

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ НА КРЕМНИИ

© 2008 г. Т. П. Смирнова*, В. В. Каичев**, Л. В. Яковкина*, В. И. Косяков*,
С. А. Белошапкин***, Ф. А. Кузнецов*, М. С. Лебедев*, В. А. Гриценко****

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, Новосибирск

**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук, Новосибирск

** Materials and Surface Science Institute, Limerick, Ireland

****Институт физики полупроводников СО Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 11.10.2006 г.

Методами эллипсометрии, электронной микроскопии и РФЭС показано, что в процессе синтеза пленок HfO_2 на кремнии протекает реакция взаимодействия слоя собственного оксида кремния с осаждаемым слоем HfO_2 с образованием аморфного промежуточного слоя. Показатель преломления этого слоя равен ≈ 1.6 и отличается от показателя преломления слоя HfO_2 (1.9–2.0) и SiO_2 (1.46). Проведено термодинамическое рассмотрение системы $\text{Si-SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-Hf}$, из которого следует, что только при небольших давлениях кислорода равновесной является композиция Si/HfO_{2-y} . С увеличением давления кислорода (эквивалентно появлению слоя собственного оксида) равновесной становится композиция $\text{Si/HfSiO}_4/\text{HfO}_{2-y}$.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени практически достигнута предельная степень интеграции электронных микросхем на основе композиции Si/SiO_2 [1, 2]. Так, при размере технологического узла равном 90 нм толщина диэлектрического затвора в планарных полевых транзисторах составляет 1.2 нм, или всего около 5 атомных слоев SiO_2 . Дальнейшая миниатюризация транзисторов может быть достигнута при замене оксида кремния на материалы с большим значением коэффициента диэлектрической проницаемости, так называемые “high-k”-диэлектрики.

Для обеспечения термодинамической стабильности композиции кремний/диэлектрик необходимо, чтобы вещество затворного диэлектрика не взаимодействовало с кремнием, а его компоненты не должны играть роль примесей, провоцирующих появление нежелательных уровней в запрещенной зоне диэлектрического слоя. Механическая устойчивость композиции достигается, если ее составляющие имеют хорошую адгезию и близкие значения коэффициентов термического расширения. Кроме того, диэлектрик не должен претерпевать фазовых переходов в интервале от комнатной температуры до температуры приготовления пленки. Термодинамические оценки, подкрепленные экспериментальными результатами по осаждению пленок и измерению их диэлектрических свойств, показали, что HfO_2 может оказаться перспективным материалом для микроэлектроники [3, 4]. Однако увеличение компонентности химической системы может привести к особенностям, с которыми технологи не сталкивались при использовании традиционной композиции Si/SiO_2 .

В настоящей работе исследованы химическое строение и структура пленок HfO_2 на монокристаллической кремниевой подложке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки HfO_2 толщиной 15–50 нм с $n = 1.9\text{--}2.0$ получали методом химического осаждения из газовой фазы с использованием в качестве исходного вещества дипивалоилметаната гафния $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ ($\text{dpm} = \text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COCHCO}(\text{CH}_3)_3$). Устройство экспериментальной установки и подробное описание методики синтеза диэлектрических слоев представлены в работе [4].

Особенности строения и химической связи исследованы в двух сериях образцов. При получении образцов серии А кремниевую подложку предварительно окисляли в атмосфере кислорода при 900°C до получения слоя SiO_2 толщиной ≈ 20 нм. Затем на него осаждали слой HfO_2 толщиной 30 нм. В образцах серии Б слой HfO_2 толщиной 30 нм осаждали на поверхность кремниевой подложки со слоем оксида толщиной ≈ 5 нм. Температура подложки в процессе синтеза составляла 650°C .

Толщину и показатель преломления пленок определяли методом эллипсометрии (ЛЭФ-3М, $\lambda = 632.8$ нм). Измерения проводили при 7 углах падения излучения на образец. Расчет производился путем решения обратной задачи по программе NELM с использованием однослойной, двухслойной и трехслойной моделей. Чтобы определить начальные приближения, для всех семи пар значений параметров ψ и Δ был проведен расчет по модели одно-

