

УДК 539.23:539.213.26

НОВЫЙ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**В.Н. Дёмин¹, Т.П. Смирнова¹, В.О. Борисов¹, Г.Н. Грачёв², А.Л. Смирнов², М.Н. Хомяков²**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: demin@niic.nsc.ru

²Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 6 апреля 2017 г.

Покрyтия нитрида углерода синтезировали с использованием лазерной плазмы мощного оптического разряда и ацетонитрила в качестве вещества-предшественника. Получена высокобарная высокотемпературная структурная форма нитрида углерода. Микротвердость покрываний на основе этой структурной формы составила ~45 ГПа. Химическое строение и структура покрываний были охарактеризованы комплексом спектроскопических методов, а также методами АСМ и РД.

DOI: 10.26902/JSC20170804

Ключевые слова: лазерная плазма мощного оптического разряда, нитрид углерода, твердые покрывания.

Особый интерес в настоящее время проявляется к сверхтвердым ($H \geq 40$ ГПа) покрываниям. Одним из перспективных с указанных позиций материалов является покрывание на основе соединений углерода и азота, предсказанное впервые Коэном и Лиу [1]. Teter и Hemley рассчитали пять структурных форм нитрида углерода: α -C₃N₄, β -C₃N₄, ϵ -C₃N₄ (кубическая), ρ -C₃N₄ (псевдокубическая) и γ -C₃N₄ (графитоподобная) [2].

Использование различной экспериментальной техники для осаждения пленок и покрываний из нитрида углерода (ионные пучки, реактивное распыление, химическое осаждение из газовой фазы, вакуумно-дуговые методы, микроволновая плазма и другие) показало возможность получения тонких пленок аморфного нитрида углерода α -C₃N₄ с включением нанокристаллических фаз ряда его структурных форм с перспективным сочетанием свойств: высокая твердость (~60 ГПа), низкий коэффициент трения, высокая химическая стойкость, термическая стабильность. Большой интерес данный материал представляет в качестве носителя энергии, так как является катализатором расщепления воды [3].

Большинство используемых физических и химических методов получения пленок нитрида углерода реализуются в вакууме с использованием высокоэнергетических источников энергии: ВЧ и СВЧ плазма, лазерная абляция графитовой мишени в атмосфере азота или аммиака. Это приводит к графитизации осаждаемой пленки, обусловленной трудностью образования связи C(sp³)—N, энергия которой составляет менее 2 эВ. Лазерная энергия используется, как правило, в процессах лазерной абляции графита в атмосфере азота или аммиака [4]. Многочисленные попытки получения в чистом виде стехиометрического соединения нитрида углерода кубической модификации (β -C₃N₄, ϵ -C₃N₄) пока не привели к успеху [5—8]. Получаемые пленки и покрывания оказывались аморфными или с небольшим количеством нанокристаллов β -C₃N₄

в аморфной матрице. В основном пленки нитрида углерода содержали смесь CN_x форм с sp^3 -, sp^2 -, sp^1 -гибридными конфигурациями. Как правило, содержание в них азота составляет 30—40 ат.%, что существенно меньше, чем в C_3N_4 ($C_N = 57$ ат.%).

В большинстве публикаций сообщаются данные о свойствах получаемых пленок и покрытий нитрида углерода, представляющих собой аморфные образования, в которых наблюдались кристаллы графитоподобного нитрида углерода ($g-C_3N_4$). Структурные данные для других кристаллических форм нитрида углерода очень немногочисленны и противоречивы или получены на основании расчетных данных. Анализ литературных данных показал, что для синтеза $\beta-C_3N_4$ наиболее успешно используются высокоэнергетические методы: ионная имплантация N^+ (80 кэВ и ток 100 мкА) в пленку углерода, лазерная абляция графита в азотной плазме и др. [9—11]. В ряде публикаций приводятся данные расчетов структуры для этой фазы [9, 12—14].

