

УДК 539.23:661.687

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТИПОВ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПЛЕНКАХ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПАРОВ  
БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ЭТИЛАМИНА****Е.Н. Ермакова<sup>1</sup>, В.Г. Кеслер<sup>2</sup>, Ю.М. Румянцев<sup>1</sup>, М.Л. Косинова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: ermakova@niic.nsc.ru<sup>2</sup>*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 2 августа 2013 г.*

Пленки карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смесей бис(триметилсилил)этиламина и гелия или аммиака. Методами РФЭС и ИК спектроскопии изучена структура химических связей в пленках. Получены данные об основных типах связей, присутствующих в пленках карбонитрида кремния, осажденных при различных условиях синтеза. Показано, что использование аммиака позволяет при низкой температуре синтезировать пленки с одновременным образованием связей Si—C, Si—N и C—N, в то время как основными связями в пленках, полученных из смеси бис(триметилсилил)этиламина и гелия, являются Si—C и Si—N. Химическая структура пленок, полученных при высоких температурах синтеза, близка к  $\text{SiC}_x$  независимо от типа используемого дополнительного газа.

**Ключевые слова:** карбонитрид кремния, тонкие пленки, PE CVD, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Тонкие пленки карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  являются предметом многочисленных исследований. Интерес к данному материалу обусловлен сочетанием в нем ряда полезных свойств: оптических, механических, трибологических, диэлектрических и др. Материал интересен для применения в качестве пассивирующих и защитных слоев, предотвращающих коррозию [1—4]. Пленки карбонитрида кремния рассматриваются как перспективные для применения в электронике в качестве диффузионного барьера, а также диэлектрика с низким значением коэффициента диэлектрической проницаемости [3, 5—7]. Другой областью возможного использования пленок является создание различных типов оптических покрытий [8—10]. Для практического применения необходимо знать, как конкретное свойство пленки зависит от условий осаждения, каковы механизмы формирования и эволюции структуры, поскольку именно структура определяет свойства пленок.

Причиной проявления тех или иных свойств пленками карбонитрида кремния является сложное окружение атомов Si, C и N. В зависимости от способа синтеза пленки карбонитрида кремния имеют различный элементный состав и химическое строение. Большинство методов получения позволяет синтезировать материал, в котором кремний преимущественно связан с азотом, при этом содержание углерода, связанного с кремнием или азотом, сильно ограничено [11, 12]. При синтезе микрокристаллических пленок и порошков карбонитрида кремния встраивание углерода в решетку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является трудной задачей. Так, углетермическая нитризация оксида кремния является промышленным способом получения порошков нитрида

кремния [ 8 ]. Многими исследователями показано, что кристаллический материал  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  может являться смесью фаз  $6\text{H-SiC}$ ,  $\beta\text{-SiC}$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [ 13—16 ]. В ряде работ была описана возможность получения пленок тройных соединений при использовании химических и физических методов осаждения из газовой фазы. В литературе преимущественно представлены методы синтеза пленок, содержащих одновременно связи  $\text{Si—C}$  и  $\text{Si—N}$  [ 17—19 ]. Лишь в нескольких работах описано получение пленок, в которых присутствуют связи между всеми тремя элементами:  $\text{Si—C}$ ,  $\text{Si—N}$  и  $\text{C—N}$ . В [ 12 ] показано, что методом ионной имплантации азота и углерода в кремний удастся создавать такие пленки, при этом варьируя соотношение элементов в широких пределах. Однако использование данной методики является достаточно трудоемким и обладает рядом ограничений. В работе [ 20 ] описано использование более привлекательного с экономической точки зрения метода плазмохимического осаждения из газовой фазы для получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  со связями между всеми элементами. Показано, что применение в качестве предшественников кремнийорганических соединений, являющихся сильными производными несимметричного диметилгидразина, таких как диметил(2,2-диметилгидразино)силан  $(\text{CH}_3)_4\text{SiN}_2\text{H}_2$  и диметил-бис(2,2-диметилгидразино)силан  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$ , содержащих связь  $\text{C—N}$ , позволяет получать пленки, в которых атом азота образует химическую связь как с кремнием, так и с углеродом.

