

УДК 548.736.33:537.533.35:549.513.6

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ

© 1996 г. А. Л. Толстихина, К. Л. Сорокина

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 02.11.95 г.

Методами структурной электронографии, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, оже-электронной спектроскопии изучены структура и состав пленок TiO_2 , полученных газофазным окислительным пиролизом тетрабутоксититана и высокочастотным ионно-плазменным распылением рутила. Определены условия образования аморфных и поликристаллических пленок в зависимости от способа их получения. С помощью преобразования Фурье установлена структура ближнего атомного порядка аморфных пленок. Электронно-микроскопически *in situ* изучены процессы кристаллизации аморфных пленок и образования различных фаз TiO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тонким пленкам оксида титана не угасает в связи с их широким использованием в качестве оптических покрытий, диэлектрических слоев в электронных структурах, активных слоев в твердотельных сенсорах, подложек в сканирующей туннельной микроскопии, а также благодаря их каталитическим свойствам. В дополнение к традиционным способам получения тонкопленочных слоев TiO_2 – термическому [1, 2] и анодному [3, 4] окислению титана, термическому испарению [5], химическому осаждению [6 - 10], реактивному распылению [11 - 16] и другим – появляются и новые технологии [17 - 20]. Существенно, что физико-химические свойства пленок оксида титана сильно меняются в зависимости от метода и условий приготовления [10, 13, 17, 18]. Для понимания процессов формирования свойств и целенаправленного синтеза пленок TiO_2 с желаемыми характеристиками требуется установление связи структурных особенностей материала с условиями его получения.

Хотя термодинамически устойчивой формой TiO_2 считается рутил, в тонкопленочном состоянии часто встречаются и неравновесные фазы – аморфная и анатаз [4, 6, 8 - 10, 16, 17, 20, 21]. Закономерности образования неупорядоченной структуры в различных случаях наименее изучены, хотя такая структура часто наблюдается, особенно при невысоких температурах роста [10, 17], но может появляться и при отжиге перед переходом анатаз-рутил [8]. А именно исследование аморфной структуры и процессов ее кристаллизации должно помочь понять, как формируется и стабилизируется та или иная полиморфная модификация в зависимости от метода и условий получения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе для сравнительного анализа особенностей аморфной структуры с помощью прямых структурных методов были выбраны пленки, полученные путем газофазного окислительного пиролиза и высокочастотного ионно-плазменного распыления. В первом случае пиролиз тетрабутоксититана $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ проводился при различных температурах подложки $T_{\text{п}}$ (от 620 до 720 К) и содержании кислорода в газовой фазе V_{O} (от 25 до 75 об. %). Во втором случае оксидные пленки получались распылением рутиловой мишени в аргоно-кислородной плазме также при различной концентрации кислорода (от 30 до 70 об. %). При этом ускоряющее напряжение и температура подложки (300 К) поддерживались неизменными. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния КЭФ-4, 5 ориентации (100) и хлористого натрия той же ориентации, полученные свежим сколом на воздухе. Толщина исследуемых пленок, определенная с помощью эллипсометрии, составляла 20 - 50 нм. Химический состав пленок устанавливался методом оже-электронной спектроскопии, а информация об их структуре была получена методами электронной микроскопии и дифракции. Процессы кристаллизации изучались при нагреве пленок непосредственно в колонне микроскопа. Картины электронной дифракции регистрировались на электронографе ЭМР-102. Поверхность аморфных пленок контролировалась методом атомно-силовой микроскопии (прибор Р4-SPM-MDT, фирма NT-MDT, Россия).

Таблица 1. Стехиометрия N и содержание углерода N_C (в отн. ед.) в пленках оксида титана, полученных на кремниевых подложках в разных условиях

Метод получения	Содержание кислорода в газовой фазе, об. %	N	N_C	N	N_C	N	N_C
Окислительный пиролиз	Температура процесса, T_p , К						
		620	670	720			
	25	1.13	0.070	1.09	0.080	1.06	0.085
	50	1.09	0.060	1.08	0.055	1.05	0.080
	75	1.02	0.050	1.00	0.050	0.97	0.080
	$T_p = 300$ К						
ВЧ-распыление	30	0.84	0.02				
	40	0.87	0.04				
	50	0.85	0.06				
	60	0.80	0.09				
	70	0.77	0.11				

СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК

При установлении химического состава пленки исходили из отношения амплитуд оже-сигналов титана и кислорода $N = I_{Ti}/I_O$, содержание углерода в пленке определялось как отношение амплитуд оже-сигнала углерода и суммы сигналов всех трех контролируемых элементов $N_C = I_C/(I_{Ti} + I_O + I_C)$. Характер распределения эле-

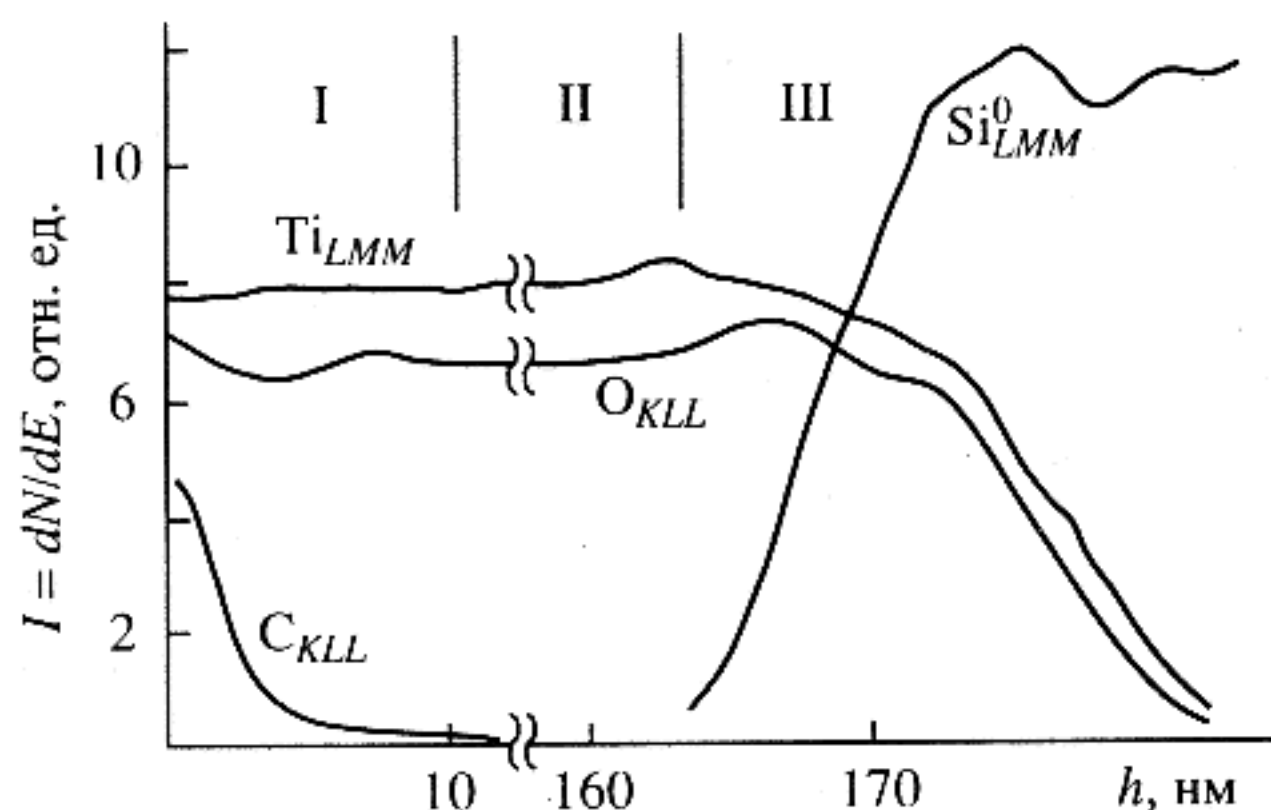


Рис. 1. Распределение химических элементов в системе TiO_2/Si . Пленка оксида титана получена методом пиролиза при $T_p = 670$ К и $V_O = 50$ об. %.