В качестве веществ-предшественников (прекурсоров) для получения нитрида углерода наиболее часто используются смеси CH_4/N_2 . Особый интерес представляют мономолекулярные прекурсоры, содержащие в молекуле углерод и азот: 2-амино-4,6-дихлор-s-триазин ($C_3N_3Cl_3$), 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин (C_3N_{12}), меламин $C_3N_3(NH_2)_3$ и его производные $C_3N_3(NHCl)_3$ и $C_3N_3(NH_2)Cl_2$. В результате разложения этих прекурсоров на подложке формируются пленки, соотношение $[N]/[N]+[C]$ составляет не более 20 %. Авторы публикаций [15—18] для получения пленок нитрида углерода предложили в качестве прекурсора использовать нитрильные мономеры (акрилонитрил C_2H_3CN , ацетонитрил CH_3CN) и полиакрилонитрил. В результате разложения нитрилов образуются CN-радикалы, которые адсорбируются на подложке и формируют пленки нитрида углерода. При этом было показано [15], что наибольшее сохранение нитрильных групп наблюдается при использовании в качестве прекурсора соединения с одной нитрильной группой. В работах [17, 19] было проведено исследование эмиссионных спектров, отражающих состав газовой фазы в процессе диссоциации цианидов (в том числе CH_3CN) в микроволновой плазме. Пленки, полученные в работе [15] из ацетонитрила в индуктивно связанной пульсирующей плазме, являлись аморфными и содержали различные углерод-водородные группы.

Целью данной работы является разработка нового процесса получения покрытий нитрида углерода с использованием лазерной плазмы мощного оптического разряда и исследование их химического строения, структуры и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для синтеза покрытий использовали новый лазерно-плазменный процесс химического осаждения из газовой фазы, разработанный совместно Институтом лазерной физики СО РАН и Институтом неорганической химии СО РАН [20—22]. Разработанный лазерно-плазменный процесс по своим характеристикам превосходит традиционные плазмохимические процессы. Преимущество этого процесса состоит в том, что лазерная плазма мощного оптического разряда для плазмохимических применений обладает уникальным сочетанием свойств, недоступным для других способов (газотермический, СВЧ, тлеющий и дуговой разряды, непрерывная лазерная плазма, пиролиз, горение и т.д.). Плазма характеризуется:

- высокой удельной мощностью энерговыделения в объеме газовой фазы (до 5 ГВт/см³), при этом на поверхности подложки формируется ударная волна;
- высокой температурой (до 20 кК) и концентрацией (10^{18} — 10^{19} см⁻³) частиц;
- высоким уровнем УФ радиационного обмена;
- диссоциацией, ионизацией, возбуждением частиц;
- активацией осаждаемых нанокластеров на поверхности подложки;
- интенсификацией гетерогенного синтеза сплошного слоя покрытия, прочно сцепленного с подложкой;
- быстрым охлаждением (за микросекунды) плазмы после окончания действия лазерного излучения.

Процесс проводили при давлениях $P = 1$ атм., что позволяет исключить из технологий дорогостоящие вакуумные системы и проводить нанесение на крупногабаритные изделия покрытий автоматизированными манипуляторами по заданной программе. Высокое рабочее давление обеспечивает синтез покрытий со скоростью на порядки выше (1—3 мкм/мин), чем в известных методах с использованием вакуумных систем (1—2 мкм/ч).

Лазерный плазмохимический синтез пленок проводили из газовой смеси аргона и ацетонитрила в бескамерном варианте осаждения [20—22]. Бескамерный вариант лазерной плазмохимической установки основан на эффективной защите зоны реакции, осуществляемой остывающим газом, растекающимся в кольцевом зазоре между срезом сопла и поверхностью материала. Скорость газа-носителя (аргон) 100—300 м/с; лазерная частота 25—65 кГц; температура подложки (350—900 °С). Часть потока аргона пропускали через источник с жидким ацетонитрилом, находящимся при 0 °С, и затем смешивали с основным потоком аргона в плазмохимическом реакторе, образуя газовую смесь аргона и ацетонитрила. Пленки толщиной 100—120 нм осаждали на подложки из нержавеющей стали толщиной 0,8 мм при времени роста 3 мин. Температуру подложки определяли мощностью лазерного пучка и подогревом тыльной стороны подложки. Расстояние между фокусом лазерного луча и подложкой изменялось в интервале 6—16 мм.

