

Электронная структура вакансий кислорода в орторомбической нецентросимметричной фазе $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Т. В. Перевалов^{+*1)}, В. А. Гриценко^{+*#}, Д. Р. Исламов^{+*} И. П. Просвирина[×]

⁺Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[#]Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

[×]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 ноября 2017 г.

Электронная структура стехиометрического и обедненного кислородом $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ в орторомбической нецентросимметричной фазе исследовалась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования на основе теории функционала плотности. Установлено, что пик в спектре фотоэлектронной эмиссии с энергией выше потолка валентной зоны $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, формирующийся в результате ионного травления, обусловлен вакансиями кислорода. Предложен метод оценки концентрации кислородных вакансий по сопоставлению экспериментальных и теоретических фотоэлектронных спектров валентной зоны. Установлено, что поливакансии кислорода в $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ не формируются: энергетически выгодное пространственное расположение нескольких вакансий кислорода в кристалле соответствует удаленным друг от друга невзаимодействующим вакансиям кислорода.

DOI: 10.7868/S0370274X18010113

В настоящее время к твердому диэлектрическому раствору оксидов гафния и циркония ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) проявляется значительный интерес среди материаловедов и инженеров кремниевой микроэлектроники. Этот интерес главным образом обуславливается обнаружением сегнетоэлектрического эффекта в тонких ~ 10 нм пленках $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, что делает их перспективными для использования в качестве активной среды элемента энергонезависимой памяти на основе сегнетоэлектрического эффекта (Ferroelectric Random Access Memory, FRAM) [1]. Сегнетоэлектричество в $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ связывают со стабилизацией метастабильной при нормальных условиях нецентросимметричной орторомбической фазы $Pbc2_1$ ($o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$). Обнаружение сегнетоэлектрических свойств в тонких слоях нанометрового масштаба материала на основе HfO_2 , который уже используется в технологической линейке кремниевого производства, открывает реальную перспективу замены традиционных перовскитных пленочных структур в FRAM [1]. Несмотря на интенсивные исследования феномена сегнетоэлектрического отклика $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, вопросы о влиянии дефектов на электронную структуру, а также стабилизацию и деградацию сегнетоэлектрической фазы остаются открытыми.

Известно, что электронные свойства оксидных high- κ диэлектриков в значительной степени определяются вакансиями кислорода [2, 3]. Так, в ZrO_2 и HfO_2 вакансии кислорода выступают в качестве ловушек для носителей заряда [4, 5]. В работах [6, 7] высказано аргументированное предположение, что ловушками, ответственными за транспорт заряда в $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, также являются вакансии кислорода. Установлено, что увеличение концентрации вакансий кислорода в сегнетоэлектрических пленках HfO_2 , легированных стронцием, приводит к увеличению токов утечки функциональных структур на основе этого материала, а также негативно влияет на сегнетоэлектрические свойства [8]. Таким образом, для оптимизации технологических процессов синтеза $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ при формировании элементов FRAM необходимо понимание особенностей энергетического спектра, которые обуславливают вакансии кислорода (электронная структура вакансий кислорода).

В настоящее время надежным методом изучения электронной структуры дефектов в твердых телах является квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала плотности (ТФП). Проблема недооценки значения ширины запрещенной зоны решается использованием нелокальных обменно-корреляционных функционалов (ОКФ), на-

¹⁾e-mail: timson@isp.nsc.ru

пример, включающих в себя вклад точного обмена Хартри–Фока (так называемые гибридные функционалы). Одним из экспериментальных методов изучения электронной структуры, в частности, позволяющим верифицировать результаты первопринципных вычислений, является фотоэлектронная спектроскопия. В качестве метода генерации вакансий кислорода в структуре оксида можно использовать эффект частичного восстановления катионов металла в результате травления ионами Ag^+ , который ранее наблюдался в пленках ZrO_2 [9] и HfO_2 [10].

Целью настоящей работы является изучение электронной структуры вакансий кислорода в нецентросимметричной орторомбической фазе $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и первопринципного моделирования.

