

На правах рукописи

Герасимова Алина Константиновна

**СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ГАФНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ТАНТАЛА,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск 2023

Работа выполнена на базе лаборатории физической химии поверхности полупроводников и систем полупроводник-диэлектрик в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Гриценко Владимир Алексеевич, д.ф.-м.н., г.н.с. лаборатории физических основ материаловедения кремния, ИФП СО РАН

Официальные оппоненты:

Игуменов Игорь Константинович, д.х.н., профессор, г.н.с. лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений, ИНХ СО РАН.

Зенкевич Андрей Владимирович, к.ф.-м.н., зав. лабораторией функциональных материалов и устройств для нанoeлектроники, МФТИ.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им.В.И. Ульянова (Ленина)», 197022, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Аптекарский остров, ул. Профессора Попова, д. 5, литера Ф.

Защита состоится 26 декабря 2023 года в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.134.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук: <https://www.isp.nsc.ru/institut/dissertatsionnyj-sovet/zasedaniya/gerasimova-alina-konstantinovna>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Ранее нестехиометрические оксиды изучались, как несовершенные макроскопические кристаллы, с позиции их кристаллографии и термодинамической устойчивости [1]. С этих позиций причиной существования нестехиометрических соединений является наличие *точечных дефектов* в кристаллах. В реальных условиях любой кристалл имеет несовершенства (дефекты), существенно влияющие на электрические, оптические и другие свойства. Присутствие точечных дефектов может приводить к избыточному числу одних атомов относительно других, что вызывает изменение вида химической формулы оксида $MO_{n-\delta}$, где: n – отвечает стехиометрическому составу, а δ - параметр нестехиометрии. Очевидно, что для получения материалов с заданными свойствами необходимо знать взаимосвязь этих свойств с типом и количеством дефектов, а значит и с параметром δ . В отличие от макроскопических кристаллов, проблема свойств нестехиометрических оксидов в виде тонких плёнок практически не решена, т.к. экспериментальные данные отсутствуют или имеют фрагментарный характер. Между тем именно тонкие плёнки нестехиометрических оксидов металлов в настоящее время представляют наибольшее практическое значение в связи с разработкой универсальной компьютерной памяти. Такая память должна совмещать в себе энергонезависимость флэш-памяти, большой информационный объём, а так же высокую скорость работы, характерную для динамической памяти. Одним из наиболее перспективных кандидатов на роль такой памяти является резистивная память. Элемент резистивной памяти, как правило, представляет собой структуру металл-диэлектрик-металл (МДМ), где в качестве диэлектрика используются тонкие пленки оксидов металлов нестехиометрического состава [2-23]. В соответствии с современными представлениями ключевую роль в работе устройства резистивной памяти играет проводящий канал (филамент), образующийся в диэлектрическом слое в результате операции, которая называется «формовка». Формовка - мягкий пробой диэлектрического слоя, который происходит при приложении электрического напряжения на металлические электроды. После формовки, приложенное к ячейке напряжение приводит к электромиграции атомов кислорода в диэлектрике, что вызывает изменение структуры филамента и сопротивления всей МДМ структуры (резистивное переключение). Процессы, происходящие при формовке и резистивном переключении, в настоящее время остаются предметом интенсивного изучения. Электрические параметры МДМ структуры до и после формовки *радикально зависят* от нестехиометрического состава оксида. Однако, существующие методики нанесения тонких плёнок, в основном, ориентированы на создание предельных оксидов и не совсем подходят для создания плёнок оксидов нестехиометрического состава. *Поэтому создание оксидов с заданным составом, отличным от стехиометрического является нетривиальной и актуальной задачей.*

Плёнки нестехиометрических оксидов, используемые в резистивной памяти, являются, как правило, *аморфными* и поэтому только отчасти наследуют свойства *кристаллов* оксидов. Они могут содержать вакансии кислорода, междоузельный кислород, кластеры различных кристаллических фаз и металлические кластеры, которые существенно влияют на электрофизические свойства оксида. Вакансии

кислорода под действием электрического поля могут дрейфовать в диэлектрической матрице, а также влиять на перенос заряда в диэлектрике. Поэтому представляет интерес исследование структурных и электрофизических свойств аморфных нестехиометрических оксидов с различной величиной отклонения от стехиометрии δ .

Наиболее перспективными материалами для резистивной памяти на данный момент являются плёнки нестехиометрических оксидов $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ и $TaO_{2,5-\delta}$. Гафний и цирконий являются химическими элементами 4-й группы периодической таблицы Д.И. Менделеева. Для этих элементов характерна степень окисления +4 и единственно возможные оксиды данных металлов стехиометрического состава имеют формулу ZrO_2 и HfO_2 . Стехиометрические оксиды указанных металлов хорошо изучены и активно используются в качестве *high-k* диэлектриков (материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, по сравнению с диоксидом кремния), благодаря совместимости с КМОП-технологией (технология построения логических электронных схем на транзисторах с Комплементарной структурой Металл-Оксид-Полупроводник) [6-7], а значит внедрение таких материалов, как нестехиометрические оксиды $HfO_{2-\delta}$ и $ZrO_{2-\delta}$, потребует наименьших затрат для создания резистивной памяти. Кроме этого, цирконий и гафний являются изоморфными металлами, и, следовательно, *сравнительное исследование свойств оксидов этих металлов с оксидом тантала, который является элементом 5 группы и неизоморфным по отношению к Zr и Hf, позволит лучше понять влияние химической природы металла на свойства его нестехиометрического оксида.*

Нестехиометрические оксиды тантала $TaO_{x-\delta}$ интересны тем, что на основе этих плёнок создают многоуровневые устройства резистивной памяти [24]. Это возможно благодаря тому, что *Ta* образует стехиометрические оксиды с различной степенью окисления (TaO , Ta_2O_3 , TaO_2 и Ta_2O_5), что позволяет создать плёнки с различными состояниями по их проводимости.

Другим важным аспектом формирования элементов резистивной памяти является необходимость проведения операции формовки, как было отмечено выше. Формовка МДМ структуры происходит в условиях обратимого пробоя диэлектрика, который сопровождается сильным локальным разогревом с последующим образованием филамента. Размеры области электрического пробоя составляют 10-20 нм, а температура разогрева может достигать 1500 К. При таких температурах оксиды металлов, очевидно, испытывают структурные превращения. Экспериментальное исследование структурных превращений на таких масштабах сильно затруднено и практически отсутствует в литературе. Однако такие превращения могут радикально повлиять на процессы формовки и переключения состояний резистивного элемента памяти. Представляет интерес экспериментально смоделировать эти процессы методом локальной электроннолучевой кристаллизации. Этот метод позволяет, как локально разогреть оксид, так и подробно изучить его кристаллическую структуру. В связи с этим, *исследование структурных изменений в нестехиометрических оксидах под действием сфокусированного (~20 нм) электронного луча является актуальной задачей.*

Целью диссертационной работы является исследование химического состава, структуры, оптических и электрических свойств плёнок нестехиометрических оксидов металлов $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ с различным отклонением от стехиометрии δ , синтезированных методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) в интересах создания устройств резистивной памяти.

Основные задачи работы

1. Исследовать влияние парциального давления кислорода на химический состав нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ при синтезе их методом ИЛР.

2. Определить структуру поверхности $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ плёнок с различной величиной отклонения от стехиометрии δ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

3. Исследовать оптические свойства нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ различного состава.

4. Определить механизмы проводимости нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ различного состава.

5. Смоделировать процесс образования филамента в резистивной памяти методом локальной электронно-лучевой кристаллизации. Установить зависимость локального фазового состава плёнок от условий кристаллизации при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые получены однозначные экспериментальные данные о фазовом составе нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала, синтезированных методом ИЛР. Установлено, что эти оксиды представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие в разных соотношениях аморфные оксидные, субоксидные фазы и металлические кластеры, в зависимости от содержания кислорода.

2. Впервые определено влияние величины отклонения от стехиометрического состава δ на оптические величины (n , k) и электропроводность плёнок нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала, выращенных методом ИЛР.

3. Впервые проведена локальная электронно-лучевая кристаллизация нестехиометрических оксидов $\text{ZrO}_{2-\delta}$, $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ с характерным размером 20 нм. Обнаружены и установлены неизвестные ранее закономерности кристаллизации аморфных нестехиометрических оксидов $\text{ZrO}_{2-\delta}$, $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ под действием электронного луча. Впервые показано, что при локальной электронно-лучевой кристаллизации нестехиометрических оксидов, в отличие от стехиометрических, происходит образование кристаллических фаз в равновесных условиях существующих только при высоких давлениях или температурах.

Научная и практическая значимость

1. Впервые установлена взаимосвязь между условиями роста и химическим составом, структурой, оптическими и электрическими свойствами плёнок нестехиометрических оксидов металлов $\text{ZrO}_{2-\delta}$, $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{TaO}_{2,5-\delta}$. Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы при формировании

активного слоя диэлектрика в элементах резистивной памяти, а так же при создании новых технологических маршрутов для изготовления элементов оксидной электроники [25], при разработке надежных методов диагностики и контроля параметров функциональных материалов.

2. Впервые предложен неразрушающий метод контроля состава нестехиометрических слоёв $HfO_{2-\delta}$, основанный на измерениях показателя преломления. Установлено, что показатель преломления $n(\lambda=632,8\text{нм})$ линейно увеличивается от 1,9 до 2,1 с увеличением отклонения от стехиометрического состава δ от 0,0 до 0,19. Этот результат позволяет контролировать состав получаемых слоёв оптическим методом без использования трудоёмкого РФЭС метода.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являлись аморфные тонкие плёнки нестехиометрических оксидов металлов $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ и $TaO_{2,5-\delta}$, синтезированные методом ионно-лучевого распыления-осаждения.

Исследование проводилось с использованием следующих методов:

1. Для получения плёнок нестехиометрических оксидов $TaO_{2,5-\delta}$, $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ с различным отклонением от стехиометрии δ был использован метод ионно-лучевого распыления.

2. Для исследования оптических свойств полученных слоёв нестехиометрических оксидов применялся метод спектральной эллипсометрии.

3. Исследование химического состава плёнок проводилось с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

4. Морфология поверхности плёнок была исследована при помощи метода сканирующей электронной микроскопии.

5. Электрофизические свойства изучались посредством измерения вольт-амперных характеристик МДМ структур.

6. Метод просвечивающей электронной микроскопии использовался для локальной электронно-лучевой кристаллизации нестехиометрических оксидов $TaO_{2,5-\delta}$, $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ и для выяснения последовательности структурных превращений в плёнках.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Плёнки нестехиометрических оксидов изовалентных металлов гафния и циркония, выращенные методом ионно-лучевого распыления, представляют собой дисперсные системы, состоящие из трёх компонентов: металлических кластеров (Hf и Zr), субоксида определённого состава (Hf_4O_7 и Zr_4O_7) и высшего оксида (HfO_2 и ZrO_2).

2. Оптические константы (n , k) и электропроводность нестехиометрических оксидов гафния и циркония ($HfO_{2-\delta}$ и $ZrO_{2-\delta}$) резко изменяются в диапазоне значений $\delta=0,19\div 0,2$, что обусловлено перкаляционным переходом.