Используемые методики. Для характеристики синтезированных покрытий использовали комплекс современных методов: Фурье ИК спектрометр IFS-85 (Bruker), КР спектрометр Triplemate (Spex, USA), сканирующий электронный микроскоп (СЭМ-JSM 6700F с приставкой EDS EX-23000 BU, атомно-силовой микроскоп (АСМ-NT MDT "Solver-Pro"), рентгеновская дифракция (РД) в том числе с использованием синхротронного излучения (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения). Толщину покрытия определяли путем записи спектров отражения покрытия и рассчитывали с учетом его показателя преломления, определенного из эллипсометрических данных.

Твердость покрытия измеряли с использованием сканирующего нанотвердомера НаноСкан-3D (производитель — ФГБНУ ТИСНУМ, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость осаждения. Как показали исследования, скорость осаждения пленок при $T_{\text{п}} = 900$ °С увеличивается с ~25 до 65 нм/мин при увеличении потока азота с 0,2 до 1,0 л/мин и при потоке аргона через ацетонитрил $F_{\text{Ar}} = 1,5$ л/мин. Мощность лазерной плазмы ($W = 1400$ Вт) была в ~7 раз выше, чем в работе [15], в которой применялась индуктивно связанная плазма и ацетонитрил в качестве прекурсора.

Химическое строение покрытий. На рис. 1 представлен характерный ИК спектр покрытий, полученных из ацетонитрила в лазерно-плазменном процессе.

При сравнении ИК спектров (см. рис. 1) с данными табл. 1 можно видеть, что в спектрах пленок, полученных из лазерной плазмы ацетонитрила, отсутствуют колебательные моды в об-

Т а б л и ц а 1

Колебательные моды в ИК спектрах покрытий, полученных из высокочастотной плазмы ацетонитрила [15]

Волновое число, см ⁻¹	Колебательная мода	Волновое число, см ⁻¹	Колебательная мода
2850—3068	СНх	1642	С=C)
2245	С≡N	1630	С=N
2222	Сопряженные С≡N	1380—1440	С—Н асимметричные
2200	Сопряженные С=N	800—900	Деформационные колебания
2022	С=C=N		углов CNC

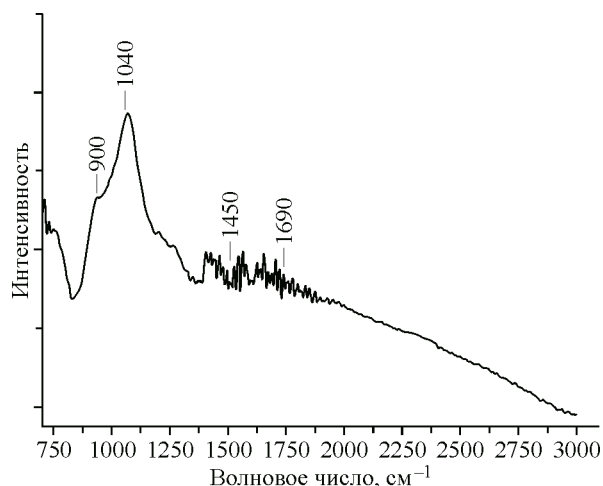


Рис. 1. Характерный ИК спектр покрытий из ацетонитрила, полученный при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$

