

## Строение и электронная структура нестехиометрического обогащенного металлом $ZrO_x$

В. А. Гриценко<sup>+\*×</sup>, Т. В. Перевалов<sup>+\*1)</sup>, В. А. Володин<sup>+\*</sup>, В. Н. Кручинин<sup>+</sup>, А. К. Герасимова<sup>+</sup>,  
И. П. Просвирин<sup>°</sup>

<sup>+</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>×</sup>Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

<sup>°</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 4 июня 2018 г.

После переработки 3 июля 2018 г.

Атомная и электронная структура нестехиометрического обогащенного металлом оксида циркония, синтезированного методом ионно-лучевого распыления металлической мишени в атмосфере кислорода, исследовалась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, спектроэллипсометрии и квантово-химического моделирования. Установлено, что  $ZrO_{x<2}$  состоит из  $ZrO_2$ , металлического Zr и субоксидов циркония  $ZrO_y$ . Для  $ZrO_y$  проведена оценка параметра стехиометрии. Показано, что оптические свойства  $ZrO_{x<2}$  определяются металлическим Zr. На основе пространственных флуктуаций химического состава предложена модель флуктуации ширины запрещенной зоны и потенциала для электронов и дырок в  $ZrO_{x<2}$ .

DOI: 10.1134/S0370274X18160026

В настоящее время оксид циркония привлекает большой интерес благодаря перспективам использования в качестве активной среды элементов энерго-независимой памяти, основанной на хранении заряда на ловушках (Charge Trap Flash memory – CTFM) [1–3], а также на эффекте обратимого переключения диэлектрической пленки из высокоомного состояния в низкоомное при протекании импульса тока (Resistive Random Access memory – RRAM) [4–6]. Известно, что ключевым дефектом, определяющим электронные свойства  $ZrO_2$  и других high- $\kappa$  диэлектриков, является вакансия кислорода [7, 8]. Для работы CTFM активный диэлектрический слой должен иметь высокую концентрацию дефектов ( $> 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), выступающих в качестве глубоких ловушек для инжектированных электронов и дырок. Такими ловушками в  $ZrO_2$  являются вакансии кислорода [9]. В качестве запоминающей среды в RRAM, как правило, используются обедненные кислородом нестехиометрические пленки оксида [4, 5]. Резистивный эффект описывается филаментарной моделью, заключающейся в структурной перестройке под воздействием импульса тока локальной области диэлектрика за счет разрыва/восстановления связей металл-

кислород и формировании высокой концентрации дефектов, которые формируют проводящий канал нанометровой толщины [10]. Таким образом, перспективным материалом для RRAM и CTFM является нестехиометрический оксид циркония  $ZrO_{x<2}$ .

Ранее было показано, что метод ионно-лучевого распыления металлической мишени в атмосфере кислорода (Ion Beam Sputtering Deposition – IBSD) позволяет синтезировать пленки  $ZrO_{x<2}$  с различным атомным отношением  $x = [O]/[Zr]$ , которое изменяется за счет варьирования парциального давления кислорода в ростовой камере [11, 12]. Однако строение (атомная структура) и электронная структура  $ZrO_{x<2}$  в настоящее время не установлена. В свою очередь, понимание влияния стехиометрии на электронную структуру оксида циркония открывает возможность управления его физическими (электрическими и оптическими) свойствами.

Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структуры нестехиометрического обогащенного металлом оксида циркония  $ZrO_{x<2}$ , синтезированного методом IBSD. Исследование проводится с использованием фотоэлектронной спектроскопии, первопринципного квантово-химического моделирования, комбинационного рассеяния света и спектроэллипсометрии.

<sup>1)</sup>e-mail: timson@isp.nsc.ru

Аморфные пленки оксида циркония толщиной  $\approx 50$  нм синтезированы на установке SOURCERER (Veeco-Ion Tech, Inc.) на пластинах Si: поверхность (100),  $n$ -тип,  $5-7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Пластины перед загрузкой травились в растворе HF для удаления естественного оксида. Мишени циркония ( $Zr > 99.9\%$ ) распылялись пучком ионов  $Ar^+$  в присутствии кислорода высокой чистоты ( $O_2 > 99.999\%$ ). Энергия ионов в пучке  $1.2 \text{ кэВ}$ , плотность ионного тока на поверхности мишени  $\sim 1 \text{ мА/см}^2$ . Перед подачей газов камера откачивалась до давления  $\sim 10^{-5} \text{ Па}$ . В процессе распыления при одновременной подаче рабочих газов  $Ar$  и  $O_2$  давление не превышало  $\sim 10^{-2} \text{ Па}$ . Температура подложки в процессе синтеза не превышала  $350 \text{ К}$ . Содержание кислорода в пленке  $ZrO_x$  менялось варьированием парциального давления кислорода  $P(O_2)$  регулятором расхода газа. Образцы  $ZrO_x$  выращены при  $P(O_2) = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  и  $9.0 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Образец металлического циркония изготовлен в виде полированной и химически очищенной от оксида пластинки из материала Zr мишени.

