

УДК 537.9; 538.911

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА В КИСЛОРОДЕ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Булярский<sup>1</sup>, К. И. Литвинова<sup>1, \*</sup>, А. А. Шибалова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,  
Ленинский пр., 32А., Москва, 119991 Россия

\*e-mail: litkristy@gmail.com

Поступила в редакцию 17.08.2023 г.

После доработки 19.01.2024 г.

Принята к публикации 19.01.2024 г.

В работе исследовано влияние импульсного отжига на кристаллизацию пленок оксида гафния, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения. Разработана модель кристаллизации. Эксперимент и моделирование показывают, что механизм кристаллизации достаточно сложный и зависит от температуры. При температурах отжига 600–700 °С кристаллизация носит диффузионный характер: кислород диффундирует в пленку, взаимодействует с вакансиями кислорода и избыточным гафнием, происходит рост нанокристаллов. При более высоких температурах энергия активации процесса кристаллизации возрастает и становится больше энергии активации диффузии кислорода. Предполагается, что в процессе кристаллизации может принимать участие дважды ионизованная вакансия кислорода.

**Ключевые слова:** оксид гафния, кристаллизация, показатель преломления, вакансии кислорода

**DOI:** 10.31857/S0002337X24010063, **EDN:** MHYKLC

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области энергонезависимой памяти непрерывно расширяются. Успехи в этом направлении достигаются в основном за счет уменьшения размеров транзисторов, однако в последнее время все больше изучается резистивная флэш-память на основе бистабильного переключения структур металл-полупроводник-металл [1]. Тонкие пленки оксида гафния используются в обоих случаях, однако требования к их свойствам в каждом из этих случаев разные. Эти требования в первую очередь относятся к содержанию дефектов в пленках, которые участвуют в переносе носителей заряда в оксиде и протекании электрического тока [2]. В случае, когда оксид гафния используется в затворах полевых транзисторов или в качестве блокирующих элементов ячеек флэш-памяти, ловушек должно быть как можно меньше. Носители заряда, инжектированные в оксидный слой, туннелируют по электронным состояниям ловушек в  $\text{HfO}_2$  [3–

5], что приводит к отрицательным свойствам диэлектрического слоя: в нем накапливается электрический заряд, увеличиваются токи утечки, при этом электронные устройства существенно деградируют. Для использования в качестве энергонезависимой резистивной оперативной памяти (ReRAM) [6, 7] и в сегнетоэлектрических устройствах оперативной памяти (FeRAM) [8, 9] оксиды, напротив, должны содержать большое количество вакансий кислорода [1]. Концентрация ловушек должна превышать величину  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это необходимо для обеспечения большого окна памяти или разницы между сигналами, соответствующими логическим «0» и «1» резистивного элемента памяти.

Метод атомно-слоевого осаждения обеспечивает необходимую толщину слоев на уровне единиц нанометров, однако пленки, полученные этим методом, содержат большое количество вакансий кислорода [10] и для затворных контактов не годятся. После приготовления пленки должны подвергаться

термообработке с целью уменьшения концентрации вакансий кислорода. При термической обработке происходят морфологические изменения и рентгеноаморфные пленки оксида гафния кристаллизуются при сравнительно низкой температуре (500–600 °C), при этом возникают границы зерен, их поверхность содержит большое число дефектов, которые служат каналами тока утечки [11, 12]. Влияние термического отжига на свойства  $\text{HfO}_2$  изучено недостаточно.

Отжиг в среде молекулярного азота в диапазоне температур от 400 до 1000 °C приводит к кристаллизации пленок оксида гафния, при этом оптическая плотность и показатель преломления возрастают [13, 14]. Отжиг в атмосфере кислорода в указанном диапазоне температур в течение 10 мин приводит к кристаллизации пленок, увеличивает их показатель преломления и степень шероховатости [15]. В этом случае уменьшается концентрация вакансий кислорода, которые вносят основной вклад в проводимость пленок, при этом интенсивность полос излучения, связанных с вакансиями, падает [16]. На рост размеров кристаллов, составляющих пленку, и ее показателя преломления при отжиге в среде кислорода также указывают данные [17]. Можно сделать вывод, что отжиг пленок, полученных методом атомно-слоевого осаждения, является важным технологическим приемом управления их свойствами. В то же время процессы, которые происходят при отжиге, исследованы недостаточно [18]. Ответить на вопрос об энергетике и механизмах диффузионных процессов позволяет изучение их кинетики.

Целью данной работы является исследование кинетики изменения размеров частиц, показателя преломления и интенсивности фотolumинесценции при отжиге пленок оксида гафния в атмосфере кислорода для определения механизма кристаллизации тонких пленок оксида гафния при высокотемпературном отжиге.

