

Министерство образования и науки Российской Федерации  
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ  
КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 011800.62 – Радиофизика

БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА

Установка для синтеза и получение образцов  
тонких пленок дисульфидов молибдена и  
вольфрама

**Работа завершена:**

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (М.А.Терешин)

**Научный руководитель:**

к.ф.-м.н., доцент кафедры КЭ и РС

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (Р.В.Юсупов)

**Заведующий кафедрой**

д.ф.-м.н., профессор

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (М.С. Тагиров)

Казань - 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. Теоретическая часть	
1.1. Структура дихалькогенидов переходных металлов.....	5
1.2. Электронная зонная структура дихалькогенидов.....	8
1.3. Свойства дихалькогенидов.....	11
1.4. Получение тонких пленок дихалькогенидов.....	15
2. Экспериментальная часть	
2.1. Экспериментальное оборудование .....	20
2.2. Анализ результатов .....	22
Заключение .....	25
Список литературы .....	26

## ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогенид – это название химического соединения типа  $MX_2$ . Иными словами, в данной структуре содержится два атома халькогена (элементы четвертой, пятой и шестой группы периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева, в которую входят кислород, сера, селен, теллур, полоний и т.д.), а также один атом металла. Такие структуры открывают перед исследователями большое разнообразие физических свойств. В частности, электрические свойства дихалькогенидов варьируются от полупроводниковых до сверхпроводящих в зависимости от различных условий. Благодаря этому факту имеются большие возможности для разработки и создания на базе этого класса соединений новых технологий.

Одна из них, предложенная недавно [1-3], называется валлейтроника (от англ. valleytronics), вполне может оказаться новой вехой в создании электронных устройств, позволяющих вмещать и обрабатывать большой объем информации. Данная технология опирается на тот факт, что зоны проводимости некоторых материалов, в частности, тонкослойных дихалькогенидов, имеют два или более минимума одинаковой энергии, приходящиеся на различные точки пространства импульсов. Чтобы создать устройство, работающее по такому принципу, необходимо контролировать количество электронов в этих минимумах, или долинах, тем самым получая долинную поляризацию [3-8].

Объектом исследования в настоящей дипломной квалификационной работе стало вещество, известное как дисульфид молибдена  $MoS_2$  – неорганическое бинарное химическое соединение четырехвалентного молибдена с двухвалентной серой. Дисульфид молибдена является перспективным материалом для использования его в создании устройств, основанных на принципе работы, описанном выше, вследствие того, что в углах первой зоны Бриллюэна у потолка валентной зоны имеются две энергетически-вырожденных долины.

Наибольшей перспективой как для исследований, так и будущих применений, обладает дисульфид молибдена в виде монослоев. Именно поэтому целью данной работы явилось получение тонких слоев дихалькогенидов, таких как  $WS_2$  и  $MoS_2$ , а также их дальнейшее изучение методами оптической спектроскопии.

Поставленная цель потребовала решения следующих задач:

1. Изучение необходимой литературы;
2. Собрать установку для синтеза монослоев;
3. Освоение метода получения тонких слоев путем синтеза в собранной установке;
4. Участие в проведении опытов по снятию экспериментальных данных методами оптической спектроскопии/микроскопии, а также обработка полученных результатов для дальнейшего изучения.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. СТРУКТУРА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Дихалькогениды переходных металлов представляют собой класс материалов с формулой  $\text{MX}_2$ , где  $\text{M}$  – переходной металл, элемент третьей, четвертой или пятой переходных групп периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (Ti, Ta, Mo, W и т.д.), а  $\text{X}$  – халькоген (S, Se, Te). Эти вещества имеют кристаллическую структуру, состоящую из слабо связанных между собой слоев  $\text{X-M-X}$ , каждый из которых представляет собой «сэндвич» из двух слоев атомов-халькогенов со слоем атомов металла  $\text{M}$  между ними (Рисунок 1). Связь атомов металла и халькогенов в данной упаковке является сильной, преимущественно ковалентной. Кроме того, атомы  $\text{M}$  и  $\text{X}$  в «сэндвиче» образуют двумерную гексагональную решетку. Смежные слои слабо связаны между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. Схематически структура объемного многослойного кристалла предоставлена на рисунке 2.

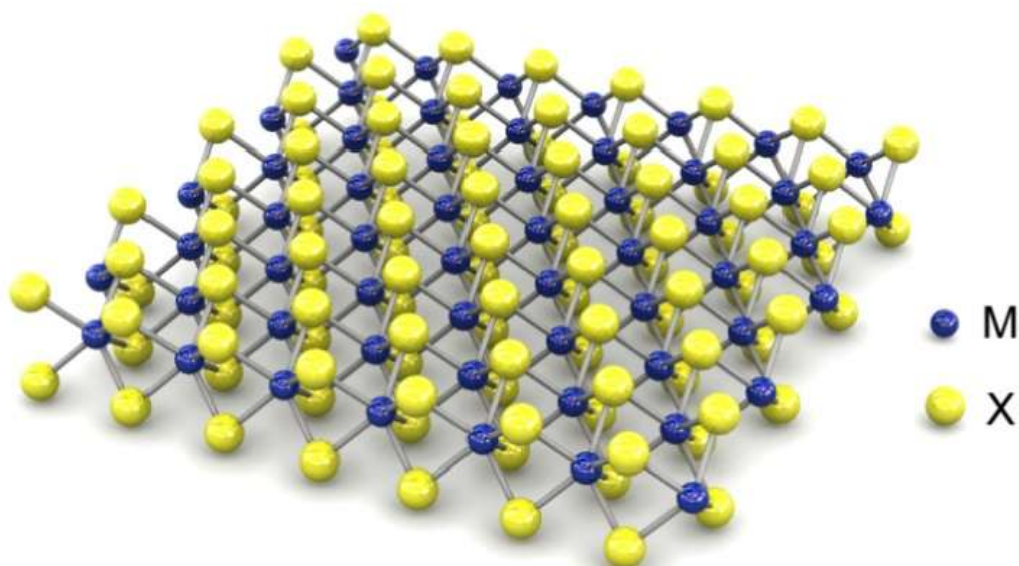


Рисунок 1 - Трехмерное схематичное представление одного слоя типичной  $\text{MX}_2$  структуры.

