

13,04,11

Влияние парциального давления кислорода на стехиометрический состав пленок оксида титана в процессе магнетронного нанесения

© С.В. Булярский, Г.Г. Гусаров, Д.А. Коива, Г.А. Рудаков

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

E-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в Редакцию: 25 мая 2021 г.

В окончательной редакции: 25 мая 2021 г.

Принята к публикации: 25 мая 2021 г.

Представлены результаты экспериментов по синтезу нестехиометрических пленок оксидов титана при различных парциальных давлениях кислорода и мощностях разряда в реакторе при магнетронном распылении, а также результаты их термодинамического анализа. Увеличение парциального давления кислорода и снижение парциального давления титана при синтезе пленок приводит к фазовому переходу монооксида в диоксид титана, структурным изменениям пленки от мелкокристаллической к аморфной, а также изменению соотношения дефектов в материале пленки. Сопrotивление пленок при этом растет на порядки своей величины. Теоретически и экспериментально показано, что это связано с изменением стехиометрического со пленок.

Ключевые слова: диоксид титана, монооксид титана, парциальное давление кислорода и титана, стехиометрия, фазовый и структурный переход, прыжковая проводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51425.123

1. Введение

Оксид титана находит все большее применение в нано- и микроэлектронике [1]. Этот материал обладает высокой диэлектрической проницаемостью [2] и может применяться в качестве диэлектрика затворов полевых наноразмерных транзисторов [3,4]. Для этих целей необходимы оксиды, которые должны иметь более высокую диэлектрическую проницаемость, малый ток утечки и термостойкость к химическим взаимодействиям и диффузии иных атомов, что должно обеспечить резкость границы диэлектрика как с подложкой Si, так и с металлом затвора (или поли-Si). Аморфный диоксид титана можно использовать в качестве покрытия для улучшения свойств и эффективности полупроводниковых фотоприемников с узкой шириной запрещенной зоны и кремния [5,6]. Этот материал может выполнять функции защитного покрытия, поскольку он имеет большой оптический коэффициент пропускания и хорошую электропроводность [7]. Использование оксида титана в фотоприемниках вызвано еще и образованием блокирующего барьера для перемещения дырок сквозь гетеропереход и тем самым увеличивает эффективность фотоприемников [8,9].

На свойства оксидных материалов большое влияние оказывают дефекты, которые так или иначе связаны с вакансиями кислорода [10,11], а также междоузельным титаном, и оказывают влияние как на поглощение, так и на излучение оксида титана. Данные дефекты оказывают влияние на параметры микро- и оптоэлектронных приборов, в том числе приемников ультрафиолетового излучения [12]. Кислородная вакансия создает два валентных электрона в TiO_2 , и эти избыточные электро-

ны частично занимают пустые орбитали Ti_{3d} , которые можно обнаружить резонансными фотоэмиссионными исследованиями [13,14]. Поэтому в работах различных авторов указывается, что электронное состояние с энергией 0.8 eV ниже уровня Ферми, наблюдаемые на плоскости (110) TiO_2 [15], полностью или частично связано с вакансиями кислорода.

Достаточно часто экспериментально наблюдаются комплексы, которые имеют уровень энергии, расположенный ниже уровня зоны проводимости на 0.7–1.0 eV в кристаллическом материале [16]. Эти комплексы связаны с разупорядоченным слоем на поверхности нанокристаллов. Когда нейтральный атом кислорода удаляется с поверхности анатаза, два дополнительных электрона занимают пустые состояния Ti. В результате степень окисления атомов титана снижается с Ti^{4+} до Ti^{3+} [17]. Результатом этого процесса является возникновение электрически нейтральных комплексов $\text{Ti}^{3+}-V_{\text{O}}$, которые состоят из кислородных вакансий V_{O} с расположенными рядом двумя ионами Ti^{3+} и локализованными на них двумя электронами [18]. Этим дефектам соответствуют энергетические уровни, которые имеют энергии 0.3–0.5 eV под дном зоны проводимости. Состояния Ti^{3+} создают электронный уровень на 0.73 eV ниже минимума зоны проводимости. Кислородная вакансия, расположенная рядом с этим состоянием, приводит к перераспределению электронов, и в конечном итоге, при большом содержании вакансий, образуется зона дефектных электронных состояний вблизи зоны проводимости, которая даже может сливаться с ней [17].