3. Проводимость плёнок $TaO_{2,5-\delta}$ в сильных электрических полях лимитируется фонон-облегченным туннелированием электронов между ловушками. Термическая энергия ионизации ловушки в Ta_2O_5 составляет величину 0,85 эВ.

Экспоненциальное увеличение проводимости $TaO_{2.5-\delta}$ на девять порядков при увеличении δ обусловлено увеличением концентрации ловушек.

4. При локальной электронно-лучевой кристаллизации плёнок нестехиометрических оксидов $HfO_{2-\delta}$, выращенных методом ИЛР, в отличие от плёнок HfO_2 , при флюенсе $5,7 \cdot 10^{22}$ $1/\text{см}^2$ происходит образование орторомбической фазы высокого давления $\gamma\text{-HfO}_2$.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов обеспечивается использованием хорошо зарекомендовавших себя методов синтеза материалов и структур, а также использованием современных экспериментальных методов исследования. Полученные результаты имеют высокую воспроизводимость и согласуются с имеющимися экспериментальными и теоретическими работами других авторов.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 5 российских и международных конференциях: Шестом семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения-2022», Новосибирск, 2022; 21-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2019; Международной школе-семинаре "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (ЭДС–2018), Белокуриха, 2018; XIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, 2017; XI Конференции и X Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ 2016», Новосибирск, 2016.

Результаты диссертации докладывались и обсуждались на лабораторных семинарах, в 2020 году были отмечены премией мэрии Новосибирска в сфере науки и инноваций.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 9 статей [A1-A9] в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 6 публикаций в сборниках трудов конференций [A10-A15].

Личный вклад автора

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Задачи и цели исследования были поставлены научным руководителем д.ф.-м.н. Гриценко В.А., методы их решения были определены автором совместно с научным руководителем. Все исследуемые образцы были синтезированы лично автором на вакуумной установке ионно-лучевого распыления, как для исследований, так и для технологических маршрутов изготовления ячеек резистивной памяти. Обработка большей части полученных экспериментальных данных осуществлялась лично автором с использованием современных информационно-коммуникационных технологий: был проведен анализ полученных результатов рентгеновской-фотоэлектронной микроскопии (аппроксимация рентгеновских спектров и расчёт состава), спектральной эллипсометрии (выбраны модели, описывающие поведение оптических констант и получена зависимость,

позволяющая контролировать состав активного слоя оптическими методами, без использования трудоемкого метода РФЭС). Автором самостоятельно проведен анализ дифракционных картин, полученных при исследовании процессов кристаллизации плёнок нестехиометрических оксидов. Формулировка выводов по итогам проделанной работы, а также представление результатов на международных и всероссийских научных конференциях осуществлялись автором под руководством Гриценко В.А и Алиева В.Ш.

Объём и структура работы

Работа состоит из введения, 4 основных глав, заключения, выводов и списка литературы. Общий объём работы составляет 124 страницы, включая 67 рисунков. Список литературы содержит 92 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования; описана проблема и степень её изученности; приведены научная новизна и практическая значимость результатов; описаны такие важные понятия как «нестехиометрические» оксиды и «формовка» ячейки резистивной памяти; определены цели и задачи диссертации, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор методов формирования тонких оксидных слоёв, которые в настоящее время используются для создания устройств резистивной памяти. Проведено их сравнение с указанием достоинств и недостатков каждого метода. Обосновывается выбор нестехиометрических оксидов как предмета исследования. Рассматриваются известные свойства таких оксидов ряда материалов, обсуждаются методы их создания. Особое внимание уделяется возможности контроля состава и воспроизводимости полученных результатов. Приводятся основные подходы к описанию структуры и электрофизических свойств тонких пленок оксидов металлов с различным содержанием кислорода.

Во второй части главы кратко описывается принцип работы ячейки резистивной памяти и обсуждаются проблемы, связанные с необходимостью проведения процесса «формовки». Затем предлагается и обосновывается способ «моделирования» процесса формовки и переключения в ячейке резистивной памяти воздействием электронного луча.

Во второй главе описаны методология и методы исследования, используемые в работе. В разделе 2.1. рассмотрен метод ионно-лучевого распыления-осаждения, являющийся наиболее подходящим способом создания нестехиометрических оксидов, так как позволяет получить оксидные плёнки требуемого состава. В разделе 2.2. подробно описываются параметры и условия роста всех исследуемых в работе структур. В разделе 2.3. описываются используемые измерительные приборы и их характеристики.

В третьей главе приводятся экспериментально полученные результаты по исследованию электрофизических свойств тонких плёнок нестехиометрических оксидов металлов, выращенных методом ИЛР, а также результаты по электронно-

лучевой кристаллизации. Подробное обсуждение полученных результатов представлено в следующей, 4й главе.

В разделе 3.1. описываются оптические свойства плёнок нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$, исследованных методом спектральной эллипсометрии. Дисперсионные зависимости эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$, измеренные для плёнок с различным отклонением от стехиометрии δ , использовались для решения обратной задачи эллипсометрии и подгонки расчётных спектральных зависимостей эллипсометрических углов ($\Psi_{\text{calc.}}$, $\Delta_{\text{calc.}}$) к экспериментальным ($\Psi_{\text{exp.}}$, $\Delta_{\text{exp.}}$). Расчёт проводился в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

$$\text{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (1)$$

где R - комплексный коэффициент отражения для волн, поляризованных в плоскости падения (R_p) и перпендикулярно к ней (R_s). Для эллипсометрических расчётов использовались известные оптические модели: модель полубесконечной среды и однослойная модель [26]. Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ в диапазоне длин волн 250-1100 нм осуществлялась минимизацией функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m [(\Delta_{\text{exp.}} - \Delta_{\text{calc.}})^2 + (\Psi_{\text{exp.}} - \Psi_{\text{calc.}})^2] \quad (2)$$

где Ψ , Δ – значения эллипсометрических углов, m – число точек спектра.

Обнаружено, что :

1) Плёнки $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$, выращенные при сильном недостатке кислорода (отклонение от стехиометрии $\delta > 0,2$) непрозрачны, поведения оптических констант $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для этих плёнок подобны металлам и хорошо описываются осцилляторной моделью металлов Лоренца-Друде [A2, A9]:

$$\hat{\epsilon}(E) = \epsilon_{\infty} - \frac{E_{1\rho}^2}{E^2 - jE_{2\rho}E} + \sum_{i=1}^{\theta} \frac{A_i E_i^2}{E_i^2 - E^2 + j\Gamma_i E_i E} \quad (3)$$

$\hat{\epsilon}(E)$ - функция комплексной диэлектрической проницаемости от энергии фотона, $E = \hbar 2\pi c / \lambda$ – энергия фотона, \hbar - постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, $j = \sqrt{-1}$ - мнимая единица, ϵ_{∞} - значение $\hat{\epsilon}(E)$ при $E \rightarrow \infty$. Второе слагаемое выражения (3) отражает вклад свободных носителей заряда, $E_{1\rho}$, $E_{2\rho}$ – константы. Третий член выражения описывает вклад межзонных переходов как возбуждение затухающих гармонических осцилляторов; A_i , E_i и Γ_i – сила, энергия и функция уширения i-го осциллятора из θ заложенных при расчёте, соответственно. Дисперсионные функции $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для поглощающих плёнок рассчитывались по соотношению: $\hat{\epsilon}(E) = \dot{N}(E)^2$, где: $\dot{N}(E) = n(E) - jk(E)$ – комплексный показатель преломления. Полученные параметры представлены в таблице 1.

2) В плёнках $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$, выращенных при более высоких давлениях кислорода ($\delta < 0,2$), дисперсионные зависимости оптических величин $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ имеют вид, типичный для диэлектрических плёнок ($k \approx 0$; n уменьшается с ростом длины волны) и подчиняются полиномиальной модели Коши, используемой для описания прозрачных диэлектриков [A2, A9]:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (4)$$

где a , b , c – коэффициенты. Полученные значения коэффициентов представлены в таблице 2, а точность совпадения расчетных значений с экспериментальными – на рисунке 1 в.

Таблица 1 - Состав, толщина и данные оптических моделей плёнок нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ с различным отклонением от стехиометрии

№	Параметр δ	d, нм	Модель Лоренца-Друде					
			ϵ_∞ , эВ	E_{1D} , эВ	E_{2D} , эВ	A_i	E_i , эВ	Γ_i
Оптические свойства плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$								
Н1	0,58	50,7	1,1	19,9	19,3	18,15	0,87	1,09
						3,20	2,32	1,07
						0,23	4,89	1,16
Н2	0,48	54,8	1,3	20,7	19,2	4,0	1,2	0,8
						1,0	2,3	0,6
Н3	0,33	105,7	4,2	10,7	12,8	3,5	1,4	1,2
						0,6	4,0	0,6
Оптические свойства плёнок $\text{ZrO}_{2-\delta}$								
Z1	0,58	76,5	2,1	13,9	15,2	32,0	0,6	0,4
						34,0	1,4	2,4
Z2	0,51	70,5	2,3	16,8	21,9	24,7	0,6	2,4
						15,3	1,5	3,3
Z3	0,43	70,9	3,6	21,4	39,0	17,4	0,4	5,8
						2,8	1,5	1,1

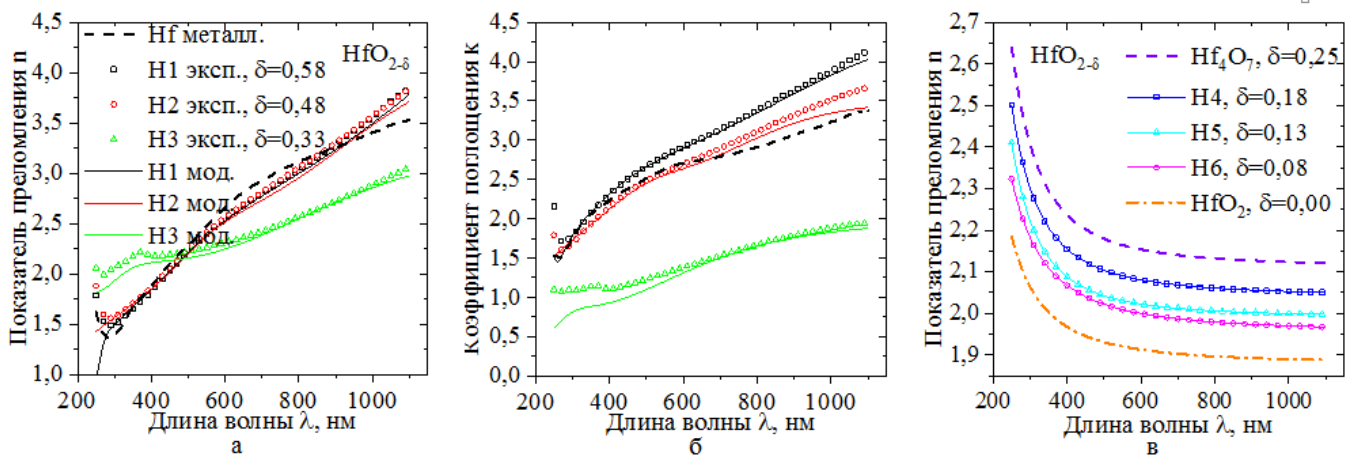


Рисунок 1 - Зависимости а) действительной $n(\lambda)$ и б) мнимой $k(\lambda)$ частей комплексного показателя преломления для плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ 1 группы (фигуры) и их аппроксимация моделью Лоренца-Друде (линии). Hf . – $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для металлического гафния. в) дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ для плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ 2й группы (фигуры) и аппроксимация зависимостей для $\text{HfO}_{2-\delta}$ в приближении эффективной среды Бруггемана (линии). Кривые Hf_4O_7 и HfO_2 – дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ для компонент состава Hf_4O_7 и HfO_2 , соответственно [A2].