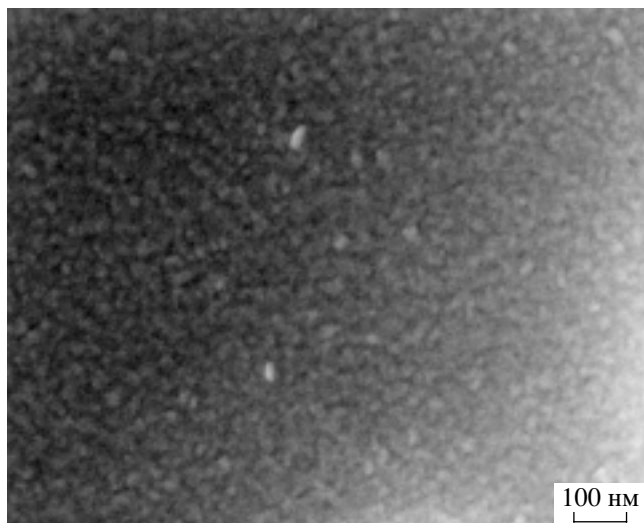


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности пленки HfO_2 синтезированной при температуре 650°C .

слоистой непоглощающей пленки методом номограмм с использованием программы NOMOGR.

Для исследования химического строения синтезированных пленок применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные получали на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно калибрована по положению пиков внутренних уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ) в спектрах поверхности золотой и медной фольги соответственно. Определение относительного содержания элементов в зоне анализа (глубина анализа 2–3 нм) осуществляли по интегральным интенсивностям РФЭС-линий с учетом коэффициентов атомной чувствительности [5]. Для детального анализа применяли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальный спектр раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Для определения профиля концентраций элементов по глубине использовали методику послыстного анализа. Контролируемое травление пленки осуществляли при ее облучении ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ. Плотность тока составляла ≈ 30 мкА/см², что обеспечивало скорость снятия слоев ≈ 1 –2 нм/мин [5].

Рентгенофазовый анализ пленок проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (излучение CuK_α , графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме, в диапазоне углов 2θ от 5° до 60° . В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического крем-

ния ($a = 5.4309$ Å). Идентификацию фазового состава осуществляли на основании данных [6, 7]. Морфологию поверхности пленок изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6700F. Для исследования вариации структуры пленки по толщине использовали метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Исследования образцов проводились на электронном микроскопе JEOL JEM-2010, работающем при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Для приготовления поперечных срезов использовали методику фокусированного ионного пучка (FEI FIB-200) [8]. Для защиты слоя HfO_2 в процессе FIB ионной бомбардировки на поверхность пленки напыляли слой углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура пленок. На рис. 1 приводится РЭМ-изображение поверхности пленки серии Б, синтезированной при 650°C . Видно, что пленка является однородной и имеет зернистое строение. Характерный размер зерен составляет единицы нанометров. Более детальную информацию о кристаллической структуре пленок удалось получить методом ПЭМВР (рис. 2). Так, на темнопольном изображении поперечного сечения образцов хорошо видны отдельные кристаллиты размером 5–20 нм в пленке HfO_2 . Кристалличность пленки подтверждается дифрактограммой локальной области слоя оксида гафния, представленной на вставке. В светлопольном изображении на границе раздела HfO_2/Si отчетливо проявляется наличие тонкого аморфного слоя толщиной ≈ 5 нм (возможно, SiO_2 или силикат гафния).

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза представляет собой моноклинную модификацию HfO_2 (рис. 3). После отжига при температуре 800°C в течение 1 ч рефлекссы на дифрактограммах пленок значительно сужаются, что может свидетельствовать об упорядочении моноклинной структуры (увеличении размеров кристаллитов).

Неоднородность строения пленки HfO_2 подтверждается данными эллипсометрии. Расчеты, проведенные с использованием трехслойной модели, показали наличие в образцах серии А трех слоев с показателями преломления 1.97 (HfO_2), 1.62 (предположительно $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$) и 1.46 (SiO_2) и толщинами 30, 2 и 16 нм соответственно. Данные эллипсометрии образца Б также хорошо описываются трехслойной моделью с показателями преломления 1.96, 1.59 и 1.46 для слоев толщиной 30, 4 и 4 нм соответственно. Значения показателя преломления 1.59–1.62 являются промежуточными между значениями показателя преломления для HfO_2 и SiO_2 . Это позволяет предположить, что промежуточный слой либо представляет собой неравновесную структуру с составом $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, плавно изменяющимся от HfO_2 до HfSiO_4 , либо мелкодисперсную