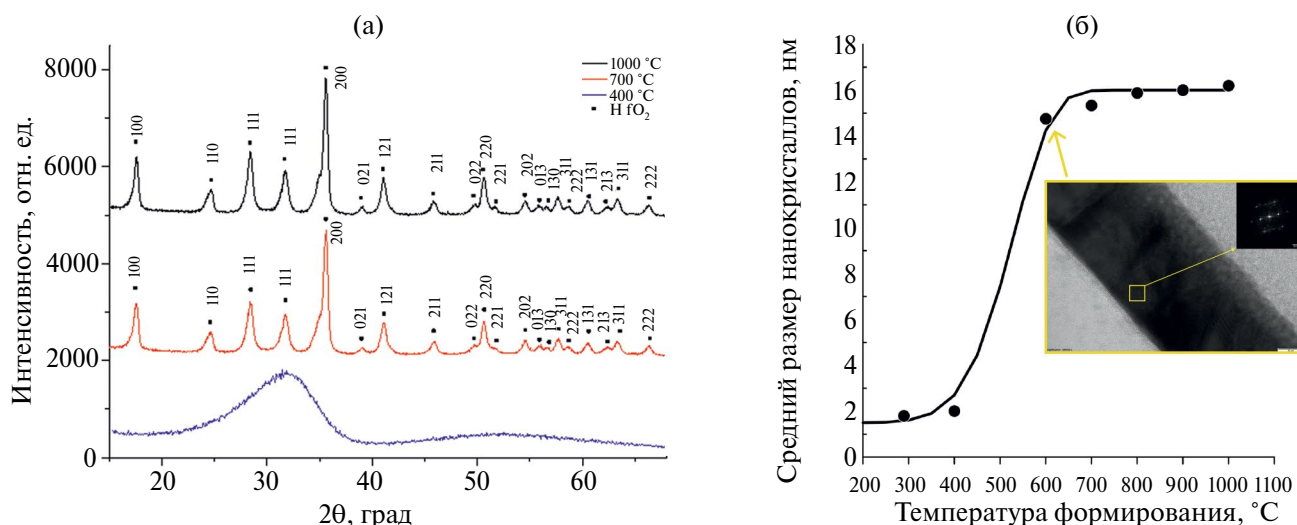
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки оксида гафния осаждались на подложку монокристаллического кремния

(КЭМ) методом атомно-слоевого осаждения. Синтез проводился при температуре подложки 290 °C последовательной подачей прекурсора  $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$  (TDMAN). Время импульса подачи прекурсора в реакционную камеру поддерживалось постоянным 0.4 с, а время импульса подачи воды составляло 10 мс. Тем самым достигалось изменение соотношения между временем подачи прекурсора и воды. Пленка имела толщину порядка 40 нм и формировалась последовательным повторением циклов: подача прекурсора, продувка аргоном и подача воды. Для достижения указанной толщины проводилось 370 циклов.

Отжиг образцов проводился в 2 этапа. На первом этапе пленки отжигались в вакууме при температуре 400 °C для удаления воды и других остатков синтеза. Затем проводился отжиг в кислороде при температурах от 600 до 1000 °C через каждые 100 °C в установке быстрого термического отжига: образец отжигался 5 мин при 600 °C и 1 мин при 1000 °C, шаг по времени составлял 1 мин. Установка представляла собой вакуумную камеру, в которую подавался газ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), при этом нагрев происходил путем импульсного включения галогенных ламп, расположенных над образцом. Образцы при каждой температуре отжигались в течение определенных промежутков времени, которые варьировались в зависимости от температуры отжига. Температура образца контролировалась пирометром. Время отжига отсчитывалось с момента, когда температура достигала заданного значения. После окончания отжига камера продувалась азотом для быстрого охлаждения образца. Количество точек отжига при одной температуре составляло не менее 8 для построения кинетики изменения свойств при каждой температуре. Непосредственно после синтеза и после отжигов образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, эллипсометрии и фотolumинесценции, методики которых описаны в работах [19, 20].

**Рентгенофазовый анализ** выполнен на рентгеновском дифрактометре производства Malvern Panalytical. Съемка проводилась в режиме сканирования по углу  $2\theta$  с исполь-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов оксида гафния после термической обработки при 400, 700, 1000 °С (а) и средний размер кристаллитов, образующих пленку, вычисленный по формуле (1) (точки), аппроксимация по формуле (5) (б).

зованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.540605 \text{ \AA}$ ) при 45 кВ и 40 мА. Дифрактограммы образца, отожженного в кислороде при температуре подложки 700 °С, представлены на рис. 1а (также представлены дифрактограммы образцов после термообработки при 400 и 1000 °С). Образцы сразу после синтеза при температуре подложки 290 °С, а также после отжига в вакууме при температуре 400 °С были рентгеноаморфными. В процессе отжига при температуре 600 °С и более в атмосфере кислорода происходила кристаллизация образцов. Кристаллизации способствует высокая теплота образования оксида гафния, составляющая 1117 кДж/моль. После отжига в кислороде пленки являются поликристаллическими. На их дифрактограммах присутствуют рефлексы, характерные для моноклинного оксида гафния (пр. гр.  $P2_1/a$  с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.18 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.26^\circ$ ). Это согласуется с данными о фазовом переходе объемных кристаллов оксида гафния из тетрагональной в моноклинную сингонию при температуре 630 °С.

