

УДК 544.032

ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕДИ АММИАКОМ*Э. П. Суровой, Н. В. Борисова, С. П. Говорина, Л. Н. Бугерко*

Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов, находящихся в контакте с газовыми средами, представляет интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает медь и соединения на ее основе [1-15]. Медь, благодаря комплексу положительных свойств (высокие электропроводность, теплопроводность, пластичность и др.), нашла широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности, быту. Медь очень важный микроэлемент, который способствует анаболическим процессам в организме, участвует в функционировании некоторых ферментов, синтезе пигментов кожи, волос, глаз, гемоглобина, влияет на функции желез внутренней секреции, содействует синтезу белков, жиров и витаминов. Расширение областей применения меди выдвигает новые научно-технические задачи, в частности, изучения изменения свойств изделий на основе наноразмерных пленок меди в условиях агрессивного воздействия окружающей среды [3 – 10, 14]. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на оптические свойства пленок меди, ставят закономерной и своевременной задачу комплексного исследования оптических свойств наноразмерных слоев меди. В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях меди различной толщины при воздействии аммиака.

Объекты и методы исследования

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (2 – 180 нм) пленок меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной $d = 3 \cdot 10^{-4}$ м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя до подложки составляет 8 – 9 см. Подложками служили стекла от фотопластинок толщиной 10^{-3} м и площадью $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ м², которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе бихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [14, 16]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм.

Толщину медных пленок определяли спектрофотометрическим, микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М») и гравиметрическими методами [14]. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу площади поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h = 0,1$ мм) после нанесения на нее пленки меди. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ г/см². Среднюю толщину пленок после взвешивания рассчитывали по формуле:

$$d_{\text{п}} = \Delta m / F_{\text{п}} \cdot \rho_{\text{м}},$$

где Δm – приращение массы кварцевого резонатора после нанесения пленки меди, $F_{\text{п}}$ – площадь пленки на подложке, $\rho_{\text{м}}$ – удельная масса нанесенного вещества.

Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы помещали в экспериментальную ячейку и подвергали воздействию газообразного аммиака в течение 1 – 60 минут при температуре 298 К. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака на исследуемые образцы осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим в диапазоне длин волн 190 – 1000 нм (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Результаты и обсуждение

В результате систематических исследований оптических свойств пленок меди (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после воздействия на них газообразного аммиака при $T = 298$ К прежде всего было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок меди до контактирования с аммиаком существенно зависят от их толщины. На рис. 1 и 2 (в качестве примера) представлены спектры поглощения и отражения пленок меди разной толщины в диапазоне ($d = 2$ – 168 нм). Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения и отражения образцов толщиной более 4 нм можно выделить характерные для меди полосы поглощения и отражения (в частности – минимум оптической плотности при $\lambda = 570$ нм) [13, 14, 17]. По мере уменьшения толщины медных пленок, на спектрах поглощения постепенно перестают проявляться характерные для меди полосы поглощения и отражения. Для пленок меди толщиной ($d < 2$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 300$ – 1100 нм.

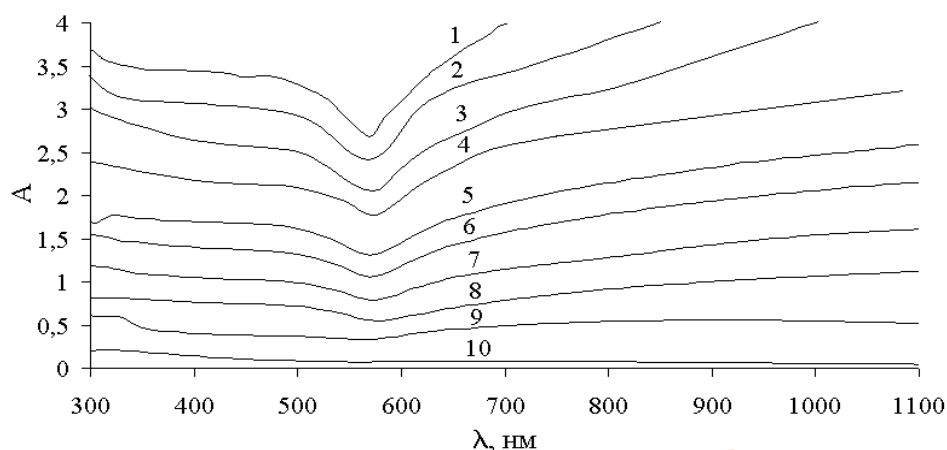


Рис. 1. Спектры поглощения пленок меди толщиной: 168 (1); 160 (2); 151 (3); 122 (4); 97 (5); 82 (6); 60 (7); 42 (8); 20 (9); 3 (10) нм

