## 13,04

## Исследование пленок оксида кремния, имплантированных цинком

© В.В. Привезенцев<sup>1</sup>, А.П. Сергеев<sup>1</sup>, А.А. Фирсов<sup>1</sup>, В.С. Куликаускас<sup>2</sup>, Е.Е. Якимов<sup>3</sup>, Е.П. Кириленко<sup>4</sup>, А.В. Горячев<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФНЦ НИИ системных исследований РАН,

Москва, Россия,

<sup>2</sup> НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,

Черноголовка, Россия

<sup>4</sup> Институт нанотехнологии микроэлектроники РАН,

Москва, Россия

E-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 февраля 2023 г. В окончательной редакции 1 марта 2023 г. Принята к публикации 1 марта 2023 г.

Представлены результаты исследования состава, структуры и свойств пленки аморфного SiO<sub>x</sub>, полученной методом электронно-лучевого испарения и имплантированной ионами Zn с энергией 40 keV и дозой  $3 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Пленка отжигалась на воздухе при температурах от 400 до 800°C с шагом 100°C в течение 40 min на каждом этапе. Обнаружено, что после имплантации на поверхности и в приповерхностном слое оксида кремния образуются металлические нанокластеры Zn размером около 10 nm. В процессе отжигов имплантированный слой просветляется, так как металлический Zn постепенно окисляется до прозрачных фаз его оксида ZnO и силицида Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. После отжига при 700°C на поверхности и в приповерхностном слое пленки SiO<sub>2</sub> выявлены нанокластеры ZnO и кратеры на поверхности.

Ключевые слова: пленка оксида кремния, электронно-лучевое испарение, имплантация Zn, термическое оксидирование, нанокластеры, ZnO.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55311.17

# 1. Введение

В последние годы свойства переходных металлов и их оксидных нанокластеров (НК), внедренных в твердотельные матрицы, были всесторонне исследованы в связи с возможностью их применения при создании современных опто- и микроэлектронных устройств [1-3]. Среди этих материалов особую роль приобретает исследование матриц с НК оксида цинка, поскольку последний является прямозонным материалом с широкой запрещенной зоной 3.37 eV, имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне 60 мэВ, обладает сорбционными свойствами, является пьезоэлектриком и ферромагнетиком [4]. Поэтому наночастицы оксида цинка могут широко использоваться в светоизлучающих устройствах ультрафиолетового диапазона [5], в солнечных элементах [6], газовых сенсорах [7] и устройствах спинтроники [8], а также в медицине [9] и биологии [10].

В настоящее время исследование оксида цинка приобретает большое значение ввиду возможности использования его в качестве запоминающей среды резистивной оперативной памяти с произвольным доступом Resistive Random Access Memory (ReRAM). ReRAM устройство [11], другими словами, мемристор, представляет собой простую структуру: металл–диэлектрик–металл (МДМ). Принцип ее действия основан на обратимом переключении диэлектрика из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением под действием импульса тока. При относительно простой геометрии эти устройства обладают хорошими характеристиками, в том числе энергонезависимостью, высокой скоростью переключения (несколько ns), малым рабочим током порядка nA, масштабируемостью в nm диапазоне, и потенциальной памятью в несколько бит, большим количеством циклов перезаписи (> 10<sup>12</sup>). На сегодняшний день ведется исследование мемристоров на основе широкого набора оксидов переходных металлов (TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и др.) [12–14].

В резистивном элементе памяти состояние с низким сопротивлением диэлектрика (LRS) соответствует состоянию либо с высокой концентрацией дефектов, либо с особым пространственным взаимным расположением дефектов. На сегодняшний день наиболее обсуждаемая модель образования проводящего канала в диэлектрике основывается на образовании/диссоциации филамента — проводящего канала диаметром 1-10 nm [15,16]. По всей видимости, именно дефекты ответственны за такую трансформацию структуры диэлектрика, поскольку именно на дефектах происходит локализация заряда, причём их концентрация должна быть достаточно высокой: порядка  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> [17]. Считается, что наиболее вероятными дефектами в оксидах переходных металлов

и оксидах кремния являются кислородные вакансии [18]. Предполагается, что проводящий филамент формируется в диэлектрическом слое под действием импульса тока за счёт выхода и миграции атомов кислорода из узлов решётки с образованием кислородных вакансий [19]. При резистивном переключении во включенное состояние (SET) токопроводящие нити формируются непрерывными кислородными вакансиями, приводящими структуру к низкоомному LRS. В процессе обратного переключения (RESET) вакансии кислорода рекомбинируют с ионами кислорода и устройство переходит в состояние с высоким сопротивлением диэлектрика (HRS).

