

На правах рукописи



Перевалов Тимофей Викторович

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАКАНСИЙ КИСЛОРОДА
В ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ, ГАФНИЯ, ТАНТАЛА И ТИТАНА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Гриценко Владимир Алексеевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Кулькова Светлана Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), главный научный сотрудник

Козлова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), заведующая лабораторией

Ведущая организация:

Физико-технический институт на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Защита состоится 09 февраля 2016 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 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, д. 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:

http://isp.nsc.ru/comment.php?id_dissert=802

Автореферат разослан «17» декабря 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последнее десятилетие Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 активно изучаются ввиду широких перспектив их практического применения в кремниевой микроэлектронике в качестве диэлектрических слоёв в элементах логики (транзисторы металл-диэлектрик-полупроводник (МДП)) и памяти (конденсаторы динамических оперативных запоминающих устройств, флеш-память). Перечисленные диэлектрики объединяет то, что они обладают большой величиной диэлектрической проницаемости по сравнению с SiO_2 . Поскольку в англоязычной литературе диэлектрическая константа обозначается буквой «к» (каппа), для данного класса диэлектриков в научной и инженерной среде широко распространилось понятие «high-к диэлектрик». Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 являются наиболее перспективными простыми (двухкомпонентными) high-к диэлектриками.

Существуют опубликованные экспериментальные данные, указывающие на то, что увеличение давления кислорода в процессе роста, как и послеростовой отжиг в кислородсодержащей среде приводит к существенному уменьшению проводимости плёнок Al_2O_3 [1], HfO_2 [2], Ta_2O_5 [3] и TiO_2 [4]. Поскольку обе процедуры приводят к уменьшению концентрации вакансий кислорода, можно предположить, что за высокую проводимость high-к диэлектриков, в частности, за высокие токи утечки МДП-структур с подзатворным high-к диэлектриком, ответственны вакансии кислорода [5]. Распространена гипотеза, что в оксидном слое структуры металл-диэлектрик-металл (МДМ) прибора резистивной памяти вакансии кислорода ответственны за обратимое переключение диэлектрика из высокоомного состояния в низкоомное под действием импульса тока [6]. Для установления способности кислородных вакансий в high-к диэлектриках участвовать в локализации заряда, а также в резистивном переключении, необходимо изучение особенностей энергетического спектра, которые они обуславливают. Эти особенности и есть электронная структура вакансий кислорода.

Квантово-химическое моделирование зачастую является единственным средством получения информации об электронной структуре дефектов в твёрдых телах. Однако в опубликованных работах, посвящённых теоретическому исследованию электронной структуры вакансий кислорода в Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 , можно обнаружить разброс не только количественных характеристик вакансий кислорода, но и качественных. Это указывает на необходимость верификации

используемых теоретических методов посредством сопоставления расчётных результатов с соответствующими экспериментальными данными. Подавляющая часть существующих расчётов электронной структуры вакансий кислорода в Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 выполнена в рамках теории функционала плотности (ТФП) с локальными обменно-корреляционными функционалами. Особенность этого метода состоит в значительной (обычно не менее 30 %) недооценке ширины запрещённой зоны широкозонных материалов. Такой подход не может корректно описать положение дефектных состояний в запрещённой зоне и уверенно ответить, являются ли вакансии кислорода ловушками для носителей заряда. Неизученной остаётся электронная структура вакансионных комплексов из нескольких близкорасположенных вакансий кислорода (т.е. поливакансий). Можно ожидать, что такие структуры имеют место в реальных оксидных плёнках, обеднённых кислородом.

В настоящее время одним из наиболее точных и популярных методов квантово-химического моделирования электронной структуры твёрдых тел, дающих близкое к экспериментальному значение ширины запрещённой зоны диэлектриков, является ТФП с гибридным трёхпараметрическим функционалом Беке-Ли-Янга-Парра «B3LYP». Одним из экспериментальных методов изучения электронной структуры, позволяющих получить данные, которые можно сопоставить с соответствующими расчётными результатами для проверки теоретической модели при описании данного материала, является фотоэлектронная спектроскопия.

Целью диссертационной работы является установление электронной структуры кислородных вакансий и поливакансий в наиболее перспективных диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 .

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Установить корректность используемого теоретического подхода квантово-химического моделирования электронной структуры с помощью сопоставления полученных по единой расчётной методике результатов для различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 с соответствующими экспериментальными данными.

2. Рассчитать электронную структуру различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 с вакансией кислорода в различных зарядовых состояниях: определить положения уровней дефектов в запрещённой зоне, оценить энергии локализации электрона и дырки на вакансии, определить способность вакансии кислорода захватывать носители заряда.
3. Установить особенности атомной и электронной структуры вакансионных комплексов из нескольких близкорасположенных вакансий кислорода (поливакансий) в кристаллах Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 .
4. Рассчитать рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны кристаллов Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 с различной степенью кислородного обеднения и сопоставить результаты с соответствующими экспериментальными спектрами оксидов алюминия, гафния, тантала и титана до и после травления ионами Ar^+ .

Научная новизна

В ходе выполнения диссертационной работы впервые:

1. Использована единая методика квантово-химического моделирования электронной структуры различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 , основанная на ТФП с гибридным обменно-корреляционным функционалом.
2. Определено энергетически выгодное пространственное расположение нескольких вакансий кислорода (атомная структура поливакансии) и рассчитана их электронная структура в кристаллах Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 .
3. Проведены оценки энергии локализации электрона и дырки на моновакансии кислорода в различных кристаллических фазах Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 .
4. Рассчитаны рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны стехиометрических и нестехиометрических оксидов алюминия, гафния, тантала и титана, и результаты сопоставлены с соответствующими экспериментальными спектрами.
5. Показано, что травление HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 ионами Ar^+ приводит к формированию кислородных вакансий и поливакансий в приповерхностном слое. В оксиде алюминия после травления ионами Ar^+ отсутствует обогащение металлом.

6. Предложен метод оценки концентрации кислородных вакансий в оксидных диэлектриках, заключающийся в сопоставлении экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны с расчётными спектрами для кристаллов с различной степенью кислородного обеднения.

Практическая и теоретическая значимость

Полученная информация позволяет подтвердить гипотезу о том, что вакансии кислорода ответственны за локализацию заряда в наиболее перспективных для микроэлектроники диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 . Сведения об электронной структуре кислородных вакансий в совокупности с характеристиками бездефектных кристаллов (величины эффективных масс носители заряда и диэлектрической проницаемости) могут использоваться при интерпретации экспериментальных данных по проводимости МДП и МДМ структур на основе Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 в рамках различных моделей транспорта заряда, а также экспериментальных фотоэлектронных и оптических спектров. Представления об атомной и электронной структуре поливакансий кислорода являются полезными при интерпретации механизмов переключения резистивных элементов памяти на основе HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 . Практическую значимость имеет предложенный метод определения концентрации вакансий кислорода в оксидах с помощью сопоставления экспериментальных и расчётных фотоэлектронных спектров валентной зоны.

