

04,09,13

Фотолюминесценция оксида гафния, синтезированного методом атомно-слоевого осаждения

© С.В. Булярский^{1,2}, К.И. Литвинова^{1,2,¶}, Е.П. Кириленко¹, Г.А. Рудаков¹, А.А. Дудин¹

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

² Государственный научный центр Научно-производственный комплекс „Технологический центр“,
Зеленоград, Россия

¶ E-mail: litkristy@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2022 г.

Принята к публикации 18 ноября 2022 г.

Рассматривается дефектообразование в оксиде гафния, который относится к high-K-диэлектрикам и является перспективным материалом в различных областях нано- и оптоэлектроники. Этот материал, синтезированный методом атомно-слоевого осаждения, образуется со значительным дефицитом кислорода и содержит большое количество вакансий этого вещества. Контроль за содержанием вакансий кислорода был осуществлен методами фотолюминесценции. Нами было показано, что на формирование полос излучения большое влияние оказывает электрон-фононное взаимодействие. В этом случае полосу излучения нельзя идентифицировать только по максимуму излучения: необходимо вычислять такие параметры полосы, как тепловыделение и энергия чисто электронного перехода. Именно эту энергию можно сравнивать с результатами теоретических расчетов из первых принципов.

Ключевые слова: high-K-диэлектрик, дефекты, вакансии кислорода, электрон-фононное взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54296.524

1. Введение

Оксид гафния относится к группе high-K и рассматривается как один из вариантов замены оксида кремния при уменьшении размеров МОП-транзисторов. Этот материал имеет широкую запрещенную зону (5.6–5.8 eV), высокую плотность (9.68 g/cm³) и высокую диэлектрическую проницаемость (~ 20) [1]. Тонкие пленки HfO₂ могут быть использованы в многослойных оптических покрытиях, как в ультрафиолетовой, так и инфракрасной области спектра, ввиду высокого показателя преломления и малого поглощения [2]. Эти пленки также используются в качестве защитных покрытий благодаря своей твердости и термостойкости [3], это является важным эффективным солнечным элементом на основе кремния [4,5].

Для изготовления тонкого оксида гафния использовались различные методы, однако для достижения хороших электрических характеристик эти подходы требуют синтеза или отжига при повышенных температурах. Повышенные температуры приводят к полукристаллическим пленкам, которые могут состоять из различных кристаллических фаз, включая моноклинную, кубическую, тетрагональную и орторомбическую сингонии [6–9]. В свою очередь, эти разные модификации HfO_x имеют разные значения k . Моноклинная фаза, наиболее стабильная при нормальных условиях, имеет значение $k = 20$, тогда как кубическая фаза, которая является метастабильной, имеет высокое значение $k = 30$, а для HfO_x, который находится в тетрагональной модификации, самое большое

значение $k = 35$. Таким образом, поликристаллические пленки, содержащие фазы с различными значениями k , могут приводить к снижению физической стабильности пленок [6–23], а наличие зерен и границ зерен ведет к проблемам нестабильности и неоднородности в устройствах. Поэтому аморфный диэлектрический материал является предпочтительным для лучшей стабильности устройств, снижения токов утечки и улучшения однородности.

Для получения аморфной пленки оксида гафния следует выделить технологию атомно-слоевого осаждения (ALD) как перспективный метод нанесения пленки, имеющий преимущества в точности воспроизведения толщины пленки и равномерности ее по поверхности подложки [5,24,25]. Процесс ALD основан на последовательных поверхностно-контролируемых реакциях, движущей силой которых является хемосорбция [26]. Каждая химическая реакция, протекающая на поверхности, является самоограничивающейся, то есть реагент/реагент не будет реагировать с предыдущим хемосорбированным слоем после поверхностного насыщения в данном этапе цикла, даже если в камеру реактора поступает реагент/реагент в течение длительного времени. После каждого этапа воздействия реагента/реагента на предыдущий слой побочные продукты реакции удаляются инертным газом. Циклы повторяются до тех пор, пока не будет получена нужная толщина слоя. Метод ALD был выбран в силу того, что он обеспечивает точную толщину пленки и большую однородность площади [27–29].

