

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.72.Cc, 68.35.Fx, 68.37.Ps, 68.49.Sf, 68.55.jd, 82.80.Ms, 82.80.Pv

Вплив середовища відпалу на швидкість дифузії ніклю до поверхні тонкоплівкової системи Au/Ni

С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, О. О. Міщук*, А. А. Тинькова

*Національний технічний університет України «КПІ»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

**Український НДІ нафтопереробної промисловості «МАСМА»,
просп. Акад. Палладіна, 46,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

За даними мас-спектрометрії вторинних йонів, електронної Оже-спектроскопії, Рентгенової дифракції, оптичної та атомово-силової мікроскопії досліджено інтенсивність розвитку дифузійних процесів і зміни морфології поверхні в системі Au (120 нм)/Ni (70 нм) за умов відпалу за температури 200°C впродовж 20 хв. у вакуумній камері за різних значень тиску залишкової атмосфери (10^{-3} Па і 10^{-6} Па) та в середовищі водню під тиском у $5 \cdot 10^2$ Па.

Development of the interdiffusion processes and surface-morphology changes in Au (120 nm)/Ni (70 nm) system are studied during 20 min heating at 200°C in a vacuum with different residual atmosphere pressure (10^{-3} and 10^{-6} Pa) and in the ambient of hydrogen at pressure of $5 \cdot 10^2$ Pa according to the data of the secondary ion mass-spectrometry (SIMS), Auger electron spectroscopy (AES), x-ray diffraction, optical and atomic force microscopy.

По данным масс-спектрометрии вторичных ионов, электронной оже-спектроскопии, рентгеновской дифракции, оптической и атомно-силовой микроскопии исследованы интенсивность развития диффузионных процессов и изменения морфологии поверхности в системе Au (120 нм)/Ni (70 нм) в условиях отжига при температуре 200°C на протяжении 20 мин. в вакуумной камере при различных значениях давления остаточной атмосферы (10^{-3} Па и 10^{-6} Па) и в среде водорода при давлении $5 \cdot 10^2$ Па.

Ключові слова: тонкі плівки, пори, твердий розчин, взаємна дифузія, оксид ніклю.

(Отримано 7 липня 2011 р.)

1. ВСТУП

Тонкоплівкова система Au/Ni становить значний інтерес для багатьох практичних застосувань. В мікроелектроніці використовуються шари Au–Ni–Cu, в яких золото наноситься для захисту системи від корозії та окиснення, а Ni є дифузійним бар'єром між Au та Cu. Але в процесі виробництва такої плівкової структури та подальшої експлуатації відбувається нагрівання в діапазоні 200–500°C, яке супроводжується інтенсивною взаємною дифузією Ni та Au і деградацією мікроприладів. Крім того, нагрівання може призводити до змін топографії поверхні плівки золота, наприклад, утворення протяжних тріщин або наскрізних пор.

Багато авторів відмічає формування дефектної структури різного типу в Au плівках при відносно низьких температурах. Наприклад, в [1] після відпалу в кисні в інтервалі температур 250–500°C на поверхні зразків Au (100 нм)/Ni (60 нм)/SiO₂ виявлено темні ділянки діаметром \approx 200–300 нм та 1–2 мкм. За даними ЕОС зроблено висновки про формування на поверхні оксиду NiO. Після відпалу у водні поверхня зразків гладка і без дефектів. Встановлено, що спостережувані чорні плями — це пори в плівці Au. Оцінки, виконані авторами [1], свідчать, що пори з критичним радіусом більшим за 80 нм при відпалі у водні і 40 нм — в окиснювальному середовищі, можуть зростати до великих розмірів.

