

МОДЕЛИРОВАНИЕ *ab initio* ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ Ta₂O₅

Т. В. Перевалов*, А. В. Шапошников

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 2012 г.

Проводится моделирование *ab initio* электронной структуры перспективного для микроэлектроники диэлектрика Ta₂O₅ в кристаллических β - и δ -фазах. Изучаются как идеальные кристаллы, так и кристаллы с нейтральными кислородными вакансиями в различных координационных положениях. Моделирование осуществляется в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов, включающих в себя обменную энергию Хартри–Фока. Данный подход дает корректное описание ширины запрещенной зоны: 4.1 эВ для β -Ta₂O₅ и 3.1 эВ для δ -Ta₂O₅. Определены положения уровней, обусловленных кислородными вакансиями в различных положениях, в спектре электронных состояний β - и δ -Ta₂O₅. Установлено, что наличие кислородной вакансии в кристаллических модификациях Ta₂O₅ приводит к формированию пика поглощения в спектрах энергетических потерь электронов.

DOI: 10.7868/S0044451013060153

1. ВВЕДЕНИЕ

Пленки оксида тантала Ta₂O₅ в последние годы являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований вследствие их значимости для развития микро- и нанoeлектроники [1]. Высокая диэлектрическая проницаемость и совместимость с традиционными технологическими процессами формирования сверхбольших интегральных микросхем делают Ta₂O₅ одним из наиболее многообещающих кандидатов для решения проблемы высоких туннельных токов утечки, возникающих при дальнейшем масштабировании динамических оперативных запоминающих устройств (ДОЗУ) [2–4]. Пленки Ta₂O₅ являются также перспективными для использования в качестве запоминающей среды во флэш-элементах памяти [5–7]. Такие элементы памяти демонстрируют лучшее соотношение между временем хранения заряда и временем перепрограммирования по сравнению с традиционными флэш-элементами памяти. Также в настоящее время оксид тантала рассматривается как перспективный материал для устройств новой энергонезависимой памяти с произвольным доступом, основанной на резистивном переключении [8].

Одной из основных проблем на пути внедрения Ta₂O₅ в технологический процесс является его недопустимо высокая проводимость, связанная с большой концентрацией дефектов. В работах [9–12] обнаружено существенное уменьшение проводимости пленок Ta₂O₅, полученных различными методами, при их отжиге в содержащей кислород среде: в атмосфере озона, NO₂ и кислородной плазме O₂ [13]. Это объясняется тем, что исходная пленка Ta₂O₅ была обеднена кислородом и ее проводимость осуществлялась по кислородным вакансиям. Данная гипотеза согласуется с тем фактом, что доминирующим собственным дефектом в большинстве диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью является кислородная вакансия [14].

Наиболее распространенными методами роста пленок Ta₂O₅ являются химическое парофазное осаждение (CVD — Chemical Vapor Deposition) и атомно-слоевое осаждение (ALD — Atomic Layer Deposition). Эти техники требуют послеростовой обработки, такой как высокотемпературный отжиг, для уплотнения пленок и вывода примесей, которые внедряются в пленку в процессе роста. Однако отжиг аморфных пленок Ta₂O₅ (при $T > 700^\circ\text{C}$) приводит к образованию в них поликристаллических структур [15]. Кристаллический Ta₂O₅ привлекателен тем, что имеет заметно большее значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 27\text{--}42$) [16] по срав-

*E-mail: timson@isp.nsc.ru

нению с аморфным ($\epsilon \approx 20\text{--}25$) [7]. В то же время поликристаллические пленки Ta_2O_5 имеют более высокую плотность токов утечки, которые осуществляются по межзеренным границам [17]. В зависимости от параметров и метода роста в пленках Ta_2O_5 наблюдаются структуры с орторомбической симметрией ($\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$) [18, 19] или с гексагональной симметрией ($\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$) [20]. При этом доминирует либо одна из кристаллических модификаций, либо присутствуют их смеси, вкрапленные в аморфную матрицу, поскольку энергия, необходимая для фазового перехода между этими полиморфными модификациями, невысока.