Пленки $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ толщиной 10 нм синтезировались на Si подложке методом атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD) с последующим быстрым отжигом при 400°C в течении 30 с, как описано в работе [7]. Спектры РФЭС записывались на спектрометре фирмы SPECSTM с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение $\text{AlK}\alpha$, 1486.74 эВ, 200 Вт). Анализ интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий с учетом атомной чувствительности элементов показал соотношение атомных концентраций $[\text{Hf}]/[\text{Zr}] = 1.05$. Форма линий аппроксимировалась в виде свертки функций Лоренца и Гаусса. Генерация вакансий кислорода осуществлялась травлением образца с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECSTM) с энергией ионов Ar^+ 1.25 кэВ, плотность тока 8–10 мкА/см². Скорость травления составила 0.3–0.5 нм/мин, время травления – 5 мин.

Моделирование проводилось в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках ТФП в модели периодических суперячеек. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал Беке–Ли–Янга–Парра “V3LYP”. Волновые функции валентных электронов раскладывались по базису из плоских волн с энергией отсечки 880 эВ, остов учитывался через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Элементарная 12-атомная ячейка $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ получена замещением половины атомов Hf на Zr в ячейке o-HfO_2 [11] с последующей релаксацией структуры. Выбор атомов для замещения осуществлялся по принципу минимума полной энергии ячейки. В структуре присутствуют четыре неэквивалентных атома кислорода: два из них 4-координированные Hf–Hf–Zr–Zr (далее NHZZ), отличающиеся длинами

связей Hf–O и Zr–O, и два 3-координированные: Hf–Hf–Zr (NHZ) и Hf–Zr–Zr (HZZ). В NHZZ вакансии кислорода имеют одинаковую электронную структуру, поэтому в работе приведены расчетные данные только для одной из них. Кислородные вакансии создаются удалением кислорода из 96-атомной суперячейки, полученной $2 \times 2 \times 2$ -трансляцией элементарной ячейки с последующей релаксацией всех атомов. Оптимизация пространственного положения нескольких вакансий кислорода в суперячейке по принципу минимума энергии формирования, а также моделирование РФЭС спектров осуществлялись по методике, описанной в [12].

Для исследуемой пленки рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия выявила наряду с пиками, характерными для гафния, циркония и кислорода, также наличие углерода. Атомное отношение $[\text{C}]/[\text{Zr} + \text{Hf}]$ для исходной пленки составило 0.95, после травления ионами Ar^+ – 0.4, что указывает на локализацию углерода на поверхности пленки.

В спектре $1s$ уровня O наблюдается линия малой интенсивности в области энергии 531.9 эВ, которую можно отнести к гидроксильным OH^- группам (рис. 1). Их концентрация после травления ионами Ar^+ также существенно снижается. Значения энергии связи $1s$ электронов для HfO_2 и ZrO_2 близки между собой и лежат в диапазоне 530.1–530.4 эВ, поэтому в спектре $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ они описываются одним пиком. Поскольку фотоэлектроны, проходя через слой диэлектрика, способны терять часть кинетической энергии на возбуждение плазмонов и межзонные переходы электронов, то спектр $1s$ линии O, представленный на рис. 1, отражает спектр потерь энергии фотоэлектронов и позволяет оценить значения энергии плазмона и ширины запрещенной зоны E_g [13]. Начало возбуждений межзонных переходов, соответствующее значению ширины запрещенной зоны, определяется посредством линейной интерполяции края поглощения до уровня фона. Для исследуемого образца оценка ширины запрещенной зоны дает 5.3 ± 0.2 эВ. Этот результат хорошо согласуется с величиной 5.37 эВ, полученной из спектров пропускания $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ [14], а также данными работы [15], согласно которым E_g для $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ на ~ 0.4 эВ меньше E_g HfO_2 и ZrO_2 , равной 5.6–5.8 эВ [16, 17]. Полученное в настоящей работе расчетное значение ширины запрещенной зоны $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ составляет 5.7 эВ. Переоценка по сравнению с экспериментом объясняется использованием ОКФ V3LYP, который для HfO_2 предсказывает $E_g = 6.1$ эВ [18].

