

09,08

## Люминесценция тонких пленок $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ при возбуждении синхротронным излучением вакуумного ультрафиолетового диапазона

© В.А. Пустоваров<sup>1</sup>, В.А. Гриценко<sup>2</sup>, Д.Р. Исламов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: v.a.pustovarov@urfu.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2022 г.

В окончательной редакции 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 11 марта 2022 г.

С использованием методов низкотемпературной люминесцентной спектроскопии и синхротронного излучения вакуумного ультрафиолетового диапазона (синхротрон MAX IV, Lund, Sweden) изучены процессы переноса заряда и природа ловушек носителей заряда, ответственных за токи утечки в нанометровых диэлектрических пленках твердых растворов гафний-цирконий-кислород  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  на кремниевой подложке, а также в пленках, легированных ионами La. Спектры фотолюминесценции, спектры возбуждения фотолюминесценции полосы 2.7 eV и предыдущие данные моделирования на основе теории функционала плотности подтверждают наличие кислородной вакансии в исследованных пленках. На основе исследования конкурирующих каналов релаксации электронных возбуждений за счет излучательного распада автолокализованных экситонов (полоса эмиссии 4.35 eV) и люминесценции дефектов (полосы эмиссии 2.7 и 3.5 eV) сделан вывод об эффективности транспорта и захвата экситонов и отдельных носителей заряда в пленках с разной степенью дефектности и пленках, легированных лантаном. Данные подтверждают вывод о том, что кислородные вакансии являются центрами эффективного захвата и рекомбинации носителей заряда и ответственны за токи утечки в исследуемых пленках.

**Ключевые слова:** люминесценция, синхротронное излучение, дефекты, перенос энергии.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52567.305

### 1. Введение

Настоящая работа направлена на решение фундаментальной проблемы, связанной с разработкой материалов для нанотехнологий, с развитием элементной базы приборов нанoeлектроники, компонентов энергонезависимых запоминающих устройств для информационных систем нового поколения. Цель работы — исследование локализации, захвата и релаксации носителей заряда, возникающих при фотонном облучении, а также возбужденных состояний дефектов и их радиационной и термохимической модификации в диэлектрических нанометровых оксидных пленках.

Объекты исследования — нанометровые пленки твердых растворов гафний-цирконий-кислород  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  на кремниевой основе, имеющие высокую диэлектрическую проницаемость (так называемые high- $\kappa$ -диэлектрики). Пленки high- $\kappa$ -диэлектриков имеют реальные перспективы практического применения в ячейках оперативных запоминающих устройств, флеш-памяти. Такие пленки обладают сегнетоэлектрическим эффектом, способностью поляризоваться в электрическом поле и в дальнейшем сохранять электрическую поляризацию в отсутствие внешнего приложенного напряжения

(энергонезависимая память) [1–4]. Результаты начальных исследований показывают реальные возможности для создания новых технологий в области контролируемого формирования наноструктур с заданными свойствами. Понимание механизмов транспорта электронов и дырок, определение параметров их центров захвата позволит создать физическую основу для контроля и управления параметрами элементов энергонезависимой флеш-памяти.

$\text{HfO}_2$  имеет три аллотропные centrosymmetric модификации: моноклинную, кубическую, тетрагональную. В этих фазах не наблюдается сегнетоэлектрический эффект. Однако в последнее время открыт сегнетоэлектрический эффект на тонких нанометровых (15–20 nm) пленках оксида гафния в неcentrosymmetric орторомбической фазе [4–6]. Такая кристаллическая фаза  $\text{HfO}_2$  может быть получена за счет добавления в химический состав 3–8% примесей, таких, как La, Si, Al. Сегнетоэлектрическим эффектом обладает также твердый раствор  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Эти пленки на кремниевой основе рассматриваются в качестве одного из вариантов формирования тонких диэлектрических слоев в структурах металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) [5]. При этом одна из проблем применения high- $\kappa$ -диэлектриков

состоит в наличии больших токов утечки. Проводимость в таких пленках напрямую определяется транспортом и захватом носителей заряда и обусловлена дефектами, образующимися в процессе их синтеза. Кислородные вакансии, имеющие наиболее высокую концентрацию, и примесные центры могут приводить к стоку заряда, потере информации. Точечные дефекты (вакансии, междоузельные и замещающие атомы) могут быть центрами люминесценции, центрами захвата носителей заряда, центрами безызлучательной рекомбинации и определять эффективность транспорта носителей заряда. Процессы транспорта, конверсии поглощаемой энергии, вакансии кислорода, их различные зарядовые состояния в этих оксидных пленках могут успешно исследоваться высокочувствительными и, что важно, неразрушающими люминесцентными методами.