Таким образом, изучение β - и $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ с кислородными вакансиями представляет несомненный научный и практический интерес. Электронная структура бездефектных кристаллов Ta_2O_5 теоретически изучена достаточно подробно [16, 21–25], тогда как имеющиеся в литературе данные об электронной структуре β - и $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ с кислородными вакансиями весьма ограничены. Вакансия кислорода в $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ теоретически изучалась в работах [25, 26], а в $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ — в работе [27].

Данное исследование призвано дополнить существующие знания и заполнить пробелы в теоретическом изучении электронной структуры кристаллических модификаций оксида тантала. Изучаются как идеальные кристаллы β - и $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, для верификации расчетной модели, так и кристаллы с кислородными вакансиями. Особенностью работы является то, что проводится квантово-химическое моделирование в рамках современной теории функционала плотности (ТФП) с корректным описанием возбужденных состояний и, в частности, ширины запрещенной зоны, с помощью гибридных функционалов.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Моделирование проводится в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках ТФП [28]. Как известно, классические обменно-корреляционные функционалы ТФП существенно недооценивают значение ширины запрещенной зоны широкозонных материалов вследствие их локальности, приводящей к нефизическому эффекту «самовзаимодействия» (когда электрон испытывает электростатическое отталкивание от самого себя). Для обхода этой проблемы в настоящей работе используется ТФП с функционалом V3LYP, содержащим вклад точного обмена, рассчитанного по методу Хартри–Фока (так называемый гибридный функционал) [29].

Включение обмена Хартри–Фока позволяет учесть нелокальность обменной энергии, однако ценой существенного увеличения вычислительных и временных ресурсов. V3LYP — на сегодняшний день самый популярный обменно-корреляционный функционал [30].

В расчетах используются следующие электронные конфигурации для Ta: $[\text{Xe}]5d^36s^26p^0$ и O: $[\text{He}]2s^22p^4$. Потенциалы ядер и остовных электронов атомов учитываются через предварительно сгенерированные атомные псевдопотенциалы, сохраняющие норму. Блоховские функции электронов в кристалле ищутся в виде разложения по плоским волнам с энергией отсечки, равной 55 Ридберг. Энергия отсечки выбирается таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже 0.006 эВ/атом. Плотность сетки в обратном пространстве выбирается исходя из того же критерия сходимости по полной энергии и варьируется в зависимости от размера суперячейки. Для всех структур проводится оптимизация положения всех атомов с порогом сходимости для сил 0.04 эВ/Å.

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Ta_2O_5

Элементарная ячейка $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ принадлежит орторомбической сингонии, содержит 77 атомов и состоит из октаэдров Ta–O₆ и пентагональных дипирамид Ta–O₇ [31]. В реальной структуре дипирамиды деформируются с образованием кислородных вакансий с вероятностным распределением. Сложность кристаллической структуры является одной из основных проблем на пути теоретического исследования $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Рентгеноструктурный анализ [32] показал, что структуру орторомбического Ta_2O_5 можно достаточно хорошо описать 14-атомной примитивной ячейкой. В работах по моделированию $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ можно найти две модели 14-атомной бездефектной ячейки. В работе [26] предложена орторомбическая ячейка $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, локальное окружение атомов Ta и O в которой хорошо согласуется с экспериментально определенным локальным окружением для аморфных пленок Ta_2O_5 [32] (рис. 1a). Однако критический анализ данной структуры в работе [33] обнаружил ее нестабильность, обусловленную сохранением симметрии в расчетах оптимизации геометрии. Таким образом, в настоящей работе используется 14-атомная орторомбическая ячейка $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (пространственная группа *pcst*), взятая из работы [26], атомная оптимизация которой

Таблица 1. Рассчитанные в настоящей работе, а также взятые из литературы теоретические и экспериментальные равновесные значения постоянных решетки кристаллов β -Ta₂O₅ и δ -Ta₂O₅