ментов по толщине для всех рассмотренных комбинаций пленка-подложка оказался однотипным, обычным для структур такого рода (рис. 1). Во всех пленках можно было выделить три области: приповерхностный слой, обогащенный углеродом, собственно пленку с постоянной стехиометрией и переходную область между пленкой и подложкой с переменной стехиометрией. Однако сама стехиометрия пленки и содержание в ней углерода, как можно увидеть из табл. 1, существенно варьировались в зависимости от метода получения и технологических параметров.

Рассмотрим сначала пиролитически осажденные пленки. В таких пленках, выращенных на кремнии, по мере роста температуры подложки происходит относительное увеличение содержания углерода и кислорода (независимо от содержания кислорода в газовой фазе). Однако гораздо сильнее изменяются эти параметры при переходе к осаждению на подложки из NaCl. Так, для такой пиролитической пленки, полученной при $T_p = 670$ К и $V_O = 50$ об. %, N составляет 0.90, а $N_C = 0.013$, тогда как для пленки, выращенной на кремнии, $N = 1.08$, $N_C = 0.55$.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что на кремнии вырастают поликристаллические пленки, структура которых, идентифицированная по картине электронной дифракции (рис. 2в), соответствует анатазу. При увеличении T_p от 620 до 720 К происходит рост размеров зерен от 12 - 15 нм до 35 - 40 нм при сохранении типа структуры пленки (рис. 2а, 2б). Вероятно, наблюдаемое возрастание доли кислорода и углерода при увеличении T_p (табл. 1) связано с изменением содержания в пленках примесей в виде органических включений типа C_xH_yO , состав и количество которых зависят от степени разложения органической части молекулы тетрабутоксититана, регулируемой температурой процесса. Пленки, осажденные на NaCl при тех же условиях, имели аморфную структуру гранулированного типа со средним размером гранул ~ 200 Å (рис. 3). Зависимость состава и структуры пиролитических пленок оксида титана от химической природы подложки свидетельствует о решающей роли поверхности и адсорбционных слоев в механизме формирования пленок этим методом. Особую роль, по-видимому, играет приповерхностный слой NaCl, обогащенный (по данным оже-спектроскопии) атомами Cl. Можно предположить, что активное взаимодействие хлорированной поверхности подложки с титансодержащими молекулами способствует образованию аморфной пленки из-за малого размера зародыша и увеличения частоты зародышеобразования. В пользу этого предположения свидетельствует и то обстоятельство, что по мере увеличения толщины пленки (т.е. при удалении от подложки и уменьшении содержания примеси Cl в пленках)

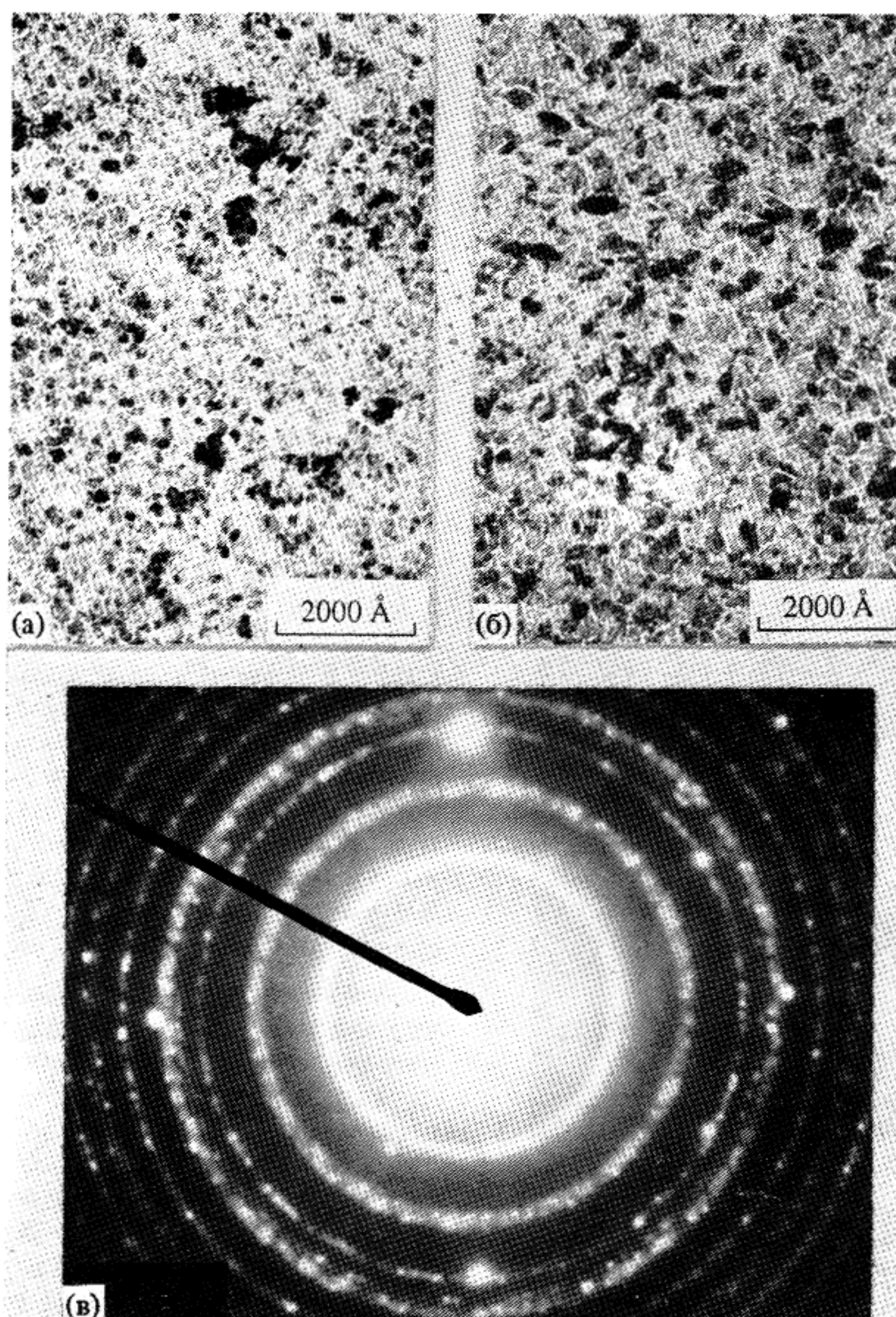


Рис. 2. Микроструктура пиролизических пленок, полученных на Si при $T_p = 620$ K, $V_O = 25$ об. % (a) и $T_p = 720$ K, $V_O = 25$ об. % (б); микродифракция (структура типа анатаза) (в).

наблюдалась самопроизвольная кристаллизация с образованием структуры анатаза. Тот факт, что наличие примеси Cl в пленках TiO_2 препятствует их кристаллизации, подтверждается результатами [10] при получении пленок методом химического осаждения. Авторы [5] полагают, что загрязнение хлором от подложки NaCl также способствует образованию анатаза при кристаллизации аморфной пленки TiO_2 . По данным [6], поверхность раздела между кварцем и пленкой стабилизирует структуру анатаза в оксиде титана, полученном гидролизом тетраизопропилтитаната.

Характер кристаллизации аморфных пленок существенно зависел от условий их получения:

повышение температуры пиролиза приводило к уменьшению стабильности аморфной пленки. Например, при получении пленки при $T_p = 720$ K и $V_O = 75$ об. % происходила самопроизвольная кристаллизация также с образованием анатаза (рис. 4). При нагреве пленок, полученных при T_p ниже 720 K (нагрев осуществлялся непосредственно в колонне микроскопа) до температуры 650 - 670 K, образовывался анатаз, а при дальнейшем ее повышении происходило полиморфное превращение в рутил (рис. 5). Согласно данным различных авторов [5, 6, 17, 22 - 25], рост кристаллитов анатаза и рутила в аморфных пленках при нагреве происходит в широком диапазоне температур.

