

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА С МАТЕРИАЛОМ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

© 2023 г. С. В. Булярский<sup>1, \*</sup>, А. А. Дудин<sup>1</sup>,  
П. Е. Львов<sup>1, 2</sup>, Т. С. Гришин<sup>1</sup>, Г. А. Рудаков<sup>1</sup>, Г. Г. Гусаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,  
Ленинский пр., 32А, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Ульяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432017 Россия

\*e-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Проведено исследование влияния условий отжига на формирование наночастиц никеля на барьерном слое нитрида титана, синтезированного методом атомно-слоевого осаждения. Показано, что размеры наночастиц зависят от температуры и времени отжига. При температурах выше 700°C и длительности отжига более 5 мин наблюдается явление коалесценции, которое приводит к росту частиц и уменьшению их поверхностной плотности. Во время отжига никель диффундирует в нитрид титана и его количество на поверхности падает. Экспериментальные результаты согласуются с моделированием формирования наночастиц в рамках гидродинамической модели. Определены потенциал взаимодействия катализатора с буферным слоем и вязкость расплава, которые показывают, что при плавлении тонкого слоя никеля, порядка единиц нанометров, металл подобен переохлажденной жидкости. Моделирование показало, что при отжиге пары тонкая пленка металла–барьерный слой средний размер наночастицы меньше при меньших потенциалах взаимодействия между веществами пары.

**Ключевые слова:** атомно-слоевое испарение, барьерный слой, нитрид титана, наночастицы катализатора, гидродинамическая модель, потенциал взаимодействия

**DOI:** 10.31857/S0002337X23030028, **EDN:** YQKCYZ

### ВВЕДЕНИЕ

Применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве функциональных элементов и материалов в нанoeлектронике накладывает ограничение на температуру их синтеза, требуя использования в этом случае относительно низких температур. Для выполнения этого условия синтез проводится по технологии химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD) [1]. Результаты такого синтеза во многом определяются наночастицами катализатора, которые являются центрами зарождения и роста УНТ [2, 3]. Чаще всего в качестве катализатора используют железо, никель, кобальт [4], а также их сплавы или оксиды, но применяются и другие материалы [5]. Свойства УНТ, такие как кристаллическая структура, хиральность, диаметр и скорость роста зависят от катализатора [6, 7]. Поэтому выбор материала катализатора и формирование его нано-

частиц остаются важной задачей кремний-углеродной нанoeлектроники.

Элементы нанoeлектроники с использованием УНТ создаются на кремниевых подложках. Металлы, используемые в качестве катализатора, взаимодействуют с кремнием с образованием силицидов и их каталитические свойства теряются. Поэтому между тонкой пленкой катализатора и подложкой располагается барьерный слой, который изготавливают, как правило, из нитрида металла [8]. При формировании наночастиц катализатора происходит взаимодействие металла катализатора с барьерным слоем. Материал барьерного слоя, состояние его поверхности, режим отжига пленки катализатора на нем могут оказывать влияние на диаметр синтезированных УНТ и их дефектность.

Важным фактором, который оказывает влияние на распределение наночастиц катализатора по размерам, является эффективный потенциал взаи-

модействия между веществом катализатора и барьерным слоем [9, 10]. Величина этого потенциала определяется путем сопоставления экспериментальных распределений наночастиц с расчетами, выполненными в рамках гидродинамической модели. Эта модель описывает разрыв пленки катализатора при плавлении и образование наночастиц, которые при остывании превращаются в наночастицы. Заметим, что температуры формирования наночастиц катализаторов существенно ниже температуры плавления никеля. Применение гидродинамической модели возможно в силу того, что наноразмерные объекты плавятся при существенно более низких температурах, чем монолитные [10]. Моделирование опирается на теорию фазовых переходов смачивания [11–13], в рамках которой образование капель на поверхности подложки из жидкой ультратонкой пленки расплава катализатора описывается уравнением [12, 13]:

$$\eta \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \left( \frac{h^3}{3} \nabla \left[ \frac{\partial V}{\partial h} - \sigma \nabla^2 h \right] \right), \quad (1)$$

где  $h(x, y)$  – толщина пленки,  $\eta$  – вязкость,  $V(h)$  – эффективный потенциал взаимодействия пленки с подложкой (барьерным слоем),  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкой пленки.