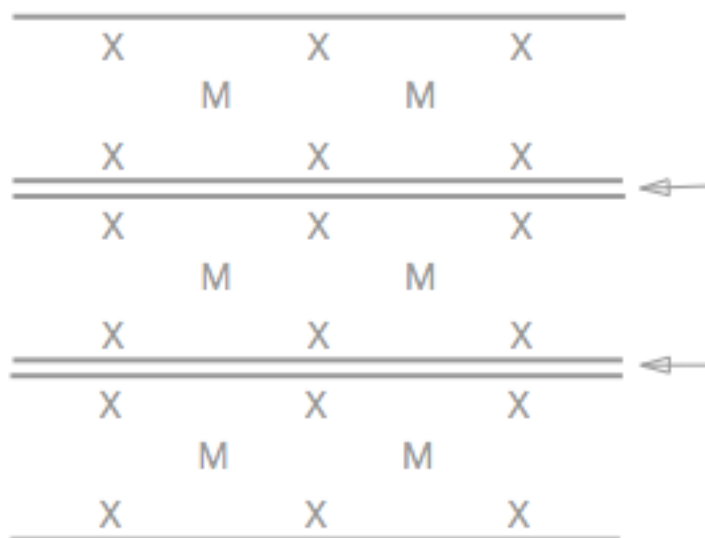


Рисунок 2 - Структура слоев в дихалькогенидах переходных металлов. Вид указан в направлении, параллельном слоям; стрелки указывают на связь Ван-дер-Ваальса.

В зависимости от относительного расположения двух плоскостей X-атомов, внутри «сэндвича» образуются две различные кристаллические структуры. В одной из них шесть атомов X окружают атом M, образуя октаэдр (B), а в другой - тригональную призму (A) (Рисунок 3).

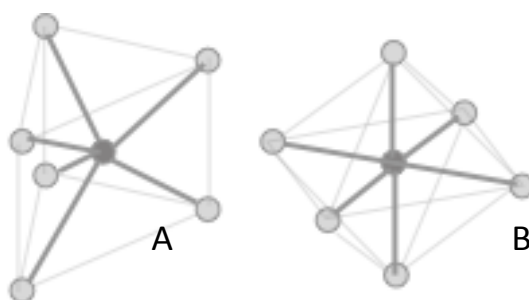


Рисунок 3 - Координационная геометрия кристаллической ячейки: А - тригональная призма, В - октаэдр.

Слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие слоев допускает различные вариации упаковки «сэндвичей»  $\text{MX}_2$  в кристалле вдоль оси, перпендикулярной слоям. Поэтому многие слоистые соединения существуют

в нескольких модификациях. Наиболее распространенные типы упаковки слоев продемонстрированы на рисунке 4.

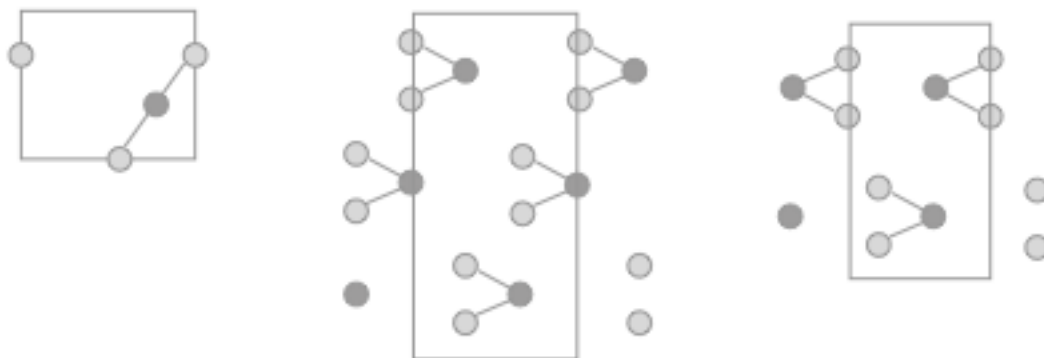


Рисунок 4 - Структура различных модификаций гексагональных слоистых соединений: А - 1Т, В - 3R, С - 2Н.

Тип упаковки характеризуется цифрой, большой буквой и дополнительными символами, если первые два знака не вносят полную определенность в структуре (1Т, 2Н, 3R, 4На, 4Нб, 6R). Цифра показывает число слоев в элементарной ячейке, большая буква характеризует тип кристаллической симметрии (Т - тригональная, Н - гексагональная, R - ромбоэдрическая). В 1Т модификации окружении металлического атома внутри «сэндвича» является октаэдрическим, в 2Н, 3R и 4На - тригональным. В остальных модификациях чередуются «сэндвичи» с октаэдрической и тригональной упаковкой.

## 1.2. ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА

В зависимости от конфигурации переходных металлов и халькогенов электронные характеристики дихалькогенидов переходных металлов варьируются от металлических до полупроводниковых. В таблице 1 приведены основные свойства дихалькогенидов.

Группа		-X <sub>2</sub>		
		-S <sub>2</sub>	-Se <sub>2</sub>	-Te <sub>2</sub>
IV	Ti	Полупроводниковые	Полупроводниковые	Полупроводниковые
	Hf	Полупроводниковые 3D: 1.95 эВ	Полупроводниковые 3D: 1.15 эВ	Полупроводниковые
	Zr	Полупроводниковые 3D: 1.75 эВ	Полупроводниковые	Полупроводниковые
V	V	Металлические	Металлические	Металлические
	Nb	Металлические Полупроводниковые	Металлические Полупроводниковые	Металлические
	Ta	Металлические Полупроводниковые	Металлические Полупроводниковые	Металлические
VI	Mo	Полупроводниковые 2D: 1.8 эВ 3D: 1.2 эВ	Полупроводниковые 2D: 1.5 эВ 3D: 1.1 эВ	Полупроводниковые 2D: 1.1 эВ 3D: 1.0 эВ
	W	Полупроводниковые 2D: 2.1 эВ 3D: 1.4 эВ	Полупроводниковые 2D: 1.7 эВ 3D: 1.2 эВ	Полупроводниковые 2D: 1.1 эВ
VII	Tc			
	Re	Полупроводниковые	Полупроводниковые	
VIII	Pd	Полупроводниковые	Полупроводниковые	Металлические Полупроводниковые
	Pt	Полупроводниковые 3D: 0.7 эВ	Полупроводниковые 3D: 0.1 эВ	Металлические

Таблица 1 - Некоторые электронные свойства слоистых дихалькогенидов.