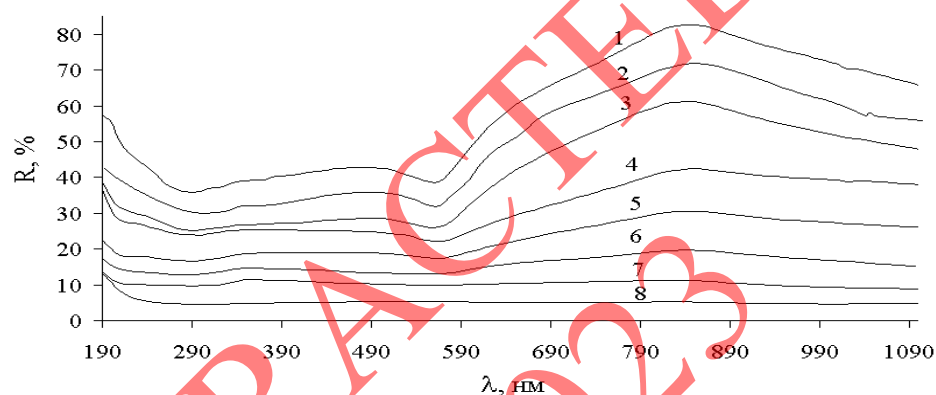


Рис. 2. Спектры отражения пленок меди толщиной: 104 (1); 74 (2); 62 (3); 45 (4); 17 (5); 11 (6); 6 (7); 2 (8) нм

Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха):

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$

где n и k – коэффициенты преломления и поглощения твердого тела.

Для химически чистой меди при $\lambda = 589$ нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 0,64 и 2,62 соответственно [17]. Коэффициент отражения будет равен $R = 0,73$. Этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки меди толщиной более 170 нм [14].

В настоящей работе и ранее [14] было установлено, что в процессе получения, хранения и термической обработки на поверхности наноразмерных пленок меди формируется слой оксида меди (I). На рис. 3 приведены спектры поглощения пленок меди толщиной $d = 43$ нм до и после термической обработки при $T = 423$ К.

Видно, что в интервале $\lambda = 420 - 1100$ нм имеет место уменьшение, а в интервале $\lambda = 300 - 420$ нм увеличение оптической плотности образца. Оценен-

ная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda = 560 - 570$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет 2,17 – 2,21 эВ. Полученное значение удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида меди (I) ($E = 2,18$ эВ) [13, 15]. Из уравнения следует, что если в определенном спектральном диапазоне твердое тело не поглощает свет, то коэффициент отражения будет зависеть только от значения показателя преломления:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}.$$

Коэффициент преломления оксида меди (I) составляет 2,849–2,850 [13, 15], коэффициент отражения для Cu_2O в видимой области спектра должен составить величину $\approx 0,23$ (23 %). Таким образом, оптические свойства пленок меди по мере уменьшения их толщины все в большей степени (при толщине пленки менее 12 нм практически полностью) определяются наличием пленок Cu_2O на их поверхности.

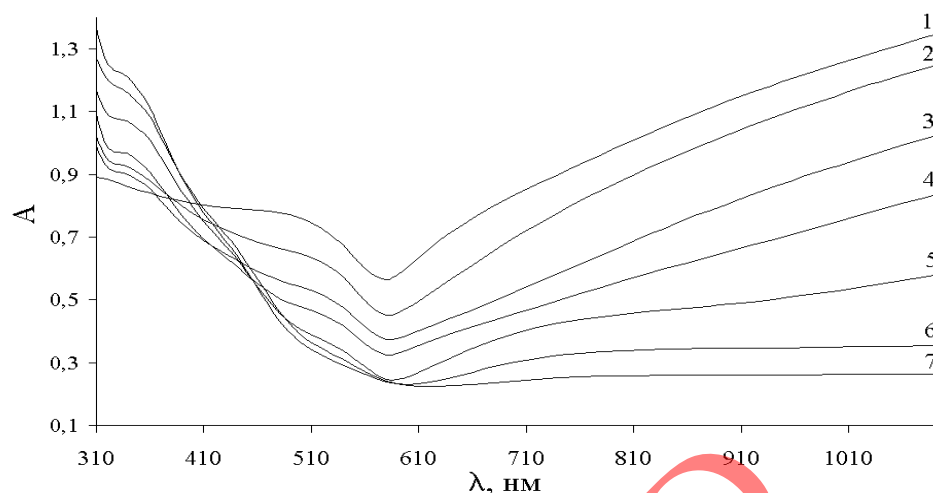
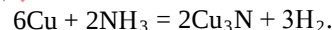


