

05,11,12

## Магнетронное и импульсное лазерное напыление наночастиц и несплошных пленок Ag и Au и исследование их оптических свойств

© Н.В. Лянгузов,<sup>1,2</sup> В.Е. Кайдашев,<sup>1</sup> В.Б. Широков,<sup>2,3</sup> Е.М. Кайдашев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, НИИМиПМ (НИИ механики и прикладной математики), 344090, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, физический факультет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: n.lianguzov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 февраля 2011 г. В окончательной редакции 24 января 2012 г.)

Исследованы различные режимы получения наночастиц Ag и Au методами магнетронного и импульсного лазерного напыления и особенности спектров поглощения, связанные с плазмонными резонансами. Для получения наночастиц серебра малых размеров (5–10 nm) с большой плотностью поверхностного распределения определен оптимальный режим получения: повышенное давление аргона ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  Torr) и малое напряжение разряда (100 V). Массивы наночастиц Au, полученные методом импульсного лазерного напыления, проявляют более высокую однородность при напылении на подложки при температуре 200°C в вакууме, нежели при комнатной температуре в атмосфере аргона. Показано, что положение максимума плазмонного поглощения сдвигается в область меньших длин волн при снижении значения эквивалентной толщины пленок металлов и зависит не только от данного значения, но и от типа подложки, которая определяет морфологические характеристики массивов наночастиц.

### Введение

Локальное усиление электромагнитного поля вблизи наночастиц благородных металлов и связанное с ним усиление процессов излучения и поглощения света в пленках и наноструктурах активно используются в устройствах нанофотоники и наноплазмоники. В настоящее время на основе плазмонных эффектов усиления комбинационного рассеяния биологических и химических веществ вблизи наночастиц благородных металлов ведутся разработки хемо- и бионаносенсоров [1,2], исследуется увеличение эффективного сечения люминесценции [3] и поглощения света [4,5] для светоизлучающих устройств и увеличения эффективности солнечных элементов, разрабатываются новые устройства нанооптики, в том числе, линзы с разрешением выше дифракционного предела [6,7]. Массивы наночастиц получают, литографическими [8], химическими [9] методами, нанесением коллоидных частиц [10], а также различными физическими методами напыления в вакууме и газах [11]. Литографические методы позволяют получать плазмонные структуры с заранее заданными и регулируемые геометрическими параметрами и имеют существенное преимущество при исследовании и моделировании физических процессов взаимодействия света с такими структурами. Различные химические методы, ориентированные прежде всего на создание функциональных устройств с большой площадью поверхности, часто имеют недостатки из-за проблем с нежелательным травлением и внесением химических загрязнений продуктами реакций. Методы физического напыления в вакууме и газах исключают указанные недостатки химических

методов, однако уступают литографическим в точности контроля геометрических параметров нанообъектов. Однако методы магнетронного напыления и импульсного лазерного напыления в достаточной степени позволяют управлять такими статистическими характеристиками, как плотность распределения и размеры наночастиц [11], и параметрами несплошных пленок. Эти методы хорошо совместимы с технологией создания сложных гибридных структур на основе пленок, наностержней и наночастиц, в том числе в едином технологическом цикле.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных режимов получения наночастиц Ag и Au методами магнетронного и импульсного лазерного напыления на морфологию формируемых наночастиц и несплошных пленок, а также изучение влияния морфологии на особенности спектров поглощения, связанных с плазмонными резонансами. Положение плазмонного резонанса для массива металлических наночастиц зависит от их формы, размера и плотности распределения по поверхности (расстояния между частицами) [5,12,13], а также от диэлектрической проницаемости подложки [14]. При этом подложка также влияет на особенности формирования самих наночастиц, от морфологии которых зависит положение резонанса. Управление положением плазмонного резонанса наночастиц обычно осуществляется с помощью увеличения количества напыляемого металла [15] или регулированием температуры отжига нанесенных наночастиц [10]. При создании гибридных структур с использованием нескольких материалов не всегда возможно производить отжиг без изменения свойств отдельных частей структуры. Поэтому

в настоящей работе упор сделан на методы получения наночастиц, исключаяющие стадию высокотемпературной обработки.

