

Кинетика окисления тонких пленок титана, выращенных на поверхности вольфрама

© В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Д. Потехина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2003 г.)

Методами термодесорбционной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии исследован рост тонких пленок Ti на грани (100)W, а также кинетика их окисления. Механизм роста пленки Ti на грани (100)W при комнатной температуре близок к послойному. Энергия активации десорбции атомов Ti уменьшается от 5.2 eV при степени покрытия $\theta = 0.1$ до 4.9 eV в многослойной пленке. При окислении тонкой ($\theta = 6$) титановой пленки сначала наблюдается растворение в ее объеме атомов кислорода до предельной для данной температуры концентрации, затем пленка окисляется до TiO, при дальнейшей экспозиции в кислороде наблюдается рост окисла TiO₂. При термодесорбции окислы испаряются с нулевым порядком кинетики десорбции и следующими энергиями активации десорбции: 5.1 eV (TiO) и 5.9 eV (TiO₂).

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы „Поверхностные атомные структуры“ (ГК № 1152) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17523).

1. Введение

Окисел TiO₂ является эффективным катализатором для фотокаталитического расщепления воды [1] и органических соединений в загрязненной воздушной атмосфере и сточных водах [2]. Поэтому большое число работ посвящено изучению начальных стадий окисления монокристаллов [3–6], поликристаллических лент [7–10] и тонких, напыленных на подложку, пленок титана [11–16]. В этих исследованиях использовались разнообразные методы: оже-электронная спектроскопия (ОЭС) [4,8,14,16], ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) [3,4,12], дифракция медленных электронов (ДМЭ) [3,15,16], измерение работы выхода [3,5,8,11], электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) [5], спектроскопия потерь энергии электронов (СПЭЭ) [4,16], вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [7] и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [9,10,12,16]. Однако еще существуют значительные расхождения в интерпретации данных относительно химического состава окисла, растущего на начальной стадии окисления, и его распределения по объему подложки. В частности, в ряде работ предполагается, что на начальных стадиях адсорбции кислород проникает в подповерхностный слой и только после этого хемосорбируется на поверхности [3,8,11,17]. С другой стороны, существуют работы [5,7,18,19], в которых сделан вывод, что кислород первоначально накапливается на поверхности. Также имеются разногласия относительно стехиометрического состава окислов, образующихся в процессе окисления. В некоторых работах приходят к заключению, что при больших экспозициях в кислороде на поверхности растет окисел TiO₂ [4,20], в других работах [8,12,21] предполагается образование окислов TiO и Ti₂O₃ и, наконец, в работах [3,5,9,10,22] обнаружена смесь различных окислов. Высказывается

мнение, что на состав окислов на поверхности влияют предварительная обработка поверхности [9,16], величина давления кислорода, при котором происходит окисление [23], и температура подложки [10].

В настоящей работе методами термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и ОЭС исследован рост тонких пленок Ti на текстурированной ленте вольфрама с преимущественным выходом на поверхность грани (100) и кинетика их окисления в атмосфере кислорода.

2. Экспериментальная техника

Измерения проводились методами ТДС и ОЭС, детали которых описаны в [24,25]. Экспериментальная установка состоит из следующих основных частей. Для регистрации продуктов термодесорбции использовался импульсный времяпролетный масс-спектрометр. Поток атомов Ti определялся по току ионов Ti⁺, которому в масс-спектре соответствовала массовая линия 48, поток молекул окисла TiO измерялся по току ионов TiO⁺ с массовой линией 64, а поток молекул TiO₂ — по току ионов TiO₂⁺ с массовой линией 80. Разрешение масс-спектрометра было ~ 60 и позволяло относительно легко разделять эти ионы.

Оже-спектры регистрировались с помощью 120-градусного квазисферического анализатора с задерживающим электрическим полем. Количество напыленного титана измерялось по интенсивности продифференцированной оже-линии Ti (LMM) с энергией 387 eV. Степень экранировки W титаном определялась по измерению интенсивности продифференцированной оже-линии W (NNV) с энергией 169 eV. Энергия первичных электронов составляла 1.3 keV, напряжение модуляции первичного электронного пучка было ~ 3 eV,

а плотность тока первичных электронов не превышала $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

В качестве подложек использовались текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100), имеющие размеры $0.01 \times 1.0 \times 30 \text{ mm}$. Очистка лент от углерода осуществлялась путем отжига в кислороде при давлении $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ и температуре ленты $\sim 1600 \text{ K}$ в течение часа, а кислород удалялся кратковременным прокаливанием при $T = 2500 \text{ K}$ в вакууме после его откачки. Напыление титана производилось из двух титановых стержней, имеющих размеры $0.7 \times 0.7 \times 30 \text{ mm}$ и расположенных параллельно W ленте с обеих ее сторон. Стержни нагревались пропусканием постоянного электрического тока.