Первые исследования таких пленок методом фотолюминесценции (ФЛ) с применением лабораторных источников возбуждения показали, что в зависимости от степени дефектности пленок в низкотемпературных спектрах ФЛ наблюдается широкая полоса с максимумом 2.7–2.9 eV с большим стоксовым сдвигом [5,6]. Она наиболее эффективно возбуждается в области прозрачности пленки при энергии  $\sim 5.2$  eV и далее с ростом энергии в области длинноволнового края фундаментального поглощения и межзонных переходов [5]. Однако хорошо известно, что возможности лабораторных источников фотонов в этой дальней УФ-области значительно ограничены. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  в  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , по данным разных авторов [4,7,8], составляет 5.4–6.1 eV (зависит от температуры). Это предполагает, что для селективного создания экситонных состояний или зонных носителей заряда с разной кинетической энергией требуется применение вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения. Как показывает практика, наибольший успех здесь может быть достигнут только с применением синхротронного излучения (СИ), имеющего высокую интенсивность и сплошной спектр в УФ–ВУФ-областях спектра. Действительно, как еще ранее было показано, что при таком СИ-возбуждении в спектрах ФЛ наиболее совершенных пленок на основе  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , полученных методом плазменного атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD), ярко проявляется полоса в области 4.2–4.4 eV, соответствующая эмиссии автолокализованных экситонов (АЛЭ) [7,8]. Отмечено, что с ростом концентрации дефектов выход ФЛ АЛЭ падает, но растет полоса эмиссии в области 2.7–3.1 eV, связанная с дефектами кристаллической структуры [9].

В настоящей работе с использованием методов низкотемпературной люминесцентной спектроскопии и синхротронного излучения вакуумного ультрафиолетового диапазона изучены процессы переноса заряда и природа ловушек носителей заряда, ответственных за токи утечки в нанометровых диэлектрических пленках твердых растворов гафний–цирконий–кислород  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  на кремниевой подложке, а также в пленках, легированных

ионами La. Сделан вывод об эффективности транспорта и захвата экситонов и отдельных носителей заряда в пленках с разной степенью дефектности и пленках, легированных лантаном.

## 2. Методика эксперимента

Исследование методами люминесцентной спектроскопии при возбуждении СИ в УФ–ВУФ спектральных диапазонах проводилось на станции FinEstLUMI [10,11] финско-эстонского канала СИ (FinEstBeAMS) синхротронного комплекса MAX IV (Лунд, Швеция) [12]. Источником СИ являлся ондулятор, диапазон энергий возбуждающих фотонов составлял 4.5–45 eV, поток фотонов на образце —  $10^{11}$ – $10^{12}$  s<sup>-1</sup> [11]. Спектры возбуждения ФЛ корректировались на равное число возбуждающих фотонов с использованием фотодиода AXUV-100G. Детектирование люминесценции в УФ и видимой областях спектра (200–800 nm) проводилось с использованием кварцевого оптоволоконного кабеля, монохроматора Andor Shamrock SR-303i с дифракционными решетками, оптимизированными для спектральных областей 300 и 500 nm, и фотодетектора Hamamatsu H8259-01. Представленные спектры ФЛ скорректированы на спектральную чувствительность оптической системы детектирования. Образцы помещались в гелиевый вакуумный криостат замкнутого цикла, измерения проводились при температуре 10 K.