В подальших дослідженнях [2] підтверджено формування шару NiO на поверхні зразків та пор розміром 200–300 нм у плівці золота після відпалу не тільки в кисні, але й в інертній атмосфері (Ar і N₂). Товщина оксиду після оброблення в Ar і N₂ в 2–4 рази менша, ніж після оброблення в O₂. В середовищі кисню швидкість росту оксиду при збільшенні часу відпалу для всіх температур знижується. Передбачається, що плівка NiO пасивує поверхню при подальшому окисненні. Необхідна для пасивації поверхні товщина оксиду відповідає приблизно 2 нм при 250°C, 20 нм — при 300°C, 60 нм — при 350°C і 90 нм — при 400°C. Встановлено, що нікель утворює із золотом твердий розчин, крім того атоми нікелю накопичуються на поверхні золота. Автори [2] припускають, що атоми нікелю рухаються крізь плівку золота по межах зерен з наступним формуванням оксиду на поверхні. Саме тому шар NiO товстіший для зразків, одержаних термічним випаровуванням, в яких розмір зерен золота (5–50 нм) менший, ніж в зразках, одержаних електронно-променевим випаровуванням (10–250 нм).

У випадку системи Au (500 нм)/Ni (200 нм) із значно більшою товщиною шарів, нанесених на підкладку з суперстопу нікелю, при відпалі на повітрі при 450–750°C переважає дифузія атомів золота вздовж меж зерен у шар нікелю та масивну підкладку [3]. На поверхні зразків після відпалу виявлено пов'язані між собою темні плями розміром до 10 мкм; у випадку напорошення на шорстку повер-

хню підкладки розмір плями може досягати 5 мм. Кількість кисню в таких областях досягає 56 ат.%. Дифузія золота по межах зерен відбувається на глибину приблизно 3 мкм, що і є основною причиною формування окиснених ділянок на поверхні.

Останнім часом багато уваги приділяється технологіям створення нанопористих плівок золота для потреб медицини (екстракції ліків і підвищення адгезії клітин), для сенсорних датчиків, паливних комірок, біоаналітичних діагностичних платформ тощо [4]. З цієї точки зору система Au/Ni також є перспективною для дифузійних досліджень. Процес створення нанопористих матеріалів полягає в селективному електрохімічному щавленні одного з компонентів тонкоплівкового стопу (Ni в стопі Au–Ni) після його одержання та відпалу в інтервалі 150–300°C. В цьому випадку нікель розчиняється, а золото бере участь у поверхневій дифузії та агломерації з утворенням зв'язаної сітки з відкритими порами нанометрових розмірів [5].

Прикладом такого підходу є результати [6]. Проаналізовано морфологію плівок Au (4 нм)/Ni (4 нм)/p-GaN та процеси окиснення при різних температурах відпалу на повітрі. Виявлено острівці золота товщиною приблизно 8 нм з добре визначеним інтерфейсом під шаром оксиду ніклю. Простір між острівцями золота заповнений оксидом ніклю. На поверхні NiO виявлено пори нанорозмірів, які, на думку авторів [6], забезпечують легкі шляхи для зерномежової дифузії ніклю. Після відпалу та розчинення Ni в розчині царської горілки острівці золота формують безперервну сітку на відміну від згаданих у роботі [7] окремих острівців золота, які утворюються в результаті взаємної дифузії золота і ніклю.

Таким чином виявлення взаємозв'язку між процесами взаємної дифузії, оксидо- та пороутворення в тонкоплівковій системі Au/Ni є актуальним завданням. В більшості досліджень значні ефекти спостерігаються за умов відпалу на повітрі, в кисні або інертній атмосфері. Тому в даній роботі відпал тонких плівок системи Au/Ni виконано у вакуумі за різних значень тиску для визначення впливу залишкової атмосфери на пошаровий перерозподіл елементів, фазовий склад та морфологію поверхні. Для порівняння інтенсивності розвитку дифузійних процесів та морфологічних змін використано також відпал у водні за тієї ж температури та тривалості.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Систему Au/Ni одержано послідовним осадженням шарів в одному вакуумному циклі ($P = 10^{-4}$ Па) на підкладку з ситалу кімнатної температури. Шар Ni товщиною 70 нм осаджувався електронно-променевим випаровуванням, для нанесення шару Au, товщиною $\cong 120$ нм, використовувалося резистивне нагрівання. Плівки мають

полікристалічну структуру. Розмір зерен у плівці ніклю $\cong 10\text{--}40$ нм. Плівка Au має грубішу структуру зі стовпчастих зерен розміром $\cong 100$ нм.

Зразки відпалювалися при температурі 200°C протягом 20 хв. у вакуумі при значеннях тиску 10^{-3} Па та 10^{-6} Па та в середовищі водню при тиску $5 \cdot 10^2$ Па.

