

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ЛЮТЕЦИЯ Lu_2O_3

В. В. Каичев^{a}, Т. И. Асанова^b, С. Б. Эренбург^b,
Т. В. Перевалов^{c**}, В. А. Швеиц^c, В. А. Гриценко^c*

^a *Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^c *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 7 июня 2012 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эллипсометрии и спектроскопии рентгеновского поглощения проведено исследование химического состава, электронного строения, структуры и физических свойств пленки оксида лютеция Lu_2O_3 . Установлено, что ближний порядок Lu_2O_3 соответствует кубической модификации. Значения энергии связи $1s$ -, $2p$ -уровней кислорода и $4d_{5/2}$ -, $4f_{7/2}$ -уровней лютеция составляют соответственно 529.2, 5.0 и 7.4, 195.9 эВ. Величина запрещенной зоны, определенная из спектра потерь энергии электронов, составляет 5.9 эВ. В спектрах потерь энергии электронов наблюдаются два пика с энергиями 17.4 и 22.0 эВ, которые можно отнести к возбуждению объемных плазменных колебаний. Методом спектральной эллипсометрии измерена дисперсия показателя преломления. Показано, что показатель преломления возрастает от 1.82 при 1.5 эВ до 2.18 при 5.0 эВ; высокочастотная диэлектрическая проницаемость Lu_2O_3 составляет 3.31.

DOI: 10.7868/S0044451013020144

1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении четырех десятилетий в качестве изолятора в кремниевых транзисторах на основе структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) использовался термический диоксид кремния (SiO_2). Однако вследствие низкой диэлектрической проницаемости SiO_2 равной 3.9 традиционная кремниевая микроэлектроника приблизилась к пределу миниатюризации, в то время как новые технологии требуют большей плотности упаковки элементов. Данный предел связан с тем, что по мере уменьшения длины канала МДП-транзистора сохранение электрической емкости подзатворного диэлектрика осуществляется за счет уменьшения его толщины. В настоящее время

в промышленности уже налажено производство МДП-транзисторов с проектной нормой 60 нм и толщиной подзатворного диэлектрика (SiO_2) 1.2 нм. Дальнейшее уменьшение толщины слоя SiO_2 приводит к неприемлемо большим туннельным токам утечки, которые вызывают значительное рассеяние мощности (нагрев) и уменьшение крутизны вольт-амперной характеристики транзистора из-за вытягивания неосновных носителей из инверсионного канала на затвор. Магистральный подход к решению этой проблемы заключается в замене SiO_2 на диэлектрики с большим значением диэлектрической проницаемости — так называемые альтернативные или high-k [1–3]. Здесь символ k обозначает диэлектрическую проницаемость, как принято в англоязычной литературе. Высокая диэлектрическая проницаемость позволяет увеличить физическую толщину подзатворного диэлектрика до величины 4–5 нм и тем самым подавить туннельные токи утечки. Другое важное применение

*E-mail: vvk@catalysis.ru

**E-mail: timson@isp.nsc.ru

альтернативных диэлектриков связано с быстро развивающимся рынком флэш-памяти [4, 5].

В качестве альтернативных диэлектриков в последнее время интенсивно изучаются Al_2O_3 ($k \approx 10$) [6], HfSiO_x ($k \approx 15$), HfO_xN_y ($k \approx 15$), HfO_2 ($k \approx 25$) [7], Ta_2O_5 ($k \approx 20-25$) [8] и ZrO_2 ($k \approx 30$) [9]. Большой интерес представляют также оксиды редкоземельных элементов: Lu_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 [10–14], так как они имеют диэлектрическую проницаемость $k \approx 10-15$, большую ширину запрещенной зоны $E_g \approx 5-6$ эВ и, как следствие, большие барьеры для инжекции электронов и дырок, и высокие пробивные поля. Пленки оксидов редкоземельных элементов являются мало изученными объектами, за исключением активно применяемых в катализе Gd_2O_3 и Y_2O_3 . Целью настоящей работы является изучение химического состава, структуры и электронного строения пленок $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}$ методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), эллипсометрии и спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS — extended X-ray absorption fine structure).