Целью данной работы является исследование типов химических связей, присутствующих в пленках карбонитрида кремния, полученных из бис(триметилсилил)этиламина  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , и их зависимости от условий синтеза (изменение температуры осаждения и состава газовой смеси), методами РФЭС и ИК спектроскопии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  получали методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PE CVD). Для синтеза использовали горизонтальный кварцевый реактор трубчатого типа. Детальное описание установки представлено в [ 21 ]. Эксперименты осуществляли при пониженном давлении 3—4 Па и постоянной мощности плазмы 0,17 Вт/см<sup>3</sup>. Температуру осаждения варьировали в диапазоне 100—700 °С. Процессы осаждения пленок с использованием бис(триметилсилил)этиламина (БТМСЭА) проводили при введении в реактор дополнительного газа (гелия или аммиака), способствующего активации предшественника. При этом соотношение давлений исходного вещества и дополнительного газа составляло  $P(\text{БТМСЭА}):P(\text{Газ}) = 5:2$ . В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического  $\text{Si}(100)$ , последовательно обработанные в аммиачно-перекисном и соляно-перекисном травителях, в концентрированной  $\text{HF}$ , в деионизованной воде и высушенные в потоке азота непосредственно перед загрузкой их в реактор. Целью приведенной процедуры являлась минимизация толщины нарушенного и окисленного слоя на поверхности подложки.

Исследование характера химических связей в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  проводили с привлечением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК спектроскопии. Запись РФЭ спектров проводили с использованием спектрометра Surface Science Center (SSC) фирмы RIBER. Для возбуждения РФЭ спектров использовали немонахроматизированный алюминиевый источник с энергией линии  $K_\alpha\text{Al}$ , равной 1486,6 эВ, мощность источника составляла 300 Вт, диаметр рентгеновского пучка ~5 мм. Все РФЭ спектры получены при разрешении анализатора  $\Delta E = 0,7$  эВ, что соответствует ширине линии  $\text{Au}4f_{7/2}$  на полувысоте, равной 1,31 эВ. Калибровку прибора проводили при использовании линий  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932,7 эВ) и  $\text{Cu}3p_{3/2}$  (75,1 эВ), что обеспечивало точность регистрации положения фотоэлектронов не менее 0,1 эВ. Регистрацию сигнальных электронов осуществляли под углом 20° относительно нормали к поверхности образца. Фотоэлектронные спектры были сняты в одинаковых условиях, их нормирование не проводили. Выстраивание спектров по шкале энергий с учетом зарядки образцов выполняли по пику адсорбированных атомов углерода.

Разделение перекрывающихся фотоэлектронных пиков на отдельные компоненты, представляющие собой смесь функций Гаусса и Лорентца, осуществляли с использованием программы XPSPEAK95 Version 2.0. Параметры формы фотоэлектронных линий определяли на основе измерения эталонных образцов. Предварительную очистку образцов ионами  $\text{Ag}^+$  не проводили с целью исключения возможности избирательного травления легких элементов, входящих в состав пленок. ИК спектры пленок регистрировались с помощью ИК—Фурье-спектрометра SCIMITAR FTS 2000 (фирма Digilab) в диапазоне волновых чисел от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением до  $1\text{ см}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе РФЭС исследования пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  использовали серии свежеприготовленных образцов, полученных при различных условиях синтеза. Химическое состояние атомов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Экспериментальные РФЭ спектры образцов, полученных при температурах синтеза 100, 400 и  $700\text{ °C}$  из смесей БТМСЭА + He и БТМСЭА +  $\text{NH}_3$ , представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно. В таблице приведены значения энергий связи основных компонент спектров  $\text{Si}2p$ ,  $\text{C}1s$  и  $\text{N}1s$ .

Фотоэлектронный пик  $\text{N}1s$  (см. рис. 1, *a* и 2, *a*) представляет собой суперпозицию двух компонент с энергиями связи 397,3—398,0 и 399,0—399,7 эВ, относящихся к связям  $\text{N—Si}$  и  $\text{N—C}$  соответственно [22, 23]. При температуре синтеза  $100\text{ °C}$  вклад обеих компонент сравним (см. таблицу). Стоит отметить, что при использовании аммиака в качестве дополнительного активирующего газа в получаемом образце связь  $\text{N—C}$  является доминирующей. При увеличении температуры синтеза независимо от типа использованного дополнительного газа наблюдается существенное увеличение относительного вклада пика  $\text{N—Si}$ .