3) Граница перехода от прозрачных к непрозрачным плёнкам для $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ является очень резкой [A2]. Для того чтобы более чётко проследить резкий перепад в оптических константах, был выращен образец с градиентом по составу. На рисунке 2 показаны оптические характеристики $n(632,8 \text{ нм})$ и $k(632,8 \text{ нм})$ плёнки $\text{HfO}_{2-\delta}$ с градиентом концентрации кислорода вдоль направления L , в диапазоне $\delta=0,18-0,22$. Сканирование производилось с шагом по величине отклонения δ равным 0,006. Видно, что в области $\delta \approx 0,2$ наблюдаются резкий перепад: показатель преломления уменьшается от 2,32 до 1,32, а показатель поглощения k изменяется от нуля до 1,5 при изменении δ от 0,19 до 0,20. Это говорит о том, что граница по δ действительно является очень резкой, что является неожиданным. Причём оказалось, что скачок оптических величин наблюдается при той же величине δ , при которой наблюдается резкое изменение электропроводности в $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$. В 4

главе будет показано, что такое поведение связано с изменением фазового состава и обусловленными им перколяционными процессами [A2].

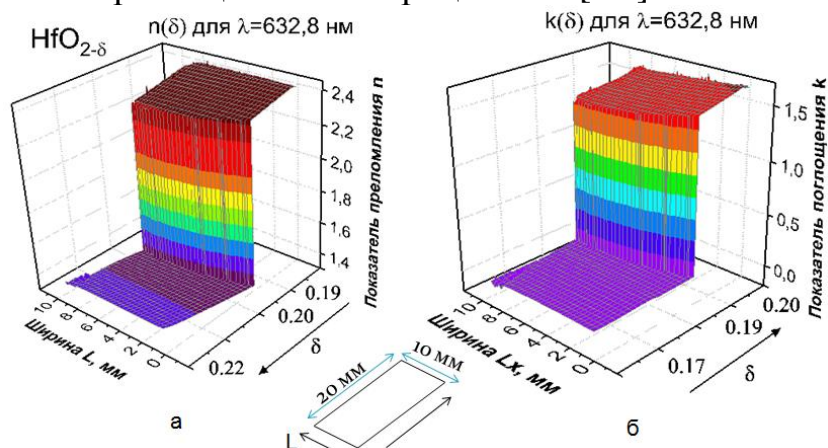


Рисунок 2 - а) Показатель преломления $n(\delta)$ и б) Показатель поглощения $k(\delta)$ при $\lambda=632,8$ нм для образца $\text{HfO}_{2-\delta}$ с градиентом по составу. Область сканирования 15×10 мм². δ - параметр нестехиометрии плёнки $\text{HfO}_{2-\delta}$. Направление градиента δ показано стрелкой вдоль длинной стороны образца. L - направление по ширине образца [A2].

4) Плёнки оксида тантала по характеру зависимости оптических величин n , k от параметра нестехиометрии δ ведут себя отлично от плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$. В плёнках $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ форма зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ плавно изменяется с изменением содержания кислорода: значение $n(\delta)$ для $\lambda=632,8$ нм увеличивается от 2 до 3,7, при этом $k(\delta)$ уменьшается от 2,5 до нулевых значений в диапазоне $\delta=0 \div 0,11$ [A6].

В разделе 3.2. методом РФЭС была исследована зависимость фазового состава плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$, $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ от параметра нестехиометрии δ . Для анализа состава плёнок экспериментальные пики Hf4f, Zr3d и Ta4f были аппроксимированы гауссовыми линиями, каждая из которых отвечала определённому химическому компоненту. Подбор количества компонентов проводился таким образом, чтобы аппроксимировать экспериментальные РФЭС пики минимальным количеством компонентов, беря их в различных пропорциях. Оказалось, что $\text{HfO}_{2-\delta}$ плёнки представляют собой дисперсную систему, состоящую из трёх компонентов: металлического Hf, высшего оксида HfO_2 и субоксида состава Hf_4O_7 (рисунок 3а) [A8].

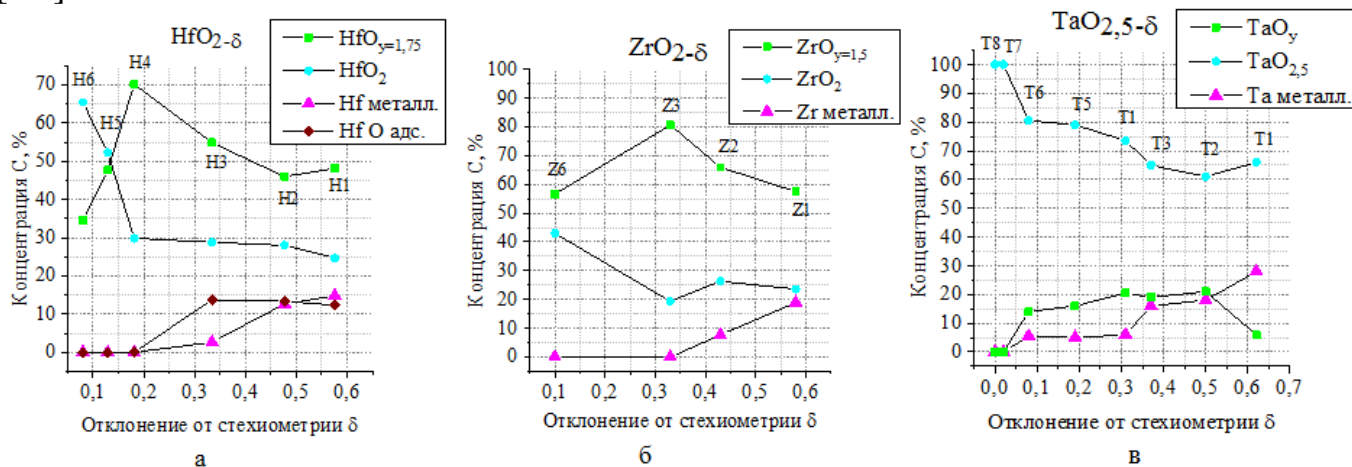


Рисунок 3 – а) Зависимость фазового состава $\text{HfO}_{2-\delta}$ плёнок от параметра нестехиометрии δ .

$\text{Hf}_{\text{металлический}}$ – концентрация (С) металлической фазы; HfO_y – субоксида Hf_4O_7 ; HfO_2 – оксида HfO_2 . б) Зависимость химического состава нестехиометрических оксидов $\text{ZrO}_{2-\delta}$ от параметра нестехиометрии δ . Zr met , ZrO_y и ZrO_2 – концентрации металлической фазы, субоксидов и высшего оксида, соответственно в) Зависимость химического состава нестехиометрических оксидов $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ от параметра нестехиометрии δ .

Фазовый состав плёнок $ZrO_{2-\delta}$ был идентичен составу в плёнках $HfO_{2-\delta}$. Их РФЭС пики также можно было разложить, используя только три химических компонента: металлической компоненты Zr, предельного оксида ZrO_2 и субоксида ZrO_y , где, $y=1,5$, что соответствует субоксиду состава Zr_4O_6 . Используя эти три компонента в различных концентрациях, можно описать все кривые РФЭС данной серии плёнок $ZrO_{2-\delta}$ (Рисунок 3б) [A7].

Подбор компонентов для плёнок $TaO_{2,5-\delta}$ показал, что они существенно отличаются от $HfO_{2-\delta}$ и $ZrO_{2-\delta}$ плёнок: для них не существовал субоксид определённого состава. Плёнки $TaO_{2,5-\delta}$ содержали компонент TaO_y , в котором величина «у» была переменной, зависящей от величины «δ». Таким образом субоксид в плёнке $TaO_{2,5-\delta}$ оказался переменного состава (рисунок 3в) [A3].

На рисунке 4 показаны РФЭС спектры валентной зоны оксидов $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ и $TaO_{2,5-\delta}$. Видно, что в области запрещённой зоны для оксидов, выращенных при высоких давлениях кислорода, фотоэлектронные пики не наблюдаются. При понижении парциального давления кислорода при синтезе плёнок, в области запрещённой зоны появляется пик. Граница по давлению кислорода между образцами с пиком в запрещённой зоне и без такового совпадает с границей по давлению кислорода в оптических измерениях для образцов $HfO_{2-\delta}$ и $ZrO_{2-\delta}$. Для образцов $TaO_{2,5-\delta}$ такой резкой границы нет. Как оказалось, особенности в спектрах РФЭС в области запрещённой зоны связаны с присутствием в плёнках нестехиометрических оксидов «вакансий кислорода».

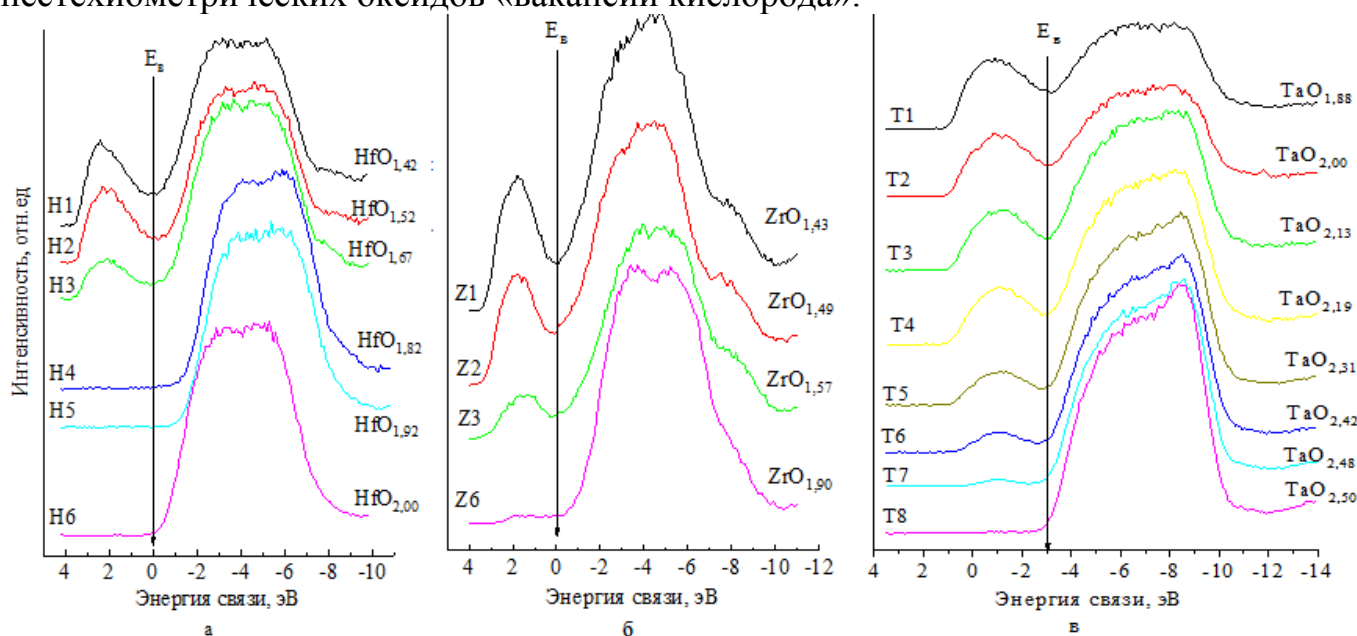


Рисунок 4 - РФЭС спектры оксидов (а) $HfO_{2-\delta}$, (б) $ZrO_{2-\delta}$ и (в) $TaO_{2,5-\delta}$ в области валентной зоны.