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Пленки оксида лютетия Lu_2O_3 были получены путем термического распыления металлического лютетия в вакууме $(2-5) \cdot 10^{-5}$ Торр и последующего окисления металлической пленки в кварцевой печи на воздухе при температуре 550°C в течение 30 мин. В качестве подложки использовались кремниевые пластины, легированные бором, с сопротивлением $\rho \approx 5-10$ Ом·см и ориентацией $\langle 100 \rangle$. Для приготовления поверхности кремния с воспроизводимыми свойствами на кремниевой пластине в сухом кислороде при температуре 950°C выращивался слой термического SiO_2 толщиной около 100 нм. Перед напылением лютетия термический SiO_2 стравливался в водном растворе HF (48%), после чего кремниевая пластина промывалась в деионизованной воде. Толщина пленок Lu_2O_3 варьировалась в диапазоне от 30 до 90 нм. Для определения толщины пленок использовался одноволновой лазерный эллипсометр с длиной волны 632.8 нм.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеновский спектр поглощения L_3 -края Lu снимался в флуоресцентной моде на EXAFS-спектрометре в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения. В качестве монохрома-

тора использовался разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Более подробно детали эксперимента описаны в работе [7]. Полученный спектр обрабатывался по стандартной методике с помощью программ Athena и Artemis [15]. Фурье-преобразование EXAFS-функции выполнялось в интервале волновых чисел $2.9-10.0 \text{ \AA}^{-1}$. Определение параметров локальной структуры проводилось с помощью процедуры подгонки в r -пространстве в интервале $1.3-3.5 \text{ \AA}$ (где r — межатомные расстояния без учета фазовых поправок). Качество подгонки определялось с использованием F -фактора, рассчитываемого по формуле:

$$\frac{\sum (k^2\chi(k)_{exp} - k^2\chi(k)_{calc})^2}{\sum (k^2\chi(k)_{exp})^2},$$

где $\chi(k)_{exp}$, $\chi(k)_{calc}$ — экспериментальная и расчетная EXAFS-функции.

Исследование химического состава и электронной структуры Lu_2O_3 проводилось на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия). Спектрометр оснащен источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag-анодом, рентгеновским монохроматором FOCUS-500, полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9 и источником ионов высокой энергии IQE-11. Для записи спектров использовали монохроматизированное K_α -излучение алюминия ($h\nu = 1486.74$ эВ). Калибровка шкалы энергий связи (E_b) проводилась по $1s$ -линии углерода ($E_b = 284.8$ эВ), входящего в состав поверхностных углеводородных отложений. Спектры записывались как до, так и после ионного травления. Ионное травление осуществлялось с помощью фокусированного пучка ионов Ar^+ с энергией 2.4 кэВ при плотности тока около 10 мкА/см^2 . Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС-линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [16]. Для детального анализа использовалось разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Форма линий аппроксимировалась в виде свертки функций Лоренца и Гаусса.

Эллипсометрические измерения проводились на спектральном эллипсометре, работающем по статической фотометрической схеме с двумя ка-

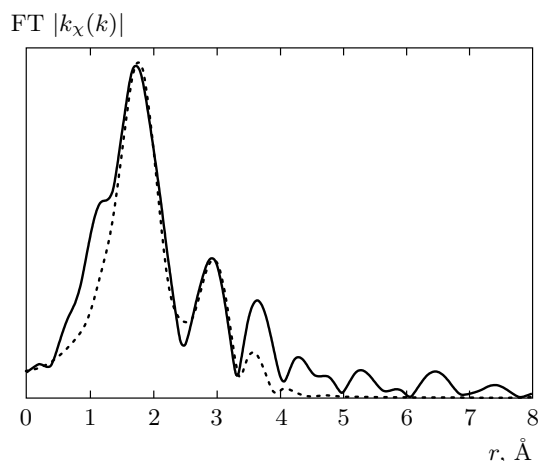


Рис. 1. Модули фурье-преобразований экспериментальной (сплошная линия) и модельной (пунктир) EXAFS-функций L_3 -края поглощения Lu в пленке Lu₂O₃/Si

налами: «поляризатор–образец–анализатор» и «поляризатор–образец–компенсатор–анализатор». Спектральный диапазон измерений составлял 250–800 нм (1.5–5.0 эВ), разрешение по спектру — не менее 5 нм. Угол падения излучения был равен 70°. Измеренные зависимости эллипсометрических параметров $\psi(E)$, $\Delta(E)$ использовались для определения оптических постоянных исследуемых пленок. Уравнение эллипсометрии для однослойной системы позволяет рассчитать оптические постоянные пленки — показатели преломления и поглощения, если известна ее толщина.

4. ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА

На рис. 1 представлен модуль фурье-преобразования EXAFS-функции L_3 -края поглощения Lu в пленке Lu₂O₃/Si. Величина r в данном случае соответствует межатомному расстоянию или радиусу координационной сферы без учета фазового сдвига. Для того чтобы определить значения реальных межатомных расстояний, использовалась процедура подгонки. Полученные значения представлены в табл. 1. Видно, что на модельной кривой радиального распределения наблюдается два интенсивных пика в области расстояний 2.2 и 3.4 Å (рис. 1). Указанные пики соответствуют координационным сферам Lu–O и Lu–Lu в структуре кубического Lu₂O₃.

Таблица 1. Параметры локальной атомной структуры Lu в пленке Lu₂O₃/Si

	CN	R , Å	σ , Å ²	E_0 , эВ
Lu–O	6	2.208 ± 0.01	0.0069 ± 0.0012	4.6 ± 1.0
Lu–Lu	6	3.408 ± 0.01	0.0057 ± 0.0024	1.2 ± 2.9
$S_0^2 = 0.98 \pm 0.10$, $F = 0.009$				

Примечание. CN — координационное число, R — межатомное расстояние, σ^2 — фактор Дебая–Валлера, S_0^2 — сумма вероятностей перехода всех электронов атома в новое конечное состояние, F — фактор, характеризующий качество подгонки.

5. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

В соответствии с данными РФЭС на поверхности пленки оксида лутеция обнаружены примеси углерода. Содержание других элементов в структуре пленки ниже предела обнаружения метода РФЭС. В ходе исследования для данной пленки были записаны как спектры исходной поверхности, так и спектры поверхности после 2 и 22 мин ионного травления. Ионное травление в течение 2 мин было проведено для удаления поверхностных загрязнений; травление в течение 22 мин — для создания дефектов в структуре оксида Lu₂O₃. Атомное соотношение [C]/[Lu], определенное в ходе послыйного анализа, а также значения энергий связи отдельных компонент спектров $1s$ -уровня C, $1s$ -, $2p$ -уровней O и $4d_{5/2}$ -, $4f_{7/2}$ -уровней Lu представлены в табл. 2.

Видно, что углерод является случайной примесью и локализован преимущественно на поверхности пленки. Интенсивность спектров $1s$ -уровня C существенно уменьшается уже после 2 мин ионного травления. Высокая концентрация кислорода на поверхности пленки (атомное соотношение [O]/[Lu] = 2.6) определяется наличием карбонатных групп. Действительно, в спектре $1s$ -уровня C исходной поверхности наблюдаются острый пик в районе 284.8 эВ, относящийся к углеводородным примесям, и два менее интенсивных пика в районе 286.2 и 288.7 эВ, относящиеся к CO_x-группам (рис. 2а). В соответствии с литературными данными [17–19] пик в области энергий 286.2 эВ можно отнести к углероду в структуре эфирных или спиртовых групп. Пик в области энергий 288.7 эВ несомненно относится к карбонатным группам [20, 21]. Как результат, в спектре $1s$ -уровня O наблюдаются две интенсивные линии в районе 529.2 и 531.6 эВ (рис. 2б). Положение

Таблица 2. Результаты послойного анализа пленки $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}$, полученные методом РФЭС

Время травления, мин	[C]/[Lu]	C 1s	O 1s	O 2p	Lu 4f _{7/2}	Lu 4d _{5/2}
0	2.8	284.8	529.2	4.9	7.3	195.9
		286.2	531.6			
		288.7				
2	0.15	—	529.2	5.0	7.4	195.9
			531.4			
2+20	0.09	—	529.2	5.0	7.4	195.9
			531.4			