Рис. 3. Спектры поглощения пленок меди толщиной 43 нм до (1) и после термообработки при $T = 423\text{ K}$ в течение 1 (2), 3 (3), 8 (4), 18 (5), 48 (6), 108 (7) мин.

Воздействие при температуре $T = 293\text{ K}$ газообразного аммиака на сформированные при термическом испарении меди на стеклянные подложки системы «медь – оксид меди (I)» приводит к существенным изменениям спектров поглощения и отражения образцов. Причем наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок систем «медь – оксид меди (I)» и времени их взаимодействия с аммиаком. На рис. 4 в качестве примера приведены спектры поглощения образцов толщиной $d = 11\text{ нм}$ до и после обработки их в атмосфере аммиака при $T = 298\text{ K}$.

Видно, что по мере увеличения времени взаимодействия систем «медь – оксид меди (I)» с газообразным аммиаком на спектрах поглощения, перестают проявляться полосы поглощения свойственные меди, и наблюдается уменьшение оптической плотности в широкой спектральной области. Видно, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda = 520 - 525\text{ нм}$, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $2,34 - 2,38\text{ эВ}$. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны нитрида меди ($E = 2,36\text{ эВ}$) [1]. Поэтому было сделано предположение, что при взаимодействии газообразного аммиака с исследуе-

мыми образцами основным продуктом является нитрид меди:



По мере увеличения толщины пленок систем «медь – оксид меди (I)» (вплоть до $\sim 171\text{ нм}$) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей процесса взаимодействия наноразмерных систем «медь – оксид меди (I)» с газообразным аммиаком (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения образцов разной толщины до и после хранения образцов в атмосфере аммиака при температуре $T = 298\text{ K}$) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения меди в нитрид меди $\alpha = f(\tau)$ при различных длинах волн. Для построения кинетических кривых в координатах

$\alpha - f(\tau)$ был применен следующий подход. Оптическая плотность исходных образцов ($A_{\text{обр}}$) включает оптическую плотность пленки меди (A_{Cu}) и оптическую плотность оксида меди (I) ($A_{\text{Cu}_2\text{O}}$). Оптическая плотность образцов зависит от времени взаимодействия их с аммиаком, а при определенном времени должна складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя меди (A_{Cu}), оксида меди (I) ($A_{\text{Cu}_2\text{O}}$) и нитрида меди ($A_{\text{Cu}_3\text{N}}$):

$$A_{\text{обр}} = A_{\text{Cu}} + A_{\text{Cu}_2\text{O}} + A_{\text{Cu}_3\text{N}}.$$

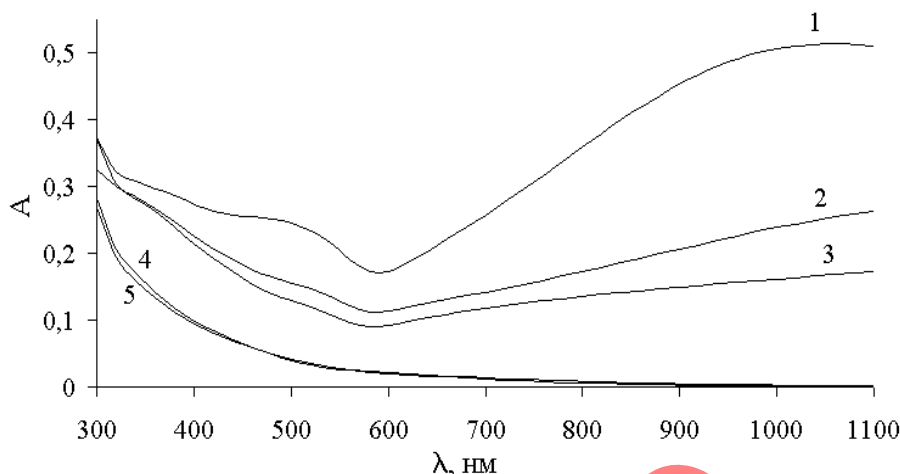


Рис. 4. Спектры поглощения пленок систем $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ толщиной 11 нм до (1) и после взаимодействия с аммиаком в течение: 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) мин.