Состав пленок анализировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе SPECS, с использованием полусферического анализатора PHIIBOS-150-MCD-9 и монохроматора FOCUS-500 (излучение  $AlK\alpha$ ,  $1486.74 \text{ эВ}$ ,  $200 \text{ Вт}$ ). Определение относительного содержания Zr и O в зоне анализа (глубина  $6 \text{ нм}$ ) осуществлялось по интегральным интенсивностям основных линий Zr и O, скорректированных на коэффициенты атомной чувствительности элементов. Форма линий аппроксимировалась в виде свертки функций Лоренца и Гаусса, фон вычитался по методу Ширли.

Квантово-химические расчеты проводились в пакете QUANTUM ESPRESSO в рамках теории функционала плотности в модели периодических ячеек с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, воспроизводящим значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 5.5 \text{ эВ}$  аморфного  $ZrO_2$  [13]. Энергия отсечки разложения волновых функций валентных электронов  $Zr 4s^2 4p^6 5s^2 5d^2$  и  $O 2s^2 2p^4$  по базису из плоских волн  $1050 \text{ эВ}$ .  $ZrO_{x < 2}$  моделировался удалением атомов O в моноклинной суперячейке ( $m\text{-}ZrO_2$ ). Выбор данной фазы обусловлен ее стабильностью и структурной близостью к аморфной. Положение нескольких вакансий O в структуре осуществлялось по методике, описанной в [14]. РФЭС-спектры рассчитывались суммированием парциальных плотностей заполненных состояний с весовыми множителями, равными соответствующим значениям сечения фотоионизации, и сглаживанием по Гауссу с  $\sigma = 0.7 \text{ эВ}$ .

Структурные свойства  $ZrO_x$  также исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия  $Ar^+$  лазера с длиной волны  $514.5 \text{ нм}$ . Использовался спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ . Мощность лазерного пучка, доходящего до образца,  $2 \text{ мВт}$ .

Дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения определялись с помощью эллипсометра "Спектроскан": спектральное разрешение  $2 \text{ нм}$ , время записи одного спектра  $20 \text{ с}$ , угол падения луча света на образец  $70^\circ$ . Измерения проводились в диапазоне длин волн  $250-900 \text{ нм}$ . Использовалась четырехзонная методика измерений с усреднением по всем зонам. В расчетах использовалась оптическая модель: изотропная подложка – изотропная однородная пленка – среда. Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов осуществлялась, как описано в [15].

РФЭС-спектр  $Zr 3d$  пленки, синтезированной при  $P(O_2) = 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ , хорошо описывается одним дублетом с положением максимума  $Zr 3d_{5/2}$  ( $182.3 \text{ эВ}$ ), отвечающим  $Zr^{4+}$ , и совпадающим с данными для стехиометрического  $ZrO_2$   $181.9-182.3 \text{ эВ}$  [16, 17] (рис. 1). Для пленки, синтезированной при

