

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 544.171

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО,  
ПОЛУЧЕННЫХ НАНЕСЕНИЕМ ПЛАТИНЫ НА ПОРОШОК  
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

© 2020 г. Е. Н. Кабачков<sup>a,b</sup>, Е. Н. Куркин<sup>a,b</sup>, Н. Н. Вершинин<sup>a</sup>, И. Л. Балихин<sup>a,b</sup>,  
В. И. Берестенко<sup>a</sup>, Ю. М. Шульга<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт проблем химической физики,  
142432, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Научный центр, 142432, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>c</sup> Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049, Москва, Россия

\*e-mail: yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 05.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Осаждением кластеров платины на поверхность плазмохимического нитрида титана получены катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода. Поверхность катализаторов изучена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Показано, что в исследуемых катализаторах платина контактирует не только с тонким слоем диоксида титана, но и, возможно, непосредственно с оксинитридом титана. Установлено, что обработка катализатора монооксидом углерода не приводит к полному восстановлению платины. При сравнении РФЭ-спектров исходных порошков нитрида титана и катализаторов показано также, что при синтезе катализатора толщина оксидной пленки на поверхности нитрида уменьшается.

*Ключевые слова:* рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, нитрид титана, платина, катализатор окисления СО

DOI: 10.31857/S0044453720030127

Нитрид титана (TiN) нашел широкое применение благодаря своей твердости, коррозионной стойкости и высокой температуре плавления [1–3], а также декоративным свойствам, поскольку его спектр отражения очень похож на спектр отражения золота [4–7]. В последнее время TiN стали использовать также для получения допированного азотом высокоактивного анатаза [8].

В настоящей работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода в комбинированных системах фотокаталитической очистки воздуха. В качестве подложки при получении катализаторов использовали ультрадисперсный порошок TiN, полученного ранее путем восстановления тетрахлорида титана в потоке азотной плазмы СВЧ-разряда [9, 10]. Исследование свойств катализаторов на подложке из нитрида титана в реакции окисления СО в малых концентрациях (менее 100 мг/м<sup>3</sup>) при 295 К показало, что при содержании платины в катализаторе от 9 до 15 мас. % скорость окисления СО в 120 раз выше скорости окисления СО на платиновой черни с

удельной поверхностью 30 м<sup>2</sup>/г. Скорость окисления СО на подложке из диоксида титана марки Hombikat (Germany) при содержании платины в катализаторе 12 мас. % ниже в 1.6 раза, по сравнению с нитридом титана, содержащим 12 мас. % платины. Более подробно результаты каталитических испытаний катализатора на основе нитрида титана представлены в [11].

Вследствие большого практического интереса к TiN в литературе можно найти много публикаций, посвященных его исследованию, в том числе и с использованием метода РФЭС [12–19]. Однако, единого подхода к интерпретации экспериментальных РФЭ-спектров нитрида титана до сих пор не существует. Особенно это относится к количественным оценкам, что связано как с разными способами вычитания фона, так и со сложностью самого объекта. Дело в том, что нитрид титана обладает широкой областью гомогенности и склонностью к окислению. Состав и структура окисленного слоя на поверхности нитрида титана зависят как от способа получения и условий хранения, так и от размера частиц.

Цель настоящей работы заключалась в определении электронного состояния атомов платины на поверхности катализатора, а также в аттестации поверхности подложки и выяснения изменений, которые могут происходить с подложкой в процессе синтеза катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез нитрида титана*