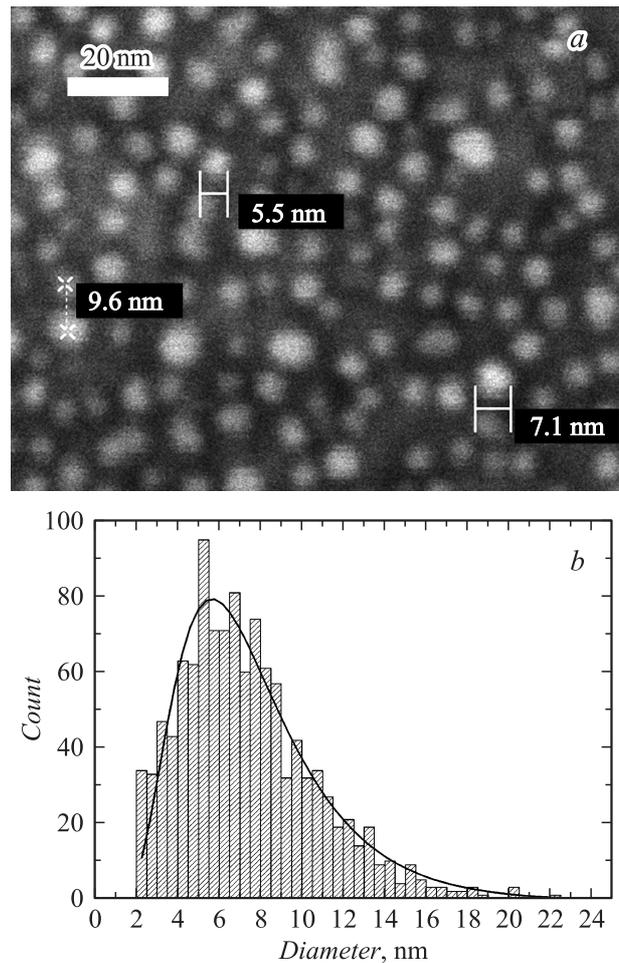
## Экспериментальная часть

Нанесение сверхтонких пленок и наночастиц серебра на различные типы подложек (полированные поверхности Si, плавленого кварца ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тонкие пленки  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) производилось методом магнетронного напыления на постоянном токе при различных давлениях рабочего газа (Ar) при комнатной температуре. Подложки Si непосредственно перед напылением металла очищались кипячением в ацетоне (5 min) и выдерживанием в растворе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  1:50 в течение 20 s. При напылении серебра подложки располагались параллельно поверхности мишени. Скорость напыления покрытий при фиксированных условиях (давлении аргона  $P_{\text{Ar}}$ , напряжении  $U$  и токе  $I$  разряда, расстоянии мишень-подложка  $L$ ) определялась по времени синтеза и толщине сплошных пленок Ag, измеренной на сколе подложки с помощью растрового электронного микроскопа. Для обозначения количества металла, напыленного на подложку в виде наночастиц, использован термин „эквивалентная толщина“ ( $h_{\text{equi}}$ ), т.е. толщина пленки эквивалентного количества металла в предположении того, что она является сплошной. Эта величина определялась как произведение времени напыления на скорость роста.

Получение пленок ZnO осуществлялось на подложках  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом импульсного лазерного напыления [16]. Лазерное излучение KrF-лазера CL-7100 ( $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 15$  ns) с энергией 300 mJ фокусировалось на поверхность вращающейся мишени с плотностью энергии  $\sim 5$  J/cm<sup>2</sup>. Расстояние мишень-подложка составляло 50 mm. Напыление происходило в атмосфере кислорода при давлении  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Torr и температуре подложки  $\sim 720^\circ\text{C}$  за 10 000 импульсов. Толщина покрытий ZnO составляла  $\sim 70$  nm.

Получение наночастиц и сверхтонких пленок Au производилось методом импульсного лазерного напыления в атмосфере Ar при давлении 0.5 Torr, комнатной температуре и расстоянии мишень-подложка 35 mm (аналогично методике, использованной в работе [11]), а также в вакууме ( $2 \cdot 10^{-5}$  Torr) при температуре  $200^\circ\text{C}$  и расстоянии 50 mm. Плотность энергии в пятне испарения составляла  $\sim 5$  J/cm<sup>2</sup>. В качестве подложек использовались Si,  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  и пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кремниевые подложки перед напылением очищались химически по методике, описанной выше.