Минимум эффективного потенциала характеризует способность пленки превращаться в изолированные наночастицы при плавлении [10].

Методика моделирования заключается в оценке эффективного потенциала взаимодействия пленки катализатора с барьерным слоем и расчете с его помощью основных характеристик наночастиц катализатора. Потенциал взаимодействия  $V(h)$  оценивается из приближенного равенства  $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial V}{\partial h} \approx \nabla^2 h$ , которое соответствует стационарному решению уравнения (1). Результаты расчета сравниваются с такими же характеристиками, полученными экспериментально, например: распределение наночастиц по размерам либо кинетика изменения их геометрии. При этом сам потенциал уточняется в процессе сравнения с экспериментальными данными.

Подобные взаимодействия исследовались другими методами, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [8]. Однако при этом не была обнаружена диффузия материала катализатора в барьерный слой, которая приводит к уменьшению количества катализатора на поверхности. Кроме того, не исследована кинетика формирования наночастиц при изменении длительности отжига

пленки катализатора и не обсуждалось влияние вещества барьерного слоя на размеры наночастиц.

Целью данной работы является изучение влияния величины потенциала взаимодействия вещества катализатора с барьерным слоем, а также температуры и длительности отжига на формирование наночастиц катализатора.

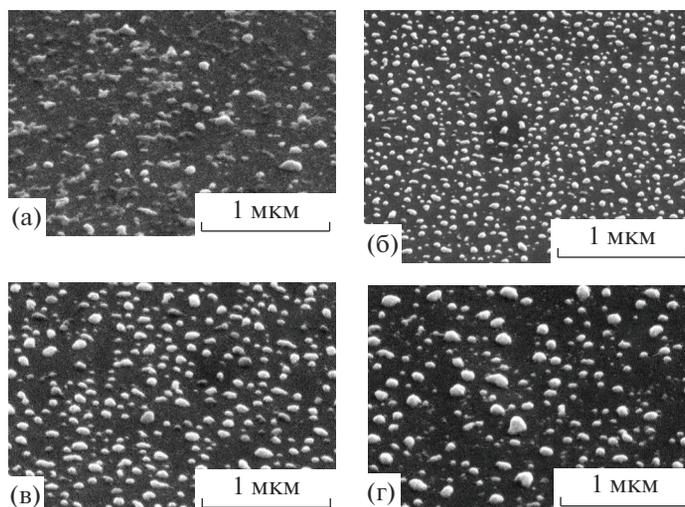
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были изготовлены экспериментальные образцы с барьерным слоем нитрида металла и слоем катализатора, осажденные на кремниевую подложку. В качестве барьерного слоя использовался слой нитрида титана толщиной 20 нм, полученный методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с активацией в индуктивно-связанной плазме. Процесс АСО проводился при температуре 300°C с применением металлоорганического прекурсора TDMAT ( $C_8H_{24}N_4Ti$ ) и плазмы водорода. Тонкую пленку никеля, являющуюся слоем катализатора, напыляли методом электронно-лучевого испарения при давлении менее  $5.0 \times 10^{-5}$  Па. Толщина слоя катализатора составляла порядка 4 нм. Формирование наночастиц проводили при температурах 600, 700 и 800°C в среде водорода и аргона при давлении 200 Па. Для наблюдения динамики изменения размеров и плотности наночастиц время обработки варьировалось от 0.5 до 30 мин.

Изучение результатов термообработки образцов и формирования наночастиц катализатора на их поверхностях проводилось методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Химический состав полученных структур определялся методом оже-спектроскопии с использованием эталонных образцов материалов для расчета соотношения химических элементов. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением метода энергодисперсионного анализа (EDX – Energy Dispersive X-ray spectroscopy) проведен элементный анализ в области контакта барьерного слоя и наночастицы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оже-спектры, которые были измерены сразу после синтеза нитрида титана методом АСО, показали, что состав пленки близок к стехиометрическому и распределение атомов по толщине пленки равномерное. Оже-спектры, полученные после напыления пленки катализатора на барьерный слой, показывают, что на поверхности барьерного слоя кроме атомов никеля присутствует только



**Рис. 1.** Наночастицы Ni на поверхности слоя TiN, сформированные термообработкой пленки Ni толщиной 4 нм при температуре 700°C в течение 1 (а), 10 мин (б) и 800°C в течение 1 (в), 10 мин (г).