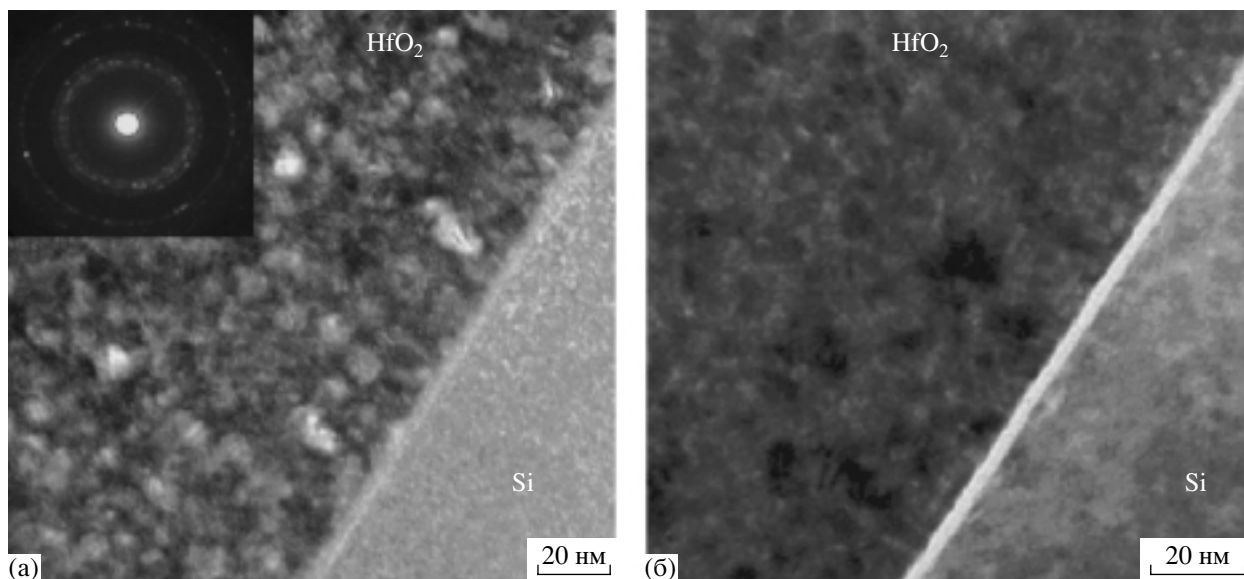


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поперечного среза образца из серии Б (а – темнопольное, б – светлопольное); на вставке – дифракционная картина

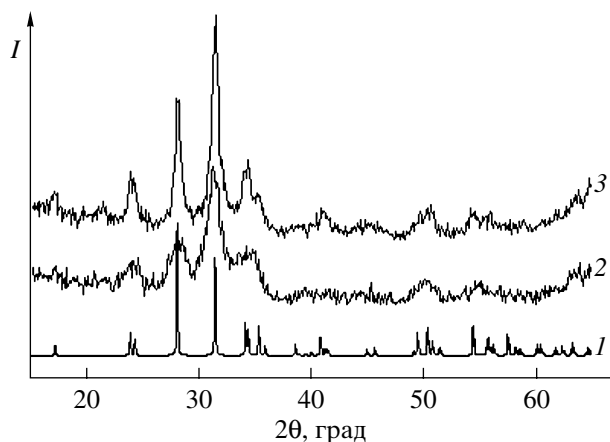


Рис. 3. Дифрактограммы моноκлинной фазы (карточка 34-104 HfO_2) (1) и пленок HfO_2 : синтезированной при 650°C (2), после отжига при 800°C в течение 5 мин (3).

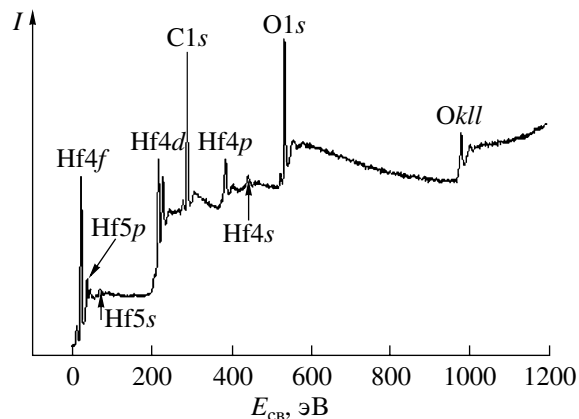


Рис. 4. Характерный обзорный РФЭС-спектр исходной поверхности пленки HfO_2 .