Аналізу топографії поверхні виконано за допомогою атомово-силового мікроскопа в контактному режимі при дії постійної сили та оптичного мікроскопа Laborlux 12.

Структурну аналізу виконано за допомогою Рентгенової дифракції при дотичному падінні променя на дифрактометрі Siemens D5000 у CuK_α -випромінненні, використовуючи геометрію паралельного променя з Рентгеновим дзеркалом. Дані рентгеноструктурної аналізу одержано в режимі сканування $\theta\text{--}2\theta$ з кутом падного променя 3° .

Для одержання розподілу елементів за глибиною зразків застосовано методу мас-спектрометрії вторинних йонів (мас-спектрометр MS-7201M). Доцільність використання методи МСВІ при дослідженні тонких плівок обґрунтовано в [8, 9]. Для пошарової аналізу в якості первинного жмута використано йони кисню з енергією 4,5 кеВ, струм первинного жмута — 0,6 мА (щільність струму $0,2$ мА/мм²). Розрахункова середня швидкість йонного щавлення шару золота — 1,4 нм/хв. Сигнал від еталона Au (вторинні йони ізотопу Au^{196}) складав 0,008 відн. од., від еталона Ni (вторинні йони ізотопу Ni^{58}) — 120 відн. од.

Первинні йони кисню застосовано з метою збільшення ступеня йонізації розпорошуваних атомів Au, нівелювання матричних ефектів та підвищення чутливості методи. При обробленні результатів для наочности сигнал від золота збільшувався в 100 разів, тому що реальна величина інтенсивності струму вторинних йонів золота $^{196}I_{\text{Au}^+}$ є дуже малою. Інтенсивність струму вторинних йонів ніклю $^{58}I_{\text{Ni}^+}$ відповідно збільшувалась в 10 разів.

Для локальних досліджень методом електронної Оже-спектроскопії (ЕОС) використано серійний растровий Оже-спектрометр JAMP-10с. Реєстрація диференційних Оже-спектрів виконувалась при наступних параметрах: енергія і струм первинного жмута електронів — $E_p = 10$ кеВ, $I_p = 10^{-6}$ А, розмір електронного зонда — 100 нм; розділення за енергією $E/E_p = 10^{-3}\text{--}10^{-4}$. В статичному режимі аналізу глибина інформаційного шару складала 0,5–1,0 нм залежно від аналізованого елементу. Пошарове динамічне розпорошення з метою одержання концентраційних профілів виконувалося йонами аргону з енергією 3 кеВ.

Розрахунок концентрацій елементів здійснювався за амплітудами високоенергетичних диференційних Оже-сигналів з використанням факторів елементної чутливості.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Дифрактограми зразків, відпалених в різних середовищах, наведено на рис. 1. В результаті відпалу у вакуумі 10^{-3} Па спостерігається зсув дифракційних максимумів від Au у бік великих кутів, а також зміна інтенсивності. Це свідчить про утворення твердого розчину Ni–Au з параметром ґратниці $a = 4,038 \text{ \AA}$. Відпал у вакуумі 10^{-6} Па та в середовищі водню призводить до менш суттєвих змін інтенсивності та положення дифракційних піків золота, тому ці дані не наводилися на рис. 1.

Результати розрахунку концентрації нікелю в твердому розчині на основі золота після відпалу за даними рентгеноструктурної аналізи представлено в табл. Кількість розчиненого Ni після відпалу у вакуумі 10^{-3} Па складає 4,9 ат.%, що значно більше, ніж після відпалу у вакуумі 10^{-6} Па (2,79 ат.%) чи в середовищі водню (3,2 ат.%).