Величина полуширины пиков позволяет сделать оценку размеров нанокристаллов ( $D$ ), составляющих пленку, с использованием данных [21]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda = 1.540605 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  — полуширина линии дифракции в радианах;  $\theta$  — угол дифракции.

Из рис. 1а видно, что кристаллизация наступает при относительно низких температурах. Измерения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что нанокристаллы имеют форму, близкую к цилиндрической (фрагмент представлен на рис. 1б). Размеры, определенные по полуширине пиков дифракции, примерно соответствуют диаметру цилиндрических образований (за исключением рентгеноаморфных пленок) (рис. 1б). Высота цилиндров соответствует толщине пленки. Выход концов нанокристаллов на поверхность пленки, как показывают результаты измерений методом атомно-силовой микроскопии, способствуют развитию шероховатости поверхности. Средний размер неоднородностей, вычисленный этим методом, составил 13–15 нм.

**Измерение показателя преломления.** Для оценки толщины и однородности пленок, а также определения показателя преломления были проведены оптические измерения с помощью эллипсометра Senduro. Показатель преломления отожженных пленок измерялся на длине волны 623 нм при каждой температуре отжига в определенные моменты времени. Зависимость показателя от вре-

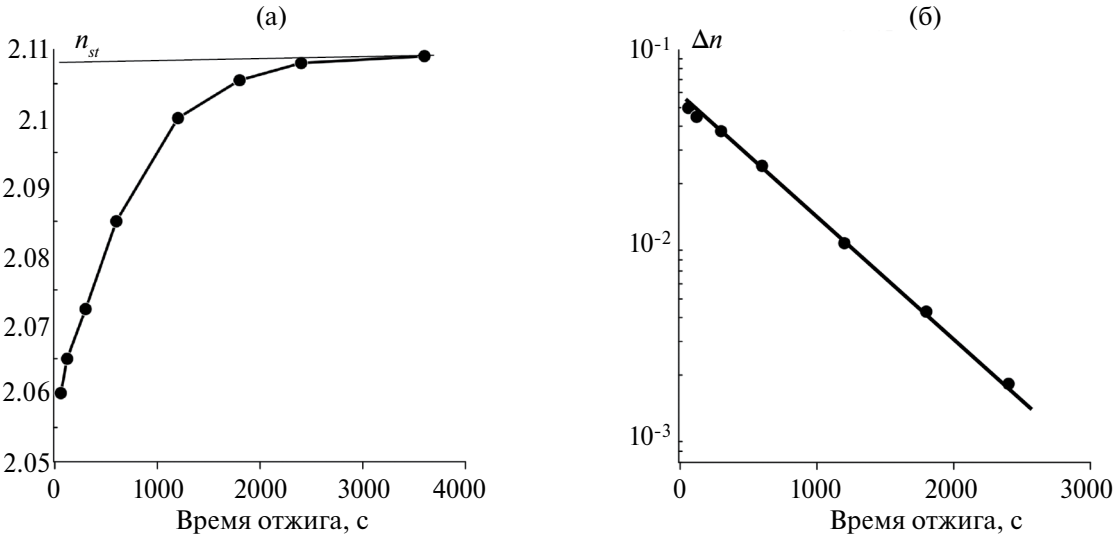


Рис. 2. Кинетика изменения показателя преломления пленки оксида гафния в процессе отжига при температуре 600 °С (а) и отклонение показателя преломления от стационарного значения после отжига при 600 °С (б).

мени отжига при температуре 600 °С приведена на рис. 2а. С течением времени отжига показатель преломления стремился к своему стационарному значению  $n_{st}$ . Это значение было одинаковым для всех температур отжига и имело величину  $n_{st}=2.11$ . Отклонение от этой величины при различных временах отжига при 600 °С приведено на рис. 2б.

Зависимость отклонения показателя преломления от стационарного значения, построенная в полулогарифмическом масштабе, носит линейный характер, т.е. ее можно аппроксимировать формулой

$$n(t) = n_{st} [1 - \exp(-t/\tau(T))], \tag{2}$$

где  $n_{st}$  — стационарное значение показателя преломления после длительного отжига;  $\tau(T)$  — постоянная времени кинетического процесса, зависящая от температуры отжига.

Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментального спектра излучения

| Полоса излучения | $E$ , эВ | $\sigma^2$ , эВ <sup>2</sup> | $\sigma$ , эВ |
|------------------|----------|------------------------------|---------------|
| 1                | 1.24     | 0.014                        | 0.118         |
| 2                | 1.56     | 0.0075                       | 0.086         |
| 3                | 1.94     | 0.00018                      | 0.013         |
| 4                | 2.23     | 0.015                        | 0.123         |
| 5                | 2.81     | 0.020                        | 0.14          |
| 6                | 2.98     | 0.005                        | 0.071         |

Примечание.  $E$  — энергия максимума полосы излучения,  $\sigma$  — дисперсия полосы излучения.

Показатель преломления характеризует оптическую плотность вещества. Увеличение показателя преломления указывает на ее увеличение. При этом показатель преломления стремится к величине 2.11, которая соответствует показателю преломления монокристалла с составом, близким к стехиометрическому. Можно сделать вывод, что увеличение показателя преломления связано как с кристаллизацией пленки, так и с приближением ее состава к стехиометрическому при отжиге в атмосфере кислорода. Для определения постоянной времени изменение показателя преломления  $\Delta n = n_{\infty} - n(\tau)$  строилось в полулогарифмических координатах как функция от времени при каждой температуре отжига. Зависимость величины, обратной постоянной времени, которая соответствует вероятности протекания процесса, строилась от обратной термодинамической температуры  $\Theta = kT$  (эВ), определенной как энергия процесса кристаллизации, показана на рис. 3. Зависимость имеет два участка с различными энергиями активации. При более низких температурах энергия активации равна 0.6 эВ, а при более высоких — 1.1 эВ.

**Изменение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) после отжига в атмосфере кислорода.** Вероятность оптического излучательного перехода пропорциональна матричному элементу оператора перехода и плотности электронных состояний. В по-

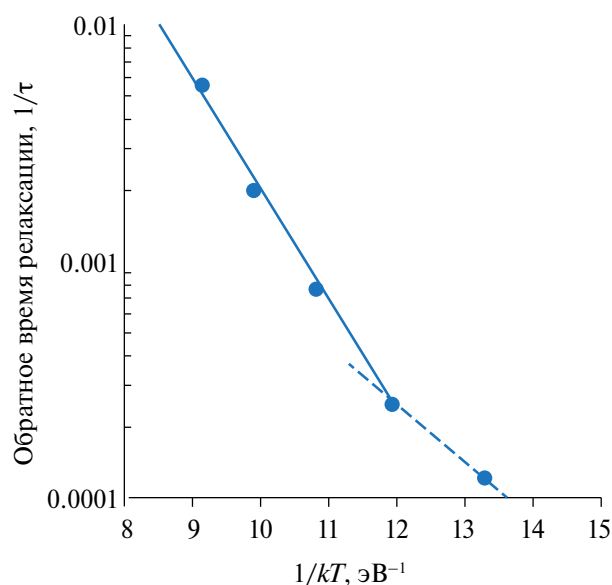


Рис. 3. Зависимость постоянной времени от обратной температуры.

следнюю величину входит концентрация дефектов, которые создают эти состояния. В связи с этим интенсивность излучения также пропорциональна концентрации дефектов, относительное изменение которой можно отследить по спектрам ФЛ. ФЛ оксида гафния возбуждалась излучением лазера с длиной волны 325 нм и мощностью 200 мВт. Энергия фотонов лазерного излучения была меньше ширины запрещенной зоны, однако она была достаточной для возбуждения излучения с участием дефектов. Спектр ФЛ, измеренный после отжига пленки оксида гафния при температуре 700 °С, приведен на рис. 4а. Экспериментальный спектр излучения разделен на составляющие с помощью аппроксимации функциями Гаусса. Параметры аппроксимации приведены в табл.1.

По данным [22–25], в спектре ФЛ оксида гафния наблюдаются только полосы излучения, связанные с вакансиями кислорода. Вакансии кислорода активно участвуют в формировании большинства полос излучения ФЛ в оксиде гафния. ФЛ в оксиде гафния может зависеть от размеров нанокристаллов, образующих пленку [24], что связано с увеличением концентрации дефектов на их поверхности. Полоса 1.94 эВ связана с внутрицентровым переходом зарядового состояния вакансии кислорода  $V^-$  [24, 25]. Состояния

внутрицентрового перехода хорошо определены, в этом случае вероятность перехода может быть вычислена путем суммирования всех мод спектра излучения [26]. Форма полосы определяется электрон-фононным взаимодействием, как и полосы оксида титана [27]. Их форма хорошо описывается законом Гаусса. Величина дисперсии полосы 1.94 эВ составляет 0.013 эВ и практически не зависит от температуры отжига. Поэтому вероятность излучательного перехода пропорциональна интенсивности данной полосы. На рис. 4б представлена вероятность перехода, пропорциональная интенсивности излучения, приведенная к нулевому моменту спектра излучения.