Порошки нитрида титана получали водородным восстановлением тетрахлорида титана в потоке микроволновой плазмы азота при атмосферном давлении. Смесь паров тетрахлорида титана с водородом в необходимом соотношении вводили в плазменный поток азота со среднемассовой температурой около 3000 К, полученный в плазмотроне с помощью микроволнового генератора с частотой 2450 МГц и максимальной полезной мощностью 5 кВт. Дисперсностью получаемых порошков управляли изменением расхода  $\text{TiCl}_4$ , который составлял 0.1 г/мин при получении порошка TiN со средним размером частиц 18 нм и 0.25 г/мин при получении порошка с размером частиц 36 нм, расход плазмообразующего азота в обоих случаях составлял 4 м<sup>3</sup>/ч, расход водорода — 0.5 м<sup>3</sup>/ч. Химическое взаимодействие реагентов и конденсация наночастиц нитрида титана происходили в трубчатом реакторе диаметром 50 мм и длиной 250 мм, внутренние стенки которого были футерованы кварцем. Образовавшиеся в реакторе частицы нитрида титана после охлаждения потока отделяли от газовой фазы фильтрацией на рукавном фильтре.

### *Синтез композита с платиной*

Для получения катализатора на основе наночастиц нитрида титана использовали метод осаждения кластеров каталитического металла (Pt) на поверхность носителя TiN при восстановлении платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  формиатом лития LiCOOH в водном растворе, содержащем взвешенные частицы TiN, аналогичный методу, описанному нами ранее [20]. Катализатор получали следующим образом: при 20°C водный раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-2}$  моль/л) смешивали с водным раствором формиата лития (0.04–0.1 моль/л). Затем в нагретую до 60°C водную суспензию нитрида титана с концентрацией твердых частиц 0.8 г/л, полученную с помощью ультразвуковой обработки, вводили необходимое количество водного раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и формиата лития. После периода индукции (8–15 мин) происходит осаждение кластеров платины на поверхности наночастиц нитрида титана. После выдержки раствора в течение 24 ч при комнатной температуре проводили про-

мывку дистиллированной водой (5–6 раз) катализатора от продуктов реакции. Катализатор сушили при температуре 80°C в течение 24 ч. Затем проводили частичное восстановление кластеров платины в среде азота, с объемной долей CO 10% при температуре 90°C в течение 4 ч. Для исследования выбирали два катализатора K18 и K32 с содержанием платины 12 мас. %. Катализаторы K18 и K32 различались тем, что в качестве подложки в них использовали нитрид титана со средним размером частиц 18 и 32 нм соответственно. Средний размер частиц нитрида титана определяли из результатов измерения удельной поверхности порошков по низкотемпературной адсорбции молекулярного азота (метод БЭТ). Расчет размера частиц  $l$  проводили по формуле  $S_{\text{уд}} = 6/l\rho$ , где  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность порошка,  $\rho$  — удельная плотность нитрида титана.

### *Метод исследования*

РФЭ-спектры получали с использованием электронного спектрометра Specs PHOIBOS 150 MCD и рентгеновской трубки с магниевым анодом ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Вакуум в камере спектрометра не превышал  $4 \times 10^{-8}$  Па. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывали с шагом 1.00 эВ, тогда как спектры отдельных линий — с шагом 0.03 эВ. Вычитание фона проводили по методу Ширли [21], декомпозицию спектров — по набору смешанных гауссовских/лоренцевых пиков в рамках программного обеспечения Casa XPS 2.3.19. Для количественных оценок использовали табличные значения удельных плотностей ( $4.24$  г/см<sup>3</sup> для  $\text{TiO}_2$  и  $5.44$  г/см<sup>3</sup> для TiN), а также следующие значения глубин выхода фотоэлектронов [22]:  $\lambda_1 = \lambda_{\text{Ti}2p}^{\text{TiO}_2} = 3.08$  нм,  $\lambda_2 = \lambda_{\text{Ti}2p}^{\text{TiN}} = 1.73$  нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Исходный нитрида титана*