Методология и методы исследования

Предметом исследования являлись стехиометрические и обеднённые кислородом оксиды Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 . **Методы исследования:**

- Квантово-химическое моделирование, основанное на теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP, в рамках метода периодических суперячеек;
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с использованием монохроматизированного характеристического излучения $\text{Al K}\alpha$.

Положения, выносимые на защиту

1. Вакансии кислорода в оксидах алюминия, гафния, тантала и титана являются ловушками для электронов и дырок.
2. При образовании поливакансии кислорода каждая последующая вакансия кислорода формирует дополнительный заполненный электронами уровень в

запрещённой зоне. Уровни поливакансий кислорода локализуются вблизи уровня моновакансии.

3. Пик в спектре фотоэлектронной эмиссии с энергией выше потолка валентной зоны HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 , формирующийся в результате ионного травления, обусловлен вакансиями кислорода. Сопоставление экспериментальных спектров фотоэлектронной эмиссии из валентной зоны с соответствующими расчётными спектрами кристаллов с различной степенью кислородного обеднения позволяет оценить концентрацию кислородных вакансий в исследуемых диэлектриках.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного метода моделирования электронной структуры, надёжность которого демонстрируется согласием расчётных данных для бездефектных кристаллов с соответствующими экспериментальными и теоретическими данными, известными из литературы, а также согласием расчётных и экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны. Изложенные в диссертационной работе результаты докладывались на следующих научных мероприятиях: Международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2008, 2011, 2014); Международная конференция «Insulating Films on Semiconductors» (Cambridge, England, 2009; Grenoble, France, 2011; Cracow, Poland, 2013; Udine, Italy, 2015); Международная конференция по микроэлектронике «MIEL-2010» (Nis, Serbia, 2010); Международная школа «Computer simulation of advanced materials» (Москва, 2012).

Публикации

По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 10 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии, а также 6 работ в сборниках тезисов российских и международных конференций. Кроме того, результаты исследований частично представлены в отдельной главе коллективной монографии.

Личный вклад соискателя

Вклад автора в работу заключался в активном участии в обсуждении целей и задач исследования, самостоятельном выборе теоретических методов, подго-

товке и тестировании вычислительного оборудования, проведении всех численных экспериментов, в обсуждении, анализе и интерпретации полученных данных. Соискатель принимал участие в измерениях рентгеновских фотоэлектронных спектров Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 и самостоятельно обрабатывал полученные экспериментальные данные.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Объём диссертации составляет 146 страниц, включая 28 рисунков и 12 таблиц. Список цитированной литературы включает 184 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель, поставлены задачи, приведена научная новизна и практическая ценность работы, изложены выносимые на защиту положения, описана структура дальнейшего изложения материала.

В первой главе приведён литературный обзор расчётных работ, посвященных изучению электронной структуры кислородных вакансий в различных кристаллических модификациях Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 . Глава состоит из четырёх частей, каждая из которых посвящена отдельному диэлектрику. Обзор осуществлён в хронологическом порядке, с описанием используемых методов моделирования и основных полученных результатов. Выделены наиболее практически значимые кристаллические модификации: α - и γ -фаза для Al_2O_3 , моноклинная фаза для HfO_2 (m- HfO_2), β -фаза для Ta_2O_5 и анатаз для TiO_2 (a- TiO_2). Представлены взятые из литературы расчётные положения уровней дефектов в энергетическом спектре кристаллов Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 , обусловленные вакансией кислорода. Эти данные демонстрируют существенный разброс. Для некоторых работ отмечены проблемные места, влияющие на получаемые выводы: значительная недооценка ширины запрещённой зоны, использование сомнительной модели кристаллической структуры, отсутствие учёта релаксации геометрии. Для каждого из изучаемых оксидов существует хотя бы одна работа, в которой из анализа положения свободных и заполненных уровней в запрещённой зоне авторы заключают, что вакансии кислорода могут быть ответственны за проводимость диэлектрика.

Несмотря на большое количество статей, единая позиция по интерпретации электронной структуры вакансий кислорода в Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 не достигнута. Неизученной остаётся электронная структура вакансионных комплексов из нескольких близкорасположенных вакансий кислорода. Сделан вывод об актуальности изучения электронной структуры вакансий кислорода в Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 , в частности, оценки величины энергии локализации электрона и дырки на дефекте в рамках единой методики, дающей корректное значение ширины запрещённой зоны диэлектриков.

Во второй главе приводится описание применявшихся в работе методов. Глава состоит из четырёх частей. В первой части изложены теоретические основы используемых расчётных методов: ТФП, классические локальные обменно-корреляционные функционалы (ОКФ), гибридные ОКФ, приближение псевдопотенциала. Во второй части описаны достоинства, алгоритм работы и процедуры определения оптимальных параметров самосогласованных расчётов в программном пакете Quantum ESPRESSO. Описана методология моделирования зарядовых состояний дефектов, а также способ оценки энергии локализации электрона и дырки на дефекте, как выигрыш в энергии при захвате электрона или дырки на дефект по формуле [7]:

$$\Delta\varepsilon^{e,h} = (E_{perfect}^{q=-1,+1} + E_{defect}^{q=0}) - (E_{perfect}^{q=0} + E_{defect}^{q=-1,+1}) \quad (1)$$

где $E_{perfect}^{q=0,-1,+1}$ и $E_{defect}^{q=0,-1,+1}$ - соответственно полная энергия бездефектной суперячейки и суперячейки с вакансией кислорода с зарядом q . В отдельном параграфе описана методика создания поливакансий кислорода. Для суперячейки с моновакансией выбор второго атома кислорода для удаления осуществлялся путём перебора всех возможных вариантов и определения наименьшей энергии формирования дефекта:

$$E_{form} = E_{defect}^{q=0} - E_{perfect}^{q=0} + N \cdot \mu_O \quad (2)$$

где смысл слагаемых $E_{perfect}^{q=0}$ и $E_{defect}^{q=0}$ такой же, как в формуле (1), N – количество удалённых из суперячейки атомов, μ_O – химический потенциал атома кислорода, принятый равным половине полной энергии молекулы кислорода. Структура «тривакансии» определялась для фиксированной пары вакансий по аналогичному принципу.

В третьей части приведены детали используемой расчётной методики: типы используемых ОКФ и псевдопотенциалов, размер базиса волновых функций, пороги сходимости. Приводится описание кристаллических структур α - и γ - Al_2O_3 , c-, t- и m- HfO_2 , β -, δ - Ta_2O_5 и r- и a- TiO_2 , которые используются для создания суперячеек трансляцией примитивной ячейки по кристаллографическим осям.