Фотоэлектронный пик  $\text{C}1s$  (см. рис. 1, *б* и 2, *б*) представляет собой суперпозицию как минимум трех компонент, которые локализованы вблизи энергии связи 283,6—284,3, 284,3—284,8 и 286,7—287,9 эВ. Положение первого пика характерно для связи  $\text{C—Si}$ , в то время как второй пик соответствует связям  $\text{C—C}$  и  $\text{C—H}$ , третий — связи  $\text{C—O}$  [22, 24, 25]. Для спектров пленок, полученных при  $100\text{ °C}$ , положение основного пика (284,2 эВ) является промежуточным между энергиями связи  $\text{C—Si}$  и  $\text{C—C}$  ( $\text{C—H}$ ). Такое поведение может объясняться наличием в низкотемпературной "органической" полимероподобной пленке фрагментов со всеми возможными

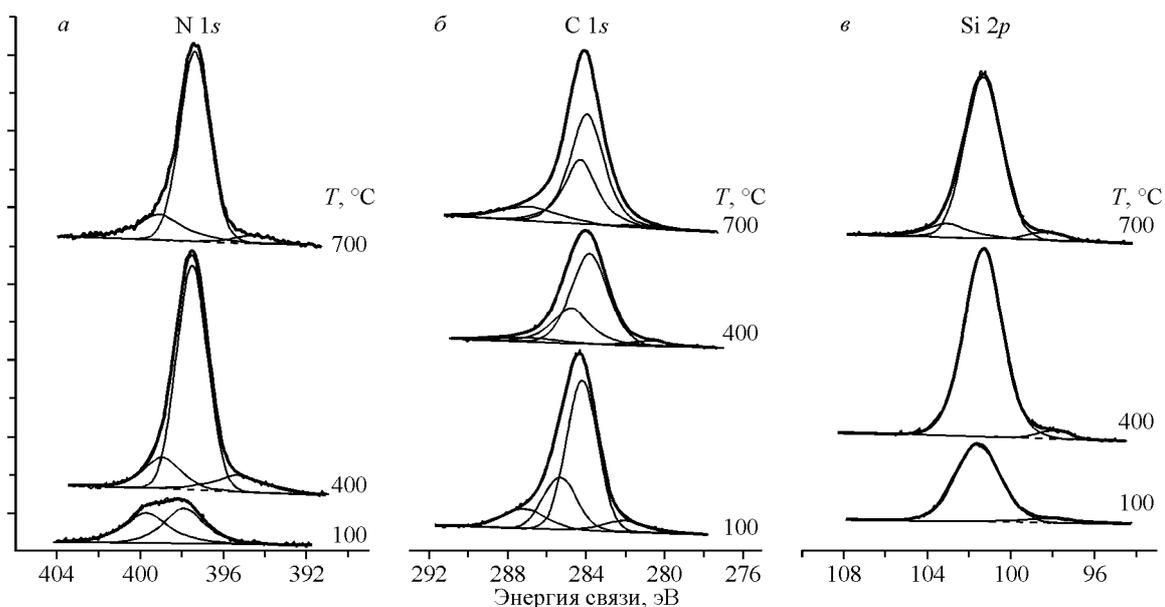


Рис. 1. РФЭ спектры  $\text{N}1s$  (*a*),  $\text{C}1s$  (*б*),  $\text{Si}2p$  (*в*) пленок, полученных из смеси БТМСЭА + He при температурах осаждения: 100, 400 и  $700\text{ °C}$

Значения энергий связи основных компонент спектров Si2p, C1s, N1s (эВ)  
и соотношения их интенсивностей

Газ	T, °C	Si2p		C1s			I(C—Si) / I(C—C)	N1s		I(N—Si) / I(N—C)
		Si—C, Si—N	C—Si	C—C, C—H	C—O	N—Si		N—C		
He	100	101,6	284,2	285,3	287,2	2,67	397,9	399,7	1,00	
	400	101,3	283,8	284,8	287,3	2,37	397,5	399,0	5,55	
	700	101,3	283,9	284,3	286,9	1,68	397,5	399,0	4,06	
NH <sub>3</sub>	100	101,8	284,3	286,1	287,9	3,21	397,4	399,1	0,63	
	400	101,2	283,7	286,6	288,0	1,25	397,3	399,2	6,88	
	700	101,3	283,6	284,4	286,7	1,86	397,3	399,0	7,14	

