Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 2, с. 112 – 117

Строение сегнетоэлектрических пленок $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$, полученных методом атомно-слоевого осаждения

Т. В. Перевалов[+*1)], *В. А. Гриценко*[+*×], *А. К. Гутаковский*[+], *И. П. Просвирин*[○]

[+]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия*

[○]*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 21 ноября 2018 г.
После переработки 21 ноября 2018 г.
Принята к публикации 23 ноября 2018 г.

В работе изучаются тонкие пленки оксида гафния, легированные La, синтезированные методом плазма-стимулированного атомно-слоевого осаждения с последующим быстрым отжигом. Установлено, что исследуемые пленки имеют орторомбическую нецентросимметричную структуру с пространственной группой $Pmn2_1$. Показано, что пленки обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Определено отношение атомных концентраций элементов в пленке и показано, что пленка состоит из смеси фаз HfO_2 и La_2O_3. Показано, что травление ионами аргона приводит к генерации кислородных вакансий в концентрации около 1 ат.% в приповерхностной области пленки, причем вакансии образуются преимущественно за счет выбивания атомов кислорода в междоузельные позиции, с образованием пары Френкеля.

DOI: 10.1134/S0370274X19020097

Сегнетоэлектрический эффект в тонких (~ 10 нм) пленках оксида гафния делает их перспективными для использования в качестве активной среды элемента энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (*Ferroelectric Random Access Memory* – FRAM) [1]. Установлено, что легирование тонких пленок HfO_2 различными элементами (La, Al, Y, Sc, Sr, Gd) может привести к стабилизации при нормальных условиях нецентросимметричной (полярной) орторомбической фазы HfO_2, для которой возможна спонтанная поляризация среды, сохраняющаяся после отключения внешнего электрического поля (сегнетоэлектрический эффект) [3–7]. Обнаружение сегнетоэлектрических свойств в пленках субмикронного масштаба материала на основе HfO_2, который уже используется в технологической линейке кремниевого производства, открывает реальную перспективу замены традиционных перовскитных пленочных структур в FRAM [1]. По данным рентгеновской дифракции и квантово-химического моделирования HfO_2 имеет две полярные орторомбические фазы высокого давления ($Pca2_1$ и $Pmn2_1$) [8, 9]. Как правило, отжиг легированных пленок HfO_2, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения (*atomic layer deposition* – ALD), приводит к их кристаллизации в орторомбическую фазу с пространственной группой $Pca2_1$ [3–5].

HfO_2, легированный лантаном (HfO_2:La), имеет высокое значение спонтанной поляризации ($P_r > 30$ Кл/см^2) [10], большое число циклов перепрограммирования ($\sim 10^9$ циклов) [5] и широкое окно процесса по отношению к концентрации примеси (≈ 12 %) [4]. Установлено, что уровень легирования около 10 % приводит к наибольшей спонтанной поляризации [4]. Такая концентрация примеси отвечает стехиометрии $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$. Несмотря на обилие работ, посвященных изучению электрофизики элементов FRAM на основе HfO_2: La, атомная структура HfO_2:La остается неизученной. В свою очередь, понимание строения HfO_2:La является важным для решения задачи эффективного управления его свойствами. HfO_2:La может представлять собой либо смесь фаз оксида гафния и оксида лантана, либо систему типа твердого раствора замещения. Знание структуры HfO_2:La необходимо для изучения электронной структуры вакансий кислорода в материале, которые, по косвенным данным, образуются при деградации диэлектрика [11, 12]. Вакансии кислорода оказывают влияние на такие свойства FRAM, как стабилизация орторомбической фазы, напряжение переключения поляризации, число переключаемых доменов и напряжение пробоя [4, 13, 14].

1) e-mail: timson@isp.nsc.ru

Данное исследование посвящено характеризации атомной структуры сегнетоэлектрических пленок $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$, синтезированных методом плазма-стимулированного атомно-слоевого осаждения с последующим быстрым отжигом.