В четвёртой части описана методика изучения электронной структуры с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились на спектрометре SPECS с использованием монохроматизированного излучения $\text{Al } K\alpha$ ($h\nu = 1486.74$ эВ). Спектры записывались до и после травления образцов сфокусированным пучком ионов Ar^+ с энергией 2.4 кэВ при плотности тока ≈ 10 мкА/см² в течение 15 мин. Исследовались аморфные плёнки Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , AlO_x ($x < 1.5$), HfO_x ($x < 2$) толщиной около 100 нм, синтезированные на кремниевой подложке распылением металлической мишени в кислородной плазме, а также кристаллические нанопорошки γ - Al_2O_3 и анатаза (a- TiO_2), изготовленные фирмой Alfa Aesar.

Третья глава имеет своей целью проиллюстрировать корректность используемой теоретической модели с помощью сопоставления полученных расчётных характеристик идеальных кристаллов Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 с соответствующими известными из литературы теоретическими и экспериментальными данными. Глава имеет материаловедческий характер. Приведены таблицы со значениями структурных параметров, ширины запрещённой зоны, диагональных компонент тензоров статической и электронной диэлектрической проницаемости, а также максимальных и минимальных величин эффективных масс электронов и дырок, рассчитанные для кристаллов α - и γ - Al_2O_3 , c-, t- и m- HfO_2 , β - и δ - Ta_2O_5 , r- и a- TiO_2 (таблица 1). Для всех структур представлены рассчитанные зонные диаграммы $E(\vec{k})$ и определены k-точки положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Обсуждается существующий в литературе разброс теоретических характеристик кристаллов Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 , свидетельствующий о зависимости расчётных результатов от используемой методики (тип ОКФ, базисный набор, модель кристаллической структуры и др.), а также разброс соответствующих экспериментальных значений.

С некоторыми исключениями, которые можно объяснить, таблицы иллюстрируют хорошее количественное и качественное согласие расчётных и экспе-

риментальных данных. Значения эффективных масс сравниваются с соответствующими величинами, рассчитанными в других теоретических работах, а также, ввиду отсутствия прямых экспериментальных данных, с величинами туннельных эффективных масс, получаемых как подгоночный параметр при описании вольт-амперных характеристик в рамках той или иной модели транспорта заряда. Для Al_2O_3 , Ta_2O_5 и $\alpha\text{-TiO}_2$ рассчитанные минимальные значения эффективных масс электронов согласуются с величинами туннельных эффективных масс носителей заряда в соответствующих аморфных плёнках, тогда как для HfO_2 расчётные значения больше экспериментальных.

Таблица 1. Рассчитанные для кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 значения ширины запрещённой зоны (E_g), диагональных компонент тензоров статической (ϵ^0) и оптической (ϵ^∞) диэлектрической проницаемости, а также минимальные и максимальные значения эффективных масс электронов (m_e^*) и дырок (m_h^*).

Материал	E_g , эВ	$\epsilon_{xx}^0 / \epsilon_{yy}^0 / \epsilon_{zz}^0$	$\epsilon_{xx}^\infty / \epsilon_{yy}^\infty / \epsilon_{zz}^\infty$	m_e^*, m_0 min / max	m_h^*, m_0 min / max
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.7	9.2 / 9.2 / 11.2	3.15 / 3.15 / 3.11	0.4	0.35 / $\gg 1$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.0	8.2 / 8.2 / 8.2	3.08 / 3.08 / 3.08	0.4	1.7 / $\gg 1$
c-HfO ₂	5.5	26 / 26 / 26	5.16 / 5.16 / 5.16	0.6 / 2.5	0.4 / 2.7
t-HfO ₂	6.1	94 / 94 / 15	5.14 / 5.14 / 4.60	0.8 / 0.9	0.6 / 2.6
m-HfO ₂	5.6	17 / 16 / 11.5	4.84 / 4.82 / 4.48	1.3 / 2.1	1.7 / 2.3
$\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$	3.1	42 / 42 / 36	5.80 / 5.80 / 8.49	0.25 / 1.8	1.2 / 2.9
$\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$	4.1	69 / 22 / 34	5.25 / 5.71 / 7.18	0.3 / $\gg 1$	0.9 / 3
r-TiO ₂	3.0	100 / 100 / 200	7.24 / 7.24 / 8.71	0.6 / 1.2	3 / $\gg 1$
$\alpha\text{-TiO}_2$	3.2	65 / 65 / 20	7.01 / 7.01 / 6.19	0.5 / 4	0.9 / 2.3

Ценность главы 3 состоит, в частности, в том, что собранные воедино теоретические и экспериментальные данные для различных полиморфных модификаций Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 позволяют провести их качественный сопоставительный анализ. Таблицы также демонстрируют, что не все характеристики различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 моделировались ранее. Например, в литературе отсутствуют значения эффективных масс носителей заряда в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, t- и m-HfO₂, $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Настоящее исследование позволяет заполнить существующие пробелы.

В четвертой главе изложены результаты диссертационной работы. Глава состоит из трёх частей, в которых представлены, соответственно, результаты моделирования кристаллов с изолированной кислородной вакансией (моновакансией), с поливакансиями кислорода и результаты теоретического и экспериментального исследования Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m\text{-HfO}_2$, $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, в которых имеются атомы кислорода, занимающие неэквивалентные положения, по принципу минимума энергии формирования (2) определён тип кислородной вакансии, который будет моделироваться. Поскольку для $m\text{-HfO}_2$ энергии формирования трёхкратно (3f) и четырёхкратно (4f) координированной вакансии практически совпадают, в дальнейших расчётах фигурируют оба типа дефектов.

Наличие нейтральной вакансии кислорода приводит к формированию в энергетическом спектре кристаллов Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 дефектного уровня в запрещенной зоне, заполненного электронами. Для идентификации в энергетическом спектре уровней, обусловленных вакансией кислорода, рассчитаны спектры парциальной плотности электронных состояний (PDOS – partial density of states) для ближайших к вакансии атомов металла (рисунок 1). Наибольший вклад в формирование дефектных состояний дают электроны верхних оболочек ближайших к вакансии атомов металла: $\text{Al } 3p$, $\text{Hf } 5d$, $\text{Ta } 5d$ и $\text{Ti } 3d$.