Результати МСВІ представлено на рис. 2. У вихідному стані взаємна дифузія компонентів не відбувається (рис. 2, а), нахил кривих на інтерфейсі обумовлений пошаровою роздільною здатністю використаної методики. Після відпалу за всіх умов проникнення атомів

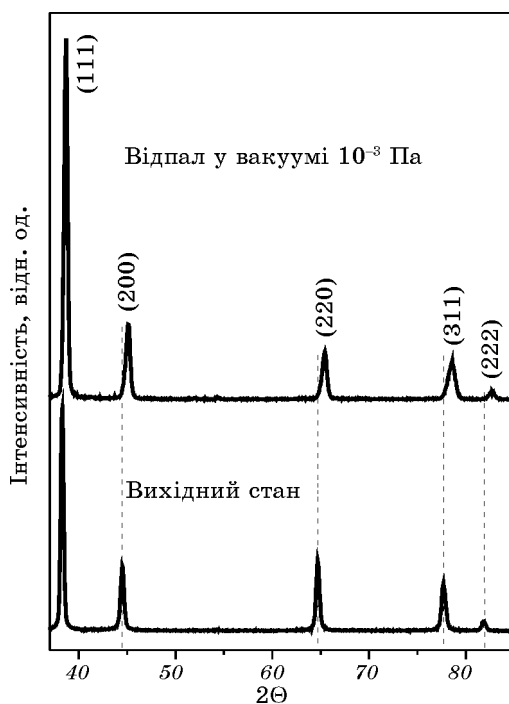


Рис. 1. Дифрактограми системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) у вихідному стані та після відпалу при 200°C впродовж 20 хв. у вакуумі 10^{-3} Па.

Концентрація Ni в твердому розчині після відпалу системи Au(120 нм)/Ni(70 нм) при температурі 200°C упродовж 20 хв.

Умови відпалу	Параметер ґратниці Au, Å	Кількість розчиненого Ni, ат. %
Відпал у вакуумі ($P = 10^{-6}$ Па)	4,065	2,79
Відпал у водні	4,060	3,2
Відпал у вакуумі ($P = 10^{-3}$ Па)	4,038	4,9

Au у плівку Ni практично не спостерігається, основним дифузантом є Ni. Атоми Ni проникають по всій товщі плівки Au і виходять на зовнішню поверхню зразка, середня інтенсивність струму вторинних йонів $^{58}I_{Ni^+}$ значно зростає в порівнянні з вихідним станом.

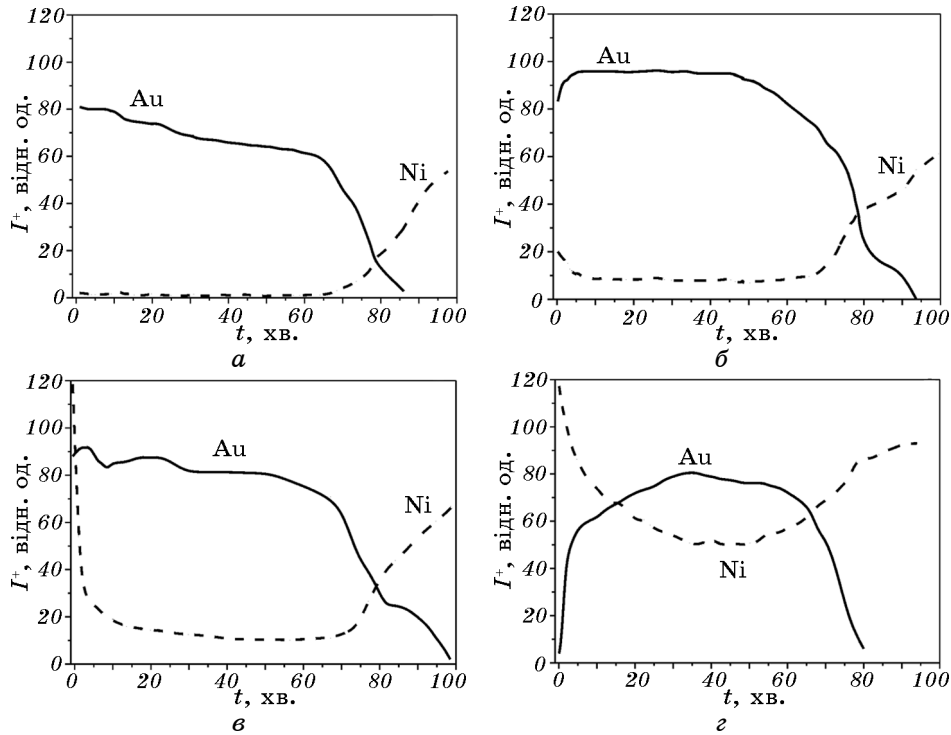


Рис. 2. Залежності інтенсивності струму вторинних йонів від часу йонного щавлення системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) у вихідному стані (а) та після відпалу при 200°C протягом 20 хв. у вакуумі 10^{-6} Па (б), в середовищі водню (в) та у вакуумі 10^{-3} Па (г). Сигнал від Ni^+ (—) збільшено в 10 разів, сигнал від Au^+ (- - -) в 100 разів.