Пленки HfO_2: La толщиной 10 нм синтезировались методом плазма-стимулированного атомно-слоевого осаждения (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* – PEALD). В качестве реагентов использовались $Hf(NC_2H_5CH_3)_4$ при 100 °C, $La(iPrCp)_3$ при 170 °C и плазма O_2+Ar. Для синтеза $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ отношение числа циклов TEMAH-плазма/$La(iPrCp)_3$-плазма составляло 12:1. Температура подложки 235 °C. После синтеза пленки отжигались в течение 30 с при 400 °C в атмосфере азота N_2 (*rapid thermal annealing* – RTA). Пленки синтезировались на Si (0 0 1) подложке. Процедура получения структур FRAM-элемента памяти TiN/HfO_2:La/TiN, а также измерение и обсуждение его сегнетоэлектрических характеристик описаны в работе [5].

Для определения структурных параметров $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ использовалась высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ). Структура выращенных образцов исследовалась на поперечных срезах (1 1 0) с использованием электронного микроскопа JEOL-4000EX при ускоряющем напряжении 400 кВ. ВРЭМ-изображения получались в оптимальных условиях (дефокусировка Шерцера $\xi_{\rm Sch} = -45$ нм). Поперечный срез (1 1 0) подготавливался стандартным способом с использованием травления ионами Ar^+. Анализ ВРЭМ-изображений и модели кристаллической структуры проводился с помощью программного обеспечения Gatan Microscopy Suite и CaRIne Crystallography соответственно.

Состав $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ анализировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе фирмы SPECS's XPS, с использованием полусферического анализатора PHOIBOS-150-MCD-9 и монохроматора FOCUS-500 (излучение Al$K\alpha$, 1486.74 эВ, 200 Вт). Для калибровки положения фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия углерода C $1s$ – 285 эВ, появляющаяся от слоя углеводородов, присутствующих на поверхности образца. После вычитания фона по методу Ширли, экспериментальные кривые остовных уровней раскладывались на ряд линий в виде свертки функций Лоренца и Гаусса, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Определение атомных соотношений элементов в зоне анализа (на глубине ~ 6 нм) осуществлялось по интегральным интенсивностям основных линий Hf, La и O с учетом коэффициентов атомной чувствительности элементов [15]. Для очистки поверхности пленки проводилось ее травление ионами Ar^+ с энергией 1.1 кэВ, плотностью тока 8 мкА/см^2, в течение 5 минут с помощью ионной пушки IQE 11/35. Кроме того, ионное травление использовалось, как способ возможной генерации вакансий кислорода в структуре оксида [16, 17].

Квантово-химическое моделирование осуществлялось в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках теории функционала плотности (ТФП) в модели периодических ячеек [18]. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал Беке–Ли–Янга–Парра “B3LYP”. Волновые функции валентных электронов раскладывались по базису из плоских волн с энергией отсечки 880 эВ, остов учитывался через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Структура $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ была получена замещением двух атомов Hf на La в 72-х атомной суперячейке, полученной трансляцией $2 \times 2 \times 3$ примитивной ячейки орторомбичекской $Pmn2_1$ фазы HfO_2 [8]. Вакансии кислорода создавались удалением атома кислорода из суперячейки с последующей релаксацией всех атомов. Пространственное положение атомов La и вакансии кислорода в суперячейке осуществлялось по принципу минимума полной энергии, с анализом всех неэквивалентных положений. Методика моделирования РФЭС валентной зоны описана в работе [19].

По данным ВРЭМ, исследуемая пленка имеет поликристаллическую структуру с крупными кристаллическими зернами: размер отдельных зерен более 100 нм. Два фрагмента ВРЭМ-изображения пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ с различной ориентацией относительно подложки Si, а также их цифровое быстрое Фурье-преобразование (БФП) показаны на рис. 1a, b. Для лучшей визуализации отдельных рефлексов изображения БФП показаны в негативе. На представленных изображениях хорошо различимы два сорта атомных плоскостей с межплоскостными расстояниями ≈ 0.29 и ≈ 0.38 нм (рис. 1a), и ≈ 0.23 и ≈ 0.29 нм (рис. 1b). Значения (0.29; 0.29 и 0.38 нм) и ортогональное расположение атомных плоскостей на ВРЭМ-изображении указывают на то, что фрагмент имеет орторомбическую кристаллическую структуру HfO_2 [9]. Модель кристаллической решетки, соответствующая ВРЭМ-изображению на рис. 1a, построенная с использованием координат атомов для $Pmn2_1$ фазы HfO_2 из работы [9], представлена на рис. 1c, d. Для данной (предполагаемой) структуры также рассчитана геометрия дифракционной кар-