На рис. 1 представлен обзорный спектр одного из образцов плазмохимического нитрида титана. Заметим сразу, что спектры других образцов принципиально не отличаются от приведенного. В табл. 1 перечислены аналитические линии для исследуемого образца, их интенсивности и рассчитанные из этих интенсивностей содержания элементов (в атомных процентах) в слое образца, анализируемого методом РФЭС (2–4 нм). Видно, что частицы нитрида покрыты толстым слоем загрязнений, происхождение которых связано с высокой активностью наночастиц нитрида титана и условиями их достаточно длительного хранения на воздухе. Присутствие кремния и серы в об-

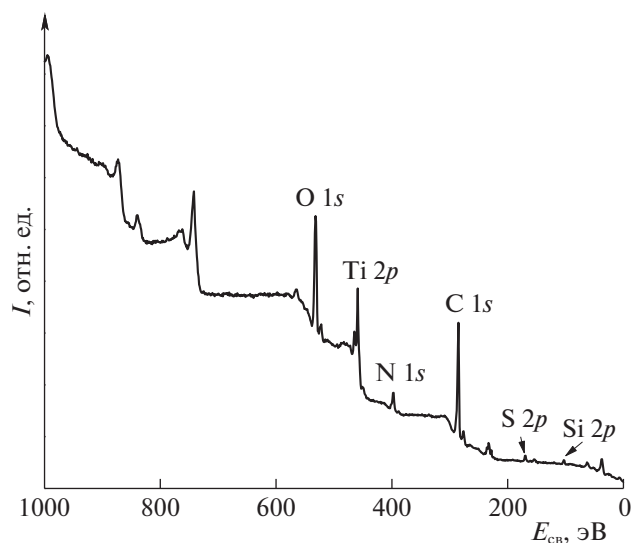


Рис. 1. Обзорный РФЭ-спектр порошка нитрида титана, полученного плазмохимически.

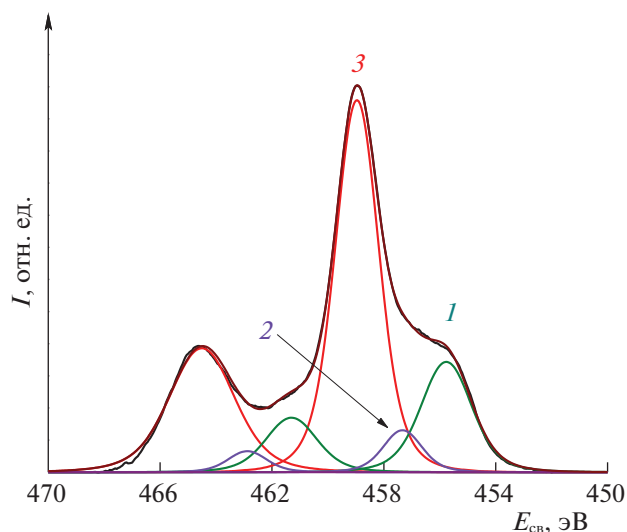


Рис. 2. РФЭ-спектр Ti2p порошка плазмохимического нитрида титана.

разце мы связываем с особенностями технологии получения нитрида титана.

Проанализируем форму спектров Ti2p и N1s. Известно, что спектр Ti2p индивидуального соединения титана представляет собой спин-орбитальный дублет, который описывается двумя пиками (Ti2p<sub>1/2</sub> и Ti2p<sub>3/2</sub>) с соотношением интенсивностей 1 : 2 и расстоянием между пиками 5.7 эВ [23]. Полученный нами экспериментальный спектр Ti2p плазмохимического нитрида титана хорошо описывается шестью пиками или тремя дублетами (рис. 2), соответствующими нитриду (1), оксинитриду (2) и оксиду (3). Положения и относительные интенсивности пиков Ti2p<sub>3/2</sub> приведены в табл. 2.