небольшое количество атомов углерода и кислорода, что вероятно, связано с загрязнениями, в то время как атомы титана или его соединения не наблюдаются. Глубина выхода оже-электронов с энергией около 400 эВ составляет порядка 3–5 нм, следовательно, электроны выходят только из пленки никеля и она является сплошной. В процессе отжига пленка никеля разрывается и появляется сигнал как от частиц Ni, так и от барьерного слоя TiN.

Результаты исследования методом РЭМ показывают, что на формирование наночастиц катализатора оказывают влияние как температура, так и время отжига. Отжиг при 600°C привел к разрыву пленки, но при этом наночастицы с четкими границами не сформировались даже в течение 30 мин. Для образования четко ограненных частиц при 700°C требуется 5 мин, а при 800°C они образуются уже после 1 мин отжига. РЭМ-снимки пленок, отожженных при температурах 700 и 800°C в течение 1 и 10 мин, приведены на рис. 1. При 800°C наночастицы крупнее, чем при 700°C. После 10 мин отжига при температуре 800°C количество частиц уменьшается, а их диаметры увеличиваются.

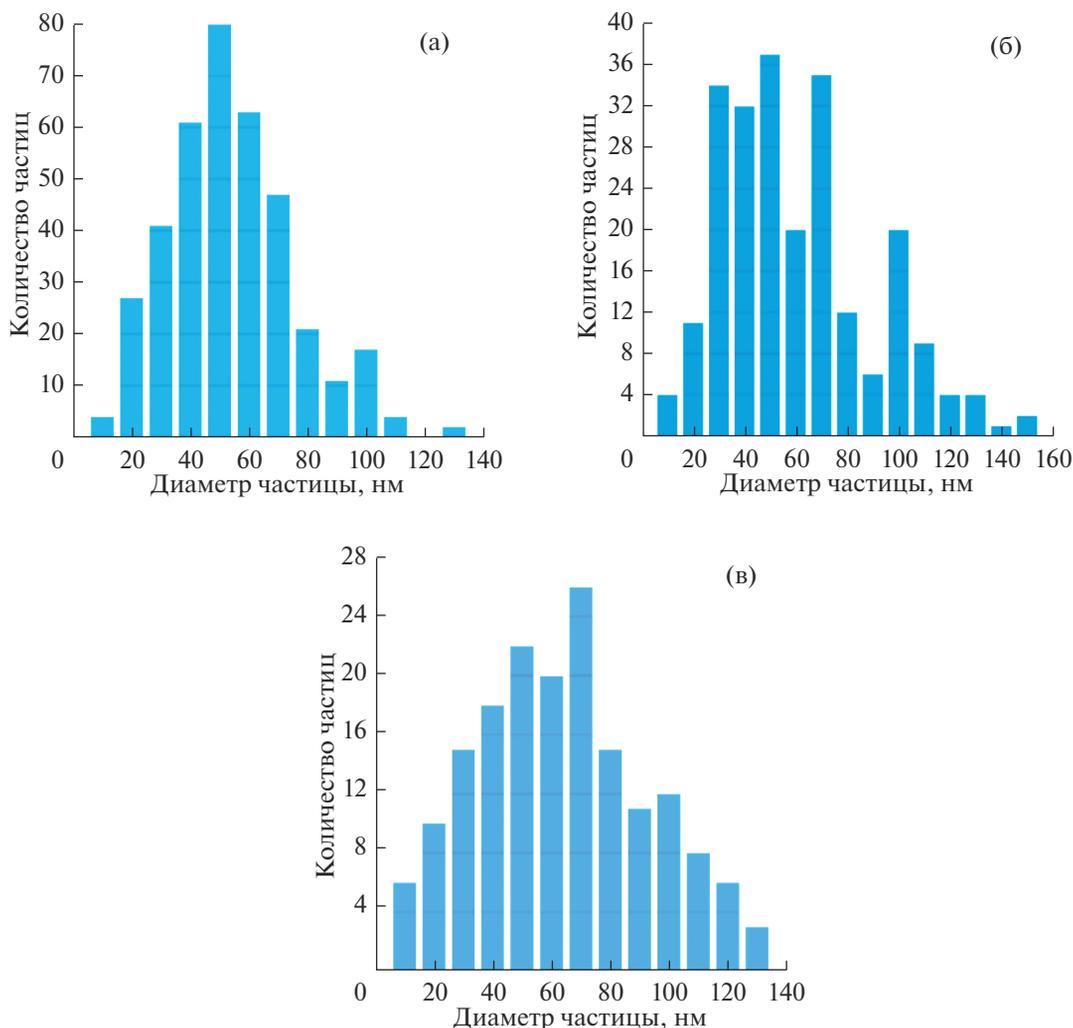
Наглядно эти процессы показывают диаграммы распределения наночастиц катализатора по размерам (рис. 2). С ростом температуры и времени отжига центры распределения смещаются в область больших диаметров, а количество частиц в максимуме распределения падает. Можно предположить, что укрупнение частиц связано с явлением коалесценции, при котором мелкие частицы сливаются с более крупными [14, 15].