В последнее время уделяется много внимания процессу создания и изучению свойств мемристоров на основе пленок оксида кремния [20], поскольку оксид кремния широко используется в микроэлектронике и технология его формирования наиболее совместима с технологией кремниевых интегральных схем. В частности, изучалось влияние имплантации ионов Si<sup>+</sup> в резистивнопереключающий слой SiO<sub>x</sub> мемристоров с последующим высокотемпературным нагревом. Эти процессы существенно влияют на структуру оксидной пленки, приводя к образованию нанокристаллических включений, что способствует образованию проводящих филаментов [21]. Кроме того, установлен факт улучшения параметров мемристора на основе SiO2 при создании каскадов смещения атомов кремния и соответствующего образования кислородных вакансий в приповерхностном слое пленки SiO<sub>2</sub> в результате облучения ее ионами Xe<sup>+</sup> [22]. Обогащение кислородными вакансиями аморфного SiO<sub>2</sub> показало возможность возникновения зародышей НК кремния, которые способны играть существенную роль в формировании проводящих каналов (филаментов) и тем самым влиять на параметры мемристора.

В ряде работ предпринимались попытки получения металлических НК путем легирования оксида кремния переходными металлами выше предела растворимости. В частности, S.M. Sze с сотрудниками было показано [23–26], что тонкие пленки аморфного SiO<sub>x</sub>, легированные Zn методом диффузии (так называемые SZOпленки), как в однослойном, так и в многослойном исполнении, являются перспективными материалами для мемристоров, благодаря совместимости их технологии с КМОП-технологией. Установлено, что такие пленки имеют соответствующие ReRAM устройствам вольтамперные характеристики (BAX), обусловленные наличием НК Zn или ZnO<sub>x</sub>, или, вообще говоря, Znсодержащих кластеров дефектов, как причины такого поведения BAX.

Конечно же, является важным и исследование пленок SiO<sub>2</sub>, легированных цинком другим методом, с целью использования их в качестве активного слоя мемристоров. В настоящей работе исследуются пленки оксида кремния, имплантированные цинком. Метод имплантации является наиболее чистым и мобильным технологическим способом введения примесей в мишень, который позволяет вводить большие дозы примеси на разные глубины

мишени при разных энергиях внедрения. В работе изучены структура, состав и свойства имплантированных цинком пленок  $SiO_2$ , созданных методом электроннолучевого испарения, с целью их возможного применения в качестве активного слоя мемристора. В частности, исследован процесс формирования НК цинка и его оксидов в процессе окисления при повышенных температурах.

# 2. Образцы и методика эксперимента

Для нанесения пленок использовалась электроннолучевая установка с безмасляной системой откачки и электронной пушкой, непосредственно распыляющей материалы из медного тигля, охлаждаемого проточной водой. Предварительно химически очищенные подложки из кварца толщиной 1 mm прогревались до 250°С для обезгаживания при вакууме 10<sup>-6</sup> mm Hg, а затем температура опускалась до комнатной. Затем было произведено осаждение пленки оксида кремния. Осаждение пленки SiO<sub>2</sub> проводилось при давлении 2 · 10<sup>-5</sup> mm Hg, ускоряющем напряжении 11 kV и мощности около 500 W. Скорость нанесения SiO<sub>2</sub> составляла 1.5-2 А/s и контролировалась по кварцевому монитору. Толщина наносимой пленки SiO<sub>2</sub> составляла 120 nm с точностью 0.5 nm. При ее напылении в качестве шихты использовался оптический кварц марки КУ-1. После этого была проведена имплантация ионов <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup> в структуры SiO<sub>2</sub>/Au/quartz с использованием ускорителя тяжелых ионов. Параметры имплантации были следующие: энергия 40 keV и доза  $3 \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-2}$ , вакуум в камере не хуже, чем  $1 \cdot 10^{-6}$  mm Hg. Плотность ионного тока была менее  $0.35 \,\mu \text{A/cm}^2$ , так что температура подложек при имплантации не превышала 40°С. Затем эти структуры подвергались отжигу на воздухе в интервале температур от 400 до 800°C с шагом 100°C по 40 min на каждом шаге. На пленку SiO<sub>2</sub>, имплантированную цинком, после соответствующих отжигов через маску напылялись электроды из алюминия в виде круга диаметром 1.5 mm и толщиной 100 nm.