Оценка толщины оксидной пленки  $d$ , рассчитанная по формуле (см., например, [21]):

$$I_3/I_1 = \exp(d/\lambda_{\text{TiO}_2}^{\text{Ti2p}}) - 1, \quad (1)$$

где  $I_1$  и  $I_3$  — интенсивности пиков в табл. 2,  $\lambda_{\text{TiO}_2}^{\text{Ti2p}}$  — глубина выхода фотоэлектронов Ti2p из оксидного слоя на поверхности нитрида, дает  $d = 3.7$  нм. Формула (1) для мелкодисперсных частиц дает завышенное значение  $d$ , поскольку она выведена для плоского бесконечного образца, покрытого оксидной пленкой, и не учитывает вклады в интенсивность  $I_3$  оксидной пленки от боковых поверхностей наночастиц TiN.

Расчет отношения  $I_3/I_1$ , проведенный для наночастицы кубической формы в предположении, что эмиссия фотоэлектронов регистрируется в направлении, перпендикулярном одной из граней куба, дает следующее выражение:

$$I_3/I_1 = A l^2 [1 - (1 - 2d/l) \exp(-d/\lambda_1)] / [(l - 2d)^2 \times \exp(-d/\lambda_2)], \quad (2)$$

где  $A$  — безразмерная постоянная, которая учитывает отношение плотностей атомов титана в оксиде и нитриде и отношение глубин сводного выхода. В нашем случае значение  $A$  мало отличается от единицы ( $A = 1.08$ ). При условии  $I_3/I_1 = 2$ , оценка величины  $d$  по формуле (2) дает значения 1.3 и 1.8 нм для частиц с размером 16 и 32 нм соответственно. Отметим, что расчет по формуле (2) в соответствии с проведенными упрощениями дает заниженные значения толщины оксидного слоя.

Сравнивая значения  $d$ , полученные по формулам (1) и (2), можно считать, что толщина оксидной пленки на поверхности исследуемых наночастиц составляет приблизительно 2 нм. Это означает, что в случае частиц размером 16 нм объем оксидной пленки составляет 33% от всего объема частицы.

На спектре N1s (рис. 3) помимо основного пика, относящегося к азоту в решетке моонитрида ( $E_{\text{св}} = 397.1$  эВ) (см., например, [12, 23]), можно выделить еще два пика с  $E_{\text{св}} = 399.2$  и  $401.6$  эВ (табл. 3). Согласно данным [24, 25], пик с  $E_{\text{св}} =$

Таблица 1. Состав (ат. %) исследуемых образцов, рассчитанных из интенсивностей аналитических линий РФЭ-спектров

Образец	C	N	O	Pt	Si	Ti	S
TiN	58.8	6.3	23.3	—	2.5	7.1	1.8
K32	75.9	1.8	15.4	0.4	1.2	4.9	>0.1
K18	54.3	5.6	26.5	0.9	0.2	12.3	>0.1

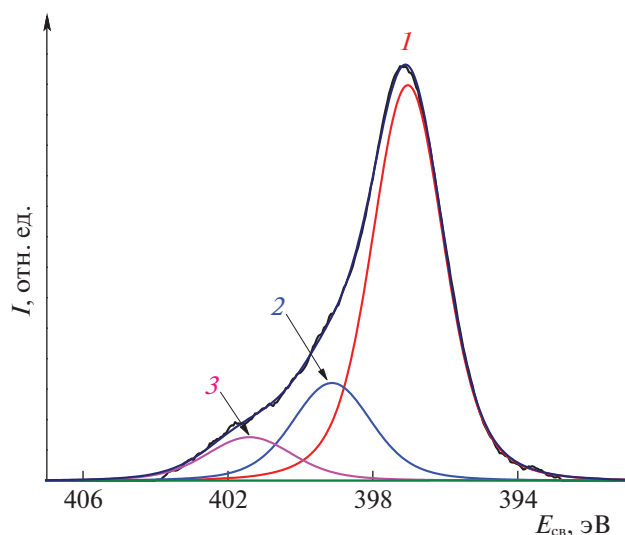
**Таблица 2.** Положения, полуширины и интенсивности пиков  $Ti2p_{3/2}$ , полученные при декомпозиции спектров  $Ti2p$  исходного порошка плазмохимического нитрида титана и катализаторов на его основе