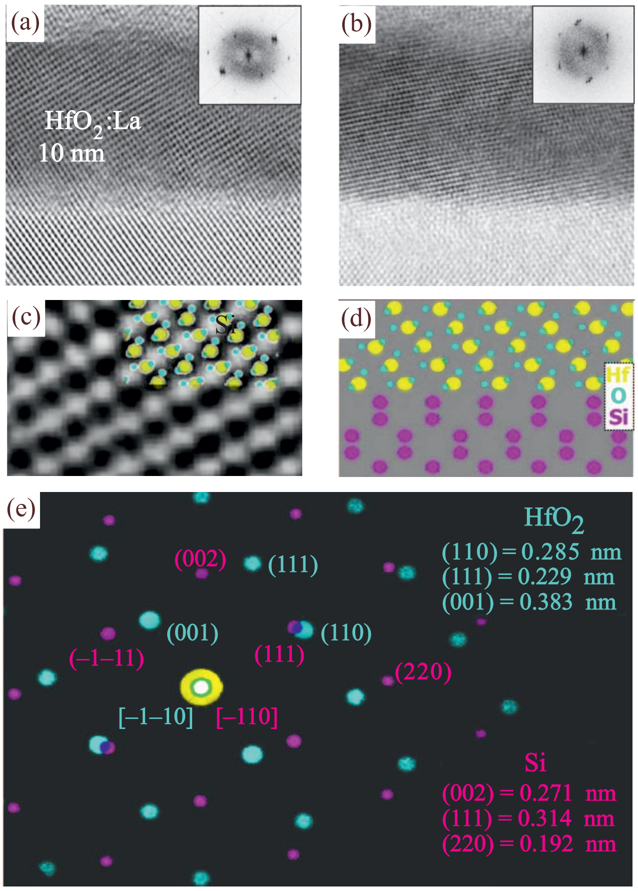

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a), (b) – ВРЭМ-изображения $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ с различной ориентацией относительно подложки Si и их цифровое Фурье-преобразование. (c) – Фрагмент изображения (a) и модель кристаллической структуры. (d), (e) – Модель кристаллических решеток $Pmn2_1$-HfO_2 и Si (0 0 1) и соответствующая рассчитанная дифракционная картина. Цифры – индексы Миллера и межплоскостные расстояния

тины: $Pmn2_1$-HfO_2 поперечного сечения (1 1 0) – Si (0 0 1) (рис. 1e). Ось дифракционной картины параллельна направлениям $[\bar{1}\,\bar{1}\,0]$ HfO_2/$[\bar{1}\,1\,0]$ Si. ВРЭМ-изображение полностью соответствует построенной модели (рис. 1c), как по геометрии, так и по межплоскостным расстояниям. Таким образом, можно заключить, что исследуемая пленка имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Pmn2_1$ и постоянными решетки: $a = 0.341$ нм, $b = 0.518$ нм, $c = 0.383$ нм.

Интересно отметить, что, как правило, сегнетоэлектрическим пленкам HfO_2 приписывают пространственную группу $Pca2_1$ [3–5]. Возможным объяснением обнаружения иной симметрии кристалла является высокая концентрация La в исследуемой пленке. Строго говоря, сложно сказать однозначно, что структура кристаллизуется в некоторую орторомбическую фазу, поскольку существует ряд других возможностей: напряженные тетрагональная и кубическая фазы или их смесь, напряженные неполярные орторомбические фазы, и полярные фазы $Pca2_1$ и $Pmn2_1$. Факт того, что структура действительно полярная ($Pca2_1$ или $Pmn2_1$), косвенным образом подтверждается наличием гистерезиса спонтанной поляризации МДП-структуры TiN/$Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$/TiN, измеренный при различных амплитудах развертки напряжения (рис. 2). Данный