Структуру поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с использованием датчиков вторичных электронов (ВЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС). Визуализацию НК ZnO в пленке осуществляли методом катодолюминесценции (КЛ), причем исследования проводились на РЭМ с решеткой 300-850 nm системы и разрешением не хуже, чем 2 nm.

Анализ Оже-спектров и профилей элементов проводили на Оже-спектрометре. Электронная пушка с термоавтоэмиссионным катодом (катод Шоттки) имела ускоряющее напряжение первичного электронного пучка 5 kV; первичный ток электронов при регистрации спектров составлял 10 nA, а при получении изображений в ВЭ и Оже-электронах — 2 nA. Угол наклона образца (угол между нормалью к поверхности образца и первичным



Рис. 1. РЭМ-ВЭ изображение (a), ЭДС-карта для Zn La1, 2 (b) для имплантированного образца.

электронным пучком) равнялся 60°. При профильном анализе энергия ионов Ar составляла 2 keV, угол травления 49° относительно плоскости образца. Анализ профилей проводился без вращения образца. Толщина слоя определялась по средней скорости распыления после измерения глубины кратера. Средняя скорость напыления была получена при профильном анализе на контактном профилометре и равнялась примерно 10 nm/min.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *а* показано РЭМ-ВЭ-изображение поверхности пленки SiO<sub>2</sub> после имплантации Zn (изображение имеет отметку на шкале  $2.5 \,\mu$ m). На этом РЭМ-ВЭ-изображении контраст слабый. На поверхности пленки SiO<sub>2</sub> видны светлые пятна размером  $50-200 \,\text{nm}$  — это бугорки на поверхности оксида кремния. На рис. 1, *b* представлена ЭДС-карта Zn для образца после имплантации цинка. В ЭДС-спектре этого образца присутствуют пики, соответствующие элементам матрицы оксида кремния, а именно кислороду и кремнию, а также цинку и углероду (загрязнениям). Количественные данные этого спектра приведены в таблице.

На рис. 1, *b* показана ЭДС-карта распределения Zn в приповерхностном слое по тому же кадру, что и на рис. 1, *a*. Также были получены ЭДС-карты для других элементов (кремния, кислорода и углерода). Из анализа

Содержание элементов в пленке  $\mathrm{SiO}_2$  после имплантации согласно ЭДС-спектру

| Элемент | Тип линии | Содержание, at.% |
|---------|-----------|------------------|
| Si      | Κα1       | 20.48            |
| О       | Ka1       | 64.98            |
| Zn      | Lα1, 2    | 3.89             |
| С       | Κα1       | 10.6             |
| Итого   | 100.00    |                  |

этих карт следует, что распределение имплантированного цинка, а также элементов матрицы (кремния и кислорода) и загрязнений углеродом достаточно равномерное, и выявить их преципитаты не удалось. Таким образом, предположительно можно сделать вывод, что на поверхности образца находятся кластеры, состоящие из элементов основной матрицы SiO<sub>2</sub>, но возможно, что они содержат некоторое количество имплантированного цинка. Из данных исследования объемного кварца, имплантированного цинком, можно сделать вывод, что если внутри пленки SiO<sub>2</sub> и есть нанокластеры, то их размер не превышает 10 nm. В данном случае идентифицировать нанокластеры с помощью метода РЭМ довольно сложно.

