

Реактивное импульсное лазерное осаждение тонкопленочных слоев HfO_2 на $\text{Si}(100)$

Н. С. Баранцев, А. В. Зенкевич, Ю. Ю. Лебединский, И. П. Сипайло,
В. П. Гладков, В. Н. Неволин

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оптической спектроскопии исследовано влияние параметров роста тонкопленочных слоев HfO_2 на $\text{Si}(100)$ методом реактивного импульсного лазерного осаждения на их химическую структуру и формирование границы раздела с подложкой кремния. Данные о химическом составе пленок HfO_2 коррелируют с величиной эффективной ширины запрещенной зоны диэлектрика E_g , рассчитанной из оптических спектров поглощения. Показано, что наличие в пленке «субоксидного» Hf приводит к поглощению на краю запрещенной зоны и эффективному уменьшению её величины, а также влияет на удельное сопротивление и токи утечки через диэлектрический слой HfO_2 .

Введение

При современных темпах масштабирования элементов логических микросхем, изготовленных по технологии комплементарных структур металл-оксид-полупроводник (КМОП), и, как следствие, толщины слоя подзатворного диэлектрика, наступает момент, когда используемый в настоящее время оксинитрид кремния SiO_2-xN_x , в силу фундаментальных физических причин, не может более использоваться в этом качестве (пределом по толщине является величина $d \sim 1,2 - 1,4$ нм, когда в результате прямого квантового туннелирования электронов через слой диэлектрика резко возрастают токи утечки из затвора в канал полевого транзистора) [1]. В связи с этим, в последние 5 – 7 лет в мире ведётся интенсивный поиск альтернативного материала с более высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости, который при большей физической толщине мог бы обладать меньшей “эквивалентной” (диоксиду кремния) толщиной, и, таким образом, мог бы заменить SiON в качестве подзатворного диэлектрика. В качестве кандидатов рассматривают оксиды различных переходных и редкоземельных металлов [2 – 4]. По совокупности предъявляемых требований на сегодняшний день наиболее перспективным представляется материал на основе HfO_2 [1, 5], и недавно стало

известно, что именно $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2-y}\text{N}_y$ использован компанией Intel в качестве материала подзатворного диэлектрика в КМОП-технологии изготовления процессоров поколения 32 нм.

Для роста сверхтонких слоев диэлектриков на поверхности Si в лабораторных условиях используют различные методы, в частности, химический синтез из паровой фазы с атомным послойным осаждением [2, 6 – 9], молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [1], ионное распыление [10], импульсное лазерное осаждение (ИЛО) [4, 11, 12] и др. Каждый из методов обладает рядом преимуществ и недостатков, с точки зрения функциональных свойств формируемых сверхтонких изолирующих слоев. Одним из удачных подходов для формирования сверхтонких слоев оксидов практически любых металлов является метод реактивного ИЛО, который сводится к быстрому испарению (абляции) материала металлической мишени сфокусированным излучением импульсного лазера и формированию оксидного слоя путем окисления атомов металла в газовой фазе либо на поверхности подложки по мере их конденсации. Хотя ИЛО, в силу некоторых своих особенностей, в том числе, сложности масштабирования для нанесения однородных по толщине сверхтонких покрытий на подложки большой площади, не рассматривается в качестве промышленного метода, по крайней мере,

в микроэлектронике, при использовании в лабораторных условиях данный метод обладает рядом несомненных преимуществ. В частности, к таковым нужно отнести возможность нанесения покрытий на основе практически всех металлов, высокую — с точностью до 0,01 монослоя прецизионность при нанесении наноразмерных покрытий, возможность осаждения в исключительно широком диапазоне (10^{-9} – 10^{-1} Торр) давлений реактивного газа, и, как следствие, возможность использования не оксидной, а металлической мишени. В целом методу ИЛО присуща исключительная гибкость при переходе с одной материаловедческой системы на другую, и, кроме того, возможность формировать многослойные структуры, в частности, металл – диэлектрик – полупроводник, в одном вакуумном цикле.

