

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344:539.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
СИНТЕЗА ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ  
И ЕГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

© 2023 г. В. А. Шестаков<sup>a, b, \*</sup>, В. А. Селезнев<sup>c</sup>, С. В. Мутилин<sup>c</sup>, В. Н. Кичай<sup>a</sup>, Л. В. Яковкина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,  
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008 Россия

<sup>c</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование процесса синтеза пленок оксидов ванадия при разных температурах из прекурсора тетраakis-этилметиламинованадий  $V[NC_3H_8]_4$  в присутствии кислорода и атмосфере аргона. При термодинамическом моделировании использовали метод расчета химических равновесий, основанный на минимизации энергии Гиббса системы. В экспериментальной части работы для синтеза пленок применяли методику атомно-слоевого осаждения. Результаты термодинамического моделирования и экспериментальные данные соответствуют друг другу и могут быть использованы для разработки методик синтеза пленочных покрытий на основе оксидов ванадия.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, атомно-слоевое осаждение, тонкие пленки, диоксид ванадия, пентаоксид ванадия

DOI: 10.31857/S0044457X23600019, EDN: SOHBQS

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид ванадия ( $VO_2$ ) относится к сильно-коррелированным электронным квантовым материалам, в котором проявляется сверхбыстрый (26 фс) [1] обратимый фазовый переход I рода полупроводник–металл при температурах  $68^\circ C$  [2–5]. При этом в нем происходит структурный фазовый переход: моноклинная ( $VO_2(M)$ ) кристаллическая решетка преобразуется в тетрагональную ( $VO_2(R)$ ). Фазовый переход в  $VO_2$  сопровождается резким изменением (на несколько порядков по величине) его электрических и оптических характеристик [6–9]. Такие уникальные свойства фазового перехода в  $VO_2$  открывают многообещающие возможности для применения этого соединения в ряде новых устройств электроники и фотоники, в частности в нейроморфных системах, резистивных переключателях, элементах памяти, тепловых переключателях, голографических носителях информации, перестраиваемых отражающих зеркалах, энергоэффективных окнах и многих других [10–19].

Отмеченный фазовый переход сопровождается изменением постоянной решетки почти на 1%, что приводит к появлению сильных механических напряжений в материале  $VO_2$  с последующим образованием трещин [20]. Поэтому, как правило,  $VO_2$  синтезируется в виде тонких пленок [21–27]. В настоящее время используется широкий набор методов для получения пленок  $VO_2$ : золь-гель метод [28], магнетронное распыление [29], химическое осаждение из газовой фазы [30] и др. [31–33]. Наиболее контролируемым, позволяющим синтезировать предельно тонкие однородные слои  $VO_2$ , является атомно-слоевое осаждение (АСО) [34]. Суть метода заключается в постоянной подаче инертного газа-носителя в камеру-реактор и раздельному попеременному введению газообразных реагентов в этот поток так, что химические реакции, приводящие к росту пленок, протекают только в хемосорбированных слоях, т.е. с исключением реакций в газовой фазе.

Одна из основных трудностей в синтезе высококачественных пленок  $VO_2$  заключается в нали-

чии в системе V—O многих оксидных форм и различных полиморфов [35]. Ванадий может существовать в четырех степенях окисления: 2+, 3+, 4+, 5+, в результате фазовая диаграмма V—O богата различными оксидами ванадия, которые могут образовываться в пленке. Отдельную задачу представляет формирование кристаллических пленок VO<sub>2</sub> сразу в процессе низкотемпературного АСО, при котором, как правило, получают кристаллические пленки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или аморфные пленки VO<sub>x</sub>, которые с помощью послеростового термического отжига переводятся в VO<sub>2</sub> [36–39].