Образец	Пик	$E_b$ , эВ	FWHM, эВ	$I$ , %	$d$ , нм
TiN	1	455.7	1.8	15.1	3.7
	2	457.3	1.7	6.9	
	3	459.0	1.8	44.7	
K18	1	456.1	2.0	30.3	1.6
	2	457.6	1.6	11.2	
	3	459.1	1.7	25.1	
K32	1	455.8	1.9	29.4	1.5
	2	457.4	1.7	13.1	
	3	458.9	2.1	24.1	

$= 399.2$  эВ можно связать с атомами азота в решетке оксинитрида  $Ti(N,O)$ . Тем не менее, однозначно установленного соответствия между пиками 2 на спектрах  $N1s$  и  $Ti2p$ , по нашему мнению, пока нет. Как будет показано ниже, в оксидном слое также могут находиться атомы азота с  $E_{св} \sim 399.2$  эВ. Что касается отнесения пика с  $E_{св} = 401.6$  эВ, то в литературе этот пик часто приписывают молекулярному азоту [25–27], который образуется при окислении нитрида. Однако, если обратиться к РФЭ-спектрам индивидуальных комплексов переходных металлов с молекулярным азотом [28–32], то мы обнаружим что линия  $N1s$  расщепляется на два пика. Если предположить, что  $N_2$  координируется как в биядерном комплексе, то энергия связи должна быть та-

кой же как у *экзо*-атома моноядерного комплекса, т.е. ниже указанной величины не менее, чем на 1 эВ. По нашему мнению, происхождение пика с  $E_{св} = 401.6$  эВ остается до сих пор под вопросом. Более того, многие авторы не отмечают этот пик. По нашему мнению, вклад в фотоэмиссию вблизи 401.6 эВ могут давать адсорбированные молекулы  $NO$ , атомы азота в решетке  $TiO_2$  и фотоэлектроны  $N1s$  от нитридного азота, которые потеряли часть своей энергии на возбуждение переходов электронов из зоны проводимости в свободную зону. Кстати, асимметрию фотоэлектронного пика можно также частично объяснить взаимодействием внутренней дырки с электронами проводимости [33, 34]. Таким образом, исходный порошок нитрида титана покрыт довольно толстой пленкой оксида титана, которая в своем составе содержит атомы азота. Между нитридом и оксидом на его поверхности находится тонкий слой оксинитрида.

Устойчивость объемных образцов нитрида титана в окислительной среде хорошо известна. Понятно, что плотность атомов титана в  $TiO_2$  заметно ниже, чем в  $TiN$  (данные по удельной плотности  $TiO_2$  и  $TiN$  приведены выше). Следовательно,  $TiO_2$  на поверхности  $TiN$  не может служить защитной пленкой, препятствующей диффузии кислорода к нитриду титана. Тем не менее, многие авторы утверждают, что оксидная пленка на поверхности нитрида титана состоит из чистого  $TiO_2$  [35, 36]. Данные, полученные нами ранее [37–39] и в настоящей работе, указывают на присутствие оксинитрида в качестве переходного слоя между нитридом и оксидом. Именно этот слой и является барьером, препятствующим окислению нитрида. Эти данные также совпадают с выводами работ [40].



**Рис. 3.** РФЭ-спектр  $N1s$  порошка плазмохимического нитрида титана.

### Катализаторы

Содержание элементов (в ат. %) в приповерхностном слое катализаторов представлены в табл. 1. Видно, что, как и в исходном образце, на поверхности катализатора присутствует достаточно толстая углеводородная пленка (большое содержание углерода). Причина появления углеводородных загрязнений поверхности указаны выше. Можно отметить, что в процессе приготовления катализаторов отношение  $[N/Ti]_{ат}$ , рассчитанное из интегральных интенсивностей линий  $N1s$  и  $Ti2p$ , уменьшается в 2 раза.