## 3. Объекты исследования

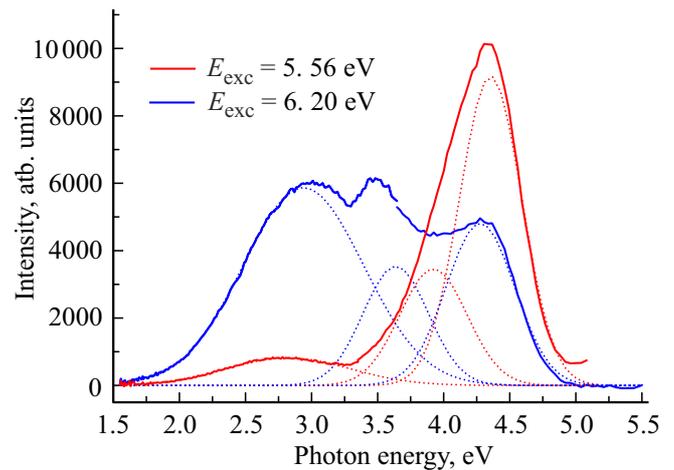
Исследованные пленки были синтезированы в лаборатории фирмы NaMLab gGmbH (Дрезден, Германия) методом плазменного атомно-слоевого осаждения ALD сегнетоэлектрических слоев  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  на кремниевой подложке (сопротивление подложек 7.5  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) [4]. Слой  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  наносился на подложки (*n*, *p*)-Si (100) с использованием прекурсоров трис(диметиламино)циклопентадиенил гафний ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, HfCp(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, NuALD™), трис(диметиламино)циклопентадиенил цирконий ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Zr[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, ZyALD™) и трис(изопропил)циклопентадиенил лантан ([iPrCp]<sub>3</sub>La) при температуре 280°C. В качестве окислителя для всех трех прекурсоров использовалась озон-кислородная плазма. Далее проводился быстрый (в течение 20 s) термический отжиг при 450°C в атмосфере N<sub>2</sub>. Содержание La рассчитывалось, исходя из значений скоростей роста и соотношения циклов. Толщина и стехиометрия пленок контролировались методом лазерной эллипсометрии и спектроскопией резерфордского обратного рассеяния. Итоговая толщина пленок определялась эллипсометрическим методом по методике, описанной в работе [13], и варьировалась в районе 20 nm. Аттестация пленок проводилась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [4]. Характерные спектры XPS

в области остовных уровней и валентной полосы указывают на качество приготовленных пленок. В частности, показано, что исследуемые пленки, легированные лантаном, имеют практически идентичную с исходными электронную структуру и ширину запрещенной зоны, ее оценка дает значение  $E_g = 5.4 \pm 0.2 \text{ eV}$  при комнатной температуре. Для дополнительной генерации вакансий кислорода был использован восстанавливающий отжиг в атмосфере аргона при  $900^\circ\text{C}$  в течение часа. Концентрации кислородных вакансий в отожженных в аргоне пленках оценивались путем сравнения экспериментальных XPS-спектров валентной зоны с расчетными, полученными на основе теории функционала плотности. Детальный анализ спектров XPS и другие результаты аттестации исследуемых пленок приведены в работе [4].

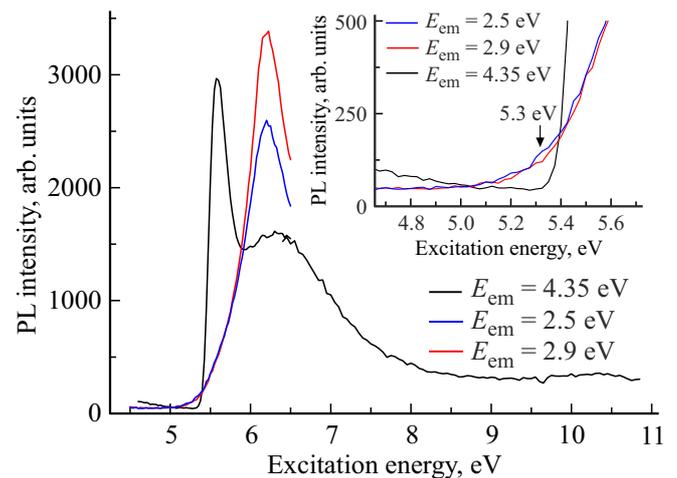
#### 4. Результаты и обсуждение

Ниже представлены типичные спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ пленок, измеренные при  $T = 10 \text{ K}$  и отражающие характерные особенности излучательной релаксации экситонов и отдельных электронно-дырочных пар. Результаты показывают как влияние дополнительного отжига в атмосфере аргона, так и результаты легирования пленок лантаном.