Широкий пик с максимумом, отстоящим на 21.8 ± 0.3 эВ выше от линии $1s$, соответствует воз-

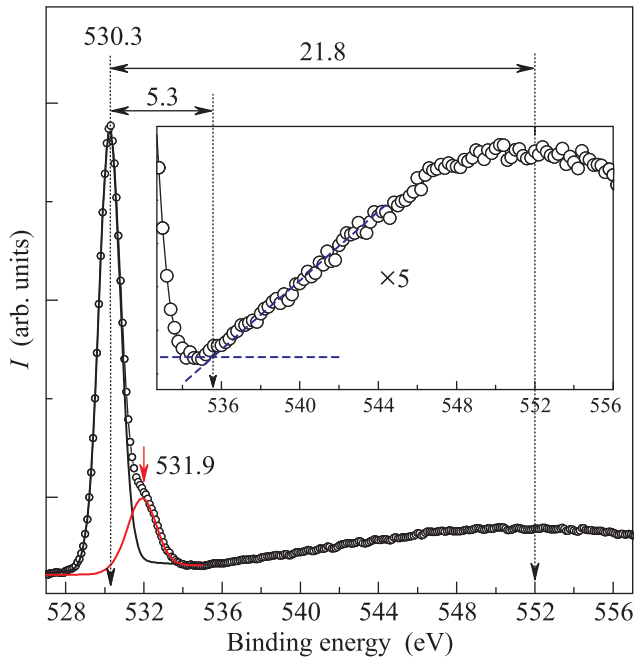


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотоэлектронные спектры $O1s$ исходной поверхности $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Символы — экспериментальные данные, линии — результат декомпозиции. Вставка: фрагмент спектра для иллюстрации метода определения E_g

буждению объемных плазменных колебаний валентных электронов. Это подтверждает простая оценка плазменной частоты для модели свободных электронов, которая, при учете валентных электронов $O2p^4$, $Hf6s^25d^2$ и $Zr5s^24d^2$, а также объема элементарной ячейки 141.2 \AA^3 , составляет 21.6 эВ .

Спектры РФЭС — $Hf4f$ и $Zr3d$ — исходной поверхности образца хорошо описываются единичными дублетами (рис. 2). Положение максимума $Hf4f_{7/2}$ (17.05 эВ) соответствует Hf^{4+} -состоянию и совпадает с положением соответствующего максимума в HfO_2 , который по разным данным находится в диапазоне $16.8\text{--}17.1 \text{ эВ}$ [19, 20]. Аналогично максимум $Zr3d_{5/2}$ (182.3 эВ) отвечает Zr^{4+} состоянию и совпадает с литературными данными для ZrO_2 $181.9\text{--}182.3 \text{ эВ}$ [21, 22]. После травления ионами Ar^+ наблюдается уширение пиков $Hf4f$ и $Zr3d$ преимущественно в сторону меньших значений энергии связи, что свидетельствует о частичном разупорядочении приповерхностной области пленки (создание дефектов, вакансий). Разложение $Hf4f$ и $Zr3d$ на отдельные компоненты позволяет выявить пики при энергии 16.3 эВ и 181.2 эВ , соответственно, которые характерны для Hf и Zr в нестехиометрических субоксидах, где атомы металла находятся в более низких степенях окисления ($1+5$, $2+$, $3+$) [4, 23]. Соотношения атомных

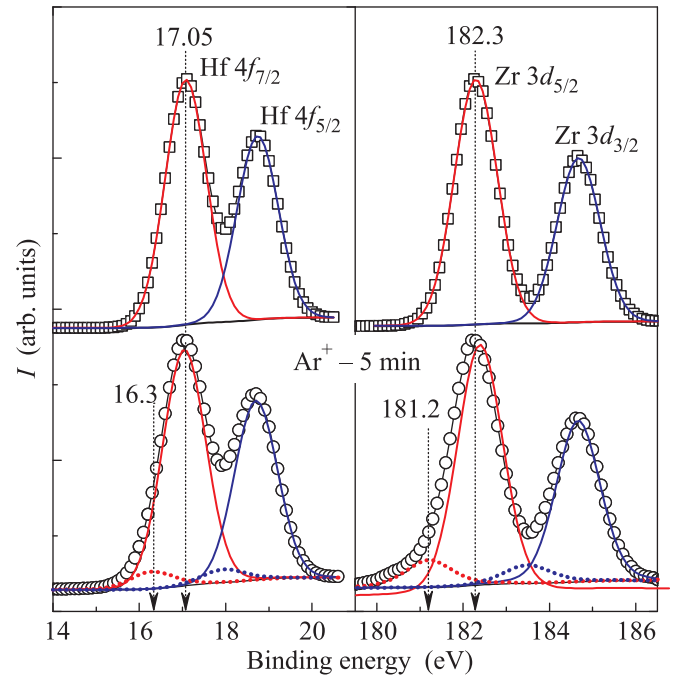


Рис. 2. (Цветной онлайн) РФЭС-спектры $Hf4f$ и $Zr3d$ исходной и после Ar^+ травления поверхности $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Символы — экспериментальные данные, линии — результаты разложения на отдельные компоненты: сплошные линии соответствуют стехиометрическим оксидам, пунктирные — нестехиометрическим

концентраций элементов $[O]/[Zr + Hf]$ с учетом нормировки данных для исходного образца на стехиометрический оксид в результате травления ионами Ar^+ становится равным 1.9. Можно сделать вывод, что травление $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ионами Ar^+ приводит к обеднению кислородом приповерхностной области пленки.