Пленки оксидов титана получают различными методами, но не все из них совместимы с современной

планарной технологией. Высокочастотное магнетронное испарение используется реже других методов, однако этот метод отвечает требованию совместимости и позволяет получать однородные пленки. Качество пленок и их фазовый состав зависят от условий напыления: мощности высокочастотного разряда, температуры подложки, количества кислорода в реакторе и расстояния от мишени до подложки [12,19]. Важно понимать, какие условия выполнения эксперимента по синтезу пленок и их последующей обработке приведут к свойствам, необходимым для их практического применения. Научных работ, посвященных свойствам пленок, полученных методом магнетронного нанесения, в научной литературе недостаточно, поэтому пленки, которые синтезировались этим методом, стали предметом исследования настоящей работы. Целью работы является изучение влияния условий синтеза пленок аморфного оксида титана на их стехиометрический состав и электрические свойства. В качестве вариативных параметров выбраны парциальные давления кислорода и титана в реакторе, которые в первую очередь оказывают влияние на стехиометрический и фазовый состав, а также структуру пленок и содержание дефектов них.

2. Экспериментальные результаты

Пленки оксида титана синтезировали методом магнетронного распыления мишени из чистого титана 99.97%. Напыление осуществлялось на кремний, который был покрыт окислом с толщиной $1.7 \mu\text{m}$. Остаточное давление в вакуумной камере составляло $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. В реактор направлялись потоки аргона $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ и кислорода, поток которого варьировался от 3 до $6 \text{ cm}^3/\text{min}$, тем самым задавая парциальное давление этого газа. Парциальное давление титана задавалось мощностью газового разряда. Эта мощность изменялась от 180 до 360 W. Напыление пленки проводилось всегда в течение 2 часов.

Стехиометрический состав полученных пленок определялся с помощью Оже-электронного спектрометра. Пленки состояли из атомов титана и кислорода. Иных примесей выявлено не было. Распределение атомов по толщине пленки было равномерным. Стехиометрический состав пленок, полученных при различных парциальных давлениях кислорода и постоянной мощности разряда, приведен в таблице.

Соотношение 0.92, при парциальном давлении кислорода 0.33 mTorr, соответствует монооксиду титана с сильным отклонением от стехиометрии. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к уменьшению этого соотношения и, при достижении парциального давления кислорода 0.51 mTorr, оно становится равным 0.5, что близко к диоксиду титана. Результаты Оже-анализа согласуются с данными рентгенофазового анализа (РФА). При парциальном давлении 0.33 mTorr РФА показывает наличие фазы монооксида титана. Состав образца соответствует кубической

Стехиометрический состав пленок

№	W, W	J_{O} , $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	p_{O_2} , mTorr	O, at.%	Ti, at.%	TiO _x , at.%	Ti/O
1	300	3	0.33	52	22	26	0.92
2	300	4	0.43	62	7	31	0.61
3	300	4.5	0.45	64	4	32	0.56
4	300	4.7	0.48	65	3	32	0.54
5	300	5	0.51	66	1	33	0.51

Примечание. W — мощность газового разряда, J_{O} — величина потока кислорода в реакторе, p_{O_2} — парциальное давление кислорода, соответствующее потоку газа.

фазе монооксида титана. Его структура является крупнокристаллической с длиной кристаллитов до 350 nm, что примерно равно толщине напыленной пленки. С увеличением парциального давления кислорода появляется фаза анатаза, размеры включений уменьшаются, а затем, когда парциальное давление превышает 0.48 mTorr, пленки становятся рентгеноаморфными.

Результаты просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии демонстрируют аналогичные результаты (рис. 1).

Микроструктура ламели монооксида титана (давление 0.33 mTorr) представлена на рис. 1, а. Изображение представляет собой чередование нескольких слоев: подложка SiO₂ (самый светлый контраст), далее слой оксида титана и затем защитный слой хрома (около 150 nm). Образец кристаллизуется в виде вытянутых вдоль направления роста нанокристаллов, длиной 150–350 μm и шириной 5–15 nm. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний для ярких рефлексов составляют: $d_1 \approx 1.70 \text{ \AA}$, $d_2 \approx 1.47 \text{ \AA}$, $d_3 \approx 1.04 \text{ \AA}$ и $d_3 \approx 0.83 \text{ \AA}$. Ошибка в измерения межплоскостного расстояния составляет $\pm 0.02 \text{ \AA}$. Следовательно, монооксид титана кристаллизуется с образованием кубической фазы при парциальном давлении кислорода 0.33 mTorr. Нанокристаллы оксида разделены аморфной фазой (рис. 1, б). С увеличением парциального давления размеры нанокристаллов, окруженных аморфной фазой, уменьшаются (рис. 1, с и д), а кристаллизация происходит с образованием фазы анатаза.

С увеличением потока кислорода стехиометрическое соотношение падает, следовательно, титана в пленках становится меньше. Изучение морфологии и состава пленки позволяет сделать следующие выводы.

1. На результаты синтеза оказывает влияние поток кислорода в реакторе. При малом парциальном давлении 0.33 mTorr и мощности магнетрона 300 W синтезируется кубический монооксид титана. Увеличение парциального давления кислорода до 0.43 mTorr приводит к синтезу в фазе анатаза.

2. Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что при парциальном давлении кислорода 0.33–0.43 mTorr растут крупноблочные кристаллиты, а затем, по мере увеличения парциального давления, их размер падает. При парциальном давлении кислорода

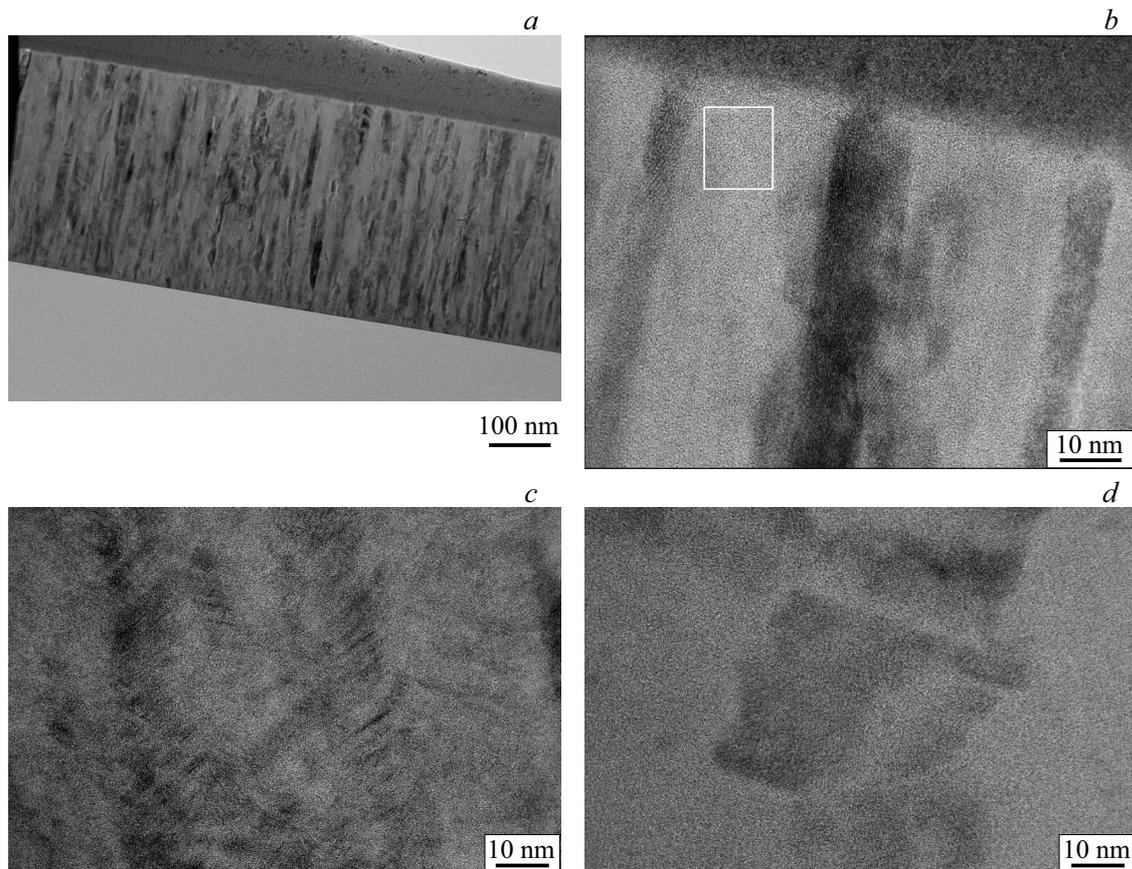


Рис. 1. Изображения просвечивающей электронной микроскопии пленок оксида титана при различных парциальных давлениях кислорода, mTorr: *a*, *b* — 0.33, *c* — 0.45, *d* — 0.51. Увеличение изображений: *a* — 120000, *b*, *c*, *d* — 800000.

более 4.5 mTorr пленки состоят из нанокристаллов с размерами от 5 до 15 nm.

3. Оже-анализ показывает значительное отклонение от стехиометрии данного состава и ее зависимость от режима напыления.

4. Синтезированные пленки при давлениях более 0.43 mTorr состоят из нанокристаллов анатаза. Можно предположить, что поверхность этих нанокристаллов содержит большое количество дефектов и является сильно разупорядоченной. Фактически синтезирована пленка из нанокристаллов, но поверхность каждого из них имеет аморфный разупорядоченный слой с большим количеством дефектов.

Электрическое сопротивление пленок зависело как от парциального давления кислорода, так и от мощности газового разряда (рис. 2), который определяет скорость распыления титановой мишени и, соответственно, парциальное давление титана в реакторе.