После анализа РФЭС спектров было сделано предположение, что в плёнках присутствуют металлические кластеры. С целью подтверждения присутствия металлических кластеров в нестехиометрических оксидах, в разделе 3.3 была исследована топография поверхности методом сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображение поверхности плёнок $HfO_{2-\delta}$ действительно подтвердило присутствие металлических кластеров. Средний размер кластеров составляет 15 нм. С увеличением давления кислорода концентрация металлических кластеров в плёнке уменьшалась. Для плёнок оксида циркония были получены аналогичные результаты: в плёнках $ZrO_{2-\delta}$, выращенных при недостатке кислорода, присутствовали металлические кластеры сферической формы, размером около

10 нм [A5]. В отличие от случая с плёнками $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$, в пленках $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ не наблюдалось присутствие крупных металлических кластеров [A3].

В разделе 3.4 было исследовано, какие структурные превращения происходят в плёнках нестехиометрических оксидов при локальном воздействии электронного луча. Электронный луч инициировал высокотемпературный (~1000К) разогрев оксидов, который согласно литературным данным, посвящённым численному моделированию работы ячеек резистивной памяти, присутствует при формировании филамента и в процессах переключения.

Исследования структуры полученных нами плёнок нестехиометрических оксидов методом дифракции быстрых электронов показали, что все плёнки являлись аморфными. Далее была определена последовательность формирования кристаллических фаз при воздействии сфокусированного электронного луча на плёнки стехиометрических и нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала, отмечены различия в процессах кристаллизации [A1].

Был «смоделирован» процесс формовки в резистивной ячейке памяти. Для этого, участок плёнки аморфного нестехиометрического оксида $\text{HfO}_{2-\delta}$ подвергался воздействию сфокусированного электронного пучка минимально возможного диаметра (около 20 нм). Длительность воздействия была подобрана такой, при которой наблюдалось появление нанокристаллов гексагональной фазы металлического $\alpha\text{-Hf}$ (Рисунок 5а).

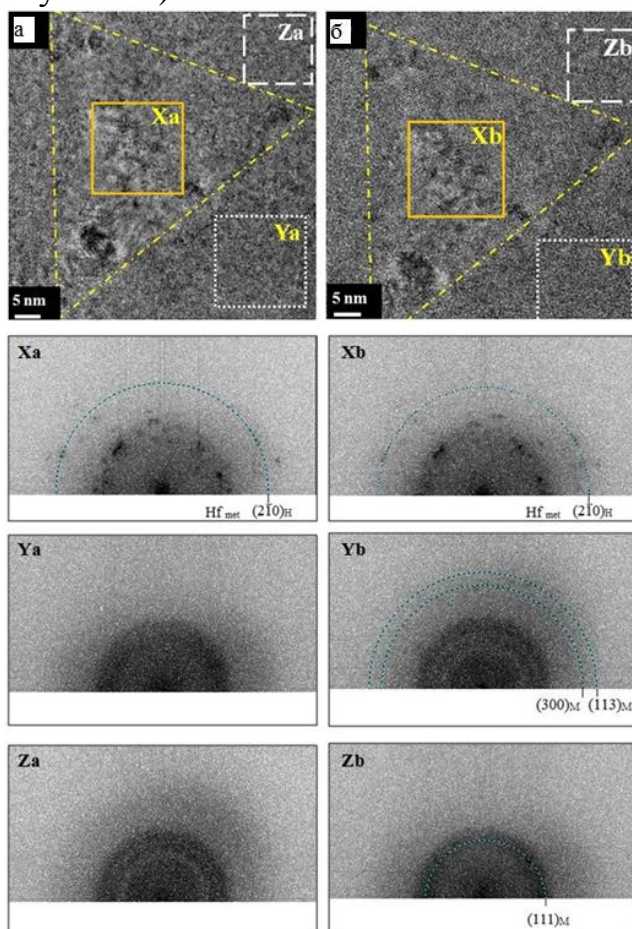


Рисунок 5- ПЭМ-изображения $\text{HfO}_{2-\delta}$ плёнки после облучения электронами и соответствующие микродифракционные картины (для удобства восприятия цвета на дифракционных картинках были инвертированы). а) После воздействия пучком электронов диаметром 20 нм. б) После повторного воздействия пучком электронов, но диаметром 200 нм. X – область кристаллизации; Y, Z – периферийные области.

После воздействия узким электронным пучком, пучок был расфокусирован до диаметра 200 нм (для отжига 20 нм области кристаллизации и периферии при более низких температурах). После такого отжига снова исследовался фазовый состав (Рисунок 5). Показано, что состав кристаллической фазы в 20 нм области существенно не изменился. В частности, ожидаемого исчезновения рефлексов гексагональной металлической фазы α Hf не наблюдалось. В периферийной же области наблюдалось увеличение количества рефлексов отвечающих моноклинной фазе α HfO₂. Было установлено, что в нестехиометрическом оксиде при формировании филамента электронным лучом, вокруг него образуется «оболочка» из стехиометрического оксида. Эта оболочка и делает возможным существование междоузельного кислорода в плёнках нестехиометрических оксидов, содержащих большое число кислородных вакансий [A1].

В разделе 3.5 приводятся результаты электрофизических измерений МДМ структур TaN/MeO_{n-δ}/Ni с различной площадью контактов: 100×100 нм², 200×200 нм² и 300×300 нм². Для указанных МДМ структур на основе нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала при комнатной температуре (T=300 К) были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ).

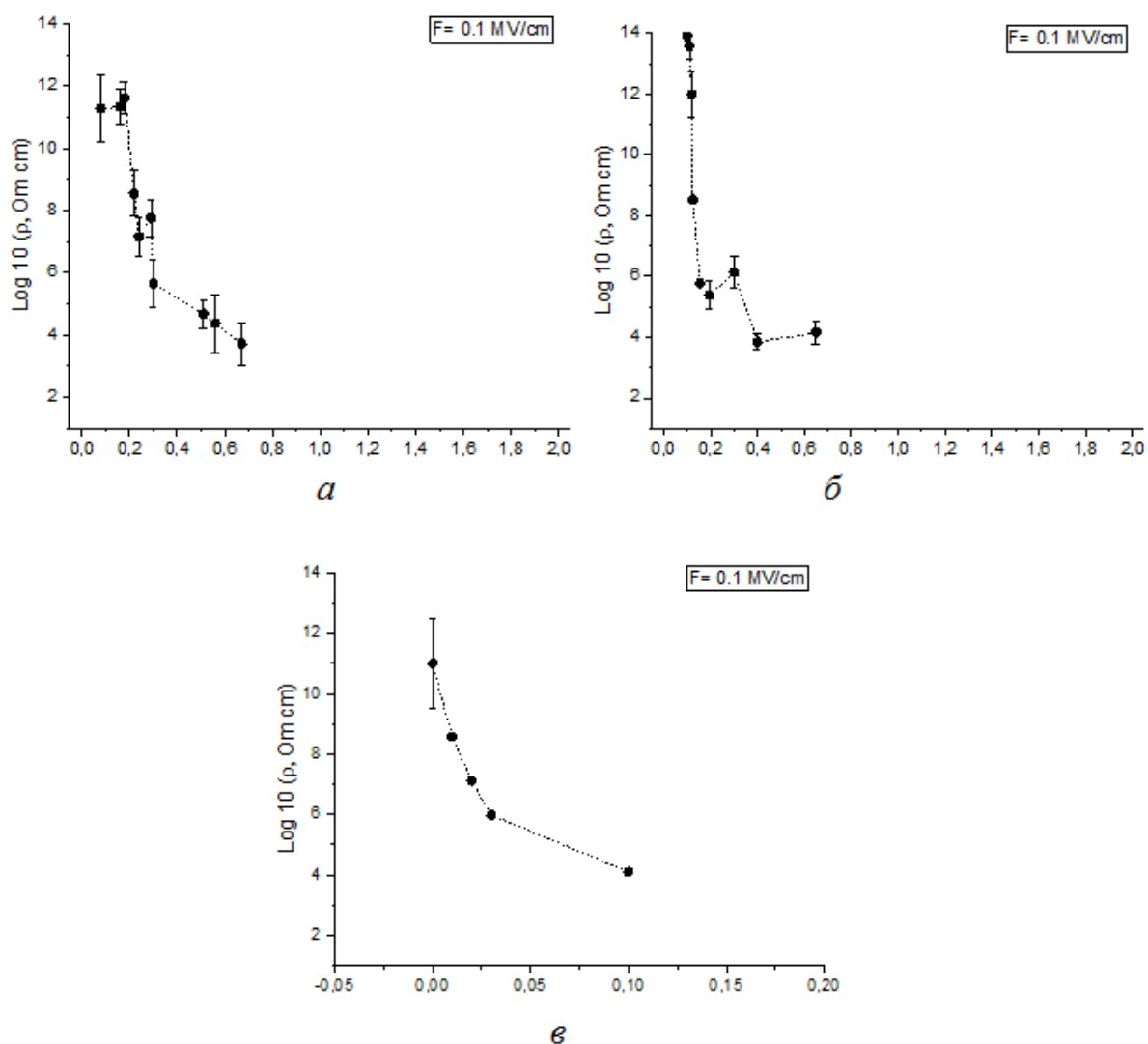


Рисунок 6 - Зависимость эффективного удельного сопротивления ρ в МДМ структуре а) TaN/HfO_{2-δ}/Ni б) TaN/ZrO_{2-δ}/Ni в) TaN-TaO_{2.5-δ}/Ni от параметра нестехиометрии δ при электрическом поле F.

На рисунке 6 представлены зависимости эффективного удельного сопротивления слоёв нестехиометрических оксидов от отклонения от стехиометрии δ . Эти зависимости были рассчитаны по ВАХ при электрических полях существенно ниже тех, при которых наблюдаются пробои структур ($F \approx 0,1$ МВ/см). Видно, при некоторой критической концентрации вакансий кислорода наблюдается скачок проводимости на более чем 7 порядков. Этот эффект мы связываем с явлением протекания.

Четвертая глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных результатов.