На рис. 1 и 2 представлены спектры ФЛ пленки  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (толщина  $d = 19.5 \text{ nm}$ ), измеренные при разных энергиях возбуждающих фотонов  $E_{\text{exc}}$ , и спектры возбуждения ФЛ, измеренные для разных полос эмиссии  $E_{\text{em}}$  при  $T = 10 \text{ K}$ . В зависимости от энергии возбуждения наблюдаются доминирующие селективные полосы  $4.35 \text{ eV}$ , далее в области  $3.5\text{--}3.7$  и  $\sim 2.7\text{--}2.8 \text{ eV}$ . Полоса  $4.35 \text{ eV}$  соответствует свечению автолокализованных экситонов (АЛЭ), она характерна для кристаллов оксидов гафния или циркония, наблюдается также и в наиболее совершенных пленках на их основе [7,8]. Чем чище кристалл или менее дефектная пленка, тем более высокий выход ФЛ наблюдается в этой полосе [8]. Отметим, что в спектре ФЛ наблюдается также полоса области  $3.5\text{--}3.7 \text{ eV}$ , это указывает на наличие дефектов — центров излучательной рекомбинации носителей заряда, природа которых пока неизвестна. Широкая полоса в области  $2.7\text{--}2.8 \text{ eV}$ , согласно работам [5,6], соответствует ФЛ анионных вакансий. Свечение АЛЭ не имеет селективных полос возбуждения в области прозрачности, эффективно возбуждается в области края фундаментального поглощения, формируя полосу  $5.6 \text{ eV}$ , и далее в области межзонных переходов, рис. 2. Полоса эмиссии дефектов  $2.72 \text{ eV}$  возбуждается в области прозрачности пленки при энергии  $E_{\text{exc}} = 5.3 \text{ eV}$  (рис. 2, см. вставку) и в области межзонных переходов ( $E_{\text{exc}} \geq 5.9 \text{ eV}$ ). Однако в спектре возбуждения полосы  $2.7 \text{ eV}$  отсутствует особенность в области создания экситонов ( $E_{\text{exc}} = 5.6 \text{ eV}$ ). Тем не менее при указанных на рис. 1 энергиях возбуждения  $E_{\text{exc}}$  в спектре ФЛ отчетливо проявляются



**Рис. 1.** Спектры ФЛ пленки  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ( $d = 19.5 \text{ nm}$ ), измеренные при разных энергиях возбуждающих фотонов,  $T = 10 \text{ K}$ . Пунктирными линиями показаны гауссовы составляющие, полученные при аппроксимации спектров.



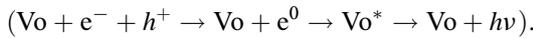
**Рис. 2.** Спектры возбуждения ФЛ пленки  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ( $d = 19.5 \text{ nm}$ ), измеренные для разных полос эмиссии  $E_{\text{em}}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ .

и даже доминируют полосы, соответствующие эмиссии точечных дефектов-вакансий. Наблюдается перенос энергии экситонов и электронно-дырочных пар к анионным вакансиям — центрам эмиссии. При межзонном ВУФ-фотовозбуждении (или рентгеновском возбуждении) люминесценция возникает за счет передачи энергии от матрицы к дефектам. Образовавшиеся при таких возбуждениях разделенные электронно-дырочные пары могут быть последовательно захвачены дефектом — кислородной вакансией  $\text{Vo}$  в результате реакции



С другой стороны, разделенные электронно-дырочные пары могут связываться в экситоны  $e^0$  с последующей

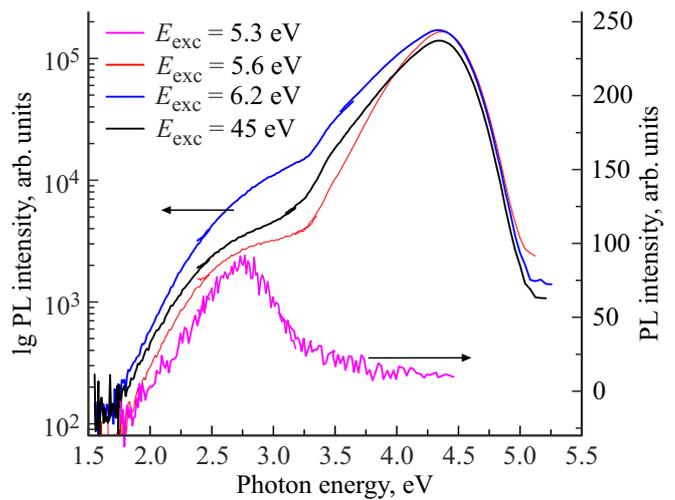
передачей энергии кислородной вакансии в результате реакции