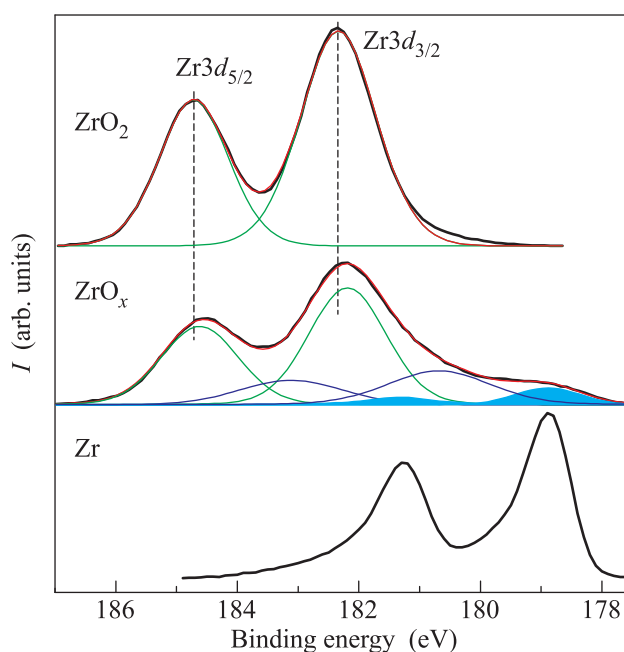


Рис. 1. (Цветной онлайн) РФЭС  $Zr 3d$  линии  $ZrO_2$ ,  $ZrO_x$  и Zr (черные кривые) и их разложение на компоненты: сигнал от  $ZrO_2$  – зеленые, от субоксида Zr – синие, от Zr – голубые, сумма компонент – красные

$P(O_2) = 1.8 \cdot 10^{-3}$  Па наряду с наиболее интенсивным дублетом  $Zr3d_{5/2}$  (182.2 эВ) наблюдается плечо со стороны меньших значений энергии связи. Разложение этого спектра на отдельные компоненты позволяет выявить два дублета  $Zr3d$  с максимумами  $Zr3d_{5/2}$  при энергиях 178.9 и 180.7 эВ. Низкоэнергетический сигнал обусловлен металлическим Zr (рис. 1). Дублет с максимумом  $Zr3d_{5/2}$  при 180.7 эВ обусловлен Zr в более низких степенях окисления, чем в  $ZrO_2$ , характерных для субоксидов циркония  $ZrO_y$  ( $y = 1/3, 2/5, 5/12, 1/2, 2/3, 1, 3/2$ ) [18]. Анализ интегральных интенсивностей сигналов позволил установить, что исследуемая пленка  $ZrO_{x < 2}$  состоит из  $ZrO_2$  на 67%,  $ZrO_y$  на 24% и Zr на 9%.

Анализ РФЭС линий  $O1s$  и  $Zr3d$  для  $ZrO_x$  дает оценку соотношения атомных концентраций элементов  $x \approx 1.7$ . Поскольку точность метода, как правило, около 10%, атомное отношение  $[O]/[Zr]$  также оценивалось из сопоставления экспериментального и рассчитанного из первых принципов РФЭС валентной зоны, как это предложено для  $HfO_2$  и  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  [19, 20]. Суть метода в подборе концентрации вакансий O в модельной структуре оксида, при которой интенсивность расчетного РФЭС пика выше потолка валентной зоны  $E_V$  хорошо согласуется с экспериментальной. Метод базируется на согласии расчетного РФЭС объемного кристалла с экспериментальным для аморфной пленки. Сопоставление расчета и эксперимента предполагает, что РФЭС пик выше  $E_V$  формируется в равной степени вакансиями O и металлическим Zr, поэтому спектр реальной пленки  $ZrO_x$  сложного состава можно описать теоретическим для модели структуры оксида с однородным распределением вакансий O.

Для  $ZrO_x$  в РФЭС наблюдается пик с максимумом при энергии примерно на 2 эВ выше  $E_V$  (рис. 2). Аналогичная особенность наблюдалась для пленок  $ZrO_2$ , облученных  $Ag^+$  [21], и связывалась с кислородным обеднением. Расчетный РФЭС  $m-ZrO_2$ , в котором на 24 атома приходится две вакансии O ( $[O]/[Zr] = 1.75$ ) слегка недооценивает, а спектр для той же суперячейки с тремя вакансиями O ( $[O]/[Zr] = 1.625$ ) переоценивает интенсивность экспериментального пика. При этом положение и ширина пика хорошо согласуются с экспериментальным. Таким образом, первопринципные расчеты подтверждают экспериментально определенное значение  $x = 1.7$ . Поскольку  $ZrO_{1.7}$  состоит на 24% из субоксида  $ZrO_y$ , оценочное значение  $y$  составляет 1.5. Стабильность  $Zr_2O_3$  изучалась в [18, 22].