Після відпалу при 200°C протягом 20 хв. у вакуумі 10^{-6} Па (рис. 2, б) нікель рівномірно розподіляється в плівці золота, значення $^{58}I_{\text{Ni}^{+}}$ трохи збільшується в приповерхневій області зразка. Після відпалу в середовищі водню дифузія нікелю стає більш інтенсивною (рис. 2, в). Звертає на себе увагу факт різкого збільшення значень $^{58}I_{\text{Ni}^{+}}$ на поверхні, що свідчить про формування оксиду нікелю. Початкові «сплески» інтенсивності, пов'язані з окисдоутворенням на поверхні, є особливістю методики МСВІ і добре відомі. Формування оксиду нікелю, скоріш за все, відбувається не в процесі відпалу, а під час переміщення зразка в камеру мас-спектрометра. Тобто після відпалу у відновлювальному середовищі поверхня стає ювенільно чистою, тому на повітрі миттєво окиснюється. Таким чином, коли зразок досліджується методом МСВІ, його поверхня виявляється окисненою. Про подібний ефект повідомляється в [2] — при дослідженні зразка методом ЕОС на поверхні зафіксовано невелику кількість NiO після відпалу в атмосфері водню.

Найсуттєвіший перерозподіл компонентів системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) спостерігається при відпалі в низькому вакуумі $P = 10^{-3}$ Па (рис. 2, з). В поверхневому шарі фіксується тільки сигнал від нікелю, золото відсутнє. Кількість нікелю значно збільшується як в приповерхневій області, так і по всій товщині шару золота. При цьому час йонного щавлення, який пропорційний товщині шару золота, зменшується в порівнянні з іншими режимами відпалу.

Для з'ясування причин такого ефекту досліджено морфологію поверхні тонкоплівкової системи за допомогою оптичної мікроскопії. У вихідному стані та після відпалу у високому вакуумі та водні поверхня є дзеркально гладкою (рис. 3, а). Після відпалу у вакуумі 10^{-3} Па виявляється велика кількість локальних дефектних областей на поверхні, їх щільність та розмір зростають при збільшенні часу відпалу при температурі 200°C від 10 до 20 хв. В середині найбільших за розміром темних плям спостерігаються отвори.

Результати атомово-силової мікроскопії підтверджують, що за умов відпалу при 200°C протягом 20 хв. у вакуумі 10^{-3} Па (рис. 4, б)

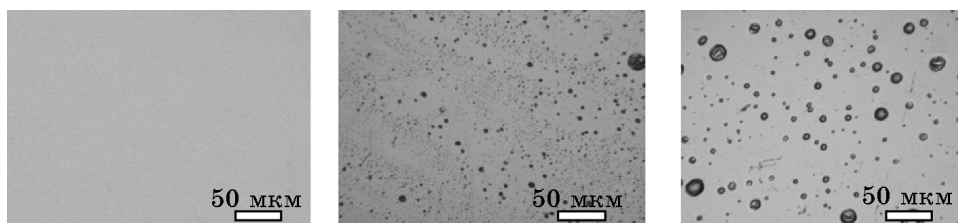


Рис. 3. Морфологія поверхні системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) у вихідному стані (а) та після відпалу при температурі 200°C у вакуумі $P = 10^{-3}$ Па протягом 10 хв. (б) та 20 хв. (в).

відбувається суттєва зміна рельєфу та морфології поверхні системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) в порівнянні з вихідним станом (рис. 4, *a*), відпалом у вакуумі 10^{-6} Па (рис. 4, *б*) та в середовищі водню (рис. 4, *з*). На поверхні з'являються виступи і западини, шорсткість поверхні перевищує 30 нм при загальній товщині системи 190 нм.