При всей видимой простоте метода ИЛО, в основе которого лежит использование неравновесной лазерной плазмы для формирования покрытий, не существует общей модели, позволяющей количественно рассчитать влияние различных параметров осаждения для данного материала мишени, в том числе, атмосферы реактивного (или буферного) газа и геометрии осаждения, на структурные и химические свойства формируемых слоев. Цель данной экспериментальной работы — выяснение влияния различных параметров реактивного импульсного лазерного осаждения Hf в атмосфере кислорода на химическую и электронную структуру формируемых сверхтонких слоев HfO_2 .

Экспериментальная часть

Формирование сверхтонких слоев HfO_2 методом ИЛО проводили в камере препарирования исследовательского комплекса на базе электронного спектрометра XSAM-800 (Kratos). Камеры препарирования и анализа установки объединены в один сверхвысоковакуумный объем, что позволяет проводить анализ оксидных слоев методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в процессе их формирования (*in situ*). Используемый в автоматизированном модуле ИЛО лазер на основе YAG:Nd, работающий в режиме модуляции добротности на 2-й гармонике, генерирует импульсы длительностью ~10 нс на длине волны $\lambda = 0,53$ мкм, при этом выходная энергия в каждом импульсе может программироваться в пределах $E = 0 - 0,15$ Дж. Системы сканирования и фокусировки лазерного луча смонтированы снаружи вакуумной камеры, и позволяют менять плотность мощности излучения P в пределах $4 \cdot 10^8 < P < 2 \cdot 10^9$ Вт·см⁻². Скорость осаждения Hf на подложку при используемых в экспериментах

параметрах составляла ~0,002 нм за импульс. Для обеспечения возможности окисления конденсирующихся слоев Hf на поверхности подложек частота повторения импульсов составляла $\nu = 5$ и 25 Гц, для случаев осаждения в атмосфере кислорода и осаждения металлического Hf в вакууме с его последующим окислением, соответственно.

Тонкопленочные слои HfO_2 формировались на поверхности подложек монокристаллического Si(100) и кварцевого стекла. Один из важнейших параметров при росте оксидов металлов методом реактивного осаждения — степень активации (диссоциации молекул и/или ионизации атомов) кислорода во время осаждения металла. В данной работе проводили эксперименты по формированию тонкопленочных слоев HfO_2 в различных средах: 1) в вакууме ($p = 5 \cdot 10^{-6}$ Па) с последующей термобработкой в атмосфере кислорода; 2) в атмосфере молекулярного кислорода O_2 при различных давлениях в диапазоне $p = 10^{-6} - 1,3$ Па; и 3) в атмосфере активированного кислорода. Для активации кислорода при давлении $p_{\text{O}_2} = 1,3$ Па зажигалась плазма тлеющего разряда путем подачи электрического потенциала ($U = 500 - 800$ В) на изолированный электрод внутри камеры относительно её корпуса. Часть образцов подвергали дополнительной обработке после окончания роста HfO_2 , в частности, отжигу при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в атмосфере молекулярного кислорода ($p = 1,3$ Па). Перечень образцов с кратким описанием параметров роста приведен в таблице.

Изготовленные тонкопленочные образцы HfO_2 анализировали методом РФЭС в аналитической камере установки (давление остаточных газов $p = 10^{-7}$ Па). Фотоэлектроны возбуждались монохроматическим излучением линии Mg K_{α} , с энергией $E = 1253,6$ эВ. Разрешение энергоанализатора по линии $\text{Au}4f_{5/2}$ составляло $\Delta E = 0,9$ эВ.

Для выяснения влияния состава на ширину запрещенной зоны HfO_2 по оптическим спектрам пропускания и отражения, измеренным на спектрофотометре Cary 300 (Varian) в диапазоне длин волн $\lambda = 190 - 900$ нм, были получены зависимости коэффициента поглощения в слое HfO_2 от энергии фотонов в падающем потоке, и из них с использованием известных методик [10, 13] рассчитывали эффективную ширину запрещенной зоны диэлектрика E_g .

Токи утечки через сформированный сверхтонкий слой HfO_2 измеряли с помощью C – V анализатора Keithley 590. Для этого на тонкопленочные образцы оксидов, сформированные на подложке Si, также методом ИЛО через маску наносили контакты Al. Площадь контактов составляла 0,25 мм², частота

измерительного сигнала — 100 Гц, напряжение смещения — ± 20 В.