Цель настоящей работы состояла в определении возможности установления оптимальных условий синтеза пленок VO<sub>2</sub> на кремнии методом АСО с использованием в качестве прекурсора тетракис-этилметиламинованадий V[NC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>4</sub> (ТЕМАV) на основе термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование используется для расчета содержания конденсированных фаз и состава газовой фазы в системе, находящейся в термодинамическом равновесии. Оно позволяет предсказать образование фаз и фазовых комплексов<sup>1</sup>, образующихся в результате процессов синтеза, поэтому широко используется для описания процессов получения покрытий из газовой фазы [40–43]. Например, результаты термодинамического моделирования CVD-процесса в системе Si—B—N—C—H [40] показали возможность образования тех же самых фазовых комплексов, которые экспериментально получены в работе [44]. В работе [43] результаты моделирования не только полностью соответствуют экспериментальным данным, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

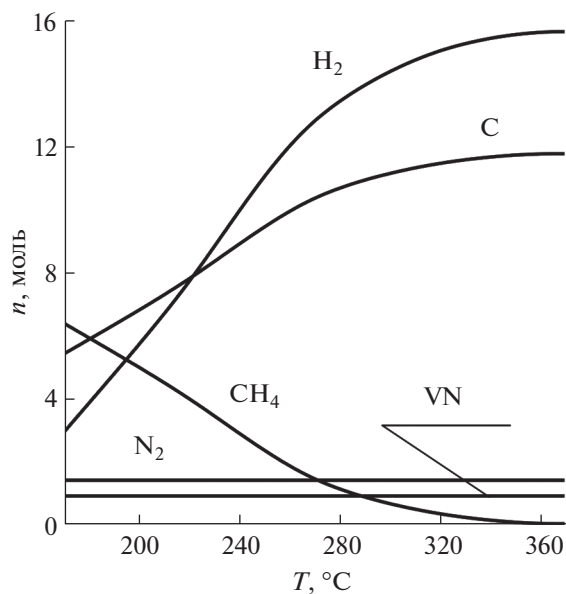
**Методика термодинамического расчета.** Равновесный состав газовой фазы и фазовых комплексов определяли посредством минимизации энергии Гиббса системы при заданных  $T$  и  $P$ . В процессе расчета использовали базу данных и стандартное программное обеспечение банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ) [45]. В качестве дополнения применяли термодинамические данные по оксидам, карбидам и нитридам ванадия из [46, 47]. При расчете принимали следующие допущения. Предполагали, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм (специй); химический состав системы в зоне осаждения соответствует эле-

ментному составу входной газовой смеси, а газовая фаза в зоне осаждения находится в термодинамическом равновесии с конденсированными фазами. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ:  $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $C_p^0 = f(T)$ , имеющиеся в вышеуказанном банке данных и приведенных выше дополнительных источниках. Из-за отсутствия информации о термодинамических свойствах возможных в системе фаз переменного состава эти фазы не учитывали.

**Синтез тонких пленок оксидов ванадия.** Тонкие пленки VO<sub>x</sub> осаждали на подложках Si(100) и SiO<sub>2</sub>/Si методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (ПС-АСО) с чередующимися импульсами ТЕМАV в качестве прекурсора ванадия и плазмы Ag/O<sub>2</sub> в качестве окислителя. Процесс осаждения проводили при трех различных температурах подложки (150, 170, 200°C) и давлении 30 Па в реакторе SI ALD LL (Sentech, Германия) [48], оснащенном лазерным эллипсометром для мониторинга процесса АСО в режиме реального времени (ALD-RTM, Sentech). Схема реактора подробно описана в работах [49, 50]. Подложки помещали на массивный заземленный металлический электрод-нагреватель, температуру которого задавали с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  программным ПИД-регулятором. В качестве газа-носителя ТЕМАV и для продувки камеры реактора использовали Ag высокой чистоты (99.9998%) с расходом 100 ст. см<sup>3</sup>/мин. Источник с прекурсором и газовые линии его подачи подогревали до температуры 90°C для исключения его конденсации. Через источник плазмы пропускали аргон с расходом 120 ст. см<sup>3</sup>/мин. Во время этапа плазмы через источник плазмы пропускали кислород (высокой чистоты 99.999%) с расходом 120 ст. см<sup>3</sup>/мин, а по линии прекурсора продолжал поступать аргон. Плазму генерировали удаленным источником емкостно-связанной плазмы (ССР), так, что в процессе ПС-АСО подложка была расположена отдельно от области генерации плазмы, удалена от высокоэнергетических ионов и ультрафиолетового излучения, которые могли бы привести к повреждению поверхности подложки [49, 50]. Используемый источник ССР работал на частоте 13.56 МГц при мощности плазмы 200 Вт.

