

УДК 538.971:[546.26+546.93]

Поверхностные соединения и реакции неметаллов с тугоплавкими металлами

Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде

НИКОЛАЙ РОСТИСЛАВОВИЧ ГАЛЛЬ — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН). Область научных интересов: высокотемпературные физические и химические процессы на поверхности и в объеме твердых тел.

ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ РУТЬКОВ — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Область научных интересов: физика и химия поверхности твердых тел и тонкопленочных систем.

АЛЕКСАНДР ЯНОВИЧ ТОНТЕГОДЕ — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Область научных интересов: поверхностная ионизация, физика и химия поверхности углеродных материалов.

194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, E-mail gall@ms.ioffe.rssi.ru

И в науке, и в технике, и в обыденной жизни человек постоянно имеет дело с влиянием поверхности. Все твердые и жидкие тела взаимодействуют друг с другом только через поверхность, и мы, сами того не замечая, сталкиваемся с поверхностными явлениями и когда режем ножом масло, и когда запускаем двигатель автомобиля, и когда просто вдыхаем свежий воздух, проходя по аллее парка. Надо ли говорить, что понимание химии и физики поверхностных явлений — одна из важнейших задач современной науки.

Обычно рассматривают четыре агрегатных состояния вещества — твердые тела, жидкости, газ (его разновидность — физический вакуум) и плазма. В этих четырех основных фазах сосредоточена подавляющая часть материи в доступной нам для изучения области Вселенной [1], и именно взаимодействие этих фаз и переходы между ними определяют все то многообразие процессов, с которыми мы сталкиваемся как в практической жизни, так и при научном изучении макромира. По своей структуре такое подразделение восходит к древнеегипетским и древнегреческим научным традициям Гермеса Трисмегиста [2], Аристотеля [3] и Гераклита [4] и к средневековому герметизму [5], описывающим «проявленный» мир как процесс взаимодействия четырех первоэлементов — Земли, Воды, Воздуха и Огня.

Как видно, поверхность в этой классификации не фигурирует. В то же время материя ни в форме газа, ни в форме жидкости или твердого тела не может быть безграничной — наличие других фаз вводит эти границы. Переход же к микроскопическому, на атомном уровне, рассмотрению природных явлений ясно указывает нам, что свойства границ разительно отличаются от свойств находящегося в контакте фаз.

При макроскопическом рассмотрении границы практически не имеют собственной массы и, хотя их влияние важно, кажется, что нет смысла выделять их в

отдельную фазу. Иное дело — рассмотрение на атомном уровне. Тут совершенно ясно, что граница между двумя объемными фазами не может быть описана просто как двумерная математическая поверхность, не имеющая поперечных размеров. Более корректно рассматривать ее как область определенной толщины, зависящей от радиуса действия межатомных или межмолекулярных сил, в которую входят, как минимум, атомы или молекулы из самого верхнего граничного слоя соответствующей конденсированной фазы. Хотя для макроскопических образцов их число невелико по сравнению с полным числом атомных частиц в системе, свойства этих лежащих на границе частиц нуждаются в корректном и адекватном описании [6]. В первую очередь сказанное относится к поверхности твердых тел, где наблюдается не только резкое уменьшение координационного числа поверхностных атомов по сравнению с объемными, как в жидкостях, но и обрыв трансляционной симметрии [7].

В равновесии атомы из объема фаз и с поверхности в равной мере участвуют в динамических процессах, обеспечивающих обмен энергией и выравнивание химических потенциалов. В объеме равновесной многокомпонентной системы очень часто выгодным оказывается сосуществование не элементов, а химических соединений, и видимо, в чем-то аналогичного положения следует ожидать и на поверхности. Однако особые условия, в которые поставлены «поверхностные» атомы по сравнению с «объемными», видимо, приведут и к особым, не характерным для объема составам и свойствам образующихся соединений, т.е. к образованию химических поверхностных соединений (ПС). Существование таких соединений было предсказано в ставших ныне классическими работах И. Пригожина [8] и молчаливо, как само собой разумеющееся, принимается в работах Д. Мак-Лина [9], А. Гугенгейма [10], М. Гуттмана [11].

**Экспериментальный подход
к поиску поверхностных соединений**

Несмотря на то что с термодинамических позиций существование ПС обосновано и не вызывает сомнений, наблюдение таких соединений наталкивается на очень значительные трудности, как в постановке эксперимента, так и его интерпретации. Необходимо ясно отдифференцировать ПС от похожих на них объектов, например, начальных стадий роста объемных соединений, располагающихся в приповерхностной области, от механической смеси очень тонких слоев или от наноразмерных кластеров, состоящих из объемных компонентов. Для многих систем такое разделение не всегда возможно даже в принципе, например, в большинстве полупроводников и диэлектриков сильные электрические поля, обусловленные скачком потенциала на поверхности, проникают в образец на глубину в сотни и тысячи атомных слоев, поэтому четко определить, где поверхность, а где объем оказывается затруднительным.

Видимо, исторически первым экспериментальным исследованием, специально посвященным поверхности, была работа Т. Юнга [12], а после классических исследований И. Ленгмюра [13] работы в области физики и химии поверхности стали проводить в высоком вакууме на атомно-чистых поверхностях.

Для поиска и обнаружения ПС мы выбрали в качестве подложек тугоплавкие металлы (W, Re, Mo, Ta, Ir...), а в качестве второго компонента — атомы типичных неметаллов, таких как C, Si, S и т.д. Тугоплавкие металлы замечательны тем, что все изменения в структуре кристаллической решетки и ее размерах, обусловленные наличием поверхности, релаксируют у них на глубине в один, максимум в два атомных слоя [14], что позволяет в хорошем приближении считать поверхность лишь верхний слой атомов. Как правило, перечисленные выше неметаллы не реагируют с подложками при комнатной температуре, поэтому исследования проводили в широком температурном интервале 300—2000 К, а в ряде случаев и при более высоких температурах.

Все опыты осуществляли в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере призменного Оже-спектрометра, описанного в [15], на атомно-чистых, тщательно аттестованных поверхностях в вакууме, не хуже 10^{-10} торр. В качестве образцов использовали тонкие ленты из W, Mo, Ta, Re и Ir размером ($1 \times 0,02 \times 40$) мм, которые подвешивали на специальном держателе на трехкоординатном манипуляторе спектрометра и нагревали пропусканием переменного тока, что позволяло избежать фасетирования поверхности вследствие электродиффузии [16]. Образцы очищали по стандартным методикам многочасовым прогреванием поочередно в атмосфере кислорода ($P_{O_2} \approx 10^{-6}$ торр, $T \approx 1500$ К) и в СВВ при $T \approx 0,8T_{пл}$. В этих условиях в Оже-спектре отсутствовали какие-либо пики, кроме пиков соответствующего металла. Чувствительность Оже-спектрометра была не хуже 10^{-2} монослоя для всех характерных примесей. Температуру образцов измеряли микропирометром, а в непирометрической области — линейной экстраполяцией зависимости температуры от тока накала. Точность измерения температуры составляла ± 10 К, а температурная неоднородность лент

не превышала 5 К. Имелась возможность снимать Оже-спектры непосредственно при высоких температурах вплоть до 2300 К. Подробно методика измерений описана в наших работах [17—19].