Таким чином зменшення товщини плівки Au за даними МСВІ при відпалі системи Au(120 нм)/Ni(70 нм) у вакуумі 10^{-3} Па обумовлюється наступним. Діаметер жмута первинних йонів на поверхні зразка ≤ 3 мкм, в результаті одержується інтегральна інформація від області поверхні зі значною шорсткістю та дефектністю.

Для дослідження хемічного складу дефектних областей використано локальну електронну Оже-спектроскопію. В області характерної темної ділянки з отвором всередині реєструвалися спектри початкової поверхні та пошарові розподіли всіх елементів після йонного щавлення. Досліджувалися точки поверхні: безпосередньо в центрі темної плями та по її краях з різних боків, а також на гладких світлих ділянках (на віддалі 60 мкм від центру). Перш за все,

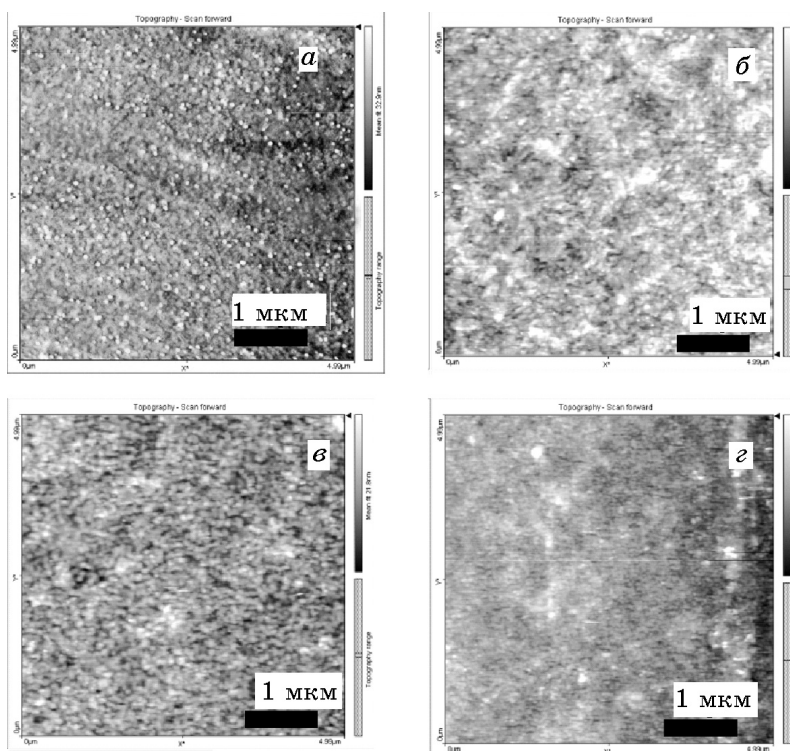


Рис. 4. Атомово-силова мікроскопія поверхні системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) у вихідному стані (*a*) та після відпалу при 200°C протягом 20 хв. у вакуумі 10^{-3} Па (*б*), у вакуумі 10^{-6} Па (*в*) та в середовищі водню (*з*).

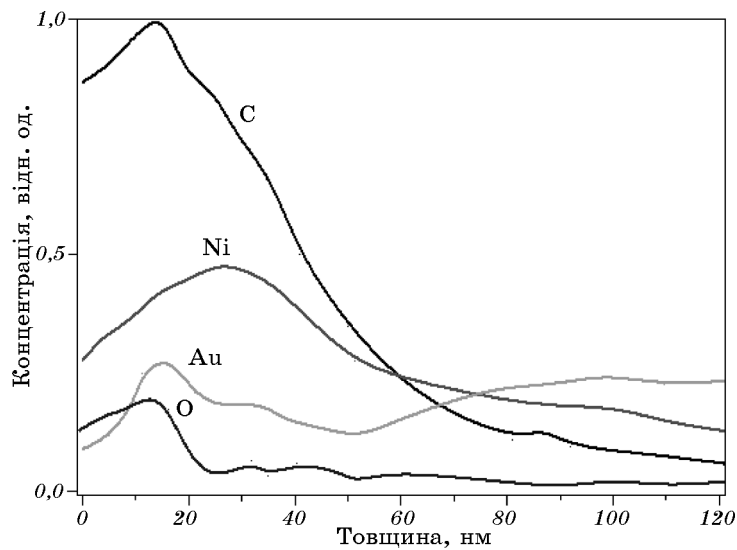


Рис. 5. Пошаровий розподіл елементів в центрі темної області, показаної на рис. 3, в, за даними електронної Оже-спектроскопії.