В отличие от эксперимента расчетная валентная зона  $ZrO_2$  более узкая состоит из двух несиммет-

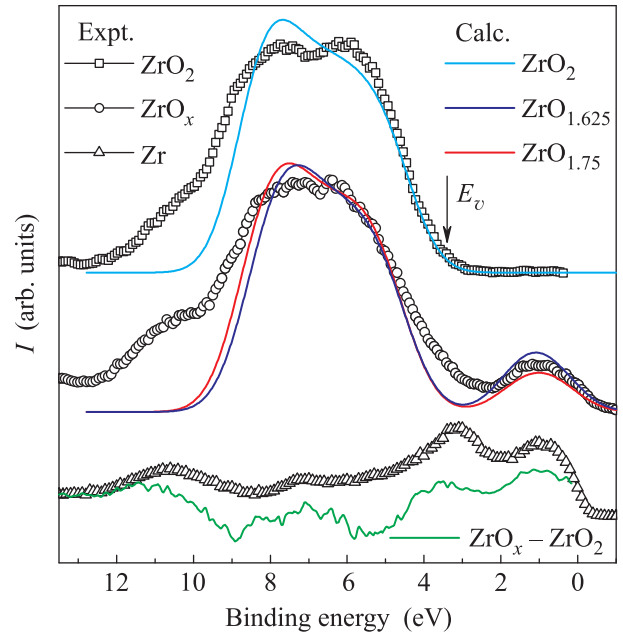


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные (символы) РФЭС валентной зоны  $ZrO_2$ ,  $ZrO_x$  и Zr, а также расчетные РФЭС  $m-ZrO_2$  без дефектов и с различной концентрацией вакансий O

ричных пиков, что характерно также для  $HfO_2$  и  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  и объясняется простотой теоретической модели. Кроме того, эксперимент для  $ZrO_2$  демонстрирует пик при энергии связи около 10 эВ, интенсивность которого выше для пленки  $ZrO_{1.7}$ . Данный пик обусловлен металлическим Zr, РФЭС которого имеет максимум при этой энергии. Вероятно, в  $ZrO_2$  концентрация металлического Zr мала настолько, что РФЭС-сигнал от него не идентифицируется в спектре  $Zr3d$  линии оксида. В работе [21] в РФЭС  $ZrO_2$  данная особенность отсутствует. Для пленки  $ZrO_{1.7}$  эксперимент демонстрирует уширение спектра валентной зоны за счет наложения сигнала от металлического Zr. Как можно видеть, металлический Zr также дает вклад в формирование пика РФЭС выше  $E_V$ , как и вакансии O.

В спектрах КРС пленки  $ZrO_2$  видны сигналы от подложки Si: линия от длинноволнового оптического (O) фона на  $520.3 \text{ см}^{-1}$ , а также от двух-фононного рассеяния – два акустических фоновых (2A)  $303 \text{ см}^{-1}$ , акустический плюс оптический фоновый (A + O)  $621 \text{ см}^{-1}$  и два оптических фоновых (2O)  $\approx 970 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Пленка прозрачна в видимом свете и действует как просветляющее покрытие: сигнал от подложки выше, чем в случае Si без  $ZrO_2$ . Пики с частотами меньше  $150 \text{ см}^{-1}$  – результат неупругого рассеяния света на молекулах воздуха. Из анали-

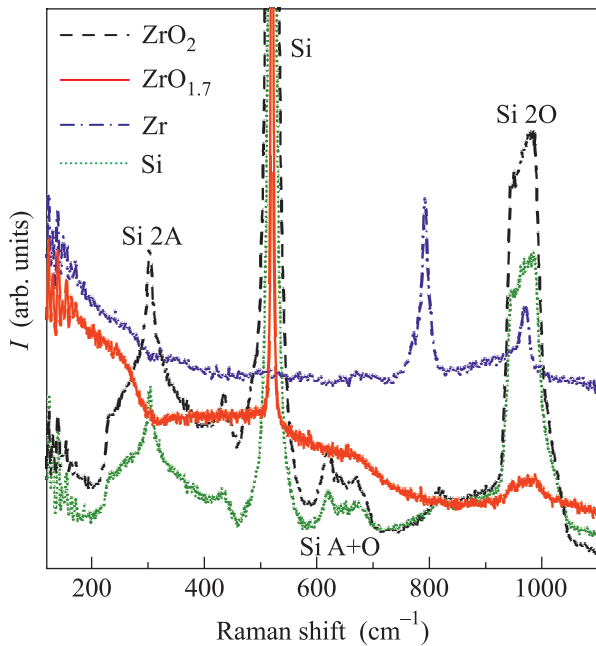


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры КРС пленок  $ZrO_2$ ,  $ZrO_{1.7}$ , а также Si подложки и металлического Zr

за колебательных мод  $ZrO_2$  [23, 24] следует, что его спектр КРС должен содержать пики в районе 300, 400 и 600  $cm^{-1}$ . На фоне особенностей от подложки вклад от данных пиков  $ZrO_2$  различить невозможно.