Окисление напыленной пленки титана осуществлялось при постоянной температуре и давлении кислорода $10^{-7} - 10^{-6} \text{ Torr}$. Количество напыляемого титана определялось по времени напыления при постоянном потоке и контролировалось методами ТДС и ОЭС. Температура ленты в области высоких температур измерялась с помощью оптического микропирометра, а в области низких — путем линейной экстраполяции зависимости температуры ленты от тока накала к комнатной температуре. Скорость нагрева ленты могла изменяться от 20 до $2000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, причем зависимость температуры от времени была близка к линейной. Отклонение от линейности в интервале температур 1300–2000 K не превышало 30 K.

Вольфрамовая лента и титановые стержни крепились на манипуляторе, который позволял перемещать исследуемую поверхность ленты между входом в источник масс-спектрометра и входом в энергоанализатор. Давление остаточных газов в приборе составляло $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$.

3. Результаты измерений

3.1. Рост пленки Ti на W(100). На рис. 1 приведены зависимости интенсивностей оже-сигналов Ti (387 eV) и W (169 eV) от количества напыленного титана. После начального линейного участка на зависимости наблюдается излом, указывающий на завершение заполнения монослоя. Один монослой Ti экранирует оже-сигнал W в 0.56 раза в согласии с [26], где изучался рост тонких пленок Ti на грани W(110). При напылении Ti на подложку при $T = 300 \text{ K}$ оже-сигнал Ti достигает насыщения после напыления около шести монослоев, оже-сигнал W при этом падает до нуля. Такие зависимости свидетельствуют в пользу сплошного роста пленки при $T = 300 \text{ K}$. Аналогичные зависимости, снятые при температуре вольфрама $T = 1100 \text{ K}$, совпадают с зависимостями, полученными при $T = 300 \text{ K}$, до образования монослойного покрытия. При больших количествах напыленного Ti оже-сигнал Ti выходит в насыщение на более низком уровне, а оже-сигнал W наблюдается и после напыления шести монослоев. Это

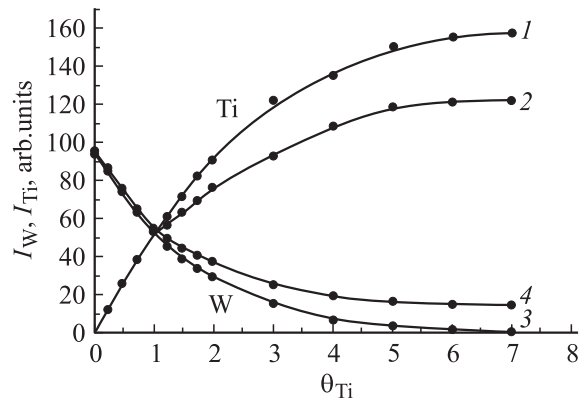


Рис. 1. Зависимости интенсивностей оже-пиков Ti (1, 2) и W (3, 4) от количества напыленного Ti (в монослоях) для различных температур подложки T, K: 1, 3 — 300; 2, 4 — 1100.

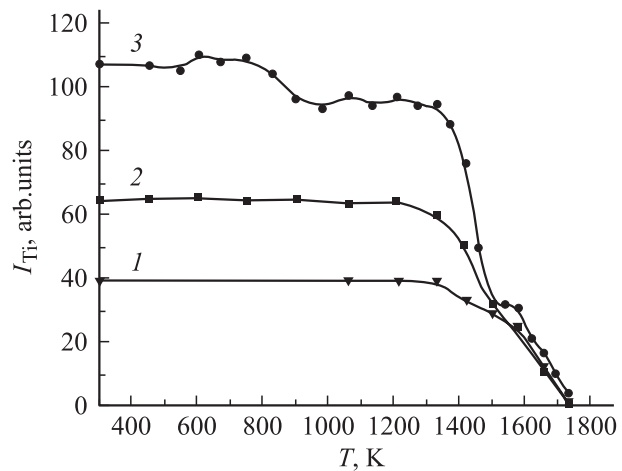


Рис. 2. Зависимости интенсивностей оже-пиков Ti от температуры отжига (отжиг в каждой точке проводился в течение 1 min) для различных начальных покрытий Ti θ_0 : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 6.