Рассмотрим зонную структуру данного класса веществ на примере яркого представителя данных структурных соединений - дисульфида молибдена. Принадлежит к семейству дихалькогенидов переходных металлов,



дисульфид молибдена широко применяется во многих областях. Наиболее часто используется в качестве катализатора гидродесульфуризации, фотокатализатора, фотоэлемента, а также в виде сухой смазки, ввиду его отличительных электронных, оптических и каталитических свойств. Дисульфид молибдена может быть легко получен путем механического расщепления при помощи скотча или же путем интеркаляции лития.

Данное вещество в виде монокристалла является полупроводником с непрямой запрещенной зоной, ширина которой  $-1.2$  эВ, и простирающаяся от потолка валентной зоны в точке  $\Gamma$  до дна зоны проводимости в точке, расположенной между  $\Gamma$  и  $K$  точками (Рисунок 5А). Стоит отметить, что существует и прямой переход в кристаллическом многослойном дисульфиде молибдена, расположенный в точке  $K$ . Однако, наиболее интересные свойства проявляются при исследовании однослойного дисульфида молибдена (и всех дихалькогенидов переходных металлов, соответственно), нежели многослойного.

В зависимости от количества слоев в кристалле, будет меняться и основной непрямой переход сквозь запрещенную зону в следствии квантового эффекта удержания. Однослойный  $\text{MoS}_2$  является уже прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной  $1.8$  эВ (Рисунок 5В). Данный факт говорит о том, что в таком качестве он идеально подходит для применения в оптоэлектронике вследствие того, что и потолок валентной зоны, и дно зоны проводимости расположены прямо в точках  $K(K')$  двумерной гексагональной зоны Бриллюэна.

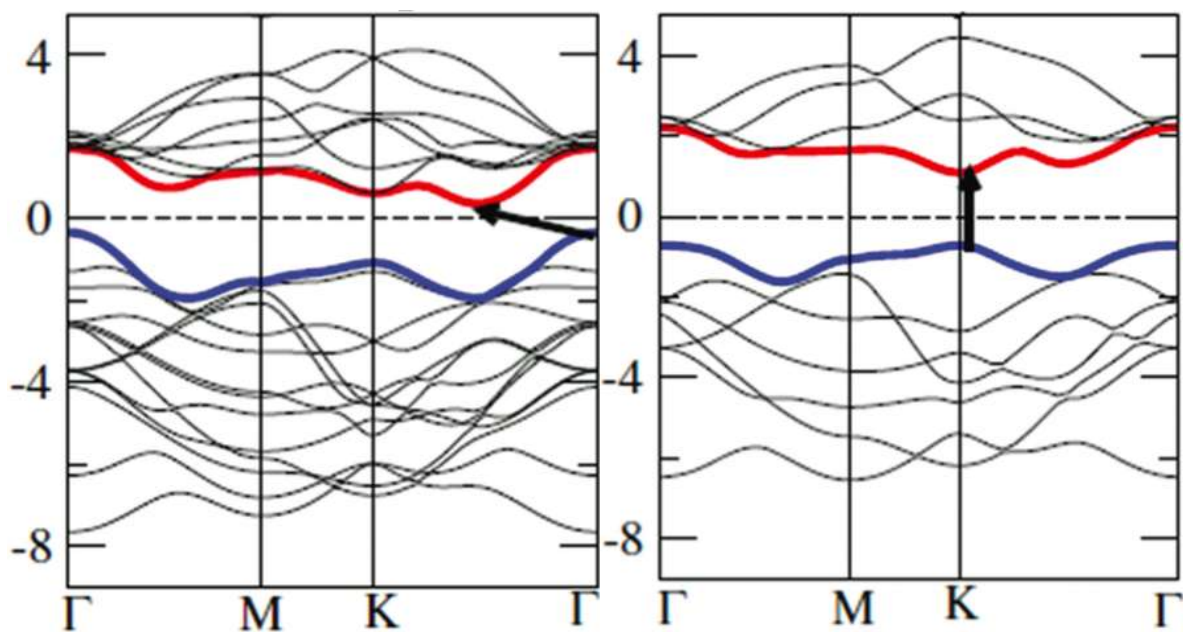


Рисунок 5 - Зонная структура дисульфида молибдена в зависимости от количества слоев (А - многослойный кристалл, В - однослойный). Стрелки указывают на основную запрещенную зону (А - непрямая, В - прямая) для каждой из систем.

### 1.3. СВОЙСТВА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ

Перейдем к рассмотрению важнейших свойств дихалькогенидов переходных металлов, благодаря которым они и стали такими популярными и перспективными для использования в электронике и оптоэлектронике. Данный раздел будет рассматриваться на пример дисульфида молибдена.

Инверсионная симметрия, наличествующая в кристалле и тонких слоях  $\text{MoS}_2$  с четным количеством слоев, явственно нарушается при рассмотрении тонких слоев данного кристалла с нечетным количеством слоев, что приводит к различию в правилах отбора для оптических переходов, отвечающих различным долинам. Межзонные переходы в непосредственной близости от точек  $K(K')$  оказываются разрешены соответственно для правой (левой) круговой поляризации  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) (Рисунок 6). Прямой межзонный переход из двух вырожденных долин и зависимость от долины правил отбора для оптических переходов, предоставляют возможность оптически создавать, детектировать и управлять долинной поляризацией в однослойном дисульфиде молибдена.

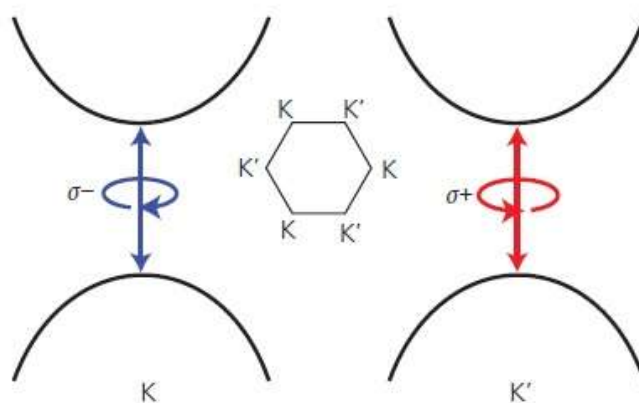


Рисунок 6 - Схема зависящих от долины правил отбора для оптических переходов в  $\text{MoS}_2$ .

На рисунке 7, представленном ниже, наблюдается спектр циркулярно-поляризованной люминесценции идеального однослойного дисульфида

молибдена[9]. Наблюдается максимум примерно вблизи 1.86 эВ с правым или левым циркулярно-поляризованным возбуждением. Люминесценция соответствует прямому межзонному переходу в точках К(К') долины. Можем утверждать, что право вращательное поляризованное возбуждение создает правую люминесценцию, а лево вращательное – левую.