Этот вывод подтверждает сопоставление экспериментальных РФЭС валентной зоны с соответствующими расчетными спектрами для идеального кристалла $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и кристалла с вакансиями кислорода (рис. 3). Расчетные спектры удовлетворительно описывают эксперимент по ширине спектра и числу основных пиков, что свидетельствует о корректности используемой теоретической модели. Несимметричность пиков в расчетном спектре валентной зоны ранее наблюдалась для HfO_2 [10] и объясняется несовершенством (простотой) используемой теоретической модели РФЭС. Травление ионами аргона $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ приводит к уширению спектра, а также к формированию пика в диапазоне энергий выше потолка валентной зоны. Расчетные спектры $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ с вакансиями кислорода также демонстрируют пик в запрещенной зоне (см. вставку на

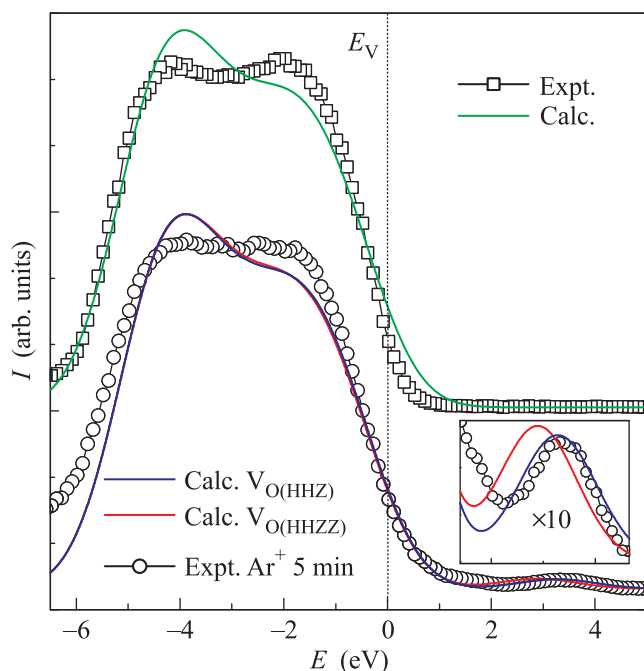


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальные РФЭС валентной зоны $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ до (квадратные символы) и после (круглые символы) травления Ag^+ , а также расчетные РФЭС для идеального кристалла (зеленая кривая) и кристалла с вакансиями O в различной координации (красная и синяя кривые)

рис. 3). Положение максимума расчетного пика для 3-координированной вакансии на 3.4 эВ выше края валентной зоны совпадает с положением экспериментального пика. Из этого можно однозначно заключить, что травление ионами Ag^+ приводит к формированию в $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ обедненного кислородом приповерхностного слоя.

Интенсивность расчетного пика в запрещенной зоне пропорциональна концентрации кислородных вакансий, и экспериментальный пик хорошо описывается теоретическим, полученным в расчете одной вакансии в 96 атомной суперячейке $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Следовательно, оценочное значение концентрации вакансий кислорода в исследуемой пленке после травления Ag^+ составляет $8.7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Расчетное значение атомного отношения $[\text{O}]/[\text{Zr} + \text{Hf}] \approx 1.97$ больше предсказанного из РФЭС основных линий металла и кислорода, и вызывает больше доверия, поскольку точность определения стехиометрии по данным РФЭС, как правило, не превышает 10%.

Формирование пика в РФЭС спектре с энергией выше потолка валентной зоны в результате травления ионами Ag^+ ранее наблюдалось для аморфных пленок HfO_2 и ZrO_2 [9, 10]. В обоих случаях, наря-

ду с пиком при энергии около 3 эВ выше края валентной зоны, связанного с вакансиями кислорода, в РФЭС спектре наблюдался второй не менее интенсивный пик при энергии около 1 эВ, природа которого не установлена. В случае $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ идентифицировать второй пик не удастся, однако факт того, что край валентной зоны после травления становится более пологим, не исключает наличия такого пика малой интенсивности. В отличие от $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, спектр которого демонстрирует пик малой интенсивности при энергии 3.4 эВ от края валентной зоны, для HfO_2 , и для ZrO_2 травление ионами Ag^+ со схожими параметрами дает значительно более интенсивный пик в запрещенной зоне примерно при той же энергии.