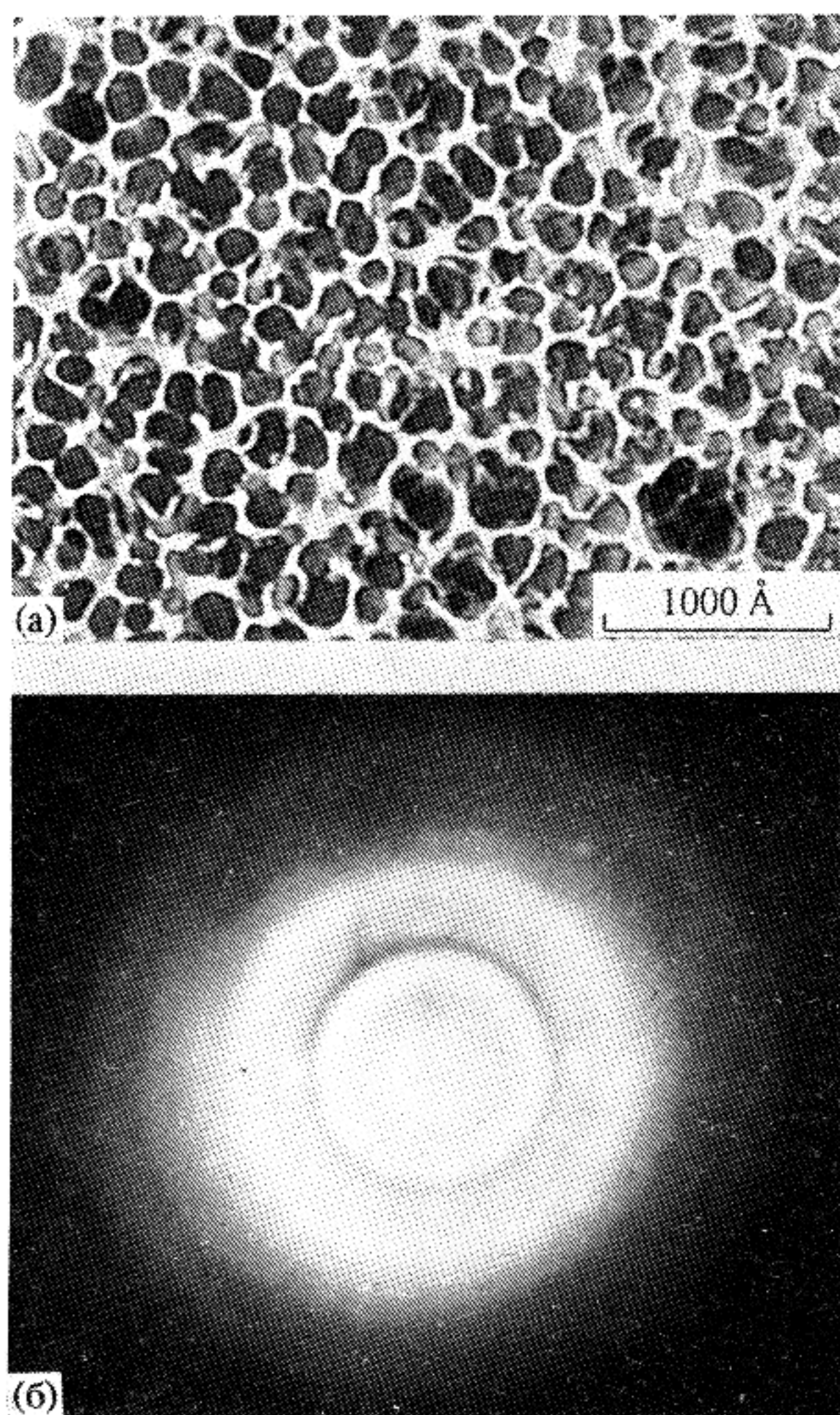


Рис. 3. Микроструктура пиролитических пленок, осажденных на NaCl (а), и микродифракция (аморфная структура) (б).

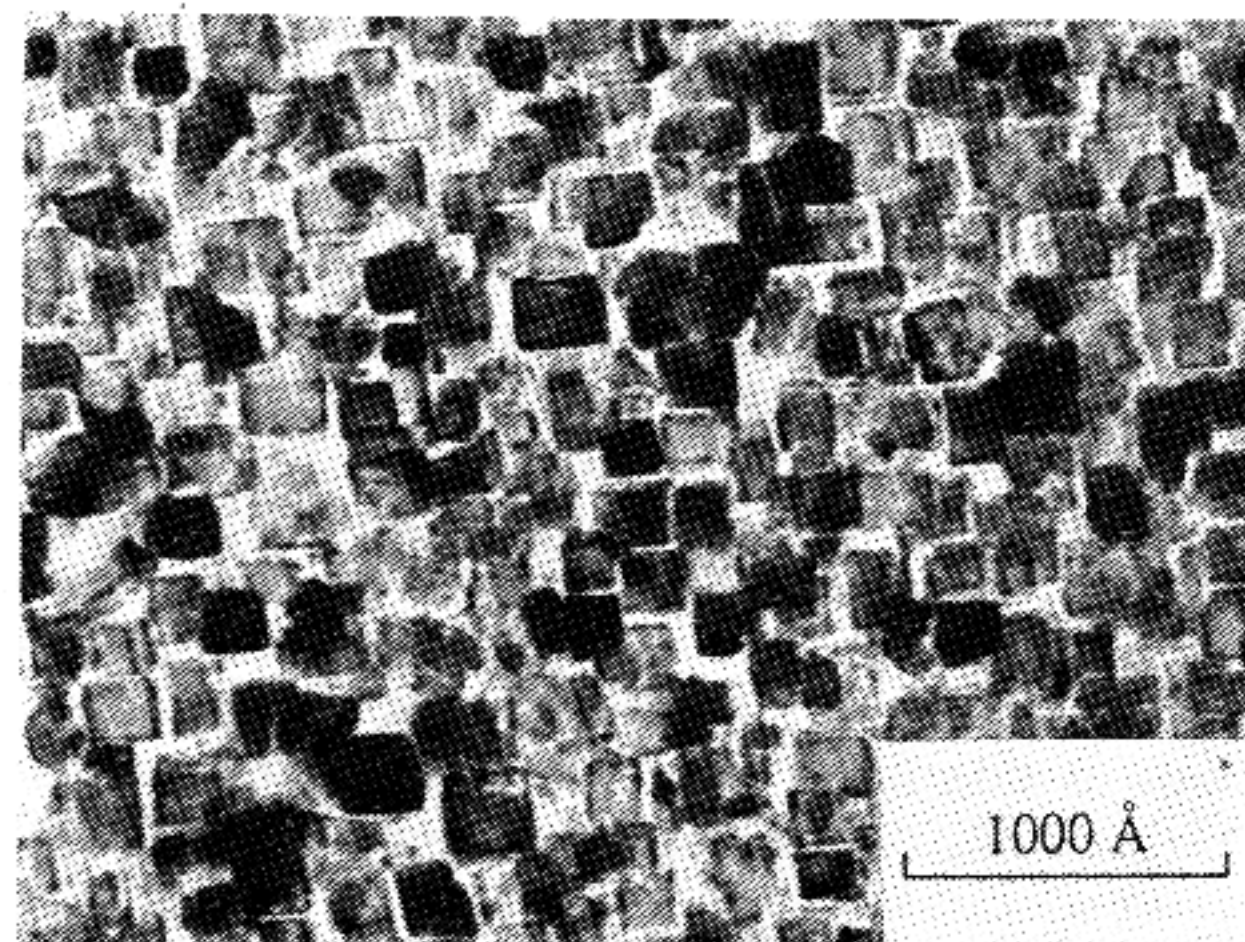


Рис. 4. Микроструктура пиролитических пленок, осажденных на NaCl, после их кристаллизации.

Пленки оксида титана, осажденные ВЧ-распылением (при котором формирование структуры также происходит в неравновесных условиях), в отличие от пиролитических пленок, всегда оказывались однородно аморфными независимо от типа подложки. Характерная микроструктура пленки показана на рис. 6. Аналогичная микроструктура у аморфных пленок с высокой пористостью часто наблюдается [26, 27]. Как показали данные атомно-силовой микроскопии, поверхность аморфной пленки оксида титана практически атомарно-гладкая (рис. 7). На изображениях поверхности отчетливо видны участки с полосами с периодичностью в 45 Å. Стехиометрия пленки при замене подложки оставалась практически неизменной. Так, для пленки, осажденной на подложке из NaCl при концентрации кислорода в 60 об. %, $N = 0.75$, $N_c = 0.09$, и для аналогичной пленки на кремниевой подложке $N = 0.80$, $N_c = 0.09$ (табл. 1). Некоторое различие в химическом составе двух таких пленок проявляется в том, что в пленках, приготовленных на NaCl, в отличие от осажденных на Si, присутствует в небольших количествах хлор (как и в пиролитических пленках на NaCl). Таким образом, эффект влияния химической природы подложки на структуру и состав пленок для метода ВЧ-распыления оказывается незначительным по сравнению с методом пиролиза.