двухфазную смесь. Микрофотографии на рисунке 2 не позволяют сделать выбор между этими предположениями. Отметим, что измеренные значения толщины промежуточного слоя по данным микрофотографий поперечного сечения пленки и эллипсометрии хорошо согласуются между собой.

РФЭС-анализ. Химическое строение синтезированных пленок было исследовано методом РФЭС. На рис. 4 представлен обзорный спектр поверхности пленки серии А, на котором отчетливо проявляются линии Hf, O и C. Углерод локализован преимущественно на поверхности пленки, и его концентрация резко падает уже после 1 мин ионного травления. Следовательно, можно сделать вывод, что загрязнение поверхности углеродом происходит в результате ее контакта с атмосферой.

На рис. 5 и 6 представлены спектры Hf4f (а), Si2p (б) и O1s (в), записанные в ходе послойного анализа пленок серий А и Б, соответственно. Спектры 1 относятся к исходной поверхности пленок HfO_2 , спектры б, записанные после 20 мин ионного травления, – к границе пленка/подложка. Спектры 2 – 5 записаны после 1, 4, 7 и 10 мин травления.

Как известно, 4f-уровень гафния вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два подуровня $\text{Hf}4f_{7/2}$ и $\text{Hf}4f_{5/2}$. Соответственно, в спектре Hf4f исходной поверхности пленки наблюдаются две узкие линии в районе 16.6 и 18.3 эВ, относящиеся к гафнию в состоянии Hf^{4+} (рис. 5а, спектр 1). Спин-орбитальное расщепление – разница энергий связи уровней $\text{Hf}4f_{7/2}$ и $\text{Hf}4f_{5/2}$ – составляет 1.66 эВ. В литературе для HfO_2 приводятся значения энергии связи в диапазоне 16.3–17.1 эВ [9–12]. По мере приближения к границе раздела линия Hf4f

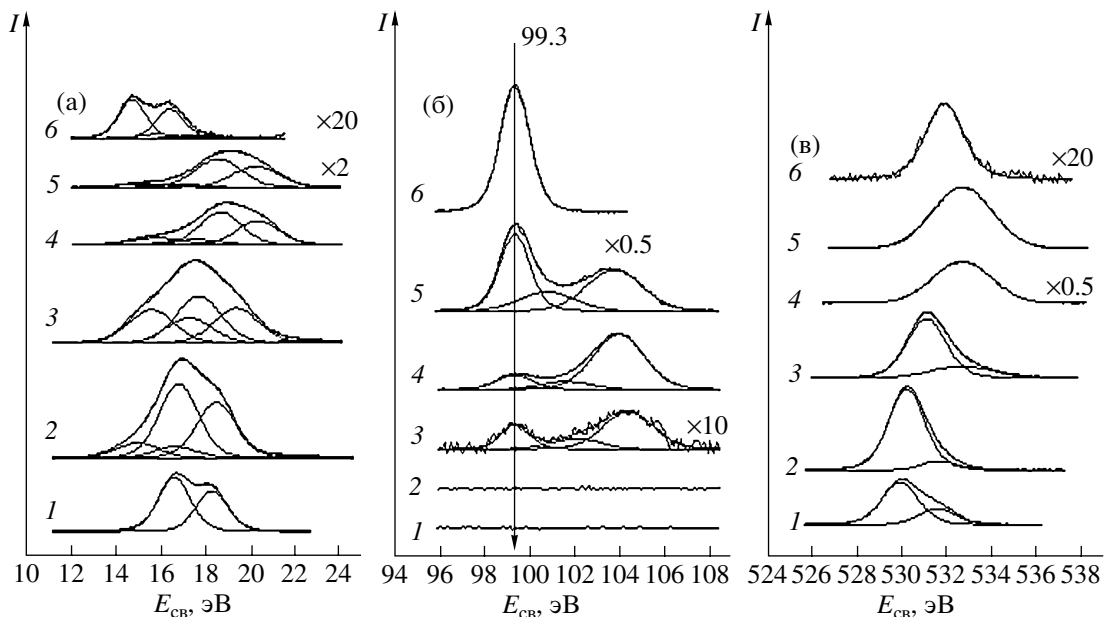


Рис. 5. Спектры Hf4f (а), Si2p (б) и O1s (в), записанные в ходе послойного анализа пленки HfO₂, выращенной на предварительно окисленной ($d_{\text{SiO}_2} = 20$ нм) кремниевой подложке при температуре 650°C.