С целью определения формы наночастиц и уточнения распределения никеля на границе раз-

дела Ni/TiN было проведено исследование методом ПЭМ высокого разрешения. На рис. 3а представлено ПЭМ-изображение частицы катализатора на поверхности барьерного слоя, а на рис. 3б показано изображение границы раздела слоев тонкой ламели, вырезанной ионным пучком, с наложенным распределением никеля и титана по глубине структуры Ni/TiN. Экспериментальные результаты приведены после термообработки при температуре 700°C.

Видно, что после термообработки в объеме TiN фиксируется устойчивый сигнал от Ni с максимумом на границе раздела Si/TiN. Это указывает на диффузию никеля в барьерный слой. Электронограммы слоя нитрида титана показали, что диффузия никеля в этот слой приводит к образованию интерметаллических соединений  $Ni_3Ti$  и  $NiTiO_3$ .

Суммарная относительная масса никеля, пропорциональная объему никеля на барьерном слое, определялась с помощью распределений частиц, примеры которых показаны на рис. 2. Приблизительный объем частицы вычислялся по занимаемой площади с учетом ее формы (рис. 3а). Общий объем находили суммированием количеств частиц определенного размера (рис. 2). Эта процедура была выполнена для каждой температуры и каждого времени отжига. На рис. 4 представлены результаты этих вычислений для двух температур. Масса никеля падает с течением времени и с ростом температуры термообработки, что свидетельствует в пользу существования диффузии из наночастиц катализатора в барьерный слой, которая представляет собой случай диффузии из ограниченно-



**Рис. 2.** Распределение наночастиц катализатора по диаметрам после отжига при 700°C, 1 мин (а); 700°C, 10 мин (б); 800°C, 10 мин (в).

го источника. При этом первоначальная масса вещества на поверхности изменяется по закону

$$m(\tau) = \frac{m_0}{\sqrt{\pi D \tau}}, \quad (2)$$

где  $m_0$  – первоначальная масса пленки катализатора,  $D$  – коэффициент диффузии никеля в нитрид титана,  $\tau$  – время термообработки.

Формула (2) позволяет вычислить отношение коэффициентов диффузии при двух температурах термообработки –  $t_1$  и  $t_2$ :

$$\frac{m_1^2(\tau)}{m_2^2(\tau)} = \frac{D_2}{D_1} = \exp\left(\frac{E(t_2 - t_1)}{k t_1 t_2}\right), \quad (3)$$