Пленка  $ZrO_{1.7}$  полупрозрачна в зеленом свете, сигнал от подложки сильно ослаблен. В спектре КРС наблюдается “акустическое плечо” в области частот менее 300  $cm^{-1}$ , которое имеется в спектре Zr. Следовательно, данная особенность связана с присутствием в пленке кластеров Zr: вклад от фононов, локализованных в кластерах Zr, либо от поверхностных фононов на границе кластеров Zr. В спектре также проявляются особенности в районе 970  $cm^{-1}$ , которые по форме отличаются от (2O) пиков подложки. Вероятно, это вклад от валентных колебаний связей Zr–O [25], либо двухфононные особенности от колебательных мод, однофононное рассеяние от которых запрещено правилами отбора. В спектре Zr присутствуют пики с частотами 790 и 970  $cm^{-1}$ , которые также могут быть обусловлены колебаниями Zr–O от естественного окисла, либо двухфононными особенностями от колебательных мод Zr.

Спектр оптического поглощения  $\alpha(h\nu)$  в диапазоне энергий кванта 1.2–5.0 эВ для пленки  $ZrO_{1.7}$  практически совпадает со спектром Zr (рис. 4а). Для  $ZrO_2$  в данном диапазоне энергий поглощение отсутствует. Для  $ZrO_{1.7}$  и Zr наблюдается аномальная дисперсия показателя преломления  $n(h\nu)$  при  $h\nu < 4.0$  эВ: монотонное уменьшение с ростом энер-

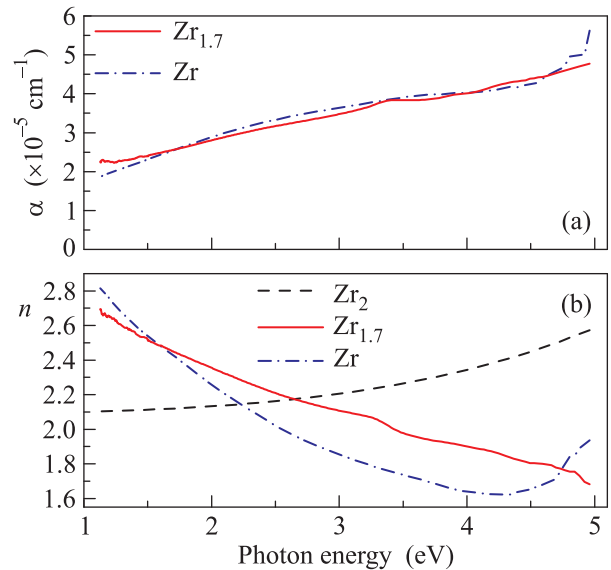


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектральные зависимости  $\alpha(h\nu)$  (а) и  $n(h\nu)$  (б) в  $ZrO_2$ ,  $ZrO_{1.7}$  и Zr

гии кванта (рис. 4б).  $ZrO_2$  имеет характерную для диэлектриков нормальную дисперсию  $n(h\nu)$  в диапазоне  $h\nu < E_g$ : значение  $n(h\nu)$  монотонно возрастает от 2.10 до 2.57 с ростом энергии кванта. Полученные спектры для Zr и  $ZrO_2$  хорошо согласуются с литературными данными [26]. Таким образом, спектроскопические измерения подтверждают наличие металлической фазы в исследуемой нестехиометрической пленке  $ZrO_{1.7}$  и показывают, что ее оптические свойства определяются металлическим Zr.

Модельная структура  $ZrO_x$ , предполагающая расположение  $ZrO_y$  либо на границе  $ZrO_2/Zr$  либо в объеме  $ZrO_2$ , представлена на рис. 5а. В данной модели флуктуации химического состава  $ZrO_x$  вызывают локальные флуктуации  $E_g$  в диапазоне 0–5.5 эВ и потенциала для электронов и дырок. Зная значения электронного сродства  $ZrO_2$   $\chi = 2.1$  эВ [13] и работы выхода Zr  $W = 4.1$  эВ, можно построить энергетическую диаграмму  $ZrO_x$  (рис. 5а). Максимальный масштаб флуктуаций положения дна зоны проводимости  $E_C$  и  $E_V$  в  $ZrO_x$  составляет 2.0 и 3.4 эВ соответственно. Следовательно, кластеры Zr в  $ZrO_x$  являются глубокими потенциальными ямами для инжектированных электронов и дырок. Это позволяет использовать  $ZrO_{x < 2}$  в качестве запоминающей среды элементов флэш-памяти, при условии низкой концентрации ловушек, через которые возможно растекание заряда.