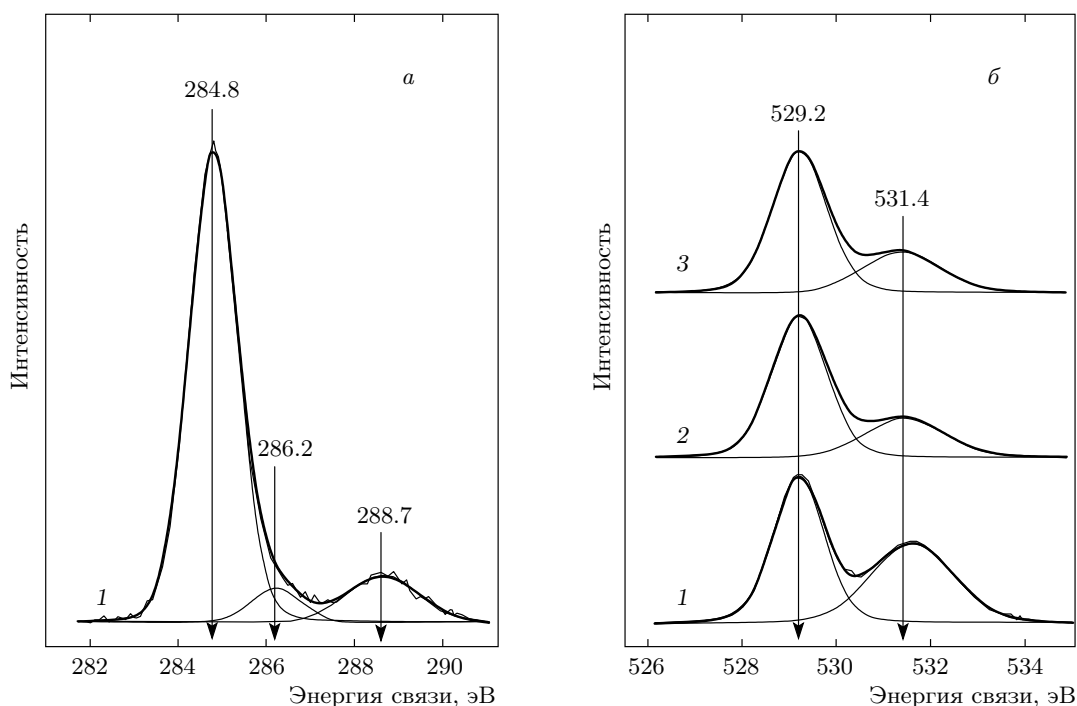


Рис. 2. Спектры 1s-уровня С (а) и 1s-уровня О (б) поверхности пленки $\text{Si}/\text{Lu}_2\text{O}_3$, полученные до ионного травления (1) и после в течение 2 мин (2) и 22 мин (3). Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров 4d-уровня Lu

первой линии соответствует кислороду в структуре оксида Lu_2O_3 , положение второй линии — карбонатным и гидроксильным группам. Относительная интенсивность 1s-линии О с энергией связи 531.6 эВ и 1s-линии С с энергией связи 288.7 эВ с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов соответствует атомному соотношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 3.7$. Следовательно, помимо карбонатных групп на поверхности присутствует заметное количество гидроксильных групп. После ионного травления интен-

сивность спектра 1s-уровня С заметно уменьшается. В спектре 1s-уровня О наблюдается линия малой интенсивности в области энергий 531.4 эВ, которую можно отнести к гидроксильным группам или к дефектам в структуре оксида Lu_2O_3 [22, 23].

Спектр 4d-уровня представляет собой хорошо разрешенный дублет $4d_{5/2}-4d_{3/2}$ (рис. 3а). Величина спин-орбитального расщепления составляет 9.8 эВ. Энергия связи для $4d_{5/2}$ -уровней Lu составляет 195.9 эВ. В литературе для оксида лютетия приво-