Результаты декомпозиции РФЭ-спектров катализаторов  $Ti2p$  представлены в табл. 2. Видно, что в катализаторах отношение  $I_3/I_1$  меньше такового в исходном нитриде титана. Следовательно, в катализаторе уменьшается толщина оксидной пленки на поверхности нитрида. Возникает вопрос, как это могло произойти? Можно полагать,

что при восстановлении платины произошло также восстановление поверхностного оксида. Однако, тогда возникает второй вопрос – в каком виде присутствует в катализаторе восстановленная часть оксидной пленки? Очевидно, что, если произошло восстановление до металла, то контакт с воздухом снова приведет к окислению металла, и формально ничего не должно поменяться. Нам кажется, что к увеличению соотношения  $I_3/I_1$  приводят ультразвуковое перемешивание и последующая промывка водой в процессе нанесения платины. При этих операциях верхний рыхлый слой оксидной пленки может механически разрушаться, и отделившиеся мелкие частицы оксида удаляются из образца при промывке. Анализируя данные табл. 2, следует также отметить, что интенсивность пика 2 ( $I_2$ ) в катализаторах выше, чем для исходного образца.

В спектре N1s (рис. 4) катализатора основным пиком стал пик с  $E_{cb} = 399.2$  эВ. Синхронное увеличение интенсивностей от оксинитридного слоя в спектрах N1s и Ti2p означает, что влияние этого приповерхностного слоя на электронные свойства поверхности существенно возросло. Нельзя исключать также непосредственного контакта платины с оксинитридом, поскольку оксидный слой необязательно должен быть сплошным. Следовательно, свойства контакта между каталитически активным металлом (Pt) и подложкой в исследуемом катализаторе существенным образом отличаются от контакта Pt/TiO<sub>2</sub>.

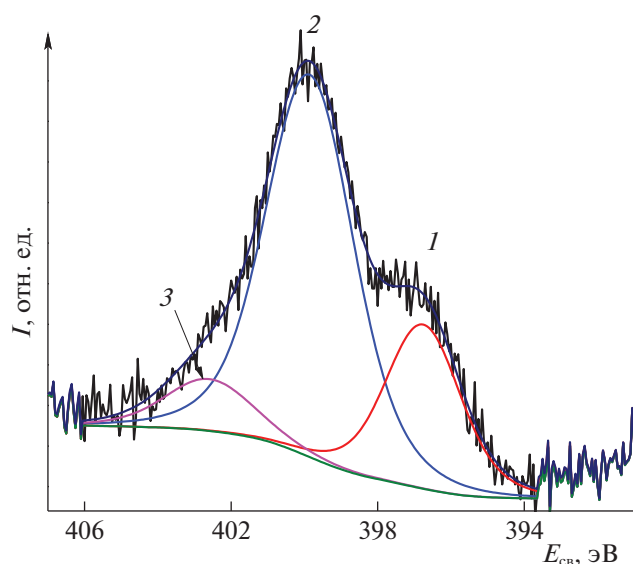
Спектр Pt4f хорошо описывается двумя дублетами Pt4f<sub>7/2</sub> и Pt4f<sub>5/2</sub> (рис. 5), один из которых с  $E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 71.4$  эВ по своему положению соответствуют металлической платине, второй (с

**Таблица 3.** Положения, полуширины и интенсивности пиков, полученные при декомпозиции спектров N 1s исходного порошка плазмохимического нитрида титана и катализаторов на его основе