позволяет предположить, что при $T = 1100 \text{ K}$ на поверхности W после образования монослойного покрытия растут трехмерные образования Ti.

На рис. 2 представлены зависимости оже-сигналов Ti от температуры отжига для различных начальных покрытий θ_0 . Для покрытий толщиной $\theta_0 \leq 2$ монослоев оже-сигнал Ti практически остается постоянным до $T = 1330 \text{ K}$, а затем интенсивность сигнала плавно уменьшается вследствие термодесорбции Ti. Растворением Ti в объеме W можно пренебречь [26]. При $\theta_0 = 6$ на кривой отжига наблюдаются некоторые особенности в области температур $T = (600 - 800) \text{ K}$, которые, по-видимому, вызваны изменениями в структуре пленки: возможно, образованием кластеров Ti. При $T > 1330 \text{ K}$ начинается спад оже-сигнала, обусловленный термодесорбцией. Ступенька на зависимости при $T = 1550 \text{ K}$, вероятно, связана с десорбцией из субмонослойного покрытия, остающегося постоянным за счет разрушения кластеров Ti.

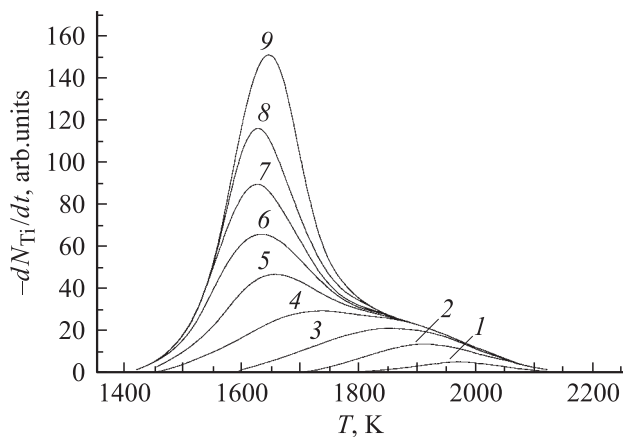


Рис. 3. Термодесорбционные спектры атомов Ti с поверхности W для различных значений начальной степени покрытия θ_0 : 1 — 0.1, 2 — 0.4, 3 — 0.85, 4 — 1.4, 5 — 1.85, 6 — 2.3, 7 — 2.75, 8 — 3.2, 9 — 3.8. Температура адсорбции $T = 300$ К, скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

На рис. 3 приведены термодесорбционные спектры атомов Ti для различных степеней покрытия θ_0 грани W(100) титаном при $T = 300$ К. При $\theta_0 > 1$ в термодесорбционных спектрах проявляются два максимума. Сначала с ростом покрытия растет высокотемпературный максимум, который достигает насыщения при монослойном покрытии. Затем появляется низкотемпературный максимум, интенсивность которого растет пропорционально θ_0 . При $\theta_0 > 2.5$ фронты термодесорбционных кривых для этого максимума совпадают, что указывает на нулевой порядок кинетики десорбции, наблюдающийся обычно при послыном испарении. График зависимости $\ln(-d\theta/dt)$ от $1/T$ для фронта низкотемпературного максимума хорошо аппроксимируется прямой линией, из угла наклона которой была вычислена энергия активации десорбции атомов Ti $E_2 = (4.9 \pm 0.2) \text{ eV}$. Эта величина близка к теплоте сублимации титана 4.87 eV [27]. Для высокотемпературной фазы графики зависимостей $\ln((-d\theta/dt)/\theta)$ от $1/T$ являются прямыми только до $\theta_0 < 0.15$. Из их наклона была найдена энергия активации десорбции $E_1 = (5.2 \pm 0.2) \text{ eV}$. С увеличением покрытия максимумы кривых десорбции в высокотемпературной фазе смещаются в область низких температур, по-видимому в результате латеральных отталкивательных взаимодействий в адслое.