слід відмітити значну кількість вуглецю в приповерхневому шарі зразка. Виявляються також кисень (до 10 ат.%) та сірка (до 3 ат.%). Концентрація всіх домішок та глибина їх залягання максимальна в центрі дефектної області. Спектри від Ni та Au зареєстровані в усіх досліджених точках. Відношення концентрацій Ni/Au = 5 в центрі та матриці, безпосередньо в дефектній зоні концентрація нікелю перевищує концентрацію золота в 10 разів. На рисунку 5 наведено пошаровий розподіл елементів в центрі темної області до глибини 120 нм. При безперервному розпорощенні Оже-сигнал від нікелю, кисню та вуглецю зменшується, а сигнал від Au стає домінуючим. В інших досліджених точках розподіл кисню по товщині зразка є однорідним.

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одержані методами МСВІ та ЕОС результати, які характеризують усереднений за площею хемічний склад, свідчать про інтенсивну дифузію нікелю в шар золота. Вважається, що при низьких температурах відпалу (до $0,3T_{пл.}$) в системі Au/Ni переважає зерномежова дифузія, об'ємна дифузія обмежується низькою взаємною розчинністю нікелю та золота за діаграмою стану. За даними [10] значення коефіцієнта дифузії нікелю при температурі 200°C за умов відпалу у вакуумі 10^{-3} Па дорівнює $2,2 \cdot 10^{-14}$ см²/с, що є характерним для дифузії по межах зерен. В нашому випадку масопереніс атомів Ni від-

бувається не тільки за зерномежовим, але і за об'ємним механізмом. Про це свідчать Рентгенові дані, які характеризують об'ємну дифузію (утворення твердого розчину).

В [2] також повідомляється про утворення твердого розчину при відпалі в кисні системи Au (100 нм)/Ni (60 нм), при цьому концентрація Ni в Au змінюється від 1 до 3 ат. % при збільшенні часу відпалу при 250°C від 15 хв. до 4 год. Відомо [11], що на початкових стадіях дифузії в тонких плівках зовнішня поверхня грає роль «кисневої помпи», що прокачує матеріал «нижнього» шару крізь «верхній» за зерномежовим механізмом без проникнення атомів дифузанта в об'єм зерен верхнього шару. Рушійною силою масопереносу атомів матеріалу «нижнього» шару до поверхні є градієнт концентрації. Якщо дифузанта, що виходить на поверхню, окиснюється, то градієнт концентрації не знижується і рушійна сила процесу, продовжує діяти достатньо довго. Рушійна сила такого роду досить наглядно виявляється для системи Au/Ni. Відпал у кисні прискорює зерномежову дифузію ніклю до поверхні та гальмує об'ємну дифузію, що і обумовлює менші значення концентрації Ni в об'ємі плівки, які наводять автори [2], у порівнянні з даними таблиці

Утворення оксиду на поверхні грає вирішальну роль у формуванні пористості в плівці золота. За даними [1] при обробленні у водні також йде взаємна дифузія Ni і Au, але пор немає, оскільки не відбувається утворення NiO.

В нашому випадку при відпалі в низькому вакуумі час відпалу 20 хв. при 200°C недостатній для формування суцільного шару оксиду ніклю, в зв'язку зі значною кількістю вуглецю на поверхні. Завдяки цьому і не формуються наскрізні пори, сигнали від ніклю та золота не зникають, змінюється тільки кількість цих елементів уздовж темної ділянки. На всій поверхні концентрація ніклю перевищує концентрацію золота. Найбільша концентрація ніклю ($\cong 20$ ат. %) виявляється по всій темній області, окрім її центру. Підвищена концентрація кисню в центрі дозволяє зробити припущення про локальне окиснення ніклю, яке призводить до руйнування плівки за рахунок виникнення надлишкових напруг. Спостережувані отвори неправильної форми в центрі темних ділянок підтверджують таке припущення. Збільшення в два рази концентрації золота в такому отворі в порівнянні з довкілним матеріалом свідчить, що руйнування відбувається не до підкладки, а до глибини приблизно 40 нм.