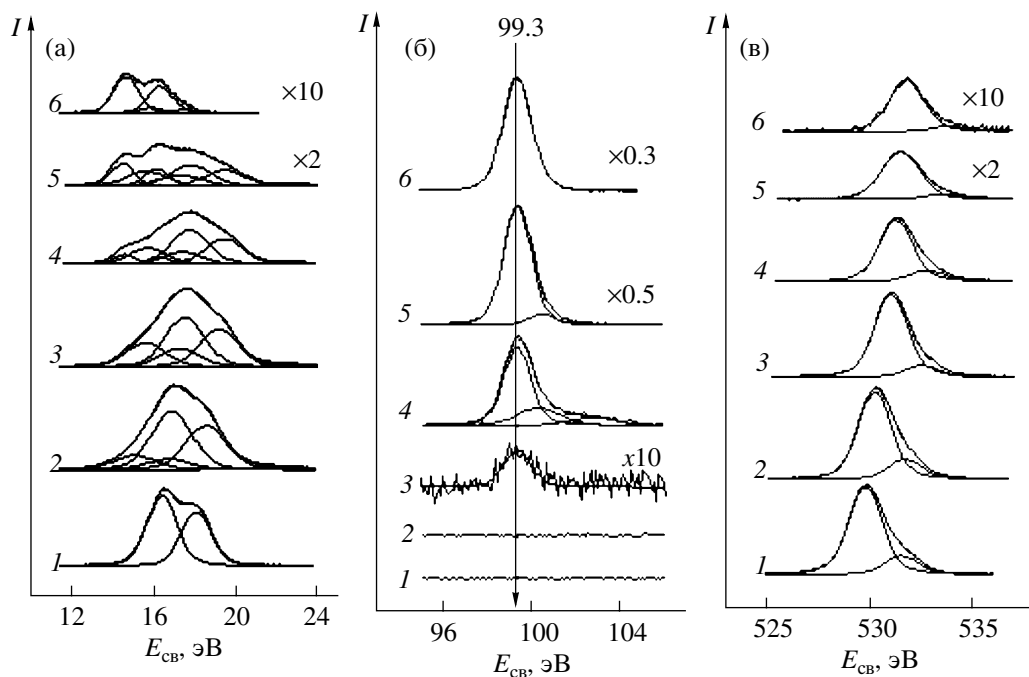


Рис. 6. Спектры Hf4f (а), Si2p (б) и O1s (в), записанные в ходе послойного анализа пленки HfO₂, выращенной на кремниевой подложке с оксидом ($d_{\text{SiO}_2} = 5$ нм) при температуре 650°C.

для обоих образцов плавно смещается в направлении больших энергий связи – максимум линии Hf4f_{7/2} смещается с 16.6 до 18.6 эВ. В соответствии с данными [13, 14] максимум линии Hf4f_{7/2} с образованием силикатов гафния в зависимости от стехи-

метрии может смещаться до 19.7 эВ. Дополнительный дублет с энергией связи Hf4f_{7/2} в районе 16 эВ соответствует гафнию в составе дефектной структуры HfO₂, образующейся под воздействием пучка Ag⁺ в ходе ионного травления. Близкие значения

энергии связи приводятся для низшего оксида гафния [15]. После 20 мин ионного травления наблюдается дублет с энергией связи $\text{Hf}4f_{7/2}$ в районе 15 эВ, что соответствует силициду гафния [13].

Трансформация линии $\text{Si}2p$ для образца А показана на рис. 5б. На исходной поверхности пленки, а также после 1 и 4 мин травления (спектры 1, 2 и 3) кремния нет. При дальнейшем травлении линия $\text{Si}2p$ проявляется в виде триплета с максимумами вблизи 99.3, 101–102 и ≈ 104 эВ. Пик при 99.3 эВ соответствует неокисленному кремнию (Si^0). Пик с максимумом при ≈ 104 эВ, очевидно, относится к Si^{4+} окисленному состоянию кремния – кремнию в составе SiO_2 [14]. Менее выраженный широкий пик с энергией связи вблизи 101–102 эВ соответствует силикатам гафния [14]. С увеличением глубины травления пленки (спектры 4 и 5) происходит увеличение интенсивности пика Si^0 и уменьшение интенсивности пика Si^{4+} . Спектр 6 содержит только пик в области 99.3 эВ, что соответствует практически полному удалению пленки. Энергия связи $\text{Si}2p$ в силициде гафния близка энергии связи для кремния [9]. Поэтому можно полагать, что этот пик представляет собой суперпозицию пиков Si^0 и Si^{4+} в силициде гафния.