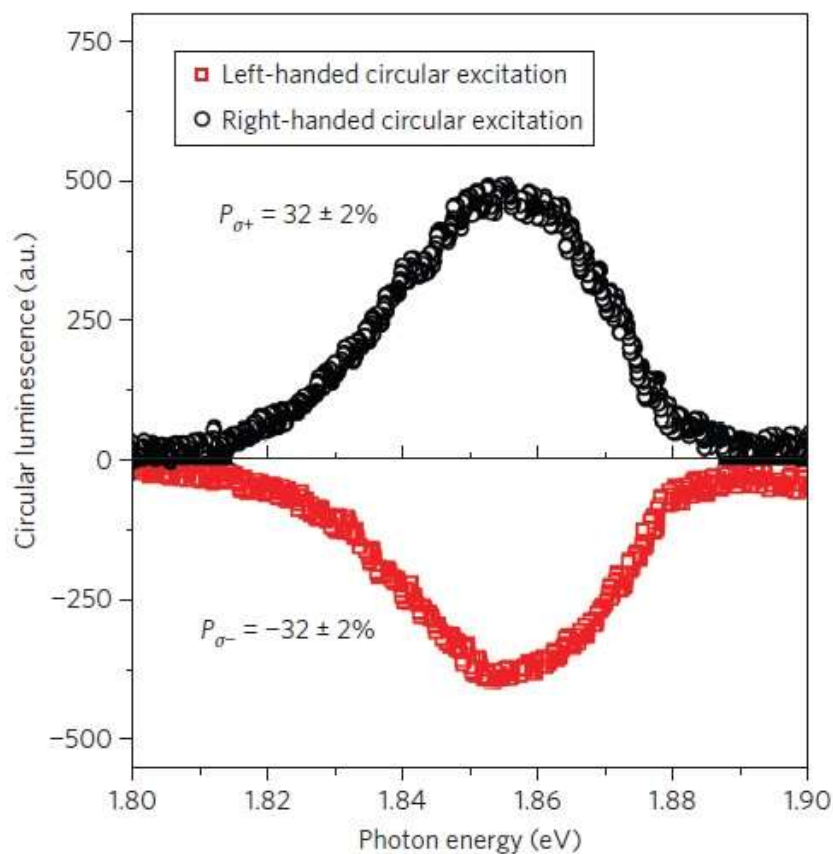


Рисунок 7 - Круговая поляризация  $P_{\sigma^+}$  и  $P_{\sigma^-}$  наблюдается вдоль вышедшего из плоскости правого и левого кругового возбуждения, соответственно [9].

Однослойные, двухслойные и многослойные частицы характеризуются двумя ярко выраженными пиками комбинационного рассеяния: колебательной модой в плоскости  $E_{2g}^1$  и колебательной модой вне плоскости  $A_{1g}$  в области  $400 \text{ см}^{-1}$  [9]. Для моды  $E_{2g}^1$  колебания атомов как молибдена, так и серы, ограничены в горизонтальной плоскости, в то время как для  $A_{1g}$  все смещения атомов серы будут расположены вдоль вертикальной плоскости. С увеличением числа слоев будет наблюдаться увеличение

частоты моды вертикальных колебаний, тогда как у моды  $E_{2g}^1$  будет уменьшаться частота. Это происходит в следствие того, что с увеличением количества слоев будут увеличиваться и силы Ван-дер-Ваальса, которые, в свою очередь, будут подавлять колебания атомов вдоль вертикальной плоскости. В соответствии с данными статьи[9], разница частот между данными модами связана с числом слоев в образце:  $\Delta\omega = 19 \text{ см}^{-1}$ —для однослойных частиц, а  $\Delta\omega = 21 \text{ см}^{-1}$ — для двухслойных (Рисунок 8).

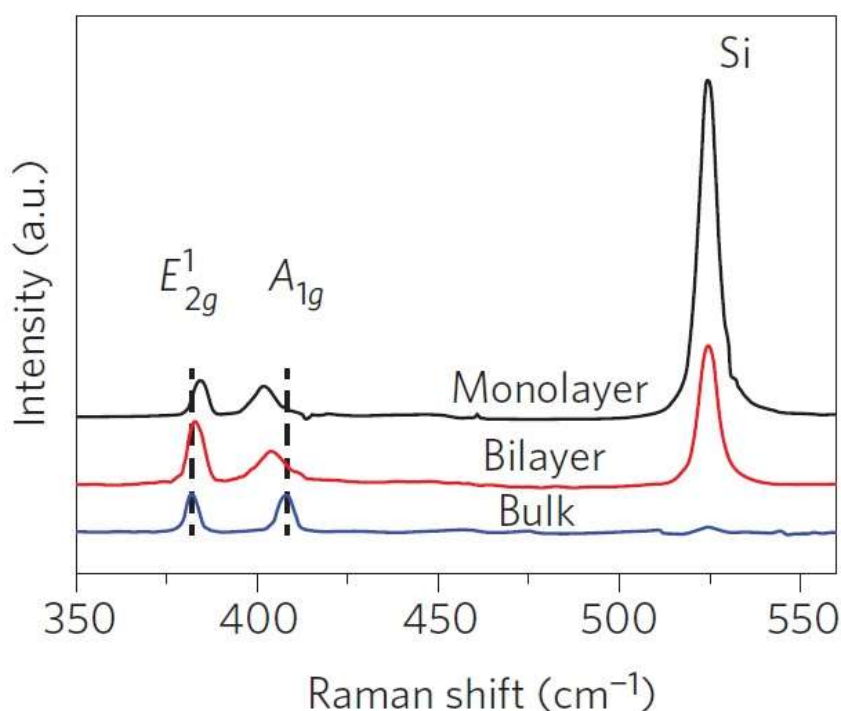


Рисунок 8 - Характерные спектры комбинационного рассеяния для кристаллического, двухслойного и однослойного  $\text{MoS}_2$ .

В кристаллическом дисульфиде молибдена, являющемся непрямозонным полупроводником, излучающие переходы происходят с одновременным поглощением фонона. Как следствие, квантовый выход такой рекомбинации, как правило, мал.

Однако, в тонких, в несколько элементарных слоев, образцах дисульфида молибдена при комнатной температуре наблюдалась фотолюминесценция, а у однослойных частиц  $\text{MoS}_2$ , квантовый выход возрастал на два и более порядков.