Таким образом, изменение соотношений парциальных давлений кислорода и титана изменяет стехиометрический и фазовый состав растущих пленок, что оказывает влияние на изменение сопротивления пленок. Образцы (4 и 5 по обозначениям таблицы) являются мелкокристаллическими. Они синтезированы при парциальных давлениях кислорода 0.48 и 0.51 mTorr и должны содер-

жать меньше вакансий кислорода по сравнению с образцами 1–3. Дальнейшее уменьшение парциального давления при синтезе ведет к росту концентрации вакансий кислорода. Это сопровождается ростом проводимости образцов. Когда отношение титана к кислороду стремится к единице (образец 1 табл.), происходит фазовое превращение диоксида титана в монооксид. Кроме того, образцы 1 являются обогащенными титаном, и Оже-эксперимент показывает наличие свободного титана. Это указывает на то, что монооксид титана имеет большую концентрацию вакансий кислорода и, соответственно, имеются ионы Ti^{+4} в объеме и Ti^{+3} на поверхности нанокристаллов, которые образуют остов пленки монооксида и разделены прослойками из аморфного вещества. Наличие этих дефектов приводит к росту проводимости. Отклонение от стехиометрии значительное и плотность состояний дефектов велика. Поэтому у дна зоны проводимости может образовываться узкая энергетическая зона электронных состояний дефектов [20]. Причем, так как плотность состояний велика, то уровень Ферми закреплен примерно посередине этой зоны и имеет энергию активации по отношению к зоне проводимости такую, как это найдено экспериментально, т.е. 0.17 eV. В проводимости могут принять участие вакансии кислорода, которые формируют состояния вблизи валентной

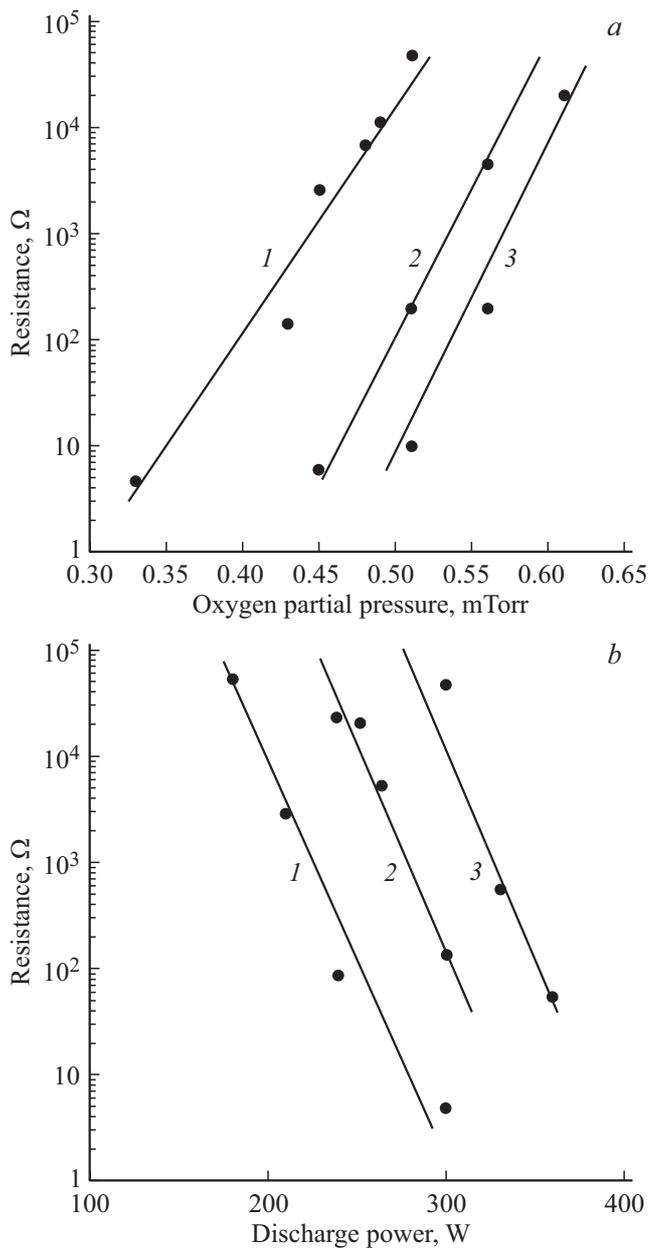


Рис. 2. Зависимость сопротивления пленок, синтезированных при различных парциальных давлениях кислорода и мощности газового разряда в реакторе. *a)* мощность разряда, W: 1 — 300, 2 — 330, 3 — 360. *b)* парциальное давление кислорода, mTorr: 1 — 0.33, 2 — 0.43, 3 — 0.51.

зоны и также могут образовывать узкие зоны энергетических состояний этих дефектов выше валентной зоны [21]. Можно предположить, что проводимость в этом случае носит перколяционный характер и описывается формулой [22]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2r_c}{a}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kt}\right), \quad (1)$$

где: $r_c = (0.866 \pm 0.015)N^{-1/3}$ — среднее расстояние прыжка; N — концентрация дефектов, по которым

происходит перенос тока; $a = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^* E_\sigma}}$ — радиус локализации электрона на дефекте; m^* — эффективная масса электрона; $\Delta E = E_\sigma - E_F$; E_σ — энергия локализованных состояний; E_F — энергия Ферми. $\Delta E = 0.17$ eV в нашем случае.