Значний вплив напружень на процес зростання пор у тонких плівках відмічається в [12]. Напруження в процесі нагрівання обумовлюється взаємною дифузією між Ni і Au, відмінність в атомових діаметрах яких складає 15%. Більше того, утворення оксидного шару всього декількох нанометрів товщини на тонких металевих плівках, може призводити до генерації високих напружень. Оскільки

межі зерен перпендикулярні площині плівки зі стовпчастою морфологією зерна, масопереніс з меж зерен до поверхні призводить до утворення пружних напружень в зернах, і, таким чином, до розвитку двовісних розтягальних напружень. Така ситуація подібна до дифузійної деформації плазучості (Coble creep). Наприклад, окиснення за умов зерномежової дифузії ніклю створює напруження розтягу в плівках $\text{Cu}_{0,57}\text{Ni}_{0,42}\text{Mn}_{0,01}$ товщиною 400 нм під час відпалу в інертній атмосфері до 300°C приблизно 500 МПа [13].

Процеси окиснення та пороутворення в системі Au/Ni при відпалі на повітрі обговорюються також в [6]. Вважається, що атоми ніклю дифундують по дефектах, таких як межі зерен, крізь шар золота вертикально вгору з формуванням зерен оксиду ніклю на поверхні. Утворення нанопор відбувається тільки в оксиді NiO, а не в довкільних ділянках золота. Протягом цього процесу формується стовпчаста структура NiO в зв'язаній сітці золота.

Таким чином можна вважати, що дифузія ніклю по межах зерен та в довкільній об'єм призводить до формування на поверхні золота областей збагачених ніклем. В центрі таких областей формування оксиду ніклю нанометрової товщини призводить до виникнення надлишкових напруг та руйнування приповерхневого шару. Наявність вуглецю гальмує процес окиснення, тому утворення наскрізних пор не спостерігається.

5. ВИСНОВКИ

Встановлено суттєвий вплив середовища відпалу на швидкість дифузії ніклю в шар золота для системи Au (120 нм)/Ni (70 нм) при температурі 200°C . Кількість Ni у твердому розчині після відпалу в низькому вакуумі в 1,6 разів більша, ніж після відпалу у вакуумі 10^{-6} Па чи в середовищі водню. На поверхні зразків після відпалу в вакуумі 10^{-3} Па виявлено локальні дефектні області розміром до 10 мкм з підвищеною концентрацією ніклю. Формування отворів всередині таких областей пов'язується з локальним окисненням матеріалу та виникненням напружень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J.-K. Chao, K. Kurinec, I. Toor et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **5**, No. 3: 337 (1987).
2. S. K. Kurinec, I. Toor, J.-K. Chao et al., *Thin Solid Films*, **162**: 247 (1988).
3. Z. Huang, W. Zhou, X. Tang et al., *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 689 (2010).
4. E. Seker, M. L. Reed, and M. R. Begley, *Materials*, **2**: 2188 (2009).
5. A. J. Forty, *Nature*, **282**: 597 (1979).
6. S. P. Lee, H. W. Jang, D. Y. Noh, and H. C. Kang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 2019 (2007).
7. F. N. Rhines and R. G. Connell, *J. Electrochem. Soc.*, **124**: 1122 (1977).

8. A. Benninghoven, *Thin Solid Films*, **39**: 2 (1976).
9. A. Benninghoven, *Surf. Sci.*, **53**, No. 3: 596 (1975).
10. S. M. Voloshko, M. A. Vasiliev, and S. I. Sidorenko, *Defect and Diffusion Forum*, **156**: 215 (1998).
11. A. I. Oleshkevych, A. M. Gusak, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, *Ukr. J. Phys.*, **55**, No. 9: 1003 (2010).
12. A. M. Abdul-Lettif, *Phys. Status Solidi A*, **201**, No. 9: 2063 (2004).
13. W. Brückner and S. Baunack, *Thin Solid Films*, **355–356**: 316 (1999).