Каждый цикл ПС-АСО состоял из четырех этапов: 1) импульс паров прекурсора ТЕМАV длительностью 80 мс; 2) продувка Ar; 3) импульс кислородной плазмы; 4) продувка Ag. В экспериментах кроме температуры подложки задавали длительность воздействия кислородной плазмой во втором полцикле осаждения, которая составляла 15 или 60 с. Цикл периодического осаждения

<sup>1</sup> Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в равновесии между собой, а также с газовой фазой.

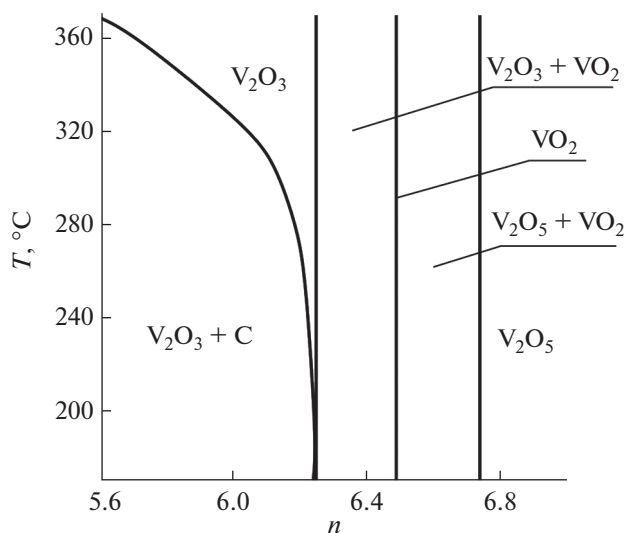


**Рис. 1.** Содержание конденсированных фаз в фазовом комплексе и молекулярных форм в газовой фазе, образующихся при разложении 1 моля  $V(NC_3H_8)_4$ .

повторяли до тех пор, пока не достигали желаемой толщины пленки 5 или 30 нм.

Перед загрузкой в реактор подложки химически обрабатывали в смеси  $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$  в течение 15 мин, промывали в чистой деионизованной воде и высушивали струей чистого сухого воздуха. После загрузки подложек в реактор по линиям плазмы и прекурсора подавали аргон, в реакторе задавали давление 30 Па и в течение 30 мин достигали стабилизации температуры подложки. Перед началом процесса ПС-АСО проводили обработку подложек кислородной плазмой в течение 10 мин при мощности 200 Вт без подачи прекурсора в реактор. Данная обработка способствовала удалению углеродно-органических загрязнений с поверхности подложки. Динамику процесса осаждения, толщину пленок оксидов ванадия, а также скорость их роста за цикл определяли *in situ* методом эллипсометрии.

**Характеризация синтезированных пленок.** Фазовый состав кристаллической структуры получаемых пленок исследовали методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ , шаг 0.03, накопление 1–5 с в режиме  $\theta - 2\theta$ ). Индицирование дифрактограмм проводили с использованием программы Search Match и данных картотеки PDF [51]. Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре T64000 Horiba Jobin Yvon со спектральным раз-



**Рис. 2.** Зависимость характера фаз и фазовых комплексов, образующихся во второй стадии процесса, от величины параметра  $n$ .