В разделе 4.1. впервые был определён фазовый состав нестехиометрических оксидов, выращенных методом ИЛРО. Оказалось, что в аморфных оксидах с увеличением величины δ наблюдается переход от однофазного к многофазному оксиду, причём компонентный состав принципиально зависит от возможного числа валентностей у металла в кристаллическом состоянии оксида.

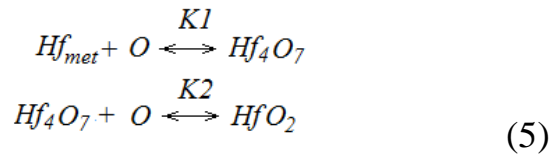
Как известно, у изовалентных металлов Hf и Zr валентность в различных кристаллических модификациях оксидов равняется только четырём и, соответственно, для этих материалов, помимо металлической фазы возможно существование только одного предельного оксида: HfO_2 , ZrO_2 . Присутствие именно высшего оксида и металлических кластеров наблюдается в нестехиометрических плёнках $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$. Однако, совершенно неожиданным является тот факт, что помимо металла и предельного оксида в нестехиометрических плёнках $\text{HfO}_{2-\delta}$ присутствует субоксид состава Hf_4O_7 . Возможность существования такого соединения предсказывалась в работе [28] на основании квантово-химических расчетов. Этот субоксид может быть представлен как HfO_2 в моноклинной фазе с одной вакансией кислорода на ячейку из 12 атомов (4 атома Hf, 7 атомов O + вакансия O). Однако такое соединение не существует в отдельном виде.

Аналогичный трёхкомпонентный состав наблюдается и для нестехиометрических оксидов $\text{ZrO}_{2-\delta}$.

Число возможных валентностей в кристаллическом состоянии оксида играет принципиальную роль в количестве компонентов дисперсной системы. Выяснилось, что у оксидов тантала, у которого существует не одно, а 7 валентных состояний в кристаллах, помимо металлических кластеров Ta и высшего оксида Ta_2O_5 присутствует множество различных субоксидов TaO_y .

Изменение фазового состава на многокомпонентный у нестехиометрических оксидов связано с тем, что в процессе роста образование субоксидов происходит в результате последовательных химических реакций окисления металлов [A8]. При недостатке кислорода в ростовом слое атомы гафния конденсируются в металлические кластеры, концентрация которых уменьшается с увеличением парциального давления кислорода (рисунок 3). У атомов металла с валентностью 4 существует только один стабильный предельный оксид, и в результате реакций последовательного присоединения кислорода образуется неустойчивое соединение, не соответствующее возможному стехиометрическому составу. Это приводит к быстрому протеканию следующего присоединения кислорода. Неустойчивость соединений определяет высокое значение константы скорости окисления.

Мы полагаем, что фазовый состав слоя соответствует некоторому химическому равновесию между прямыми и обратными реакциями:



где: $K1$ и $K2$ - константы химического равновесия.

Полученное распределение фаз можно объяснить существенным различием констант скоростей химических реакций. Накопление фазы Hf_4O_7 обусловлено низким значением константы скорости последней стадии окисления, когда образуется оксид HfO_2 .

Анализ результатов РФЭС для плёнок $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ показал, что они существенно отличаются от $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ плёнок: для них существовал не один субоксид, а целое множество субоксидов различного состава [A3]. Однако, так же, как и в $\text{HfO}_{2-\delta}$, при больших величинах отклонения δ , в плёнках $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ появлялась кластеры металлического тантала, которые удалось визуализировать, используя метод ПЭМ.

В разделе 4.2. обсуждаются оптические свойства нестехиометрических оксидов. Установлено, что существует критическая величина параметра δ , при которой оптические свойства нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ плёнок резко изменяются от характерных для металлов до свойств характерных для диэлектриков (рисунок 2) [A2, A9]. При этом же значении величины δ наблюдается резкое изменение электропроводности нестехиометрических оксидов. Такое поведение связано с изменением фазового состава (рисунок 3) и обусловленными им перколяционными процессами. Когда концентрация проводящей фазы (в нашем случае проводящей фазой является Hf_4O_7) в прозрачной диэлектрической матрице HfO_2 достигает определённого критического значения, в плёнке нестехиометрического оксида проводимость возникает не только в нормальном, но и в латеральном направлениях, и далее электромагнитная волна взаимодействует с плёнкой как с металлической поверхностью. Это подтверждается спектральными характеристиками n и k для плёнок с $\delta > 0,2$ - зависимость оптических констант от длины волны в этом случае подобна аналогичным спектрам, полученным для сплошной металлической поверхности гафния (рисунок 1).

По данным РФЭС оптически прозрачные плёнки с $\delta < 0,2$ состоят из промежуточного продукта Hf_4O_7 и предельного оксида HfO_2 . Используя метод эффективной среды для сферических частиц (приближение Бруггемана):

$$q \cdot \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_{\text{HfO}_2}}{\varepsilon_{\text{HfO}_2} + 2 \cdot \varepsilon_x} + (1 - q) \cdot \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_{\text{Hf}_4\text{O}_7}}{\varepsilon_{\text{Hf}_4\text{O}_7} + 2 \cdot \varepsilon_x} = 0,
 \tag{6}$$

где:

q - объёмное содержание HfO_2 , рассчитанное из процентного содержания Hf в плёнках по данным РФЭС; $(1-q)$ - объёмное содержание Hf_4O_7 ;

$\varepsilon_{\text{HfO}_2} = n_{\text{HfO}_2}^2$ - диэлектрическая проницаемость HfO_2 ($k_{\text{HfO}_2} = 0$);

$\varepsilon_{\text{Hf}_4\text{O}_7} = n_{\text{Hf}_4\text{O}_7}^2$ - диэлектрическая проницаемость Hf_4O_7 ($k_{\text{Hf}_4\text{O}_7} = 0$);

$\varepsilon_x = n_x^2$ - диэлектрическая проницаемость эффективной среды ($k_x = 0$);

был определён вклад фазы Hf_4O_7 в показатель преломления нестехиометрического оксида (рисунок 1).

Результаты разделения показывают, что, хотя фаза Hf_4O_7 обладает существенно большей проводимостью по сравнению с HfO_2 , является оптически прозрачной [А2]. Полученные коэффициенты для аппроксимации Коши показаны в таблице 2. Таблица 2. Толщины и данные оптической модели Коши для плёнок нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$ выращенных при различных давлениях кислорода и их компонентов.

Образцы	Толщина плёнок, нм	Коэффициенты Коши $n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$			Процентное содержание атомов Hf по данным РФЭС $\text{Hf}_4\text{O}_7 + \text{HfO}_2$
		a	b ($\times 10^{-2}$ мкм ²)	c ($\times 10^{-4}$ мкм ⁴)	
Н4	75,7	2,040	1,165	10,725	70,1 % + 29,9 %
Н5	84,5	1,989	0,895	10,881	47,7 % + 52,3 %
Н6	89,5	1,955	1,481	5,147	34,6 % + 65,4 %
Компоненты					
Hf_4O_7		2,110	1,208	13,125	
HfO_2		1,878	1,108	5,078	

Затем была рассчитана зависимость показателя преломления n (при $\lambda=632,8$ нм) от параметра нестехиометрии δ для $\text{HfO}_{2-\delta}$ (Рисунок 7).

Эта зависимость имеет важное практическое значение, так как позволяет оценивать химический состав плёнки по оптическим измерениям, без использования дорогостоящего и трудоёмкого метода РФЭС.

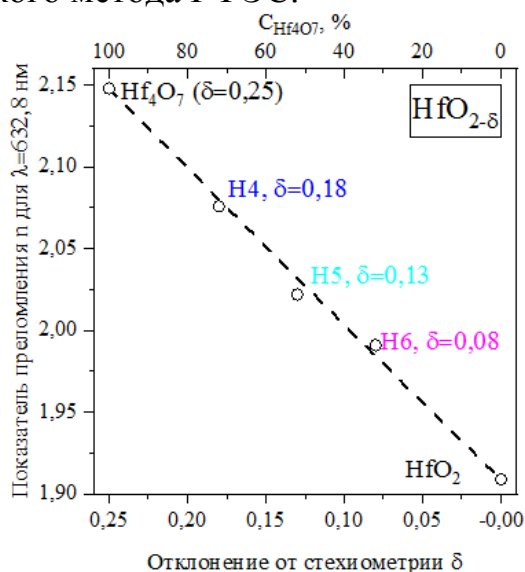


Рисунок 7 - Расчётная зависимость показателя преломления прозрачных плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ ($0,00 < \delta < 0,25$) от параметра нестехиометрии δ . $C_{\text{Hf}_4\text{O}_7}$ – содержание субоксида Hf_4O_7 в плёнке $\text{HfO}_{2-\delta}$. Н4, Н5, Н6 - экспериментальные точки.

Для плёнок $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ оказалось, что из-за большого разнообразия субоксидов, эффект перколяционного перехода, наблюдающийся в плёнках оксидов гафния и циркония, «сглажен» и не так явно заметен в зависимостях от δ оптических констант [А6]. На рисунке 8 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ плёнок $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ с различной величиной отклонения от стехиометрии δ и зависимость оптической ширины запрещенной зоны от δ . Видно, что порог оптического поглощения для $\text{TaO}_{2,5-0}$ (образец Т8) составляет 4,2 эВ [А3]. Значение соответствует литературным данным для Ta_2O_5 [18]. С увеличением δ порог оптического поглощения $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ смещается в сторону более низких энергий. Это так же связано с увеличением концентрации субоксидов TaO_y .

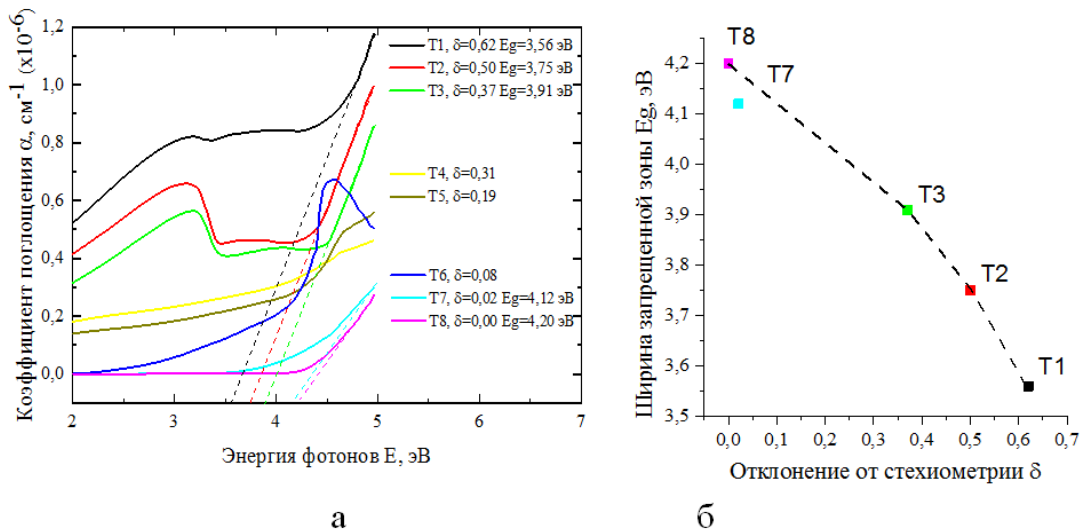


Рисунок 8 – а) Спектр оптического поглощения оксида тантала переменного состава и б) зависимость оптической ширины запрещенной зоны от параметра нестехиометрии.