окружениями этих элементов. Доминирующим пиком в спектрах пленок, полученных при температурах 400 и 700 °C, является пик, соответствующий энергии связи C—Si. Следует отметить, что при увеличении температуры от 400 до 700 °C наблюдается различное изменение соотношения интенсивности пиков C—Si и C—C в случае использования различных газов. При осаждении из смеси БТМСЭА + He происходит увеличение вклада пика связи C—C. При добавлении аммиака, напротив, наблюдается снижение относительной интенсивности пика C—C, причиной чего, вероятно, является протекание химических превращений, способствующих удалению углерода из пленок. Присутствие фрагментов со связями C—C может быть отнесено как к образованию соединения SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> с повышенным содержанием углерода при температуре 400 °C, так и к выделению фазы свободного углерода при температуре 700 °C [21, 26]. Во всех спектрах присутствует небольшой пик в области 286,7—287,7 эВ, обусловленный наличием кислородсодержащих групп типа C—O и C=O.

Фотоэлектронный пик кремния Si2p (см. рис. 1, в и 2, в) имеет единственную компоненту с положением максимума 101,2—101,7 эВ. Ширина данного пика превышает 2 эВ, что можно интерпретировать как суперпозицию минимум двух отдельных компонент, но провести его разложение однозначно не удалось. Для пленок, синтезированных при 100 °C, его положение совпадает со значением величины энергии связи, характерной для фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (101,6—101,8 эВ) [27]. При увеличении температуры осаждения положение пика смещается в сторону более

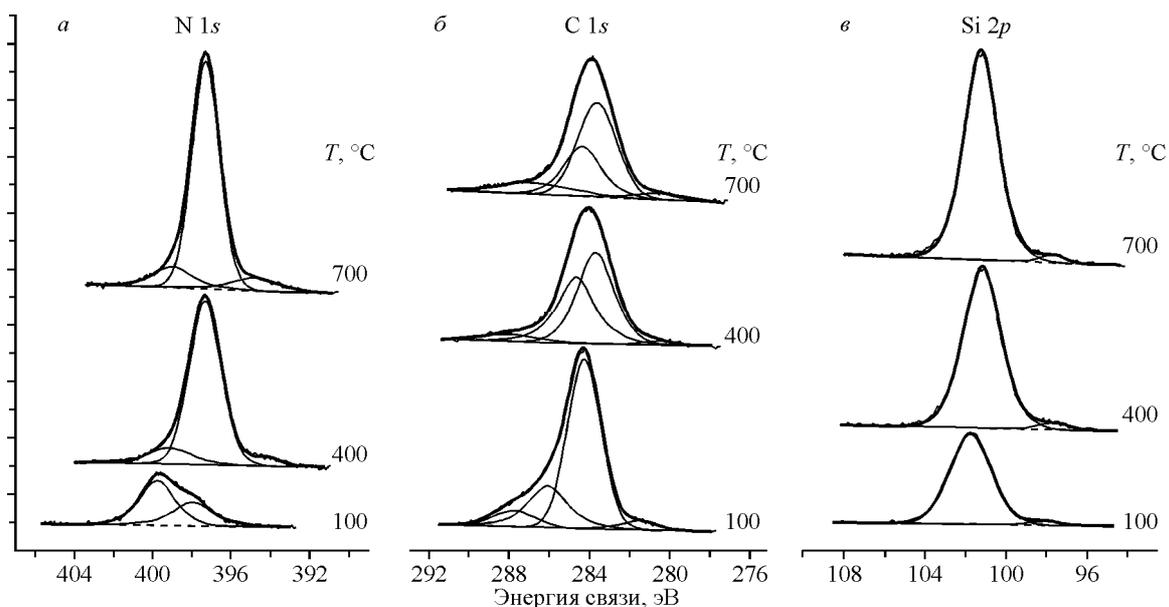


Рис. 2. РФЭ спектры N1s (а), C1s (б), Si2p (в) пленок, полученных из смеси БТМСЭА + NH<sub>3</sub> при температурах осаждения 100, 400 и 700 °C