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния давления кислорода и его активации на химическое состояние Hf в формирующейся пленке HfO_2 проводили детальный анализ РФЭ-спектров линии $\text{Hf}4f$, снятых *in situ* непосредственно после роста. Линия $\text{Hf}4f_{5/2-7/2}$ в силу спин-орбитального взаимодействия представляет собой дублет с соотношением площадей пиков 3:4 [14], в оксидном состоянии (HfO_2) энергия связи пика $\text{Hf}4f_{5/2}$ составляет $E_B = 17,4$ эВ [15].

Для анализа РФЭ-спектров линии $\text{Hf}4f$, снятых *in situ* непосредственно после роста оксида, проводили их компьютерное моделирование, при этом дублет задавался двумя гауссовыми линиями в положениях канонического оксида (с валентностью +4) и заданным соотношением площадей под пиками, а наблюдающееся на экспериментальном спектре “плечо” с меньшей энергией связи описывалось дополнительным дублетом, которому соответствовал “субоксидный” Hf в состоянии с валентностью $<+4$. Расчет соотношений площадей основной и дополнительной линий в спектре давал количественную оценку “субоксидного” Hf в выращенном слое.

На рис. 1 представлен экспериментальный РФЭ-спектр линии $\text{Hf}4f$ для образца 4, описываемый двумя дублетами. Исходя из расчетов по описанной выше методике, доля “субоксидного” Hf составляет 0,17. Аналогичные расчеты были произведены на основании РФЭ-спектров для других образцов (таблица). Из полученных данных можно сделать следующие выводы: 1) в определенном количестве субоксидный Hf присутствует во всех образцах, выращенных в атмосфере молекулярного кислорода (O_2); 2) для образца №4, выращенного при $p_{\text{O}_2} = 6$ Па,

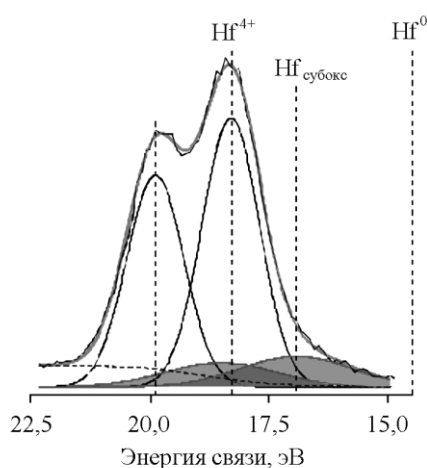


Рис. 1. РФЭ-спектр $\text{Hf}4f$ образца 4, сформированного в атмосфере молекулярного кислорода при $p = 6$ Па, моделированный двумя гауссовскими дублетами.

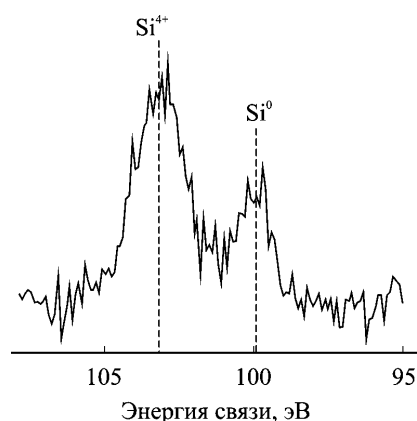


Рис. 2. РФЭ-спектр линии $\text{Si}2p$. Два пика отвечают связям Si-Si ($E_B = 100$ эВ) и Si-O ($E_B = 103$ эВ)

Таблица

Относительное содержание “субоксидного” Hf по данным РФЭС и ширины запрещенных зон исследуемых образцов

№ образца	Параметры роста			Отжиг в O_2 T, °C ($p_{\text{O}_2} = 6$ Па)	Данные анализов	
	Давление в камере, Па				доля “субоксидного” Hf (РФЭС)	E_g , эВ (OC)
	O_2	O	вакуум			
1			$2 \cdot 10^{-6}$	750	0,05	5,53
2	$2 \cdot 10^{-1}$				0,22	—
3	$2 \cdot 10^{-1}$			750	0,04	5,58
4	6				0,17	5,15
5	60					
6		6			0,02	5,66
7	10^{-3}					
8*	10^{-3}					

* — перед ростом HfO_2 на подложке Si *in situ* сформирован сверхтонкий (2 нм) слой Al_2O_3 (толщина Al_2O_3 рассчитана по данным РФЭС о затенении Si).