Среднее расстояние прыжка сильно зависит от концентрации дефектов, что объясняет экспоненциальную зависимость сопротивления при изменении парциальных давлений кислорода и титана.

Фотолюминесценция оксидов титана возбуждалась лазером с длиной волны 325 nm. Результаты измерений образцов, которые были синтезированы при парциальном давлении кислорода 0.41 и 0.51 mTorr, представлены на рис. 3.

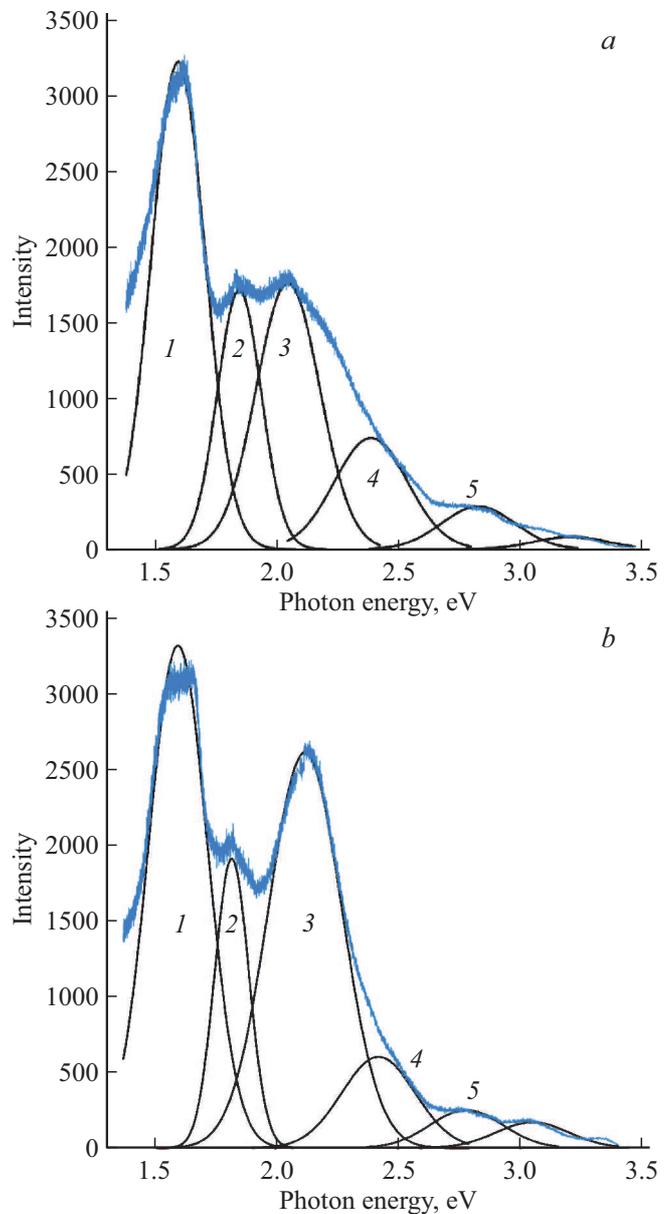


Рис. 3. Фотолюминесценция образцов оксида титана, синтезированных при парциальных давлениях кислорода, mTorr: *a* — 0.41, *b* — 0.51.