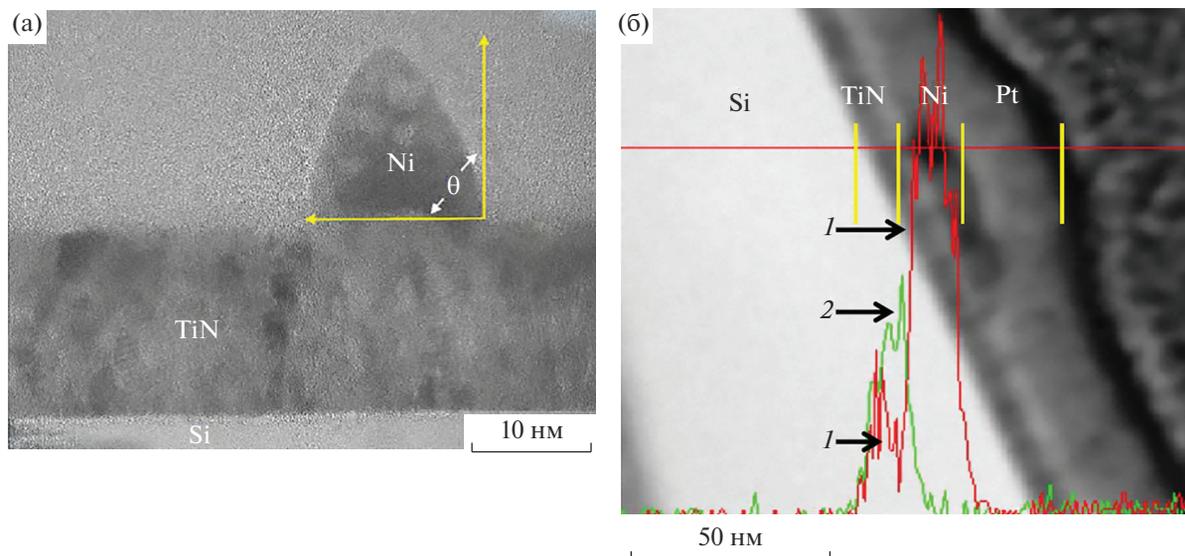
где  $E$  – энергия диффузии катализатора в буферный слой,  $k$  – постоянная Больцмана.

Отношение квадрата количества вещества в наночастицах катализатора на поверхности (3)

позволяет оценить энергию активации диффузии никеля в нитрид титана

$$E = k \frac{t_1 t_2}{t_2 - t_1} \ln\left(\frac{m_1^2(\tau)}{m_2^2(\tau)}\right). \quad (4)$$

Усредняя отношение квадратов масс, вычисленное по данным рис. 4, и подставляя его в уравнение (4), получаем значение энергии активации 0.68 эВ. В работе [16] для коэффициента диффузии никеля в аморфном нитриде титана получено выражение  $D = 0.56 \exp(-67.3/RT)$  см<sup>2</sup>/с. В данном выражении энергия активации выражена в ккал/моль, что эквивалентно 0.70 эВ. Эта величина хорошо согласуется с полученным значением энергии диффузии, что подтверждает сделанные выше выводы о наличии диффузии никеля в слой нитрида титана во время формирования наночастиц путем термообработки.



**Рис. 3.** Изображение наночастицы никеля на барьерном слое нитрида титана (а); распределение титана и никеля в области контакта наночастицы с барьерным слоем после термообработки пленки никеля толщиной 4 нм при температуре 700°C 5 мин: 1 – распределение никеля, 2 – распределение титана (б).

### МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА

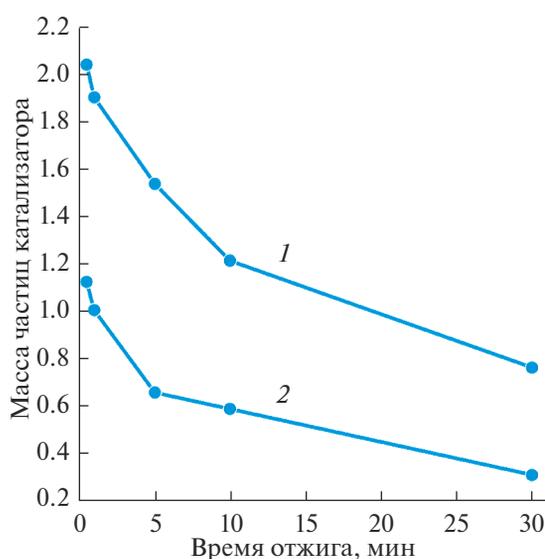
Моделирование процессов формирования наночастиц катализатора и их распределений по размерам позволяет оптимизировать время и температуру термообработки, а также определить характеристики взаимодействия. С использованием полученных экспериментальных данных по формированию частиц никелевого катализатора была установлена приближенная зависимость для потенциала от толщины пленки  $V(h)$ :

$$V(h)/\sigma = 24.8e^{-0.7h} - 77.1e^{-0.9h} + \frac{27.2}{h^2} \quad ([h] = \text{нм}). \quad (5)$$