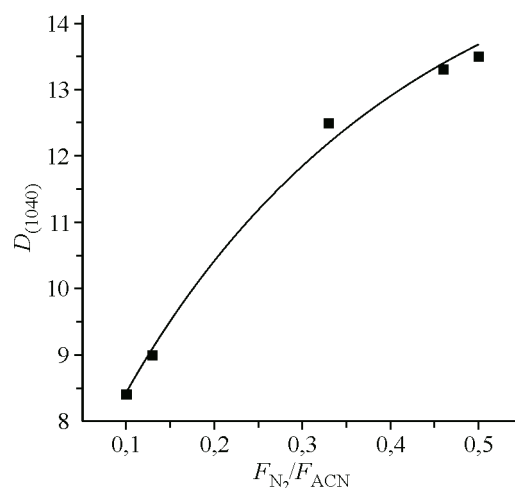


Рис. 2. Зависимость оптической плотности в полосе поглощения при $1040\text{ }cm^{-1}$ от соотношения потоков F_{N_2}/F_{ACN} . $T_{\text{подл.}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$

ласти длин волн $2200\text{—}2000\text{ }cm^{-1}$, связанные с наличием CN фрагментов, в которых углерод находится в sp^2 - и sp -гибридных конфигурациях. В спектре проявляются пики при 1040 , 1450 и $1650\text{ }cm^{-1}$, которые характеризуют химическое связывание $C(sp^3)\text{—}N$ между углеродом и азотом ($1040\text{ }cm^{-1}$) и указывают на наличие углеродных кластеров (1450 , $1650\text{ }cm^{-1}$), колебания которых в ИК спектрах проявляется, если азот частично встраивается в углеродные кластеры [23]. В области $800\text{—}900\text{ }cm^{-1}$ проявляются моды деформационных колебаний связей CNC. Связывание $C(sp^3)\text{—}N$ является признаком образования связей в кубической структурной форме C_3N_4 .

На рис. 2 приводится зависимость интенсивности полосы поглощения при $1040\text{ }cm^{-1}$ от отношения потоков азота и ацетонитрила: с увеличением потока азота содержание $C(sp^3)\text{—}N$ связей в покрытии увеличивается.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Рис. 3 представляет типичный КР спектр образца. Спектр показывает три пика: 1340 , 1460 и $1580\text{ }cm^{-1}$. Пик при $1340\text{ }cm^{-1}$ соответствует моде колебаний $C(sp^3)$ углерода в алмазе. Полосу при $1460\text{ }cm^{-1}$ приписывают ультрамикросталлическому (UNCD — размер кристаллитов $3\text{—}5\text{ }nm$) алмазу [24, 25]. Пик при $1580\text{ }cm^{-1}$ соответствует растягивающим колебаниям $C(sp^2)$ в графите.

Таким образом, из рис. 3 можно заключить, что в покрытии присутствует углерод в структурной форме алмаза и графита.

Пики в области 1080 и $690\text{ }cm^{-1}$ в публикациях [12, 26, 27] авторами были отнесены к $\beta\text{-}C_3N_4$. Достоверность интерпретации данных колебательных мод подтверждена в этих работах расчетными данными.

При добавлении в систему азота в КР спектре (рис. 4) появился пик при $1080\text{ }cm^{-1}$. Согласно литературным данным, появление этого пика свидетельствует об образовании фазы C_3N_4 , в которой углерод находится в $C(sp^3)\text{—}N$ связывании [12]. Таким образом, из данных ИК и КР спектроскопии следует, что из ацетонитрила в лазерной плазме формируются покрытия, в которых содержатся $C(sp^3)\text{—}N$ связи (пик при $1080\text{—}1040\text{ }cm^{-1}$), отсутствуют фрагменты с $C(sp^2)$ и $C(sp)$ типом гибридизации углерода, а также наблюдаются различные формы кластеров углерода (алмазо- и графитоподобный углерод) [9].

Структурные данные. На рис. 5, а и б приведены микрофотографии морфологии поверхности пленок, полученных в различных режимах (см. табл. 1).