Измерения фотолюминесценции для одно- и двухслойных образцов при идентичном возбуждении (2.33 эВ) разительно отличаются друг от друга (Рисунок 9).

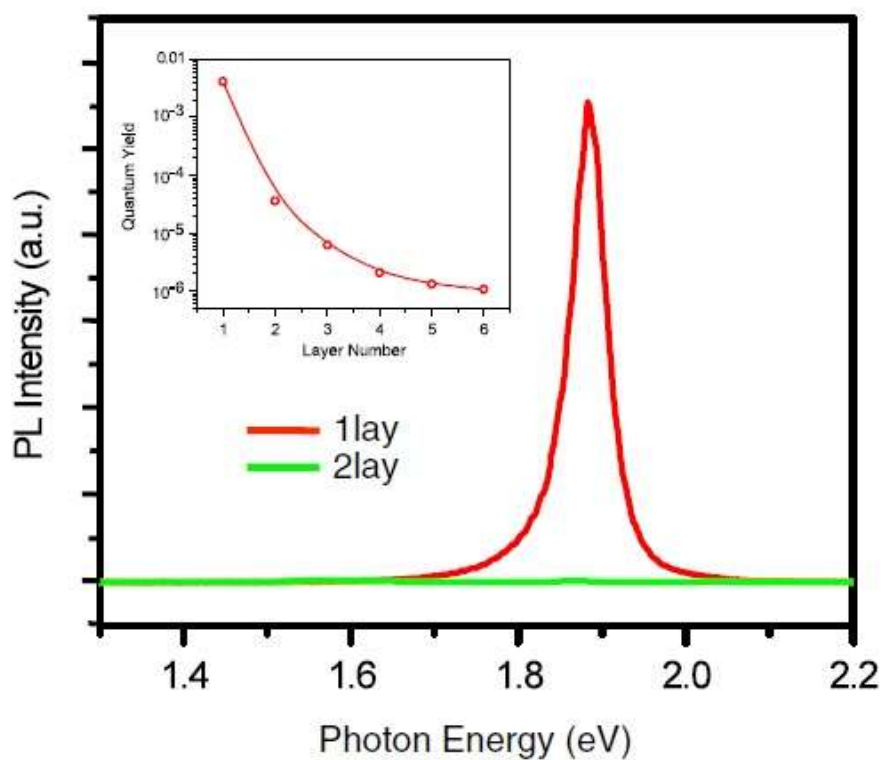


Рисунок 9 - Спектр люминесценции для одно- и двухслойного MoS<sub>2</sub>. На вкладке: зависимость квантового выхода люминесценции от числа слоев.

#### 1.4. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ

Для успешного синтеза атомно тонких пленок дихалькогенидов переходных металлов и дальнейшего их применения в электронных и оптических устройствах требуется удовлетворить нескольким требованиям. Во-первых, необходимо реализовать процесс синтеза с контролируемым количеством слоев. Во-вторых, важно получать высокую однородность вещества на любой области. Ниже будут рассмотрены некоторые возможные методы для получения тонких пленок.

- Метод осаждения из газовой фазы

Совсем недавно было обнаружено, что метод химического осаждения из газовой фазы является многообещающим для создания высококачественных однослойных двумерных структур с контролируемыми размерами и, вдобавок, отличными электрооптическими свойствами. Полученные монослои или пленки могут быть использованы в качестве активных компонентов для нанозлектрических устройств или же строительных «блоков» для построения более сложных слоистых гетероструктур. Методы синтеза из газовой фазы можно разделить на две категории: физическое осаждение паров или же химическое.

Метод химического осаждения из газовой фазы - это плазмохимический процесс, используемый для получения высокочистых твердых материалов. Данная методика широко распространения в последнее время в индустрии полупроводников для создания тонких пленок.

Процесс осаждения паров можно коротко описать так. Подложка помещается при высокой температуре в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки, на которой расположен образец, необходимое вещество. Рассмотрим данный процесс на примере синтеза дисульфида молибдена.

Экспериментальная установка для проведения синтеза схематически показана на рисунке 10. Мо и порошок серы используются в качестве прекурсоров. Помещая их на разные керамические подложки, которые располагают внутри печи, осуществляют нагрев. При достаточно большой температуре прекурсоры испаряются, переходят в газовую фазу, затем напыляются на подложку, где вступают в реакцию и образуется дисульфид молибдена.

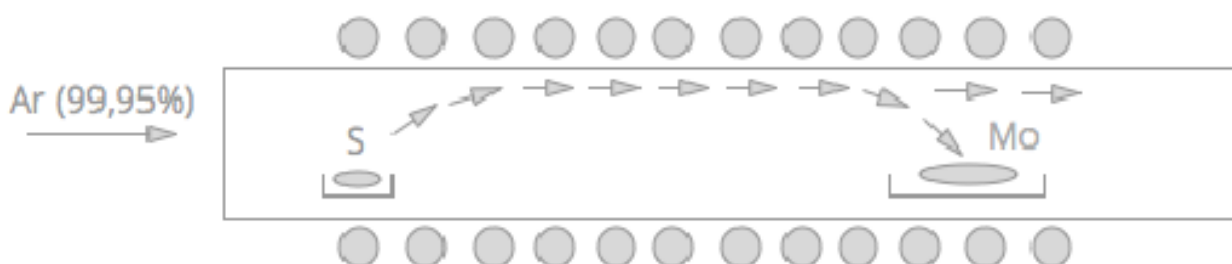


Рисунок 10 - Схематичное изображение экспериментальной установки по синтезу тонких пленок дихалькогенидов переходных металлов.

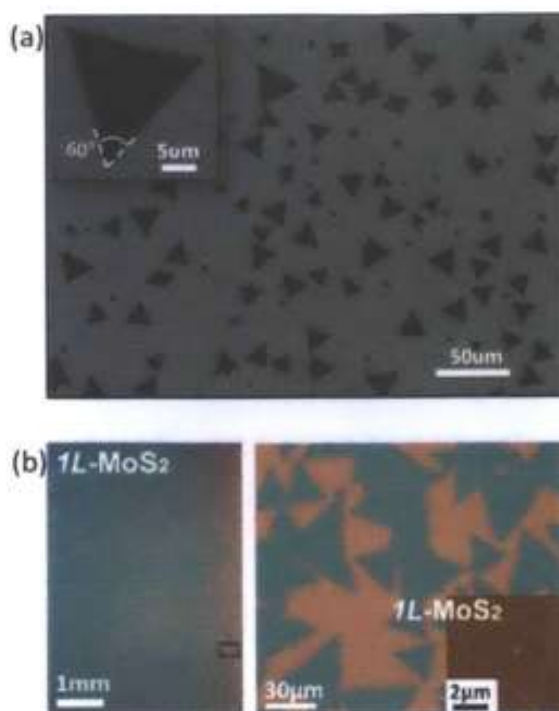


Рисунок 11 - Оптические изображения однослойных частиц  $\text{MoS}_2$ , синтезированного методом физического осаждения паров (a) и химическим методом (b).