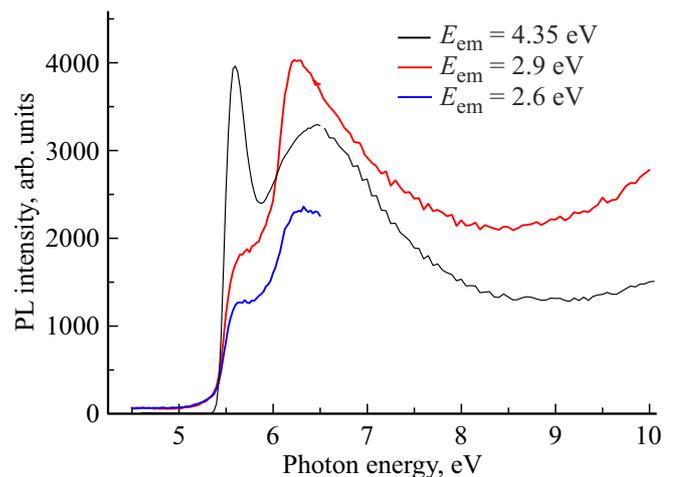
Такие электронно-дырочные и экситонные механизмы переноса энергии эффективны для многих бинарных или комплексных оксидов на основе вольфраматов, молибдатов, ванадатов, см. например, [14].

Форма спектра возбуждения полосы ФЛ АЛЭ 4.35 eV пленки хорошо коррелирует с представленными в работах [7,8] спектрами возбуждения пленок оксидов гафния или циркония, для которых на основе этих спектров возбуждения ФЛ и спектров поглощения дана оценка минимальной энергии межзонных переходов  $E_g$ , равной 5.8 и 6.15 eV при  $T = 10$  K для  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  соответственно. Используя подобную идеологию, для исследуемых пленок  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  можно оценить величину  $E_g = 5.9$  eV при  $T = 10$  K. Эта величина несколько выше, чем приведенная выше оценка  $E_g = 5.4 \pm 0.2$  eV при комнатной температуре по данным XPS спектроскопии [4], даже с учетом температурного сдвига края фундаментального поглощения. Однако это некоторое расхождение в данном контексте не является принципиальным и зависит от методики определения  $E_g$ .

На рис. 3 и 4 представлены спектры ФЛ пленки  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , дополнительно отожженной в аргоне, измеренные при разных энергиях возбуждающих фотонов  $E_{\text{exc}}$ , и спектры возбуждения ФЛ, измеренные как для полосы эмиссии АЛЭ, так и в разных точках низкоэнергетической полосы эмиссии дефектов. Травление ионами аргона, как показывают данные XPS [4], создает в пленке дополнительную концентрацию анионных вакансий. После отжига в аргоне полоса АЛЭ 4.35 eV доминирует в спектре ФЛ, полосы дефектов 3.5 eV практически не видно, полоса эмиссии дефектов 2.72 eV четко проявляется и селективно возбуждается в области 5.3 eV (на рис. 4 указана стрелкой). При таком возбуждении отчетливо проявляются точечные дефекты-вакансии кислорода. Отметим, что в спектрах возбуждения ФЛ нет резкого падения выхода ФЛ с ростом энергии возбуждения от начала области фундаментального поглощения ( $\sim 6.2$  eV) вплоть до энергии 11 eV — высокоэнергетической границы измеренных спектров. Форма спектров возбуждения ФЛ в этой области определяется как особенностями зонной структуры, так и энергетической зависимостью коэффициента поглощения. Высокое значение коэффициента поглощения в области межзонных переходов ( $10^5$ – $10^6$   $\text{cm}^{-1}$ ) приводит к уменьшению глубины проникновения света в кристалл и увеличению числа актов безызлучательного распада электронных возбуждений (зонных электронов, дырок, экситонов) около поверхности [15]. В нашем случае форма спектра возбуждения ФЛ указывает, что безызлучательные приповерхностные потери энергии электронных возбуждений малы, наблюдается эффективная рекомбинация носителей заряда на дефектах или образование экситонов с последующей



**Рис. 3.** Спектры ФЛ пленки  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ( $d = 19.5$  nm), отожженные в аргоне, измеренные при разных энергиях возбуждающих фотонов  $E_{\text{exc}}$ . Отметим, для трех верхних спектров по оси ординат указан логарифмический масштаб, для нижнего спектра — линейный.