В разделе 4.3. обсуждаются электрические свойства нестехиометрических оксидов при слабых электрических полях.

Как и оптические свойства (зависимость оптических констант n , k от параметра нестехиометрии), зависимости проводимости нестехиометрических оксидов от параметра δ , также резко изменяются при изменении состава плёнок (Рисунок б). Видно, при некоторой критической концентрации вакансий кислорода наблюдается скачок проводимости на более чем 7 порядков. Этот эффект мы связываем с явлением протекания.

По данным электронной микроскопии в нестехиометрических оксидах присутствуют нанокластеры различных фаз, которые случайным образом расположены в плёнке. Флуктуации химического состава порождают наномасштабные флуктуации электрохимического потенциала, которые были оценены для $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ [A4] и составили для электронов 1,1 эВ и дырок 3,1 эВ. Такие наномасштабные флуктуации также присутствуют в нестехиометрических оксидах $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ [A5,A7].

Известно, что эффект перколяции проводимости в дисперсной системе с наномасштабными флуктуациями потенциала невозможно описать в рамках эффективной среды Бругемана [27]. Для теоретической оценки вида зависимости эффективного удельного сопротивления нестехиометрических плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ от параметра δ , была использована сеточная модель проводимости, в которой кластеры HfO_2 , Hf и Hf_4O_7 случайным способом располагались в узлах квадратной решётки и контактировали друг с другом. Количественное соотношение кластеров отвечало, найденной из РФЭС данных, зависимости фазового состава $\text{HfO}_{2-\delta}$ плёнок от параметра нестехиометрии δ (рисунок 3).

На рисунке 9 представлена рассчитанная зависимость эффективного удельного сопротивления плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ в МДМ структуре в зависимости от δ . Когда концентрация кластеров фазы Hf_4O_7 в матрице HfO_2 достигает некоторого критического значения ($\delta \approx 0,2$), проводимость между электродами резко увеличивается. То же самое происходит, когда концентрация третьей компоненты (металлического Hf) становится критической ($\delta \sim 1,8$). Однако экспериментально увидеть второй скачок не удалось из-за невозможности получения плёнок с

большим отклонением ($\delta > 1,5$) от стехиометрии, используемым нами методом синтеза (ИЛР).

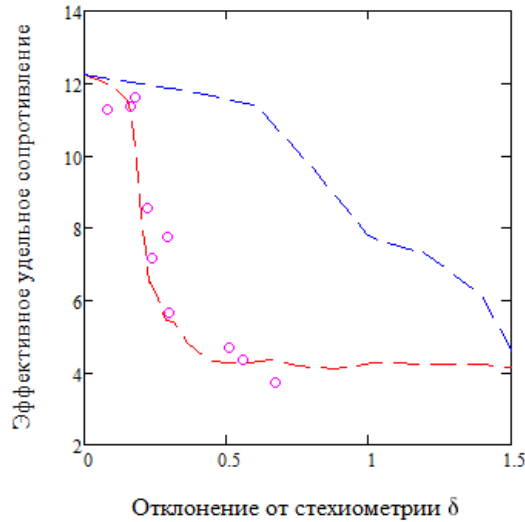
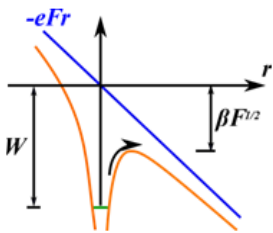


Рисунок 9 - Расчетная зависимость эффективного удельного сопротивления в МДМ структуре со слоем $\text{HfO}_{2-\delta}$ в зависимости от параметра нестехиометрии δ . Точки – экспериментальные данные, красная кривая – расчёт с тремя фазами HfO_2 , Hf и Hf_4O_7 , синяя кривая – расчёт с двумя фазами HfO_2 и Hf .

В разделе 4.3.2. была исследована проводимость нестехиометрических оксидов тантала при сильных электрических полях. Выяснилось, что экспериментальные ВАХ структур $\text{TiN}/\text{TaO}_{2,5}/\text{Ni}$, измеренные при разных температурах, могут быть успешно описаны моделью фонон-облегченного туннелирования (Рисунок 10а) [А4].

Механизм переноса заряда в стехиометрическом оксиде тантала Ta_2O_5 изучался в [30]. Общепринятая точка зрения состоит в том, что проводимость Ta_2O_5 лимитируется ионизацией ловушек по механизму Френкеля. Механизм Френкеля представляет собой ионизацию изолированной кулоновской ловушки, заключающуюся в уменьшении энергетического барьера за счет приложения электрического поля:



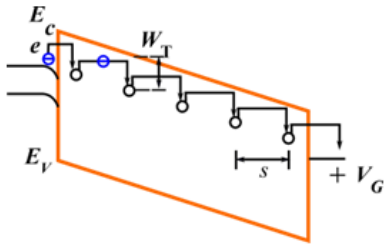
$$j = \frac{q_e}{s^2} \cdot P \quad (7a)$$

$$P = \nu \cdot e \left(\frac{W_T - \beta \cdot \sqrt{F}}{2 \cdot k \cdot T} \right) \quad (76)$$

Здесь P - вероятность туннелирования между ловушками для электронов в секунду; q_e - заряд электрона; $s = N^{-1/3}$ - расстояние между ловушками, где N - концентрация ловушек; $\nu = W_T / \hbar$ - частотный фактор; \hbar - постоянная Планка, W_T - энергия термической ионизации ловушки; $\beta = \sqrt{e^3 / \pi \epsilon_\infty \epsilon_0}$ - коэффициент Френкеля; F - электрическое поле; k - постоянная Больцмана, T - температура; ϵ_∞ - относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость [А4].

Выяснилось, что экспериментальные ВАХ полученных нами структур $\text{TiN}/\text{TaO}_{2,5}/\text{Ni}$, ($\delta = 0$), измеренные при разных температурах, хорошо описываются моделью фонон-облегченного туннелирования (8а, 8б). Согласно этой модели акт переноса заряда происходит посредством туннелирования электронов между

соседними ловушками с многофононным возбуждением и наиболее вероятен при высоких плотностях ловушек:



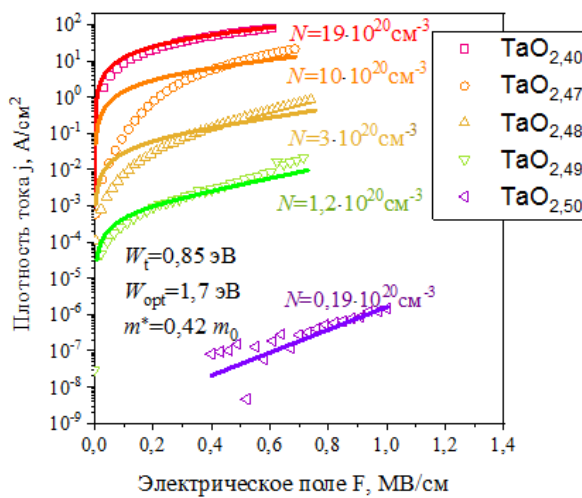
$$P = \nu \cdot e \frac{W_{\text{опт}} - W_T}{2 \cdot k \cdot T} \cdot e^{-\frac{2 \cdot s \cdot \sqrt{2 \cdot m^* \cdot W_T}}{\hbar}} \cdot \sinh\left(\frac{q_e \cdot F \cdot s}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (8a)$$

$$\nu = \frac{\sqrt{2\pi} \cdot \hbar \cdot W_T}{m^* \cdot s^2 \cdot \sqrt{k \cdot T \cdot (W_{\text{опт}} - W_T)}} \quad (8б)$$

Здесь $W_{\text{опт}}$ — энергия оптического возбуждения ловушки, W_T — энергия теплового возбуждения ловушки; m^* — зарядовая эффективная туннельная масса; ν - частотный фактор; q_e - заряд электрона; $s=N^{-1/3}$ характерное расстояние между ловушками; $\hbar=h/2\pi$; k - постоянная Больцмана; F - электрическое поле в диэлектрике.

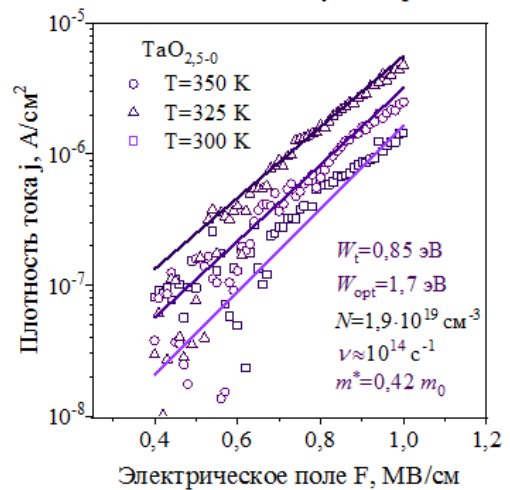
Оказалось, что в модели Френкеля рассчитанное значение частотного фактора 10^3 с^{-1} значительно ниже характерного значения $W/\hbar \sim 1 \text{ эВ}/\hbar \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и таким образом, данная модель, которая до настоящего времени считалась подходящей, некорректно описывает перенос заряда в оксиде тантала, синтезированном методом ИЛР. В то же время, туннелирование между ловушками с помощью фононов (модель Насырова-Гриценко) адекватно отражает экспериментальные ВАХ как качественно, так и численно (Рисунок 10 а). Процедура подгонки позволяет получить адекватное значение частотного фактора $\nu \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Величина параметра $W_T=0,85 \text{ эВ}$ хорошо согласуется с известными значениями энергии ловушки в Ta_2O_5 0,8 эВ [31], 0,85 эВ [32] и 0,7 эВ [34]. Полученное значение эффективной массы $m^*=(0,3-0,7)m_e$ представляет собой диапазон, предсказанный на основе моделирования из первых принципов различных аллотропных модификаций Ta_2O_5 в работах [34-36]. Полученное значение параметра $W_{\text{опт}}$ соответствует энергии оптической ловушки 1,5 эВ, извлеченной из экспериментов по фотопроводимости в работе [37].

Модель фонон-облегченного туннелирования, $T=300 \text{ К}$



а

Фонон-облегченное туннелирование



б

Рисунок 10 - ВАХ Ta_2O_5 при разных температурах и их аппроксимация в рамках моделей транспорта заряда (а) Фонон-облегченного туннелирования.

(б) Экспериментальные ВАХ плёнок $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ с различным отклонением δ , снятые при комнатной температуре (символы) и рассчитанные ВАХ по модели фонон-облегченного туннелирования для различной концентрации ловушек (прямые линии).

ВАХ для всего спектра образцов $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ $\delta=0\div 0,11$ также хорошо описываются моделью фонон-облегченного тунелирования (Рисунок 10б). Увеличению концентрации ловушек в плёнках $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ с $1,9\cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $\text{TaO}_{2,5-0}$ до $1,9\cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для $\text{TaO}_{2,39}$ с увеличением δ соответствует изменению величины плотности тока в соответствующих ВАХ [А4].