На рисунке 11, предоставленном выше, наблюдаем оптические изображения однослойного дисульфида молибдена, полученного химическим методом осаждения паров и физическим. Не смотря на то, что получены образцы высокого качества и правильной треугольной формы в обоих случаях, все-таки лучшими характеристиками будут обладать наночастицы дисульфида молибдена, полученного химическим методом. Именно поэтому эта методика наиболее распространена.

- Метод механического расщепления

В 2010 году Константин Новоселов и Андрей Гейм получили Нобелевскую премию за выделение одного атомного слоя из графита, который назвали графеном, и его исследование. Метод, который они использовали для его получения, называется механическое расщепление (от англ. *mechanical exfoliation*). Все, что требовалось – это наклеить и резко отделить скотч от образца, а затем периодически склеивать между собой два куска скотча, на одном из которых будут оставаться все более тонкие слои графита.

Оборудование и материалы, использующиеся для реализации данного метода:

1. Образец кристалла;
2. Матовый скотч;
3. Подложки для обнаружения и идентификации тонких слоев под оптическим микроскопом;
4. Пинцет;
5. Специальные перчатки без присыпки.

Пошаговое описание метода механического расщепления (Рисунок 12) (производится в специальных перчатках для предотвращения загрязнения подложки и образца, используется пинцет для удобства):

1. Приготовить несколько кусков скотча около 6-7 сантиметров в длину;

2. Взять один кусок и приложить к минералу молибденита, крепко прижав при этом, а затем резко отдернуть его;
3. Взять следующий кусок скотча и, расположив его перпендикулярно относительно первого, прилепить к месту, где были кусочки минерала, а затем плавно разделить их;
4. Взять следующий кусок скотча и расположив перпендикулярно по отношению к предыдущему, совершить ту же самую операцию;
5. Прodelать данные действия примерно 5-6 раз.

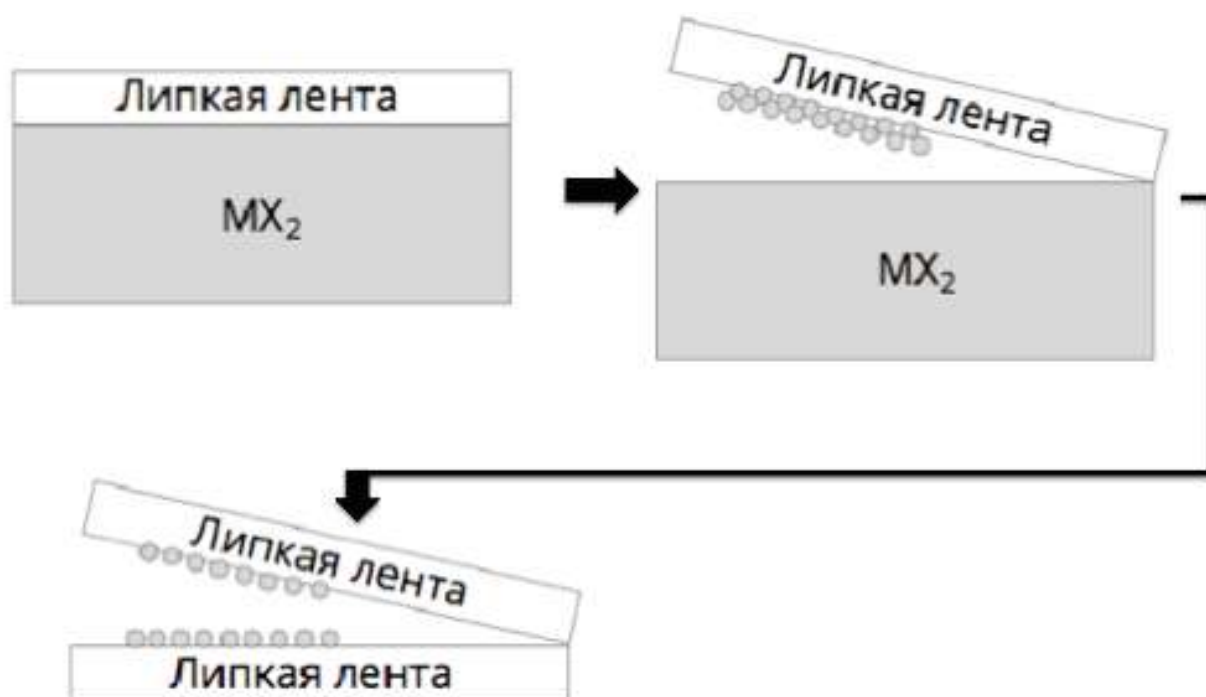


Рисунок 12 - Метод механического расщепления.

На последнем куске скотча невооруженным взглядом не будет заметно ничего существенного, кроме некоторых особо крупных чешуек. Для того, чтобы обнаружить одно-, двух- или просто тонкослойные чешуйки, необходимо аккуратно наклеить данный кусок скотча на стеклянную подложку, прижать пальцем, а затем плавно отделить одно от другого. Взяв пинцетом данную подложку, с осторожностью положить под объектив оптического микроскопа стороной с образцами кверху. На просвет снизу

тонкослойная структура будет выглядеть как серое пятно с ровными краями. Причем чем тоньше, тем светлее будут казаться эти пятна. Если свет направить сверху на подложку, можно заметить, что те же самые пятна стали ярко светящимися ровным белым светом, причем чем тоньше, тем ярче они светятся.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для проведения эксперимента по синтезу дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама была собрана специальная установка. Схематически вся схема экспериментальной установки представлена на рисунке 14. В нее входили:

- Печь с термоконтроллером (Рисунок 13);
- Форвакуумный насос;
- Манометр;
- Газовый баллон с аргоном.



Рисунок 13 - Фото печи, в которой производился отжиг прекурсоров.