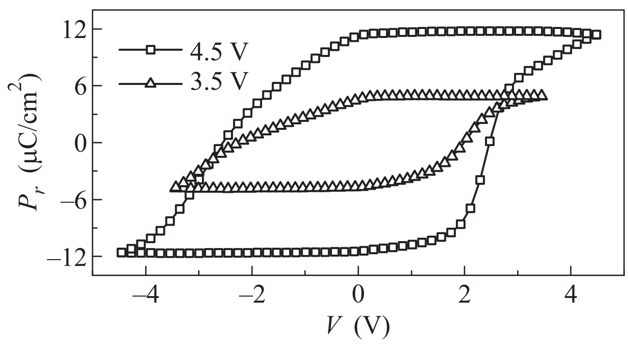

Рис. 2. Гистерезис спонтанной поляризации структуры TiN/$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$/TiN с различной амплитудой напряжения развертки

результат, указывает на то, что пленка $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$, зажатая между TiN электродами, также имеет полярную (орторомбическую) структуру. Однако, трудно сказать точно, какую именно из двух возможных ($Pca2_1$ или $Pmn2_1$), поскольку отжиг после напыления электродов приводит к некоторой деформации тонкой диэлектрической пленки.

Величина спонтанной поляризации (или окна памяти $2P_{\rm r}$) заметно возрастает с увеличением амплитуды развертки напряжения с 3.5 до 4.5 В (рис. 2). Напряжения развертки выше 4.5 В приводят к пробою диэлектрика. Окно памяти $2P_{\rm r} = 23$ Кл/см^2 при напряжении развертки 4.5 В близко к максимальному значению, которое ранее было получено для аналогичных структур, но с концентрацией La ~ 1 % [5]. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемая пленка с ~ 10 % содержанием La хорошо подходит для сегнетоэлектрической памяти.

Спектр РФЭС Hf $4f$ исходной пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$/Si хорошо описывается одним дублетом с положением Hf $4f_{7/2}$ при энергии 17.1 эВ (рис. 3). Этот дублет соответствует Hf в состоянии Hf^{4+} и обусловлен связью Hf–O в стехиометрическом HfO_2 [20, 21]. Это указывает на то, что атомы Hf в $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ входят в состав Hf–O(7) и/или Hf–O(8) структурных единиц, образующих

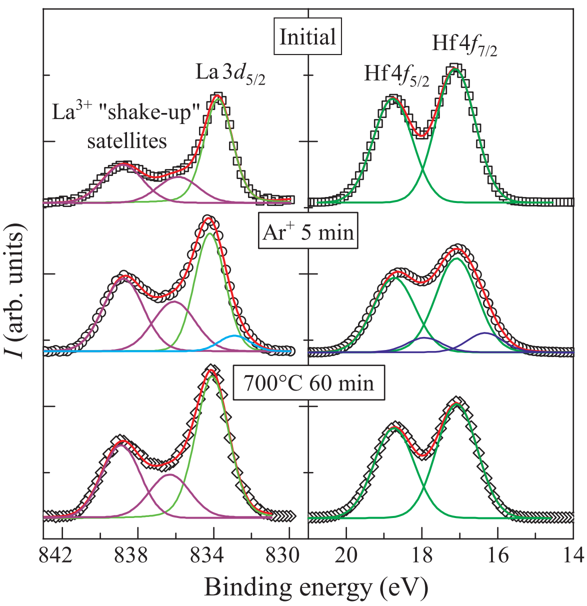

Рис. 3. (Цветной онлайн) РФЭС уровней Hf $4f$ и La $3d_{5/2}$ исходной пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$, после травления ионами Ar^+ и после отжига при 700 °. Символы – экспериментальные данные; линии – разложение на отдельные компоненты, красные линии – сумма компонентов разложения

стехиометрический HfO_2. Спектр РФЭС La $3d_{5/2}$ состоит из основного пика фотоэмиссии в диапазоне энергий связи 833.8–834.2 эВ и сателлита в области больших энергий, в соответствии с литературными данными для La_2O_3 [22, 24] (рис. 3). Этот сателлит обычно приписывают процессу, в котором электронная плотность смещается от заполненного O^{2-} $2p$ к пустым уровням La^{3+} $4f$ (так называемый "*shake-up*" сателлит) [24]. Спектр РФЭС La $3d_{5/2}$ указывает на то, что атомы La в $Hf_{0.9}La_{0.1}O)_2$ находятся преимущественно в составе La_2O_3. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемая пленка $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ состоит из смеси HfO_2 и La_2O_3. Иными словами, атомная структура $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ может быть описана моделью смеси фаз HfO_2 и La_2O_3, исключающей образование Hf–La связей, которые предполагаются моделью случайной связи.