В конце раздела 4.3. обсуждаются особенности в спектрах РФЭС в области запрещённой зоны, которые связаны с присутствием вакансий кислорода в плёнках. Делается вывод о том, что вакансии кислорода играют ключевую роль в электрических и оптических свойствах нестехиометрических оксидов [А7].

В разделе 4.4. обсуждаются структурные превращения, происходящие в плёнках нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала под действием электронного луча. Подробно описываются последовательности образования кристаллических фаз при кристаллизации стехиометрических и нестехиометрических оксидных слоёв, которые, как было впервые обнаружено, существенно различаются [А1, А10]. Неожиданным является то, что локальная электронно-стимулированная кристаллизация нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$, в отличие от стехиометрических, приводит к образованию высокотемпературной орторомбической фазы (рисунок 11) [А1].

При кристаллизации плёнок HfO_2 стехиометрического состава под действием электронного луча наблюдается появление тех же фаз, что и при кристаллизации нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$, однако не появляется металлическая фаза. В то же время, известно [29], что механические напряжения, которые возникают в плёнках HfO_2 при добавлении в них гадолиния или других примесей, приводят к образованию сегнетоэлектрической орторомбической фазы. Поэтому мы связываем появление высокотемпературной фазы с присутствием металлических кластеров и объясняем это тем, что кластеры вносят механические напряжения в плёнку. Этот эффект не наблюдается при отжиге стехиометрических оксидов.

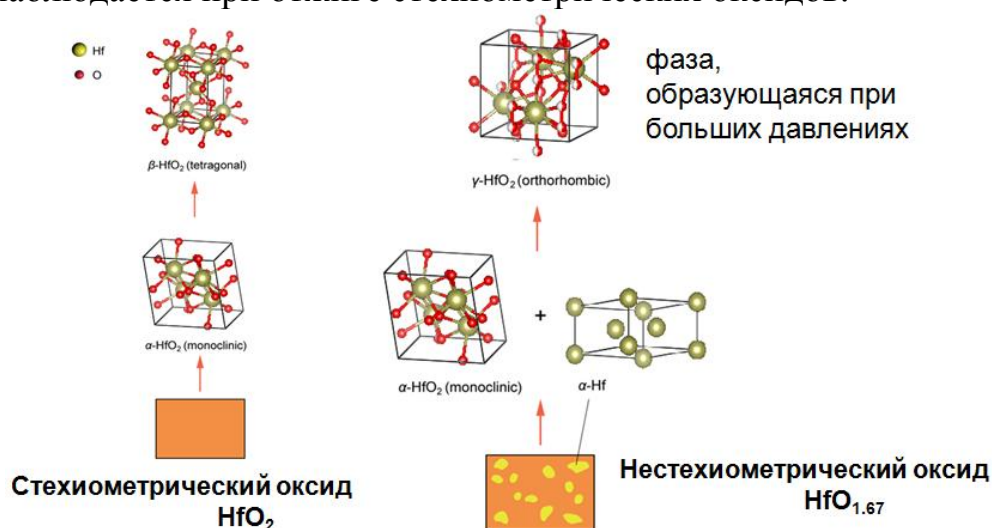


Рисунок 11 –Последовательности образования кристаллических фаз под действием электронного луча в стехиометрических и нестехиометрических оксидах гафния.

Поведение при электронно-лучевой кристаллизации нестехиометрических оксидов циркония и тантала аналогично поведению $\text{HfO}_{2-\delta}$. В нестехиометрических оксидах $\text{ZrO}_{1,82}$, в отличие от оксидов ZrO_2 , в процессе кристаллизации помимо орторомбической ZrO_2 , наблюдается появление высокотемпературной кубической фазы металлического Zr. В нестехиометрических оксидах TaO_x , в отличие от

оксидов Ta_2O_5 , наблюдается появление высокотемпературной фазы Ta с объёмно-центрированной кубической решеткой (Рисунок 12).

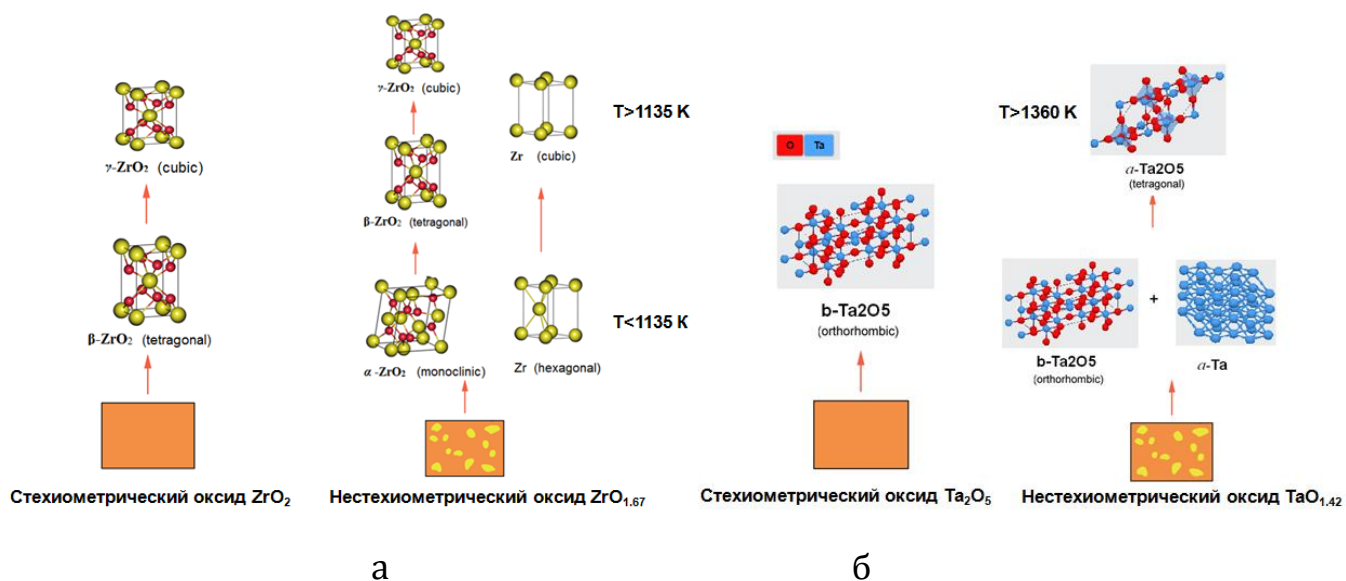


Рисунок 12 – Последовательность образования кристаллических фаз под действием электронного луча в стехиометрических и нестехиометрических оксидах а) циркония и б) тантала.

Исследования по электронно-лучевой кристаллизации показали, что, при формировании «филамента» электронным лучом, в нестехиометрическом оксиде вокруг «филамента» образуется «оболочка» из стехиометрического оксида. (Рисунок 5б). В соответствии с нашей моделью, эта оболочка является резервуаром для накопления междоузельного кислорода, необходимого для реакции окисления филламента при работе элемента резистивной памяти. К тому же, оболочка фактически изолирует междоузельный кислород от остальной области нестехиометрического оксида, защищая атомы кислорода от рекомбинации с вакансиями кислорода, присутствующими в большом количестве в исходном нестехиометрическом оксиде. Этот факт важен для объяснения устойчивости филламента при многократном (10^9 раз) переключении его проводимости.

В заключении диссертации подводятся итоги проделанной работы, приведены **основные результаты и выводы**:

1. Установлена зависимость фазового состава оксидов $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ и $TaO_{2,5-\delta}$ от величины параметра нестехиометрии δ . Пленки нестехиометрических оксидов $HfO_{2-\delta}$ и $ZrO_{2-\delta}$ представляют собой дисперсную систему, состоящую из металлических кластеров, предельного оксида и субоксида постоянного состава MeO_y . Область существования металлических кластеров ограничена областью $\delta \geq 0,2$. В отличие от оксидов гафния и циркония, нестехиометрические оксиды $TaO_{2,5-\delta}$ состоят из металлической фазы, высшего оксида и субоксидов различного состава $TaO_{y < 2,5}$.

2. Определены спектры оптических констант ($n(\lambda)$, $k(\lambda)$) при различных величинах параметра нестехиометрии « δ » для оксидов $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ и $TaO_{2,5-\delta}$. В оптических свойствах нестехиометрических оксидов $HfO_{2-\delta}$, $ZrO_{2-\delta}$ существует резкая граница по химическому составу δ . При $\delta \geq 0,2$ поведение оптических констант подобны металлам и хорошо описываются осцилляторной моделью Лоренца-Друде. При $\delta < 0,2$ дисперсионные зависимости оптических констант плёнок имеют вид, типичный для диэлектрических плёнок и подчиняются полиномиальной модели Коши.

3. Оптические характеристики плёнок $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ радикально отличаются от характеристик плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$. Показатель преломления n и показатель поглощения k плёнок $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ плавно изменяются с увеличением параметра δ от прозрачных с диэлектрическим типом дисперсии ($\delta < 0,19$) до поглощающих свет с металлическим типом дисперсии ($\delta > 0,31$).

4. Показатель преломления нестехиометрических оксидов $\text{HfO}_{2-\delta}$ в интервале $\delta = 0,0 \div 0,2$ линейно увеличивается с увеличением концентрации вакансий кислорода (от 1,92 до 2,10 на длине волны 632,8 нм).

5. Установлено из РФЭС спектров валентной зоны, что уменьшение концентрации кислорода в плёнках приводит к появлению разрешённых состояний в запрещённой зоне нестехиометрических оксидов. Для плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$ и $\text{ZrO}_{2-\delta}$ граница появления таких состояний по составу $x = (2-\delta)$ является резкой ($\delta < 0,2$).

6. Установлено различие в кристаллизации стехиометрических и нестехиометрических оксидных слоёв гафния, циркония и тантала при локальной электронно-стимулированной кристаллизации. Нестехиометрический оксид $\text{HfO}_{2-\delta}$, в отличие от стехиометрического, кристаллизуется с образованием орторомбической фазы при дозе электронного облучения $5,7 \cdot 10^{22}$ 1/см².

7. Установлено, что при локальной кристаллизации происходит образование оболочки из стехиометрического оксида вокруг металлического филамента.

8. Исследована зависимость проводимости нестехиометрического оксида $\text{HfO}_{2-\delta}$ от величины параметра нестехиометрии δ . Установлено, что в области $\delta \approx 0,2$ (критическая концентрация кислорода) происходит резкое изменение проводимости оксида (в 10^{10} раз), которое описано в рамках теории перколяции.

9. Проводимость нестехиометрических плёнок $\text{HfO}_{2-\delta}$, $\text{ZrO}_{2-\delta}$ и $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ в при слабых полях определяется наномасштабными флуктуациями потенциала, обусловленными локальными флуктуациями химического состава.

10. Проводимость $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ лимитируется фонон-облегченным туннелированием электронов между ловушками. Термическая энергия ионизации ловушки в Ta_2O_5 составляет величину 0,85 эВ. Экспоненциальное увеличение проводимости $\text{TaO}_{2,5-\delta}$ на девять порядков при увеличении δ обусловлено увеличением концентрации ловушек.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

[A1] **Gerasimova A.K.**, Aliev V.Sh., Krivyakin G.K, Voronkovskii V.A., Comparative study of electron-beam crystallization of amorphous hafnium oxides HfO_2 and HfO_x ($x = 1.82$) //SN Applied Sciences. – 2020. – Т. 2. – С. 1-7.