решением  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Для возбуждения использовали линию  $Ag^+$ -лазера с длиной волны 514.5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамическое моделирование.** Первая стадия процесса синтеза представляет собой разложение прекурсора ТЕМАВ ( $V(NC_3H_8)_4$ ). Расчеты проводили для процесса разложения одного моля этого соединения в присутствии аргона при давлении 30 Па, в интервале температур 170–370°C. В процессе расчета учитывали возможность образования следующих конденсированных фаз: V, VN,  $VN_{0.465}$ ,  $V_2C$ ,  $VC_{0.88}$ , C (графит), а также 77 молекулярных форм газовой фазы.

Как показали расчеты, единственным фазовым комплексом, образующимся в данных условиях, является  $VN + C$ . На рис. 1 показано содержание нитрида ванадия и графита в фазовом комплексе, а также различных молекулярных форм ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) в газовой фазе в зависимости от температуры реактора.

Как можно видеть из рис. 1, содержание графита в комплексе уменьшается с понижением температуры синтеза. Учитывая это обстоятельство, а также, что температура разложения  $V(NC_3H_8)_4$  около 170°C [36], можно сделать вывод об оптимальности температуры 170°C для данной реакции<sup>2</sup>. Дополнительные расчеты показали, что изменение общего давления в реакторе в ин-

<sup>2</sup> Чем меньше графита будет в фазовом комплексе, тем меньше кислорода (и времени) потребуется для осуществления второй стадии процесса.

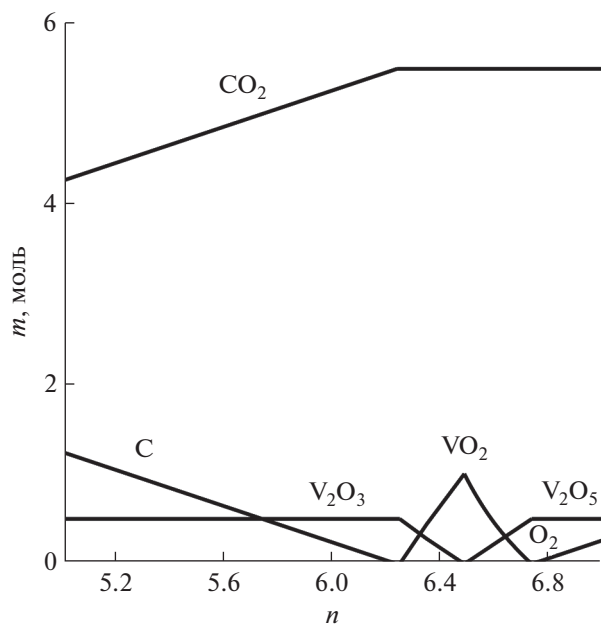
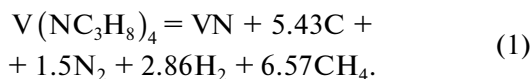


Рис. 3. Содержание фаз в фазовых комплексах, а также молекулярных форм в газовой фазе на второй стадии процесса синтеза в зависимости от величины параметра  $n$ .

тервале 10–100 Па не меняет тенденций, показанных на рис. 1.

Вторая стадия синтеза предполагает взаимодействие фазового комплекса, образовавшегося на первой стадии, с кислородом. При синтезе в условиях давления 30 Па и температуры 170°C этот комплекс включает в себя 1 моль VN и 5.43 моля графита что соответствует реакции (рис. 1):

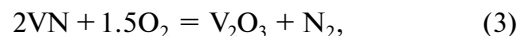


Далее расчеты проводили для этого комплекса. В процессе расчета учитывали возможность образования следующих конденсированных фаз:  $\text{V}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_8\text{O}_{15}$ ,  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{V}_5\text{O}_9$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$  (две фазы),  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{VN}_{0.465}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{VC}_{0.88}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{C}$  (графит), а также 48 молекулярных форм газовой фазы.