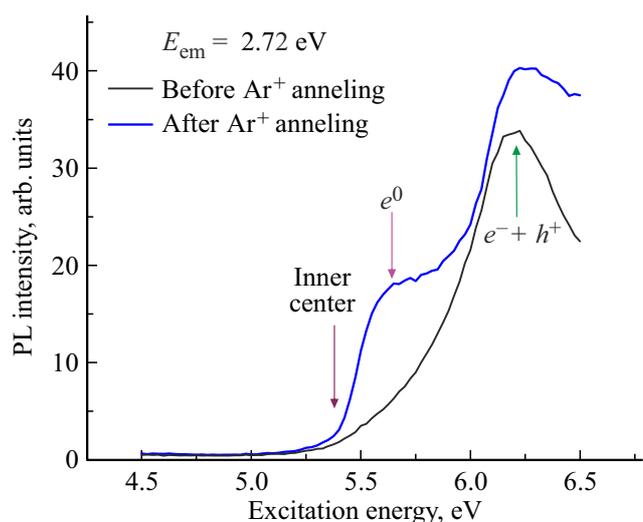


**Рис. 4.** Спектры возбуждения ФЛ пленки  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ( $d = 19.5$  nm), отожженной в аргоне, измеренные для разных полос эмиссии при  $T = 10$  K.

их автолокализацией. Сравнение спектров возбуждения ФЛ дефектов, формирующих полосу эмиссии 2.7 eV в пленках до и после отжига в аргоне, представлено на рис. 5.

Таким образом, после отжига в атмосфере аргона следует отметить следующие особенности ФЛ-спектров:

- концентрация дефектов — центров излучательной рекомбинации носителей заряда, формирующих полосу эмиссии в области 3.5 eV, уменьшилась. Об этом свидетельствует рост выхода свечения АЛЭ, отсутствие резкого падения выхода свечения АЛЭ, а также и резкого падения полосы свечения вакансий (2.7–2.8 eV)



**Рис. 5.** Спектры возбуждения ФЛ для полосы эмиссии 2.72 eV в пленке  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  до и после отжига в аргоне.

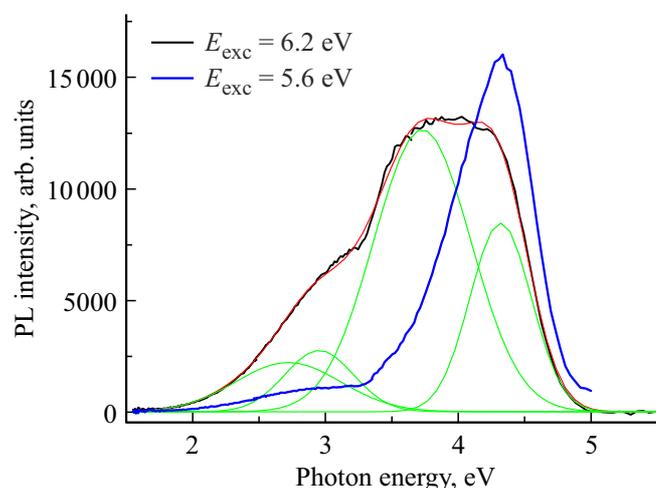
при высоких энергиях в области фундаментального поглощения ( $E > 6.1$  eV);

– интенсивность полосы 2.72 eV, обусловленной дефектами типа вакансий кислорода, выросла, что можно связать с ростом их концентрации. Спектр возбуждения полосы 2.72 eV значительно поменялся — свечение вакансий возбуждается в области 5.3 eV (внутрицентровое возбуждение, на рис. 4 указано стрелкой), далее в области 5.6 eV (за счет передачи энергии через экситон, чего не было в исходном неотожженном образце) и при энергиях  $E_{\text{exc}} > 6.1$  eV, т.е. при создании отдельных носителей заряда, как термализованных, так и обладающих определенной кинетической энергией. Таким образом, экситонный механизм транспорта энергии к дефектам становится более эффективным.

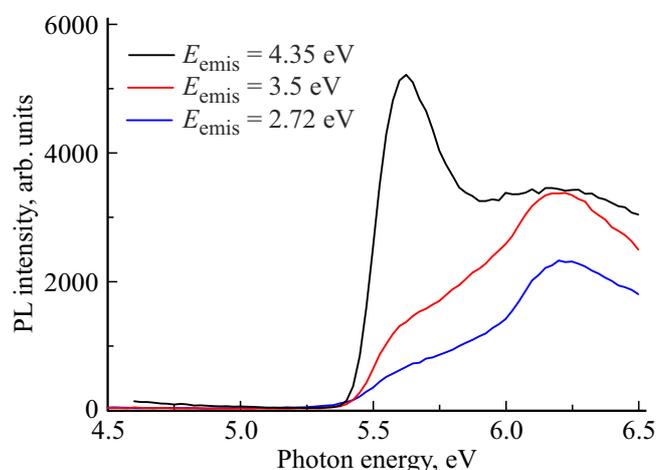
Далее рассмотрим результаты легирования ионами лантана. Априори, введение трехвалентных ионов замещения должно приводить к росту концентрации анионных вакансий, исходя из условия локальной компенсации заряда. Данные XPS спектроскопии [4] подтверждают это. На рис. 6 представлены спектры ФЛ пленки  $\text{La}:\text{HfZrO}$ , измеренные при разных энергиях возбуждающих фотонов, а на рис. 7 показаны спектры возбуждения ФЛ в тех же пленках измеренные для разных полос эмиссии.