На рис. 2 представлены РЭМ-ВЭ изображение поверхности имплантированной пленки после отжига при температуре 700°С в течение 40 min и соответствующие ЭДС-карты для элементов. На рис. 2, а видно, что на поверхности образца появляются светлые пятна (бугорки) и темные пятна (кратеры) с размером около 1 µm. Эти кратеры образуются за счет обратной диффузии Zn в окружающую атмосферу при высокотемпературном отжиге. Из сопоставления рис. 2, а и карты для Si, рис. 2, b, следует, что темным пятнам на рис. 2, а соответствуют светлые пятна на рис. 2, b, а светлым пятнам на рис. 2, aсоответствуют темные пятна на рис. 2, b. Иначе говоря, кратерам соответствует избыток Si, а бугоркам — их недостаток, т.е. они состоят не из Si. Из сопоставления рис. 2, а и карты для О на рис. 2, в следует, что кратерам может соответствовать как избыток О (справа на рис. 2, c), так и его недостаток (на рис. 2, c слева). А вот бугоркам на рис. 2, а соответствует избыток О на рис. 2, с. Совсем иное дело с цинком. Из сопоставления рис. 2, а и карты для Zn на рис. 2, с следует, что темным пятнам на рис. 2, а соответствуют темные же пятна на рис. 2, c, а светлым пятнам на рис. 2, a соответствуют светлые пятна на рис. 2, b, иначе говоря, кратерам соответствует недостаток Zn, а бугоркам соответствует



**Рис. 2.** Изображение РЭМ-ВЭ (*a*) и соответствующие ЭДС-карты для Si K*a*1 (*b*), О K*a*1 (*c*) и Zn L*a*1, 2 (*d*) отожженного образца.

его избыток. Из этих рассуждений следует, что кратеры на рис. 2, a расположены в матрице кварца SiO<sub>2</sub>, а бугорки состоят из оксида цинка ZnO.

Изучение поверхности образца после отжига при 700°С совместно методами РЭМ-ВЭ и КЛ (рис. 3) при малом увеличении показывает, что на поверхности кварца после отжига находятся бугорки с размером несколько  $\mu$ m (рис. 3, *a*). При записи изображения образцов в режиме совмещения сигналов РЭМ-ВЭ (рис. 3, a) и КЛ (рис. 3, b) в панхроматическом режиме [27] были выявлены особенности (светящиеся объекты на рис. 3, b) в виде областей с характерным размером в несколько µт. Расположение этих светящихся областей в общем коррелирует с бугорками на РЭМ-ВЭ изображении поверхности (рис. 3, a), однако, не следует исключать, что часть из них расположена и в приповерхностном слое внутри образца. Учитывая, что ускоряющее напряжение в РЭМ составляло 15 keV, можно сделать вывод, что эти светящиеся скопления располагаются на глубине не более 2 µm, однако, фактически они расположены в пленке SiO<sub>2</sub> на глубине 20-60 nm, где находится достаточное количество имплантированного цинка. Из-за особенностей образца и специфики экспериментальной установки измерить спектр излучения КЛ отдельного кластера не представлялось возможным. На рис. 3, *с* представлен спектр излучения образца по кадру на рис. 3, *а*. Из него следует, что два максимума в спектре КЛ на длинах волн 540 и 640 nm обусловлены нестехиометрическими радиационными дефектами как в пленке оксида кремния, так и в кластерах оксида цинка.

На рис. 4 представлены профили концентрации различных элементов, полученные на Оже-спектрометре для только что имплантированного образца (a) и после его отжига при 700°С (b). Из рис. 4, *a* следует, что верхний слой образца покрыт пленкой углеводородов толщиной 5 nm. Распределение концентрации имплантированного Zn близко к нормальному с небольшими хвостами, причем максимум концентрации расположен на глубине около 40 nm и не превышает нескольких ат.%. После отжига пик профиля концентрации Zn уширяется в обе стороны, но в основном к поверхности, поскольку она является для имплантированных ионов цинка неограниченным стоком, однако максимум его распределения остается примерно на той же глубине.

На рис. 5 представлен дифференциальный оптикоэмиссионный спектр ОЭС (синий) для образца после имплантации Zn. Этот спектр можно разложить на составляющие по фазам Zn и ZnO. Сравнение экспери-



**Рис. 3.** РЭМ-ВЭ изображение отожженного образца (*a*), соответствующее КЛ изображение в панхроматическом режиме (*b*) и КЛ спектр образца, отожженного при 700°С (*c*).