3.2. Окисление Ti пленок, осажденных на W. На рис. 4 представлены термодесорбционные спектры молекул TiO, полученные после окисления Ti пленки, напыленной на вольфрамовую подложку при $T = 300$ К до покрытия $\theta_0 = 6$. Окисление производилось при давлении кислорода $P(\text{O}_2) \cong 10^{-7} \text{ Torr}$ и температуре подложки $T = 1100$ К. Термодесорбционные спектры молекул TiO имеют, так же как и термодесорбционные спектры атомов Ti, двухфазную форму, но смещены в область более высоких температур. Следовательно,

молекулы TiO связаны с подложкой более сильно, чем атомы Ti. В интервале времен окисления от 8 до 16 min фронты кривых термодесорбции совпадают, указывая на нулевой порядок кинетики десорбции. Из наклона зависимости $\ln(-d\theta/dt)$ от $1/T$ для фронта кривых десорбции молекул TiO была вычислена энергия активации десорбции, оказавшаяся равной $(5.1 \pm 0.2) \text{ eV}$. Для времен окисления более 20 min (кривая 7 на рис. 4) наблюдается смещение фронта кривых десорбции в высокотемпературную область, при этом в масс-спектре появляются молекулы TiO₂. Поэтому можно предположить, что отклонение от нулевого порядка кинетики десорбции молекул TiO обусловлено влиянием на скорость их десорбции растущего окисла TiO₂, который, как будет показано далее, десорбируется при более высокой температуре.

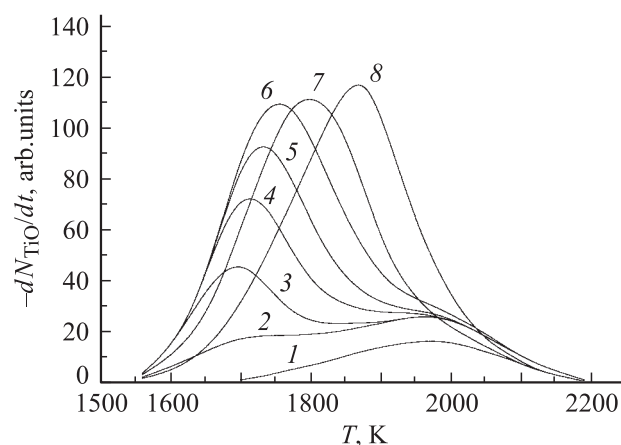


Рис. 4. Термодесорбционные спектры TiO для различных времен окисления Ti пленки толщиной $\theta = 6$ монослоев, напыленной на W при $T = 300$ К. $P(\text{O}_2) = 10^{-7} \text{ Torr}$, температура окисления $T = 1100$ К. Время окисления t , min: 1 — 4, 2 — 6, 3 — 8, 4 — 10, 5 — 13, 6 — 16, 7 — 22, 8 — 30. Скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

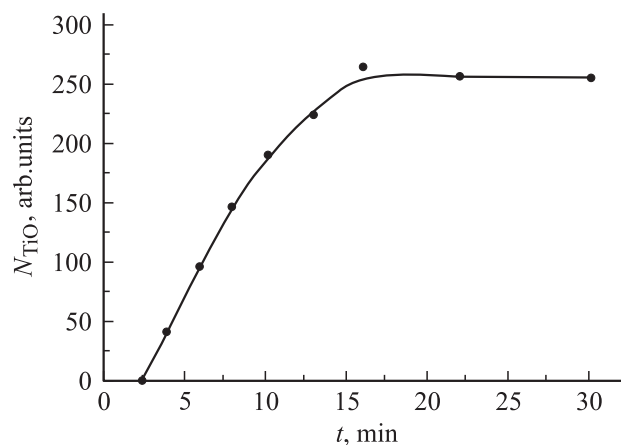


Рис. 5. Зависимость количества десорбирующихся молекул TiO от времени окисления. Окисление производилось при давлении кислорода $P(\text{O}_2) = 10^{-7} \text{ Torr}$ и $T = 1100$ К.

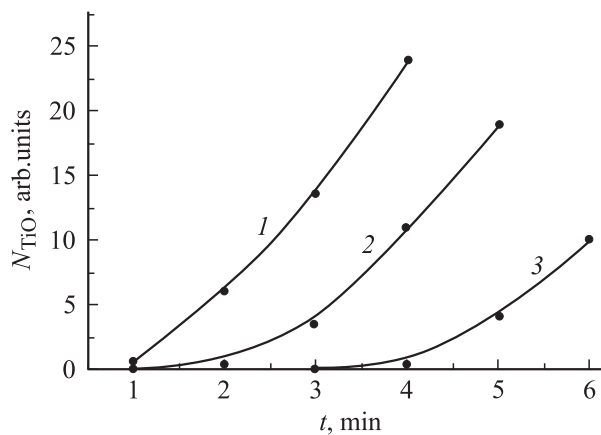


Рис. 6. Начальные участки зависимостей количества десорбирующихся при вспышке молекул TiO от времени окисления для пленок Ti различной толщины. Толщина (число монослоев θ_0): 1 — 4, 2 — 8, 3 — 16. Окисление проводилось при $T = 1100$ К и давлении кислорода $P(O_2) = 10^{-7}$ Торр.