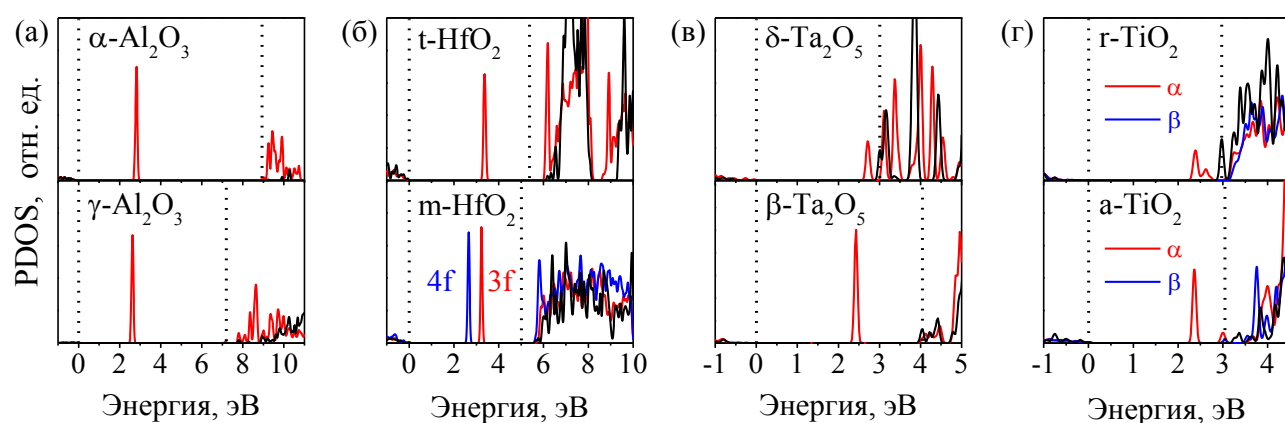


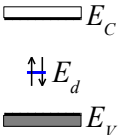
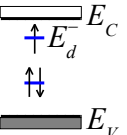
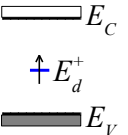
Рис. 1. PDOS от ближайших к вакансии атомов металла бездефектных суперячеек (чёрные кривые) и суперячеек с вакансией кислорода (красные и синие кривые) для кристаллов Al_2O_3 (а), HfO_2 (б), Ta_2O_5 (в) и TiO_2 (г). Для $m\text{-HfO}_2$ красным и синим изображены спектры для вакансии в трёхкратной (3f) и четырёхкратной (4f) координации атома кислорода; для TiO_2 - спектры для электронов со спином вверх (α) и вниз (β). Пунктиром обозначены положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

Интерпретация дефектных состояний в зоне проводимости возможна лишь в случае, когда эти состояния попадают в область спектра с низкой плотностью электронных состояний. Низкая плотность состояний имеется для Al_2O_3 вблизи дна зоны проводимости, и для с- и t- HfO_2 примерно на 1 эВ выше края зоны проводимости. Для HfO_2 эти состояния от кислородной вакансии обнаружены впервые, и находятся выше заполненного дефектного состояния в запрещённой зоне примерно на 5.2 эВ, что напоминает об известном из литературы положении пика в оптических спектрах аморфного HfO_2 . Для t- HfO_2 электронная структура кислородных вакансий рассчитана впервые. Для TiO_2 установлено, что при моделировании моновакансии кислорода в суперячейках меньше 108 атомов основное состояние системы является магнитным (триплетным).

При добавлении электрона в суперячейку Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 с вакансией кислорода незаполненные дефектные состояния (Кона-Шема) опускаются по энергии из зоны проводимости в запрещённую зону, причём это характерно для всех кристаллов (таблица 2). Глубина этих состояний и то, что в отсутствии дополнительного электрона они попадали в зону проводимости, говорят о значительном смещении атомов и электронной плотности вокруг дефекта. Можно сказать, что электрон локализуется в яме, которую сам себе «вырывает» (поляронный эффект). Добавление дырки в суперячейку с вакансией означает удаление электрона с дефектного состояния от нейтральной вакансии кислорода, причём в результате релаксации это состояние смещается. Положения в запрещённой зоне дефектных уровней указывают на то, что вакансия кислорода способна захватывать как электрон, так и дырку.

Более надёжные данные о способности вакансии кислорода локализовать заряд дают оценки энергии локализации электрона $\Delta\epsilon^e$ и дырки $\Delta\epsilon^h$ (1), приведённые в таблице 2. Положительные величины $\Delta\epsilon^e$ и $\Delta\epsilon^h$ указывают на то, что захват и электрона, и дырки на кислородную вакансию энергетически выгоден (полная энергия системы в таком процессе понижается). Следовательно, вакансия кислорода в изученных диэлектриках является ловушкой для электронов и дырок, и может принимать участие в локализации заряда. Есть основания ожидать, что полученный результат будет справедлив и для аморфных плёнок Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 . Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ факт локализации также подтверждает картина пространственного распределения зарядовой плотности от добавочного заряда в дефектной суперячейке.

Таблица 2. Рассчитанные для кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 положения в запрещённой зоне уровней, обусловленных нейтральной E_d , отрицательно E_d^- и положительно E_d^+ заряженной вакансией кислорода относительно дна зоны проводимости E_c и потолка валентной зоны E_v , а также энергии локализации электрона $\Delta\varepsilon^e$ и дырки $\Delta\varepsilon^h$ на вакансии.

Материал		$E_d - E_v$, эВ 	$E_c - E_d^-$, эВ 	$E_d^+ - E_v$, эВ 	$\Delta\varepsilon^e$, эВ	$\Delta\varepsilon^h$, эВ
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		2.9	1.8	2.9	1.0	3.9
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		2.6	0.5	2.3	0.2	3.6
с-HfO ₂		3.1	0.6	3.5	0.2	3.7
t-HfO ₂		3.4	1.5	3.5	0.7	4.0
m-HfO ₂	3f	2.7	0.6	2.6	0.1	3.7
	4f	3.3	0.7	2.1	0.2	3.1
r-TiO ₂		2.4 / 2.6	0.3	2.4	≥ 0	2.0
a-TiO ₂		2.4 / 3.0	0.3	2.3	0.1	2.7
$\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$		2.7	0.2	2.9	0.1	2.8
$\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$		2.4	0.3	3.5	0.1	2.9

Анализ точности расчётов, а также сопоставление с экспериментальными данными из литературы (для аморфных и поликристаллических плёнок Al_2O_3 и HfO_2), вынуждает констатировать факт, что представленные в таблице 2 данные имеют лишь относительную (качественную) ценность, тогда как по абсолютной величине (количественно) их можно рассматривать лишь как некоторое приближение. Полученные результаты также демонстрируют, что во всех изученных диэлектриках качественно электронная структура вакансий кислорода подобна.

При моделировании поливакансий кислорода обнаружено, что каждой последующей вакансии выгодно формирование вблизи уже существующих вакансий, причём с одним атомом металла связано не более двух атомов кислорода, подвергающихся удалению (рисунок 2). Полученный результат можно связать с одной из интерпретаций филаментной модели резистивного переключения, состоящей в образовании/диссоциации в диэлектрической плёнке проводящего канала под действием импульса тока за счёт выхода и миграции атомов кислорода из узлов решётки. Можно предположить, что для аморфной фазы также характерна энергетическая выгодность формирования каждой последующей вакансии

вблизи уже существующих, а внешнее электрическое поле задаёт направленность роста поливакансии.