В отличие от модели флуктуации потенциала Шкловского–Эфроса, основанной на пространственных флуктуациях концентрации заряженных доно-

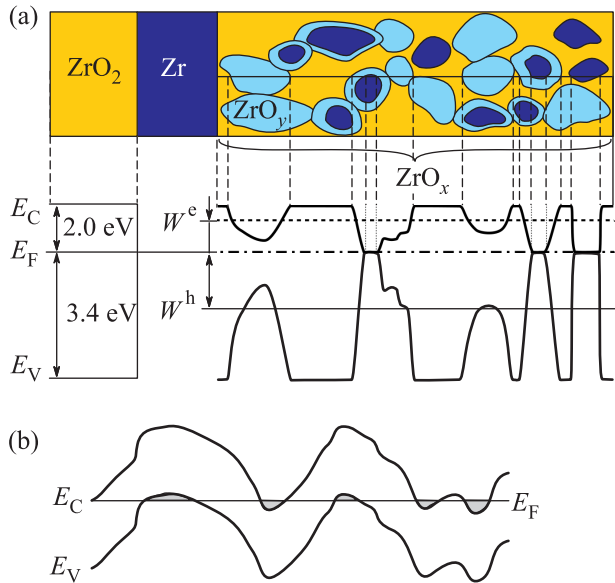


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Двумерная модель строения  $ZrO_{x<2}$  и энергетическая диаграмма для произвольно выбранного сечения такой структуры в контакте с  $ZrO_2/Zr$ . (б) – Одномерная модель флуктуаций потенциала Шкловского–Эфроса

ров и акцепторов в компенсированном полупроводнике и неизменном значении  $E_g$  [27] (рис. 5б), в  $ZrO_x$  имеет место нейтральность в каждой точке пространства. Кроме того, в  $ZrO_x$  локальное электрическое поле для электронов и дырок направлено в одну сторону и способствует их локализации в одной локальной области пространства. Проводимость полупроводников с флуктуациями потенциала описывается теорией протекания и осуществляется за счет возбуждения электронов/дырок с уровня Ферми  $E_F$  на уровень протекания для электронов  $W^e$ /дырок  $W^h$  [27]. Аналогичная модель структуры  $HfO_x$  и теория протекания объясняют температурную зависимость проводимости в низкоомном состоянии элемента RRAM на основе  $HfO_x$  [28].

Итак, изучена атомная и электронная структура  $ZrO_{x<2}$ , синтезированного методом IBSD. По данным фотоэлектронной спектроскопии в  $ZrO_x$  состоит из стехиометрического  $ZrO_2$ , металлического Zr и субоксидов  $ZrO_y$ . Рамановское рассеяние и спекроэллипсометрия подтверждает наличие металлической фазы. Установлено атомное отношение  $x = 1.7$  исследуемой пленки, что позволило оценить стехиометрию субоксида циркония  $y = 1.5$ . Оптические свойства  $ZrO_x$  определяются металлическим Zr.

Предложена модель флуктуаций потенциала для электронов и дырок в  $ZrO_{x<2}$ , согласно которой нанокластеры Zr являются потенциальными ямами

(ловушками) с глубиной 2 эВ для электронов и 3.4 эВ для дырок. Это открывает возможность использования  $ZrO_{x<2}$  в качестве запоминающей среды элементов флэш-памяти с существенно большим временем жизни локализованного заряда (хранения информации), чем для флэш-памяти на основе  $ZrO_2$ , в котором в качестве ловушек выступают вакансии кислорода с энергиями локализации заряда около 1.2 эВ [9]. На основе пространственных флуктуаций химического состава и модели флуктуаций потенциала в  $ZrO_{x<2}$  можно сделать вывод, что для описания транспорта заряда в резистивных элементах памяти на основе  $ZrO_{x<2}$  следует использовать теорию протекания в случайном потенциале Шкловского–Эфроса [27]. Для верификации данного утверждения необходимо проведение соответствующих экспериментов по проводимости  $ZrO_{x<2}$ .