Одновременно с очисткой поверхность лент текстурировалась, и на нее выходили грани (100) для ОЦК металлов (W, Mo, Ta), грань (10—10) для Re, и грань (111) для ГЦК металлов (Ir, Pt). По данным рентгеновской дифракции степень ориентировки грани лежала в интервале 99,5—99,9%. Средний размер зерен, по данным электронной и атомно-силовой микроскопии, изменялся от 15—20 мкм для Mo до 100—150 мкм для иридия. Все поверхности имели работы выхода электрона, характерные для этих граней [20], и были однородны по работе выхода.

Адсорбаты наносили однородно на всю поверхность образца непосредственно в СВВ либо прямым напылением потока атомов соответствующего элемента (C, Si), либо методом CVD (Chemical Vapor Deposition), т.е. термическим разложением молекул, содержащих требуемые атомы (O_2 , H_2S , C_6H_6 , PCl_3). В последнем случае кроме измерений поверхностного состава образца использовали масс-спектрометрический контроль за составом остаточных газов в вакуумной камере. Масс-спектрометрию применяли также для регистрации частиц, термически десорбирующихся с поверхности при высокотемпературном прогревании.

Образование поверхностных соединений

Как видно из рис. 1 (300 К), на начальном этапе напыления при дозе N_{Si} меньшей некой величины N_{Si}^* Оже-сигнал растет линейно со временем напыления. Это соответствует такому характеру адсорбции

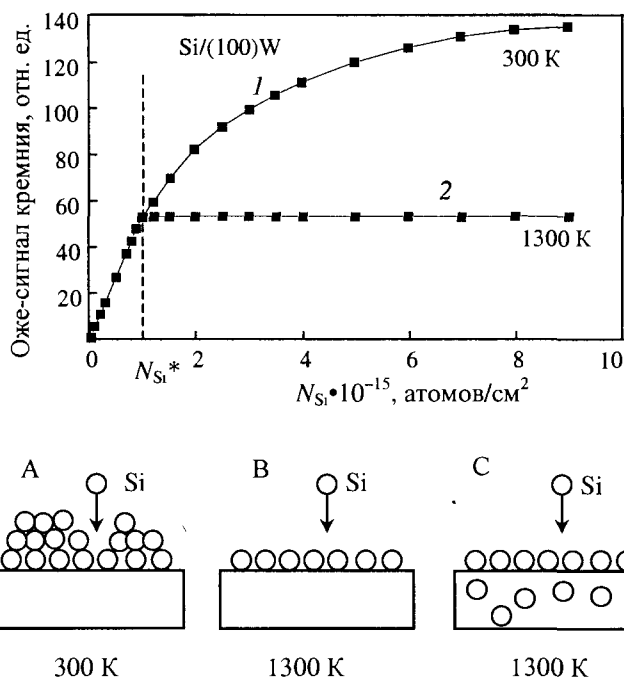


Рис. 1. Изменения Оже-сигнала кремния при нанесении атомов Si на поверхность вольфрама W (100) при 300 и 1300 К (А, В и С — схемы процессов) [21]

атомов Si, при котором не происходит их взаимной экранировки, т.е. вновь поступающие на поверхность атомы садятся на металл, а не друг на друга. При больших дозах линейность нарушается, и при $N_{Si} \approx (7+8) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ кривая выходит на насыщение. При тех же дозах Оже-сигнал подложки (на рис. не показан), монотонно уменьшавшийся в процессе напыления, теряется в шумах. Это соответствует образованию на поверхности многослойной сплошной пленки кремния, закрывающей всю поверхность металла (рис. 1, А). Насыщение интенсивности Оже-сигнала кремния и исчезновение Оже-сигнала подложки свидетельствует о том, что толщина растущей пленки сравнивается, а при дальнейшем напылении кремния, видимо, превышает глубину выхода используемых Оже-электронов.

Иная ситуация наблюдается при высоких температурах: напыление при 1300 К приводит к тому, что на начальных участках кривая напыления в точности совпадает с таковой, полученной при комнатной температуре. Это означает, что вплоть до некоторой концентрации напыленного кремния N_{Si}^* все упавшие на поверхность атомы кремния остаются на ней, не десорбируясь и не растворяясь в объеме подложки (рис. 1, В). Однако при $N_{Si} > N_{Si}^*$ Оже-сигналы адсорбата и подложки не изменяются с дальнейшим поступлением кремния на поверхность. Так же ведет себя и работа выхода: вначале наблюдается ее почти линейный рост от $\varphi = 4,65 \text{ эВ}$ на чистом (100) W до $\varphi = 5,15 \text{ эВ}$ при $N_{Si} = N_{Si}^*$. Это означает, что все вновь поступающие на поверхность атомы Si не накапливаются на поверхности — на ней находится лишь поверхностное покрытие с концентрацией N_{Si}^* (рис. 1, С). Указанное адсорбционное состояние, радикально изменяющее адсорбционные свойства поверхности, было названо нами в [21] «поверхностным силицидом вольфрама» (ПСил). Поверхностный силицид сохраняется стабильным даже при напылении доз, превышающих N_{Si}^* в 30–50 раз! Если напыленную при низкой температуре многослойную пленку кремния отжечь в интервале 1100–1400 К, то избыточный кремний растворится в объеме подложки, а на поверхности останется лишь ПСил.

Куда же деваются избыточные атомы кремния? Имеются лишь три возможности: десорбция в вакуум, растворение в объеме или миграция по поверхности. Масс-спектрометрические измерения показали, что десорбция имеет место лишь при $T > 1500 \text{ К}$ [22]. Геометрическая форма образца (длинные узкие ленты, у которых на всю рабочую поверхность однородно напыляются атомы Si) практически исключает возможность миграционного ухода кремния — при используемых температурах миграционные длины для атомов Si не превышают сотен ангстрем. Остается единственная возможность — растворение избытка кремния в объеме подложки с образованием твердого раствора (рис. 1, С). Как подтвердили эксперименты, именно так атомы Si и покидают поверхность. Предельная растворимость кремния в вольфраме при 1300 К не превышает 1 ат. % [23], и вклад в Оже-сигнал, который могли бы вносить атомы кремния, растворенные в приповерхностной области, заведомо меньше погрешности эксперимента.

Для определения абсолютной концентрации кремния в ПСил атомы Si напыляли на поверхность вольфрамовой ленты потоком, абсолютно откалиброванным с помощью кварцевых микровесов. Оказалось, что $N_{Si}^* = (1 \pm 0,15) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и не зависит ни от плотности потока атомов Si, ни от температуры в интервале 1100–1400 К. Если прекратить напыление и отжечь ленту с ПСил на поверхности при температуре из указанного выше интервала, то концентрация кремния на поверхности останется неизменной.

Известно, что концентрация атомов вольфрама в самом первом слое на грани (100) составляет $N_W = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, т.е. с хорошей точностью совпадает с величиной N_{Si}^* , определенной нами ранее. Это позволяет приписать ПСил стехиометрическую формулу WSi. Обращает на себя внимание, что покрытие, соответствующее ПСил, — редкое, и чисто геометрически плотноупакованный слой атомов Si должен был бы содержать кремний в концентрации $\sim 2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, т.е. почти в два с половиной раза больше чем в ПСил.