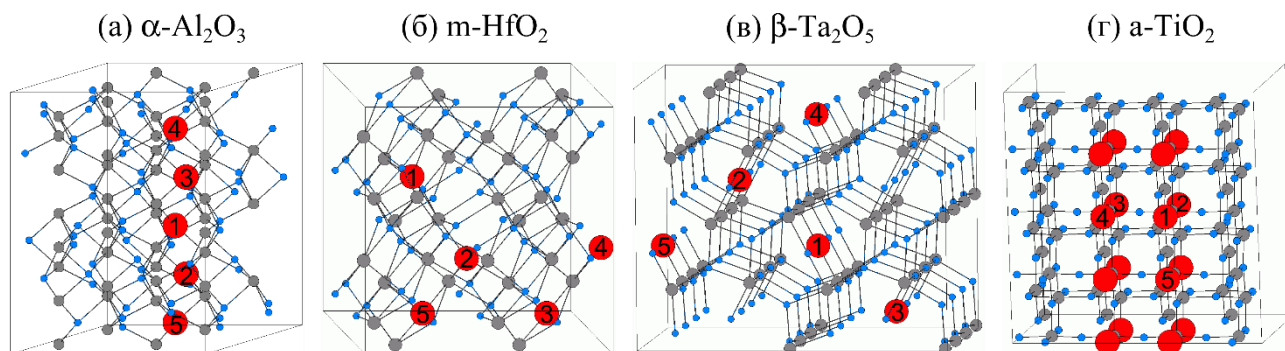


Рис. 2. Суперячейки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 120 атомов (а), $m\text{-HfO}_2$ 96 атомов (б), $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 168 атомов (в), $a\text{-TiO}_2$ 192 атомов (г). Синим цветом обозначены атомы О, серым – металла, красным – атомы О, удаляемые атомы О. Цифры обозначают последовательность удаления.

Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $a\text{-TiO}_2$ И в отсутствии внешнего поля наблюдается упорядоченность в расположении вакансий в виде цепочки, ориентированной вдоль кристаллографической оси $[011]$ и $[100]$, соответственно (рисунок 2(а,г)). Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ каждой последующей вакансии энергетически выгодно формирование как можно ближе к предыдущей, в результате чего получается одномерная цепочка. Для $a\text{-TiO}_2$ формируемая цепочка имеет в сечении 4 вакансии кислорода, диаметр цепочки ≈ 0.6 нм. Для $m\text{-HfO}_2$, как и для $c\text{-}$ и $t\text{-HfO}_2$, такой упорядоченности в расположении вакансий кислорода не наблюдается. Для $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ все вакансии одного типа и находятся в одной атомной плоскости.

Поскольку поливакансии кислорода качественно не меняют спектр плотности состояний валентной зоны, а дефектные уровни, попадающие в зону проводимости, трудно интерпретировать в рамках используемого метода, основной интерес представляет диапазон энергий запрещённой зоны. Для этого диапазона на рисунке 3 представлены расчётные спектры полной плотности электронных состояний (TDOS – total density of states) для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $m\text{-HfO}_2$, $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ и $a\text{-TiO}_2$ с одной, двумя, тремя, четырьмя и пятью вакансиями кислорода, пространственная структура которых изображена на рисунке 2. Для всех оксидов видна закономерность: каждая последующая вакансия добавляет один заполненный энергетический уровень в запрещённую зону. Из общего ряда выделяется Al_2O_3 , для которого в запрещённой зоне появляются незаполненные дефектные состояния. Данное отличие Al_2O_3 от других оксидов не исследовалось, однако, вероятно,

обуславливается оно тем, что в Al_2O_3 дефектные состояния формируются примерно в равной степени s и p орбиталями Al, тогда как в HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 – в основном d орбиталями металла. Заполненные уровни от поливакансий кислорода распределяются по запрещённой зоне не равномерно, а с преимущественной локализацией вблизи положения дефектного состояния от единственной вакансии кислорода в суперячейке (для TiO_2 – вблизи дна зоны проводимости). Расчёты с большим числом вакансий кислорода, а также со случайной конфигурацией вакансий кислорода подтверждают этот результат. Полученные данные указывают на то, что для Al_2O_3 , HfO_2 и Ta_2O_5 экспериментальные методы анализа плотности состояний, имеющие невысокое разрешение (например, РФЭС), будут давать практически одинаковую картину спектров независимо от взаимного расположения вакансий кислорода. Для простоты интерпретации и наглядности результатов данный тип расчётов осуществлялся только для Γ точки зоны Бриллюэна в рамках неспиновой ТФП.

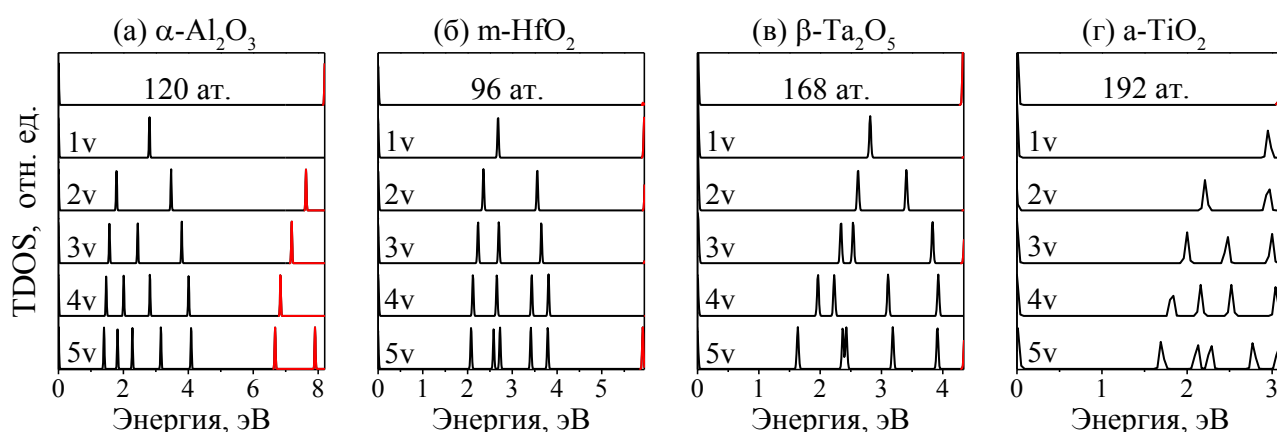


Рис. 3. Фрагменты спектров TDOS, отображающие заполненные (обозначены чёрным) и незаполненные (обозначены красным) состояния в запрещённой зоне от одной, двух, трёх, четырёх и пяти вакансий O в суперячейках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $m\text{-HfO}_2$ (б), $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (в), $a\text{-TiO}_2$ (г). Ноль энергии отвечает положению потолка валентной зоны.