Рис. 5, а показывает, что пленка является поликристаллической и состоит из зерен размером от ~ 3 до $\sim 6\text{ }mkm$. Шероховатость поверхности пленки а составляет $\sim 40\text{ }nm$. Покрытие б

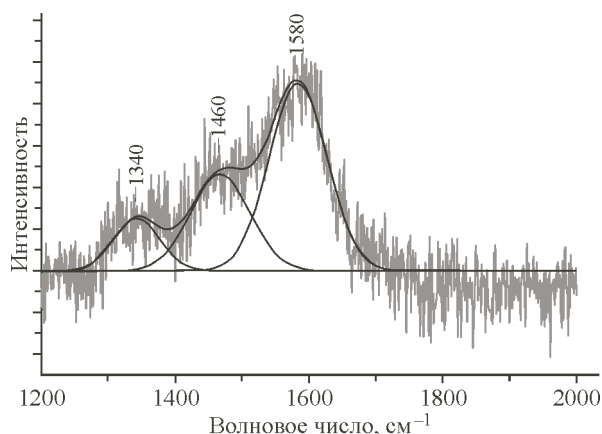


Рис. 3. КР спектр покрытия, полученного при $T_{\text{подл}} = 900$ °С. $F_{\text{Ar}} = 15$ л/мин, $F_{\text{Ar(ACN)}} = 0,5$ л/мин, $F_{\text{N}_2} = 0$

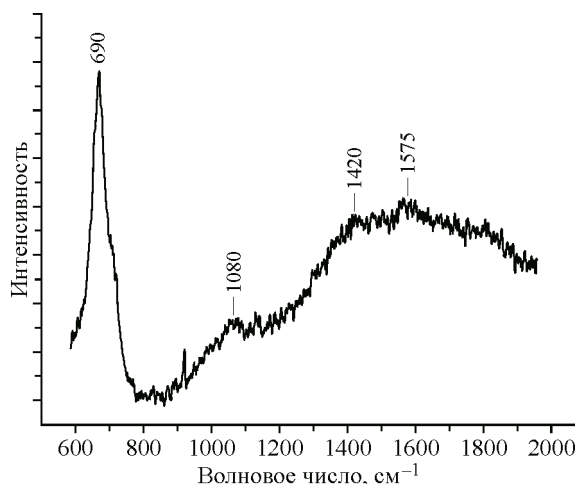


Рис. 4. КР спектр пленки, синтезированной при $F_{\text{Ar}} = 22$ л/мин, F_{Ar} через ацетонитрил, равный $0,5$ л/мин и $F_{\text{N}_2} = 0,2$ л/мин

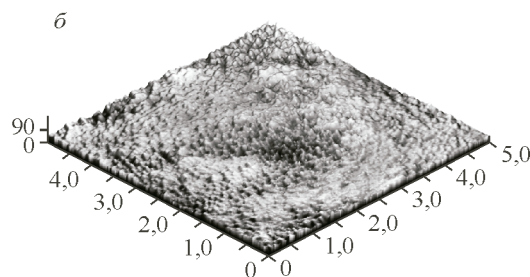
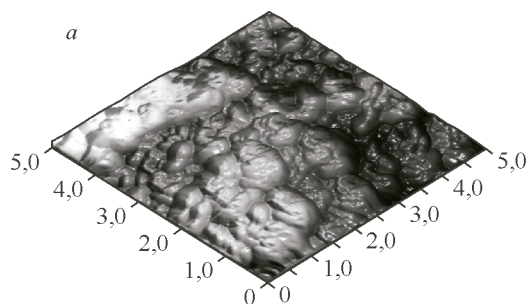
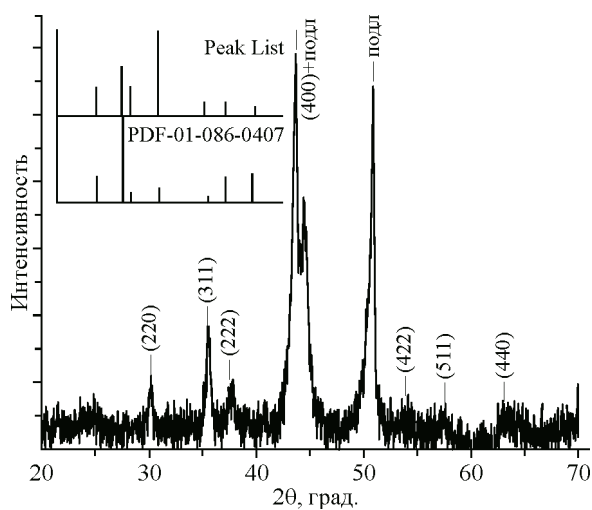