Начиная с температуры отжига 700 °С наблюдается уменьшение вероятности излучения (рис. 4б). Спад интенсивности обусловлен уменьшением концентрации вакансий, которые заполняются кислородом. Как и в случае изменения показателя преломления, зависимость вероятности перехода от температуры имеет два наклона. Первый, в области более высоких температур, имеет энергию активации 1.1 эВ, а второй, при более низких температурах, имеет энергию активации 0.6 эВ, что связано с особенностями кристаллизации оксида гафния с диффузией кислорода в пленку.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты, описанные выше, убедительно показывают, что при отжиге происходит кристаллизация оксида гафния, которая сопровождается уменьшением концентрации вакансий кислорода. Ранее [28, 29] нами были рассмотрены модели процессов формирования нанокристаллов при отжиге в работах. Пленки оксида гафния сразу после синтеза являются ренгеноаморфными и состоят из мелких нанокристаллов с размером порядка 2 нм, которые можно рассматривать как центры кристаллизации. Отжиг оксида гафния приводит к самоорганизации атомов: центры кристаллизации объединяются в кластеры, кластеры уплотняются и превращаются в нанокристаллы малых размеров. Этот период образования нанокристаллов обычно удовлетворительно описывается теорией Хэма [30, 31]: малые нанокристаллы

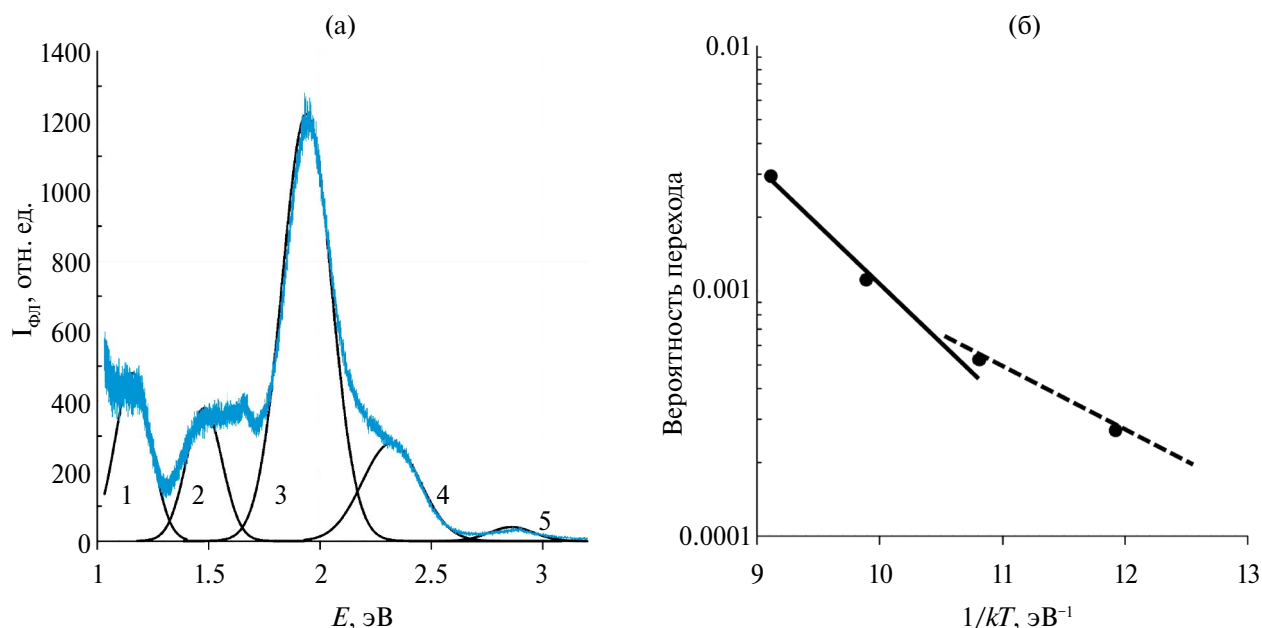


Рис. 4. Спектр ФЛ пленок оксида гафния, отожженных в кислороде при температуре 700 °С (полосы 1–5 экспериментального спектра аппроксимированы функциями Гаусса) (а); температурная зависимость вероятности перехода (б).

растут и происходит упорядочение внутри них, при этом возникают нанокристаллы большего размера. Эта стадия была названа коалесценцией [32].