Поверхностному силициду соответствует специфическая форма Оже-линии кремния, представленная на рис. 2. (спектры 1 и 2) [21]. Ее отличает наличие сателлита с энергией $E = 78 \text{ эВ}$, причем этот сателлит четче прорезывается при высоко-, чем при низкотемпературном (300 К) напылении кремния. Атомы

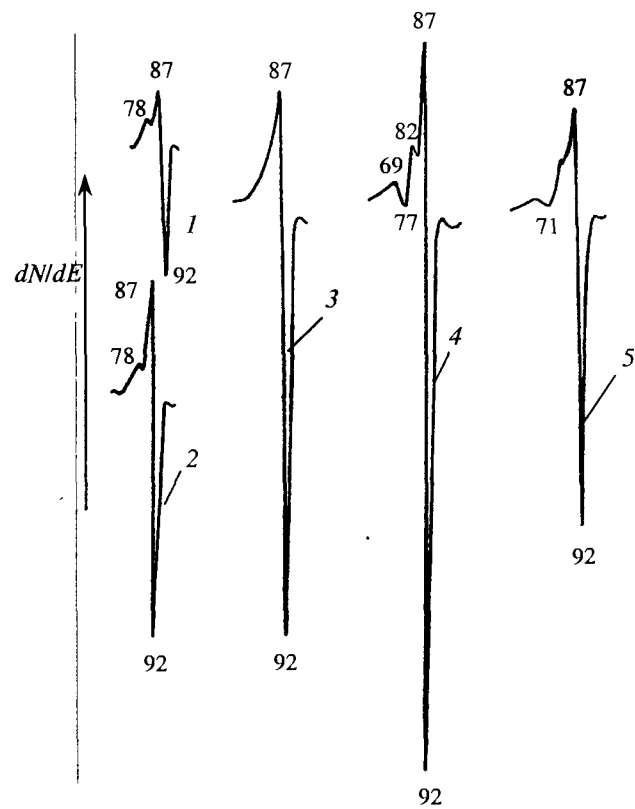


Рис. 2. Оже-спектры кремния для различных адсорбционных состояний:

1 — $0,5 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^2$ (0,5 поверхностного силицида);
2 — $1 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^2$ (ПСил); 3 — $2 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^2$;
4 — $5 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^2$ (толстая пленка); 5 — объемный силицид WSi₂ (цифры при спектрах — энергия в эВ)

кремния, напыляемые поверх ПСил, дают совершенно другой спектр, без тонкой структуры в низкоэнергетической части (спектр 3).

Что же заставляет нас считать описанное выше состояние адсорбционного слоя поверхностным соединением? Прежде всего ряд сильнейших аналогий между свойствами этого адсорбционного состояния и привычными нам объемными химическими соединениями. Классическое химическое соединение (дальтонид) характеризуется строго стехиометрическим составом, который не зависит от мольного соотношения компонентов в исходной реакционной смеси, а определяется лишь свойствами атомов самих реагирующих компонентов. Так и в нашем случае состав поверхностного соединения не зависит от того, сколько кремния попало в систему, — он всегда WSi . Физические свойства химического соединения качественно отличны от свойств компонентов — образование ПСил радикально меняет адсорбционные и эмиссионные свойства поверхности.

Особого внимания заслуживает аналогия между последовательными фазами роста ПС и стадиями образования классического соединения, например молекулы воды. Мы вправе трактовать образование молекулы H_2O как результат последовательного присоединения атомов водорода к атому кислорода. Как видно, атом O способен присоединить один, потом второй атом водорода, но затем образуется стабильная молекула, и дальнейшего присоединения не происходит. Если в мысленном эксперименте мы будем направлять на образовавшуюся молекулу дополнительные атомы H , то при низких температурах они прилипнут, образуя валентно ненасыщенный кластер (аналог толстой пленки кремния, растущей при 300 К). При более высоких температурах эти избыточные атомы будут просто «отвергнуты» образовавшейся молекулой и останутся в окружающем пространстве. Аналогично, в нашем случае 1 см^2 поверхности воль-

фрама последовательно присоединяет один, два, ..., $1 \cdot 10^{15}$ атомов кремния, но все поступающие сверх этого количества атомы Si «отвергаются» образовавшимся поверхностным соединением. Правда, при этом они не уходят в вакуум, а поступают в объем подложки, но куда именно они деваются не так уж важно: главное, что на поверхности этих атомов нет.

Схожим образом растут поверхностные силициды и на $(100)Mo$, $(10-10)Re$, $(100)Ta$, $(111)Ir$, однако их химический состав для каждого металла свой: $MoSi$, $ReSi$, Ir_5Si , Ta_2Si [24]. При этом во всех случаях вплоть до образования ПС все напыляемые атомы Si остаются на поверхности, а после его образования — проникают в объем подложки, хотя детали этого процесса варьируются в зависимости от металла подложки. Почти аналогично образуют поверхностные соединения и соседи кремния по периодической системе — сера и фосфор [25—27]. При образовании поверхностного сульфида система также отвергает избыточные атомы неметалла, как и в случае кремния, однако механизм этого процесса другой: они не растворяются в объеме подложки, а десорбируются обратно в вакуум. Такой механизм поддержания стабильности состава поверхностного соединения работает для обоих изученных халькогенов (S и O) на W , Mo и Re , причем даже при огромных экспозициях в потоке соответствующих атомов или молекул, в сотни и тысячи раз превышающих те, которые необходимы для образования соответствующего ПС, атомы адсорбата в объеме не проникают и твердого раствора не образуют [28]. Конкретные механизмы такого поведения пока не ясны. Данные об известных нам поверхностных соединениях, образуемых неметаллами на тугоплавких металлах, и о механизмах, которые обеспечивают постоянство их состава в условиях избытка атомов адсорбата, представлены в табл. 1.

Углерод и кислород также образуют ПС, однако в отличие от элементов третьего периода закономерно-

Таблица 1

Состав поверхностных соединений, образуемых различными пеметаллами на термостабильных гранях тугоплавких металлов, и формы взаимодействия избыточных атомов неметалла с подложкой

Адсорбат	Подложка				
	Ta(100)	W(100)	Mo(100)	Re(10-10)	Ir(111)
Si	Ta ₂ Si (тв. раствор)	WSi (тв. раствор)	MoSi (тв. раствор)	ReSi (тв. раствор)	Ir ₅ Si (объем. фаза)
C	TaC (тв. раствор)	WC (тв. раствор)	MoC (тв. раствор)	ReC (тв. раствор)	Перем. сост. (объем. фаза)
P	—	WP (—)	—	—	—
O	TaO _{0.9} (тв. раствор)	WO _{0.9} (не адсорб.)	—	Re ₄ O (не адсорб.)	—
S	—	WS (не адсорб.)	MoS (не адсорб.)	Re ₂ S (не адсорб.)	Перем. состав (—)

Примечание. Стехиометрии ПС приведены по отношению к поверхностной концентрации атомов металла на соответствующей нереконструированной грани. «Перем. состав» — выраженных ПС не образуется, имеются адсорбционные слои с переменным составом; «тв. раствор» — растворяются в объеме металла с образованием твердого раствора; «не адсорб.» — атомы данного элемента после образования ПС в систему не проникают и ни на поверхности, ни в объеме металла не накапливаются; «объем. фаза» — непосредственно за образованием ПС начинается рост объемной фазы (силицида или графитовой пленки); «—» — данные отсутствуют.