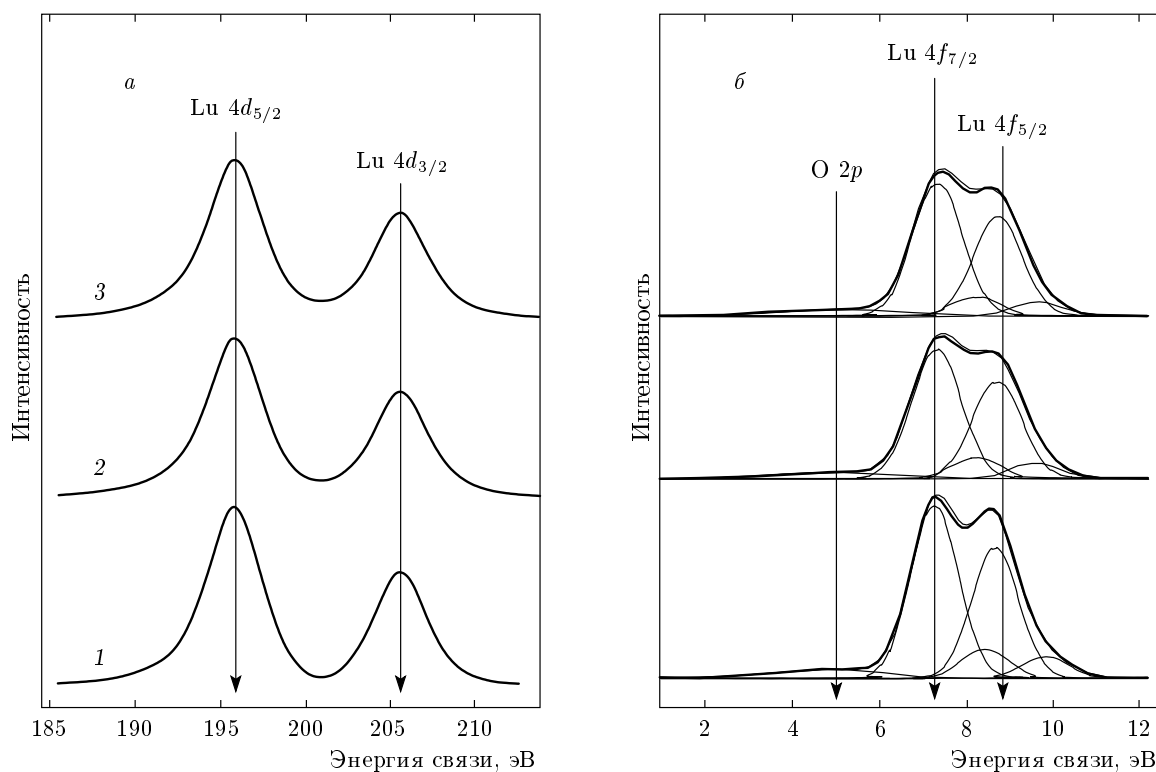


Рис. 3. Спектры уровней $4d$ (а) и $4f$ (б) лютетия поверхности пленки $\text{Si}/\text{Lu}_2\text{O}_3$, полученные до ионного травления (1) и после в течение 2 мин (2) и 22 мин (3). Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров $4d$ -уровня Lu

дятся несколько большие значения энергии связи, в диапазоне 196.5–196.9 эВ [24–30]. Наблюдаемые различия могут определяться систематическими ошибками, возникающими при коррекции эффекта зарядки образцов. Действительно, для данной пленки $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}$ наблюдается также существенно меньшее значение энергии связи для $1s$ -уровня кислорода (529.2 эВ) по сравнению с приводимыми в литературе данными, равными 529.6–530.5 эВ (табл. 3). Часто, для того чтобы избежать систематических ошибок, связанных с учетом эффекта зарядки образцов в ходе фотоэмиссии электронов при записи РФЭС-спектров, используется разность значений энергии связи электронов, локализованных на разных атомах [31]. В данном случае целесообразно использовать параметр Δ (разность между энергией связи электронов для $1s$ - и $4d_{5/2}$ -уровней). Однако, как следует из анализа литературных данных (табл. 3), данный параметр для Lu_2O_3 варьируется в диапазоне от 333.1 до 333.8 эВ, что указывает на то, что в ряде случаев для исследований авторы использовали смесь оксида Lu_2O_3 с гидроксидами и карбонатами лютетия.

В спектрах валентной зоны проявляются линии, соответствующие фотоэмиссии с $2p$ -уровня O и $4f$ -уровня Lu (рис. 3б). При разложении спектра $4f$ -уровня Lu фиксировались спин-орбитальное расщепление равное 1.4 эВ и соотношение компонент в дублете $4f_{7/2}$ – $4f_{5/2}$ лютетия равное 4:3. Спектр исходной поверхности хорошо описывается двумя дублетами с энергиями связи равными 7.3 и 8.5 эВ. Первый, более интенсивный дублет, соответствует катионам лютетия в структуре оксида Lu_2O_3 , второй — гидроксидам и карбонатам лютетия. Видно, что концентрация гидроксидов и карбонатов незначительна. В литературе для Lu_2O_3 приводятся несколько большие значения энергии связи для $4f_{7/2}$ -уровня Lu, в диапазоне 7.4–8.2 эВ (табл. 2). Для $\text{Lu}(\text{OH})_3$ и $\text{Lu}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ энергии связи $4f_{7/2}$ -уровня Lu составляют 9.0–9.3 эВ [25–27]. Дополнительная широкая линия в области энергий 5 эВ соответствует фотоэмиссии с $2p$ -уровня O. В работе [32] для Lu_2O_3 приводятся значения энергии связи $2p$ - и $1s$ -уровней O равные 4.1 и 528.0 эВ. Ионное травление в течение 22 мин не приводит к заметным изменениям спектров валентной зоны. Можно предположить,