доля Hf в “субоксидном” состоянии заметно больше, чем в остальных образцах; 3) наименьшее относительное количество “субоксидного” Hf содержится в образцах, изготовленных в атмосфере активированного кислорода (~2% от общего количества Hf в оксидном состоянии, образец №6); 4) сравнимые по количеству “субоксидного” Hf результаты получены на образцах, подвергнутых отжигу при $T = 750^\circ\text{C}$ в атмосфере O_2 ($P_{\text{O}_2} = 6$ Па).

Важно отметить, что в случае, когда слои HfO_2 выращены в активированном кислороде (образец 6), на границе раздела HfO_2/Si сквозь формирующийся сверхтонкий слой оксида гафния наблюдается образование SiO_2 (рис. 2). Используя известную методику расчета толщины слоя SiO_2 на поверхности подложки кремния по соотношению интенсивностей пиков $\text{Si}^{4+}/\text{Si}^0$ [16], получаем, что в данном случае она составляет $d_{\text{SiO}_2} \sim 3,5$ нм, что гораздо больше по сравнению со случаем роста HfO_2 в атмосфере молекулярного кислорода, когда толщина слоя SiO_2 не превышает $d \sim 1$ нм. Очевидно, что формирование слоя SiO_2 на границе раздела HfO_2/Si является нежелательным с точки зрения приложений в КМОП-приборах, поскольку в этом случае общая ёмкость оксидного слоя уменьшается.

На рис. 3 представлены спектры линии O1s для тонкопленочных образцов 2, 4, 5 HfO_2 , выращенных в атмосфере O_2 при давлениях $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-1}$, 6, 60 Па, соответственно. Видно, что по мере увеличения давления кислорода в камере роста помимо пика с энергией связи $E_B = 531,8$ эВ, который соответствует химическим связям Hf – O в HfO_2 [15], появляется

дополнительный пик с энергией связи $E_B = 532,6$ эВ, который может быть связан либо с образованием гидроксида $\text{Hf}(\text{OH})_3$ на поверхности выращенного оксида, либо с надстехиометрическим кислородом в объеме пленки, “захваченным” в процессе HfO_2 конденсации [17, 18].

Данные о содержании в оксиде дополнительного состояния Hf коррелируют с результатами оптической спектроскопии (таблица). Зависимости коэффициента поглощения пленки α от энергии фотонов падающего света, рассчитанные из экспериментально измеренных данных об отражении и пропускании слоя HfO_2 , выращенного на подложках кварцевого стекла, представлены на рис. 4. Используя известную модель [10], экстраполяцией прямолинейных участков графика данной зависимости до пересечения с осью абсцисс получены значения величины запрещенной зоны E_g для HfO_2 , которые, в целом, согласуются с ранее полученными данными ($E_g = 5,8$ эВ [19]). Видно, что образец 2, содержащий по данным анализа РФЭС наибольшее количество субоксидного Hf, поглощает излучение в более длинноволновой области. Можно предположить, что субоксидный Hf является дефектом с энергетическим уровнем на краю запрещенной зоны, и большая концентрация этих дефектов приводит к эффективному уменьшению ширины запрещенной зоны. Для образцов 1 и 3, подвергнутых отжигу при $T = 750^\circ\text{C}$ после роста в атмосфере O_2 , величина E_g составляет 5,53 и 5,58 эВ, соответственно, что заметно больше по сравнению со значением для образца 3 до проведения термообработок. Вид зависимости для образца 3 также отличается от

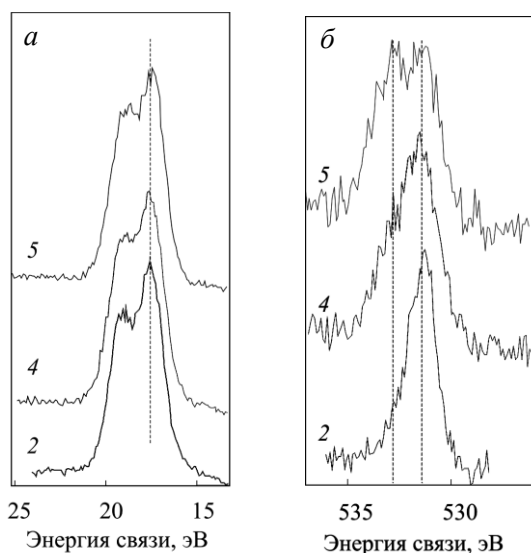


Рис. 3. РФЭС-спектры HfO_2 образцов 2, 4, 5 сформированных методом РИЛО при давлениях O_2 : $2 \cdot 10^{-1}$, 6, 60 Па соответственно: а – Hf4f; б – O1s.