сти образования здесь несколько иные. Рассмотрим для примера образование поверхностного карбида (ПК) вольфрама при напылении углерода при 1300 К на очень чистый вольфрамовый образец [29] (по нашим оценкам объемная концентрация примесей неметаллов не превышает 10^{-4} ат.%). В отличие от кремния, первый и частично второй монослой атомов С растворяется в объеме металла без остатка (термодесорбция углерода начинается лишь выше 2300 К, так что весь «упавший» на поверхность углерод остается в системе). С дальнейшим напылением поверхностная концентрация растет и при дозе $\sim 4 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ на поверхности достигается концентрация атомов С, соответствующая поверхностному карбиду WC с $N_C = 1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. Все далее напыляемые атомы С растворяются в объеме металла, причем ПК вольфрама остается неизменным даже при напыленной дозе $\sim 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, т.е. в сто раз большей, чем требуется для его формирования.

Если нагреть полученный ПК, то с ростом температуры поверхностная концентрация будет уменьшаться, и при ~ 2100 К станет меньше предела обнаружения. Это уменьшение обратимо — при охлаждении углерод выходит на поверхность и вновь формирует ПК, как это показано на рис. 3, кривая 1. Подобные циклы нагрев—охлаждение можно повторять многократно — данные очень хорошо воспроизводятся до тех пор, пока вакуум в приборе остается на уровне 10^{-10} торр, а температура образца не поднимается выше 2100—2200 К (выше начинается термическая десорбция углерода). При больших растворенных дозах кривые качественно остаются теми же, но сдвигаются в область более высоких температур. Однако ни при каких условиях концентрация сегрегирующего на поверхность углерода не превышает концентрацию, соответствующую ПК.

Похожее поведение демонстрируют системы С/Мо(100) [30], С/Ta(100) [31], С/Re(10-10) и О/Ta(100) [32], хотя температуры растворения атомов

неметалла и его поверхностные концентрации, соответствующие образованию ПС, на каждой из подложек свои. В то же время ни в одной изученной системе с участием атомов S, P или Si обратимости растворения не наблюдалось. Основные различия связаны, видимо, с малыми размерами атомов С и О и, как следствие, с их очень быстрой диффузией по объему металла при температурах образования соответствующего поверхностного соединения.

Температура образца 1300 К достаточно высока, чтобы обеспечить за время эксперимента возможность диффузии атомов углерода через весь образец толщиной ~ 20 мкм, т.е. $\sim 10^5$ атомных слоев. В самом деле, взяв данные для кинетических параметров диффузии углерода из [33] или [34], и воспользовавшись очевидной формулой для времени диффузии τ [35], имеем

$$\tau = \lambda^2/D$$

где λ — толщина ленты, D — коэффициент диффузии атомов С в вольфраме при данной температуре.

Подставив соответствующие данные, получаем $\tau \approx 100$ с. Это значит, что напыляемый на поверхность углерод, проникнув в объем подложки, равномерно распределяется по всему образцу за время порядка двух минут и выходит на вторую поверхность ленты. Действительно, напыление углерода на обратную поверхность образца в тех же дозах, что описано выше, приводит к образованию ПК на его *лицевой* стороне.

Разрушение поверхностных соединений

Обратимся снова к рис. 3. Уход углерода с поверхности в объем есть обратимое разрушение поверхностного соединения. Видимо, при этих температурах мы имеем дело с равновесием между объемом и поверхностью образца. Считая объем однородным и используя принцип детального равновесия, можно утверждать, что в объеме потоки частиц между каждым атомным слоем равны друг другу, и написать

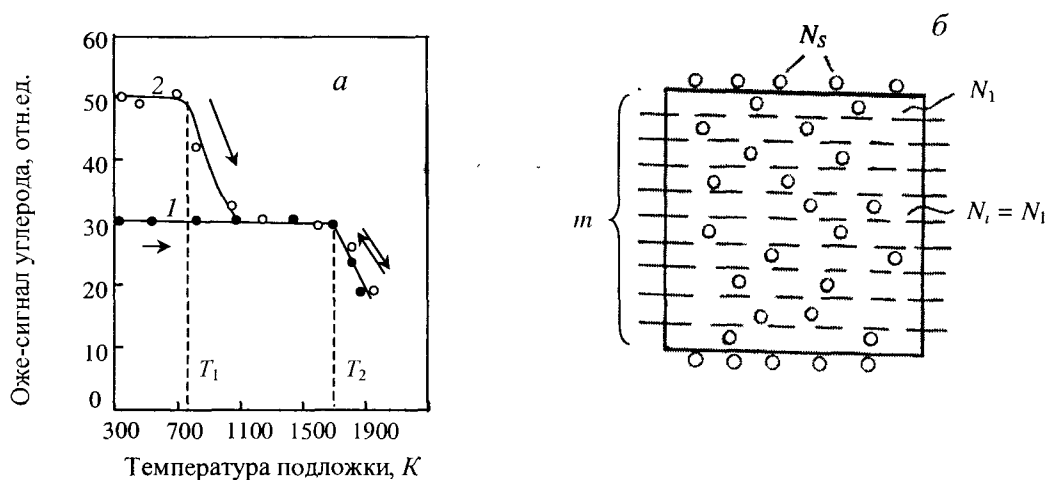


Рис. 3. Адсорбция атомов С на грани (100)W:

a — изменение Оже-сигнала углерода на обезуглероженном вольфраме при отжиге пленок С с разной поверхностной концентрацией N_C (1 — $1 \cdot 10^{15}$ ат/см 2 ; 2 — $10 \cdot 10^{15}$ ат/см 2 ; выдержка при каждой температуре 20 с); *б* — схема распределения атомов примеси на поверхности и в объеме металла

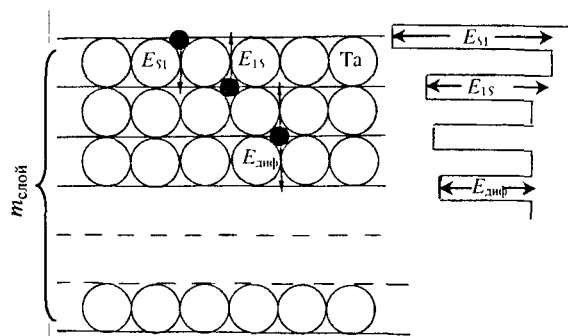


Рис. 4. Схема распределения адсорбированных и растворенных примесных атомов и энергетическая диаграмма их транспорта в объеме и между поверхностью и объемом металла

аррениусовские выражения для потоков частиц, уходящих с поверхности в первый приповерхностный слой (v_{S1}) и выходящих обратно на поверхность (v_{1S}) [30—32]:

$$v_{S1} = N_S \cdot (1 - N_1/N_{1m}) C_{S1} \exp[-E_{S1}/kT] \quad (5)$$

$$v_{1S} = N_1 \cdot C_{1S} \exp[-E_{1S}/kT] \quad (6)$$

где N_S , N_1 , N_{1m} — атомные концентрации углерода на поверхности, в первом подповерхностном слое, и она же при предельной растворимости соответственно; m — число атомных слоев в образце; C_{S1} и C_{1S} — предэкспоненциальные множители в выражениях для потоков растворения и выделения; E — энергия активации.

Соотношение между энергиями активации различных процессов представлено на рис. 4. Экспериментальные данные позволяют вычислить эти энергии для многих систем — они собраны в табл. 2 (обозначения параметров см. рис. 5).