Рис. 5. Микрофотографии морфологии поверхности покрытий, полученных в различных режимах (см. табл. 1)

является рентгеноаморфным, состоит из зерен $\sim 0,1$ мкм и показывает шероховатость ~ 14 нм. Формирование рентгеноаморфного покрытия связано с тем, что при введении в систему дополнительно потока азота снижается температура плазмы. Сравнение морфологии поверхности образцов *a* и *б* показывает, что микроструктура пленок в значительной мере зависит от условий их получения.

На рис. 6 приведена дифрактограмма пленки *a*. Наблюдаемые на дифрактограмме рефлексы свидетельствуют об образовании кристаллической фазы. Область когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанная по формуле Шеррера, составляет 15 нм. Результаты анализа дифрактограммы (см. рис. 6) показали, что набор дифракционных рефлексов не соответствует данным для известных структурных форм нитрида углерода [13].

Рис. 6. РД образца, полученного при следующих параметрах процесса: скорости основного потока Ar и потока Ar через источник ацетонитрила составляли 15 и 0,5 л/мин соответственно. $F_{\text{N}_2} = 0$



Т а б л и ц а 2

Режим получения покрытий

Образец	Параметр процесса			
	$T, ^\circ\text{C}$	Основной поток $F_{\text{Ar}}, \text{л/мин}$	Поток через источник ацетонитрила $F_{\text{Ar}}, \text{л/мин}$	$F_{\text{N}_2}, \text{л/мин}$
<i>a</i>	750	15	0,5	0
<i>б</i>	900	12	1,5	0,2

По-видимому, наблюдаемая кристаллическая фаза представляет собой новую модификацию нитрида углерода. Результаты анализа дифрактограммы с использованием программы PANanalytical X'Pert HighScore Plus приведены на врезке, представленной на рис. 6. Данные анализа показывают, что полученная кристаллическая фаза соответствует структуре шпинели (PDF-01-086-0407) и относится к кубической системе (sp. gr.- $Fd\bar{3}m$), $a = 8,3342 \text{ \AA}$). Возможность образования новой модификации кубического нитрида углерода со структурой шпинели была предсказана в теоретической работе [28], опубликованной в 1999 г., и обсуждалась в обзоре [11]. По данным работы [11], эта фаза может образоваться при высоком давлении и температуре. Возможность получения этой высокобарной и высокотемпературной структурной модификации нитрида углерода в нашей системе обеспечивается тем, что образующаяся лазерная плазма характеризуется высокой удельной мощностью энерговыделения в объеме газовой фазы и формированием ударной волны на поверхности подложки.

В табл. 3 приводится сравнение значений межплоскостных расстояний, соответствующих наблюдаемым на дифрактограмме рефлексам (см. рис. 6), со значениями межплоскостных расстояний, характерных для вещества со структурой шпинели (PDF-01-086-0407).

Данные ЭДС показывают, что пленки содержат ~ 77 ат.% углерода и ~ 23 ат.% азота, т.е. кроме фазы нитрида углерода в покрытии присутствует углерод в виде алмазоподобного и графитоподобного углерода (по данным КР спектроскопии, см. рис. 3, 4). Они находятся в рентгеноаморфной форме: отсутствуют их рефлексы на дифрактограммах.