Расчётные РФЭС валентной зоны, полученные суммированием PDOS с весовыми множителями, равными соответствующим значениям сечения фотоионизации, показывают, что рост кислородного обеднения (нарушение стехиометрии $x = [\text{O}]:[\text{металл}]$ путём создания 1, 2, 3 и 4 вакансий кислорода) приводит к росту пика выше края валентной зоны (рисунок 4). При равной степени обеднения кислородом для HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 интенсивность этих пиков соотносится

между собой, как соотносятся значения сечений фотоионизации d электронов верхней электронной оболочки атомов металла.

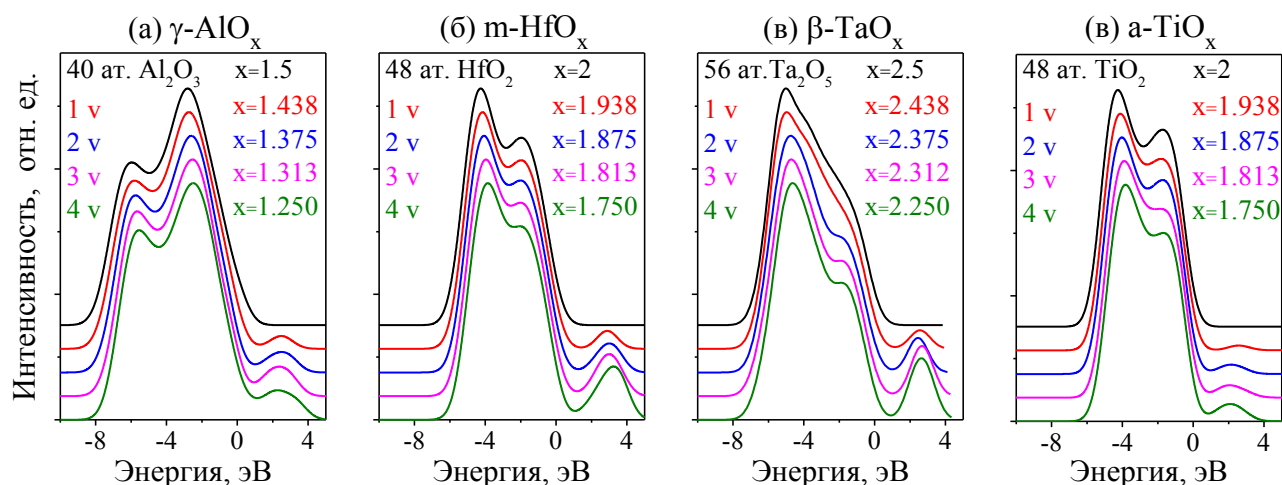


Рис. 4. Расчётные РФЭС валентной зоны стехиометрических кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $m\text{-HfO}_2$ (б), $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (в) и $a\text{-TiO}_2$ (г) (чёрные кривые), а также кристаллов, стехиометрия «х» которых меняется последовательным удалением от одного до четырех атомов О (цветные кривые). Ноль энергии отвечает положению потолка валентной зоны.

В согласии с расчётными данными экспериментальные РФЭС валентной зоны оксидов гафния, тантала и титана также показывают пик выше края валентной зоны примерно на 3 эВ, который появляется в результате травления ионами Ag^+ (рисунок 5). Можно сделать вывод, что этот пик обусловлен вакансиями и поливакансиями кислорода. Следовательно, в ходе травления HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 ионами Ag^+ происходит выбивание атомов кислорода из приповерхностного слоя. Это можно объяснить тем, что ионы Ag^+ более интенсивно стравливают атомы кислорода, которые легче атомов металла и аргона, и их координационное число ($2 \div 4$) меньше, чем для атомов металла ($6 \div 8$). Полученный вывод подтверждается РФЭС нестехиометрической плёнки HfO_x , синтезированной в условиях дефицита кислорода, причём в этом случае согласие с расчётами лучше: имеется один пик при энергии около 3 эВ, тогда как после травления Ag^+ в спектре наблюдается второй не менее интенсивный пик при энергии около 1 эВ. Есть основания полагать, что этот пик не является особенностью образца или ошибкой эксперимента, а также не связан с кислородными вакансиями и поливакансиями.