На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения систем «медь – оксид меди (I)» для построения кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ был выбран диапазон длин волн $\lambda = 700 - 1100$ нм, в котором исходные образцы имеют значительное поглощение, а поглощением Cu_2O и Cu_3N можно пренебречь. Текущие оптические плотности пленок меди (A_{Cu}) и нитрида меди ($A_{\text{Cu}_3\text{N}}$) в этой области спектра можно представить в следующем виде:

$$A_{\text{Cu}} = A^1_{\text{Cu}} \cdot \alpha,$$

$$A_{\text{Cu}_3\text{N}} = A^1_{\text{Cu}_3\text{N}} \cdot (1 - \alpha),$$

где A^1_{Cu} , $A^1_{\text{Cu}_3\text{N}}$ – предельные оптические плотности пленок меди и нитрида меди.

В итоге получаем следующее выражение для степени превращения систем «медь – оксид меди (I)» в нитрид меди:

$$A_{\text{обр}} = A^1_{\text{Cu}} \cdot \alpha + A^1_{\text{Cu}_3\text{N}} \cdot (1 - \alpha),$$

$$\alpha = (A_{\text{обр}} - A^1_{\text{Cu}_3\text{N}}) / (A^1_{\text{Cu}} - A^1_{\text{Cu}_3\text{N}}).$$

Известно [17], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание. При прохождении через границы нескольких сред (воздух – нитрид меди – оксид меди (I) – медь – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления (n), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна (R) будет складываться из нескольких составляющих:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5,$$

где R_1 – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – нитрид меди, R_2 – зеркально отраженная световая волна от границы нитрид меди – оксид меди (I), R_3 – зеркально отраженная световая волна от границы оксид меди (I) – медь, R_4 – зеркально отраженная световая волна от границы медь – стекло, R_5 – зеркально отраженная световая волна от границы стекло – воздух.

Таким образом, измеряемое на спектрофотометре в реальных условиях полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих:

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}} + A_{\text{рас}},$$

где $A_{\text{обр}}$ – значение оптической плотности образца; $A_{\text{отр}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{\text{рас}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Специальными исследованиями было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок меди пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением [14, 16] и, как следствие, $A_{\text{рас}}$ можно считать ≈ 0 . Тогда:

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}}.$$

$$A = \lg I_{\text{пад}} / I_{\text{прош}} = \lg I_{\text{пад}} - \lg I_{\text{прош}},$$

$$\lg I_{\text{прош}} = \lg I_{\text{пад}} - A.$$

Коэффициент зеркального отражения $R = I_{\text{отр}} / I_{\text{пад}}$; $I_{\text{отр}} = R \cdot I_{\text{пад}}$.

$$A_{\text{отр}} = \lg I_{\text{вход}} / I_{\text{прош}} = \lg I_{\text{вход}} - \lg I_{\text{прош}},$$

где $I_{\text{пад}}$, $I_{\text{прош}}$, $I_{\text{отр}}$, $I_{\text{вход}}$ – интенсивность падающего, прошедшего, отраженного и входящего в образец света.

$$I_{\text{пад}} = I_{\text{вход}} + I_{\text{отр}},$$

$$I_{\text{вход}} = I_{\text{пад}} - I_{\text{отр}} = I_{\text{пад}} (1 - R).$$

Окончательная формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R).$$

В результате обработки спектров поглощения и отражения до и после взаимодействия образцов с аммиаком было установлено, что степень превращения систем «медь – оксид меди (I)» зависит от их первоначальной толщины и времени, в течение которого образцы находились в атмосфере аммиака. На рис. 5 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения некоторых систем «медь – оксид меди (I)» при $T = 298$ К в зависимости от первоначальной толщины образцов.