Микротвердость. Измерения микротвердости полученных покрытий выполнены методом наноиндентирования на сканирующем наноиндентометре (НаноСкан-3D, Россия). Согласно международному стандарту по наноиндентированию ISO 14577, измерения твердости тонкого покрытия без влияния подложки возможно только при глубине индентирования не более 10 % от толщины покрытия. Поэтому для учета влияния подложки на результат измерения пользовались моделью Jonsson and Hogmark [29], описывающей связь измеренной твердости системы "покрытие—подложка" с истинной твердостью покрытия.

Измерения значения твердости покрытия и подложки проводили при нагрузке на индентор 5 мН. Рассчитанное по модели [29] значение твердости покрытия составило 46 ± 7 ГПа. Твердость покрытия, полученного в системе с дополнительным потоком азота, 22 ± 2 ГПа.

Т а б л и ц а 3

Сравнение РД результатов пленки типа *a* с литературными данными

Наши экспериментальные данные			Данные работы [9]	Данные ICDD, PDF-01-086-0407	
№ рефлекса	2θ , град.	d , нм	d , нм	d , нм	hkl
1	30,206	0,29	0,302	0,294	220
2	35,57	0,25	0,27	0,2780	311
3	37,49	0,24	0,248	0,2400	222
4	53,84	0,17	0,187	0,186	422
5	57,26	0,16	0,161	0,1603	511
6	63,58	0,14	0,146	0,1473	440

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения покрытий из нитрида углерода разработан новый процесс химического осаждения из газовой фазы с использованием пульсирующей лазерной плазмы. Синтезирована ранее предсказанная на основании теоретических расчетов высокобарная модификация кубического нитрида углерода (sp. gr. $Fd-3m$, $a = 8,3342 \text{ \AA}$) со структурой шпинели. Достоверность идентификации мало известной и редко наблюдаемой экспериментально высокобарной кристаллической фазы нитрида углерода подтверждена комплексом методов, включающих ИК, КР, ЭДС спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, атомно-силовую и сканирующую электронную микроскопию.