Поверхностные соединения, образованные элементами третьего периода (кремнием, серой и фосфором), разрушаются исключительно путем термической десорбции [25—27]. Обычно она начинается при 1400—1500 К и заканчивается при 1900 К для серы и при 2000—2100 К для кремния и фосфора. Типичная кривая десорбции атомов из ПС представлена на рис. 6,

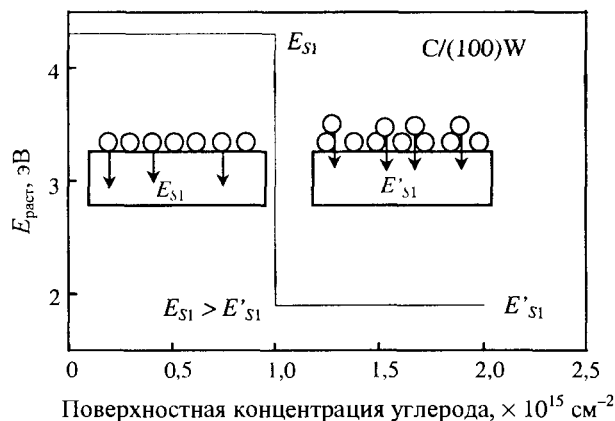


Рис. 5. Скачок энергии активации растворения атомов С в металле при образовании поверхностного карбида на (100)W.

На врезках схемы процесса

кривая 1. Такой широкий интервал температур обычно свидетельствует о сильной зависимости энергии активации десорбции от покрытия. Обработка результатов эксперимента позволяет определить эту энергию при различных поверхностных концентрациях адсорбата: на всех изученных подложках она лежит в интервале 4,5—6,2 эВ и действительно сильно (на ~1,0—1,5 эВ) падает при переходе от отдельных адсорбированных атомов неметалла к заполненному ПС. Видимо, это связано с ослаблением энергии связи адсорбат—подложка из-за латеральных взаимодействий между атомами адсорбата [21, 22].

Наличие атомов кремния, растворенных в объеме металла изменяет кинетику термодесорбции. Если отжигать такую систему при 1500—1800 К, то даже при незначительных количествах растворенных атомов поверхностное покрытие некоторое время остается постоянным, и временная задержка тем значительней, чем больше общая растворенная доза атомов Sj (сравни кривые 1—3 на рис. 6). Масс-спектрометрические

Таблица 2

Энергия активации удаления атомов адсорбата из ПС

Адсорбат	Энергия активации, эВ				
	Подложка				
	(100)Ta	(100)W	(100)Mo	(10-10)Re	(111)Ir
C	$E_{S1} = 2,2$ $E'_{S1} = 1,9$ $E_{SV} > 6,8$	$E_{S1} = 5,0$ $E'_{S1} = 2,2$ $E_{SV} > 6,5$	$E_{S1} = 3,9$ $E'_{S1} = 2,5$	$E_{S1} = 1,9$ $E_{SV} > 6,0$	$E_{SV} = (5,7-6,3)$
O	$E_{S1} - E_{1S} = 0,85$ $E_{SV} > 5,5$	$E_{SV} = (4,8-6,0)$			
Si	$E_{SV} > 4,7$	$E_{SV} = (4,8-6,0)$	$E_{SV} = (4,6-5,5)$	$E_{SV} = (4,2-5,8)$	$E_{SV} = (5,0-6,6)$
P		$E_{SV} = (4,6-5,7)$			
S		$E_{SV} = (4,4-5,1)$	$E_{SV} = (4,7-5,6)$	$E_{SV} = (3,3-4,9)$	

Примечание: E_{S1} , E_{S1} , E_{SV} — соответственно энергии активации растворения данного неметалла *сквозь* ПС, растворения *из* ПС и энергии активации термодесорбции *из* ПС. Погрешность определения составляет $\pm(0,15-0,2)$ эВ. Выражение $E_{SV} = (5,7-6,3)$ означает, что энергия активации соответствующего процесса составляет 5,7 эВ при удалении атома из ПС и возрастает до 6,3 эВ при переходе к отдельным атомам данного неметалла, адсорбированным на подложке. Для системы O/(100)Ta удалось определить только разность энергий активации растворения и выделения.

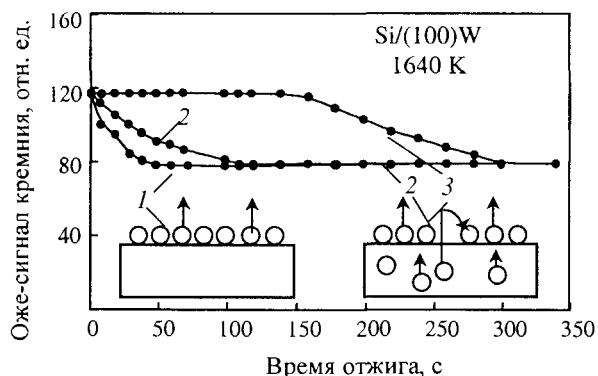


Рис. 6. Изменения Оже-сигнала кремния при термической десорбции атомов Si из поверхностного силицида (ПСил) на грани (100)W (1) и из твердого раствора с разными количествами предварительно растворенного кремния N_{Si} : 2 — $5 \cdot 10^{15}$ ат/см²; 3 — $15 \cdot 10^{15}$ ат/см²

измерения показывают, что во время отжига с поверхности идет интенсивная термодесорбция [22], но освободившиеся адсорбционные места, по-видимому, быстро занимаются растворенными атомами Si, диффундирующими из объема. При этом десорбция идет из покрытия с постоянной поверхностной концентрацией до тех пор, пока поток диффузии из объема равен потоку десорбции с поверхности; затем, вследствие обеднения объема растворенным кремнием, поток диффузии уменьшается, а вслед за ним уменьшается и поверхностная концентрация. Практически аналогично протекает термодесорбция и в системах С/Ме.

Влияние ПС на транспорт частиц и твердофазные реакции на поверхности

Во всех случаях, где вообще наблюдается растворение атомов адсорбата, образование соответствующего ПС оказывает определяющее влияние на этот процесс. Действительно, в чистом виде растворение, т.е. переход примесных атомов с поверхности в состояние твердого раствора, удалось изучить для углерода на поверхности W, Mo, Re и Ta, кремния на поверхности W и Ta и кислорода на Ta. Всегда растворение атомов адсорбата из второго и последующих слоев сквозь уже образованное ПС было намного легче, чем атомо́в из состава поверхностного соединения — соответствующая энергия активации испытывает скачок на $(E_{Si} - E'_{Si}) = 1,5$ (для кремния) — $2,5$ (для углерода) эВ. Схематически это показано на рис. 5. Так, для кремния на вольфраме значение энергии активации растворения до формирования поверхностного силицида $E_{Si} \geq 4,5$ эВ, а после его формирования $E'_{Si} = 3,0$ эВ, а на других подложках разница может быть еще выше. Это соответствует изменению температуры растворения почти на 500 К: до формирования поверхностного силицида кремний не растворяется в подложке и при 1500 К, а после его формирования — растворяется при 1000 К.

Изучение начальных стадий роста объемных силицидов, карбидов или сульфидов показало, что образование соответствующего поверхностного химического соединения предшествует всем остальным поверхностным процессам, как транспортным, так и химическим. Объемные карбиды вольфрама, тантала и мо-

либдена образуются при отжиге соответствующих металлических образцов в парах углеродсодержащих молекул при $T > 2000$ К, 2100 К и 1700 К соответственно. Образование объемных карбидов начинается от поверхности и растущий карбид распространяется в глубь подложки после формирования соответствующего поверхностного карбида и последующего растворения углерода вплоть до достижения предельной растворимости во всем объеме образца [30, 31].