Аморфные пленки, полученные ВЧ-распылением, легко кристаллизовались как при прямом нагреве, так и под воздействием электронного пучка в микроскопе. При этом наблюдается постепенный переход от аморфной к поликристаллической структуре (рис. 8а), происходящий путем одновременного образования по всей пленке кристаллитов размером ~ 20 Å и последующего их роста (рис. 8б). Пока размеры кристаллитов не превышали 100 - 150 Å, фазовый состав пленки определялся как смесь анатаза и рутила (рис. 8в). При дальнейшем нагреве основная часть рефлексов дифракционных картин индиферировалась на основе решетки рутила; появление слабых дополнительных линий (рис. 8г), на наш взгляд, можно связать с формированием сверхструктуры на основе рутила с параметрами решетки $a = 2\sqrt{2}a_{\text{рут}}$, $c = 2c_{\text{рут}}$. Образование такого рода сверхструктуры ранее было обнаружено у TaO_2 (решетка типа рутила) [28].

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Обратимся теперь к сравнению структуры ближнего порядка аморфных пленок, осажденных обоими методами; параметры этой структуры определялись из зависимостей интенсивности рассеянных электронов от угла рассеяния (характерные экспериментальные кривые для пленок, полученных при различных условиях, показаны

на рис. 9). На основе этих кривых были рассчитаны функции радиального распределения атомов (ФРР), представленные на рис. 10 (при нормализации кривых использовался метод Набитовича [29]; средняя линия проводилась по методу наименьших квадратов). Анализ положения и формы максимумов ФРР дают возможность определить радиусы координационных сфер $R_i(\text{\AA})$ и координационные числа K_i титана по кислороду, которые представлены в табл. 2. Для сопоставления в табл. 3 приведены межатомные расстояния в кристаллической структуре для трех фаз оксида титана.

Видно, что для пиролитических пленок первый координационный максимум ФРР характеризует длину связи Ti–O (1.91 - 1.95 $\text{\AA}$), а второй – межатомное расстояние O–O (2.66 - 2.88 $\text{\AA}$). Близость координационного числа металла по кислороду к 6 (5.4 - 5.8) указывает на то, что в аморфной фазе преимущественно стабилизируются неискаженные координационные октаэдры TiO_6 , подобные по своим параметрам октаэдрам трех кристаллических модификаций TiO_2 (табл. 3). Сохранение локальной октаэдрической конфигурации TiO_6 в аморфной фазе оксида титана было недавно подтверждено методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [33].

Пленки, приготовленные ВЧ-распылением, структура ближнего порядка которых заметно трансформируется при изменении условий получения, сильно отличаются от пиролитических. Это различие проявляется уже в строении первой координационной сферы и наиболее заметно для пленок, полученных распылением при меньших концентрациях кислорода в газовой фазе. В структуре этих пленок появляются сильно укороченные расстояния Ti–O (1.76 $\text{\AA}$) по сравнению с межатомным расстоянием в обычном координационном октаэдре TiO_6 (табл. 3). Подобный эффект, т.е. фактически уменьшение радиуса четырехвалентного титана, всегда имеет место при сокращении числа ближайших соседей атома Ti^{4+} . Наименьшее значение радиуса Ti^{4+} достигается в случае четырех ближайших соседей. Это хорошо соответствует полученным значениям КЧ 4.6 - 4.7.

Вид ФРР всех исследованных аморфных пленок свидетельствует о том, что наличие некоторого порядка в расположении атомов имеет место в пределах расстояния 7 - 8 $\text{\AA}$ от центрального атома. В этих пределах могут разместиться 2 - 3 полиэдра. Для понимания их расположения друг относительно друга полезно проанализировать упаковку координационных октаэдров в кристаллических фазах. Полиморфные модификации TiO_2 отличаются как раз по упаковке координационных октаэдров с вершинными и реберными контактами. Так, в структуре анатаза каждый октаэдр имеет четыре общих ребра с соседними ок-

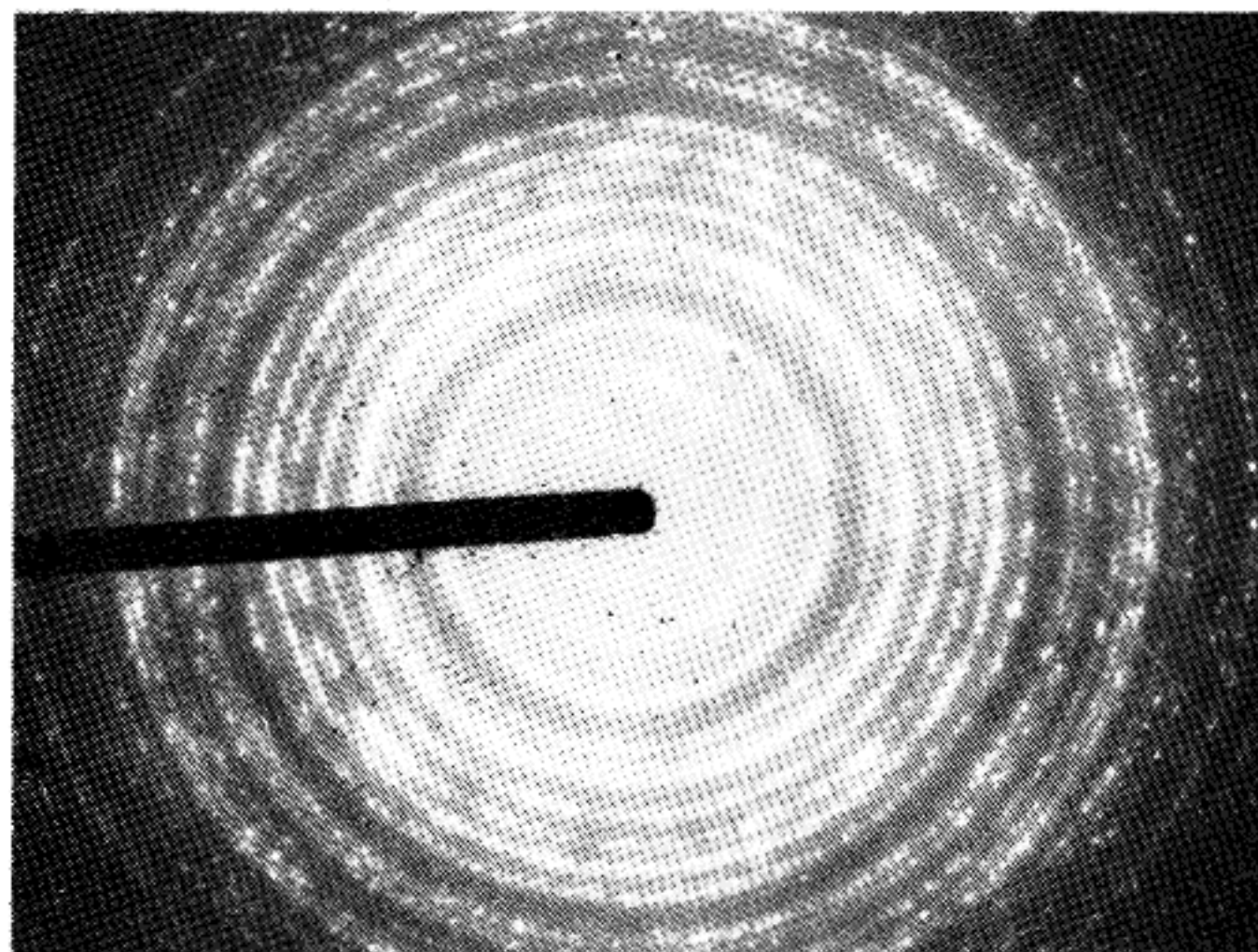


Рис. 5. Микродифракция от пиролитических пленок, осажденных на NaCl, после их нагрева до 800 K (структура типа рутила).