Максимум пика $\text{O}1s$ для образца А достаточно резко смещается с 530 эВ (значение, характерное для кислорода в HfO_2) в направлении больших энергий связи по мере распыления пленки (рис. 5в). Так, для образца А положение линии $\text{O}1s$ в спектрах 4 и 5 составляет 532.7 эВ, что характерно для кислорода в составе SiO_2 [14]. Заметим, что в этом случае в спектрах $\text{Si}2p$ наблюдаются интенсивные пики в районе 104 эВ, положение которые также соответствуют SiO_2 . То есть в образцах серии А предварительно выращенный слой оксида кремния ($d_{\text{SiO}_2} = 20$ нм) в основном сохраняется, что хорошо согласуется с результатами эллипсометрии. В то же время, в спектрах $\text{Si}2p$ наблюдается линия и в районе 101–102 эВ (кремний в составе силикатов гафния). Следовательно, существует промежуточный слой толщиной 10–15 нм между собственно пленкой HfO_2 и кремниевой подложкой, состоящий из силиката гафния и оксида кремния.

Хотя РФЭ спектры для образца Б изменяются в ходе послойного анализа в основном подобным образом (рис. 6), имеются характерные отличия. Спектры 1–3 $\text{Hf}4f$ подобны таким же спектрам образца А. На спектрах 4–6 $\text{Hf}4f$ появляется ярко выраженное плечо в области низких энергий, соответствующее силициду гафния [13]. Такой же дублет с энергией связи $\text{Hf}4f_{7/2}$, равной 14.6 эВ наблюдается в спектре 6 образца серии А лишь после 20 мин травления. Как отмечалось ранее [16], образование силицида гафния возможно есть следствие диффузии гафния в кремний, который образуется в результате потери кислорода при травлении пленки ионами аргона. Наибольшие отличия наблюдаются в спектрах $\text{Si}2p$.

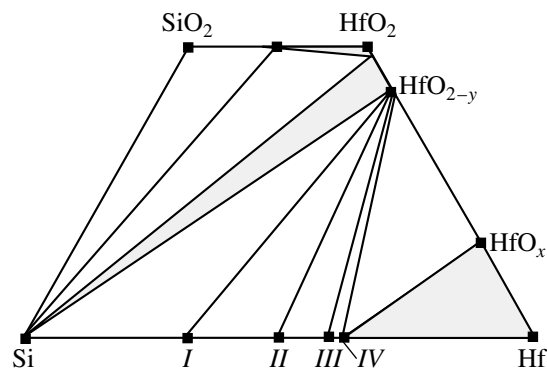


Рис. 7. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Si-SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-Hf}$ при температуре осаждения пленки HfO_2 на кремнии (650°C): Q – HfSiO_4 , I – Hf_2Si , II – Hf_3Si_2 , III – HfSi и IV – HfSi_2 (двухфазные области выделены серым цветом).

Для образца серии Б не обнаружены линии, характерные для кремния в составе SiO_2 . Так, в спектре записанном после 7 мин ионного травления, кроме острого пика вблизи 99.3 эВ, наблюдаются слабые пики в районе 100.3 и 102.7 эВ. Однако их положение соответствует силикатам гафния [14]. В спектрах $\text{O}1s$ по мере ионного травления наблюдается плавное изменение энергии связи с 530 до 531.5 эВ, что свидетельствует о плавном изменении химического состава синтезированной пленки от HfO_2 на поверхности до HfSi_xO_y на границе раздела HfO_2/Si . Аналогичный сдвиг линии $\text{O}1s$ наблюдался ранее для серии образцов $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$ при варьировании содержания гафния ($x = 0-1$) [14]. Таким образом, анализ РФЭ-спектров, данных эллипсометрии и электронной микроскопии показывает, что в процессе синтеза пленки HfO_2 протекает реакция взаимодействия слоя оксида кремния с осаждаемым слоем HfO_2 . Связи Si-O в тонком слое SiO_2 трансформируются в связи Hf-O-Si с образованием промежуточного слоя. Для образца А, с толстым (20 нм) предварительно выращенным слоем SiO_2 , между слоем оксида кремния и диоксида гафния образуется слой силиката гафния. При этом наблюдается лишь частичное превращение слоя SiO_2 . В образце Б с толщиной слоя собственного оксида ≈ 5 нм образуется промежуточный слой нестехиометричного силиката гафния.