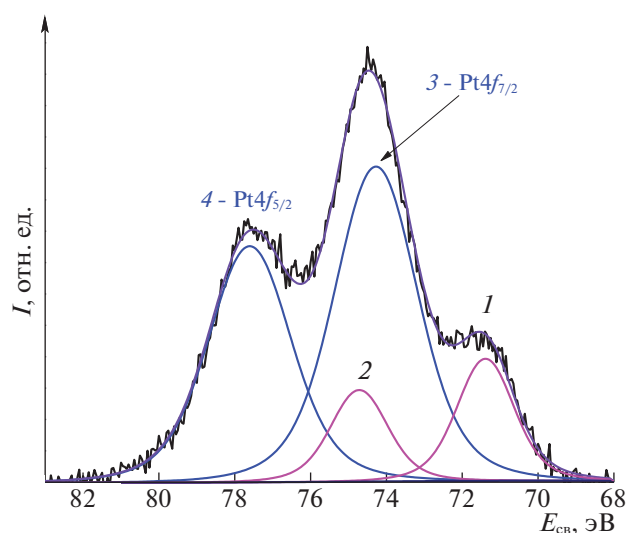
Образец	Пик	$E_b$ , эВ	FWHM, эВ	$I$ , %
TiN	1	397.1	2.3	71.3
	2	399.2	2.5	19.3
	3	401.6	2.8	9.2
K18	1	397.1	2.0	18.1
	2	399.4	2.6	80.1
	3	401.6	1.9	1.7
K32	1	397.1	2.7	30.8
	2	399.4	2.3	61.4
	3	401.6	2.7	7.7

$E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 74.3$  эВ) – оксиду Pt<sup>4+</sup>. Следует отметить, что обработка катализатора монооксидом углерода не приводит к полному восстановлению платины.

Отметим здесь также то, что интенсивность линии Pt4f заметно меньше, чем следовало бы ожидать в предположении о поверхностном распределении 12 мас. % платины (табл. 1). Если пересчитать приведенный в этой таблице поверхностный состав катализаторов из атомных процентов в массовые, то, конечно, доля платины увеличится, однако, для обоих исследованных катализаторов она останется меньше 12 мас. %. Причиной этого может быть то, что частицы платины соединяют между собой несколько частиц носителя. Такая конструкция естественным об-



**Рис. 4.** РФЭ-спектр N1s катализатора K32.



**Рис. 5.** РФЭ-спектр Pt4f катализатора K32 после обработки монооксидом углерода.

разом затрудняет выход Pt4f-фотоэлектронов. Для системы платина на TiO<sub>2</sub> часто наблюдается такое явление, как сильное взаимодействие с носителем, когда металл закрывается оксидной пленкой [41, 42].