Существуют две модели роста нанокристаллов: гомогенная и гетерогенная. Гомогенному образованию скоплений соответствует схема  $A_i + A \leftrightarrow A_{i+1}$ . Эта модель подходит для роста кристаллов, которые состоят только из одного сорта атомов, например кремния [28, 29]. Оксид гафния состоит из атомов гафния и кислорода, поэтому рост его кристаллов происходит по гетерогенному механизму. Гетерогенный рост нанокристалла описывается с помощью уравнения  $A_i C + A \leftrightarrow A_{i+1} C$ . Первоначально пленка оксида гафния состоит из центров кристаллизации размером менее 2 нм. На поверхности этих центров множество оборванных связей и вакансий. При отжиге пленки в атмосфере кислорода взаимодействие с кислородом осуществляется на поверхности кристаллов. Потенциальный барьер для диффузии нейтральной вакансии кислорода в оксиде гафния, по расчетам из первых принципов, достигает 3 эВ [33, 34]. Следовательно, формирование нанокристаллов в пленке определяется диффузией кислорода. Для энергии актива-

ции диффузии кислорода в оксиде гафния приводятся различные, но близкие данные: 0.71 эВ [35], 0.66 эВ для нейтрального и 0.55 эВ для заряженного атома кислорода [36]. Поэтому поверхность нанокристаллов в пленке обедняется вакансиями кислорода, при этом она одновременно обогащается атомами гафния, которые взаимодействуют с кислородом с образованием оксида гафния. Образовавшиеся молекулы оксида достраивают решетку и увеличивают размеры существующих наночастиц оксида. Центры кристаллизации захватывают атомы кислорода с образованием частиц оксида и испускают вакансии кислорода (мономеры). Этот процесс описывается с помощью системы уравнений [28, 29]:

$$\begin{cases} \frac{dN_i}{dt} = -N_i(k_i N + g_i) + g_{i+1} N_{i+1} + k_{i-1} N N_{i-1} \\ \frac{dN}{dt} = -N \sum_{i=0} k_i N_i + \sum_{i=1} g_i N_i \end{cases}, \quad (3)$$

$$N_C = \sum_{i=0} N_i(t) = const,$$

где  $N_i$  — средняя по объему концентрация центров кристаллизации, присоединивших  $i$  частиц;  $N$  — концентрация мономеров (атомов кислорода);  $k_i N$  и  $g_i$  — скорости захвата и выброса мономера для центра кристаллизации, присоединившего  $i$  частиц.

Для системы уравнений (3) можно получить аппроксимацию для конечной ( $\tau \rightarrow \infty$ ) стадии кинетики роста нанокристалла:

$$N(t) - N_e = A \exp\left\{-N_c^{1-\alpha} [N(0) + mN_c - N_e]^\alpha k_d t\right\}, \quad (4)$$

Температурная зависимость показателя экспоненты определяется коэффициентом диффузии мономера, а именно, атомами кислорода. Нанокристаллы оксида гафния вытянуты вдоль направления роста пленки и имеют симметрию, близкую к цилиндрической. Такие кристаллы имеют фрактальную размерность  $\alpha = 1$ . В этом случае решение (3) переходит в уравнение Хэма [30, 31]:

$$N(t) = N_e - (N_e - N_0) \exp(-k_d t), \quad (5)$$

$$k_d = 4\pi a D_{dO} \exp(-E_d / kT), \quad (6)$$

где  $a$  — постоянная решетки оксида гафния;  $D_{dO} \exp(-E_d / kT)$  — коэффициент диффузии кислорода в оксиде гафния;  $E_d$  — энергия активации диффузии кислорода.

Формулы (4)–(6) показывают, что на образование нанокристаллов оказывают влияние как температура (за счет температурной зависимости коэффициента диффузии вакансий кислорода), так и начальная концентрация центров кристаллизации. Эта величина зависит от парциальных давлений кислорода и гафния. Таким образом, разработанная нами теоретическая модель удовлетворительно согласуется с результатами экспериментов. Расчет по формуле (5) приведен на рис. 16. Оценка энергии активации 0.8 эВ в целом согласуется с результатами эксперимента. Это значение является промежуточным между данными рис. 26 и 3, соответствующими энергиям активации процессов 0.6 эВ при низкой температуре и 1.1 эВ при высокой.

Можно сделать вывод, что в области температур отжига 600–700 °С механизм кристаллизации связан только с диффузией кислорода в пленку. При более высоких температурах механизм кристаллизации и заполнения вакансий кислорода становится более сложным. Возможно, с ростом температуры вакансии кислорода заряжаются