Объемные силициды растут во всех исследованных подложках в интервале температур 800—1300 К лишь после того, как сформируется соответствующий поверхностный силицид. При этом механизмы их роста существенно разнятся при переходе от подложки к подложке: так, на вольфраме зарождению и росту объемного силицида предшествует растворение некоторого количества кремния в объеме ленты и достижение предельной растворимости в приповерхностной области металла [21]. Наоборот, на рении, иридии и молибдене рост объемного карбида начинается сразу от поверхности, без преднасыщения приповерхностной области объема [24]. При этом на двух последних металлах процесс протекает через фазовый переход — перестройку богатого кремнием поверхностного силицида в бедный кремнием объемный [24].

Образование объемного сульфида наблюдалось лишь на (100)Mo при 1200—1300 К. Сначала формируется поверхностный сульфид MoS, а затем образуется только один слой слоистого дисульфида молибдена MoS₂, который пассивирует поверхность и предотвращает дальнейший рост объемной фазы [26].

Поверхностные соединения и структура адслоя

Большое число экспериментальных данных показывает, что разные по своей природе адсорбаты формируют на одной и той же подложке поверхностные химические соединения либо со строго одинаковым составом MX, либо с кратным (см. табл. 1). Так, на поверхности (100)W формируются поверхностные соединения WC, WSi, WS, WO_{0,9}, и WP, несмотря на то, что образующие их элементы принадлежат к различным периодам и группам таблицы Менделеева, а сами атомы существенно различаются размерами, степенью окисления и электроотрицательностью. Аналогичное положение имеет место и на (100)Mo. В [36] мы предположили, что при формировании ПС на этой кристаллографической грани различные по своей природе атомы адсорбатов занимают одни и те же адсорбционные места, наиболее вероятно, — глубокие ямки между четырьмя атомами металла.

Схожая ситуация сохраняется и при переходе на другие подложки и грани. Так, на (10-10)Re (металл с ГПУ решеткой) растут ПС ReC, ReSi, Re₂S, Re₄O, т.е. концентрации неметаллов в ПС строго соизмеримы — отличаются ровно в два или четыре раза [28]. Это заставляет предположить, что занимаемые адсорбционные места по-прежнему остаются одни и те же, а состав получающегося поверхностного соединения (полный или половинный) определяется характером расталкивания между атомами адсорбата и, возможно, нюансами релаксации поверхности при адсорбции.

Таким образом, оказывается, что для многих ПС атомы неметалла, независимо от своей природы, занимают на подложке одни и те же адсорбционные

места. Это находится в видимом противоречии с данными о дифракции медленных электронов, которая четко показывает, что для слоев таких адсорбатов, как кремний, углерод, сера и кислород, изученных очень хорошо, симметрии поверхностных решеток различаются весьма сильно. Например, из сравнения данных о дифракции медленных электронов (ДМЭ) — основного метода изучения структуры поверхности, приведенных в работах [37—46] для углерода, кремния, серы и кислорода на (100) W и Mo, видно, что если для углерода и отчасти для кислорода формируются решетки с симметрией $p(1 \times 1)$, повторяющие решетку металла, то для кремния и серы дифракционные картины очень сложны и не описываются простыми соотношениями.

Чтобы разобраться в происходящем, надо вспомнить, что картины дифракции не описывают реальные «посадочные» места на поверхности, а лишь степень симметрии поверхности относительно объемной кристаллической решетки подложки. При адсорбции значительных по размеру атомов кремния или серы, образующих с подложкой сильные ковалентные связи, обязательно должна проходить релаксация, а возможно и реконструкция верхнего поверхностного слоя [47] для минимизации свободной энергии образующегося поверхностного соединения. Именно результат этой релаксации и фиксируется дифракцией медленных электронов, при этом достаточно очень слабых смещений атомов поверхности со своих мест, чтобы привести к весьма значительному искажению картины дифракции. Природа же самих адсорбционных мест при этом изменяется мало, поскольку задается симметрией объемной кристаллической решетки подложки — тугоплавкого металла.

Таким образом, здесь мы сталкиваемся с очень интересным различием между поверхностью и объемом. В объеме изменение дифракционной картины всегда отражает смену относительного расположения атомов в кристаллической решетке, а значит, и смену характера химических взаимодействий между ними, т.е. указывает на образование другого соединения. Это является следствием очень жестких требований к возможной симметрии кристаллических решеток, которые накладывает трехмерность [48]. Наоборот, на поверхности возможно очень значительное искажение симметрии, проявляющееся в последовательной смене целого ряда дифракционных картин при очень малом изменении взаимного расположения атомов, вовлеченных в химическую связь. Логично заключить, что изменение симметрии адсорбционного слоя не может рассматриваться как критерий образования нового поверхностного химического соединения, и трактовать каждую такую смену в качестве фазового перехода, как это сделано, например, в [49], совершенно неправомерно.

Конкуренция между атомами различной природы в двойных адсорбционных системах

Однотипный состав ПС, формируемых разными неметаллами на одной и той же поверхности, заставляет с неизбежностью ожидать конкурентных процессов между атомами этих элементов при их совместной адсорбции. На рис. 7 представлены результаты напыления кремния на поверхностный карбид W при 1300 К — температуре, достаточной для объемной диффузии как углерода, так и кремния [30]. Во время напыления крем-

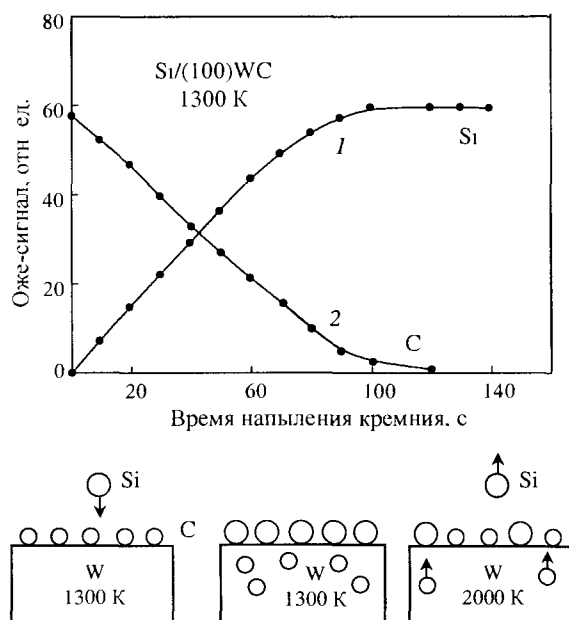


Рис. 7. Напыление атомов Si на поверхностный карбид на (100)W при 1300 К.

Внизу: последовательные схемы протекающих процессов при 1300 К, схема процессов при 2000 К — десорбция атомов Si и выход атомов C из объема на поверхность [30]

ния интенсивность Оже-пика Si растет и на плато совпадает с интенсивностью, создаваемой поверхностным силицидом WSi. Одновременно интенсивность Оже-пика углерода сильно, практически до фона, падает. Наблюдаемое ослабление Оже-сигнала углерода в 10 раз не может быть вызвано экранировкой слоем кремния. Аналогичные опыты, выполненные при 300 К, когда диффузия углерода отсутствует, показали, что Оже-сигнал углерода ослабляется тем же количеством напыленного кремния всего в 1,3 раза. Если ленту нагреть до 2000 К, то кремний десорбируется, а углерод вновь выходит на поверхность, практически в том же количестве, как это показано на рис. 7 внизу. Единственная возможность объяснить полученные результаты — это предположить, что кремний вытесняет углерод с поверхности нагретого W в объем металла, в растворенное состояние. Вытеснение идет практически в режиме атом-на-атом: если рассчитать сумму степеней покрытия углеродом и кремнием в каждый момент напыления, то она окажется почти постоянной и равной единице.