Работа выполнена в рамках государственного заказа # 0306-2016-0004. Моделирование осуществлялось на базе Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

1. G. Congedo, A. Lamperti, L. Lamagna, and S. Spiga, *Microelectronic Engineering* **88** (7), 1174 (2011).
2. J. X. Chen, J. P. Xu, L. Liu, and P. T. Lai, *Appl. Phys. Express* **6**, 084202 (2013).
3. X. D. Huang, R. P. Shi, and P. T. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 162905 (2014).
4. D. Lee, H. Choi, H. Sim, D. Choi, H. Hwang, M. J. Lee, S. A. Seo, and I. K. Yoo, *IEEE Electron Dev. Lett.* **26**, 719 (2005).
5. I. Karkkanen, A. Shkabko, M. Heikkila, M. Vehkamaki, J. Niinisto, N. Aslam, P. Meuffels, M. Ritala, M. Leskela, R. Waser, and S. Hoffmann-Eifert, *Phys. Status Sol. A* **212**, 751 (2015).
6. D. Panda and T. Y. Tseng, *Thin Solid Films* **531**, 1 (2013).
7. M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* **62**, 219 (2007).
8. J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. van de Walle, *Microelectronic Engineering* **88**, 1452 (2011).
9. J. H. Hur, S. Park, and U. I. Chung, *J. Appl. Phys.* **112**, 113719 (2012).
10. F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, *Materials Science and Engineering: R* **83**, 1 (2014).
11. T. V. Perevalov, D. V. Gulyaev, V. S. Aliev, K. S. Zhuravlev, V. A. Gritsenko, and A. P. Yelissev, *J. Appl. Phys.* **116**, 244109 (2014).
12. Д. В. Гуляев, Т. В. Перевалов, В. Ш. Алиев, К. С. Журавлев, В. А. Гриценко, А. П. Елисеев, А. В. Заблоцкий, *ФТТ* **57**, 1320 (2015).
13. V. V. Afanas'ev and A. Stesmans, *J. Appl. Phys.* **102**, 081301 (2007).

14. T. V. Perevalov and D. R. Islamov, ECS Transactions **80**, 357 (2017).
15. M. S. Lebedev, V. N. Kruchinin, M. I. Lebedeva, and E. V. Spesivtsev, Thin Solid Films **642**, 103 (2017).
16. T. S. Jeon, J. M. White, and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. **78**, 368 (2001).
17. M. S. Kim, Y. D. Ko, J. H. Hong, M. C. Jeong, J. M. Myoung, and I. Yun, Appl. Surface Science **227**, 387 (2004).
18. J. Zhang, A. R. Oganov, X. F. Li, M. M. D. Esfahani, and H. F. Dong, J. Appl. Phys. **121**, 155104 (2017).
19. V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, and D. R. Islamov, Phys. Rep. **613**, 1 (2016).
20. Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, Д. Р. Исламов, И. П. Просвирин, Письма в ЖЭТФ **107**, 62 (2018).
21. C. Morant, A. Fernandez, A. R. Gonzalez elipe, L. Soriano, A. Stampfl, A. M. Bradshaw, and J. M. Sanz, Phys. Rev. B **52**, 11711 (1995).
22. K. H. Xue, P. Blaise, L. R. C. Fonseca, and Y. Nishi, Phys. Rev. Lett. **110**, 065502 (2013).
23. P. Barberis, T. MerleMejean, and P. Quintard, J. Nucl. Mater. **246**, 232 (1997).
24. A. P. Naumenko, N. I. Berezovska, M. M. Biliy, and O. V. Shevchenko, Phys. and Chem. Solid State **9**, 121 (2008).
25. G. A. Gogotsi, Refractories and Industrial Ceramics **38**, 224 (1997).
26. P. Petrik, A. Sulyok, T. Novotny, E. Perez-Fero, B. Kalas, E. Agocs, T. Lohner, D. Lehninger, L. Khomenkova, R. Nagy, J. Heitmann, M. Menyhard, and Z. Hozer, Appl. Surface Science **421**, 744 (2017).
27. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, УФН **117**, 401 (1975).
28. V. N. Kruchinin, V. S. Aliev, T. V. Perevalov, D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, I. P. Prosvirin, C. H. Cheng, and A. Chin, Microelectronic Engineering **147**, 165 (2015).