и для взаимодействия их с ионом кислорода необходимо преодолеть потенциальный барьер, то есть диффузионный механизм взаимодействия с вакансией переходит в реакционный [28]. Второе предположение опирается на результаты работы [33], в которой расчетным методом показано, что энергия диффузии дважды ионизованной вакансии кислорода  $V_O^{2+}$  ниже, чем у нейтральной вакансии  $V_O$ , на 0.8–1.0 эВ. Возможно, при высоких температурах вакансии ионизуются и диффузионный механизм меняется, становясь амбиполярным. Таким образом, кристаллизация, так или иначе, связана с диффузией кислорода, однако детальный механизм процесса пока не ясен и требует дальнейшего изучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения процесса кристаллизации методами РФА, эллипсометрии и ФЛ показывают, что механизм кристаллизации достаточно сложный и зависит от температуры. В области температур отжига 600–700 °С механизм кристаллизации диффузионный: кислород диффундирует в пленку, взаимодействует с вакансиями кислорода и избыточным гафнием и происходит рост нанокристаллов. При более высоких температурах энергия активации процесса кристаллизации возрастает и становится больше энергии активации диффузии кислорода. Можно предположить, что в процессе кристаллизации может принимать участие дважды ионизованная вакансия кислорода.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee W., Kashir A., Kamba S.* Hafnium Oxide ( $\text{HfO}_2$ ) – a Multifunctional Oxide: A Review on the Prospect and Challenges of Hafnium Oxide in Resistive Switching and Ferroelectric Memories // *Small*. 2022. V. 18. № 23. P. 2107575. <https://doi.org/10.1002/sml.202107575>
2. *Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Islamov D.R.* Electronic Properties of Hafnium Oxide: a Contribution from Defects and Traps // *Phys. Rep.* 2016. V. 613. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.11.002>
3. *Chowdhury N.A., Misra D.* Charge Trapping at Deep States in Hf–Silicate Based High-K Gate Dielectrics // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 154. № 2. P. G30. <https://doi.org/10.1149/1.2402989>
4. *Hsu C.Y., Chang H.G., Chen M.J.* A Method of Extracting Metal-Gate High-K Material Parameters Featuring Electron Gate Tunneling Current Transition // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2011. V. 58. № 4. P. 953–959. <https://doi.org/10.1109/TED.2011.2105270>
5. *Kasabov N., Sidorov I.A., Dimitrov D.S.* Computational Intelligence, Bioinformatics and Computational Biology: a Brief Overview of Methods, Problems and Perspectives // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2005. V. 2. № 4. P. 473–491. <https://doi.org/10.1166/jctn.2005.002>
6. *Bersuke G., Gilmer D. C., Veksler et al.* Metal Oxide Rram Switching Mechanism Based on Conductive Filament Microscopic Properties // *International Electron Devices Meeting*. 2010. P. 19.6. 1–19.6. 4. <https://doi.org/10.1063/1.3671565>
7. *Yu S., Guan X., Wong H. S. P.* Conduction Mechanism of  $\text{TiN}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$  Resistive Switching Memory: a Trap-Assisted-Tunneling Model // *Appl. Phys.* 2011. V. 99. № 6. <https://doi.org/10.1063/1.3624472>
8. *Martin D., Yurchuk E., Mülle, S. et al.* Downscaling Ferroelectric Field Effect Transistors by Using Ferroelectric Si-Doped  $\text{HfO}_2$  // *Solid-State Electron*. 2013. V. 88. P. 65–68.
9. *Müller J., Schröder U., Böске T. S. et al.* Ferroelectricity in Yttrium-Doped Hafnium Oxide // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. № 11. P. 114113. <https://doi.org/10.1109/ULIS.2012.6193391>
10. *Martínez-Puente M.A., Horley P., Aguirre-Tostado F.S. et al.* Ald and Peald Deposition of  $\text{HfO}_2$  and Its Effects on the Nature of Oxygen Vacancies // *Mater. Sci. Eng. B*. 2022. V. 285. P. 115964. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115964>
11. *Zhang X.Y., Hsu C.H. et al.* RAPID Thermal Processing of Hafnium Dioxide Thin Films by Remote Plasma Atomic Layer Deposition as High-K Dielectrics // *Thin Solid Films*. 2018. V. 660. P. 797–801. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.055>
12. *Yan K., Yao W. et al.* Oxygen Vacancy Induced Structure Change and Interface Reaction in  $\text{HfO}_2$  Films on Native  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  Substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 390. P. 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.051>
13. *Pandey S., Kothari P., Verma S. et al.* Impact of Post Deposition Annealing in  $\text{N}_2$  Ambient on Structural Properties of Nanocrystalline Hafnium Oxide Thin Film // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron*. 2017. V. 28. P. 760–767. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5587-x>
14. *Xiong K., Robertson J., Clark S. J.* Passivation of Oxygen Vacancy States in  $\text{HfO}_2$  by Nitrogen // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 4. <https://doi.org/10.1063/1.2173688>
15. *Pandey S., Kothari P., Sharma S.K. et al.* Impact of Post Deposition Annealing in  $\text{O}_2$  Ambient on Structural Properties of Nanocrystalline Hafnium Oxide Thin Film // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron*. 2016. V. 27. P. 7055–7061. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4663-6>
16. *Islamov D.R., Gritsenko V.A., Kruchinin V.N. et al.* The Evolution of the Conductivity and Cathodoluminescence of the Films of Hafnium Oxide in the Case of a Change in the Concentration of Oxygen Vacancies // *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. P. 2050–2057. <https://doi.org/10.1134/S1063783418100098>
17. *Zhang X.Y., Hsu C.H., Cho Y.S. et al.* Rapid Thermal Processing of Hafnium Dioxide Thin Films by Remote Plasma Atomic Layer Deposition as High-K Dielectrics // *Thin Solid Films*. 2018. V. 660. P. 797–801. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.055>
18. *Starschich S., Menzel S., Böttger U.* Evidence for Oxygen Vacancies Movement During Wake-up in Ferroelectric Hafnium Oxide // *Appl. Phys. Lett.*