[A2] **Gerasimova A.K.**, Aliev V.S., Kruchinin V.N., Badmaeva I.A., Voronkovskii V.A. and SG Bortnikov, Optical properties of HfO_x ($x < 2$) films grown by ion beam sputtering-deposition method //Materials Research Express. – 2018. – Т. 6. – №. 1. – С. 016423.

[A3] Gritsenko V.A., Volodin V.A., Perevalov T.T., Kruchinin V.N., **Gerasimova A.K.**, Aliev V.Sh., Prosvirin I.P., Nanoscale potential fluctuations in nonstoichiometric tantalum oxide //Nanotechnology. – 2018. – Т. 29. – №. 42. – С. 425202.

[A4] Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Gismatulin A.A., Voronkovskii V.A., **Gerasimova A.K.**, Aliev V.Sh., Prosvirin I.A., Electronic structure and charge transport in nonstoichiometric tantalum oxide //Nanotechnology. – 2018. – Т. 29. – №. 26. – С. 264001.

[A5] Gritsenko V.A., Novikov Y.N., Perevalov T.V., Kruchinin V.N., Aliev V.S., **Gerasimova A.K.**, Erenburg S.B., Trubina S.V., Kvashnina K.O., Prosvirin I.P., Lanza M.,

- Nanoscale potential fluctuations in zirconium oxide and the flash memory based on electron and hole localization //Advanced Electronic Materials. – 2018. – Т. 4. – №. 9. – С. 1700592.
- [А6] Кручинин В.Н., Володин В.А., Перевалов Т.В., Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Гриценко В.А., Оптические свойства нестехиометрического оксида тантала TaO_x ($x < 5/2$) по данным спектроскопии и комбинационного рассеяния //Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124. – №. 6. – С. 777-782.
- [А7] Гриценко В.А., Перевалов Т.В., Володин В.А., Кручинин В.Н., Герасимова А.К., Просвирин И.П., Строение и электронная структура нестехиометрического обогащенного металлом ZrO_x //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 108. – №. 4. – С. 230-235.
- [А8] Aliev V.Sh., Gerasimova A.K., Kruchinin V.N., Gritsenko V.A., Prosvirin I.P., Badmaeva I.A., The atomic structure and chemical composition of HfO_x ($x < 2$) films prepared by ion-beam sputtering deposition //Materials Research Express. – 2016. – Т. 3. – №. 8. – С. 085008.
- [А9] Кручинин В.Н., Алиев В.Ш., Герасимова А.К., Гриценко В.А., Оптические свойства нестехиометрического ZrO_x по данным спектроскопии //Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – №. 2. – С. 260-265.
- [А10] Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Воронковский В.А., Сравнительное исследование электронно-лучевой кристаллизации аморфных предельных и нестехиометрических оксидов гафния, циркония и тантала// Кузнецовские чтения – 2022, Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы, Новосибирск, 11-13 июля 2022, сборник тезисов, С.59.
- [А11] Герасимова А.К., Воронковский В.А., Алиев В.Ш., Моделирование процессов резистивного переключения в ReRAM на основе HfO_x с использованием локальной электронно-стимулированной кристаллизации// Тезисы докладов 21 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 25-29 ноября 2019, С.105.
- [А12] Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Кручинин В.Н., Бадмаева И.А., Исследование оптических свойств плёнок оксида циркония нестехиометрического состава// Сборник тезисов XV Международной школы-семинара "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах"(ЭДС – 2018), Барнаул - Белокуриха, 10-15 сентября 2018, С.90-91.
- [А13] Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Кручинин В.Н., Бадмаева И.А., Исследование пространственной неоднородности пленок HfO_x и TaO_x // Сборник тезисов XV Международной школы-семинара "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах"(ЭДС – 2018), Барнаул - Белокуриха, 10-15 сентября 2018, С.86-87.
- [А14] Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Воронковский В.А., Кручинин В.Н., Оптические свойства плёнок HfO_x ($x < 2$) выращенных методом ионно-лучевого распыления-осаждения// Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 2-6 октября 2017, С.79.
- [А15] Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Воронковский В.А., Кручинин В.Н., Гриценко В.А., Влияние атомной структуры и состава плёнок HfO_x ($x < 2$) на параметры резистивной памяти на их основе// Сборник трудов XI Конференции и X Школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе КРЕМНИЙ 2016, Новосибирск, 12-15 сентября 2016 г., С.57.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. – Химия. Ленингр. отд-ние, 1973.
- [2] Ho C. H. et al. 9nm half-pitch functional resistive memory cell with < 1µa programming current using thermally oxidized sub-stoichiometric WO_x film //2010 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2010. – С. 19.1. 1-19.1. 4.
- [3] Kim M. J. et al. Low power operating bipolar TMO ReRAM for sub 10 nm era //2010 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2010. – С. 19.3. 1-19.3. 4.
- [4] Shima H. et al Switchable rectifier built with Pt/TiO_x/Pt trilayer //Applied Physics Letters. – 2009. – Т. 94. – №. 8. – С. 082905.
- [5] Zhong N., Shima H., Akinaga H. Rectifying characteristic of Pt/TiO_x/metal/Pt controlled by electronegativity //Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 96. – №. 4. – С. 042107.
- [6] Lee D. et al. Noise-Analysis-Based Model of Filamentary Switching ReRAM With ZrO_x/HfO_x Stacks //IEEE Electron Device Letters. – 2011. – Т. 32. – №. 7. – С. 964-966.
- [7] Lee J. et al. Effect of ZrO_x/HfO_x bilayer structure on switching uniformity and reliability in nonvolatile memory applications//Applied Physics Letters. - 2010. –Т. 97. - №17. – С.172105
- [8] La Torre C. et al. Dependence of the SET switching variability on the initial state in HfO_x-based ReRAM //physica status solidi (a). – 2016. – Т. 213. – №. 2. – С. 316-319.
- [9] Chen Y. S. et al. Highly scalable hafnium oxide memory with improvements of resistive distribution and read disturb immunity //2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). – IEEE, 2009. – С. 1-4.
- [10] Lee H. Y. et al. Evidence and solution of over-RESET problem for HfO_x based resistive memory with sub-ns switching speed and high endurance //2010 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2010. – С. 19.7. 1-19.7.4.
- [11] Govoreanu B. et al. 10× 10nm² Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation //2011 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2011. – С. 31.6. 1-31.6. 4.
- [12] Lee J. et al. Diode-less nano-scale ZrO_x/HfO_x RRAM device with excellent switching uniformity and reliability for high-density cross-point memory applications //2010 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2010. – С. 19.5. 1-19.5. 4.
- [13] Wang Z. et al. Transport properties of HfO_{2-x} based resistive-switching memories //Physical review B. – 2012. – Т. 85. – №. 19. – С. 195322.
- [14] Ambrogio S. et al. Statistical fluctuations in HfO_x resistive-switching memory: part I—set/reset variability //IEEE Transactions on electron devices. – 2014. – Т. 61. – №. 8. – С. 2912-2919.
- [15] Ambrogio S. et al. Statistical fluctuations in HfO_x resistive-switching memory: Part II—Random telegraph noise //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2014. – Т. 61. – №. 8. – С. 2920-2927.
- [16] Lee D. et al. Resistance switching of the nonstoichiometric zirconium oxide for nonvolatile memory applications //IEEE electron device letters. – 2005. – Т. 26. – №. 10. – С. 719-721.
- [18] Wei Z. et al. Highly reliable TaO_x ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism //2008 IEEE International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2008. – С.1-4.
- [19] Egorov K. V. et al. In Situ Control of Oxygen Vacancies in TaO_x Thin Films via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for Resistive Switching Memory Applications //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – Т. 9. – №. 15. – С. 13286-13292.
- [20] Lee M. J. et al. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures //Nature materials. – 2011. – Т. 10. – №. 8. – С. 625-630.
- [21] Zhang L. et al. Unipolar TaO_x Based Resistive Change Memory Realized With Electrode Engineering //IEEE electron device letters. – 2010. – Т. 31. – №. 9. – С.966-968.

- [22] Kurnia F. et al. Compliance current induced non-reversible transition from unipolar to bipolar resistive switching in a Cu/TaOx/Pt structure //Applied Physics Letters. – 2015. – Т. 107. – №. 7. – С. 073501.
- [23] Chen A. et al. Non-volatile resistive switching for advanced memory applications //IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. – IEEE, 2005. – С. 746-749.
- [24] Lee M. J. et al. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures //Nature materials. – 2011. – Т. 10. – №. 8. – С. 625-630.
- [25] Sieu D. Haa and Shriram Ramanathan. Adaptive oxide electronics: A review // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 2011 T.110, C.071101, doi: 10.1063/1.3640806
- [26] Рыхлицкий С. В., Слесивцев Е. В., Швец В. А., Прокопьев В. Ю.. Спектральный эллипсометрический комплекс ЭЛЛИПС-1891-САГ // Приборы и техника эксперимента – Т.2. – 2012. -С.161-162.
- [27] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред //Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – №. 11. – С. 401-435.
- [28] Traoré B. et al. On the forming-free operation of HfOx based RRAM devices: Experiments and ab initio calculations //Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC). – IEEE, - 2013. – С. 170-173.
- [29] Müller J. et. al. Ferroelectric Hafnium Oxide based Materials and Devices: Assessment of Current Status and Future Prospects// ECS Transactions, -2014. –Т. 64. - № 8. С.159-168.
- [30] Sharath S. U. et al. Impact of oxygen stoichiometry on electroforming and multiple switching modes in TiN/TaO_x/Pt based ReRAM //Applied Physics Letters. – 2016. – Т. 109. – №. 17. – С. 173503.
- [31] Yu L. Y. et al. In Situ Control of Oxygen Vacancies in TaOx Thin Films via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for Resistive Switching Memory Applications. – 2017.
- [32] Houssa M. et al. Electrical properties of thin SiON/Ta₂O₅ gate dielectric stacks //Journal of applied physics. – 1999. – Т. 86. – №. 11. – С. 6462-6467.
- [33] Houssa M. et al. Trap-assisted tunneling in high permittivity gate dielectric stacks //Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 87. – №. 12. – С. 8615-8620.
- [34] Shvets V. A. et al. Electronic structure and charge transport properties of amorphous Ta₂O₅ films //Journal of non-crystalline solids. – 2008. – Т. 354. – №. 26. – С. 3025-3033.
- [35] Ivanov M. V. et al. Electronic structure of δ -Ta₂O₅ with oxygen vacancy: ab initio calculations and comparison with experiment //Journal of Applied Physics. – 2011. – Т. 110. – №. 2. – С. 024115.
- [36] Perevalov T. V., Shaposhnikov A. V. Ab initio simulation of the electronic structure of Ta₂O₅ crystal modifications //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2013. – Т. 116. – С. 995-1001.
- [37] Thomas Iii J. H. Defect photoconductivity of anodic Ta₂O₅ films //Applied Physics Letters. – 1973. – Т. 22. – №. 8. – С. 406-408.