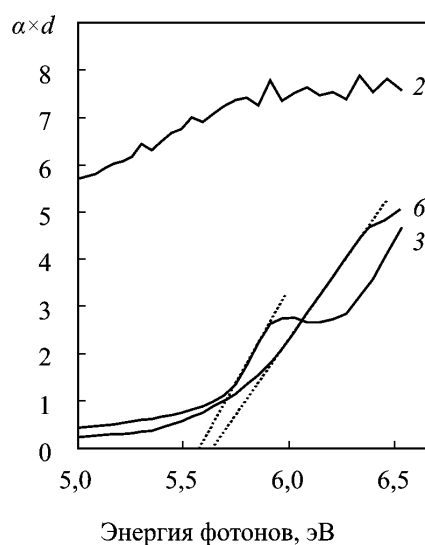


Рис. 4. График зависимостей коэффициентов поглощения слоев HfO_2 на кварце от энергии фотонов образцов 2, 3, 6.

остальных кривых наличием локального максимума при энергии $E = 5,9$ эВ, что может быть связано со структурой связей в моноклинной решетке HfO_2 [20]. Альтернативным объяснением появления максимума на кривой поглощения может быть наличие вакансий кислорода в решетке HfO_2 [21].

На основе данных РФЭС и оптических измерений построена зависимость величины запрещенной зоны $E_g^{\text{HfO}_2}$ от доли содержания Hf в субоксидном состоянии (валентность $< +4$) по отношению к оксидному Hf^{4+} (рис. 5). Анализ полученных данных позволяет заключить, что ширина запрещенной зоны HfO_2 зависит от количества содержащегося в слое диэлектрика субоксидного Hf, которое, в свою очередь, зависит от параметров осаждения. Из графика также видно, что самой большой шириной запрещенной зоны обладает образец 6, выращенный в атмосфере кислорода, активированного плазмой глеющего разряда.

Токи утечки I_{leak} в образцах, выращенных в атмосфере активированного кислорода, составляют $I_{\text{leak}} = (5 - 15) \cdot 10^{-3}$ А/см², при $U = 0,5$ В, что в 15–30 раз меньше по сравнению с образцами, выращенными в молекулярном кислороде, а также в вакууме с последующим отжигом. Необходимо, однако, отметить, что относительно низкие значения токов утечки в образцах, выращенных в атмосфере атомарного кислорода, вероятнее всего обусловлены образованием слоя SiO_2 толщиной 3–4 нм на границе раздела HfO_2/Si , что ранее было зафиксировано при анализе этих образцов методом РФЭС.

РФЭС-анализ образца 7, изготовленного на подложке Si с предварительно удаленным химическим травлением слоем SiO_2 при низком давлении O_2 ($p_{\text{O}_2} \sim 10^{-3}$ Па), указывает на присутствие в сформированном оксидном слое Hf в различных химических состояниях. Спектр линии $\text{Hf}4f$ этого образца может быть описан совокупностью 3-х перекрывающихся дублетов одинаковой формы разнесенных по шкале энергии связи: линии, отвечающей связи $\text{Hf}-\text{O}$ ($E_{\text{св}} = 17,4$ эВ), $\text{Hf}-\text{Si}$ ($E_{\text{св}} = 14,1$ эВ) и “субоксидного” Hf ($E_{\text{св}} = 15,7$ эВ). Спектр $\text{Hf}4f$ с наложенным на него модельным спектром представлен на рис. 6. Из полученных данных следует, что при давлении O_2 в камере роста $p \leq 10^{-3}$ Па конденсирующийся на поверхности Si-подложки Hf образует силициды Hf окисляется, при этом, некоторое количество остается в “недоокисленном” состоянии. Образец 8 изготовлен при тех же условиях, но с предварительно нанесенным на подложку с помощью ИЛО промежуточным слоем Al_2O_3 толщиной ~2 нм. Согласно данным РФЭС, весь Hf в этом