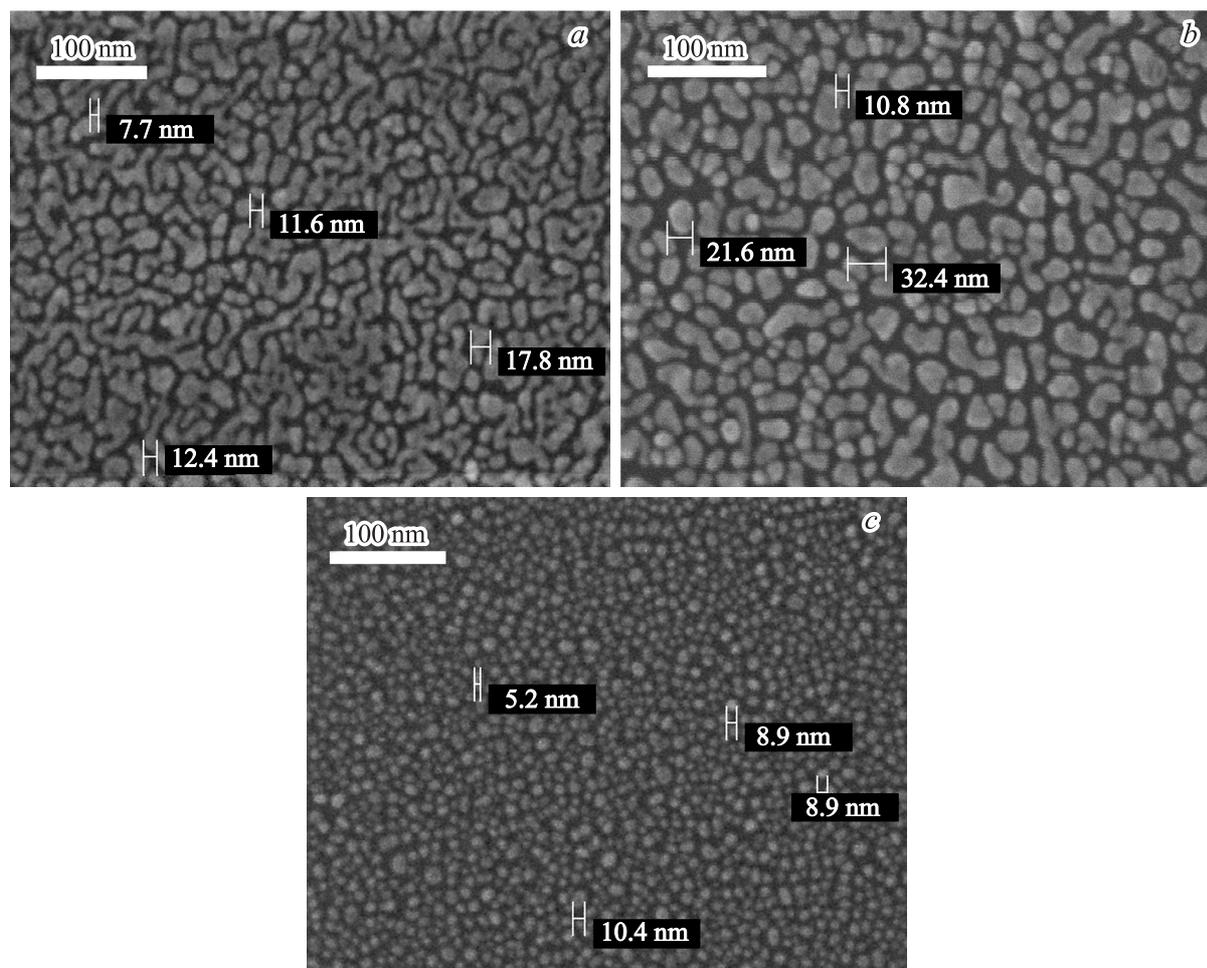
Морфология полученных образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (FE-SEM Zeiss SUPRA 25) в случае использования в качестве подложек Si и пленок  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . При использовании диэлектрических подложек  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  применялся метод атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Ntegra Thermo).