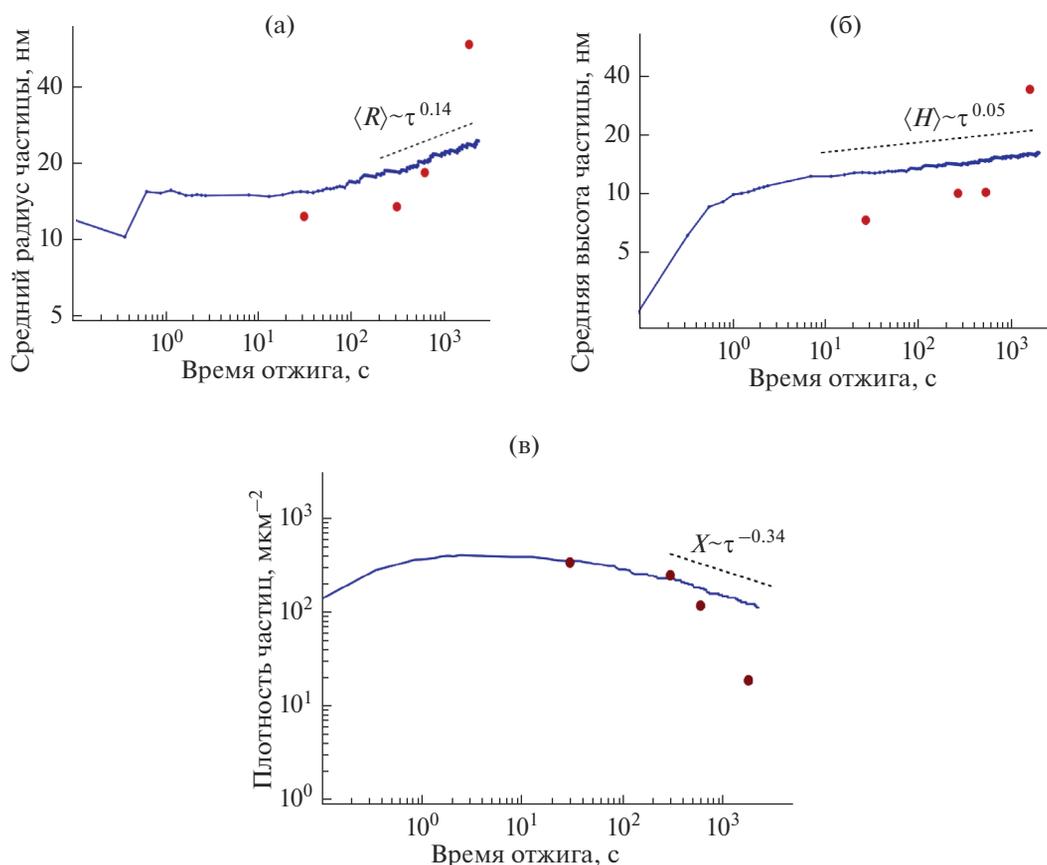
Подбор параметров потенциала взаимодействия (5) осуществляется так, чтобы расчетные величины наилучшим образом описывали кинетику изменения геометрических характеристик наночастиц катализатора (рис. 5).

Качественно основные характеристики наночастицы – средний радиус (рис. 5а), высота (рис. 5б), поверхностная плотность (рис. 5в) – согласуются с результатами расчета. Однако гидродинамическая модель не учитывает диффузию никеля в нитрид титана. Поэтому экспериментальные точки, характеризующие размеры частиц, лежат несколько ниже расчетных величин. Причиной этого служит уменьшение массы, а следовательно, размеров частиц в результате диффузии. Когда время отжига превышает 5 мин (300 с), экспериментальные размеры наночастиц значительно превышают расчетные данные, а их плотность становится

меньше расчетной. Как уже упоминалось выше, это связано с явлением коалесценции, которое состоит в поглощении большими частицами маленьких [14, 15]. Моделирование позволяет оценить величину динамической вязкости расплава никеля, которая составляет  $\eta \sim 2 \times 10^6$  Па с. Данное значение существенно выше вязкости никеля при температуре плавления  $\eta \sim (5-10) \times 10^{-3}$  Па с, но значительно ниже характерного значения  $\eta \sim 10^{12}$  Па с, обыч-



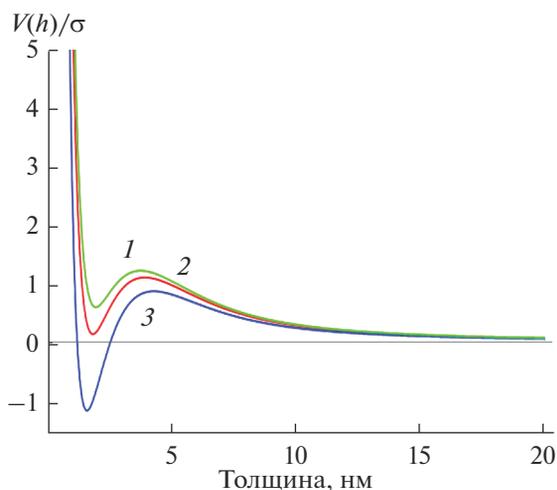
**Рис. 4.** Изменение суммарной массы наночастиц катализатора за время отжига при 700 (1), 800°C (2).