Природа полос излучения в диоксиде титана изучалась в различных работах [23–33]. Полосы люминесценции обусловлены содержанием доминирующих дефектов, о которых говорилось во введении. Вакансии кислорода определяют свечение в видимой области спектра с энергией максимума полосы 2.4 eV [26,28,33]. Полосы с максимум излучения в области 1.2 eV обусловлены состояниями Ti^{3+} [29,31]. Их природа связана с рекомбинацией свободных дырок с захваченными на ловушки электронами [24,25,30]. Авторы работы [23] показали, что полоса люминесценции в области 1.4 eV обусловлена ионами междоузельного титана Ti^{4+} . В работе [32] также показано, что два дефектных состояния вносят вклад в широкий пик инфракрасной люминесценции 1.27 и 1.47 eV. Пик 1.47 eV приписывается междоузельному Ti_i^{4+} , а пик 1.2 eV связан с Ti_i^{3+} дефектом. Относительные интенсивности этих двух пиков зависят от предыстории подготовки образца. Результаты РФЭС-измерений подтверждают наличие Ti_i^{3+} и Ti_i^{4+} , и спектры ЭПР показывают присутствие Ti_i^{3+} -дефекта. Меркадо и др. [27] предположили, что полоса фотолюминесценции 2.05 eV является рекомбинацией свободных дырок с электронами на ловушках и может быть связана с комплексами междоузельного титана и вакансий кислорода. Было показано, что как в анатазе, так и в рутиле слабосвязанные самозахваченные экситоны фактически состоят из поляронов и дают широкие полосы излучения в видимой области спектра. Этим обусловлена полоса 2.85 eV, которая создается автолокализованными экситонами [27,28]. Таким образом, полосы с энергиями излучения в промежутке от 1.2 до 2.47 eV связаны с разнообразными дефектами и интенсивность излучения этих полос определяется концентрацией дефектов того или иного типа. Полоса 2.85 eV связана с автолокализованными экситонами и определяется свойствами кристалла в целом. Нормирование интенсивности полос излучения, которые связаны с дефектами, на интенсивность полосы 2.85 eV позволяет судить об изменении содержания дефектов в образцах, которые синтезированы при различных условиях. Этот анализ показывает, что с ростом парциального давления кислорода в реакторе относительно уменьшается полоса излучения, которая связана с вакансиями кислорода и растет интенсивность полос излучения, которые связаны с ионами титана в междоузлиях. Влияние парциального давления кислорода на процессы дефектообразования в оксиде титана и согласуется с данными электрических измерений, которые демонстрируют рост проводимости с увеличением вакансий кислорода.

3. Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные результаты дают основание предположить, что парциальные давления атомов, формирующих оксид, определяют его свойства. Состав пленки оксида определяется потоками атомов и молекул, попадающих на подложку из объема

реакционной камеры. Давление в системе задается потоками газов, кислорода и аргона. Эти потоки поддерживаются постоянными с высокой точностью. Все остальные параметры в камере, в том числе газового разряда, также не изменяются в ходе магнетронного нанесения пленки, к тому же длительность ее нанесения около 2 h, поэтому есть все условия достижения термодинамического равновесия. Следует также отметить, что расход кислорода достаточно большой и исключает явления неустойчивости в реакционной камере. В равновесии имеет место равенство химических потенциалов титана и кислорода в газовой и твердой фазах: $\mu_{Ti}^g = \mu_{Ti}^s$, $\mu_O^g = \mu_O^s$. Эти химические потенциалы описываются стандартными выражениями

$$\mu_A^g = \mu_A^0 + kT \cdot \ln a_A, \quad (2)$$

где μ_A^0 — химический потенциал элемента A при нормальных условиях; a_A — активность элемента; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Активность является „исправленной“ концентрацией и отражает регулярное взаимодействие атомов в твердом теле между собой [34]. Отличие активности от концентрации выражается через коэффициенты активности

$$a_{Ti}^g = a_{Ti}^s = \gamma_{Ti}^s X_{Ti}^s, \quad a_O^g = a_O^s = \gamma_O^s X_O^s, \quad (3)$$

где γ_{Ti}^s и γ_O^s — коэффициенты активности титана и кислорода в твердой фазе; X_{Ti}^s и X_O^s — концентрации титана и кислорода в твердой фазе.

Из (3) вычислим отношение концентраций титана и кислорода в пленке

$$\frac{X_{Ti}^s}{X_O^s} = \frac{a_{Ti}^g \gamma_O^s}{a_O^g \gamma_{Ti}^s}, \quad (4)$$

Отношение активностей пропорционально отношению парциальных давлений кислорода и титана в реакционной камере

$$\frac{a_{Ti}^g}{a_O^g} = \frac{p_{Ti}}{p_O}. \quad (5)$$

Таким образом, отношение концентраций атомов в пленке определяется активностью компонентов в газовой фазе и отношением коэффициентов активности в твердой фазе. Последние коэффициенты можно вычислить из кривой ликвидуса $\gamma_{Ti}^s = \exp \frac{\Omega(1-X_{Ti}^s)^2}{kT}$ [34], а отношение этих коэффициентов равно

$$\frac{\gamma_O^s}{\gamma_{Ti}^s} = \exp \frac{[(1-X_O^s)^2 - (X_O^s)^2]}{kT},$$

где

$$\Omega = \frac{T\Delta S_{Ti}^{melt} - \Delta H_{Ti}^{melt} - kT \ln(1-X_O^s)}{(1-X_O^s)^2}. \quad (6)$$

Здесь Ω — потенциал регулярного взаимодействия атомов титана и кислорода; ΔS_{Ti}^{melt} — энтропия плавления титана; ΔH_{Ti}^{melt} — энтальпия плавления титана.