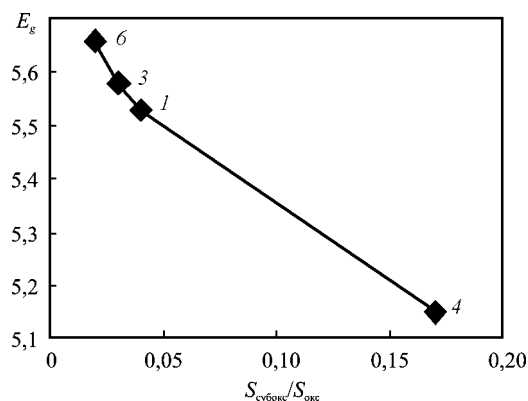


Рис. 5. График зависимости ширины запрещенной зоны оксида от относительного содержания в нем недоокисленного Hf (справа отмечены номера образцов, которым соответствуют точки на графике).

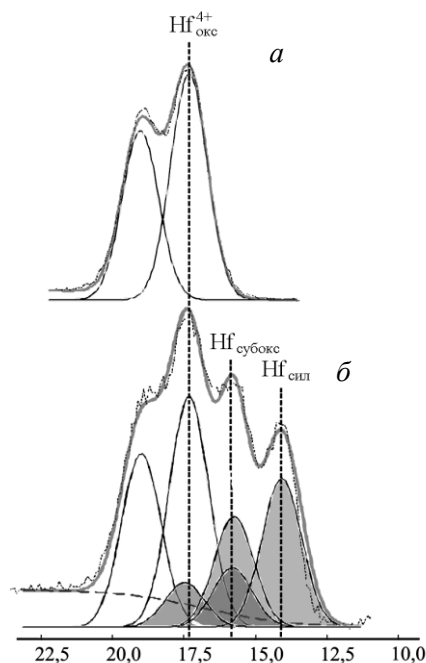


Рис. 6. РФЭС-спектр линии $\text{Hf}4f$: а – образца №8; б – образца №7.

образце находится в оксидном состоянии. Следовательно, применение тонкого промежуточного слоя Al_2O_3 предотвращает образование силицида на границе раздела HfO_2/Si в случае роста HfO_2 при давлении $p_{\text{O}_2} < 10^{-3}$ Па.

Заключение

Реактивное импульсное лазерное осаждение — гибкий метод для роста тонких диэлектрических пленок на основе оксидов переходных металлов. Давление кислорода в процессе реактивного ИЛО

является критическим параметром, определяющим состав и свойства полученных оксидов. Согласно данным РФЭС, при недостаточном давлении кислорода в пленках HfO₂ присутствует субоксидный (недоокисленный) Hf, концентрация которого зависит от давления кислорода в камере роста. Данные о содержании в оксидном слое HfO₂ субоксидного Hf коррелируют с данными оптических измерений, на основании которых получена зависимость эффективной ширины запрещенной зоны образцов тонкопленочного HfO₂ от количественного содержания в нем субоксидного Hf. При росте HfO₂ методом реактивного ИЛО на границе раздела HfO₂/Si образуется слой SiO₂, толщина которого определяется условиями роста. Метод роста HfO₂ путем абляции металла в активированном кислороде дает возможность получать пленки с хорошими электрофизическими свойствами (ширина запрещенной зоны, коэффициент диэлектрической проницаемости и величина тока утечки). Однако при этом образуется слой SiO₂ (~3,5 нм) на границе раздела HfO₂/Si. Промежуточный слой Al₂O₃ на границе раздела HfO₂/Si предотвращает образование силицида Hf на границе раздела HfO₂/Si в процессе роста HfO₂ при низких давлениях O₂ ($\leq 10^{-3}$ Па). Оптимизация параметров роста тонкопленочных слоев HfO₂ методом реактивного ИЛО на основе полученных данных позволяет формировать тонкие оксидные слои на Si с хорошими электрофизическими свойствами, малой толщиной промежуточного слоя SiO₂ на границе раздела HfO₂/Si, и, в конечном счете, формировать в лабораторных условиях функциональные структуры металл – диэлектрик – полупроводник в одном вакуумном цикле.