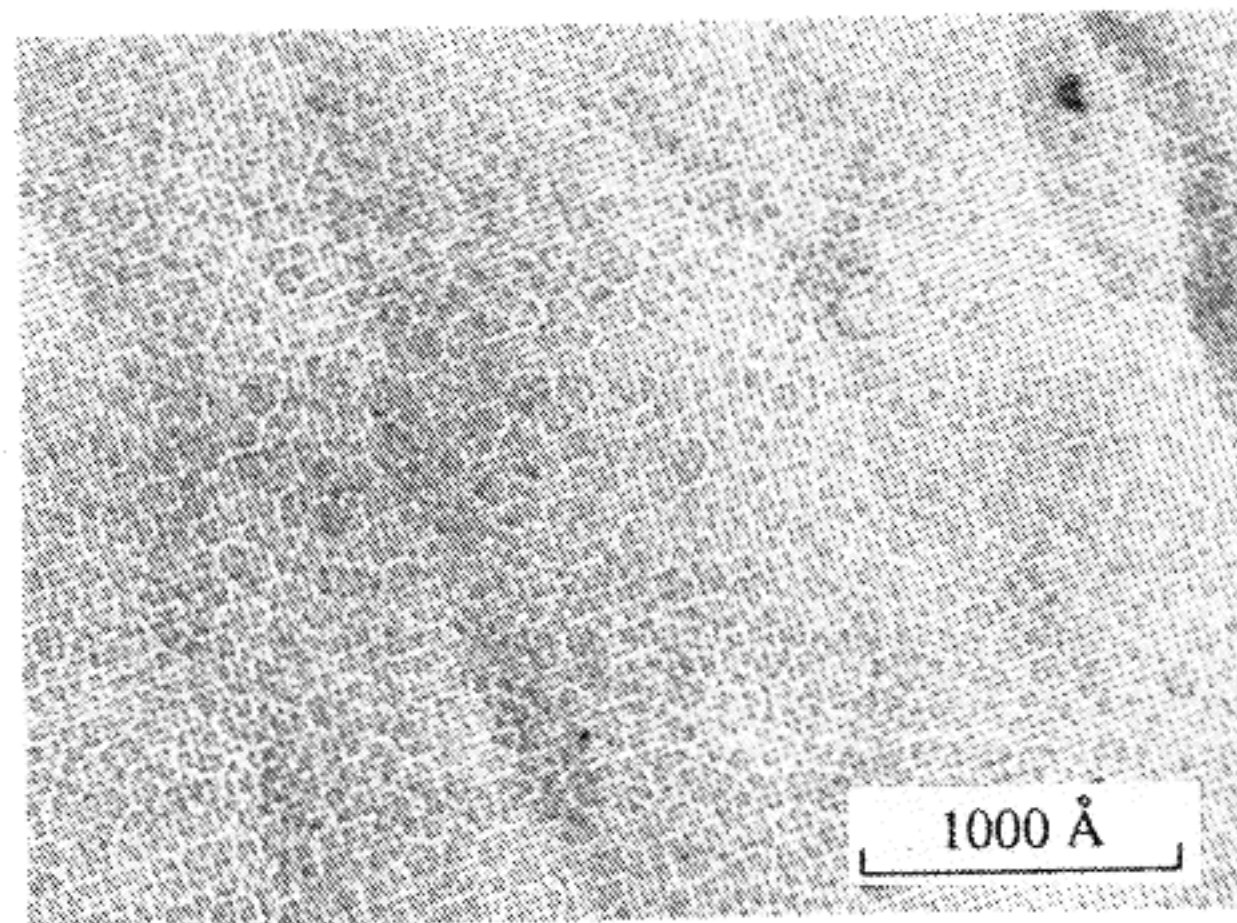


Рис. 6. Микроструктура аморфных пленок, полученных ВЧ ионно-плазменным распылением при $V_0 = 60$ об. %.

таэдрами, в бруките – три, а в рутиле – два. Как известно, в структурах анатаза, брукита и $\beta\text{-TiO}_2$ встречается общий мотив – зигзаг с толщиной в один октаэдр при длине звена в два октаэдра (рис. 11а). Каждый вариант пространственного расположения атомов характеризуется набором отношений координационных радиусов к первому из них (хотя некоторые числа в этом ряду могут совпадать для разных конфигураций). Соответствующие экспериментальные значения R_i/R_1 приведены в табл. 2; первые три числа относятся к самому октаэдру, а последующие – уже связаны взаимной ориентацией соседних октаэдров. Сравним эти отношения с рассчитанными значениями, которые должны появиться для случаев того или иного способа соединения октаэдров между

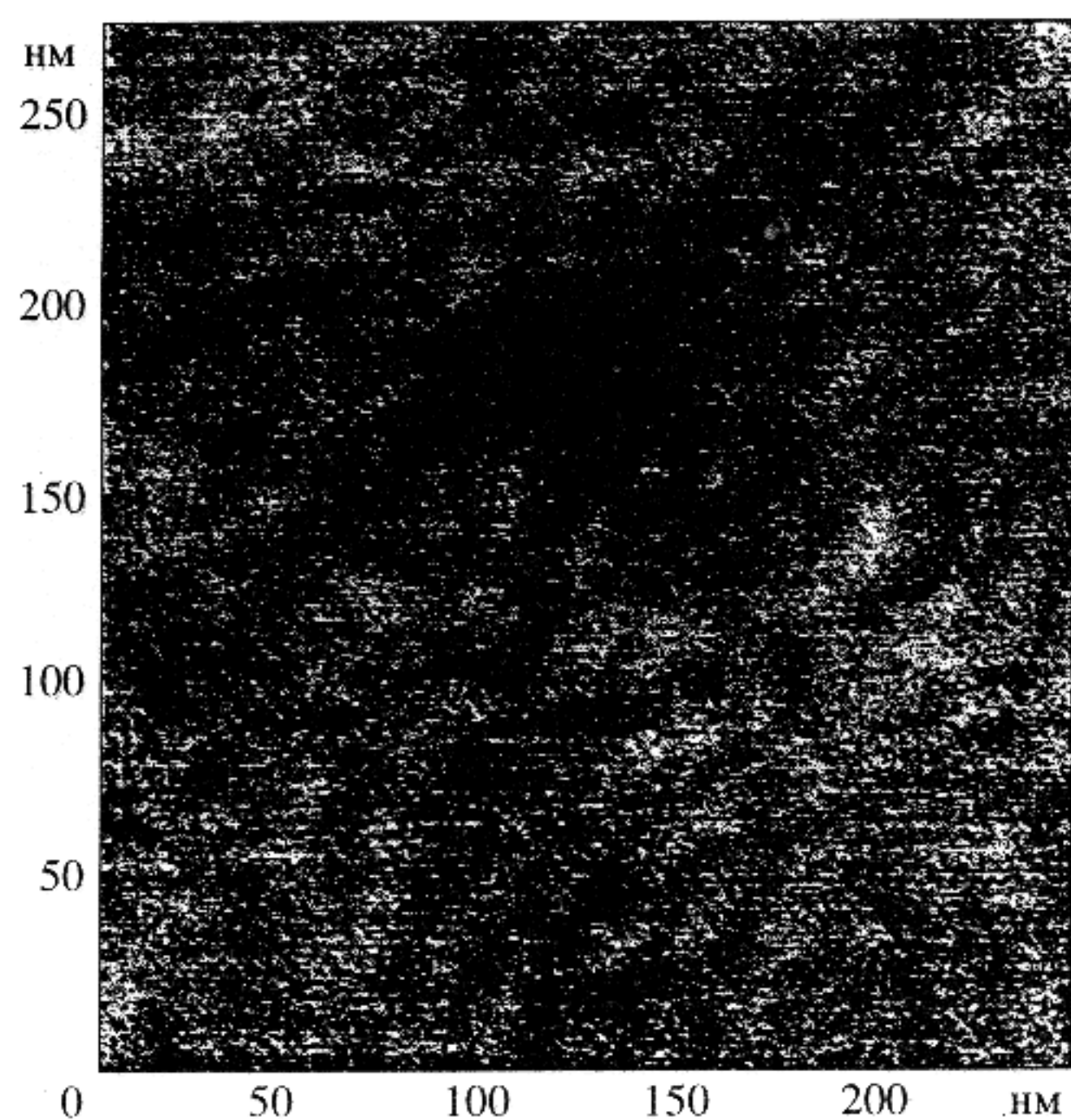


Рис. 7. Изображение поверхности аморфной пленки, осажденной ВЧ-распылением на Si при $V_O = 60$ об. %, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

собой (табл. 4). Оценка влияния искажений полиэдров, которые имеют место в реальной структуре, показала, что на общем характере картины вносимые ими изменения межатомных расстояний не сказываются. Так, деформация координа-

ционных октаэдров, свойственная реальной структуре анатаза, меняет межатомные расстояния не более чем на $0.06 \text{ \AA}$.