Предположим, что в газовой фазе взаимодействие между атомами титана и кислорода отсутствует и газовая смесь представляет собой идеальный газ, так как

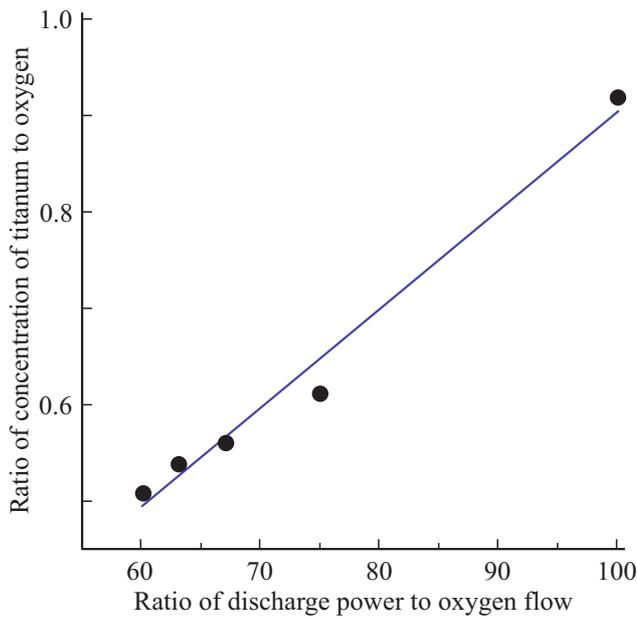


Рис. 4. Зависимость отношения концентрации титана к кислороду от отношения мощности разряда к потоку кислорода.

давление в реакторе мало. Тогда активность в газе просто равна доле атомов вещества в газе

$$a_{\text{Ti}}^g = X_{\text{Ti}}^g,$$

где

$$X_{\text{Ti}}^g = \frac{N_{\text{Ti}}^g}{N_{\text{Ti}}^g + N_{\text{O}}^g + N_{\text{Ar}}^g}. \quad (7)$$

Аналогично определяется активность (доля атомов) кислорода. Концентрации кислорода и аргона можно вычислить из уравнения Клапейрона для идеального газа ($N_{\text{O}}^g = p_{\text{O}}/kT$, $N_{\text{Ar}}^g = p_{\text{Ar}}/kT$).

Рассмотрим процесс распыления мишени в газовом разряде, для того, чтобы вычислить активность титана в газовой фазе. Концентрация атомов титана (N_{Ti}^g), которые распыляются, зависит от концентрации первичных атомов, бомбардирующих мишень, и от коэффициента распыления, который зависит от попадающих на мишень атомов [35]:

$$N_{\text{Ti}}^g = N_p K(E_0), \quad (8)$$

где N_p — концентрация первичных атомов, которые бомбардируют мишень; $K(E_0)$ — коэффициент распыления мишени.

Концентрация атомов аргона в десятки раз выше концентрации других атомов в реакционной камере, поэтому именно ионы аргона участвуют в распылении мишени. Эти ионы создают в камере ионный ток, что позволяет оценить их концентрацию

$$N_p = I_m/q, \quad (9)$$

где I_m — ток магнетронного разряда; q — заряд электрона.

Так как напряжение разряда поддерживается постоянным, то концентрация атомов титана и, соответственно парциальное давление титана в камере, пропорционально мощности разряда.

$$p_{\text{Ti}} = N_{\text{Ti}}^g kT = \frac{N_p K(E_0) I_m}{q} = BW, \quad (10)$$

где коэффициент пропорциональности $B = \frac{N_p K(E_0)}{q U_m}$; U_m — напряжение разряда магнетрона.

Подставив полученные выражения (5), (6) и (10) в (4), получим

$$\frac{X_{\text{Ti}}^s}{X_{\text{O}}^s} = \frac{BW}{p_0} \exp \frac{\Omega |(1 - X_{\text{O}}^s)^2 - (X_{\text{O}}^s)^2|}{kT}. \quad (11)$$

Таким образом, отношение концентраций атомов титана к концентрации атомов кислорода прямо пропорционально приложенной мощности и обратно пропорционально расходу кислорода.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость, которая соответствует формуле (11). Аппроксимация этой экспериментальной зависимости линейна и соответствует данной формуле.

4. Заключение

Свойства синтезированных пленок оксида титана определяются соотношением парциальных давлений кислорода и титана в реакторе. Повышение давления титана либо уменьшение давления кислорода ведет к интенсивному образованию вакансий кислорода. Удельное сопротивление материала при этом уменьшается очень быстро и возможен фазовый переход от образования диоксида к монооксиду титана.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект № 0004-2019-0003, с использованием уникальной научной установки кремний-углеродной технологии гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Chen, S.S. Mao. Chem. Rev. **107**, 7, 2891 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [2] H. Fukuda, S. Maeda, K.M.A. Salam, S. Nomura. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 11S, 6912 (2002). <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.6912>
- [3] K.F. Albertin, I. Pereyra. Thin Solid Films **517**, 16, 4548 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.045>