Однако диоксид гафния имеет определенные недостатки. Как во всяком нестехиометрическом соединении, главную роль в образовании дефектов HfO_2 играют вакансии летучего компонента. Кислородные вакансии в пленках HfO_2 часто вызывают зарядку оксида (так называемый фиксированный заряд) и создают глубокие локальные состояния в запрещенной зоне, которые способствуют увеличению вероятности переноса заряда сквозь пленку [30]. Исследование вакансий кислорода для объемных диоксидов циркония и гафния были выполнены в работах [30–33]. В моноклинном HfO_2 кислородные вакансии могут быть трех- (VIII) или четырех- (IV) координированными в соответствии с локальной структурой оксида гафния. Кроме того, заряд этих вакансий зависит от количества захваченных электронов. Может наблюдаться пять зарядовых состояний вакансии кислорода с зарядом от -2 до $+2$. Другие возможные дефекты в HfO_2 включают вакансии гафния и межузельные атомы кислорода. По сравнению с образованием кислородной вакансии в моноклинной структуре, которое требовало разрыва трех или четырех связей $\text{Hf}-\text{O}$, вакансия гафния потребовала бы разрыва семи таких связей и, таким образом, является менее энергетически выгодной. Присутствие межузельного кислорода возможно в случае избытка кислорода, что требует специальной обработки пленок [33]. Теоретические расчеты состояний дефектов в диоксиде гафния выполнены в ряде работ [33–39]. Согласно [34], проводимость HfO_2 является электронной. Перенос электронов происходит с участием ловушек, имеющих уровни энергии на $1-1.5$ eV ниже дна зоны проводимости. Спин-синглетное состояние двухзарядной кислородной вакансии энергетически более предпочтительно, чем спин-триплетное состояние [34]. Расчеты энергии образования вакансий кислорода показали, что положительно заряженные V_{O} более стабильны, когда вакансия трехкоординированная. Отрицательно заряженные состояния вакансии устойчивы при четырехкратной координации [36]. Дважды отрицательно заряженная кислородная вакансия термодинамически нестабильна [37].

Вакансии кислорода активно участвуют в формировании полос излучения. В спектрах катодолуминесценции HfO_2 наблюдается синяя полоса с энергией 2.7 eV, которая связана с вакансиями кислорода [40]. Наблюдается корреляция между плотностью ловушек и интенсивностью катодолуминесценции, а также между плотностью ловушки и показателем преломления. В работе [41] указывается на зависимость люминесценции от размеров нанокристаллов, которые образуют пленку оксида гафния, что связано с увеличением концентрации дефектов на их поверхностях. Полоса излучения 2.7 eV наблюдалась и в других работах [42–47], причем отмечалось, что эта полоса излучения формируется с участием сильного электрон-фононного взаимодействия.

Оптические переходы с участием электрон-фононного взаимодействия нельзя охарактеризовать одной энергией. Необходимо принимать во внимание, что в силу эффекта Франка–Кондона максимум полосы излучения

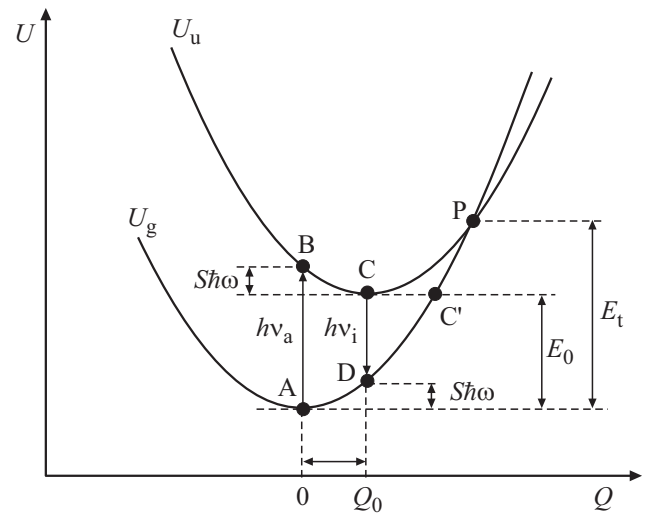


Рис. 1. Конфигурационно-координатная диаграмма электронных переходов между состояниями дефекта с учетом электрон-фононного взаимодействия. U_g — потенциальная энергия основного состояния, U_u — потенциальная энергия возбужденного состояния, Q — обобщенная координата.

отличается от максимума полосы поглощения на величину теплового выделения (Δ).

$$h\nu_a = E_0 + S\hbar\omega, \quad (1)$$

$$h\nu_i = E_0 - S\hbar\omega,$$

$$\Delta = h\nu_a - h\nu_i = 2S\hbar\omega,$$

где $2S\hbar\omega$ — тепловыделение; E_0 — энергия чисто электронного перехода; $h\nu_a$ — энергия максимума полосы поглощения; $h\nu_i$ — энергия максимума полосы излучения.

Связь между этими величинами отражает конфигурационно-координатная диаграмма (рис. 1).

Таким образом, сопоставлять теоретические расчеты для энергетического положения локальных состояний с энергиями оптических переходов нельзя. Надо определить тепловыделение и вычислить энергию чисто электронного перехода, которую можно сравнивать с теоретическими расчетами. Целью настоящей работы является такое сопоставление для тонких пленок оксида гафния, которые были синтезированы методом ALD.