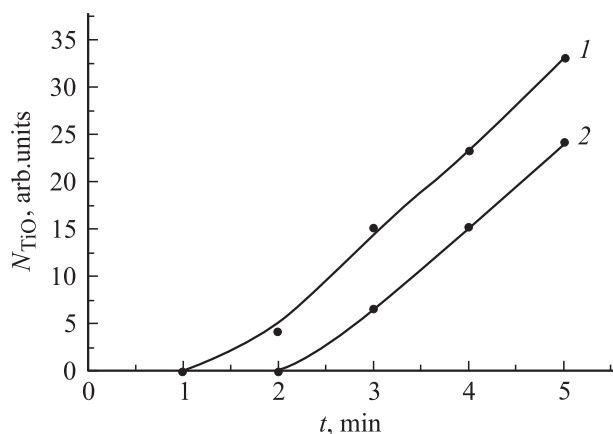


Рис. 7. Начальные участки зависимостей количества десорбирующихся при вспышке молекул TiO от времени окисления для различных температур окисления T , К: 1 — 1100, 2 — 300. Давление кислорода $P(O_2) = 10^{-7}$ Торр, толщина Ti пленки составляет $\theta_0 = 4$ монослоя.

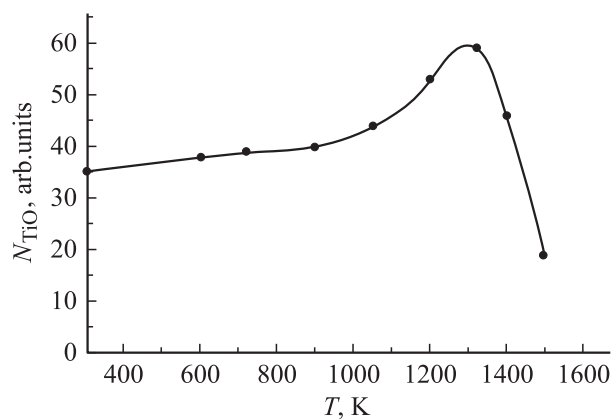


Рис. 8. Зависимость количества десорбирующихся при вспышке молекул TiO от температуры окисления. Окисление Ti пленки толщиной $\theta_0 = 6$ монослоев проводилось при давлении $P(O_2) = 10^{-7}$ Торр в течение $t = 4$ min.

Количество десорбирующихся молекул TiO линейно растет с увеличением времени окисления при постоянных давлении кислорода и температуре подложки, постепенно достигая насыщения (рис. 5). Такая линейная зависимость указывает на то, что лимитирующей стадией в процессе окисления является не диффузия атомов кислорода, а реакция на межфазной границе. Как следует из рисунка, десорбция молекул TiO начинается с некоторым временем задержки. На рис. 6 представлены зависимости количества десорбирующихся молекул TiO от времени окисления при $T = 1100$ К для пленок Ti различной толщины. Видно, что время задержки начала образования молекул TiO увеличивается с ростом толщины напыленной пленки Ti. Кроме того, время задержки уменьшается с увеличением температуры окисления при постоянных давлении кислорода и толщине Ti пленки (рис. 7). Отсюда следует, что задержка обусловлена растворением атомов кислорода в объеме Ti пленки до некоторой предельной концентрации. Оценки на основе времен задержки начала десорбции молекул TiO при окислении Ti показывают, что концентрация растворенного кислорода в объеме Ti при $T = 1100$ К составляет $\sim 10\%$, что находится в согласии с данными [28].

Рис. 8 иллюстрирует зависимость количества десорбированных молекул TiO от температуры окисления при постоянной экспозиции в кислороде пленки Ti толщиной в шесть монослоев. Видно, что количество молекул TiO медленно растет в диапазоне температур от 300 до 1000 К, а затем проходит через максимум при $T = 1300$ К. Уменьшение количества TiO при $T > 1300$ К, по-видимому, вызвано десорбцией атомов Ti (рис. 2). Рост количества молекул TiO с увеличением температуры говорит о наличии в этом процессе механизма с преодолением потенциального барьера, связанного с реакцией на границе TiO и Ti.