**Рис. 1.** SEM-изображение массива наночастиц Ag, используемое при статистическом анализе (эквивалентная толщина составляет 1 nm) (a). Гистограмма распределения частиц по размерам, построенная по результатам статистического анализа SEM-изображения (b).

Для определения размерных параметров формируемых наночастиц микрофотографии обрабатывались компьютерной программой анализа изображений ImageJ [17]. В качестве размерного параметра частицы выбирались диаметр окружности площадью, равной площади, занимаемой частицей на поверхности. Далее, на основании полученных данных строились гистограммы статистического распределения частиц по размерам, аппроксимируемые функцией логнормального распределения [18]. В качестве среднего размера наночастиц в каждом образце принималось положение максимума распределения. На рис. 1, a приведено характерное SEM-изображение массива Ag/наночастиц, используемое при статистическом анализе, а на рис. 1, b — гистограмма распределения частиц по размерам.

Для образцов, полученных с использованием прозрачных в видимом диапазоне подложек  $\text{SiO}_2$ ,  $a\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , были исследованы оптические свойства, связанные с поглощением и рассеянием света. Спектры



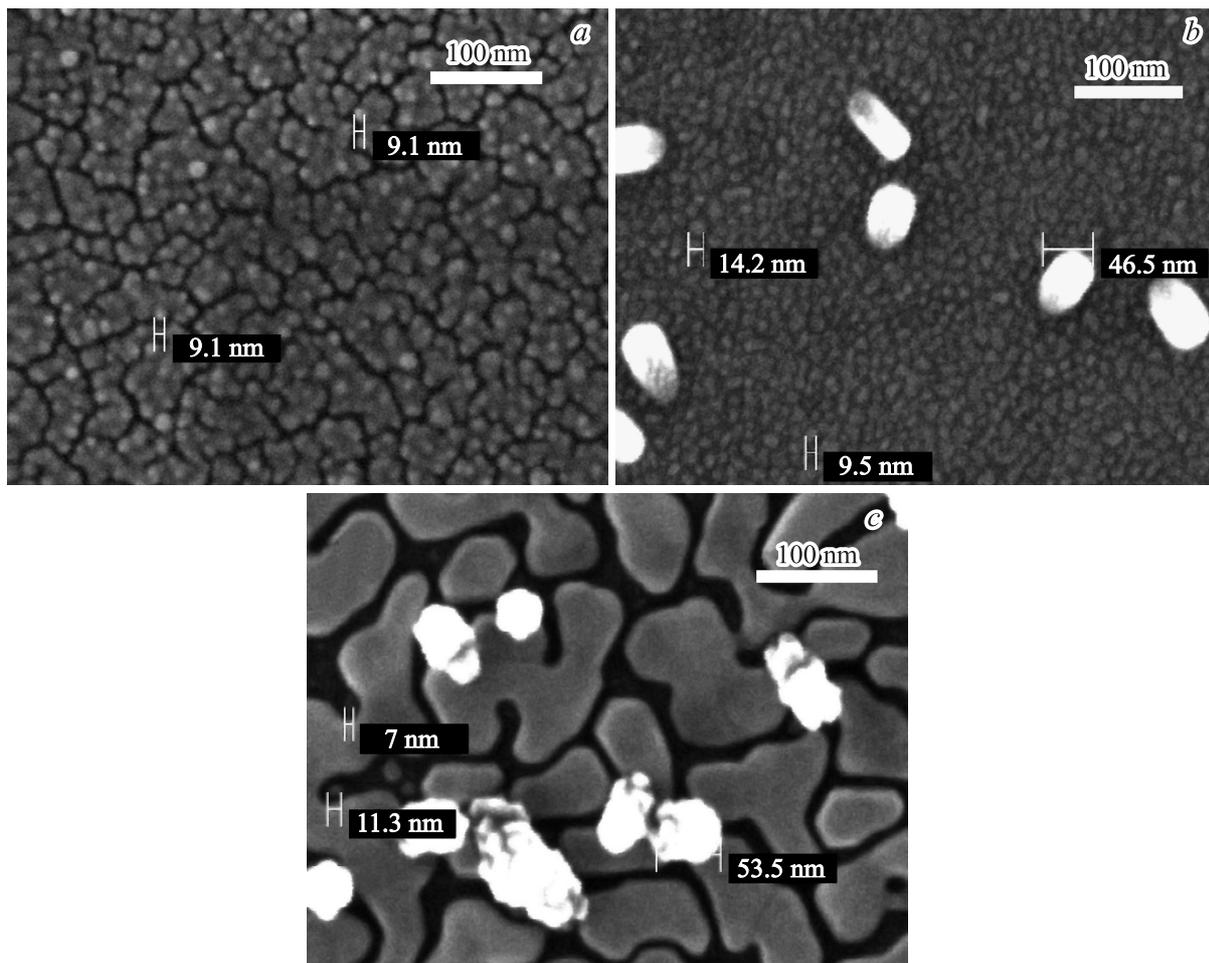
**Рис. 2.** SEM-изображения поверхности образцов с наночастицами Ag эквивалентной толщиной ( $h_{\text{equi}} = 3 \text{ nm}$ , полученные на подложке Si при различных условиях:  $U = 200 \text{ V}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$  (a);  $U = 200 \text{ V}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$  (b);  $U = 100 \text{ V}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$  (c).