Рисунок 14 - Экспериментальная схема установки

Порошок серы помещался на кварцевую подложку и располагался у наружного отверстия печи, потому что температура для возгонки серы равняется примерно 110 °С. Образцы вольфрама и молибдена, нанесенные на кремниевую подложку методом магнитного распыления, помещались примерно в середину печи. Это сделано для того, чтобы данные образцы располагались в максимуме температурного градиента печи.

После включения печи, необходимо было выждать около 10 минут для выхода на рабочую температуру отжига, которая равнялась 800 °С.

Измерения и запись спектров комбинационного рассеяния и люминесценции наночастиц дисульфида молибдена и вольфрама, полученных синтезом в печи, производились при 300 К на установке NTEGRASPECTRA, производства компании NT-MDT, г. Зеленоград. Детектором служила термоэлектрически охлаждаемая до -80 °С CCD-камера, расположенная на выходе спектрографа.

## 2.2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проделанной работы по синтезу дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама были получены опытные образцы данных кристаллов. Была экспериментально подтверждена работоспособность установки, а значит, реализована возможность для проведения дальнейших измерений.

Следующим шагом было необходимо снять и обработать спектры комбинационного рассеяния для определения толщины полученных образцов. Полученные результаты представлены на рисунках ниже.

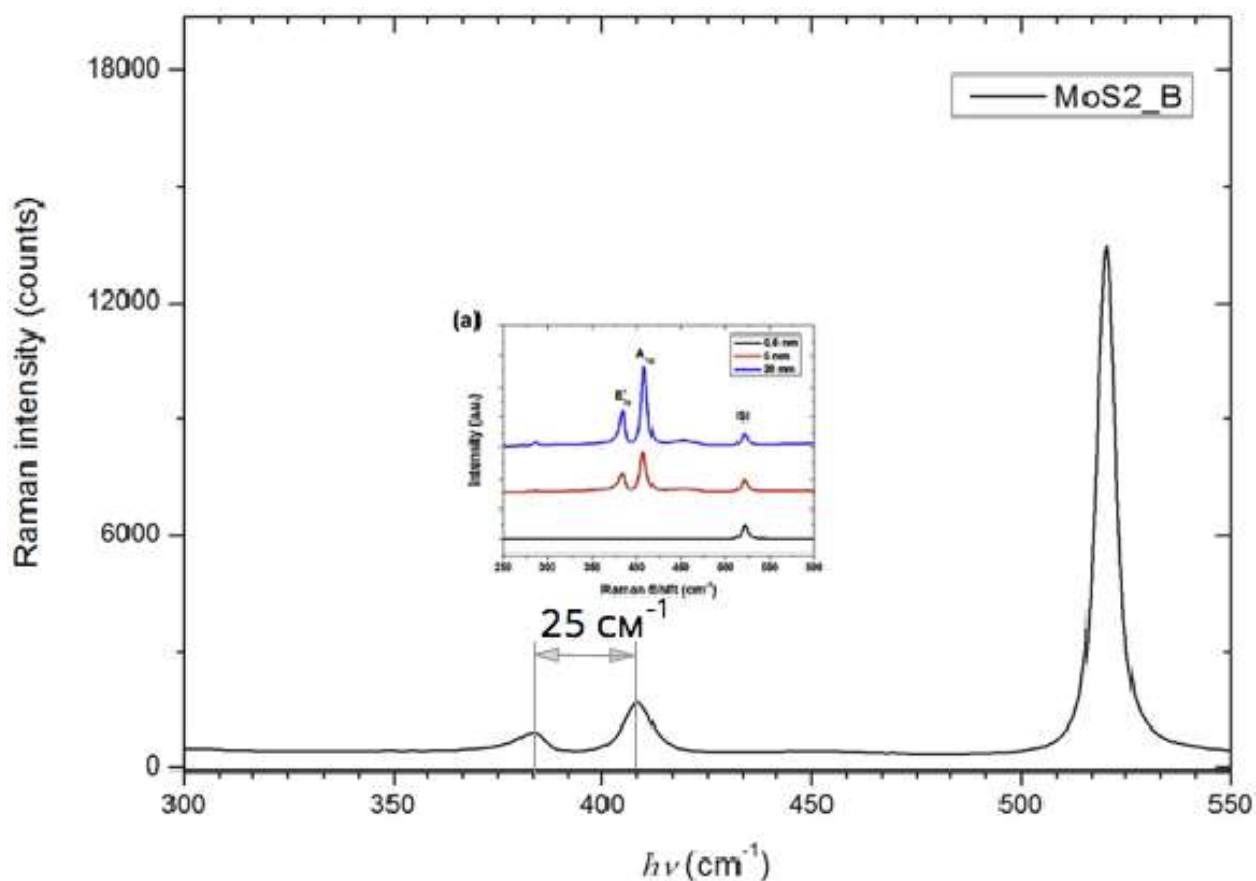


Рисунок 15 - Спектр комбинационного рассеяния для тонкой пленки дисульфида молибдена. На вкладке: теоретическое значение.