Состав системы, рассматриваемой при моделировании второй стадии синтеза, может быть представлен в виде  $\text{Ar} + 5.43\text{C} + \text{VN} + n\text{O}_2$ . На рис. 2 представлена диаграмма, показывающая какие фазы и фазовые комплексы образуются в системе при различных значениях параметра  $n$  в диапазоне температур 170–370°C и давлении 30 Па. Отметим, что чистому  $\text{VO}_2$  отвечает значение  $n = 6.49$ .

На рис. 3 показано содержание графита, оксидов ванадия, а также двуоксида углерода и кислорода в газовой фазе в зависимости от того же па-

раметра при тех же условиях<sup>3</sup>. Эта информация позволяет описать механизм второй стадии процесса синтеза как последовательность следующих реакций:



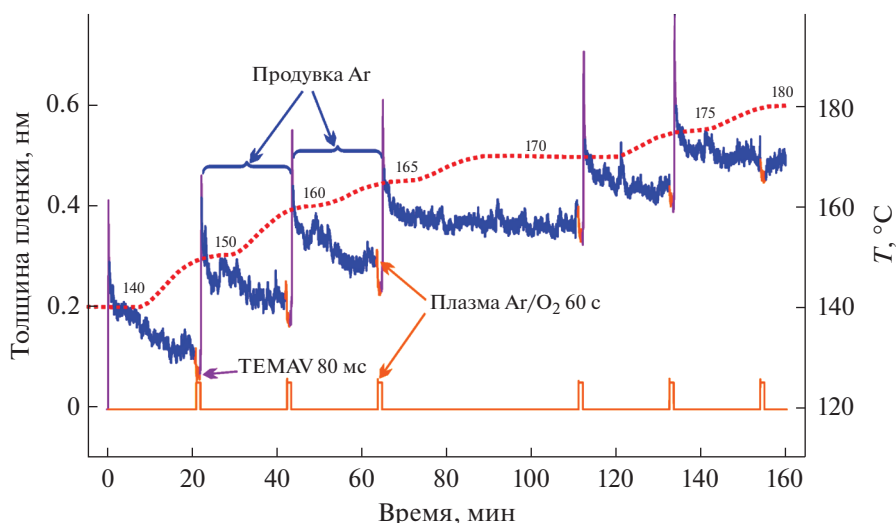
Отметим, что увеличение температуры при второй стадии синтеза приводит к образованию в газовой фазе существенного количества  $\text{CO}$  в результате реакции равновесия  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ . В остальном это, как и изменение давления в реакторе в интервале 10–100 Па, не влияет на механизм процесса.

**Экспериментальное подтверждение разложения прекурсора ТЕМАВ при температурах выше 170°C.** На рис. 4 приведены данные о толщине осаждаемой пленки, измеренные методом эллипсометрии *in situ* в режиме реального времени, показывающие реакции хемосорбции прекурсора ТЕМАВ и лигандного обмена при различных температурах подложки. Пунктирная кривая на рис. 4 показывает изменение температуры подложки от времени. Видно, что впрыск прекурсора ТЕМАВ приводит к резкому увеличению эффективной толщины осаждаемой пленки, которая уменьшается и выходит на насыщение в процессе продувки реактора аргоном. На данном полуцикле происходит хемосорбция молекул ТЕМАВ на поверхности подложки, а также удаление их излишков с поверхности. Импульс кислородной плазмы приводит к уменьшению эффективной толщины пленки, так как происходит отрыв лигандов от хемосорбированных молекул ТЕМАВ и образование оксида ванадия.

Отметим, что в диапазоне температур подложки от 140 до 165°C обработка кислородной плазмой приводит к более значительному уменьшению эффективной толщины пленки по сравнению с более высокими температурами ( $T > 170^\circ\text{C}$ ). Начиная с температуры подложки 170°C, импульс кислородной плазмы оказывает существенно меньшее влияние на уменьшение толщины пленки. Данная закономерность свидетельствует в пользу того, что при температурах подложки 170°C и выше происходит разложение прекурсора ТЕМАВ. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [36].