В спектрах ФЛ пленки  $\text{La}:\text{HfZrO}$  доминирует широкая неэлементарная полоса в районе 3.7–4.3 eV, однако позиция ее максимума и форма значительно зависят от энергии возбуждения. Так при создании термализованных электронно-дырочных пар ( $E_{\text{exc}} = 6.2$  eV) максимум этой неэлементарной полосы приходится на энергию  $\sim 3.9$  eV. Однако форма спектра ФЛ сложна и может быть удовлетворительно аппроксимирована набором из четырех гауссовых составляющих с максимумами 2.72, 2.95, 3.72 и 4.32 eV (рис. 6). Первые три из них

явно соответствуют эмиссии дефектов, последний — свечению АЛЭ. При создании экситонов ( $E_{\text{exc}} = 5.6$  eV) максимум спектра ФЛ находится при энергии 4.35 eV, что соответствует эмиссии АЛЭ, и проявляются низкоэнергетические полосы ФЛ, связанные с релаксацией экситонов на дефектах. В спектрах возбуждения ФЛ этих полос (рис. 7) наблюдается плечо 5.6 eV в области экситонного поглощения и максимум 6.2 eV, позиция которого соответствует созданию отдельных термализованных носителей заряда. То есть, в пленке, легированной лантаном, возбуждение ФЛ дефектов идет как рекомбинационным путем (преимущественно), так и за счет экситонного механизма переноса энергии. Данные ФЛ-спектроскопии, полученные на пленках, отожженных в атмосфере аргона, и пленках, легирован-



**Рис. 6.** Спектры ФЛ пленки  $\text{La}:\text{HfZrO}$  (2.0 mol.% La,  $d = 21.2$  nm), измеренные при разных энергиях возбуждающих фотонов, и результат аппроксимации спектра ФЛ гауссовыми составляющими.



**Рис. 7.** Спектры возбуждения ФЛ пленки  $\text{La}:\text{HfZrO}$  (2.0 mol.% La,  $d = 21.2$  nm), измеренные для разных полос эмиссии.

ных лантаном, показывают очень похожие результаты. Это указывает, что дефекты, в том числе анионные вакансии являются эффективными центрами захвата и рекомбинации носителей заряда, центрами локализации экситонных состояний.

## 5. Заключение

Метод низкотемпературной люминесцентной ВУФ-спектроскопии с использованием синхротронного излучения показал высокую информативность в исследовании дефектов и процессов переноса энергии электронных возбуждений в нанометровых диэлектрических пленках твердых растворов гафний-цирконий-кислород. На основе исследования конкурирующих каналов релаксации электронных возбуждений за счет излучательно-го распада АЛЭ (низкотемпературная полоса эмиссии 4.35 eV) и люминесценции дефектов (полосы эмиссии 2.7 и 3.5 eV) сделан вывод об эффективности транспорта и захвата экситонов или отдельных носителей заряда в пленках с разной степенью дефектности (исходных и отожженных в аргоне) и в пленках, легированных лантаном. Введение лантана меняет эффективность каналов излучательной релаксации созданных экситонов или зонных носителей заряда с разной кинетической энергией, приводит к проявлению связанных на дефектах релаксированных экситонов. Данные низкотемпературной ФЛ-спектроскопии и литературные данные моделирования в рамках теории функционала плотности подтверждают правильность предложенной ранее многофононной модели Насырова–Гриценко для описания механизма переноса заряда [16] и вывод о том, что кислородные вакансии (полоса 2.7 eV в спектрах ФЛ) являются ловушками, ответственными за токи утечки в исследуемых пленках. В то же время зарядовое состояние анионных вакансий, а также природа полосы люминесценции дефектов в области 3.5 eV остаются пока неизвестными и требуют модельных расчетов. С экспериментальной точки зрения необходимы низкотемпературные ВУФ-эксперименты с субнаносекундным временным разрешением с применением синхротронного излучения.