2. Образцы для исследования

На подложку монокристаллического кремния (n -type) методом ALD формировался тонкий слой оксида гафния толщиной порядка 10 nm. Пленка HfO_x осаждалась при температуре столика 290°C , температура стенок камеры составляла 130°C . Процесс хемосорбции осуществлялся с помощью подачи реагента и реактанта: $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TDMAN) и H_2O . Время импульсов подачи металлорганического прекурсора и воды составляло 0.4 и 0.1 s соответственно. После импульса подачи реагента TDMAN

камера реактора продувалась аргоном в течение 1 с. Для обеспечения необходимости давления насыщенных паров, температура TDMAN составляла 70°C. TDMAN представляет собой металлоорганическое жидкое и липкое вещество; во избежание налипания его на газовые трубки осуществлялся нагрев трубок подачи прекурсора. Температура емкости с водой составляла 20°C, линия для подачи воды подогревалась до 120°C.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Анализ структуры и состава пленки HfO_x

Элементный анализ термического процесса осаждения пленки HfO_x на Si осуществлялся методом электронной Оже-спектроскопии. Напряжение первичного электронного пучка составляло 10 kV, ток в интервале — 10 nA под углом 30° относительно нормали поверхности образца, при регистрации спектра пучок расфокусировался до диаметра 100 μm (для уменьшения плотности первичного тока и деградации образца во время анализа). Распыление при проведении анализа было произведено ионами аргона с энергией от 500 до 2000 kV, преимущественного распыления компонентов пленки не наблюдалось.

На образце при проведении профильного анализа регистрировались два пика гафния: Hf (MNN) с энергией 1615 eV и пик Hf(NVV) с энергией 174 eV с участием электронов валентной зоны.

Hf (MNN) использовался для расчетов, так как он лучше соответствует сумме пиков Hf, связанного с кислородом и не связанного с кислородом. Кроме того, в разных точках профиля пик Hf (NVV) меняет свою форму радикально, и в разных точках по-разному. Это может означать как неравномерность химического состава, так и реакцию валентной зоны на внесение положительного заряда при ионном травлении.

На рис. 2 приведено распределение элементов по толщине пленки HfO_x . В пленке наблюдается $\text{HfO}_{1,31}$, а также металлический Hf. На поверхности и на границе раздела видно увеличение количества кислорода в пленке. Кремний и соответствующие связи SiO_2 обнаружены не были.

Необходимо отметить, что анализ распределения вещества на границе раздела пленки HfO_x и подложки Si показал, что атомы элементов имеют распределение по глубине и наблюдается их взаимное проникновение на границе раздела. Это может быть связано как с наличием диффузионных процессов во время роста пленки, так и с „островковым“ ростом с увеличением шероховатости поверхности.

Таким образом синтезированные пленки содержали большое количество вакансий кислорода.

Рентгенофазовый анализ тонких пленок HfO_x на Si, полученных методом ALD, проведен на рентгеновском дифрактометре Panalytical Empyrean в CuK_α -излучении

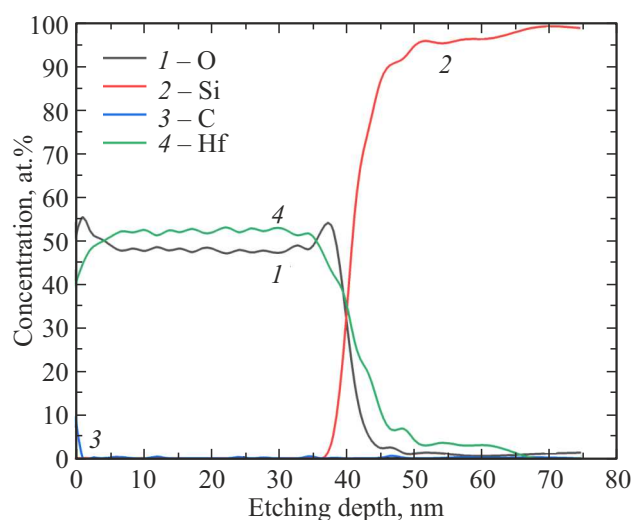


Рис. 2. Распределение концентраций присутствующих элементов в образце HfO_x , полученном в результате термического процесса ALD, на подложке Si.