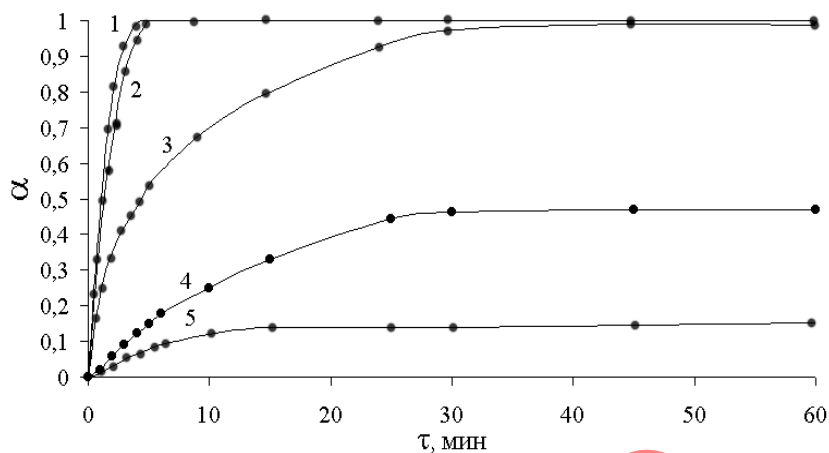


Рис. 5. Зависимость степени превращения от толщины пленок систем Cu – Cu₂O при взаимодействии с аммиаком: 1) 11 нм, 2) 13 нм, 3) 21 нм, 4) 27 нм, 5) 171 нм.

Прежде всего, было отмечено, что степень превращения систем «медь – оксид меди (I)» по мере увеличения времени взаимодействия с аммиаком возрастает. Для систем толщиной менее $d < 24$ нм степень превращения достигает значения $\alpha = 1$. Кинетические кривые формирования нитрида меди для образцов толщиной $d < 10$ нм удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона:

$$K/L = B - \lg \tau,$$

где K – константа скорости формирования нитрида меди, L – толщина пленки, B – постоянная интегрирования, τ – время взаимодействия пленок меди с аммиаком.

Увеличение толщины образцов (вплоть до ~ 171 нм) приводит к постепенному уменьшению предельных значений степени превращения и скорости процесса взаимодействия их с аммиаком, а кинетические кривые удовлетворительно описываются в рамках параболического или логарифмического законов:

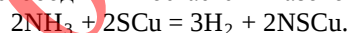
$$L^2 = K\tau + B,$$

$$L = K \lg(B\tau + 1).$$

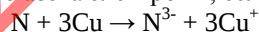
Согласно существующим представлениям [18 – 23], рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности и в приповерхностной области твердого тела, формирования на поверхности или в приповерхностной области сначала «зародышей», а после образования нескольких периодов решетки и переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

В процессе химической адсорбции [12] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование. Мы предполагаем, что при химической адсорбции NH₃ свободный электрон (в решетке Cu₂O, построенной из ионов Cu⁺ и O²⁻, свободному электро-

ну соответствует состояние Cu, а свободной дырке состояние Cu²⁺, блуждающие по регулярным ионам Cu⁺ [12]) решетки оксида меди (I) (по мере приближения молекулы аммиака к поверхности Cu₂O) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (SCu), к которой приближается молекула аммиака. При этом между азотом и поверхностью Cu₂O возникает связь, обеспечиваемая локализуемым электроном (Cu) и упрочняющаяся по мере приближения молекулы аммиака. Связь между азотом и водородом постепенно расслабляется. В итоге азот оказывается связанным прочной связью с поверхностью Cu₂O, а водород оказывается свободным и остается в газовой фазе:



Необходимые для ионизации хемосорбированного азота электроны, если



● толщина оксидной пленки < 5 нм, могут туннелировать из металла через слой оксида меди (I) [12, 18 – 22] и образоваться в результате дополнительного окисления части ионов меди (Cu⁺) кристаллической решетки Cu₂O с образованием дырок (Cu²⁺): $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$.

Образующийся в процессе получения пленок меди слой оксида меди (I) будет препятствовать перемещению ионов Cu⁺ и, таким образом, тормозить взаимодействие меди с газообразным аммиаком. Одним из условий [18 – 22], характеризующих способность оксида меди (I) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для меди составляет 1, 64 [18], следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов меди в системе Cu – Cu₂O возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое Cu₂O, которое стимулирует движение ионов Cu⁺ к внешней поверхности оксида. При этом, согласно [19 – 22], в зависимости от типа проводимости оксидного слоя (в идеальном случае), могут быть реализованы кубический и параболический законы роста тонких пленок.