## Благодарности

В.А.П. благодарит лабораторию MAX IV за предоставление пучкового времени на канале синхротронного излучения FinEstBeAMS (проект MAX-Lab № 20200211) и Dr. Kirill Chernenko (MAX-Lab) за помощь в проведении измерений. Проводимые в лаборатории MAX IV исследования поддержаны Шведским исследовательским советом (контракт 2018-07152), Государственным агентством по инновационным системам Швеции (контракт 2018-04969) и Formas (контракт 2019-02496). Соавторы из Института физики полупроводников СО РАН благодарят Uwe Schroeder и Prof. Thomas Mikolajick (фирма

NaMLab gGmbH (Dresden, Germany) за предоставление пленок  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , легированных лантаном.

## Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания, проект № FEUZ-2020-0060), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-57-12003 ННИО\_а) и Российского научного фонда (проект № 21-12-00392).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Müller, T.S. Böske, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhäus, U. Böttger, L. Frey, T. Mikolajick. *Nano Lett.* **12**, 4318 (2012).
- [2] A. Chernikova, M. Kozodaev, A. Markeev, D. Negrov, M. Spiridonov, S. Zarubin, O. Bak, P. Buragohain, H. Lu, E. Suvorova, A. Gruverman, A. Zenkevich. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 11, 7232 (2016).
- [3] T.V. Perevalov, I.P. Prosvirin, E.A. Suprun, F. Mehmood, T. Mikolajick, U. Schroeder, V.A. Gritsenko. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* **6**, 595 (2021).
- [4] T.V. Perevalov, A.A. Gismatulin, V.A. Gritsenko, I.P. Prosvirin, F. Mehmood, T. Mikolajick, U. Schröder. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 262903 (2021).
- [5] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.A. Pustovarov, O.M. Orlov, A.G. Chernikova, A.M. Markeev, S. Slesazek, U. Schröder, T. Mikolajick, G.Ya. Krasnikov. *Acta Mater.* **166**, 47 (2019).
- [6] V.A. Gritsenko, D.R. Islamov, T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, A.P. Yelisseyev, E.E. Lomonova, V.A. Pustovarov, A. Chin. *J. Phys. Chem. C* **120**, 19980 (2016).
- [7] J. Aarik, H. Mandar, M. Kirm, L. Pung. *Thin Solid Films* **466**, 41 (2004).
- [8] M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, I. Sildos. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **537**, 251 (2005).
- [9] V.A. Pustovarov, T.P. Smirnova, M.S. Lebedev, V.A. Gritsenko, M. Kirm. *J. Lumin.* **170**, 1, 161 (2016).
- [10] V. Pankratov, R. Pärna, M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Nömmiste, S. Omelkov, S. Vielhauer, K. Chernenko, L. Reisberg, P. Turunen, A. Kivimäki, E. Kukku, M. Valden, M. Huttula. *Rad. Meas.* **121**, 91 (2019).
- [11] K. Chernenko, A. Kivimäki, R. Pärna, W. Wang, R. Sankari, M. Leandersson, H. Tarawne, V. Pankratov, M. Kook, E. Kukku, L. Reisberg, S. Urpelainen, T. Kambre, F. Siewert, G. Gwalt, A. Sokolov, S. Lemke, S. Alimov, J. Knedel, O. Kutz, T. Seliger, M. Valden, M. Hirsimäki, M. Kirm, M. Huttula. *J. Synchrotron Rad.* **28**, 1620 (2021).

- [12] R. Pärna, R. Sankari, E. Kukk, E. Nömmiste, M. Valden, M. Lastusaari, K. Koosera, K. Kokko, M. Hirsimäki, S. Urpelainen, P. Turunen, A. Kivimäki, V. Pankratov, L. Reisberg, F. Hennies, H. Tarawneh, R. Nyholm, M. Huttul. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **859**, 83 (2017).
- [13] В.Н. Кручинин, Т.В. Перевалов, В.Ш. Алиев, Р.М.Х. Исхакзай, Е.В. Спесивцев, В.А. Гриценко, В.А. Пустоваров. Оптика и спектроскопия **128**, 10, 1467 (2020).
- [14] D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky. Opt. Mater. **36**, 1660 (2014).
- [15] V.V. Mikhailin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **261**, 107 (1987).
- [16] К.А. Насыров, В.А. Гриценко. ЖЭТФ **139**, 1172 (2011).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*