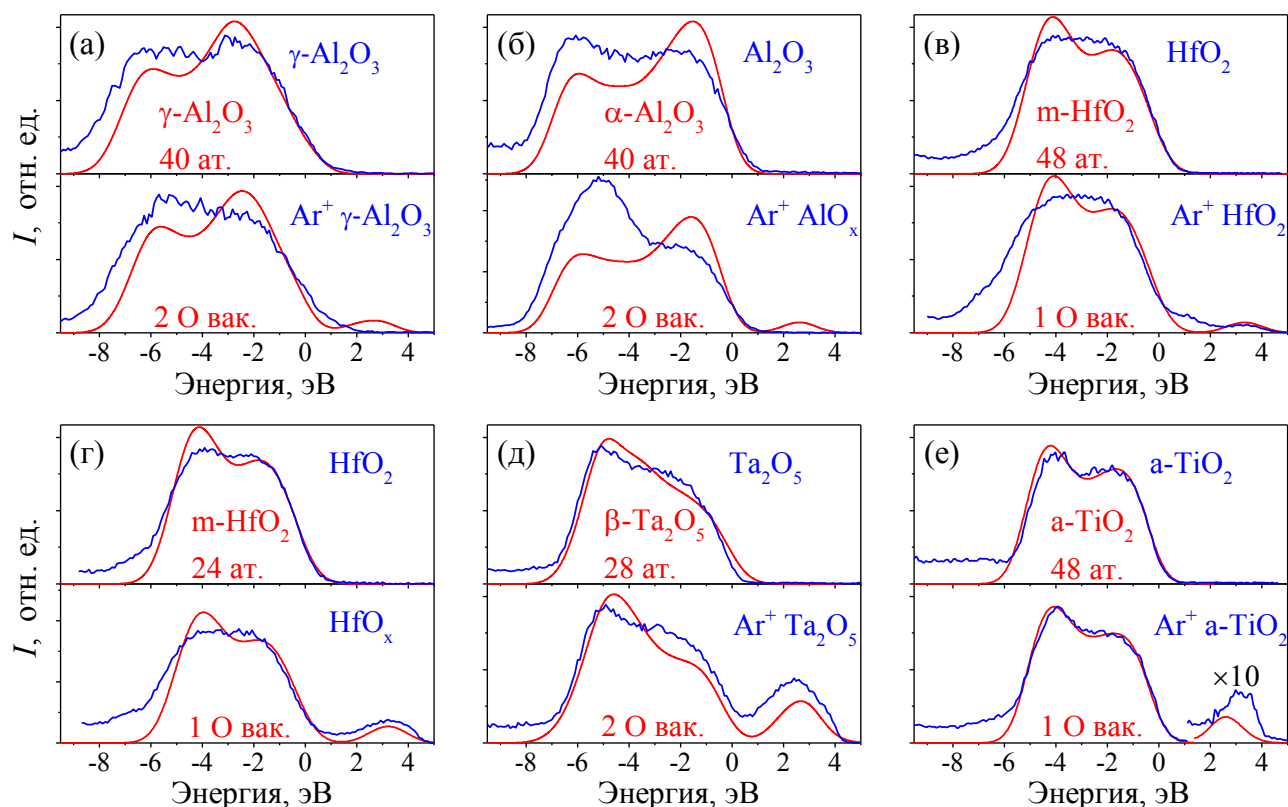


Рис.5. Экспериментальные (синие кривые) РФЭС валентной зоны плёнок Al_2O_3 (б), HfO_2 (в,г), Ta_2O_5 (д), порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), a-TiO_2 (е) до и после травления Ar^+ , а также плёнок AlO_x (б), HfO_x (г), синтезированных в условиях дефицита кислорода, а также расчётные РФЭС (красные кривые) для идеальных кристаллов и кристаллов с вакансиями О. Ноль энергии отвечает E_v .

Поскольку интенсивность расчётных дефектных пиков в РФЭС валентной зоны HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 пропорциональна концентрации кислородных вакансий, то по соотношению амплитуд с учётом ширины экспериментального и расчётных пиков можно сделать оценку концентрации (или параметра стехиометрии «х») в исследуемых диэлектриках. Концентрация кислородных вакансий для HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 после травления Ar^+ , соответственно, 10^{21} см^{-3} (HfO_x , где $x \approx 1.93$), $8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (TaO_x , где $x \approx 2.1$) и $9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (TiO_x , где $x \approx 1.97$).

Об обеднении кислородом в результате травления Ar^+ , а также синтеза HfO_2 в условиях дефицита кислорода, свидетельствует появление дополнительных линий в РФЭС основных линий металла (рисунок 6). Эти линии появляются в области меньших энергий связи, что говорит о частичном восстановлении металла. Стехиометрию изученных оксидов на глубине анализа можно оценить и из экспериментальных РФЭС на основании изменения отношения интегральной интенсивности основных линий кислорода (О 1s) и металла (Hf 4f, Ta 4f и Ti 2p).

Точность метода невысока (не лучше 10 %), и, как правило, данный метод недооценивает величину атомного отношения. Определённая таким образом величина «х» для оксидов гафния и тантала составляет ≈ 1.7 .

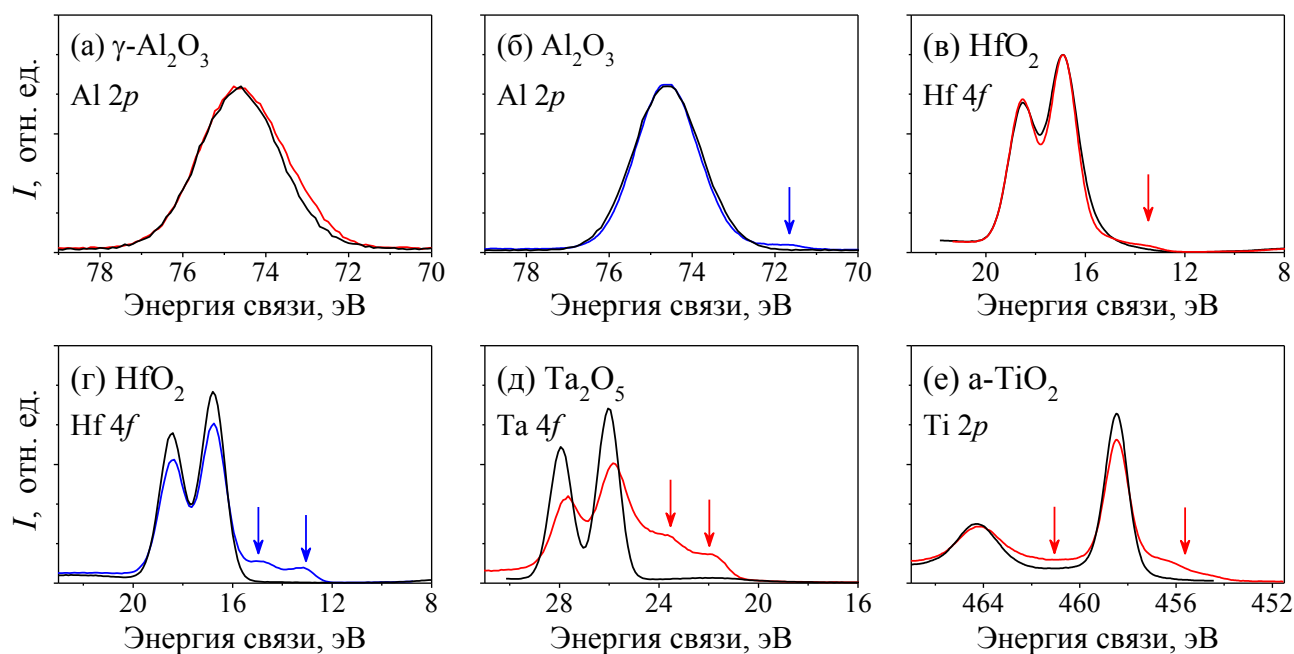


Рис. 6. Экспериментальные РФЭС основных линий металла: Al 2p в порошке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), Al 2p в аморфной плёнке Al_2O_3 (б), Hf 4f в аморфных плёнках HfO_2 (в) и (г), Ta 4f в аморфной плёнке Ta_2O_5 (д) и Ti 2p в порошке a- TiO_2 (е). Чёрные кривые соответствуют спектрам стехиометрических диэлектриков, красные – после травления Ag^+ , синие – диэлектриков, синтезированных в условиях дефицита кислорода.

Для Al_2O_3 теоретические РФЭС валентной зоны описывают экспериментальные заметно хуже (рисунок 5(а,б)). Оказывается, что травление $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ионами Ag^+ не приводит к появлению пика выше края валентной зоны, который предсказывает теория. Более того, и для аморфной плёнки Al_2O_3 , синтезированной при пониженном парциальном давлении кислорода в ростовой камере (давление уменьшили от $9 \cdot 10^{-3}$ Па до $2 \cdot 10^{-3}$ Па) с целью нарушения стехиометрии, РФЭС валентной зоны до и после травления Ag^+ также не показывают предсказываемого теорией пика. Вероятно, либо нужно было использовать еще более низкое давление кислорода, либо плёнка окислилась на воздухе до (почти) стехиометрической. Таким образом, в исследуемых образцах кислородные вакансии либо отсутствуют, либо их концентрация меньше обнаружительной способности спектрометра. Следовательно, метод формирования высокой концентрации кислородных вакансий посредством травления Ag^+ с энергией 2.4 кэВ для

Al_2O_3 не подходит. Судя по всему, ионы Ag^+ выбивают с поверхности Al_2O_3 в равной степени и атомы кислорода, и атомы алюминия. Такое отличие Al_2O_3 от HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 можно объяснить тем, что атомы и алюминия, и кислорода легче Ag^+ , и тем фактом, что концентрация вакансий кислорода в оксидных плёнках при облучении ионами определяется соотношением масс налетающего иона, атома кислорода и атома металла в матрице оксида.