- [4] M.M. Frank, S. Kim, S.L. Brown, J. Bruley, M. Copel, M. Hopstaken, M. Chudzik, V. Narayanan. *Microelectron. Eng.* **86**, 7–9, 1603 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.063>
- [5] D. Bae, B. Seger, P.C.K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7, 1933 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6CS00918B>
- [6] N.A. Deskins, J. Du, P. Rao. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 28, 18671 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7cp02940c>
- [7] M. Alqahtani, S. Ben-Jabar, M. Ebaid, S. Sathasivam, P. Jurczak, X. Xia, A. Alromach, C. Blackman, Y. Qin, B. Zhang, B.S. Ooi, H. Liu, I.P. Parkin, J. Wu. *Opt. Express* **27**, 8, A364-A371 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.00A364>
- [8] S. Avasthi, W.E. McClain, G. Man, A. Kahn, J. Schwartz, J.C. Sturm. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 20, 203901 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4803446>
- [9] K.A. Nagamatsu, S. Avasthi, G. Sahasrabudhe, G. Man, J. Jhaveri, A.H. Berg, J. Schwartz, A. Kahn, S. Wagner, J.C. Sturm. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 12, 123906 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4916540>
- [10] K. Jug, N.N. Nair, T. Bredow. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 13, 2616 (2005). <https://doi.org/10.1039/b502507a>
- [11] T. Pabisiak, A. Kiejna. *Solid State Commun.* **144**, 7–8, 324 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.08.043>
- [12] P. Gu, X. Zhu, H. Wu, J. Li, D. Yang. *J. Alloys. Compounds* **779**, 821 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.283>
- [13] R. Heise, R. Courths, S. Witzel. *Solid State Commun.* **84**, 6, 599 (1992). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90198-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90198-1)
- [14] Z. Zhang, S.-P. Jeng, V.E. Henrich. *Phys. Rev. B* **43**, 14, 12004 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.12004>
- [15] W.S. Epling, C.H.F. Peden, M.A. Henderson, U. Diebold. *Surf. Sci.* **412–413**, 333 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00446-4)
- [16] S.V. Bulyarskiy, V.S. Gorelik, G.G. Gusarov, D.A. Koiva, A.V. Lakalin. *Opt. Spectroscopy* **128**, 590 (2020). <https://doi.org/10.1134/S0030400X20050057>
- [17] N.S. Portillo-Vélez, O. Olvera-Neria, I. Hernández-Pérez, A. Rubio-Ponce. *Surf. Sci.* **616**, 115 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.06.006>
- [18] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов. *ФТТ* **50**, 10, 1767 (2008).
- [19] H.-H. Huang, C.-C. Huang, P.-C. Huang, C.-F. Yang, C.-Y. Hsu. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 5, 2659 (2008). <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.548>
- [20] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii. *Nanoscale* **5**, 12, 5476 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3nr00799e>
- [21] H.H. Pham, L.-W. Wang. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1, 541 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4CP04209C>
- [22] Б.Н. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979).
- [23] M. Gallart, T. Cottineau, B. Hönerlage, V. Keller, N. Keller, P. Gilliot. *J. Appl. Phys.* **124**, 13, 133104 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5043144>
- [24] M.A. Henderson. *Surf. Sci.* **343**, 1–2, L1156 (1995). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00849-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00849-7)
- [25] G.S. Herman, R.T. Zehr, M.A. Henderson. *Surf. Sci.* **612**, L5 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.02.006>
- [26] F.J. Knorr, C.C. Mercado, J.L. McHale. *J. Phys. Chem. C* **112**, 33, 12786 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp8039934>
- [27] C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, J.L. McHale. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 7, 2281 (2011). <https://doi.org/10.1021/am2006433>
- [28] C.C. Mercado, F.J. Knorr, J.L. McHale. *ACS Nano* **6**, 8, 7270 (2012). <https://doi.org/10.1021/nn302392p>
- [29] J. Preclíková, P. Galář, F. Trojánek, S. Daniš, B. Rezek, I. Gregora, Y. Němcová, P. Malý. *J. Appl. Phys.* **108**, 11, 113502 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3512982>
- [30] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii. *J. Phys. Chem. C* **117**, 44, 23402 (2013). <https://doi.org/10.1021/jp408249q>
- [31] A. Stevanovic, M. Büttner, Z. Zhang, J.T. Yates. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1, 324 (2012). <https://doi.org/10.1021/ja2072737>
- [32] A. Stevanovic, J.T. Yates. *J. Phys. Chem. C* **117**, 46, 24189 (2013). <https://doi.org/10.1021/jp407765r>
- [33] X. Wang, Z. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou, C. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 26, 7083 (2010). <https://doi.org/10.1039/b925277k>
- [34] R.A. Swalin. *Thermodynamics of solids*. J. Wiley (1972).
- [35] Д.М. Мигин, А.А. Сердобинцев. *ПЖТФ* **43**, 17, 78 (2017). <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.17.44950.16804>

Редактор Е.В. Толстякова