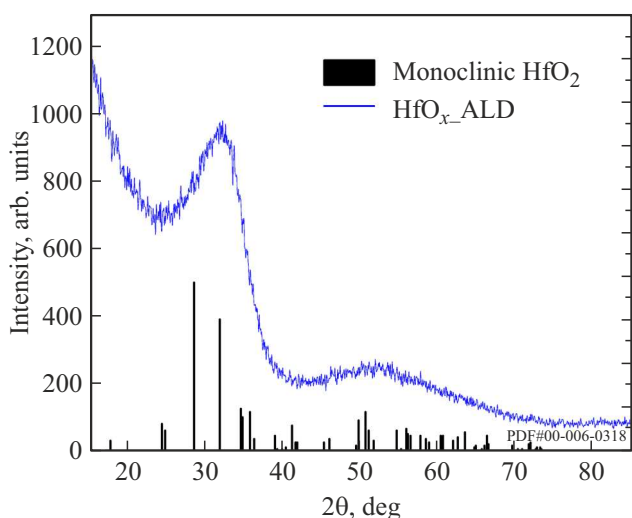


Рис. 3. Дифрактограмма оксида гафния, полученного с помощью технологии атомно-слоевого осаждения.

при рабочем режиме рентгеновской трубки 45 kV, 40 mA (фокусирующая схема — по Бреггу–Брентано).

На рис. 3 показана рентгенограмма образца HfO_x , полученная технологией ALD термическим методом. Дифрактограмма не имеет выраженных пиков, что свидетельствует о рентгеноаморфности структуры.

Просвечивающая электронная микроскопия. Анализ структуры осажденной пленки проводился на просвечивающем электронном микроскопе Jeol. Для анализа были подготовлены ламели с осажденным оксидом гафния и сделаны микрофотографии для характеристики структуры образца в объеме и на поверхности. На рис. 4 представлена микрофотография образца HfO_x толщиной порядка 10 nm, полученная с помощью просвечивающей спектроскопии.

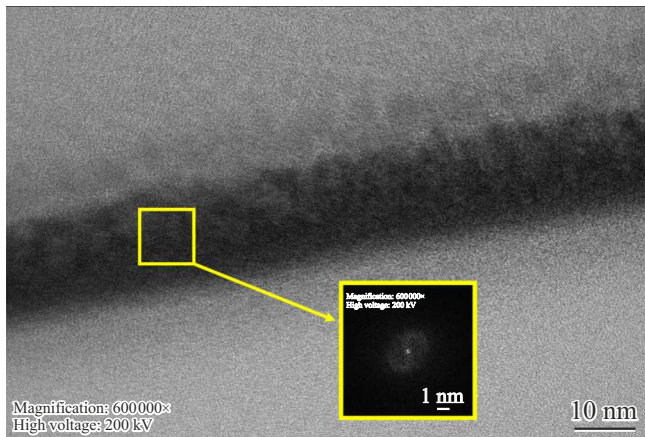


Рис. 4. Микрофотографии образца HfO_x на подложке Si.

Структурный анализ показал, что слой HfO_x полностью аморфный, о чем свидетельствует Фурье-преобразование, полученное с выбранной области.

4. Оптические и люминесцентные свойства HfO_x

Для оценки толщины и однородности пленки, а также ее показателя преломления использовался спектральный эллипсометр Senduro. Толщина полученной пленки HfO_x соответствует 12 nm, однородность по пластине 100 mm около 0.98%. На рис. 5 представлена зависимость показателя преломления от длины волны. Показатель преломления при $\lambda = 632.8$ nm соответствует значению 2.08.

Исследования спектров пропускания проводилось на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с использованием интегрирующей сферы, диапазон волн 185–1400 nm.

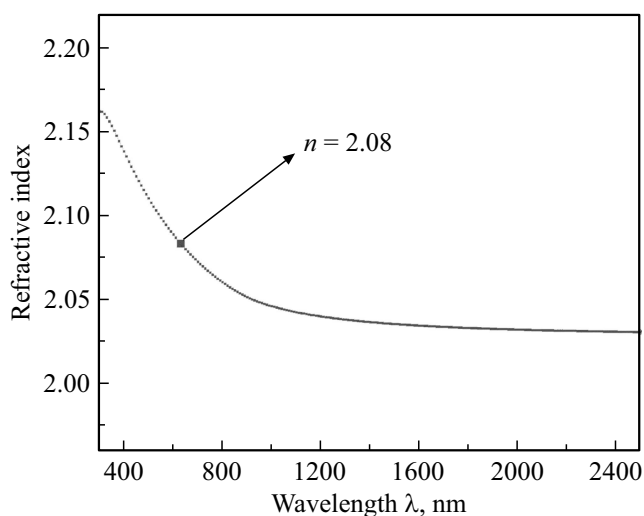


Рис. 5. Зависимость показателя преломления от длины волны для HfO_x .