Таблица 3. Литературные РФЭС-данные для соединений лутеция

Соединение	O 1s	Lu 4f _{7/2}	Lu 4d _{5/2}	C 1s	Δ (O 1s–Lu 4d _{5/2})	Ссылки
Lu ₂ O ₃	529.2	7.4	195.9	284.8	333.3	Данная работа
Lu ₂ O ₃	529.6	7.8	196.5	285.0	333.1	[24]
Lu ₂ O ₃	529.8	7.9	–	–		[25, 26]
Lu ₂ O ₃	530.0	8.2	196.2	285.0	333.8	[27]
Lu ₂ O ₃	530.0	8.2	–	284.6		[28]
Lu ₂ O ₃	530.2	8.2	196.5	285.0	333.7	[29]
Lu ₂ O ₃	530.5	–	196.9	284.7	333.6	[30]
Lu–метал	–	6.5	–	–		[29]
Lu(OH) ₃	532.2	9.2	–	–		[29]
Lu(OH) ₃	532.3	9.0	–	–		[30]
Lu(OH)CO ₃ ·H ₂ O	532.3	9.2	197.2	285.0	335.1	[31]

что под воздействием пучка ионов высокой энергии не происходит существенного восстановления Lu₂O₃, как это наблюдается, например, для Ta₂O₅ и HfO₂ [8].

Дополнительно, в ходе экспериментов была получена информация о ширине щели и энергии возбуждения плазменных колебаний в Lu₂O₃. На рис. 3 представлен спектр 1s-уровня O поверхности пленки Lu₂O₃/Si после ионного травления в течение 2 мин. Видно, что кроме интенсивных линий в области энергий 529.2 и 531.4 эВ в спектре наблюдается дополнительная структура с двумя максимумами в области энергий 546 и 551 эВ. Этим пикам соответствуют энергии возбуждения 17.4 и 22.0 эВ, которые по порядку величины соответствуют объемным плазменным колебаниям валентных электронов.

Как известно, значение энергии объемного плазмона в приближении свободного электронного газа дается выражением

$$\hbar\omega_p = \hbar \left(\frac{4\pi N e^2}{m_e^*} \right)^{1/2}.$$

В приведенной формуле N — концентрация валентных электронов, участвующих в плазменных колебаниях, m_e^* — эффективная масса электронов, значение которой можно принять равной массе свободного электрона, поскольку вблизи плазменного резонанса отсутствуют сильные межзонные переходы. Для Lu₂O₃ при учете валентных электро-

нов 2p⁴-уровней O и 5d¹-, 6s²-уровней Lu значение энергии объемных плазменных колебаний составляет 18.8 эВ. В предположении, что 2s²-электроны кислорода также участвуют в плазменных колебаниях, аналогичная оценка дает 21.7 эВ. Таким образом, расчетные энергии плазмонов соответствуют экспериментально наблюдаемым пикам в спектре потерь энергии электронов. Обычно в твердых телах доминирует одна мода плазменных колебаний. В спектрах возбуждения пленок Lu₂O₃ наблюдаются два пика, каждый из которых можно идентифицировать как соответствующий плазменным колебаниям. Для более точной интерпретации полученных данных необходимы дальнейшие исследования.

Из спектра потерь энергии электронов, представленного на рис. 4б, можно оценить ширину запрещенной зоны Lu₂O₃ [33, 34]. Экспериментально определенная ширина запрещенной зоны для Lu₂O₃ составляет 5.9 эВ. Близкое значение (6.0 эВ) приводится в работе [35] для пленки Lu₂O₃. В работах [36, 37] для Lu₂O₃ приводится ширина запрещенной зоны равная 5.5 эВ.

6. ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Спектральная зависимость показателя преломления n пленок Lu₂O₃ представлена на рис. 5.