Литература

1. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *J. Appl. Phys.*, 2001, v. 89, p. 5243.
2. Gusev E. P., Cartier E., Buchanan D. A., Gribelyuk M., Copel M., Okorn-Schmidt H., D'Emic C. Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues. *Microelectronic engineering*, 2001, v. 59, p. 2841.
3. Buchanan D.A. Scaling the gate dielectric: Materials, integration, and reliability. *IBM J. Res. Develop.*, 1999, v. 43, p. 245.
4. Filipescu M., Scarisoreanu N. High-k dielectric oxides obtained by PLD as solution for gates dielectric in MOS devices. *Applied Surface Science*, 2007, v. 253, p. 8184.
5. Yamamoto K., Hayashi S., Niwa M., Asai M., Horii S., Miya H. Electrical and physical properties of HfO₂ films prepared by remote plasma oxidation of Hf metal. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, v. 83, p. 2229.
6. Maunoury C., Dabertrand K., Martinez E. Chemical interface analysis of as grown HfO₂ ultrathin films on SiO₂. *J. Appl. Phys.*, 2007, v. 101, p. 34112.
7. Nguyen N. V., Davydov A. V., Chandler-Horowitz D. Sub-bandgap defect states in polycrystalline hafnium oxide and their suppression by admixture of silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, v. 87, p. 192903.
8. Sreenivasan R., McIntyre P.C. Effect of impurities on the fixed charge of nanoscale HfO₂ films grown by atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, v.89, p.112903.
9. Lin Y.-S., Puthenkovilakam R., Chang J.P. Dielectric property and thermal stability of HfO₂ on silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, v. 81, p. 2041.
10. Liu M., Fang Q. Characteristics of HfO_xN_y thin films by rf reactive sputtering at different deposition temperatures. *Journal Of Applied Physics*, 2007, v. 101, p. 34107.
11. Sahiner M. A., Woicik J. C. Pulsed laser deposition and characterization of Hf-based high-k dielectric thin films. *Thin Solid Films*, 2007, v. 515, p. 6548.
12. Desbiens E., El Khakani M. A. Growth of high-k silicon oxynitride thin films by means of a pulsed laser deposition-atomic nitrogen plasma source hybrid system for gate dielectric applications. *Journal of Applied Physics*, 2003, v. 94, p. 5969.
13. Mart'inez F. L., Toledano-Luque M. Optical properties and structure of HfO₂ thin films grown by high pressure reactive sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, v. 40, p. 5256.
14. Briggs D. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Cleveland, John Wiley & Sons, 1983, 598 p.
15. Kirsch P. D., Quevedo-Lopez M.A. Nucleation and growth study of atomic layer deposited HfO₂ gate dielectrics resulting in improved scaling and electron mobility. *Journal of Applied Physics*, 2006, v. 99, p. 23508.
16. Hochella M. F. Jr., Carim A.H.A Reassessment of Electron Escape Depths in Silicon and Thermally Grown Silicon Dioxide thin Films. *Surface Science Letters*. 1988, v. 197, p. L260 – L268.
17. Craciun V., Singh R.K. Ultraviolet-assisted pulsed laser deposition of thin oxide films. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, v. 168, p. 239.
18. Driemeier C., Wallace R. M., Baumvol I. J. R. Oxygen species in HfO₂ films: An *in situ* x-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Appl. Phys.*, 2007, v.102, p. 024112.
19. Seiler D.G., Diebold A.C., McDonald R., Ayre C.R., Khosla R.P. *Characterization and Metrology for ULSI Technology 2005*, Richardson, Texas, Springer, 2005, 667 c.
20. Aarik J., Mandar H., Kirm M., Pung L. Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2004, v. 466, p. 41.
21. Sekiya T., Ishimura K., Igarashi M., Kurita S. J. Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere. *Phys. Chem. Solids*, 2000, v. 61, p. 1237.

Баранцев Николай Сергеевич — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), инженер. Специалист в области тонких пленок и наноструктур.

Зенкевич Андрей Владимирович — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики тонких пленок и наноструктур.

Лебединский Юрий Юрьевич — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), научный сотрудник. Специалист в области электронной структуры, границ раздела, физики поверхности и наноструктур.

Сипайло Игорь Павлович — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области спектроскопии.

Гладков Владимир Петрович — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области спектроскопии.

Неволин Владимир Николаевич — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), Физический институт им. П.Н.Лебедева, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора ФИ РАН. Специалист в области физики тонких пленок.