Отметим, что формированию $Pmn2_1$ фазы способствует легирование пленки лантаном, в данном случае, весьма сильное, так что меняется стехиометрия пленки. В результате такого легирования, помимо образования оксида гафния, вполне возможно образование оксида лантана. На ВРЭМ-изображениях кристаллическая фаза оксида лантана не видна, что, вероятнее всего, указывает на присутствие оксида лантана в аморфном состоянии.

В результате травления ионами Ar^+ наблюдается уширение пиков Hf $4f$ и La $3d_{5/2}$ в сторону низких энергий связи (рис. 3). Это свидетельствует о частичном разупорядочении приповерхностной области пленки (образовании структурных дефектов). Деконволюция спектров с той же полушириной на полувысоте (ПШПВ), что и для исходных, выявляет дополнительный Hf $4f$ дублет с пиком Hf $4f_{7/2}$ при 16.3 эВ и для La $3d_{5/2}$ дополнительный пик при 833.0 эВ. Данный химический сдвиг указывает на присутствие в оксиде атомов Hf и La с меньшей степенью окисления [25]. Можно сделать вывод, что травление ионами Ar^+ приводит к образованию кислородных вакансий в приповерхностной области $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$. Данный результат ожидаем, поскольку подтверждается для многих оксидных high-κ диэлектриков и, в частности, для HfO_2 [16].

Последний вывод подтверждается сравнением экспериментального РФЭС валентной зоны с расчетным для модельной структуры кристалла $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ с кислородными вакансиями (рис. 4). Расчетные спектры хорошо описывают ширину и

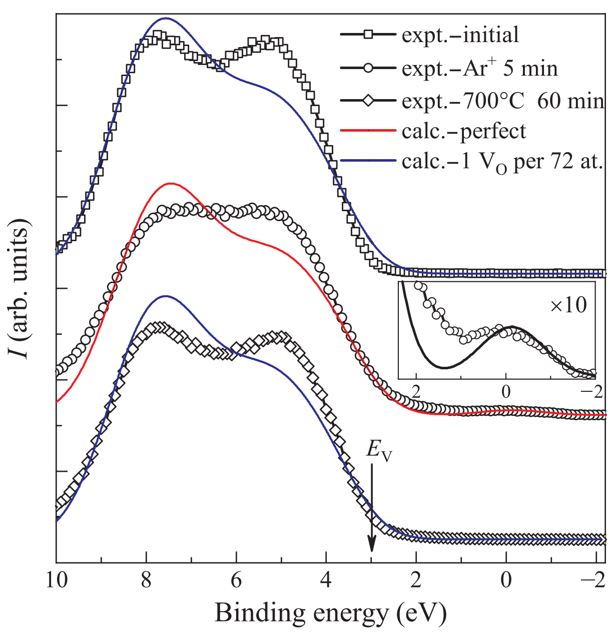

Рис. 4. (Цветной онлайн) РФЭС валентной зоны исходной пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$, после травления ионами Ar^+ и после отжига при 700 °. Символы – экспериментальные данные, синие кривые – расчетный спектр для модельного кристалла, красная – для того же кристалла с вакансиями кислорода

количество основных пиков экспериментального спектра. Асимметрия пиков теоретического спектра объясняется простотой расчетной модели. Строго говоря, используемая в расчетах кристаллическая структура $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ является некорректной, поскольку не отвечает модели смеси фаз HfO_2 и La_2O_3. Представленное сопоставление расчета и эксперимента оправдывается тем, что РФЭС валентной зоны формируется фотоэлектронами от всех атомов в зоне анализа и слабо зависит от строения пленки. Травление ионами Ar^+ приводит к тому, что основные пики РФЭС валентной зоны становятся неразличимы, вследствие чего его форма становится аналогичной форме спектра аморфного HfO_2 [25]. Кроме того, наблюдается формирование пика низкой интенсивности в диапазоне энергий выше потолка валентной зоны (E_V). Расчетный спектр $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ с вакансиями кислорода также демонстрирует пик при той же энергии и интенсивности. Поскольку данный теоретический пик получен для кристалла $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ с одной вакансией на 72 атома, можно заключить, что концентрация кислородных вакансий в исследуемой пленке после травления ионами Ar^+ составляет около 1 ат. %.