Такое сравнение показывает, что для пироли- тических пленок в основном характерны ребер- ные контакты октаэдров TiO_6 наподобие общего структурного мотива (рис. 11а) анатаза и рутила. Появление небольшого количества гранных кон- тактов октаэдров (рис. 11б) возможно из-за того, что молекулы тетрабутоксититана распадаются не до конца и в растущую пленку встраиваются органические группы, обнаруживаемые оже-спек- троскопией. Основной структурной единицей в алкоксидах титана является тример типа $\text{Ti}_3(\text{OR})_{12}$ (R – соответствующие органические группы, в которых координационные октаэдры имеют общие грани). Более высокополимерные вещества образуются обобщением ребер сосед- них октаэдров вместо обобщения их граней [34]. В процессе кристаллизации при нагреве орга- нические остатки выгорают и вследствие этого гранные контакты трансформируются в ре- берные.

Уменьшение координационного числа по сравнению с расчетным значением, равным 6 (октаэдр), говорит о присутствии определенного количества полиэдров с пятерной координацией металла по кислороду – четырехугольных пирамид. Относительное количество таких полиэд- ров наиболее высоко в пленке, приготовленной при $T_p = 670 \text{ K}$ и $V_O = 75$ об. % (КЧ для нее мини- мально – 5.4).

Таблица 2. Параметры ближнего порядка аморфных пленок оксида титана

Метод получения	Условия получения		$R_1(K_1)$ R_1/R_1	R_2 R_2/R_1	R_3 R_3/R_1	R_4 R_4/R_1	R_5 R_5/R_1	R_6 R_6/R_1	R_7 R_7/R_1	$R_8, \text{\AA}$ R_8/R_1
	$T_p, \text{ K}$	$V_O, \text{ об. \%}$								
Окислительный пиролиз	620	75	1.91 (5.6)	2.66	3.38	4.41	5.19	6.22	6.81	7.48
			1.0	1.39	1.77	2.31	2.72	3.26	3.57	3.92
	670	75	1.95 (5.4)	2.99	3.54	4.29	4.87	5.47	6.14	6.72
			1.0	1.53	1.82	2.20	2.50	2.81	3.15	3.45
		25	1.95 (5.8)	2.80	3.68	4.55	6.36	6.92	–	–
ВЧ-распыление	300	50	1.76 (4.7)	2.45	3.05	3.76	4.27	5.05	5.75	6.31
			1.0	1.39	1.73	2.14	2.43	2.87	3.27	3.59
	300	60	1.76 (4.6)	2.16	3.17	3.70	4.59	5.14	5.95	6.50
			1.0	1.23	1.80	2.10	2.61	2.92	3.38	3.69
	300	70	2.00 (6.0)	2.60	3.14	3.88	4.64	5.29	5.77	6.40
			1.0	1.30	1.57	1.94	2.32	2.65	2.89	3.20

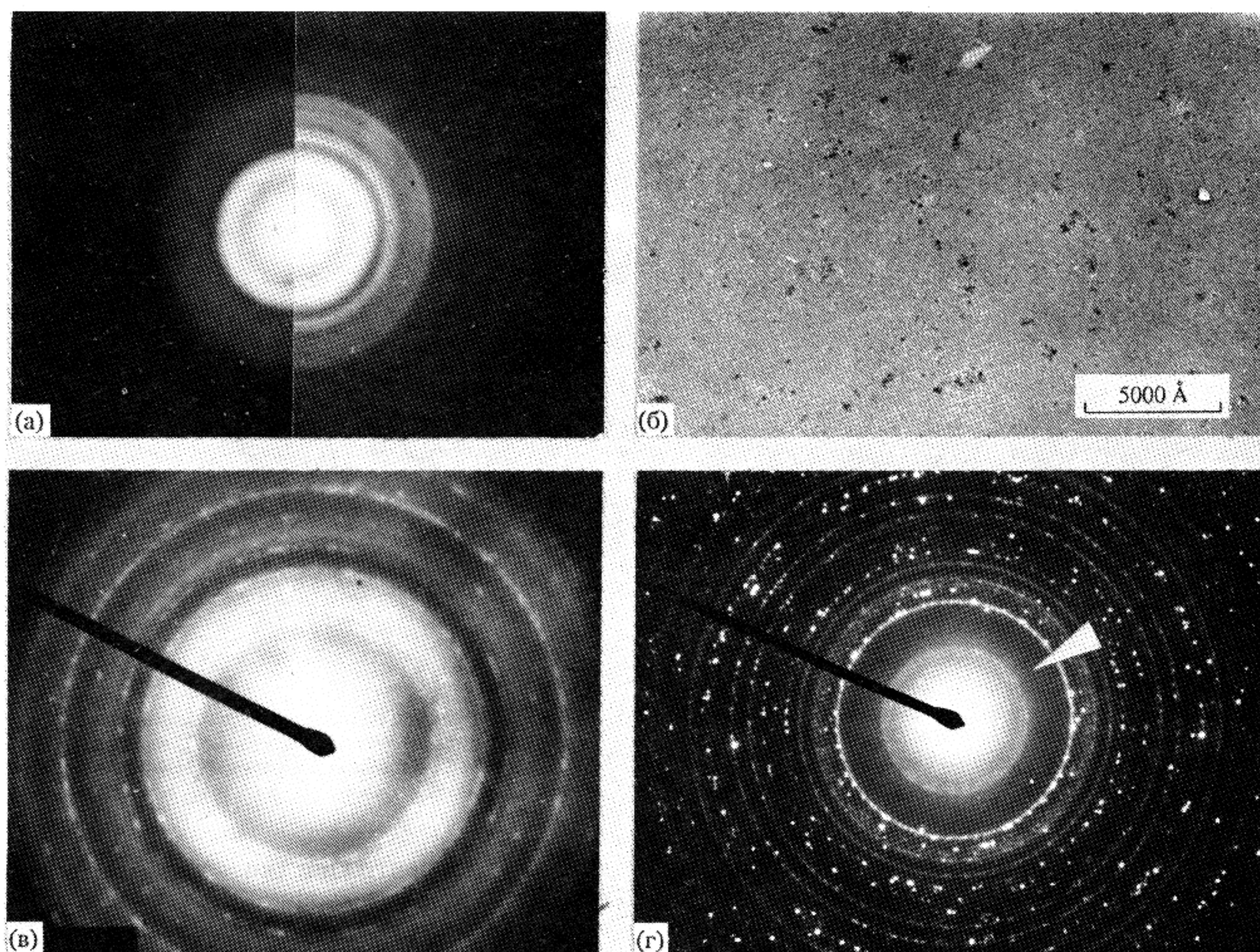


Рис. 8. Влияние нагрева на структурное состояние пленок, полученных ВЧ-распылением при $V_0 = 60$ об. %: изменение микродифракции при кристаллизации аморфной пленки (а); образование анатаза и рутила (б, в); появление сверхструктурных рефлексов рутила (отмечено стрелкой) (г).

Ближний порядок, подобный анатазному, наблюдали в [4] для аморфных пленок, полученных анодным окислением титана. При моделировании кривой интенсивности было обнаружено, что на-

ибольшее совпадение с экспериментом достигается для семи координационных октаэдров, вписывающихся в сферу диаметром 8.5 Å.