Спектры полной плотности состояний (TDOS — total density of states) и частичной плотности состояний (PDOS — partial density of states) $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, приведенные на рис. 4а, показывают, что валентная зона формируется в основном $2p$ электронными состояниями, зона проводимости — $\text{Hf}5d$ и $\text{Zr}4d$, причем вблизи дна зоны проводимости $\text{Zr}4d$ состояния дают больший вклад. Трехкоординированные вакансии кислорода формируют заполненное дефектное состояние в запрещенной зоне на 3.4 эВ, 4-координированные — на 3 эВ выше потолка валентной зоны. Для моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ расчеты в рамках аналогичного метода дают эти значения равными 3.1 и 2.7 эВ, соответственно [24]. Наличие вакансии кислорода также приводит к формированию состояний вблизи дна зоны проводимости, о чем свидетельствует сдвиг края зоны проводимости в запрещенную зону. Аналогичная особенность ранее наблюдалась для $m\text{-HfO}_2$ [18].

Дефектные состояния формируются преимущественно $5d$ и $4d$ электронами ближайших к вакансии (nn — nearest neighbor) атомов Hf и Zr соответственно (см. рис. 4а). Для 3-координированных вакансий ll атомы дают приблизительно равный вклад в формирование дефектного уровня. Для NHZZ вакансии один атом Zr дает дефектный пик PDOS в 2 раза более интенсивный, чем остальные атомы. Это указывает на преимущественную локализацию зарядовой плотности на одном атоме Zr, и подтверждается наибольшим изменением (уменьшением) значения эффективного заряда, рассчитанного на основе анализа заселенностей по Левдину. Анализ релаксации дефектной структуры показал, что этот атом смещается к центру вакансии на 0.04 Å, тогда как атомы Hf смещаются лишь на 0.01 Å, а второй атом Zr, который изначально был наиболее удален от вакансии, смещается от вакансии на 0.04 Å.