Отжиг после травления ионами Ar^+ при температуре 700 °C в вакууме уменьшает ПШПВ для Hf $4f_{7/2}$ и La $3d_{5/2}$ РФЭС до значений, полученных для исходного образца. Кроме того, восстанавливается форма спектра валентной зоны и пик выше E_V исчезает. Следовательно, в результате отжига вакансии кислорода "залечиваются" и кристаллическая структура исследуемой пленки восстанавливается. Поскольку генерация кислородной вакансии методом травления ионами Ar^+ является обратимым процессом, можно заключить, что ионы Ar^+ выбивают атомы кислорода из узлов решетки в междоузельные позиции, образуя дефекты по Френкелю. Отжиг в вакууме приводит к аннигиляции пар вакансия – междоузлие (пар Френкеля).

Таблица 1. Рассчитанное по данным РФЭС атомное соотношение элементов в пленке $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$

Образец	$\frac{La}{Hf}$	$\frac{O}{La+Hf}$	C, ат. %
Исходный	0.05	1.9	28
Ar^+	0.10	1.8	13
700 °C	0.11	1.8	13

Соотношения атомных концентраций элементов в поверхностной области исходной пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ после травления ионами Ar^+ и отжига при 700 °C приведены в табл. 1. Концентрация углерода значительно снижается после ионного травления, что указывает на локализацию углерода на поверхности пленки. Удаление углерода увеличивает отношение [La]/[Hf]. Это обусловлено уменьшением экранирующего эффекта от поверхностного углерода, который для фотоэлектронов La в процентном отношении больше, чем для фотоэлектронов Hf, поскольку пленка изначально содержит малую долю La. В пределах точности РФЭС можно заключить, что отжиг образца при 700 ° в вакууме не изменяет элементный состав. Атомное отношение [La]/[Hf] ≈ 0.1 подтверждает ожидаемую стехиометрию пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$. Кроме того, поскольку структура исследуемой пленки описывается моделью смеси фаз, можно сказать, что пленка состоит примерно на 90 % из HfO_2 и на 10 % из La_2O_3. После травления ионами Ar^+ атомное отношение [O]/[Hf+La] незначительно уменьшается, что свидетельствует об удалении кислорода из зоны анализа. По всей видимости, [O]/[Hf+La] уменьшается за счет ухода атомов кислорода, связанных с поверхностным углеродом.

Итак, в работе исследована атомная и электронная структура пленки $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ толщиной 10 нм, синтезированной методом PEALD со последующим быстрым отжигом. Согласно ВРЭМ, $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ имеет орторомбическую структуру с пространственной группой симметрии $Pmn2_1$. Гистерезис спонтанной поляризации для структуры $TiN/Hf_{0.9}La_{0.1}O_2/TiN$ демонстрирует окно памяти больше 23 Кл/см^2. Анализ РФЭС показывает, что атомы Hf и La в $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ находятся преимущественно в составах стехиометрических HfO_2 и La_2O_3 соответственно, то есть структура пленки описывается моделью смеси фаз. Показано, что травление ионами Ar^+ приводит к генерации вакансии кислорода в пленке $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ с концентрацией около 1 ат. %. Последующий отжиг при 700 ° в вакууме в течение 1 ч приводит к исчезновению кислородных вакансий в образце. Делается вывод, что при травлении ионами Ar^+ образуются пары Френкеля (кислородная вакансия и междоузельный кислород), которые аннигилируют в результате отжига.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант # 14-19-00192. Моделирование осуществлялось на кластере НКС-1П центра коллективного пользования "Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН". Авторы благодарят А.М. Маркеева за предоставленные образцы.