В случае пленок, полученных ВЧ-распылени-

Таблица 3. Межатомные расстояния в координационных октаэдрах кристаллической структуры TiO_2 и радиусы ионов титана

Тип структуры	Межатомные расстояния, Å			Тип структуры	Межатомные расстояния, Å		
Анатаз [30]	4Ti–O 1.937	2Ti–O 1.964	O–O 2.802	Брукит [31]	Ti–O 1.99; 2.04; 1.94; 1.87; 1.92; 2.00		
	O–O 2.446	O–O 3.040			O–O 2.49 – 3.00		
Рутил [30]	4Ti–O 1.946	2Ti–O 1.984	O–O 2.779	Физические радиусы [32]	Ti ³⁺ 0.81 (КЧ 6); Ti ⁴⁺ 0.56 (КЧ 4)		
	O–O 2.526				Ti ⁴⁺ 0.67 (КЧ 5); Ti ⁴⁺ 0.75 (КЧ 6)		

Таблица 4. Отношение R_i/R_1 при различных способах соединения двух координационных октаэдров

Тип соединения октаэдров	R_1/R_1	R_2/R_1	R_3/R_1	R_4/R_1	R_5/R_1	R_6/R_1	R_7/R_1	R_8/R_1
Гранью	1.00	1.15	1.41	1.90	2.00	2.31	2.73	
Ребром	1.00	1.41	1.73	2.00	2.23	2.45	2.83	3.16
Вершиной	1.00	1.41	2.00	2.24	2.83	3.00	3.16	4.00

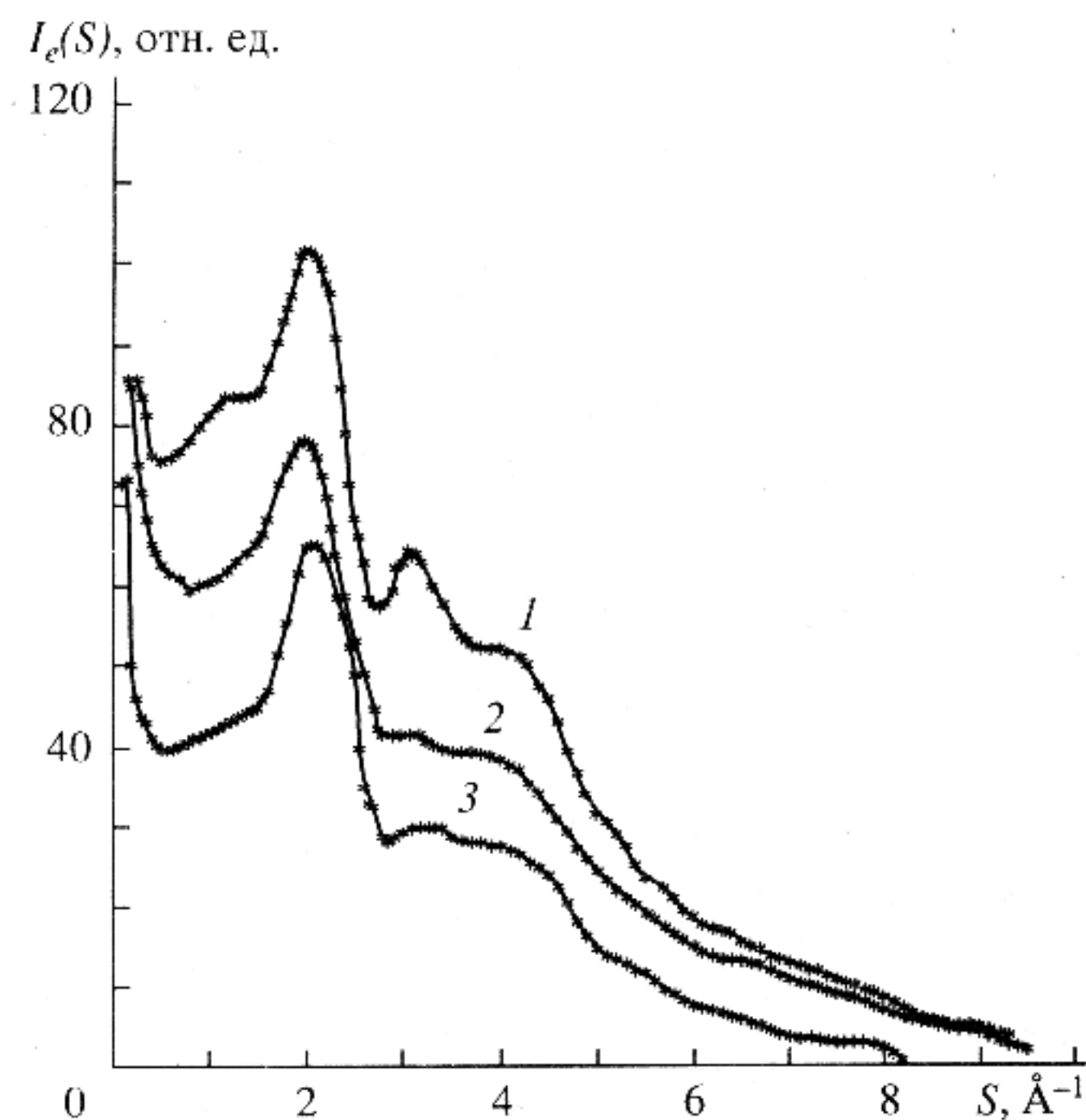


Рис. 9. Экспериментальные кривые интенсивности рассеянных электронов $I_e(S)$ для аморфной пиролитической пленки (1) ($T_n = 670$ К, $V_O = 25$ об. %) и пленок, полученных ВЧ-распылением при $T_n = 300$ К и $V_O = 60$ об. % (2) и $V_O = 50$ об. % (3) (подложка NaCl).

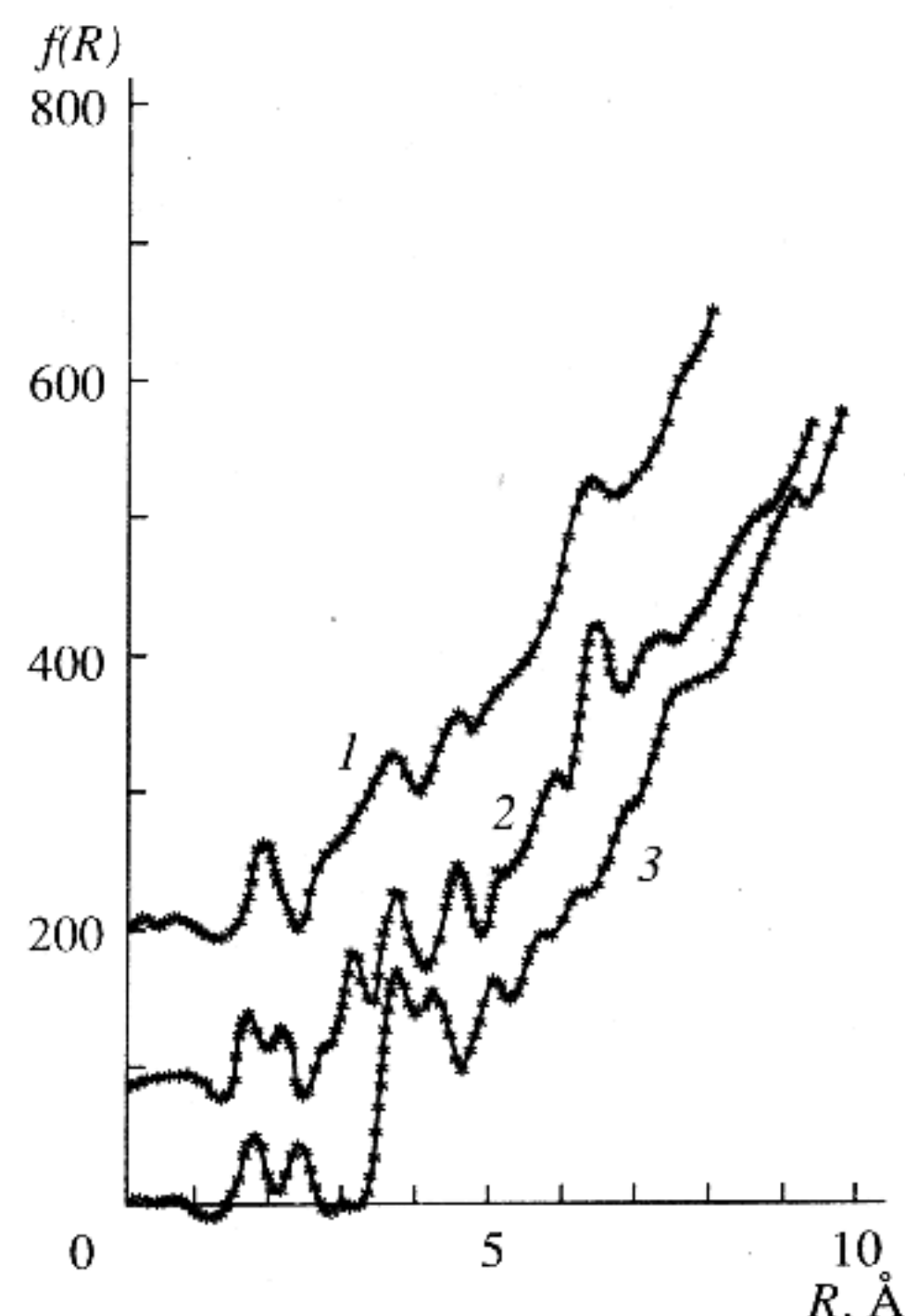


Рис. 10. Функции радиального распределения атомов $f(R)$ для пиролитической пленки ($T_n = 670$ К, $V_O = 25$ об. %) (1) и пленок, полученных ВЧ-распылением при $T_n = 300$ К и $V_O = 60$ об. % (2) и $V_O = 50$ об. % (3).