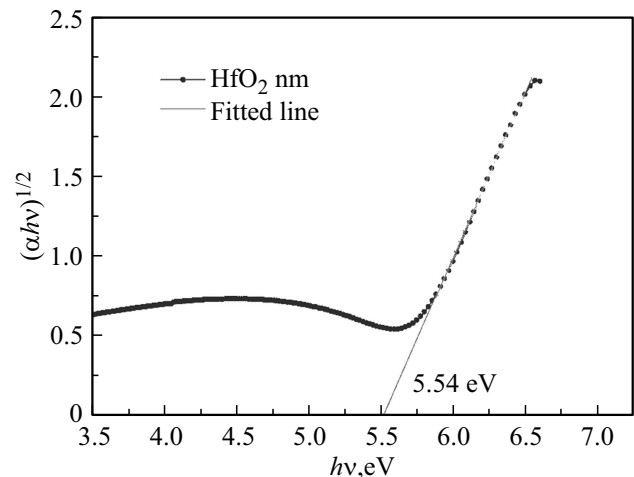


Рис. 6. Расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу Таука [48].

Спектры поглощения измерялись на пленках, синтезированных при тех же условиях, что и пленки на кремниевой подложке, но подложка состояла из монокристаллического кварца. Коэффициент поглощения приведен на рис. 6. Оксид гафния является непрямозонным материалом, поэтому ширину запрещенной зоны находим по зависимости $(\alpha hv)^{1/2}$. Ширина запрещенной зоны составляет 5.5 eV. Аналогичный результат для ширины запрещенной зоны диоксида гафния получен в работе [47].

Фотолюминесценция. Спектры фотолюминесценции были получены с помощью рамановского микроскопа inVia Qontor Renshaw, длина волны 325 nm, мощность лазера 200 mW, дифракционная решетка 1200 mm^{-1} ; измерения проводились на охлаждаемом жидким азотом столике. Спектр люминесценции приведен на рис. 7. Энергия фотонов, возбуждаемая лазерным излучением с длиной волны 325 nm, была меньше ширины запрещенной зоны и не возбуждала электронно-дырочные пары. Однако она была достаточной для возбуждения излучения.

Как правило, спектр излучения является суперпозицией полос, каждая из которых описывается распределением Гаусса:

$$I = \sum_i A_i \exp \left[-\frac{(hv - E_i)^2}{2\sigma_i^2} \right], \quad (2)$$

где A_i — амплитуда полосы излучения; hv — текущая энергия фотона; E_i — энергия центра полосы излучения; σ_i — дисперсия полосы излучения.

Аппроксимация полос излучения формулой (2) позволяет достаточно точно определить максимум полосы излучения и найти дисперсию этого распределения. Разделение спектра излучения на отдельные полосы было выполнено методом регрессии. Данные параметры для полос P1–P4 приведены в табл. 1.

Чтобы определить параметры электрон-фононного взаимодействия, спектры люминесценции измерялись при различных температурах. Дисперсия распределений слабо зависит от температуры, это говорит о том, что энергия фонона превышает kT . При этом параметры электрон-фононного взаимодействия связаны с характеристиками полос излучения следующими соотношениями [49]:

$$E_i = E_0 + S\hbar\omega, \quad \sigma_i^2 = S(\hbar\omega)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \quad (3)$$

Система уравнений решалась при нескольких температурах, и результаты решения усреднялись. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Фактор Хуана и Рис показывает число фононов, которые участвуют при термолизации электрона из точки В в С либо из точки D в А (рис. 1). Эта величина равна 3. Поэтому конфигурационная диаграмма характеризуется небольшим поляронным сдвигом, который равен корню из данного фактора. Диаграмма полосы P2 показана на рис. 8.

Таблица 1. Параметры полос излучения синтезированных образцов оксида гафния, измеренные при $T = 173$ К

№	$h\nu_i$, eV	σ^2 , eV ²	Переходы [40]
P1	1.21	0.028	Внутрицентровый переход между локальными состояниями V^{-2}
P2	1.56	0.015	Внутрицентровый переход между локальными состояниями V^{-1}
P3	2.23	0.070	Переход с локального состояния V^{+2} в валентную зону
P4	2.91	0.040	Переход с локального состояния V^{+1} в валентную зону

Таблица 2. Параметры полос излучения синтезированных образцов оксида гафния, измеренные при $T = 173$ К

№	$h\nu_i$, eV	$\hbar\omega$, eV	S	E_{P0} , eV	Переход
P1	1.24	0.11	3	0.95	Переход из зоны проводимости на синглетное состояние вакансии V^{-1}
P2	1.56	0.06	3	1.38	Переход из зоны проводимости на синглетное состояние вакансии V^{-2}
P3	2.29	0.12	3	1.95	Внутрицентровый переход зарядового состояния V^{-1} вакансии кислорода
P5	2.95	0.065	3	2.74	Внутрицентровый переход зарядового состояния V^{-2} вакансии кислорода