оптической плотности структур исследовались с помощью спектрофотометра УФ видимого диапазона Vakman DU 800 в интервале длин волн 200–1100 nm со спектральным разрешением 1 nm. Спектры измерялись в режиме вычитания оптической плотности подложки, поэтому характеризуют поглощающие и рассеивающие свойства только массивов металлических наночастиц и пленок ZnO.

## Результаты и их обсуждение

С точки зрения получения изолированных наночастиц серебра в настоящей работе интерес представляли начальные стадии формирования металлических пленок. На этих стадиях в центрах конденсации происходят процессы формирования, роста и слияния зародышей. До тех пор пока такие зародыши еще не сливаются друг с другом, пленка не является сплошной, а состоит из отдельных наночастиц. В процессе напыления зародыши увеличиваются в размерах, и, сливаясь, образуют

сначала перколяционную структуру, а затем сплошную пленку. Условия напыления во многом определяют значения эквивалентной толщины, при которых происходят переходы от отдельных частиц к перколяционной структуре и далее к сплошной пленке, влияя тем самым на морфологические характеристики получаемых объектов. Так, при более низких ( $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ ) давлениях аргона (рис. 2, a) образуются как отдельные наночастицы, так и протяженные агломераты наночастиц, имеющие извилистую форму. Увеличение давления аргона с  $2.7 \cdot 10^{-4}$  до  $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$  приводит к возрастанию значения эквивалентной толщины, соответствующего переходу к перколяционной структуре, увеличению среднего размера отдельных частиц ( $\sim 20 \text{ nm}$ ) и снижению плотности поверхностного распределения ( $\sim 1800 \mu^{-2}$ ) (рис. 2, b). Снижение напряжения разряда с 200 до 100 V при повышенном давлении рабочего газа ( $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ ) ведет к возрастанию пороговой толщины перехода к перколяционной морфологии. Кроме того, при повышенном давлении рабочего газа и низком напряжении разряда прослеживается тенденция уменьшения средних разме-



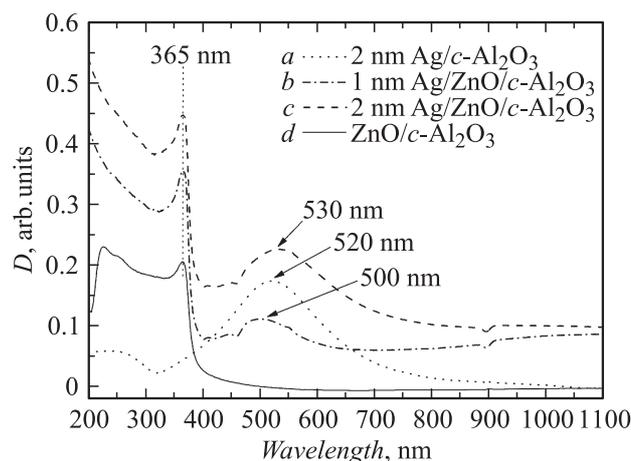
**Рис. 3.** SEM-изображения наночастиц Au, синтезированных методом импульсного лазерного напыления в аргоне (0.5 Torr) при комнатной температуре на поверхности Si (*a*) и на поверхности тонких пленок ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в вакууме при температуре 200°C (*b*, *c*). Количество лазерных импульсов составляло 10000 (*a*), 1000 (*b*) и 2000 (*c*).