Термодинамическое рассмотрение. Рассмотрим полученные результаты с термодинамической точки зрения. Для этого удобно воспользоваться изотермическим сечением фазовой диаграммы системы $\text{Si-SiO}_2\text{-HfO}_2\text{-Hf}$ при температуре осаждения пленки оксида гафния на кремнии (рис. 7). Пока в литературе нет сообщений о построении этого сечения по экспериментальным данным или на основе термодинамических расчетов. Для решения этой задачи воспользуемся информацией о фазовых диаграммах бинарных ограничивающих систем и экспери-

ментальными данными о фазовых равновесиях в системе Si–Hf–O. Найдено, что в системе Hf–Si образуются тугоплавкие силициды Hf_2Si , Hf_5Si_3 (эта фаза стабильна только при высоких температурах), Hf_3Si_2 , HfSi и HfSi_2 [17]. α -Модификация гафния, стабильная при 650°C , хорошо растворяет кислород: предельный состав твердого раствора HfO_x отвечает формуле $\text{HfO}_{0.206}$. Низкотемпературная модификация единственного оксида гафния HfO_{2-y} имеет заметную область гомогенности по кислороду – от ≈ 62 ат. % O до стехиометрического состава HfO_2 [18, 19]. В системе Si–O при $P_{\text{O}_2} = 0.21 \times 10^5$ Па SiO_2 является единственным оксидом [19]. В системе HfO_2 – SiO_2 обнаружен единственный силикат гафния HfSiO_4 [20].

Используя эту информацию, можно построить все возможные варианты триангуляции рассматриваемой системы, для выбора правильного варианта необходимы дополнительные данные. Вывод о стабильности композиции Si/HfO₂ был получен на основе термодинамических расчетов в работах [13, 21–25]. Однако его нельзя считать окончательным из-за неполноты постановки задачи. Действительно, для отбора единственного варианта из 28 возможных схем триангуляции необходимо принимать во внимание все соединения, присутствующие в системе. В проводимых расчетах учитывали только два интерметаллида – HfSi и HfSi₂, возможность образования остальных силицидов не рассматривалась. Более надежны экспериментальные данные по осаждению пленок HfO₂ на кремнии [4, 9, 16], которые свидетельствуют о термодинамической стабильности композиции Si/HfO₂. Этому результату отвечает единственный вариант триангуляции фазовой диаграммы системы Si–SiO₂–HfO₂–Hf, показанный на рис. 7. На нем выделены области двухфазных равновесий, в которых твердые растворы HfO_x и HfO_{2-y} сосуществуют с фазами постоянного состава. Положение конод внутри этих областей однозначно связано с давлением кислорода в системе. При небольших давлениях конода проходит внутри области Si–HfO_{2-y}. При определенном давлении сосуществование HfO₂ и Si заменяется равновесием HfO₂–HfSiO₄. При этом композиция Si/HfO_{2-y} становится нестабильной. Термодинамически стабильной композицией в этом случае является Si/HfSiO₄/HfO_{2-y}. Стехиометрический параметр y определяется величиной парциального давления кислорода в газовой фазе, контактирующей с композицией пленка/подложка. Наличие тонкой оксидной пленки на поверхности кремния эквивалентно локальному повышению давления кислорода и поэтому должно приводить к образованию слоя силиката гафния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов эллипсометрии, электронной микроскопии и РФЭС показано, что в процессе синтеза пленок HfO₂ протекает реакция взаимодействия слоя собственного оксида кремния с осаждаемым слоем HfO₂ с образованием аморфного промежуточного слоя. Состав этого слоя с показателем преломления ≈ 1.6 соответствует $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$.

Проведено термодинамическое рассмотрение системы Si–SiO₂–HfO₂–Hf, из которого следует, что только при небольших давлениях кислорода в системе равновесной является композиция Si/HfO_{2-y}. С увеличением давления кислорода (эквивалентно появлению слоя собственного оксида) равновесной становится композиция Si/HfSiO₄/HfO_{2-y}. Таким образом, выводы, полученные на основании термодинамического рассмотрения, совпадают с экспериментальными данными.