Рис. 4. Профили концентрации элементов после имплантации Zn (a) и после отжига при 700°C (b).



**Рис. 5.** Дифференциальные Оже-спектры Zn на глубине 40 nm для имплантированного образца (Zn-40 nm — экспериментальные, Zn и ZnO — эталоны).

ментальных спектров с "опорными" спектрами обычно используется в качестве "факторов" при расшифровке ОЭС. При анализе состояния Zn в этих образцах использовались эталонные спектры Zn и ZnO из базы данных, поставляемой вместе со спектрометром. Известно [28], что изменение формы и энергии Ожепика конкретного атома в зависимости от химического окружения происходит за счет изменения энергии связи электронов на остовом уровне и за счет локальной плотности состояний в валентной зоне. В результате факторного анализа [29] было установлено, что после имплантации в зоне максимальной концентрации цинка (на глубине 40 нм) образуются две фазы цинка: нейтральная ( $Zn^{\circ}$ -фаза, оранжевая кривая) и заряженная  $2^+$ (т.е. ZnO-фаза, серая кривая). Окисление цинка при имплантации возникает из-за разрыва связей Si-O в пленке оксида кремния благодаря воздействию имплантации и повышению температуры. Поэтому освобожденные



**Рис. 6.** Дифференциальные Оже-спектры Zn на глубине 40 nm для отожженного при 700°С образца (Zn-40 nm — экспериментальный спектр, Zn и ZnO — эталоны).

атомы кислорода взаимодействуют с имплантированным цинком и окисляют его до фазы ZnO. Иначе говоря, в этой области образца имеется смесь двух фаз цинка  $Zn \times ZnO$ .

На рис. 6 представлен дифференциальный спектр ОЭС (синий) для образца после отжига при 700°С. При термическом отжиге, молекулы кислорода диффундируют внутрь пленки оксида кремния, диссоциируют и почти полностью окисляют имплантированный цинк. При этом пик Zn на Оже-спектре на глубине 40 nm становится менее интенсивным по сравнению с состоянием после имплантации, так как максимум концентрационного профиля цинка несколько снижается. Об этом уже было сказано выше. Судя по разложению Оже-спектра на составляющие по эталонам Zn и ZnO, в данной области цинк полностью находится в фазе ZnO, т.е. он имеет заряд 2<sup>+</sup>.

## 4. Выводы

1. После имплантации максимальная концентрация Zn находится на глубине около 40 nm и не превышает нескольких ат.%.

2. После имплантации в области максимума концентрации Zn находится в нейтральном и  $2^+$  химическом состояниях, т.е. образуется смесь фаз Zn×ZnO.

3. После отжига при  $700^{\circ}$ С в области максимума концентрации на глубине около 40 nm Zn находится в зарядовом состоянии 2<sup>+</sup>, т.е. образуется только фаза ZnO.

4. После отжига при 700°С на поверхности образца присутствуют кластеры состава ZnO и кратеры в пленке SiO<sub>2</sub> размером около  $1 \, \mu$ m.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН по теме № FNEF-2022-0003 "Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления (1021060808723-2-1.2.1)".