При больших экспозициях Ti пленки в кислороде наблюдается десорбция молекул TiO₂. На рис. 9 приведены зависимости количества десорбирующихся молекул TiO и TiO₂ от времени окисления при $T = 1100$ К и $P(O_2) \approx 10^{-6}$ Торр пленки титана толщиной в шесть монослоев, напыленной при $T = 300$ К. Время задержки, необходимое для насыщения объема Ti пленки кислородом, уменьшается с увеличением давления кислорода (ср. с рис. 5). При малых временах окисления десорбируются только молекулы TiO, количество которых линейно увеличивается со временем окисления. При этом на термодесорбционных спектрах TiO (рис. 10) наблюдаются заполнение высокотемпературной фазы и рост низкотемпературной фазы десорбции (кривые 1 и 2). Зависимость достигает максимума (кривая 1 на рис. 9), по-видимому, когда окисел TiO прорастает через всю Ti пленку. В окрестности максимума появляется десорбция молекул TiO₂, что соответствует началу нового этапа окисления пленки. Положения максимума на зависимости количества десорбирующихся молекул TiO от времени окисления и начала роста молекул TiO₂

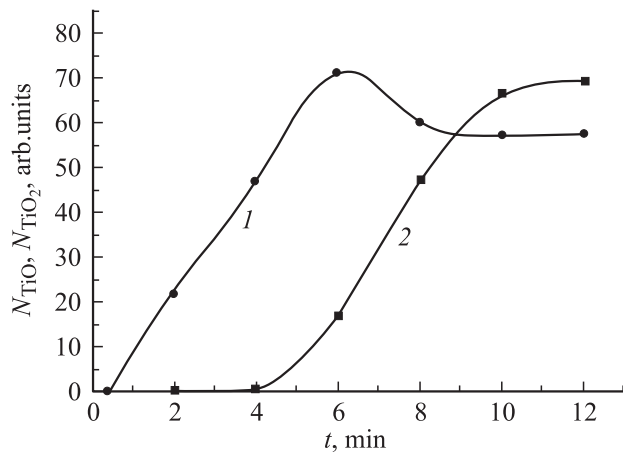


Рис. 9. Зависимости количества десорбирующихся при вспышке молекул TiO (кривая 1) и TiO₂ (кривая 2) после окисления при $T = 1100$ К и $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$ Торр пленки Ti толщиной $\theta_0 = 6$ монослоев от времени окисления.

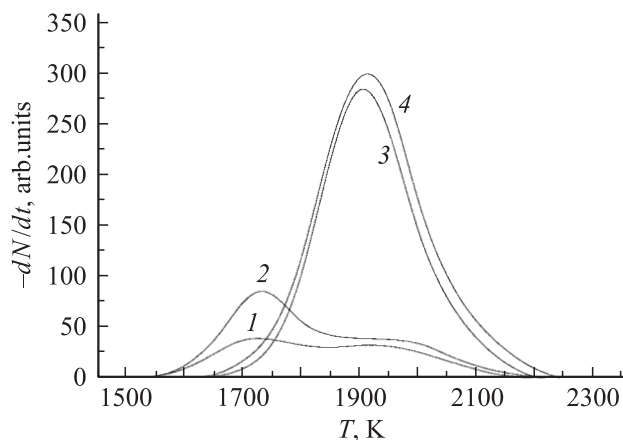


Рис. 10. Термодесорбционные спектры TiO (1–3) и TiO₂ (4) для различных времен окисления Ti пленки толщиной $\theta_0 = 6$ монослоев, напыленной на W при $T = 300$ К. Окисление проводилось при давлении кислорода $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$ Торр и $T = 1100$ К. Время окисления t, min : 1 — 1.5, 2 — 2, 3 и 4 — 10. Скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

несколько не совпадают, что вызвано, вероятно, неоднородностью толщины или структуры Ti пленки. Зависимость количества десорбирующихся молекул TiO₂ от времени окисления (кривая 2 на рис. 9) достигает насыщения, когда окисел TiO₂ прорастает на всю глубину Ti пленки. При этом немного уменьшается и выходит на плато сигнал, соответствующий десорбции молекул TiO. Термодесорбционные спектры для TiO и TiO₂ в этой области (при $t \geq 10$ min) практически совпадают по форме и имеют одинаковое положение на температурной шкале (кривые 3 и 4 на рис. 10). Это позволяет утверждать, что наблюдающиеся в масс-спектре в данном случае ионы TiO⁺ являются продуктом диссоциативной ионизации молекул TiO₂ под действием электронного пучка в источнике масс-спектрометра.