Авторы благодарят В.С. Даниловича и Шубина Ю.В. за измерения, проведенные с использованием методов РЭМ и РФА соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (05-03-32-393а), СО РАН (интеграционный проект № 97) и гранта Президента РФ по поддержке научных школ (РФ № 4419.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Packan P.A. Pushing the limits // Science. 1999. V. 285. № 5436. P. 2079–2082.
2. Buchanan D.A., Lo S.-H. Reliability and Integration of Ultra-Thin Gate Dielectrics for Advanced CMOS // Microelectron. Eng. 1997. V. 36. P. 13.
3. Robertson J. High Dielectric Constant Oxides // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265–291.
4. Яковкина Л.В., Кичай В.Н., Смирнова Т.П. и др. Синтез и свойства тонких пленок HfO₂ // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1474–1479.
5. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed by Wagner C.D. et al. Muilenberg: Perkin-Elmer, Minnesota. 1978.
6. ICDD/JCPDS database of crystallographic data: www.icdd.com.
7. Aarik J, Aidla A., Kiisler A.-A. et al. Influence of Substrate Temperature on Atomic Layer Growth and Properties of HfO₂ Thin Films // Thin Solid Films. 1999. V. 340. P. 110–116.
8. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. A Review of Focused Ion Beam Milling Techniques for TEM Specimen preparation // Micron. 1999. V. 30. P. 197–204.
9. Cho M.-H., Roh Y.S., Whang C.N. et al. Thermal Stability and Structural Characteristics of HfO₂ Films on Si(100) Grown by Atomic Layer Deposition // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 3. P. 472–474.
10. Renault O., Samour D., Damlencourt J.-F. et al. Besson P. HfO₂/SiO₂ Interface Chemistry Studied by Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 19. P. 3627–3629.

11. *Sha L., Puthenkovilakam R., Lin Y.-S., Chang J.P.* Ion-Enhanced Chemical Etching of HfO_2 for Integration in Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2003. V. 21. № 6. P. 2420–2427.
12. *Fang Q., Zhang J.-Y., Wang Z. et al.* Interface of Ultrathin HfO_2 Films Deposited by UV-Photo-CVD // *Thin Solid Films.* 2004. V. 453–454. P. 203–207.
13. *Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M.* Hafnium and Zirconium Silicates for Advanced Gate Dielectrics // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 484–492.
14. *Kato H., Nango T., Miyagawa T. et al.* Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Characterization of High-Permittivity Hafnium and Zirconium Silicate Films // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. P. 1106–1111.
15. *Suzer S., Sayan S., Banaszak Holl M.M. et al.* Soft X-ray Photoemission Studies of Hf Oxidation // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003. V. 21. P. 106–109.
16. *Lee J.-H.* Ternary Phase Analysis of Interfacial silicates Grown in HfO_2/Si and $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ Systems // *Thin Solid Films.* 2005. V. 472. P. 317–322.
17. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. Справочное руководство в 4-х томах. Т. II. М.: Физматгиз, 1962.
18. *Rudy E., Stecher P.* Contribution to the Constitution of the System Hafnium-Oxygen // *J. Less-Common Met.* 1963. V. 5. P. 78.
19. *Domagala R.F., Ruh R.* The Hafnium-Oxygen System // *Am. Soc. Metals Trans. Quart.* 1965. V. 58. № 2. P. 164.
20. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Наука, 1969.
21. *Агеева Д.Л.* Диаграммы состояния неметаллических систем // *Итоги науки.* 1966. Вып. 1.
22. *Beyers R.* Thermodynamic Considerations in Refractory Metall-Silicon-Oxygen Systems // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. № 1. P. 147–152.
23. *Hubbard K.J., Schlom D.C.* Thermodynamic Stability of Binary Oxides in Contact With Silicon // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. P. 2757–2776.
24. *Gutowski M., Jaffe J.E., Liu C.-L. et al.* Thermodynamic Stability of High-K Dielectric Metal Oxides ZrO_2 and HfO_2 in Contact With Si and SiO_2 // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. № 11. P. 1897–1899.
25. *Navrotsky A.* Thermochemical Insights Into Refractory Ceramic Materials Based on Oxides with Large tetravalent cations // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 1883–1890.