В том случае, когда толщина пленки Cu_2O менее 5 нм, электрическое поле (по оценкам [19 – 22], напряженность электрического поля составляет $10^6\text{--}10^7$ В/см) способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона. По-видимому, скорость роста пленки нитрида меди для систем $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ толщиной $d < 10$ нм будет определяться скоростью вырывания ионов Cu^+ из меди, а для пленок систем $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ толщиной $d > 10$ нм будет определяться скоростью диффузии ионов меди через оксидную пленку и слой нитрида меди (лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов меди вначале процесса к границе поверхности оксидного слоя, а затем через слои оксида и нитрида меди к внешней поверхности), дальнейший рост которой будет замедляться по мере увеличения толщины пленки Cu_3N . Скорость диффузии Cu^+ в свою очередь, будет пропорциональна напряженности электрического поля. Ионы азота (N^{3-}) в приповерхностной области оксида меди (I) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области Cu_2O появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии (V_K), наличие которых облегчает перемещение катионов Cu^+ от металла к внешней поверхности формируемой системы $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{N}$.

Литература

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – 1112 с.
2. Преснякова, А. А. Бескислородная медь / А. А. Преснякова. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 136 с.
3. Стриха, В. И. Физические основы надежности контактов металл – полупроводник в интегральной электронике / В. И. Стриха, Е. В. Бузанева. – М.: Радио и связь, 1987. – 254 с.
4. Индутный, И. З. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник / И. З. Индутный, М. Т. Костышин, О. П. Касярум и др. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
5. Суровой, Э. П. Закономерности формирования продуктов фотолиза систем азид серебра – медь / Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко // Материаловедение. – 2006. – № 3. – С. 17 – 24.
6. Richardson, T. J. Electrochromism in copper oxide thin films / T. J. Richardson, J. L. Slack, M. D. Rubin // 4th International Meeting on Electrochromism. – 2000. – P. 298 – 304.
7. Zhou, G. Self-assembly of metal-oxide nanostructures: oxidation of Cu films by In situ UHV-TEM / G. Zhou, J. C Yang // Materials at high temperatures. – 2003. – V. 20 (3). – P. 247 – 252.
8. Akan, T. Variation in thickness of copper films deposited at various distances and angles using the thermionic vacuum arc / T. Akan, N. Ekem // Turk J Phys. – 2003. – V. 27. – P. 219 – 224.
9. Njeh, A. Reflectometry studies of the oxidation kinetics of thin copper films / A. Njeh, T. Wieder, H. Fuess // Surf. Interface Anal. – 2002. – V. 33. – P. 626 – 628.
10. Zhou, G. Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM // Dissertation ... Doctor of Philosophy degree – University of Pittsburgh, 2003. – 146 с.
11. Самсонова, Г. В. Физико-химические свойства окислов: справочник. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
12. Волькенштейн, Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников / Ф. Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
13. Лазарев, В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
14. Борисова, Н. В. Формирование систем «медь – оксид меди (I)» в процессе термической обработки пленок меди / Н. В. Борисова, Э. П. Суровой, И. В. Титов // Материаловедение. – 2006. – № 7. – С. 16 – 21.
15. Вертопрахов, В. Н. Термостимулированные токи в неорганических веществах / В. Н. Вертопрахов, Е. Г. Сальман. – Новосибирск: Наука, 1979. – 336 с.
16. Борисова, Н. В. Закономерности формирования наноразмерных систем «алюминий – оксид алюминия» в процессе термической обработки пленок алюминия / Н. В. Борисова, Э. П. Суровой // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 6. – С. 13 – 18.
17. Эпштейн, М. И. Измерения оптического излучения в электронике / М. И. Эпштейн. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
18. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
19. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 415 с.
20. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.
21. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
22. Roy, S. K. A critical analysis of Mott-cabrera's equation in the low temperature oxidation of copper and its alloys / S. K. Roy, S. C. Sircar // Journal of Electrochem Soc. – 1981. – V. 30 (2). – P. 179 – 191.
23. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. – 399 с.