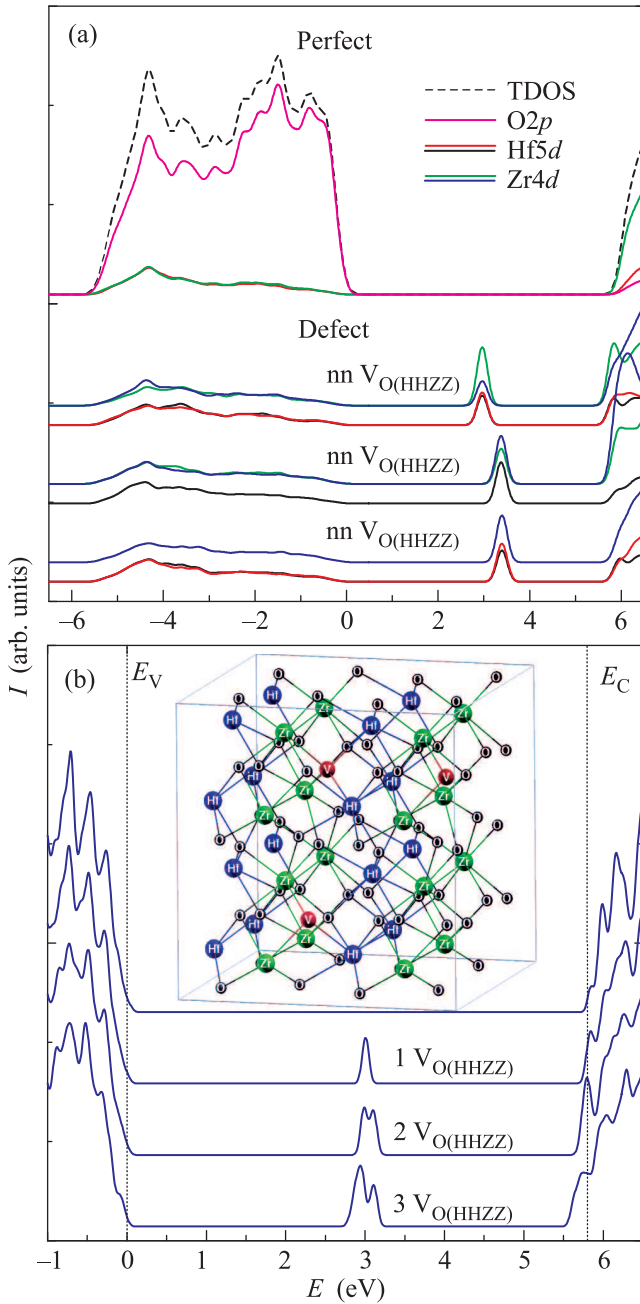


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – TDOS (пунктирная линия) и PDOS (сплошные линии) спектры бездефектного кристалла $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (сверху), а также PDOS для d электронов отдельных атомов Hf и Zr, ближайших к вакансии кислорода в NHZZ, NHZ и HZZ координации (снизу). (б) – TDOS спектры суперячейки $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ с одной, двумя и тремя вакансиями кислорода. Вставка: изображение суперячейки с выделенными красным атомами кислорода, подвергающимися удалению (синие шары – атомы Hf, зеленые шары – атомы Zr, черные – атомы O). Для наглядности спектры разнесены

Рассчитанные энергии формирования NHZ, HZZ и NHZZ нейтральных вакансий кислорода в $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ равны 5.41, 5.42 и 5.14 эВ соответственно. Значения для 3-координированных вакансий кислорода примерно на 0.1 эВ больше, а для 4-координированных на 0.2 эВ меньше соответствующих энергий формирования вакансий в моноклинных (m-) фазах HfO_2 и ZrO_2 , рассчитанных в рамках идентичного метода. Для $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ энергии формирования 3-координированных вакансий кислорода больше на ≈ 0.3 эВ, чем для 4-координированных, тогда как для $m\text{-HfO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$ это отличие на порядок меньше [5, 24]. Можно ожидать, что в результате ионного травления в приповерхностной области $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ будут доминировать именно NHZZ вакансии кислорода. Однако сопоставление расчетных и экспериментальных РФЭС валентной зоны указывает на обратный результат: экспериментальный дефектный пик описывается расчетным для NHZ (HZZ) вакансии (синяя линия на рис. 3). Данное обстоятельство требует дальнейших исследований.

Можно предположить, что за пик в РФЭС спектре выше края валентной зоны ответственны поливакансии кислорода (комплексы близкорасположенных вакансий кислорода), формирование которых в ходе ионного травления вполне вероятно. Однако было установлено, что удаление второго и третьего атомов кислорода из суперячейки $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ энергетически выгодно из NHZZ положения, причем вакансии расположены на значительном расстоянии (≥ 6 нм) друг от друга. Суперячейка $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ с выделенными тремя атомами кислорода, удаление которых наименее энергозатратно, представлена на рис. 4б. Две вакансии кислорода формируют два заполненных состояния в запрещенной зоне, три вакансии – три состояния, причем положения этих уровней практически совпадают с положением уровня единственной вакансии в суперячейке. Это указывает на слабое дефект-дефектное взаимодействие и позволяет рассматривать вакансии как независимые. Независимость вакансий подтверждают и значения энергий формирования второй и третьей вакансии кислорода в суперячейке, практически совпадающие с энергией формирования первой вакансии. Следовательно, формирование поливакансий кислорода в $o\text{-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ энергетически невыгодно. Интересно отметить, что для кубической, тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , напротив, установлена энергетическая выгодность кластеризации вакансий кислорода, такая, что вблизи одного атома Zr имеется не более двух вакансий кислорода [24]. Вероятно, по

этой причине травление пленки $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ионами Ar^+ приводит лишь к слабому обогащению металлом приповерхностной области по сравнению с пленками ZrO_2 [9] и HfO_2 [10].