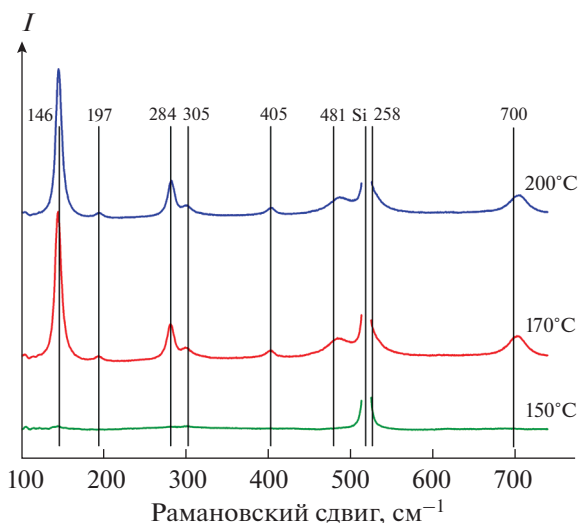
**Атомно-слоевое осаждение пленок  $\text{V}_2\text{O}_5$  и их характеристика.** Результаты термодинамического моделирования показали, что  $\text{V}_2\text{O}_5$  может быть получен при параметре  $n_{\text{O}_2} > 6.7$ . Для подтвер-

<sup>3</sup> Содержание аргона ( $m(\text{Ar}) = 1$ ) и азота ( $m(\text{N}_2) = 0.5$ ) в данном процессе остается постоянным и на рис. 2 не показано.



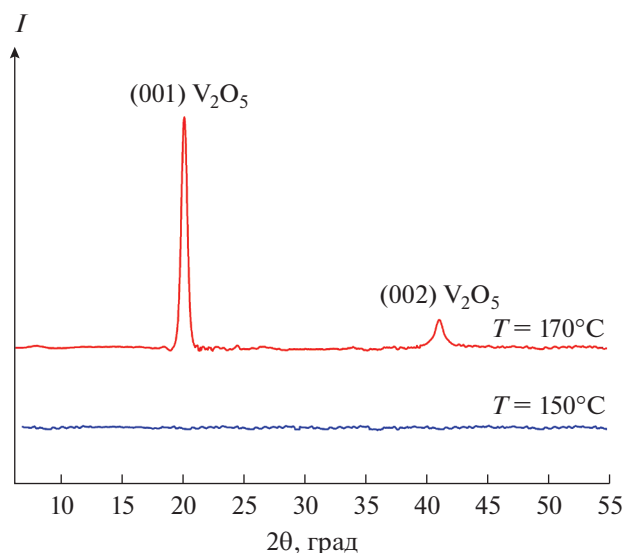
**Рис. 4.** Динамика изменения толщины пленки в течение шести циклов ПС-АСО в зависимости от температуры синтеза, демонстрирующая реакции хемосорбции ТЕМАВ и лигандного обмена при различных температурах подложки. Толщину пленок измеряли методом эллипсометрии *in situ* в режиме реального времени.

ждения этих расчетов АСО-пленок было проведено при больших концентрациях кислорода в реакторе. На рис. 5 представлены спектры КРС пленок  $V_2O_5$  толщиной 5 нм, выращенных с помощью ПС-АСО на подложках  $SiO_2/Si$  при температурах 150, 170 и 200°C. Вертикальными линиями отмечены 8 различных мод (пики), характерных для орторомбической фазы  $V_2O_5$ ,



**Рис. 5.** Спектры КРС пленок оксидов ванадия толщиной 5 нм, синтезированных ПС-АСО на подложках  $SiO_2/Si$  при температурах 150, 170 и 200°C. Интенсивный пик от Si подложки при  $525.5\text{ см}^{-1}$  исключен из спектров для наглядности представленных данных. Вертикальными линиями отмечены 8 различных мод (пики), характерных для орторомбической фазы  $V_2O_5$ .