Энергия активации десорбции молекул TiO₂, определенная из фронта термодесорбционной кривой в приближении нулевого порядка кинетики десорбции, оказалась равной $(5.9 \pm 0.2) \text{ eV}$. Это значение больше значения энергии активации десорбции молекул TiO $(5.1 \pm 0.2) \text{ eV}$, определенной из фронта низкотемпературного пика в отсутствие образования TiO₂.

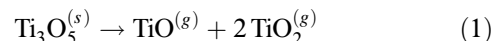
4. Обсуждение результатов

Рост пленки Ti на поверхности W(100) при $T = 300$ К близок к послойному. При $T \geq 900$ К пленка растет по механизму Странского–Крастанова: сначала на поверхности образуется монослой Ti, а затем на нем вырастают трехмерные кластеры титана.

Окисление Ti пленки в атмосфере кислорода сопровождается при вспышке появлением в масс-спектре ионов TiO⁺ и TiO₂⁺, причем сначала наблюдаются ионы TiO⁺ и только при больших экспозициях видны ионы TiO₂⁺. Следует заметить, что на конечной стадии окисления в масс-спектре при термодесорбции всегда присутствуют ионы TiO₂⁺ и TiO⁺. Но в этом случае ионы TiO⁺ возникают в основном за счет диссоциации молекул TiO₂ электронным ударом, причем теплота реакции $\text{TiO}_2^{(g)} \rightarrow \text{TiO}^{(g)} + \text{O}$, оцененная на законе Гесса [29], составляет величину 6.3 eV. Существование этой реакции в масс-спектрометре согласуется с тем, что термодесорбционные спектры молекул TiO₂ и TiO идентичны и одинаково расположены на температурной шкале.

Молекулы TiO₂ десорбируются согласно нулевому порядку кинетики десорбции (так же как и молекулы TiO в отсутствие десорбции молекул TiO₂). Эти процессы требуют энергий активации десорбции 5.9 и 5.1 eV соответственно, и полученные значения близки к соответствующим теплотам сублимации окислов TiO₂ и TiO [27,30].

Реакции распада других окислов также могли бы привести к появлению в газовой фазе молекул TiO и TiO₂. К этим реакциям можно отнести [30]



с теплотой реакции 18.8 eV и



с теплотой реакции 12.8 eV.

Но нам кажется маловероятным, чтобы кинетика термодесорбции различных молекул (TiO и TiO₂) была одинаковой как по энергии активации, так и по предэкспоненте в константе скорости десорбции, как это следует из термодесорбционных спектров (ТДС) (кривые 3 и 4 на рис. 10). Поэтому мы считаем, что при больших временах окисления одновременное появление TiO и TiO₂ при термодесорбции связано с десорбцией окисла TiO₂ и его последующим развалом при ионизации электронным ударом.

Окисление Ti пленки происходит достаточно сложным путем. Сначала кислород растворяется в Ti пленке до образования равновесного раствора при данной температуре. По-видимому, этот кислород при вспышке термически удаляется в виде атомов, и его трудно зарегистрировать из-за высокой химической активности. Время накопления этого кислорода увеличивается с толщиной Ti пленки, но уменьшается с ростом температуры подложки (рис. 6 и 7). После завершения этой стадии накопления кислорода в титане дальнейшая абсорбция кислорода приводит к образованию окисла TiO, который прорастает на всю глубину Ti пленки. При дальнейшем окислении происходит окисление TiO до окисла TiO₂.