Если на поверхность металла при 1300 К сначала напылить кремний с $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, т.е. до образования поверхностного силицида, а затем начать напылять углерод при той же температуре, то весь поступающий на поверхность углерод не задерживается на ней, а диффундирует в объем подложки. После высокотемпературной десорбции кремния углерод сегрегирует из объема металла на поверхность.

Обсудим физическую картину вытеснения [50]. Предполагается, что на поверхности W имеются адсорбционные центры двух типов. Центры первого типа характеризуются сильной связью как с атомами C, так и с атомами Si. При адсорбции эти центры заполняются в первую очередь: удаление атомов с них

идет путем термодесорбции. Центры второго типа характеризуются меньшей энергией связи с подложкой и заполняются во вторую очередь. Удаление атомов с этих центров идет как путем термодесорбции, так и путем диффузии в объем. Когда все центры первого типа заполнены углеродом (на поверхности при этом имеется ПК WC), то адсорбция кремния приводит к вытеснению атомов углерода на центры второго типа и к их растворению. Полное вытеснение поверхностного углерода происходит при завершении формирования поверхностного силицида WSi. Отметим, что для заполнения адсорбционных центров первого типа требуется одинаковая поверхностная концентрация углерода и кремния. Вытесненный с поверхности углерод находится в виде твердого раствора С-М. Во время высокотемпературной десорбции кремния углерод быстро диффундирует по объему образца, выходит на его поверхность и занимает сильно связанные центры. Очень схожим образом протекают процессы и в адсорбционных системах Si+C/Re(10-10), Si+C/Mo(100) и S+C/Ta(100) [18].

Другой тип конкуренции реализуется в системах Si+S/M и Si+O/M [51]. На рис. 8 представлены результаты напыления кремния на поверхностный сульфид WS. Видно, что напыление первых же порций кремния на поверхностный сульфид приводит к уменьшению Оже-сигнала серы, причем при напыленных дозах $N_{Si} \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ он обращается практически в ноль, свидетельствуя об отсутствии атомов S на поверхности. Обращает на себя внимание то, что Оже-сигнал кремния, особенно на начальном участке кривой напыления, растет заметно медленнее, чем при аналогичном напылении на чистый W. Это значит, что лишь некоторая доля атомов Si, поступивших на поверхность, остается в адслое. Для завершения формирования поверхностного силицида требуется N_{Si} ($2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) вдвое больше, чем на чистом W, и совпадает с моментом ухода серы с поверхности металла. Уходящая с поверхности сера замещается кремнием, поэтому Оже-сигнал подложки (W) остается практически неизменным. Уход атомов серы из адслоя необратим: ни термодесорбция кремния, ни отжиг при более низкой температуре не приводит к появлению в спектре Оже-пиков серы.

Предполагаемая схема процессов в адслое представлена на рис. 8, внизу. Видимо, на поверхности образуются молекулы летучего моносульфида кремния (SiS) с сильной связью между атомами S и Si. Десорбция этих молекул и уносит из адслоя атомы серы. Напыляемый кремний распределяется по двум каналам: часть, реагируя с серой в адслое, десорбируется в виде молекул моносульфида, а другая, занимая освобождающиеся адсорбционные места, строит поверхностный силицид. Для полного удаления серы с поверхности требуется кремний в количестве $N_{Si} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, равном первоначальному количеству серы в адслое. Такое же количество атомов Si ($1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) необходимо, чтобы заполнить фазу поверхностного силицида. Это и объясняет двухкратное увеличение дозы Si, необходимое для завершения процесса, по сравнению с адсорбцией на чистом металле.

Практически аналогично протекают конкурентные процессы и в системах Si+S/Mo(100) [30], Si+S/Re(10-10) [28], Si+O/W(100) и Si+O/Re(10-10) [28]. Единственное отличие заключается в том, что в последнем слу-

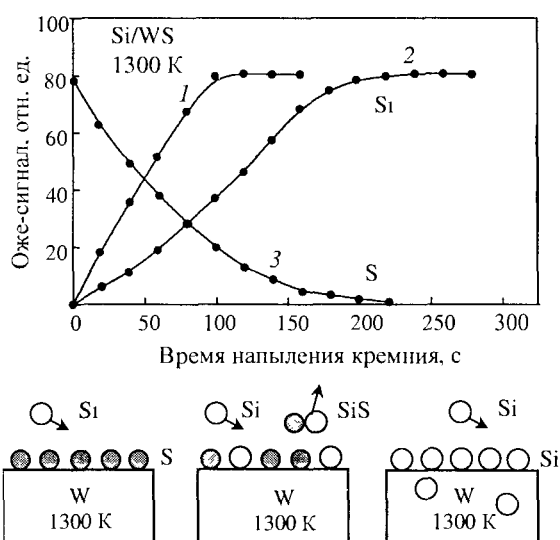


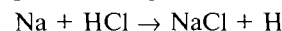
Рис. 8. Напыление атомов Si на поверхностный сульфид на (100)W при 1300 К:

1 — напыление на чистую поверхность вольфрама; 2, 3 — сигналы Si и S; и схемы последовательного замещения поверхностного сульфида поверхностным силицидом

чае концентрация серы в поверхностных сульфиде и оксиде рения вдвое (и соответственно вчетверо) меньше, чем кремния в поверхностном силициде, и полное прохождение процесса требует не двойной, как на W и Mo, а лишь полуторной дозы кремния по сравнению с чистой поверхностью.

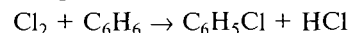
Как и в случае образования поверхностных соединений наблюдается аналогия между описанными выше реакциями, протекающими в сверхвысоком вакууме при высоких температурах, и классическими реакциями, известными нам из школьных учебников химии. Если реакция образования поверхностного силицида имела своим аналогом реакцию присоединения, то вытеснение в объем имеет своим очевидным аналогом реакции замещения, а совместное удаление в виде летучих молекул — реакции обмена.

Действительно, рассмотрим классическую реакцию замещения водорода на натрий в молекуле HCl:



В нашей аналогии кислотный остаток (ион хлора) играет роль поверхности металла, атом водорода из HCl — роль адсорбированного атома C, а атакующий натрий — роль напыляемого атома Si. Мы видим, что аналогия очень близкая: кислотный остаток остается неизменным, а водород замещается натрием так же, как адсорбированный углерод замещается кремнием на неизменной поверхности вольфрама или молибдена.