Процесс проводили при давлениях $P \geq 1$ атм., что позволяет исключить из технологии дорогостоящие вакуумные системы и проводить нанесение покрытий на крупногабаритные изделия автоматизированными манипуляторами по заданной программе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu A.Y., Cohen M. // Science. – 1989. – **245**. – P. 841 – 842.
2. Teter D.M., Hemley R.J. // Science. – 1996. – **271**. – P. 53 – 55.
3. Jiawen Fang, Huiqing Fan, Mengmeng Li, Changbai Long // J. Mater. Chem. – 2015. – **A3**. – P. 1319 – 1323.
4. Qiong Wang, Jinlong Jiang // J. Nanomaterials. – 2014. – Article ID 203837. – P. 1 – 8.
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/203837>
5. Zheng W.T., Yu W.X., Li H.B., Wang Y.M., Cao P.J., Jin Z.S., Broitman E., Sundgren J.-E. // Diamond Relat. Materials. – 2000. – **9**. – P. 1790 – 1794.
6. Ki-Min Roh, Shin-Jae You, Dae-Woong Kim, Jun-Hee Han, Jung-Hyung Kim, Seong Dae-Jin // Thin Solid Films. – 2011. – **519**. – P. 6649 – 6653.
7. Xie Xinxiang, Fan Xiaoli, Huang Xianli, Wang Tao, He Jianping // RSC Adv. – 2016. – **6**. – P. 9916 – 9922.
8. Moharram M.A., Abd Elkader F.H., Grais Kh.I., Khafagi M.G., Mamdouh Fathia // J. Chem. Engineering Materials Science. – 2011. – **2**. – P. 129 – 139.
9. Gu Yousong, Zhang Yongping, Chang Xiangrong, Tian Zhongzhuo, Chen Nanxian, Shi Dongxia, Zhang Xiufang, Yuan Lei // Science in China. – 2000. – **43**. – P. 185 – 198.
10. Кузьяков Ю.Я., Леднев В.Н., Алов Н.В., Волков И.О., Зорев Н.Б., Володина Р.Д. // Вестн. Моск. ун-та. – 2007. – Сер. 2. – **48**. – С. 134 – 138.
11. Kroke E., Schwarz M. // Coord. Chem. Rev. – 2004. – **248**, N 5-6. – P. 493 – 532.
12. Zhang Y.-P., Gu Y.S., Chang X.R., Tian Z.Z., Sh D.X., Zhang X.F. // Mater. Sci., Engineering. – 2000. – **B78**. – P. 11 – 15.
13. Matsumoto E., Xie Q., Izumi F. // Diam. Rel. Mater. – 1999. – **8**. – P. 1175 – 1182.
14. Moharram M.A., Abd El-kader F.H., Grais Kh.I., Khafagi M.G., Fathia Mamdouh // J. Chem. Engineering Materials Science. – 2011. – **2**. – P. 129 – 130.
15. Lefohn Aaron E., Mackie Neil M., Fisher Ellen R. // Plasmas Polymers. – 1998. – **3**. – P. 197 – 208.
16. Hidetoshi Saitoh, Hirosuke Takamatsu, Daisuke Tanaka, Noriko Ito, Shigeo Ohshio, Haruhiko Ito // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – **39**, Part 1, N 3A. – P. 1258 – 1263.
17. Haruhiko Ito, Kazuhiro Kanda, Hidetoshi Saitoh // Diamond & Related Materials. – 2008. – **17**. – P. 688 – 691.
18. Haruhiko Ito, Ayumi Yamamoto, Hitoshi Araki, Akira Wada // Diamond & Related Materials. – 2012. – **12**. – P. 121 – 125.
19. Haruhiko ITO, Noriko ITO, Tsutomu Takahashi, Hirosuke Takamatsu, Daisuke Tanaka, Hidetoshi Saitoh // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – **39**, Part 1. – P. 1371 – 1377.
20. Багаев С.Н., Грачев Г.Н., Демин В.Н., Смирнов А.Л., Смирнов П.Ю., Смирнова Т.П. // Патент RU 2 416 673 C2. Опубликовано: 20.04.2011. Бюл. № 11.
21. Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н. // Физика и химия стекла. – 2015. – **41**, № 2. – С.232 – 236.
22. Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O., Grachev G.N., Smirnov A.L., Khomyakov M.N. // Surf. Engineering. – 2015. – **31**, N 8. – P. 628 – 633.
23. Liu D.G., Tu J.P., Hong C.F., Gu C.D., Mao S.X. // Surf. Coat. Techn. – 2010. – **205**. – P. 152 – 157.
24. May P.W., Ashfold M.N.R. // J. Appl. Phys. – 2007. – **101**. – P. 053115.
25. Sikora A., Garrelie F., Donnet C., Loir A.S., Fontaine J., Sanchez-Lopez J.C., Rojas T.C.J.C. // J. Appl. Phys. – 2010. – **108**. – P. 113516.
26. Md. Nizam Uddin, Osama A. Fouad, Masaaki Yamazato, Masamitsu Nagano // Appl. Surf. Sci. – 2005. – **240**. – P. 120 – 130.
27. Tyan-Ywan Yen, Chang-Pin Chou // Solid State Commun. – 1995. – **5**, N 5. – P. 281 – 286.
28. Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, Ching W.Y., Tanaka Isao, Yukinori Koyama, Riedel Ralf // Phys. Rev. Lett. – 1999. – **83**, N 4. – P. 5046 – 5049.
29. Jonsson B., Hogmark S. // Thin Solid Films. – 1984. – **114**. – P. 257 – 269.