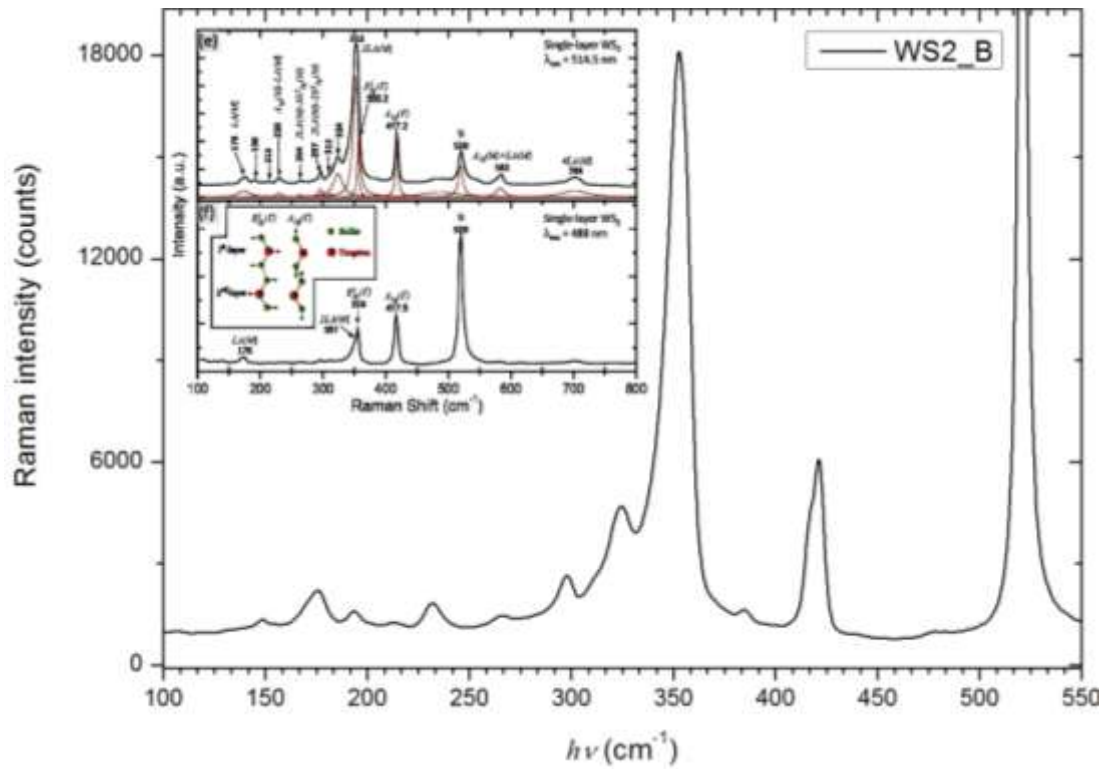


Рисунок 16 - Спектр комбинационного рассеяния для тонкой пленки дисульфида вольфрама. На вкладке: теоретическое значение.

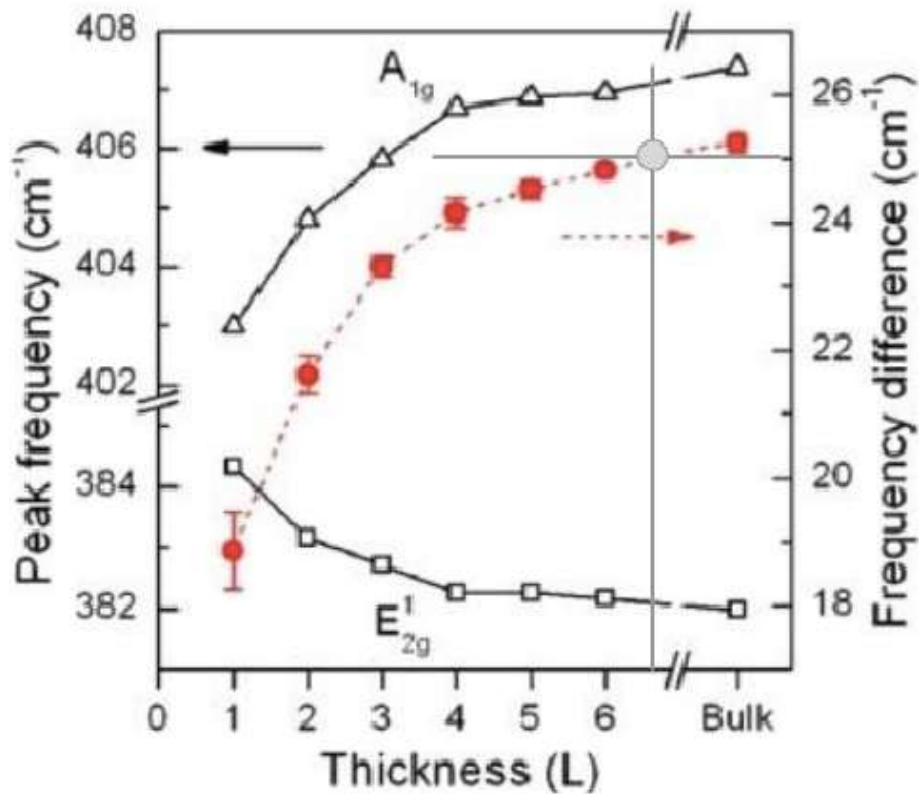


Рисунок 17 - Зависимость разницы частот между активными модами от толщины пленки[9].

Получившаяся разница между частотами активных мод рамановского излучения для дисульфида молибдена составила порядка  $25 \text{ см}^{-1}$ . Сравнивая данные с теоретическими расчетами (Рисунок 17), можно утверждать, что полученные синтезом тонкие пленки по толщине состоят примерно из 6-7 слоев. Что касается дисульфида вольфрама, можно сказать, что имеется сильная неоднородность, говорящая так же об достаточной толщине образованного материала.



### 2.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно была собрана установка для синтеза тонких пленок.

Проведены эксперименты по синтезу тонких пленок дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама.

Подтверждено измерениями спектров комбинационного рассеяния, что полученные синтезом тонкие пленки дисульфида молибдена и вольфрама на кремниевой подложке являются многослойными, порядка 6 слоев. Для получения более качественных образцов необходимо пробовать другие подложки, а так же незначительно изменять условия проведения эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rycerz, A. Valley filter and valley valve in graphene / A. Rycerz, J. Tworzydło, C.W.J. Beenakker // *Nature Phys.* – 2007. – V.3. – PP. 172-175.
2. Martin, I. Topological confinement in bilayer graphene / I. Martin, Ya.M. Blanter, A.F. Morpurgo // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V.100. – 036804.
3. Low, T. Strain-induced pseudomagnetic field for novel graphene electronics / T. Low, F. Guinea // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – PP. 3551-3554.
4. Gunawan, O. Valley susceptibility of an interacting two-dimensional electron system / O. Gunawan [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.97. – 186404.
5. Yao, W. Valley-dependent optoelectronics from inversion symmetry breaking / W. Yao, D. Xiao, Q. Niu // *Phys. Rev.* – 2008. – V.77. – 235406.
6. Tombros, N. Quantized conductance of a suspended graphene nanoconstriction / N. Tombros [et al.] // *Nature Phys.* - 2011. - V.7. - PP. 697–700.
7. Gunlycke, D. Graphene valley filter using a line defect / D. Gunlycke, C.T. White // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.106. - 136806.
8. Zhu, Z. Field-induced polarization of Dirac valleys in bismuth / Z. Zhu [et al.] // *Nature Phys.* – 2012. – V.8. – PP. 89–94.
9. Lee, C. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS<sub>2</sub> / C. Lee [et al.] // *ACS Nano.* – 2010. - V.4. - PP. 2695–2700.
10. Булаевский, Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений / Л.Н. Булаевский - *Успехи физических наук*, 1975 - 451 с.