2016. V. 108. № 3. P. 032903-1–032903-5.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4940370>
19. *Bulyarskiy S. V., Koiva D. A., Gusarov G. G. et al.* Crystallization of Amorphous Titanium Oxide Films upon Annealing in an Oxygen Atmosphere // *Mater. Sci. Eng. B.* 2022. V. 283. P. 115802.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115802>
  20. Булярский С.В., Литвинова К.И., Кириленко Е.П., Рудаков Г.А., Дудин А.А. ФотOLUMИнесценция оксида гафния, синтезированного методом атомно-слоевого осаждения // *Физика твердого тела.* 2023. Т. 65. С. 236–242.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.02.54296.524>
  21. *Park J. C., Yoon Y. S., Kang S. J. et al.* Structural and Optical Properties of HfO<sub>2</sub> Films on Sapphire Annealed in O<sub>2</sub> Ambient // *J. Korean Ceram. Soc.* 2016. V. 53. P. 563–567.
  22. *D'Acunto G., Troian A., Kokkonen E. et al.* Atomic Layer Deposition of Hafnium Oxide on Inas: Insight from Time-Resolved In Situ Studies // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2020. V. 2. № 12. P. 3915–3922.  
<https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.5.563>
  23. *Ramo D. M., Gavartin J. L., Shluger A. L. et al.* Spectroscopic Properties of Oxygen Vacancies in Monoclinic HfO<sub>2</sub> Calculated with Periodic and Embedded Cluster Density Functional Theory // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. № 20. P. 205336.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205336>
  24. *Villa I., Vedda A., Fasoli M. et al.* Size-Dependent Luminescence in HfO<sub>2</sub> Nanocrystals: Toward White Emission from Intrinsic Surface Defects // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 10. P. 3245–3253.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03811>
  25. *Rastorguev A. A., Belyi V. I., Smirnova T. P. et al.* Luminescence of Intrinsic and Extrinsic Defects in Hafnium Oxide Films // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. № 23. P. 235315.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235315>
  26. Рудли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1986. 304 с.
  27. *Bulyarskiy S. V., Gorelik V. S., Gusarov G. G. et al.* The Influence of Electron–Phonon Interaction on Photoluminescence of Titanium Oxide in the Near-Infrared Spectral Range // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 590–595.  
<https://doi.org/10.1134/S0030400X20050057>
  28. *Bulyarskiy S. V., Svetukhin V. V.* Kinetics of the Formation and Doping of Silicon Nanocrystals // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. № 12. P. 361.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-020-05069-1>
  29. *Bulyarskiy S. V., Svetukhin V. V.* A Kinetic Model of Silicon Nanocrystal Formation // *Silicon.* 2021. V. 13. № 10. P. 3321–3327.  
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00703-y>
  30. *Ham F. S.* Theory of Diffusion-Limited Precipitation // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 6. № 4. P. 335–351.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90053-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90053-2)
  31. *Ham F. S.* Diffusion-Limited Growth of Precipitate Particles // *J. Appl. Phys.* 1959. V. 30. № 10. P. 1518–1525.  
<https://doi.org/10.1063/1.1734993>
  32. *Slezov V. V., Schmelzer J.* Kinetics of Formation and Growth of a New Phase with a Definite Stoichiometric Composition // *J. Phys. Chem. Solids.* 1994. V. 55. № 3. P. 243–251.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.031506>
  33. *He R., Wu H., Liu S., Liu H. et al.* Charged Oxygen Vacancy Induced Ferroelectric Structure Transition in Hafnium Oxide: arXiv preprint arXiv:2106.12159. 2021.  
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2106.12159>
  34. *Capron N., Broqvist P., Pasquarello A.* Migration of Oxygen Vacancy in HfO<sub>2</sub> and across the HfO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> Interface: a First-Principles Investigation // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 19.  
<https://doi.org/10.1063/1.2807282>
  35. *Kumar S., Wang Z., Huang X. et al.* Conduction Channel Formation and Dissolution due to Oxygen Thermophoresis/Diffusion in Hafnium Oxide Memristors // *ACS Nano.* 2016. V. 10. № 12. P. 11205–11210.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b06275>
  36. *Ikeda M., Kresse G., Nabatame T., Toriumi A.* Theoretical Analysis of Oxygen Diffusion in Monoclinic HfO<sub>2</sub> // *MRS Online Proc. Library (OPL).* 2003. V. 786.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-786-E5.4>