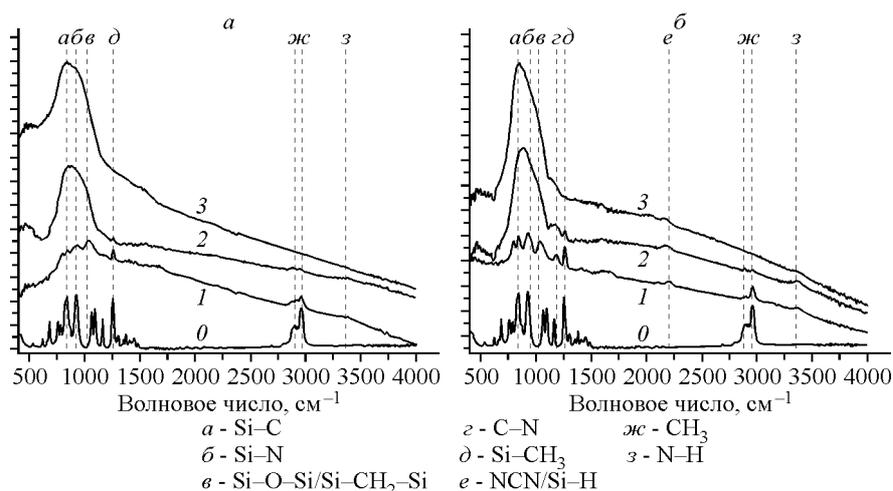


Рис. 3. ИК спектры пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , полученных из смеси БТМСЭА + He (а) и БТМСЭА +  $\text{NH}_3$  (б) при температурах осаждения 100 °С (1), 400 °С (2), 700 °С (3) и спектр предшественника БТМСЭА (0)

низких энергий связи (101,2—101,3 эВ), располагаясь между значениями, соответствующими связям Si—C в фазе 6H—SiC (100,7 эВ) и Si—N в фазе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (101,8 эВ) [27]. Такое поведение может интерпретироваться как образование гибридной связи N—Si—C [28, 29]. Определение гибридных связей в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  методом РФЭС достаточно распространено и встречается в литературе [30].

Для определения характера химических связей, образующихся в объеме пленки, был применен метод ИК спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК спектры поглощения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , синтезированных при температурах 100—700 °С, а также для сравнения спектр исходного соединения. Интенсивности всех спектров были нормированы на толщину пленки с целью сопоставления относительных интенсивностей пиков. Интерпретация ИК спектров была проведена на основании литературных данных [22, 31—33]. Для пленок, полученных из смеси БТМСЭА + He (рис. 3, а), характерно наличие широкой полосы в области 600—1300  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, включающей в себя пики, соответствующие колебаниям групп: валентное колебание Si—C (830  $\text{см}^{-1}$ ), валентное колебание Si—N (940  $\text{см}^{-1}$ ), деформационное колебание Si—CH<sub>n</sub>—Si или валентное колебание Si—O (1020  $\text{см}^{-1}$ ) и Si—CH<sub>3</sub> (1260  $\text{см}^{-1}$ ). Спектр образца, полученного при 100 °С, практически повторяет спектр исходной молекулы БТМСЭА, что свидетельствует о формировании полимероподобной пленки, включающей фрагменты исходной органической молекулы. При увеличении температуры синтеза до 400 °С наблюдается сужение основной полосы, приводящее к выделению единственного максимума в области 860—900  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на образование промежуточного соединения, в котором кремний связан одновременно с азотом и с углеродом. При повышении температуры до 700 °С происходит увеличение интенсивности, небольшое уширение и смещение максимума полосы поглощения в область меньших волновых чисел, что, вероятно, связано с преимущественным связыванием кремния с углеродом. Следует также отметить отсутствие пика, связанного с колебаниями связи C—N (1185  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах всех пленок, полученных при использовании гелия, хотя данный фрагмент присутствует в исходной молекуле. В спектрах низкотемпературных пленок присутствуют также пики, соответствующие колебаниям водородсодержащих связей C—H (2903 и 2967  $\text{см}^{-1}$ , валентное колебание), N—H (3360  $\text{см}^{-1}$ , валентное колебание) и Si—CH<sub>3</sub> (1250  $\text{см}^{-1}$ , валентное колебание). В спектрах пленок, полученных при температуре выше 400 °С, водородсодержащие связи отсутствуют.