ров (5–10 nm) и увеличения плотности поверхностного распределения ( $5500\mu^{-2}$ ). Таким образом, данный режим наиболее подходит для получения наночастиц серебра малых размеров (5–10 nm) с большой плотностью поверхностного распределения (рис. 2, *c*).

При использовании подложек SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формирующиеся наночастицы серебра имеют такие же средние размеры, как в случае использования подложки Si. Однако на изображениях атомно-силовой микроскопии (не приведенных в работе для краткости), заметны не только отдельные наночастицы размером  $\sim 10$  nm, но и агломераты наночастиц диаметром  $\sim 70$  nm. Поверхностная плотность таких агломератов составляет  $\sim 25\mu^{-2}$ . Морфологические характеристики наночастиц на поверхности пленок ZnO (рис. 1, *a*) идентичны характеристикам, наблюдаемым при использовании подложек Si.

При импульсном лазерном напылении в атмосфере газа в диапазоне повышенных давлений (0.5 Torr) формируется внешняя ударная волна в газе, затухающая на расстоянии нескольких сантиметров от мишени [19]. При абляции в вакууме происходит свободное расшире-

ние вещества. В случаях напыления Au в атмосфере аргона (0.5 Torr) (рис. 3, *a*) и в вакууме (рис. 3, *b*) морфология поверхности имела существенные различия. Золото, напыленное на подложки Si при комнатной температуре в атмосфере аргона (0.5 Torr) и расстоянии мишень–подложка 3.5 см, формировало наночастицы, объединенные в агломераты, внутри которых хорошо различимы отдельные зерна (рис. 3, *a*). С увеличением числа импульсов с 5000 до 10000 средний размер наночастиц возрос с 7 до 10 nm, а протяженность агломератов увеличилась от  $\sim 50$  до  $\sim 100$  nm. При синтезе в вакууме на подложках ZnO/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 200°C и расстоянии мишень–подложка 5 см за 1000 импульсов формировались отдельные наночастицы диаметром  $\sim 12$  nm (рис. 3, *b*). При увеличении количества импульсов до 2000 наночастицы объединялись в перколяционные пленочные структуры (рис. 3, *c*) с гладкой поверхностью. В отличие от образцов, полученных при комнатной температуре, перколяционные структуры имели ровные границы, а зерна на их поверхности отсутствовали.



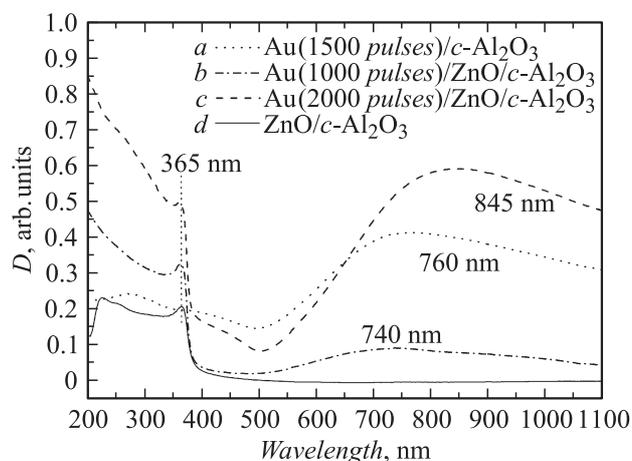
**Рис. 4.** Спектры оптической плотности массивов наночастиц Ag на поверхности  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a), поверхности пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b, c). Эквивалентная толщина слоя Ag составляет 1 nm (b) и 2 nm (a, c). Также приведен спектр оптической плотности пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (d).