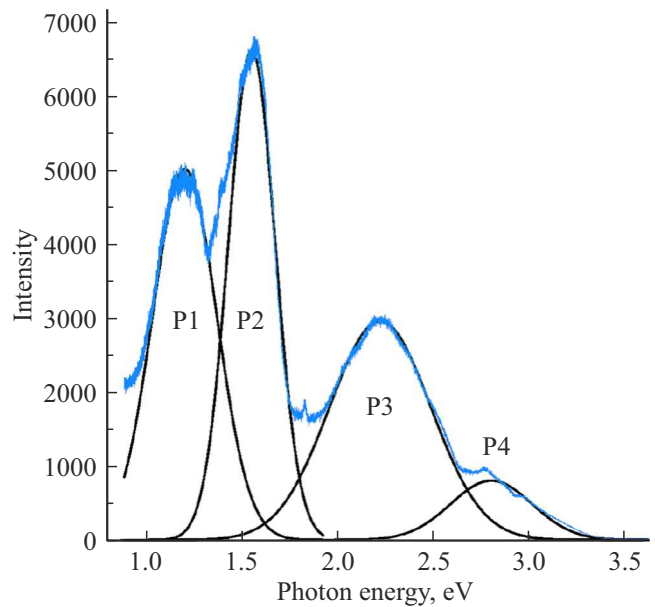


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции оксида гафния при $T = 173$ К. Тонкие линии являются разделением спектра на отдельные полосы с помощью уравнения Гаусса.

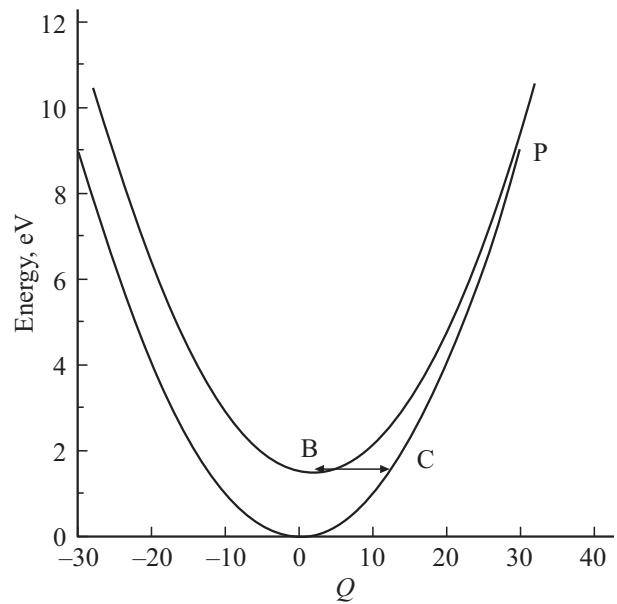


Рис. 8. Конфигурационно-координатная диаграмма центра, создающего полосу излучения P2.

5. Обсуждение полученных результатов

Как следует из диаграммы рис. 9, электрон за счет термической энергии не может достигнуть классической точки перевала Р из-за малого поляронного сдвига. Поэтому термический переход между возбужденным и основным состояниями происходит за счет туннелирования по линии В–С. Такие переходы характеризуются

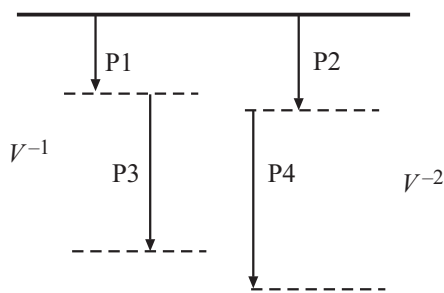


Рис. 9. Диаграмма излучательных электронных переходов в оксиде гафния.

малыми сечениями захвата; соответственно, и вероятности рекомбинации через такие центры будут малы. Они играют роль центров прилипания. При большой концентрации подобных центров будет наблюдаться прыжковая проводимость по их локализованным состояниям. Кроме того, так как центры имеют большую энергию активации, пленка может накапливать на этих центрах электроны и заряжаться, как это было обнаружено в работе [33].

Электронные состояния вакансий кислорода в различных зарядовых состояниях рассчитаны в работе [40]. Именно с этими расчетами надо сравнивать энергии чисто электронных переходов. Отрицательно заряженные состояния образуют в запрещенной зоне оксида гафния расщепленные локальные состояния синглетного типа. Теоретические расчеты показывают, что для зарядового состояния вакансии кислорода для состояния V^{-1} энергии составляют 1.29 и 3.46 eV, а для V^{-2} они имеют энергию 1.46 и 4.17 eV ниже дна зоны проводимости [40]. Можно предположить, что полосы P1 (1.24 eV) и P2 (1.56 eV) обусловлены переходами из зоны проводимости в синглетное состояние однократно и дважды ионизированной вакансии. Для однократно ионизированного состояния вакансии энергия внутрицентрового перехода составляет $3.46 - 1.29 = 2.17$ eV, что соответствует полосе P3, а во втором — $4.17 - 1.46 = 2.71$ eV. Можно предположить, что полосы P3 и P4 обусловлены внутрицентровыми переходами однократно и двукратно заряженных вакансий. Диаграмма переходов показана на рис. 9. Таким образом, основные полосы излучения в оксиде гафния обусловлены электронными переходами с участием различных состояний вакансии кислорода. Энергии чисто электронных переходов табл. 1 согласуются с результатами теоретических расчетов [49] и позволяют интерпретировать природу полос излучения, которые наблюдаются экспериментально.