Для спектров пленок, синтезированных из смеси БТМСЭА +  $\text{NH}_3$  (см. рис. 3, б), во многом сохраняются тенденции, полученные для системы с гелием. При температуре синтеза 100 °С

осаждаемая пленка имеет полимероподобный характер, ее ИК спектр близок к спектру исходной молекулы. При увеличении температуры синтеза до 400 °С исчезают полосы, характерные для исходного соединения, и наблюдается единственный максимум с положением 877 см<sup>-1</sup> — промежуточным между полосами поглощения, связанными с колебанием связей Si—C и Si—N. При дальнейшем увеличении температуры до 700 °С происходит смещение данного пика в положение, характерное для связи Si—C (844 см<sup>-1</sup>). Важной особенностью, проявляющейся при введении аммиака в исходную газовую смесь, является образование в низкотемпературных пленках связей C—N (1185 см<sup>-1</sup>, валентное) и C≡N (2205 см<sup>-1</sup>, валентное), сохраняющихся и при температуре синтеза 400 °С.

Еще одной особенностью синтеза пленок при использовании NH<sub>3</sub> в качестве дополнительного газа является некоторое несоответствие данных о связи C—N, получаемых методами ИК и РФЭ спектроскопии. В ИК спектрах всех синтезированных пленок присутствует пик заметной интенсивности в области 1185 см<sup>-1</sup>, характерный для связи C—N. Однако в РФЭ спектре линии N1s образцов, синтезированных при температурах 400 и 700 °С, пик, относящийся к данной связи, имеет крайне невысокий относительный вклад. Вероятной причиной такого явления может быть окисление поверхностных групп C—N с образованием связи C—O, присутствующей в РФЭ спектрах C1s. При этом в объеме образцов связь C—N сохраняется, что проявляется

в наличии соответствующей полосы поглощения в ИК спектрах.

Суммируя полученные экспериментальные данные, можно выделить следующие основные особенности формирования пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Изменение состава газовой смеси и температуры осаждения позволяет контролировать структуру получаемых пленок. При низких температурах синтеза происходит образование полимероподобного материала, химическая структура которого включает большое разнообразие связей при использовании обоих типов активирующего газа. Введение аммиака способствует увеличению содержания связей C—N и C≡N в пленке, что подтверждается ИК и РФЭ спектроскопией. При увеличении температуры до 400 °С материал приобретает структуру неорганического соединения, о чем свидетельствует уменьшение количества полос поглощения в ИК спектрах. Основными связями в данных пленках, полученных как из смеси БТМСЭА + He, так и БТМСЭА + NH<sub>3</sub>, являются гибридные связи N—Si—C, а также связи C—C. В случае использования дополнительного газа NH<sub>3</sub> в объеме пленок также присутствует связь C—N. Повышение температуры до 700 °С способствует преимущественному образованию связи Si—C в обеих системах. Кроме того, в системе БТМСЭА + He наблюдается повышение содержания связи C—C, в то время как в системе БТМСЭА + NH<sub>3</sub>, напротив, — снижение относительной интенсивности данного пика, что может свидетельствовать о протекании химических превращений, способствующих удалению углерода из пленок.

## ВЫВОДЫ

Методами РФЭ и ИК спектроскопии получена информация о химической структуре пленок карбонитрида кремния SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, синтезированных методом PE CVD из смесей бис(триметилсилил)этиламина и гелия или аммиака в температурном интервале 100—700° С. Показано, что вне зависимости от типа дополнительного газа при низких температурах осаждения полученные пленки имеют полимероподобную структуру, в то время как основной связью в "неорганических" пленках, синтезированных при температуре выше 400 °С, является связь Si—C. Введение аммиака при синтезе низкотемпературных пленок способствует образованию наряду со связями Si—C и Si—N связей C—N и C≡N, таким образом, делая возможным синтез пленок с наличием всех связей между элементами Si, C и N.

Полученные результаты демонстрируют возможность контролируемого синтеза тонких пленок карбонитрида кремния различного химического состава, что является важным для синтеза материала с заданными свойствами.