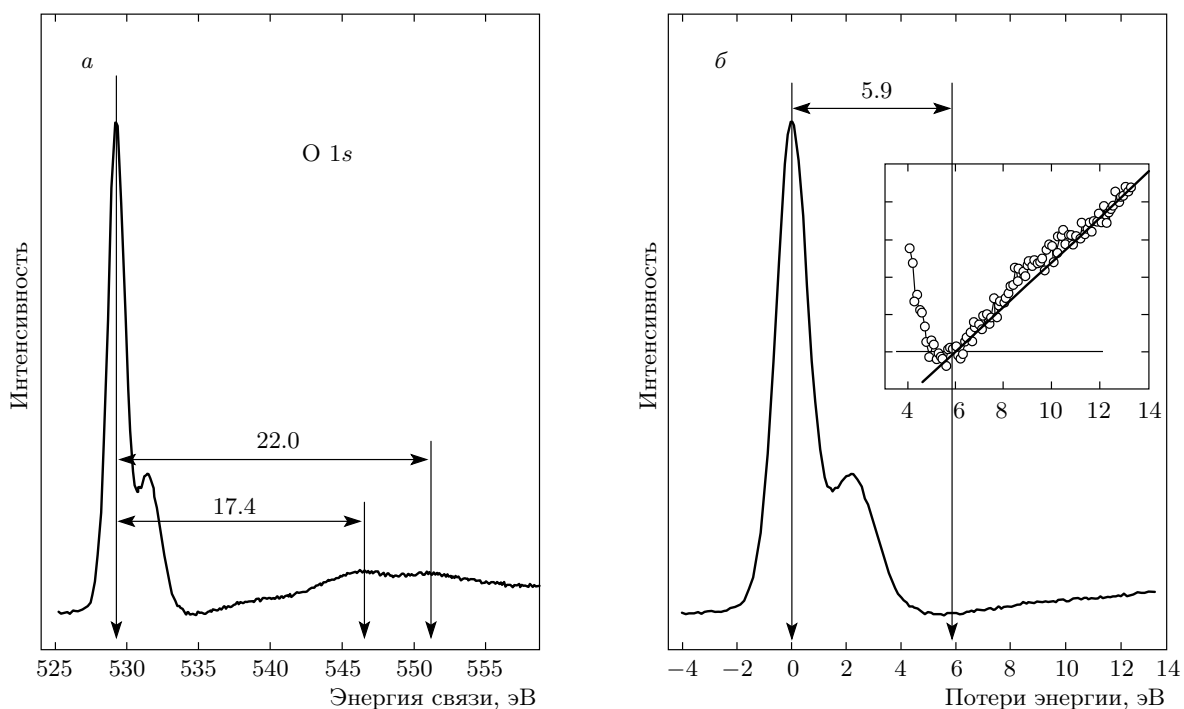


Рис. 4. Спектр $1s$ -уровня O поверхности пленки $\text{Si}/\text{Lu}_2\text{O}_3$, полученный после ионного травления в течение 2 мин (а), соответствующий спектр потерь (б)

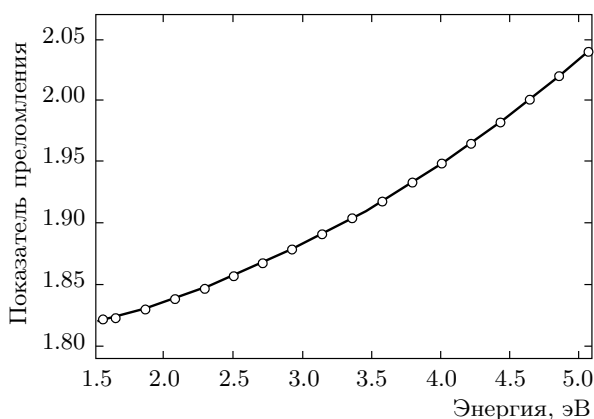


Рис. 5. Дисперсия показателя преломления Lu_2O_3

Для сглаживания особенностей, обусловленных сингулярностями Ван Хова в кремниевой подложке, для измеренных спектров $n(E)$ использовалась квадратичная аппроксимация. Показатель преломления Lu_2O_3 монотонно возрастает от $n = 1.82$ при $\hbar\omega = 1.5$ эВ до $n = 2.18$ при $\hbar\omega = 5.0$ эВ. Поскольку при $\hbar\omega = 1.5$ эВ поглощением k можно пренебречь, высокочастотная диэлектрическая проницаемость