Для массивов наночастиц Ag эквивалентной толщиной 1, 2 и 3 nm, полученных на подложках  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом магнетронного напыления, наблюдались широкие максимумы плазмонного поглощения вблизи значений 470, 520 и 560 nm соответственно. С ростом эквивалентной толщины происходило уширение максимумов: полная ширина на середине высоты составила 140, 180 и 260 nm для образцов с  $h_{\text{equi}} = 1, 2$  и 3 nm соответственно. Также в коротковолновой области спектра наблюдалось малое по интенсивности плечо с максимумом при значении 230–250 nm. На рис. 4, a приведен спектр экстинкции массива наночастиц серебра с  $h_{\text{equi}} = 2$  nm на поверхности подложки  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для наночастиц Ag на подложках  $\text{SiO}_2$  положение максимума плазмонного поглощения также смещалось в длинноволновую область с увеличением эквивалентной толщины (480 и 540 nm для образцов с  $h_{\text{equi}} = 2$  и 3 nm соответственно). Полная ширина на середине высоты для данных пиков составила  $\sim 190$  и 310 nm. Мы связываем уширение максимума плазмонного поглощения при увеличении эквивалентной толщины с наблюдаемым увеличением среднего размера частиц и уширением распределения частиц по размерам (дисперсией). При нанесении частиц Ag с  $h_{\text{equi}} = 1$  и 2 nm на поверхность пленок ZnO в спектрах экстинкции появляются максимумы плазмонного поглощения, расположенные при значениях 500 и 530 nm соответственно (рис. 4, b, c). Полная ширина на середине высоты для этих максимумов составила  $\sim 130$  и 210 nm. В спектрах экстинкции тонкой пленки ZnO пик вблизи 365 nm и связанный с ним резкий подъем показателя оптической плотности соответствуют краю поглощения ZnO (рис. 4, d).

Авторы работы [14] отметили, что с увеличением показателя преломления подложки максимум плазмонного поглощения частиц при одинаковых значениях эквива-

лентной толщины сдвигается в длинноволновую область и уширяется. В нашей работе также проявляется тенденция сдвига положения плазмонного максимума в длинноволновую область с увеличением значения показателя преломления материала подложки ( $n = 1.5$  для  $\text{SiO}_2$ ,  $n = 1.75$  для  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  и для пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$   $n$  составляет  $\sim 2.4$ –2 в диапазоне 400–600 nm [20]). Однако для ширин максимумов зависимости, подобной описанной в работе [14], установить нельзя. Так, для значения  $h_{\text{equi}} = 2$  nm полная ширина на середине высоты максимума плазмонного поглощения частиц Ag на подложках  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1.5$ ),  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 1.75$ ) и пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $n \sim 2.4$ –2) составляет 190, 180 и 210 nm соответственно. Действительно, напрямую связывать с показателем преломления подложки ширину пика поглощения массива наночастиц, имеющего некоторое статистическое распределение, некорректно, поскольку ширина пика будет определяться в том числе и данным распределением частиц по размерам, формой и расстоянием между частицами.

Для наночастиц и несплошных пленок Au наблюдается общая тенденция сдвига максимумов плазмонного поглощения в сторону больших длин волн (рис. 5) и существенного уширения относительно максимумов для наночастиц Ag. Так, массив наночастиц золота, напыленного за 1500 лазерных импульсов (что соответствует  $h_{\text{equi}} = 5$  nm) на подложку  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в атмосфере Ag имеет максимум плазмонного поглощения вблизи значения 670 nm с полной шириной на середине высоты  $\sim 650$  nm (рис. 5, a). В коротковолновой области спектра экстинкции данного образца наблюдается широкое размытое плечо с максимумом при значении  $\sim 270$  nm. Для нанесенных в вакууме на поверхность пленок ZnO частиц Au за 1000 и 2000 лазерных импульсов ( $h_{\text{equi}} = 3$  и 6 nm соответственно) в спектрах экстинкции максимумы плазмонного поглощения наблю-



**Рис. 5.** Спектры оптической плотности массивов частиц и несплошных пленок Au на поверхности  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a), на поверхности пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b, c). Также приведен спектр оптической плотности пленки  $\text{ZnO}/c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (d).