**Рис. 5.** Сопоставление зависимостей среднего радиуса (а), средней высоты (б) и плотности (в) наночастиц катализатора от времени отжига при температуре 700°C с расчетом по формуле (1): точки – эксперимент, линии – расчет.

но связываемого с переходом из жидкого в твердое стеклообразное состояние. В связи с этим можно предположить, что ультратонкая пленка никеля толщиной 4 нм на поверхности нитрида

титана при температуре 700°C находится в состоянии переохлажденной вязкой жидкости, так же как и пленка толщиной 9 нм на поверхности нитрида ниобия при температуре 880°C [9].



**Рис. 6.** Модельные потенциалы взаимодействия катализатора с барьерным слоем: 1 –  $V_1$ , 2 –  $V_2$ , 3 –  $V_3$ .

Для того чтобы показать, как потенциал взаимодействия оказывает влияние на размеры наночастиц катализатора, были проведены расчеты еще при трех модельных потенциалах (рис. 6). Используя значения модельных потенциалов взаимодействия, вычислили распределения наночастиц катализаторов по размерам. Расчетные значения величин распределения, а именно значение среднего радиуса и дисперсия, приведены в табл. 1.

Расчет показывает, что с течением времени центр распределения смещается в сторону больших значений при постоянной дисперсии. С теоретической точки зрения размер частицы растет. Чем выше величина эффективного потенциала взаимодействия, тем больше размер наночастицы. Таким образом, с увеличением потенциала взаимодействия растет смачивание расплавом поверхности.

**Таблица 1.** Расчетные значения среднего радиуса и дисперсии распределений наночастиц катализатора по размерам для трех модельных потенциалов

Потенциал взаимодействия	$A$ , нм <sup>2</sup>	$\langle R \rangle$ , нм	$\sigma_0$ , нм	$\langle R \rangle$ , нм	$\sigma_0$ , нм	$\langle R \rangle$ , нм	$\sigma_0$ , нм
		$\tau = 100$ с		$\tau = 200$ с		$\tau = 300$ с	
I1	28.9	18.6	7.7	20.0	7.8	21.2	7.6
I2	27.2	12.3	3.9	13.7	3.9	14.3	3.9
I3	23.1	10.6	3.3	12.0	3.4	12.8	3.5

Примечание.  $A$  – числитель последнего слагаемого в формуле (5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования наночастиц из тонкой пленки никеля толщиной 4 нм на барьерном слое нитрида титана, синтезированном методом АСО. Анализ состава пленки методом Оже показал, что он близок к стехиометрическому TiN и постоянен по толщине пленки. Показано, что геометрические размеры наночастиц металла катализатора, которые образуются при плавлении его тонкой пленки на поверхности нитрида титана, определяются рядом факторов, в т.ч. температурой и временем отжига пленки. В процессе отжига никель диффундирует в нитрид титана, в результате чего его количество на поверхности падает. Диффузия происходит с экспериментально определенной энергией активации 0.68 эВ, что согласуется с результатами работы [16]. Проникая в нитрид титана, никель частично остается в свободном состоянии, а частично образует интерметаллические соединения Ni<sub>3</sub>Ti и NiTiO<sub>3</sub>. При увеличении времени термообработки свыше 5 мин наблюдается явление коалесценции, которое увеличивает размеры частиц и уменьшает их поверхностную плотность, что нежелательно для синтеза нанотрубок. Поэтому время отжига следует ограничивать.