Рассмотрим теперь другую классическую реакцию, скажем, галогенирование бензола:



Пусть углеродный остов бензольной молекулы, остающийся неизменным в реакции, будет соответствовать поверхности металла, атомы водорода — атомам S из поверхностного сульфида, а хлор — напыляемым атомам кремния. Как и в случае с поверхностной реакцией, половина атакующих атомов идет на то, чтобы оторвать водород от бензольного остова и образовать с ним двухатомную молекулу, покидающую область реакции, тогда

как вторая половина атомов Cl присоединяется к освобожденным валентностям (для металлической поверхности — к освобожденным адсорбционным центрам), образуя хлорбензол В пределе можно подобрать условия реакции так, что все атомы водорода будут замещены атомами хлора, аналогично тому, как в нашей системе все атомы S замещаются атомами Si

Выводы

Обнаружены особые поверхностные состояния, образуемые атомами многих неметаллов на поверхности тугоплавких металлов при высокотемпературной адсорбции и названные нами **поверхностными соединениями (ПС)** Эти соединения ведут себя во многом как истинные химические соединения, образованные адсорбированными атомами и атомами подложки из самого поверхностного слоя — они имеют состав, стехиометрический по отношению к поверхностным атомам подложки и не зависящий от дозы адсорбата, нанесенного на поверхность, стабильны в широком интервале температур и обладают существенно иными адсорбционными, эмиссионными и химическими свойствами, чем исходные поверхности Для ПС характерны те же типы химических реакций с атакующими атомными частицами (присоединения, вытеснения, обмена), что и для классических, объемных соединений Наблюдать поверхностные соединения в чистом виде удается только в сверхвысоковакуумных опытах, а изучать реакции, протекающие с их участием к тому же и при достаточно высоких температурах В то же время, видимо, многие механические, химические и диффузионные свойства металлов и сплавов обязаны своим происхождением именно образованию ПС на границах зерен и других внешних и внутренних поверхностях

Работа выполнена при поддержке Государственной программы Министерства науки и технологий РФ «Поверхностные атомные структуры», проект № 4 6 99

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ландау Л Д, Лифшиц Е М Статистическая физика (классическая и квантовая) М-Л Гостехтеориздат, 1951, 479 с
- 2 Crowley A *Magick in Theory and Practice* N-Y Castle Books, 1947, 286 p
- 3 Аристотель Физика М Гос соц-экономическое изд-во, 1936, 188 с
- 4 Диоген Лаэртский О жизни, учениях и изречениях знаменитых философов М Мысль, 1979, с 359—364
- 5 Хелл М П Энциклопедическое изложение масонской, герметической, кабалистической и розенкрейцеровской философии С-Пб СПИКС, 1994, с 380—395
- 6 Szanderna A W *Introduction in Methods of Surface Analysis* N-Y Elsevier, 1975, p 3—7
- 7 Cahn J W In *Interfacial Segregation* Eds W C Johnson, J M Blakely Metal Park, Ohio American Society for Metals, 1979, p 3—23
- 8 Defay R, Prigogine I, Bellmans A, Everett D H *Surface tension and Adsorption* N-Y Wiley and Son, 1966, 274 p
- 9 McLean D M *Grain Boundaries in Metals* L Oxford Univ Press, 1957, 352 p
- 10 Гугенгейм А Современная термодинамика М Госхимиздат, 1941, с 230
- 11 Guttmann M, McLean D In *Interfacial Segregation* Eds W C Johnson, J M Blakely Metal Park, Ohio American Society for Metals, 1979, p 261—347
- 12 Young T *Trans Roy Soc (London)*, 1805, v 95, p 65
- 13 Langmuir I *Collected works of Irving Langmuir* Ed G Suits Oxford Pergamon Press, 1960

- 14 Добрецов Л Н, Гомоюнова М В Эмиссионная электроника М Наука, 1966, с 236—248
- 15 Gall N R, Mikhailov S N, Rut'kov E V, Tontegode A Ya *Surf Sci*, 1987, v 191 p 185—202
- 16 д'Эрл Ф, Хо П Тонкие пленки взаимная диффузия и реакции Под ред Дж Поута, К Ту, Дж Майера М Мир, 1982, с 250—308
- 17 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya, Usufov M M *Appl Surf Sci*, 1994, v 78, p 179—184
- 18 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya *Thin Solid Films*, 1995, v 266, p 229—233
- 19 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я Письма в ЖТФ, 1999, т 25, вып 14, с 57—64
- 20 Фоменко В С Эмиссионные свойства материалов Справочник Киев Наукова думка, 198, 339 с
- 21 Агеев В Н, Афанасьева Е Ю, Галль Н Р и др *Поверхность*, 1987, № 5, с 7—14
- 22 Агеев В Н, Афанасьева Е Ю Там же, 1987, № 7, с 30
- 23 Шранк Ф А Структура двойных сплавов М Металлургия, 1973, 586 с
- 24 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya, Usufov M M *Phys Low-Dim Struct*, 1996, v 4/5, p 75—84
- 25 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya, Usufov M M *Appl Surf Sci*, 1996, v 93, p 353—358
- 26 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я, Усуфов М М *Ж технич физ*, 1996, т 66, вып 5, с 143—151
- 27 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я Письма в ЖТФ, 2000, т 26, вып 12, с 31—39
- 28 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я *Физ твердого тела*, 2000, т 42, вып 2, с 186—189
- 29 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я *Изв РАН Сер физическая*, 1998, т 62, № 10, с 1980—1983
- 30 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я, Усуфов М М *Физ твердого тела*, 1996, т 38, вып 8, с 2541—2548
- 31 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya *Surf Sci*, 2001, v 472, p 187—194
- 32 Галль Н Р, Рутков Е В, Тонтегоде А Я *Ж экспер и теор физики*, 2002, т 122, вып 2(8), с 341—346
- 33 Самсонов Г В, Виноцкий И М Тугоплавкие соединения Справочник М Металлургия, 1976, с 232—240
- 34 Фромм Е, Гебхард Е Газы и углерод в металлах М Металлургия, 1980, 711 с
- 35 Roberts M W, McKee C S *Chemistry of the metal-gas interface* Oxford Clarendon Press, 1978, p 300—331
- 36 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya, Usufov M M *Phys Low-Dim Struct*, 1994 v 9, p 79—86
- 37 Gillet A, Rwan R, de Cante J *Surf Sci*, 1976, v 59, № 2, p 581
- 38 Madix R J *Ibid*, 1980, v 100, № 2, p L449—453
- 39 Kelly D G, Salmeron M, Somorjai G A *Ibid*, 1986, v 175, № 3, p 465—486
- 40 Ageev V N, Gomounova M V, Pronin I I, Horunji C V *Poverhnost*, 1988, № 5, p 57—67
- 41 Ageev V N, Gomounova M V, Grigoriev A K, Pronin I I, Rodniansky A E *Ibid*, 1990, № 8, p 88—93
- 42 Maurice V, Oudar J, Huber M *Surf Sci*, 1989, v 219, p 628—636
- 43 Dark Ch, Kramer H M, Bauer E *Ibid*, 1982, v 116, p 467—472
- 44 Popov G, Bauer E *Ibid*, 1982, v 122, p 433—446
- 45 Kelly D G, Lin R F, Van-Hove M A, Somorjai G A *Ibid*, 1989, v 224, p 97—111
- 46 Vas'co N P, Ptushinski Yu G, Chuikov V A *Ibid*, 1970, v 14, p 448
- 47 Люксютов И Ф, Наумовец А Г, Покровский В Л Двумерные кристаллы Киев Наукова Думка, 1988, 219 с
- 48 Куммель Ч Физика твердого тела М Наука, 1978, 791 с
- 49 Blakely J M, Thapliyal H V In *Interfacial Segregation* Eds W C Johnson, J M Blakely Metal Park, Ohio American Society for Metals, 1979, p 137—174
- 50 Агеев В Н, Афанасьева Е Ю, Галль Н Р и др Письма в ЖТФ, 1986, т 12, вып 9, с 565—570
- 51 Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya, Usufov M M *Phys Low-Dim Struct*, 1999, 3/4, p 27—42