относящейся к пр. гр.  $P_{mn}$  [52]. Видно, что температура синтеза, составляющая 150°C, недостаточна для формирования кристаллической фазы  $V_2O_5$ . Кристаллическая фаза, согласно данным КРС, формируется при температурах подложки  $T \geq 170^\circ\text{C}$ , когда происходит разложение прекурсора. Похожие результаты получены с помощью рентгенофазового анализа пленок оксидов ванадия толщиной 30 нм, синтезированных при температурах 150 и 170°C (рис. 6). Как следует из



**Рис. 6.** Дифрактограммы пленок оксидов ванадия толщиной 30 нм, синтезированных методом ПС-АСО при температурах 150 и 170°C. Пики, отмеченные на верхней дифрактограмме, относятся к стабильной фазе  $V_2O_5$ .

рис. 6, пленка, синтезированная при температуре 150°C, не имеет пиков, характерных для кристаллических фаз оксидов ванадия. Пленка, синтезированная при температуре 170°C, имеет два пика, характерных для чистой поликристаллической орторомбической фазы  $V_2O_5$ , относящейся к пр. гр.  $P_{mmm}$ . Таким образом, проведенные эксперименты по синтезу пленок и их исследованию подтверждают результаты термодинамического моделирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования демонстрируют, что  $VO_2$  может быть получен лишь в очень узкой области изменения содержания кислорода в исходной смеси, а  $V_2O_5$  формируется при высоком содержании кислорода, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

Экспериментально показано, что температура разложения прекурсора ТЕМAV составляет около 170°C и выше, что согласуется с литературными данными [36]. С помощью комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа показано, что температура синтеза 170°C и выше приводит к формированию в пленках кристаллической фазы  $V_2O_5$  при высоком содержании кислорода в исходной смеси. Таким образом, результаты термодинамического моделирования находятся в согласии с экспериментальными данными.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования выполнены в ИФП СО РАН при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00873). Работа по термодинамическому моделированию выполнена в ИНХ СО РАН и поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят ЦКП “ВТАН” НГУ за проведение измерений спектров КРС и ЦКП “Наноструктуры” за предоставление установки АСО для проведения экспериментов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jager M.F., Ott C., Kraus P.M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2017. V. 114. № 36. P. 9558. <https://doi.org/10.1073/pnas.1707602114>
2. Morin F.J. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>
3. Shao Z., Cao X., Luo H. et al. // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. № 7. P. 581. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0061-2>
4. Liu K., Lee S., Yang S. et al. // Mater. Today. 2018. V. 21. № 8. P. 875. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.029>
5. Lu C., Lu Q., Gao M. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.3390/nano11010114>
6. Schlag H.J., Scherber W. // Thin Solid Films. 2000. V. 366. № 1–2. P. 28. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00711-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00711-2)
7. Kana Kana J.B., Ndjaka J.M., Vignaud G. et al. // Opt. Commun. 2011. V. 284. № 3. P. 807. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.10.009>
8. Sun J., Pribil G.K. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 421. P. 819. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.125>
9. Briggs R.M., Pryce I.M., Atwater H.A. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 11. P. 11192. <https://doi.org/10.1364/oe.18.011192>
10. Prinz V.Y., Mutilin S.V., Yakovkina L.V. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 5. P. 3443. <https://doi.org/10.1039/C9NR08712E>
11. Mutilin S.V., Prinz V.Y., Seleznev V.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 4. P. 043101. <https://doi.org/10.1063/1.5031075>
12. Mutilin S.V., Prinz V.Y., Yakovkina L.V. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 2. P. 443. <https://doi.org/10.1039/D0CE01072C>
13. You Zhou, Ramanathan S. // Proc. IEEE. 2015. V. 103. № 8. P. 1289. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2431914>
14. Yang Z., Ko C., Ramanathan S. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. № 1. P. 337. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347>
15. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 15. P. 153503. <https://doi.org/10.1063/1.4824621>
16. Kats M.A., Blanchard R., Zhang S. et al. // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. № 4. P. 041004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>
17. Rios C., Hosseini P., Wright C.D. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 9. P. 1372. <https://doi.org/10.1002/adma.201304476>
18. Faucheu J., Bourgeat-Lami E., Prevot V. // Adv. Eng. Mater. 2018. P. 1800438. <https://doi.org/10.1002/adem.201800438>
19. Ke Y., Wang S., Liu G. et al. // Small. 2018. V. 14. № 39. P. 1802025. <https://doi.org/10.1002/smll.201802025>
20. Liu T.-J.K., Kuhn K. CMOS and Beyond. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107337886>
21. Zhu H.-F., Du L.-H., Li J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. № 8. P. 081103. <https://doi.org/10.1063/1.5020930>