Работа выполнена при частичной поддержке Проекта № 68 Программы № 24 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu X.C., Cai R.Q. // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – **185**. – P. 262 – 266.
2. Li D., Guruvanket S., Klemberg-Sapieha E. J. // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – **206**. – P. 1893 – 1898.
3. Vetter M., Martin I., Orpella A. et al. // *Thin Solid Films.* – 2004. – **451-452**. – P. 340 – 344.
4. Nakayamada T., Matsuo K., Hayashi Y. et al. // *Thin Solid Films.* – 2008. – **516**. – P. 656 – 658.
5. Peter S., Günther M., Berg S. et al. // *Vacuum.* – 2013. – **90**. – P. 155 – 159.
6. Патент US6593653 (Выдан 15 июля 2003) Low leakage current silicon carbonitride prepared using methane, ammonia and silane for copper diffusion barrier, etchstop and passivation applications.
7. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – **69**. – P. 661 – 668.
8. Peng Y., Zhou J., Zhao B. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **257**. – P. 4010 – 4013.
9. Bulou S., Brizoual L., Miska P. et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – **208**. – P. 46 – 50.
10. Afanasyev-Charkin I.V., Nastasi M. // *Nucl. Instr. Method. B.* – 2003. – **206**. – P. 736 – 740.
11. Badzian A. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2002. – **85**. – P. 16 – 20.
12. Gao Y., Wei J., Zhang D.H. et al. // *Thin Solid Films.* – 2000. – **377-378**. – P. 562 – 566.
13. Fainer N.I., Kosinova M.L., Yurjev G.S. et al. // *Nucl. Instr. Method. A. Nucl. Instr. Method. B.* – 2000. – **448**. – P. 294 – 298.
14. Dixmier J., Bellissent R., Bahloul D. et al. // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 1994. – **13**. – P. 293 – 298.
15. Wan J., Duan R., Gasch M.J. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – **424**. – P. 105 – 116.
16. Cao Z.X. // *Thin Solid Films.* – 2001. – **401**. – P. 94 – 101.
17. Blaszczyk-Lezak I., Wrobel A.M., Aoki T. et al. // *Thin Solid Films.* – 2006. – **497**. – P. 24 – 34.
18. Blaszczyk-Lezak I., Wrobel A.M., Kivitorma M.P.M. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – **253**. – P. 7211 – 7218.
19. Awad Y., El Khakani M.A., Aktik C. et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – **204**. – P. 539 – 545.
20. Смирнова Т.П., Бадалян А.М., Борисов В.О. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 1. – С. 195 – 199.
21. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М. и др. // *Физ. химия стекла.* – 2009. – **35**, № 3. – С. 351 – 364.
22. Vassallo E., Cremona A., Ghezzi F. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – **252**. – P. 7993 – 8000.
23. Смирнова Т.П., Бадалян А.М., Яковкина Л.В. // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2001. – **9**. – С. 857 – 864.
24. Wrobel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Klemberg-Sapieha J.E. // *Chem. Mater.* – 2003. – **15**. – P. 1749 – 1756.
25. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2001. – **9**. – С. 871 – 877.
26. Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. и др. // *ФПСМ.* – 2013. – **10**, № 2. – С. 233 – 240.
27. Смирнова Т.П., Бадалян А.М., Борисов В.О. и др. // *Эл. журн. "Исследовано в России"*. – 2004. – **147**. – С. 1607 – 1615.
28. Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Чернявский Л.И. и др. // *Физ. химия стекла.* – 2010. – **36**, № 4. – С. 620 – 631.
29. Deng Z.-W., Souda R. // *Diamond Relat. Mater.* – 2002. – **11**. – P. 1676 – 1682.
30. Chen C.W., Huang C.C., Lin Y.Y. et al. // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – **14**. – P. 1126 – 1130.
31. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I., Walkiewicz-Pietrzykowska A. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **105**. – P. 122 – 129.
32. Смирнова Т.П., Бадалян А.М., Борисов В.О. и др. // *Неорган. матер.* – 2008. – **44**. – С. 1312 – 1318.
33. Zhou Y., Probst D., Thissen A. et al. // *J. Ceram. Europ. Soc.* – 2006. – **26**. – P. 1325 – 1335.