Наличие латентного периода в появлении десорбции окислов при адсорбции кислорода наблюдалось для ряда тугоплавких металлов, однако во всех этих случаях кислород накапливался на поверхности металла [31–33], а в нашем случае этот период связан с необходимостью достижения предельной концентрации кислорода в объеме титана для начала реакции.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучены механизм роста и термическая устойчивость пленки Ti на W(100) методами ОЭС и ТДС. Показано, что при комнатной температуре пленка Ti растет послойно. Переход к трехмерным образованиям в напыленной пленке происходит при $T \geq 900$ К. Пленка Ti термически устойчива до температур $T \sim 1300$ К. Окисление при $T = 1100$ К напыленной при комнатной температуре пленки толщиной $\theta = 6$ монослоев приводит сначала к растворению атомов кислорода в объеме Ti, затем наблюдается рост окисла TiO, который испаряется с теплотой сублимации (5.1 ± 0.2) eV. Скорость образования этого окисла лимитируется реакцией на границе Ti–TiO. На следующем этапе начинается рост TiO₂; теплота его испарения составляет (5.9 ± 0.2) eV. Наличие той или иной фазы окислов однозначно регистрируется по продуктам термодесорбции и положению на температурной шкале их термодесорбционных пиков.

Авторы признательны Н.Р. Галлю и В.Г. Павлову за плодотворное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] A. Fujishima, K. Honda. *Nature* **37**, 238 (1972).
- [2] A.L. Lisebigler, G. Lu, J.T. Jates, Jr. *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [3] D.M. Hanson, R. Stockbauer, T.E. Madey. *Phys. Rev. B* **24**, 10, 5513 (1981).
- [4] E. Bertel, R. Stockbauer, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **141**, 355 (1984).
- [5] A. Takano, K. Ueda. *Surf. Sci.* **242**, 450 (1991).
- [6] C. Ocal, S. Ferrer. *Surf. Sci.* **178**, 850 (1986).
- [7] P.H. Dawson. *Surf. Sci.* **65**, 41 (1977).

- [8] D. Brugnian, C. Argile, M.G. Barthes-Labrousse, G.E. Read. *Surf. Sci.* **141**, 639 (1984).
- [9] A. Azouley, N. Shamir, E. Fromm, M.H. Mintz. *Surf. Sci.* **370**, 1 (1997).
- [10] G. Lu, S.L. Bernasek, J. Schwartz. *Surf. Sci.* **458**, 80 (2000).
- [11] W. Brearly, N.A. Surplice. *Surf. Sci.* **64**, 372 (1977).
- [12] A. Platau, L.I. Johansson, A.L. Hugstrom, S.E. Karlsson, S.B.M. Hagstrom. *Surf. Sci.* **63**, 153 (1977).
- [13] M. Martin, W. Mader, E. Fromm. *Thin Solid Films* **250**, 61 (1994).
- [14] I. Vaquila, M.C.G. Passeggi, Jr, J. Ferron. *Phys. Rev. B* **55**, 20, 13925 (1997).
- [15] W.S. Oh, C. Xu, D.Y. Kim, D.W. Goodman. *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**, 1710 (1997).
- [16] O. Guo, W.S. Oh, D.W. Goodman. *Surf. Sci.* **437**, 49 (1999).
- [17] R.L. Strong, J.L. Erskine. *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1428 (1985).
- [18] B.T. Jonker, J.F. Morar, R.L. Park. *Phys. Rev. B* **24**, 6, 2951 (1981).
- [19] S. Aduru, J.W. Rabalais. *Langmuir* **3**, 543 (1987).
- [20] D.E. Eastman. *Solid State Commun.* **10**, 933 (1972).
- [21] H.D. Shih, F. Jona. *Appl. Phys.* **12**, 311 (1977).
- [22] L. Porte, M. Demosthenous, T.M. Duc. *J. Less Common Met.* **56**, 183 (1977).
- [23] J.S. Corneille, J-W. He, D.W. Goodman. *Surf. Sci.* **338**, 211 (1995).
- [24] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. *Поверхность* **7**, 30 (1987).
- [25] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. *ФТТ* **39**, 8, 1484 (1997).
- [26] M.-Ch. Wu, J.S. Corneille, D.W. Goodman. *Surf. Sci. Lett.* **255**, L536 (1991).
- [27] В.П. Глушко, Л.В. Гуревич, Н.В. Вейц и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник.* Наука, М. (1978–1982).
- [28] Е. Фромм, Е. Гебхардт. *Газы и углерод в металлах.* Металлургия, М. (1980).
- [29] Я.И. Герасимов и др. *Курс физической химии.* Химия, М.-Л. (1964).
- [30] Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. *Испарение оксидов.* Наука, М. (1997).
- [31] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. *ЖТФ* **38**, 7, 1149 (1968).
- [32] Н.П. Васько, Ю.Г. Птушинский. *УФЖ* **13**, 347 (1968).
- [33] В.Н. Агеев. *ЖТФ* **40**, 8, 1743 (1970).