даются при 740 и 845 nm (рис. 5, *b, c*). Полная ширина на середине высоты для этих максимумов насчитывает  $\sim 700$  nm. Для сравнения на рис. 5, *d* также приведен спектр экстинкции непокрытой пленки ZnO/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Заключение

Обнаружено, что при получении наночастиц серебра магнетронным распылением снижение напряжения разряда с 200 до 100 V при повышенном давлении рабочего газа ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  Torr) ведет к возрастанию пороговой толщины перехода к перколяционной морфологии и позволяет получать однородные массивы отдельных наночастиц (размером 10 nm) с высокой плотностью поверхностного распределения.

При импульсном лазерном напылении Au в вакууме и в атмосфере аргона морфология наночастиц имеет существенные отличия. Золото, напыленное при комнатной температуре и давлении аргона (0.5 Torr), формирует зерна, объединенные в агломераты. При напылении золота в вакууме при температуре 200°C формируются однородные массивы отдельных наночастиц диаметром  $\sim 12$  nm. В отличие от образцов, полученных при комнатной температуре, при увеличении эквивалентной толщины перколяционные структуры имели ровные границы, а зерна на их поверхности отсутствовали.

Установлено смещение пика плазмонного поглощения наночастиц Ag и Au в сторону меньших длин волн при уменьшении эквивалентной толщины пленок металлов. Положение максимума плазмонного поглощения зависит не только от эквивалентной толщины пленки металла, но и от типа подложки, которая определяет морфологические характеристики массивов наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-02-13530 „Исследование возможности применения массивов углеродных нанотрубок и полупроводниковых наностержней с высокой проводимостью в качестве антенн СВЧ- и миллиметрового диапазона“, проекта № 2.1.1.6758 „Исследование процессов роста и свойств наноструктур на основе оксида цинка“ аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)“ и проекта № 01201155213 „Исследование процессов роста и оптических свойств наноструктур и пленок на основе оксида цинка с наночастицами благородных металлов“.

## Список литературы

- [1] Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78. N 9. P. 1667.
- [2] David C., Guillot N., Shen H., Toury T., M. Lamy de la Chapelle // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21. P. 475 501.
- [3] Lu H., Xu X., Lu L., Gong M., Liu Y. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. Vol. 20. P. 472 202.
- [4] Atwater H.A., Polman A. // *Nat. Mat.* 2010. Vol. 9. P. 205.
- [5] Schaadt D.M., Feng B., Yu E.T. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 063 106.
- [6] Fang N., Lee H., Sun C., Zhang X. // *Science.* 2005. Vol. 308. P. 534.
- [7] Wook-Jae Lee, Jae-Eun Kim, Hae Yong Park, Myung-Hyun Lee // *Opt. Exp.* 2010. Vol. 18. N 6. P. 5459.
- [8] Leong K., Chen Y., Masiello D.J., Zin M.T., Hnilova M., Ma H., Tamerler C., Sarikaya M.T., Ginger D.S., Jen Alex K.-Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. XX. P. 1.
- [9] Qi H., Alexon D., Glembocki O., Prokes S.M. // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21. P. 085 705.
- [10] Zhang X., Zhang J., Wang H., Hao Y., Zhang X., Wang T., Wang Y., Zhao R., Zhang H., Yang B. // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21. P. 465 702.
- [11] Andrea C.D., Neri F., Ossi P.M., Santo N., Trusso S. // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 245 606.
- [12] Jensen T.R., Malinsky M.D., Haynes C.L., Van Duyne R.P. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 10 549.
- [13] Akimov Yu.A., Ostrikov K., Li E.P. // *Plasmonics.* 2009. Vol. 4. P. 107.
- [14] Xu G., Tazawa M., Jin P., Nakao S. // *Appl. Phys. A.* 2005. Vol. 80. P. 1535.
- [15] Gupta R., Dyer M.J., Weimer W.A. // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92. N 9. P. 5264.
- [16] Kaidashev E.M., Lorenz M., Wenckstern H., Rahm A., Semmelback H.-C., Han K.-H., Benndorf G., Bundesmann C., Hochmuth H., Grudmann M. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. P. 3901.
- [17] Abramoff M.D., Magelhaes P.J., Ram S.J. // *Biophot. Int.* 2004. Vol. 11. P. 36.
- [18] Hinds W.C. // *Aerosol Technology.* NY: Wiley, 1999.
- [19] Kaydashev V.E., Lunney J.G. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 5163.
- [20] Sun X.W., Kwok H.S. // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. N 1. P. 408.