Эффективный потенциал взаимодействия пары никель–нитрид титана и вязкость расплава никеля при температуре отжига находились путем подгонки параметров численного расчета до лучшего согласия расчетных и экспериментальных результатов по кинетике изменения размеров наночастиц при отжиге. Величина вязкости соответствует перерожденному расплаву никеля. Моделирование также показало, что увеличение потенциала взаимодействия вещества катализатора с барьерным слоем приводит к росту размеров наночастиц и, следовательно, диаметра синтезированных нанотрубок. Поэтому на размеры наночастиц оказывают влияние не только материал и толщина пленки катализатора [6, 7], но и взаимодействие металла с барьерным слоем на подложке.

Средний размер наночастиц зависит от потенциала взаимодействия между металлом и веще-

ством барьерного слоя, температуры и длительности отжига, возможности возникновения явления коалесценции, существования диффузии металла в барьерный слой. Все эти факторы надо учитывать для получения частиц катализатора оптимальных размеров.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0004-2022-0004 с использованием Уникальной научной установки кремний-углеродной технологии гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят К.И. Литвинову за помощь в подготовке образцов, Е.П. Кириленко за проведение исследований методом оже-спектроскопии, Л.С. Волкову, М.В. Полякова за помощь в РЭМ- и ПЭМ-исследованиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 480 с.
2. Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S. Fluidized Bed Synthesis of Carbon Nanotubes – A Review // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. № 3. P. 841–869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.038>
3. Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 6. P. 3739–3758. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>
4. Ago H., Komatsu T., Ohshima S., Kuriki Y., Yumura M. Dispersion of Metal Nanoparticles for Aligned Carbon Nanotube Arrays // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 1. P. 79–81. <https://doi.org/10.1063/1.126883>
5. Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., Guilorn M.A., Klein K.L., Lowndes D.H., Simpson M.L. Vertically Aligned Carbon Nanofibers and Related Structures: Controlled Synthesis and Directed Assembly // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 4. P. 41301. <https://doi.org/10.1063/1.1857591>

6. *Lee C.J., Park J., Yu J.A.* Catalyst Effect on Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 360. № 3–4. P. 250–255.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00831-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00831-X)
7. *Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T.* Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. № 12. P. 1008–1017.  
<https://doi.org/10.1021/ar010151m>
8. *Bulyarskiy S.V., Zenova E.V., Lakalin A.V., Molodenskii M.S., Pavlov A.A., Tagachenkov A.M., Terent'ev A.V.* Influence of a Buffer Layer on the Formation of a Thin-Film Nickel Catalyst for Carbon Nanotube Synthesis // *Tech. Phys.* 2018. V. 63. № 12. P. 1834–1839.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784218120253>
9. *L'vov P.E., Bulyarskiy S.V., Gusarov G.G., Molodenskiy M.S., Pavlov A.A., Ryazanov R.M., Dudin A.A., Svetukhin V.V.* Kinetics of Nickel Particle Formation on Silicon Substrate with a Buffer Layer of Niobium Nitride // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2020. V. 32. № 24. P. 245001.  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7870>
10. *Львов П.Е., Светухин В.В., БуляРСкий С.В., Павлов А.А.* Моделирование смачивающих фазовых переходов в тонких пленках // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 10. С. 1916–1925.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.10.48270.465>
11. *Peng Y., Wang Z., Alsayed A.M., Yodh A.G., Han Y.* Publisher's Note: Melting of Colloidal Crystal Films // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. № 21. P. 205703.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.219901>
12. *Thiele U.* Recent Advances in and Future Challenges for Mesoscopic Hydrodynamic Modelling of Complex Wetting // *Colloids Surf., A.* 2018. V. 553. P. 487–495.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.049>
13. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Suh D.* The Overlapping Surface Layers and the Disjoining Pressure in a Small Droplet // *Colloids Surf., A.* 2019. V. 574. P. 78–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.071>
14. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Kinetics of First-Order Phase Transitions in the Asymptotic Stage // *J. Exp. Theor. Phys.* 1998. V. 86. № 6. P. 1201–1208.  
<https://doi.org/10.1134/1.558591>
15. *Slezov V.V., Schmelzer J.* Kinetics of Formation and Growth of a New Phase with a Definite Stoichiometric Composition // *J. Phys. Chem. Solids.* 1994. V. 55. № 3. P. 243–251.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90139-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90139-2)
16. *Nowak W.B., Keukelaar R., Wang W., Nyaiesh A.R.* Diffusion of Nickel Through Titanium Nitride Films // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 1985. V. 3. № 6. P. 2242–2245.  
<https://doi.org/10.1116/1.572900>