---

1. T. S. Boescke, J. Muller, D. Brauhaus, U. Schroder and U. Bottger, Appl. Phys. Lett. **99**, 102903 (2011).
2. S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder, and T. Mikolajick, Adv. Funct. Mater. **22**, 2412 (2012).
3. M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. Do Kim, J. Muller, A. Kersch, U. Schroeder,

T. Mikolajick, and C. S. Hwang, Adv. Mater. **27**, 1811 (2015).
4. U. Schroeder, C. Richter, M. H. Park, T. Schenk, M. Pesic, M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, D. Pohl, B. Rellinghaus, C. Z. Zhou, C. C. Chung, J. L. Jones, and T. Mikolajick, Inorg. Chem. **57**, 2752 (2018).
5. M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, E. V. Korostylev, M. H. Park, U. Schroeder, C. S. Hwang, and A. M. Markeev, Appl. Phys. Lett. **111**, 132903 (2017).
6. R. Materlik, C. Kunneth, M. Falkowski, T. Mikolajick, and A. Kersch, J. Appl. Phys. **123**, 164101 (2018).
7. P. Buragohain, C. Richter, T. Schenk, H. Lu, T. Mikolajick, U. Schroeder, and A. Gruverman, Appl. Phys. Lett. **112**, 222901 (2018).
8. T. D. Huan, V. Sharma, G. A. Rossetti, and R. Ramprasad, Phys. Rev. B **90**, 064111 (2014).
9. Q. F. Zeng, A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, C. W. Xie, X. D. Zhang, J. Zhang, Q. Zhu, B. Q. Wei, I. Grigorenko, L. T. Zhang, and L. F. Cheng, Acta Crystallogr. C **70**, 76 (2014).
10. J. Muller, T. S. Boscke, S. Muller et al. (Collaboration), *2013 Ieee International Electron Devices Meeting* (IEDM) 13-283, 10.18.11 (2013).
11. M. Pesic, F. P. G. Fengler, L. Larcher, A. Padovani, T. Schenk, E. D. Grimley, X. H. Sang, J. M. LeBeau, S. Slesazeck, U. Schroeder, and T. Mikolajick, Adv. Funct. Mater. **26**, 4601 (2016).
12. D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, and T. V. Perevalov, ECS Transactions **69**, 197 (2015).
13. M. Hoffmann, U. Schroeder, T. Schenk, T. Shimizu, H. Funakubo, O. Sakata, D. Pohl, M. Drescher, C. Adelmann, R. Materlik, A. Kersch, and T. Mikolajick, J. Appl. Phys. **118**, 072006 (2015).
14. Д. Р. Исламов, А. Г. Черникова, М. Г. Козодаев, А. М. Маркеев, Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, and О. М. Орлов, Письма в ЖЭТФ **102**, 610 (2015).
15. J. H. Scofield, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, 129 (1976).
16. T. V. Perevalov, V. S. Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Saraev, and V. V. Kaichev, Microelectronic Engineering **109**, 21 (2013).
17. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, Д. Р. Исламов, И. П. Просвирин, Письма в ЖЭТФ **107**, 62 (2018).
18. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
19. Т. В. Перевалов, Д. Р. Исламов, А.А. Сараев, Письма в ЖТФ **42**, 97 (2016).
20. O. Renault, D. Samour, J. F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N. T. Barrett, and P. Besson, Appl. Phys. Lett. **81**, 3627 (2002).
21. R. Jiang, E. Q. Xie, and Z. F. Wang, Appl. Phys. Lett. **89**, 142907 (2006).
22. C. V. Ramana, R. S. Vemuri, V. V. Kaichev, V. A. Kochubey, A. A. Saraev, and V. V. Atuchin, ACS Appl. Mater. Inter. **3**, 4370 (2011).
23. Z. Boukha, L. Fitian, M. Lopez-Haro, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, G. Blanco, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, S. Trasobares, and S. Bernal, J. Catal. **272**, 121 (2010).
24. M. F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O. M. Lovvik, T. E. Norby, and A. E. Gunnaes, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **184**, 399 (2011).
25. V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, and D. R. Islamov, Phys. Rep. **613**, 1 (2016).