22. *Ko C., Yang Z., Ramanathan S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 9. P. 3396.  
<https://doi.org/10.1021/am2006299>
23. *Qazilbash M.M., Brehm M., Chae B.-G. et al.* // Science. 2007. V. 318. № 5857. P. 1750.  
<https://doi.org/10.1126/science.1150124>
24. *Zimmers A., Aigouy L., Mortier M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. № 5. P. 056601.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.056601>
25. *Chang Y.J., Yang J.S., Kim Y.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 7. P. 075118.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075118>
26. *Qazilbash M.M., Tripathi A., Schafgans A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 16. P. 165108.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.165108>
27. *Stroud D.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 8. P. 3368.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3368>
28. *Inomata N., Usuda T., Yamamoto Y. et al.* // Sensors Actuators A Phys. 2022. V. 346. P. 113823.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113823>
29. *Li G., Xie D., Zhong H. et al.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 1729.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-29456-5>
30. *Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Y. et al.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 7. P. 4061.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0669-y>
31. *Zhang Y., Xiong W., Chen W. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 2. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/nano11020338>
32. *Xue X., Zhou Z., Peng B. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 97. P. 79249.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA13349A>
33. *Shi R., Shen N., Wang J. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. № 1.  
<https://doi.org/10.1063/1.5087864>
34. *Li J., An Z., Zhang W. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 529. P. 147108.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147108>
35. *Brahlek M., Zhang L., Lapano J. et al.* // MRS Commun. 2017. V. 7. № 1. P. 27.  
<https://doi.org/10.1557/mrc.2017.2>
36. *Prasad V.P., Bahlawane N., Matelaer F. et al.* // Mater. Today Chem. 2019. V. 12. P. 396.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.004>
37. *Bai G., Niang K.M., Robertson J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 5. P. 052402.  
<https://doi.org/10.1116/6.0000353>
38. *Niang K.M., Bai G., Robertson J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 4. P. 042401.  
<https://doi.org/10.1116/6.0000152>
39. *Kozen A.C., Joress H., Currie M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 35. P. 19341.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04682>
40. *Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 2. С. 283.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
41. *Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1585.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>
42. *Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 829.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20060215>
43. *Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1746.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600608>
44. *Merenkov I.S., Katsui H., Khomyakov M.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 16. P. 5123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006>
45. *Титов В.А., Косяков В.И., Кузнецов Ф.А.* Проблемы электронного материаловедения. Новосибирск: Наука, 1986.
46. *Kang Y.-B.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3187.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
47. *Barin I.* Thermodynamical Data of Pure Substances. N.Y., 1989.
48. *Mahmoodinezhad A., Janowitz C., Naumann F. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 2. P. 022404.  
<https://doi.org/10.1116/1.5134800>
49. *Henkel K., Gargouri H., Gruska B. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2013. V. 32. № 1. P. 01A107.  
<https://doi.org/10.1116/1.4831897>
50. *Haerberle J., Henkel K., Gargouri H. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. № 1. P. 732.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.4.83>
51. Powder diffraction Files Inorganic Phases. International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2010
52. *Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>