Незначительное уширение линия $\text{Al } 2p$ в результате травления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сторону меньших энергий связи (рисунок 6(а)), вероятнее всего, является артефактом эксперимента. Попытка нарушения стехиометрии аморфной плёнки в процессе синтеза приводит к появлению у линии $\text{Al } 2p$ низкоэнергетического плеча малой интенсивности (рисунок 6(б)). Данная особенность не позволяет однозначно судить о присутствии в образце металлического алюминия, поскольку из литературных данных известно, что $2p$ пик Al в металлическом состоянии примерно на 1.5 эВ ниже по энергии связи, чем $2p$ пик Al в оксиде, тогда как в настоящем исследовании, этот пик отстоит от основного на 3 эВ.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы:

1. Показана достоверность используемой в работе единой для различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 методики квантово-химического моделирования электронной структуры с помощью сопоставления расчётных и экспериментальных данных (структурных параметров, ширины запрещённой зоны, диэлектрической проницаемости, зонных эффективных масс электронов и дырок, рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны).
2. Определены положения дефектных состояний в запрещённой зоне, обусловленные вакансией кислорода в различных зарядовых состояниях в различных кристаллических фазах Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 ; получены положительные величины энергии локализации электронов и дырок на вакансиях кислорода; установлено, что вакансия кислорода является ловушкой как для электронов, так и для дырок.
3. Установлено, что для различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 для каждой последующей вакансии кислорода энергетически выгодно формирование вблизи уже существующих вакансий, причём с одним атомом металла связано не более двух атомов кислорода, подвергающихся удалению; для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-TiO}_2$ обнаружена упорядоченность вакансий кислорода в виде цепочки.

4. Установлено, что для различных кристаллических фаз Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 вакансионные комплексы из N вакансий кислорода формируют в запрещённой зоне N заполненных электронами уровней, причём эти уровни локализуются вблизи уровня моновакансии кислорода.
5. С помощью сопоставления расчётных и экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 показано, что пик в экспериментальном спектре выше края валентной зоны, появляющийся в результате травления HfO_2 , Ta_2O_5 и TiO_2 ионами Ar^+ с энергией 2.4 кэВ обусловлен кислородными вакансиями и поливакансиями.
6. Предложен метод оценки стехиометрии плёнок оксидных диэлектриков путём сопоставления экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны с соответствующими теоретическими спектрами кристаллов с различной степенью кислородного обеднения.

Список научных статей, опубликованных автором по теме диссертации

1. Perevalov, T.V. Electronic structure of bulk and defect α - and γ - Al_2O_3 / T.V. Perevalov, A.V. Shaposhnikov, V.A. Gritsenko // Microelectronic Engineering. – 2009. – Vol. 86. – P. 1915-1917.
2. Perevalov, T.V. Oxygen deficiency defects in amorphous Al_2O_3 / T.V. Perevalov, O.E. Tereshenko, V.A. Gritsenko, V.A. Pustovarov, A.P. Yelisseyev, C. Park, J.H. Han, C. Lee // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 013501.
3. Ivanov, M.V. Electronic structure of δ - Ta_2O_5 with oxygen vacancy: ab initio calculations and comparison with experiment / M.V. Ivanov, T.V. Perevalov, V.S. Aliev, V.A. Gritsenko, V.V. Kaichev // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – P. 024115.
4. Иванов, М.В. Моделирование электронной структуры δ - Ta_2O_5 с кислородной вакансией из первых принципов и сравнение с экспериментом / М.В. Иванов, Т.В. Перевалов, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко, В.В. Каичев // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139. – С. 1182-1189.
5. Perevalov, T.V. Electronic and optical properties of hafnia polymorphs / T.V. Perevalov, M.V. Ivanov, V.A. Gritsenko // Microelectronic Engineering. – 2011. – Vol. 88. – P. 1475-1477.
6. Перевалов, Т.В. Электронная структура рутила TiO_2 с вакансиями кислорода: расчёты ab initio и сравнение с экспериментом / Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139. – С. 359-366.

7. Perevalov, T.V. Electronic structure of oxygen vacancies in hafnium oxide / T.V. Perevalov, V.S. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev // *Microelectronic Engineering*. – 2013. – Vol. 109. – P. 21-23.
8. Перевалов, Т.В. Моделирование ab initio электронной структуры кристаллических модификаций Ta₂O₅ / Т.В. Перевалов, А.В. Шапошников // *ЖЭТФ*. – 2013. – Т. 143. – С. 1153-1160.
9. Perevalov, T.V. The origin of 2.7 eV luminescence and 5.2 eV excitation band in hafnium oxide / T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – P. 071904.
10. Kruchinin, V.N. Nanoscale potential fluctuation in non-stoichiometric HfO_x and low resistive transport in RRAM / V.N. Kruchinin, V.Sh. Aliev, T.V. Perevalov, D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, I.P. Prosvirin, C.H. Cheng, A. Chin // *Microelectronic Engineering*. – 2015. – Vol. 147. – P. 165-167.

Список цитируемой литературы

1. Afanas'ev, V.V. Impact of annealing-induced compaction on electronic properties of atomic-layer-deposited Al₂O₃ / V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, B.J. Mrstik, C. Zhao // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 1678-1680.
2. Takeuchi, H. Observation of bulk HfO₂ defects by spectroscopic ellipsometry / H. Takeuchi, D. Ha, T.-J. King // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2004. – Vol. 22. – P. 1337-1341.
3. Kimura, H. Extended x-ray absorption fine-structure analysis of the difference in local structure of tantalum oxide capacitor films produced by various annealing methods / H. Kimura, J. Mizuki, S. Kamiyama, H. Suzuki // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 2209-2211.
4. Kim, H.S. Leakage current and electrical breakdown in metal-organic chemical vapor deposited TiO₂ dielectrics on silicon substrates / H.S. Kim, D.C. Gilmer, S.A. Campbell, D.L. Polla // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 3860-3862.
5. Robertson, J. High-K materials and metal gates for CMOS applications / J. Robertson, R.M. Wallace // *Materials Science and Engineering: R*. – 2015. – Vol. 88. – P. 1-41.
6. Bersuker, G. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties / G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, A. Iglesias, M. Porti, M. Nafría // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 110. – P. 124518.
7. Chu, A.X. Theory of oxide defects near the Si-SiO₂ interface / A.X. Chu, W.B. Fowler // *Phys. Rev. B* – 1990. – Vol. 41. – P. 5061-5066.