6. Заключение

Оксид гафния является перспективным материалом для микроэлектроники, с точки зрения использования его для производства как субмикронных полевых транзисторов, так и излучающих приборов. После синтеза

оксида гафния методом атомно-слоевого осаждения получается рентгеноаморфный материал со значительным дефицитом кислорода. Основным дефектом, который создает в запрещенной зоне данного материала локальные состояния, является вакансия кислорода. Она может создавать пять зарядовых состояний как с недостатком, так и с избытком электронов, причем при избытке электронов эти состояния расщепляются на два синглетных уровня. Содержание в оксиде дефектов в том или ином зарядовом состоянии зависит от технологии формирования оксида, которая определяет положение уровня Ферми. В настоящей работе исследованы спектры люминесценции, которые связаны с вакансией кислорода, вычислены параметры электрон-фононного взаимодействия, которое оказывает определяющее влияние на форму полос излучения, в том числе тепловыделение и энергии чисто электронных переходов. Именно эти энергии целесообразно сравнивать с теоретическими расчетами по первым принципам, так как энергии полос поглощения и излучения могут сильно отличаться от энергии чисто электронного перехода из-за большой величины тепловыделения. Такое сравнение проведено в настоящей работе и сделаны предположения о природе полос излучения.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 0004-2022-0002 с использованием Уникальной научной установки кремний-углеродной технологии гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X.-Y. Zhang, C.-H. Hsu, Y.-S. Cho, S. Zhang, S.-Y. Lien, W.-Z. Zhu, F.-B. Xiong. *Thin Solid Films* **660**, 797 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.055>
- [2] L. Gallais, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, C. Koc, M. Lequime. *Appl. Opt.* **47**, 13, C107 (2008). <https://doi.org/10.1364/AO.47.00C107>
- [3] S. Shimada, T. Aketo. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 4, 845 (2005). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00202.x>
- [4] H. Geng, T. Lin, A.J. Letha, H.-L. Hwang, F.A. Kyznetsov, T.P. Smirnova, A.A. Saraev, V.V. Kaichev. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 12, 123905 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4896619>
- [5] J. Wang, S.S. Mottaghian, M.F. Baroughi. *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 2, 342 (2012). <https://doi.org/10.1109/TED.2011.2176943>
- [6] J. Robertson. *J. Appl. Phys.* **104**, 12, 124111 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3041628>
- [7] P.W. Peacock, J. Robertson. *J. Appl. Phys.* **92**, 8, 4712 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1506388>