В работе изучена атомная и электронная структура вакансий кислорода в орторомбической нецентросимметричной фазе $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Для исследуемой ALD пленки $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ установлены значения ширины запрещенной зоны 5.3 ± 0.2 эВ, а также энергия объемного плазмона 21.8 ± 0.3 эВ. Показано, что травление $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ионами Ar^+ приводит к появлению в РФЭС спектре $\text{Hf}4f$ и $\text{Zr}3d$ уровней дополнительных линий в области меньших энергий связи, а также появлению пика выше потолка валентной зоны. Квантово-химическое моделирование электронной структуры идеального и обедненного кислородом кристалла $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ однозначно указывает, что пик в РФЭС спектре выше края валентной зоны обусловлен кислородными вакансиями. Сопоставление расчетных и экспериментальных РФЭС спектров валентной зоны дает метод оценки концентрации вакансий кислорода в исследуемой пленке. Значение концентрации вакансий кислорода в $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ после травления Ar^+ составляет $8.7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Определены положения уровней дефекта в запрещенной зоне $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, обусловленные вакансией кислорода с различным атомным окружением. Установлено, что, хотя формирование 4-координированной вакансии кислорода наиболее энергетически выгодно, экспериментальный пик в РФЭС выше края валентной зоны описывается расчетным для 3-координированной вакансии. Формирование вакансий кислорода, удаленных друг от друга и, соответственно, не взаимодействующих между собой, более энергетически выгодно, чем формирование поливакансий кислорода.

Авторы благодарят А.М. Маркеева и А.Г. Черникову за синтез пленок $\text{o-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант # 14-19-00192. Моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ.

1. J. Müller, T.S. Böске, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhäus, U. Böttger, L. Frey, and T. Mikolajick, *Nano Lett.* **12**, 4318 (2012).
2. V.A. Pustovarov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, T.P. Smirnova, and A.P. Yelissev, *Thin Solid Films* **519**, 6319 (2011).
3. J. Robertson and R.M. Wallace, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **88**, 1 (2015).
4. V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, and D.R. Islamov, *Phys. Rep.* **613**, 1 (2016).

5. J. H. Hur, S. Park, and U. I. Chung, *J. Appl. Phys.* **112**, 113719 (2012).
6. D.R. Islamov, T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, C.H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 102906 (2015).
7. Д.Р. Исламов, А.Г. Черникова, М.Г. Козодаев, А.М. Маркеев, Т.В. Перевалов, В.А. Гриценко, О.М. Орлов, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 610 (2015).
8. M. Pešić, F.P.G. Fengler, L. Larcher, A. Padovani, T. Schenk, E.D. Grimley, X.H. Sang, J.M. LeBeau, S. Slesazek, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 4601 (2016).
9. C. Morant, A. Fernandez, A.R. Gonzalezlope, L. Soriano, A. Stampfl, A.M. Bradshaw, and J.M. Sanz, *Phys. Rev. B* **52**, 11711 (1995).
10. T.V. Perevalov, V.S. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, and V.V. Kaichev, *Microelectron. Eng.* **109**, 21 (2013).
11. Q.F. Zeng, A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, C.W. Xie, X.D. Zhang, J. Zhang, Q. Zhu, B.Q. Wei, I. Grigorenko, L.T. Zhang, and L.F. Cheng, *Acta Cryst. C* **70**, 76 (2014).
12. Т.В. Перевалов, Д.Р. Исламов, А.А. Сараев, *Письма в ЖТФ* **42**, 97 (2016).
13. S. Miyazaki, *Appl. Surf. Sci.* **190**, 66 (2002).
14. F. Ambriz-Vargas, G. Kolhatkar, R. Thomas, R. Nouar, A. Sarkissian, C. Gomez-Yanez, M.A. Gauthier, and A. Ruediger, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 093106 (2017).
15. R.I. Hegde, D.H. Triyoso, S.B. Samavedam, and B.E. White, *J. Appl. Phys.* **101**, 074113 (2007).
16. M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, and I. Sildos, *Nucl. Instrum. Meth. A* **537**, 251 (2005).
17. V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, C. Zhao, M. Caymax, T. Heeg, J. Schubert, Y. Jia, D.G. Schlom, and G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5917 (2004).
18. J.L. Gavartin, D. Munoz Ramo, A.L. Shluger, G. Bersuker, and B.H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 082908 (2006).
19. O. Renault, D. Samour, J.F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N.T. Barrett, and P. Besson, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3627 (2002).
20. R. Jiang, E.Q. Xie, and Z.F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142907 (2006).
21. T.S. Jeon, J.M. White, and D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 368 (2001).
22. S. Tsunekawa, K. Asami, S. Ito, M. Yashima, and T. Sugimoto, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1651 (2005).
23. I. Bepalov, M. Datler, S. Buhr, W. Drachsel, G. Rupprechter, and Y. Suchorski, *Ultramicroscopy* **159**, 147 (2015).
24. T.V. Perevalov and D.R. Islamov, *Microelectron. Eng.* **178**, 275 (2017).