$$\text{Lu}_2\text{O}_3 \text{ составляет величину } \epsilon_\infty = n^2 - \kappa^2 \approx n^2 = (1.82)^2 = 3.31.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки, Президиума СО РАН (грант № 5.12), Президиума РАН (грант № 24.18), а также РФФИ (грант № 12-08-31084 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffor, *Nature* **406**, 1032 (2000).
2. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
3. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, *УФН* **180**, 587 (2010).
4. Y. Roizin and V. Gritsenko, in *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, ed. by M. R. Baklanov, M. Green, and K. Maex, Wiley&Sons, New York (2007), p. 251.
5. В. А. Гриценко, И. Е. Тыщенко, В. П. Попов и др., в *Диэлектрики в нанoeлектронике*, изд. СО РАН, Новосибирск (2010), с. 258.

6. В. А. Пустоваров, В. Ш. Алиев, Т. В. Перевалов и др., ЖЭТФ **138**, 1119 (2010).
7. T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, S. B. Erenburg et al., J. Appl. Phys. **101**, 053704 (2007).
8. М. В. Иванов, Т. В. Перевалов, В. Ш. Алиев и др., ЖЭТФ **139**, 1182 (2011).
9. А. В. Шапошников, Д. В. Гриценко, И. П. Петренко и др., ЖЭТФ **129**, 914 (2006).
10. V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, and F. Edelmann, Appl. Phys. Lett. **80**, 2156 (2002).
11. M. P. Singh, C. S. Thakur, K. Shalini et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 2889 (2003).
12. T.-M. Pan, C.-L. Chen, W. W. Yeh et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 222912 (2006).
13. F. Jollet, C. Noguera, N. Thromat et al., Phys. Rev. B **42**, 7587 (1990).
14. Y.-N. Xu, Z. Gu, and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **56**, 14993 (1997).
15. B. Ravel and M. Newville, J. Synch. Radiat. **12**, 537 (2005).
16. J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
17. D. Briggs and G. Beamson, Anal. Chem. **64**, 1729 (1992).
18. М. А. Ермакова, Д. Ю. Ермаков, В. В. Каичев и др., ЖФХ **80**, 1015 (2006).
19. S. Kundu, Y. Wang, W. Xia et al., J. Phys. Chem. C **112**, 16869 (2008).
20. J. L. Hueso, A. Caballero, M. Ocana et al., J. Catal. **257**, 334 (2008).
21. A. A. Khassin, T. M. Yurieva, V. V. Kaichev et al., J. Mol. Catal. A **175**, 189 (2001).
22. N. V. Kosova, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov et al., J. Power Sources **119–121**, 669 (2003).
23. С. В. Ордин, А. И. Шельх, ФТТ **44**, 584 (2010).
24. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, Успехи химии **71**, 403 (2002).
25. A. Zenkevich, Yu. Lebedinskii, S. Spiga et al., Microelectron. Eng. **84**, 2263 (2007).
26. A. Zenkevich, Yu. Lebedinskii, G. Scarel et al., in *Defects in High-k Gate Dielectric Stacks*, ed. by E. Gusev, St. Petersburg (2006), p. 147.
27. Y. V. Yermolayeva, A. V. Tolmachev, M. V. Dobrotvorskaya et al., J. Alloys Comp. **509**, 5320 (2011).
28. G. Scarel, E. Bonera, C. Wiemer et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 630 (2004).
29. Y. V. Ermolayeva, A. V. Tolmachev, T. I. Korshikova et al., Nanotechnology **20**, 325601 (2009).
30. R. Alvero, A. Bernal, I. Carrizosa et al., Appl. Catal. **25**, 207 (1986).
31. В. В. Каичев, Ю. В. Дубинин, Т. П. Смирнова и др., ЖСХ **51**, 495 (2011).
32. H. Retot, A. Bessiere, B. Viana et al., J. Appl. Phys. **109**, 123518 (2011).
33. H. Nohira, W. Tsai, W. Besling et al., J. Non-Cryst. Sol. **303**, 83 (2002).
34. T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, and V. V. Kaichev, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **52**, 30501 (2010).
35. H. Nohira, T. Shiraishi, T. Nakamura et al., Appl. Surf. Sci. **216**, 234 (2003).
36. S. Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi et al., J. Electrochem. Soc. **150**, F134 (2003).
37. W. C. Chin, K. Y. Cheong, and Z. Hassan, Mater. Sci. Semicond. Proc. **13**, 303 (2010).