- [8] J. Robertson. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 3, 265 (2004). <https://doi.org/10.1051/epjap:2004206>
- [9] J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang. *Mater. Sci. Eng.: R Rep.* **72**, 6, 97 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.12.001>
- [10] K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskelä. *Thin Solid Films* **416**, 1–2, 72 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00612-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00612-0)
- [11] X. Zhao, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **65**, 23, 233106 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.233106>
- [12] G.-M. Rignanese, X. Gonze, G. Jun, K. Cho, A. Pasquarello. *Phys. Rev. B* **69**, 18, 184301 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.184301>
- [13] W.A. MacDonald. *J. Mater. Chem.* **14**, 1, 4 (2004). <https://doi.org/10.1039/b310846p>
- [14] D.E. Mentley. *Proc. IEEE* **90**, 4, 453 (2002). <https://doi.org/10.1109/JPROC.2002.1002520>
- [15] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, H. Hosono. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 11, 112123 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2353811>
- [16] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *Nature* **432**, 7016, 488 (2004). <https://doi.org/10.1038/nature03090>
- [17] E. Fortunato, N. Correia, P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins. *IEEE Electron Device Lett.* **29**, 9, 988 (2008). <https://doi.org/10.1109/LED.2008.2001549>
- [18] D.C. Paine, B. Yaglioglu, Z. Beiley, S. Lee. *Thin Solid Films* **516**, 17, 5894 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.081>
- [19] P. Barquinha, G. Gonçalves, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato. *Thin Solid Films* **515**, 24, 8450 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.176>
- [20] S.-H.K. Park, C.-S. Hwang, M. Ryu, S. Yang, C. Byun, J. Shin, J.-I. Lee, K. Lee, M.S. Oh, S. Im. *Adv. Mater.* **21**, 6, 678 (2009). <https://doi.org/10.1002/adma.200801470>
- [21] D.H. Levy, D. Freeman, S.F. Nelson, P.J. Cowdery-Corvan, L.M. Irving. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 19, 192101 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2924768>
- [22] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wager. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 5, 733 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1542677>
- [23] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, M.K. Crawford, E.N. Blanchard, A.Z. Kattamis, S. Wagner. *J. Appl. Phys.* **102**, 7, 074512 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2786869>
- [24] H.C.M. Knoops, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels. *J. Electrochem. Soc.* **157**, 12, G241 (2010). <https://doi.org/10.1149/1.3491381>
- [25] J. Lu, J. Aarik, J. Sundqvist, K. Kukli, A. Härsta, J.-O. Carlsson. *J. Cryst. Growth* **273**, 3–4, 510 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.09.064>
- [26] S.M. George, A.W. Ott, J.W. Klaus. *J. Phys. Chem.* **100**, 31, 13121 (1996). <https://doi.org/10.1021/jp9536763>
- [27] M. Leskelä, M. Ritala. *Thin Solid Films* **409**, 1, 138 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7)
- [28] R.L. Puurunen. *J. Appl. Phys.* **97**, 12, 121301 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- [29] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R.L. Puurunen. *J. Appl. Phys.* **113**, 2, 21301 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4757907>
- [30] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, D.R. Islamov. *Phys. Rep.* **613**, 1 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.11.002>
- [31] T.-C. Tien, L.-C. Lin, L.-S. Lee, C.-J. Hwang, S. Maikap, Y.M. Shulga. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21**, 5, 475 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9941-0>
- [32] K. Yan, W. Yao, Y. Zhao, L. Yang, J. Cao, Y. Zhu. *Appl. Surf. Sci.* **390**, 260 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.051>
- [33] P. Broqvist, A. Pasquarello. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 26, 262904 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2424441>
- [34] E.S. Toberer, M. Christensen, B.B. Iversen, G.J. Snyder. *Phys. Rev. B* **77**, 7, 075203 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075203>
- [35] H. Zheng, Z.F. Wang, T. Luo, Q.W. Shi, J. Chen. *Phys. Rev. B* **75**, 16, 165414 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165414>
- [36] J. Robertson. *Rep. Progr. Phys.* **69**, 2, 327 (2006). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02>
- [37] D. Muñoz Ramo, A.L. Shluger, J.L. Gavartin, G. Bersuker. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 15, 155504 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.155504>
- [38] K. Xiong, J. Robertson, M.C. Gibson, S.J. Clark. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 18, 183505 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2119425>
- [39] Д.Р. Исламов, В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская, М.С. Лебедев. *ФТТ* **60**, 10, 2006 (2018). [D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, M.S. Lebedev. *Phys. Solid State* **60**, 10, 2050 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063783418100098>]
- [40] I. Villa, A. Vedda, M. Fasoli, R. Lorenzi, N. Kränzlin, F. Rechberger, G. Ilari, D. Primc, B. Hattendorf, F.J. Heiligt, M. Niederberger, A. Lauria. *Chem. Mater.* **28**, 10, 3245 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03811>
- [41] Е.В. Иванова, М.В. Заморянская, В.А. Пустоваров, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко, А.П. Елисеев. *ЖЭТФ* **147**, 4, 820 (2015). [E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Pustovarov, V.S. Aliev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelissev. *J. Exp. Theor. Phys.* **120**, 4, 710 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1063776115020132>]
- [42] Y.M. Strzhemechny, M. Bataiev, S.P. Tumakha, S.H. Goss, C.L. Hinkle, C.C. Fulton, G. Lucovsky, L.J. Brillson. *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 1, 232 (2008). <https://doi.org/10.1116/1.2830692>
- [43] S. Walsh, L. Fang, J.K. Schaeffer, E. Weisbrod, L.J. Brillson. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 5, 052901 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2435585>
- [44] V.V. Kaichev, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya, T.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, V.A. Gritsenko. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **64**, 1, 10302 (2013). <https://doi.org/10.1051/epjap/2013130005>
- [45] A.A. Rastorguev, V.I. Belyi, T.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Gritsenko, H. Wong. *Phys. Rev. B* **76**, 23, 235315 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235315>
- [46] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki. *J. Appl. Phys.* **97**, 5, 054104 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1856220>
- [47] M. Kong, B. Li, C. Guo, P. Zeng, M. Wei, W. He. *Coatings* **9**, 5, 307 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9050307>
- [48] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 23, 6814 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- [49] S.V. Bulyarski, V.S. Gorelik, G.G. Gusarov, D.A. Koiva, A.V. Lakalin. *Optics Spectroscopy* **128**, 5, 590 (2020). <https://doi.org/10.1134/S0030400X20050057>

Редактор Е.В. Толстякова