством коалесценции, коагуляции, механически, без коалесценции.

4. В условиях облучения ЩГК в системе кристалл/воздух главными формами роста следует считать ПК – механизм с коалесценцией частиц, по ПК – механизму без коалесценции частиц,

5. Разновидность роста оказывает решающее влияние на механизм формирования структуры сплошной пленки, на закономерности образования структур на исходных кристаллах (подложках), соотношение между числом исходных зародышей и размером зерна в сплошной пленке, закономерности эпитаксиального роста, механизм формирования дефектной структуры пленки.

Литература

1. Лисицын В.М. Радиационная физика твердого тела. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2008. 172 с.

2. Губарева Т.В. Исследование радиационных изменений поверхности ионных нитевидных кристаллов. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Рига. - 1979 - 16 с.

3. Александров А.В., Алукер Э.Д., Васильев И.А. и др. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галоидных кристаллов. Рига: Зинатне. - 1989. - 244 с.

4. Губарева Т.В. Радиационно стимулированные гетерогенные реакции и морской аэрозоль// Изв. Вузов. Физика. 2008. № 11/3. С. 181-185.

5. Губарева Т.В. Гетерогенные реакции в системе щелочно-галоидный кристалл-воздух при активации рентгеновским излучением // Изв. вузов. Физика. 2011. № 1/2. С. 198- 204.

6. Lee J. D., McFiggans G., Allan J. D. Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer: the tropical North Atlantic experiments// Atmos. Chem. Phys. 2010. Vol. 10. № 3. P. 1031-1055.

7. Mahajan A. S., Plane J. M. C., Oetjen H. Measurement and modeling of tropospheric reactive halogen species over the tropical Atlantic Ocean//Atmos. Chem. Phys. 2010. Vol. 10. № 10. P. 4611-4624.

8. Furneaux K. L., Whalley L. K., Heard D. E. Measurements of iodine monoxide at a semi polluted coastal location//Atmos. Chem. Phys. 2010. Vol. 10. № 8. P. 3645-3663.

9. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Иностранная лит-ра, 1965. 424 с.

10. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Global Climate Change. – N.Y.: Wiley, 1998. – 1325 p.

11. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. San Diego: Academic Press. 2000. 850 p.

12. Озонный щит Земли и его изменения// Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хргиан А.Х. С-Пб.: Гидрометеоздат, 1992. 650 с.

13. Стыро Б.И. Самоочищение атмосферы от радиоактивных загрязнений. Л.: Гидрометеоздат, 1968. 288 с.

14. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.

15. Бугаенко Л. Т., Кузьмин М.Г., Полак Л. С., Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988. 368 с

16. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 450 с.

17. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.