ем, отношения координационных максимумов также соответствуют реберному контакту двух координационных октаэдров, но имеющих расстояние Ti–O 1.765 Å (см. табл. 3, 4). Однако координационное число в первой сфере сильно отличается от октаэдрического значения 6 (за исключением пленки, полученной при максимальном содержании кислорода): это число составляет 4.6 – 4.7. Координационное число, близкое к 5, может в нашем случае возникнуть лишь в двух следующих конфигурациях. Во-первых, если в основе структуры лежит тетраэдр и два тетраэдра TiO_4 соединяются гранью так, что в первую координационную сферу в дополнение к четырем атомам кислорода попадает атом металла. И во-вторых, если структурной основой является квадратная пирамида с межатомным расстоянием Ti–O 1.76 Å, которую можно рассматривать и как октаэдр, имеющий вакансию по кислороду. Сравнение с экспериментальными данными отношений межатомных расстояний для обоих вариантов позволяет сделать выбор в пользу второго. Итак, можно предположить, что в данном случае в качестве структурной единицы аморфного оксида титана следует рассматривать квадратную пирамиду TiO_5 (пирамида такого типа трансформируется в несимметричный октаэдр). Подобные квадратные пирамиды и искаженные октаэдры в первой координационной сфере были установлены в структуре оксидов ванадия [35]. При уве-

личении концентрации кислорода в газовой фазе до 70 об. % в аморфной структуре в качестве основной структурной единицы стабилизируется уже правильный октаэдр TiO_6 . Изменение структуры ближнего атомного порядка аморфных пленок, полученных ВЧ-методом, сопровождается вариацией показателя преломления от 2.13 ($V_O = 50$ об. %) – 2.19 ($V_O = 60$ об. %) до 2.31 ($V_O = 70$ об. %).

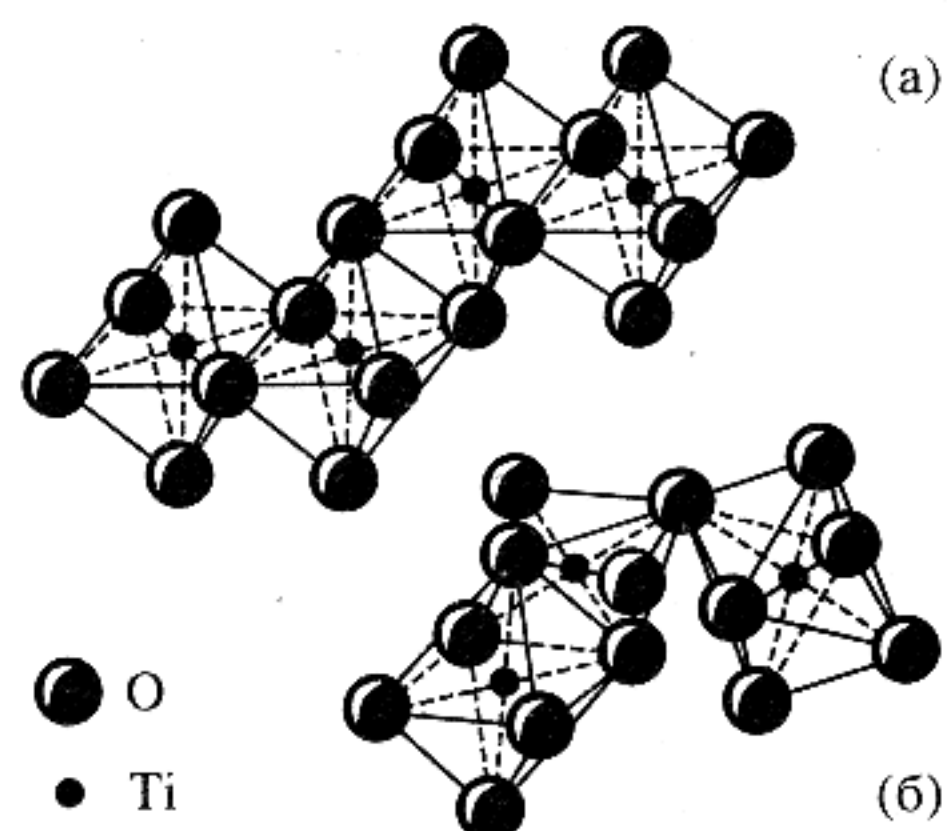


Рис. 11. Общий структурный мотив полиморфных модификаций TiO_2 (а); один из вероятных элементов аморфной структуры пиролитической пленки (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование ближнего атомного порядка показывает, что структура аморфных пленок TiO_2 , осажденных в разных условиях и характеризующихся различным содержанием кислорода и углерода, отличается заметным образом. Эти различия отражаются на стабильности аморфной структуры и процессах кристаллизации. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии сложной многофакторной зависимости структуры и состава пленок от метода и условий получения, что порождает значительное различие физических свойств этих пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970. 320 с.
2. Burns G.R. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 2095.
3. Blondeau G., Froelicher M., Froment M. et al. // J. Less-Common Metals. 1977. V. 56. P. 215.
4. Blondeau G., Froelicher M., Froment M. et al. // J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1977. V. 2. P. 27.
5. Saito Y., Kaito Ch., Naiki T. // Japan. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. P. L124.
6. Fitzgibbons E.T., Sladek K.J., Hartwig W.H. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 735.
7. Lu J.-P., Wang J., Raj R. // Thin Solid Films. 1991. V. 204. P. L13.
8. Turkovic A., Ivanda M., Drasner A. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 198. P. 199.
9. Yeung K.S., Lam Y.W. // Thin Solid Films. 1983. V. 109. P. 169.
10. Aarik J., Aidla A., Unstare T. // J. Crystal Growth. 1995. V. 148. P. 268.
11. Grossklau W., Bunshah R.F. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 593.
12. Ohwaki T., Taga Y. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 1664.
13. Brudnik A., Czternastek H., Zakrzewska K. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 199. P. 45.
14. Kinbara A., Kusano E., Baba S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. P. 1483.
15. Welsch E., Lieder G., Walther H.-G. et al. // Thin Solid Films. 1982. V. 91. P. 321.
16. Schiller S., Beister G., Sieber W. et al. // Thin Solid Films. 1981. V. 83. P. 239.
17. Bange K., Ottermann C.R., Anderson O. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 197. P. 279.
18. Ohmori A., Park K.-C., Inuzuka M. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 201. P. 1.
19. Fukushima K., Takaoka G.H., Yamada I. // Japan. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 3561.
20. Nozoye H., Nishimiya N., Sato H. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 231.
21. Merlin R., Perry T.A. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 852.
22. Hsu L.S., Rujkorakarn R., Sites J.R. et al. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 3475.
23. Sankur H., Gunning W. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 4747.
24. Takahashi Y., Matsuoka Y. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 2259.
25. Gasgnier M., Lagnel F., Poumellec B. et al. // Thin Solid Films. 1990. V. 187. P. 39.
26. Nakahara S. // Thin Solid Films. 1977. V. 45. P. 421.
27. Leamy H.J., Dirks A.G. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3430.
28. Хитрова В.И., Ключковская В.В., Пинскер З.Г. // Кристаллография. 1967. Т. 12. С. 1044.
29. Набитович И.Д., Стецов Я.И., Волощук Д.И. // Кристаллография. 1967. Т. 12. С. 584.
30. Cromer D.T., Herrington K. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4708.
31. Baur W.H. // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 214.
32. Современная кристаллография в 4-х т. Т. 2. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
33. Jobin M., Taborrelly M., Desconts P. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 5149.
34. Неорганические полимеры / Ред. Стоун Ф., Грэхем В. М.: Мир, 1965. 428 с.
35. Mosset A., Lecante P., Galy J. et al. // Philos. Mag. B. 1982. V. 46. P. 137.