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.I. Baraton. Synthesis. Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles. Am. Sci., Los-Angeles (2002).
- [2] T.C. Chang, K.C. Chang, T.M. Tsai, T.J. Chu, S.M. Sze. Mater. Today 19, 5, 254 (2016).
- [3] C. Flytzanis, F. Haqche, M.C. Klein, D. Ricard, Ph. Roussignol. In: Prog. Opt. / Ed. E. Wolf. Amsterdam, North Holland 29, 321 (1999).
- [4] C.W. Litton, T.C. Collins, D.S. Reynolds. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley, Chichester (2011).
- [5] S. Chu, M. Olmedo, Zh. Yang, J. Kong, J. Liu. Appl. Phys. Lett. 93, 181106 (2008).
- [6] G.P. Smestad, M. Gratzel. J. Chem. Ed. 75, 752 (1998).
- [7] C. Li, Y. Yang, X.W. Sun, W. Lei, X. Zhang, B. Wang, J. Wang, B. Tay, J. Ye, G. Lo. Nanotechnology 18, 135604 (2007).
- [8] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, E. Goering, G. Schütz, P.B. Straumal, B. Baretzky. Phys. Rev. B 79, 205206 (2009).
- [9] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K. ohd Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad. Nano-Micro Lett. 7, 219 (2015).
- [10] S. Inbasekaran, R. Senthil, G. Ramamurthy, T.P. Sastry. Intern. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 3, 8601 (2014).
- [11] A. Mehonic, A.L. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J.J. Yang, Q. Xia, A.J. Kenyon. Adv. Mater. **30**, *43*, 1801187 (2018).
- [12] H. Yanqiu, L. Meidong, L. Zhen, Z. Yike, L. Shaobo. Mater. Sci. Eng. B 97, 2, 111 (2003).
- [13] A. Garcia-Sotelo, M. Avila-Meza, M.A. Melendez-Lira, J.L. Fernandez-Muñoz, O. Zelaya-Angel. Mater. Res. 22, 4, e201901059 (2019).
- [14] T. Torchynska, B. El Filali, G. Polupan, L. Shcherbyna. MRS Adv. 2, 1 (2019).
- [15] D.H. Kwon, KM. Kim, J.H. Jang, J.M. Jeon, M.H. Lee, G.H. Kim, X.S. Li, G.S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, C.S. Hwang. Nature Nanotechnology 5, 148 (2010).
- [16] G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafría. J. Appl. Phys. **110**, 124518 (2011).
- [17] K. Xiong, J. Robertson, S.J. Clark. Phys. Status Solidi B 243, 2071 (2006).
- [18] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann. J. Sauer. Surf. Sci. Rep. 62, 219 (2007).
- [19] D.Z. Gao, A.-M. El-Sayed, A.L. Shluger. Nanotechnology 27, 50, 505207 (2016).
- [20] N. Ilyas, C. Li, J. Wang, X. Jiang, H. Fu, F. Liu, D. Gu, Y. Jiang, W. Li. J. Phys. Chem. Lett. 13, 3, 884 (2022).

- [21] E.V. Okulich, V.I. Okulich, D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov. Mater. Lett. **310**, 131494 (2022).
- [22] E.V. Okulich, V.I. Okulich, D.I. Tetelbaum. Tech. Phys. Lett. 46, 1, 19 (2020).
- [23] K.C. Chang, T.M. Tsai, T.C. Chang, H.H. Wu, J.H. Chen, Y.E. Syu, G.W. Chang, TJ. Chu, G.R. Liu, Y.T. Su, M.C. Chen, J.H. Pan, J.Y. Chen, C.W. Tung, H.C. Huang, Y.H. Tai, D.S. Gan, S.M. Sze. IEEE Eelecron. Dev. Lett. **34**, *3*, 399 (2013).
- [24] K.C. Chang, T.M. Tsai, T.C. Chang, H.H. Wu, K.H. Chen, J.H. Chen, T.F. Young, T.J. Chu, J.Y. Chen, C.H. Pan, J.Y. Chen, C.W. Tung, H.C. Huang, Y.H. Tai, D.S. Gan, S.M. Sze. IEEE Electron. Dev. Lett. 34, 4, 511 (2013).
- [25] R. Zhang, T.M. Tsai, T.C. Chang, K.C. Chang, K.H. Chen, J.C. Lou, T.F. Young, J.H. Chen, S.Y. Huang, M.C. Chen, C.C Shih, H.L. Chen, J.H. Pan, C.W. Tung, Y.E. Syu, S.M. Sze. J. Appl. Phys. **114**, 234501 (2013).
- [26] J.S. Huang, W.C. Yen, S.M. Lin, C.Y. Lee, J. Wu, Z.M. Wang, T.S. Chin, Y.L. Chueh. J. Mater. Chem. C 2, 4401 (2014).
- [27] V.I. Petrov. Adv. Phys. Sci. 166, 8, 859 (1996).
- [28] Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / Eds D. Briggs, M.P. Sikh. Wiley, N.Y. (1983).
- [29] Yu.B. Monakhova, S.P. Mushtakova. J. Anal. Chem. 67, 12, 1044 (2012).

Редактор К.В. Емцев