Таким образом, исследование методом РФЭС поверхности высокоактивных катализаторов окисления CO, полученных в результате обработки порошка плазмохимического нитрида титана платинохлористоводородной кислотой, показало, что: 1) в результате синтеза катализатора оксидная пленка на поверхности нитрида титана обогащается азотом, а ее толщина уменьшается; 2) поверхностное содержание Pt меньше объемного; 3) обработка катализатора монооксидом углерода не приводит к полному восстановлению платины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sundgren J.E., Johansson B.O., Karlsson S.E., Hentzell H.T.G. // *Thin Solid Films*. 1983. V. 105. P. 367.
2. Sproul W.D., Rudnik P.J., Gogol C.A. // *Thin Solid Films*. 1989. V. 171. P. 171.
3. Cheng H.-E., Wen Y.-W. // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 179. P. 103.
4. Zega B., Kornmann M., Amiguet J. // *Thin Solid Films*. 1977. V. 45. P. 577.
5. Buhl R., Pulker H.K., Moll E. // *Thin Solid Films*. 1981. V. 80. P. 265.
6. Mumtaz A., Class W.H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1982. V. 20. P. 345.
7. Niyomsoan S., Grant W., Olson D.L., Mishra B. // *Thin Solid Films*. 2002. V. 415. P. 187.
8. Liu G., Yang H.G., Wang X. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 12868.
9. Троицкий В.Н., Гуров С.В., Берестенко В.И. // *Химия высоких энергий*. 1979. № 13. С. 267.
10. Балихин И.Л., Берестенко В.И., Домашнев И.А. и др. Установка и способ получения нанодисперсных порошков в плазме СВЧ-разряда: Патент РФ № 2252817 зарегистрирован 27.05.2005 г.
11. Вершинин Н.Н., Берестенко В.И., Ефимов О.Н. и др. // *Химия высоких энергий*. 2019. № 4. С. 267.
12. Shulga Y.M., Troitskii V.N., Aivazov M.I., Borodko Y.G. // *Zh. Neorg. Khim.* 1976. V. 21. P. 2621.
13. Johansson L.I., Stefan P.M., Shek M.L., Christensen A.N. // *Phys. Rev.* 1980. V. B22. P. 1032.
14. Porte L., Roux L., Hanus J. // *Phys. Rev.* 1983. V. B28. P. 3214.
15. Bertoti I., Mohai M., Sullivan J.L., Saied S.O. // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 84. P. 357.
16. Haasch R.T., Lee T.Y., Gall D. et al. // *Surf. Sci. Spectra*. 2000. V. 7. P. 193.
17. Bertoti I. // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 151–152. P. 194.
18. Glaser A., Surnev S., Netzer F.P. et al. // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 1153.
19. Patscheider J., Hellgren N., Haasch R.T. et al. // *Phys. Rev.* 2011. V. B 83. P. 125124.
20. Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Берестенко В.И. и др. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. С. 50.
21. Briggs D. and Seah M.P. (eds), *Practical Surface Analysis by AES and XPS*. Wiley, Chichester, 1983.
22. Seah M.P., Dench W.A. // *Surf. Interface Anal.* 1979. V. 1. P. 2.
23. Moulder J.F. et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, 1992.
24. Jiang N., Zhang H.J., Bao S.N. et al. // *Physica* 2004. V. B 352. P. 118.
25. Milosev I., Strehblow H.-H., Navinsek B., Metikos-Hukovic M. // *Surf. Interface Anal.* 1995. V. 23. P. 529.
26. Saha N.C., Tompkins H.G. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. P. 3072.
27. Esaka F., Furuya K., Shimada H. et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1997. A. V. 15. 2521.
28. Leigh G.J., Murrell J.N., Bremser W., Proctor W.G. // *Chem. Commun.* 1970. P. 1661.
29. Leigh G.J., Bremser W. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. P. 612.
30. Nefedov V.I., Lenenko V.S., Shur V.B. et al. // *Inorg. Chim. Acta*, 1973. V. 3. P. 499.
31. Chatt J., Elson C.M., Hooper N.E., Leigh G.J. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. P. 2392.
32. Brant P., Feltham R.D. // *J. Less-Comm. Metals*. 1977. V. 54. P. 81.
33. Doniach S., Sunjic M. // *J. Phys. C*. 1970. V. 3. P. 285.
34. Islam M.N., Ghosh T.B., Chopra K.L. et al. // *Thin Solid Films* 1996. V. 280. P. 20.
35. Heide N., Schultze J.W. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1993. V. B80/81. P. 467.
36. Francois J.C., Massiani Y., Gravier P. et al. // *Thin Solid Films*. 1993. V. 223. P.223.
37. Шульга Ю.М., Троицкий В.Н. // *Порошковая металлургия*. 1979. № 10. С. 1.
38. Шульга Ю.М., Клящицкий Г.Я., Рубцов В.И. и др. // *Поверхность*. 1991. № 9. С. 67.
39. Rubtsov V.I., Shulga Y.M., Troitski V.N. et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 1995. № 12. P. 287.
40. Massiani Y., Medjahed A., Gravier P. et al. // *Thin Solid Films*. 1990. V. 191. P. 305.
41. Tauster S.J. // *Accounts of Chemical Research*. 1987. V. 20. P. 389.
42. Pan C.J. et al. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. V. 74. P. 154.