Структура	$a, b, c, \text{Å}$ Настоящая работа	$a, b, c, \text{Å}$ Другие расчеты	$a, b, c, \text{Å}$ Эксперимент
β -Ta ₂ O ₅	7.45, 6.28, 3.86	7.59, 6.29, 3.61 [23] 7.58, 6.38, 3.82 [24] 7.66, 6.19, 3.63 [22] 7.21, 6.13, 3.72 [16] 7.13, 6.03, 3.82 [26]	7.79, 6.22, 3.68 [32]
δ -Ta ₂ O ₅	7.37, 3.93	7.37, 3.93 [23] 7.39, 3.90 [24] 7.12, 3.80 [22] 7.48, 3.70 [16] 7.32, 3.88 [27]	7.25, 3.88 [34]

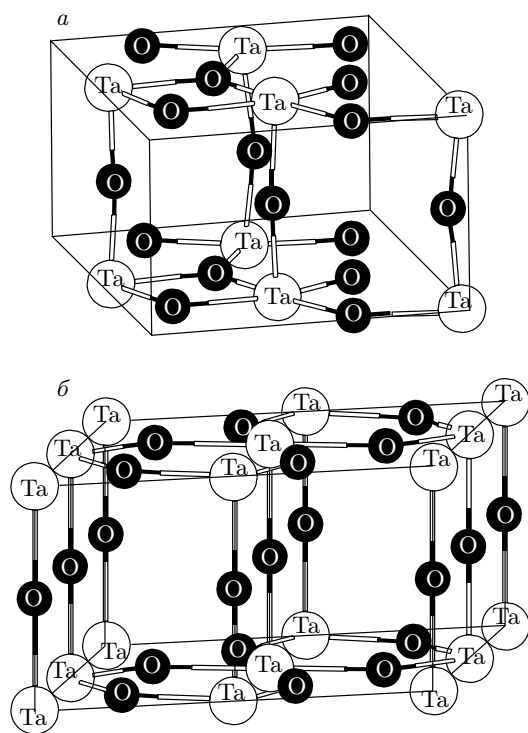


Рис. 1. Кристаллическая структура β -Ta₂O₅ (а) и δ -Ta₂O₅ (б)

проводится без сохранения симметрии. В пользу стабильности используемой модели структуры β -Ta₂O₅ говорит отсутствие отрицательных фононных мод. Атомы Ta имеют координационное число 6, атомы O имеют координационные числа 2 и 3.

Модельная примитивная ячейка δ -Ta₂O₅ принадлежит гексагональной сингонии (пространственная группа $P6/mmm$) и также содержит 14 атомов (рис. 1б) [34]. Атомы Ta имеют координационные числа 6 и 8, атомы O имеют координационные числа 2 и 3. Рассчитанные в настоящей работе, а также взятые из литературы равновесные значения решеточных постоянных для β - и δ -Ta₂O₅ представлены в табл. 1.

Для моделирования вакансий кислорода используются суперячейки из 168 атомов, полученные $2 \times 2 \times 3$ трансляцией элементарной ячейки. Кислородная вакансия создается удалением одного атома кислорода вблизи центра суперячейки с последующей релаксацией всех атомов. В структуре β -Ta₂O₅ имеются три неэквивалентных атома кислорода: O_1^β — с двукратной координацией в кислородной плоскости, O_2^β — с двукратной координацией в плоскости атомов тантала и O_3^β — с трехкратной координацией в плоскости атомов тантала. В структуре δ -Ta₂O₅ имеются атомы кислорода с двукратной координацией O_1^δ (в кислородной плоскости) и трехкратной координацией O_2^δ (в плоскости атомов тантала).

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БЕЗДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛОВ Ta₂O₅

Рассчитанные вдоль высокосимметричных направлений зонные диаграммы $E(\mathbf{k})$ для β - и δ -Ta₂O₅

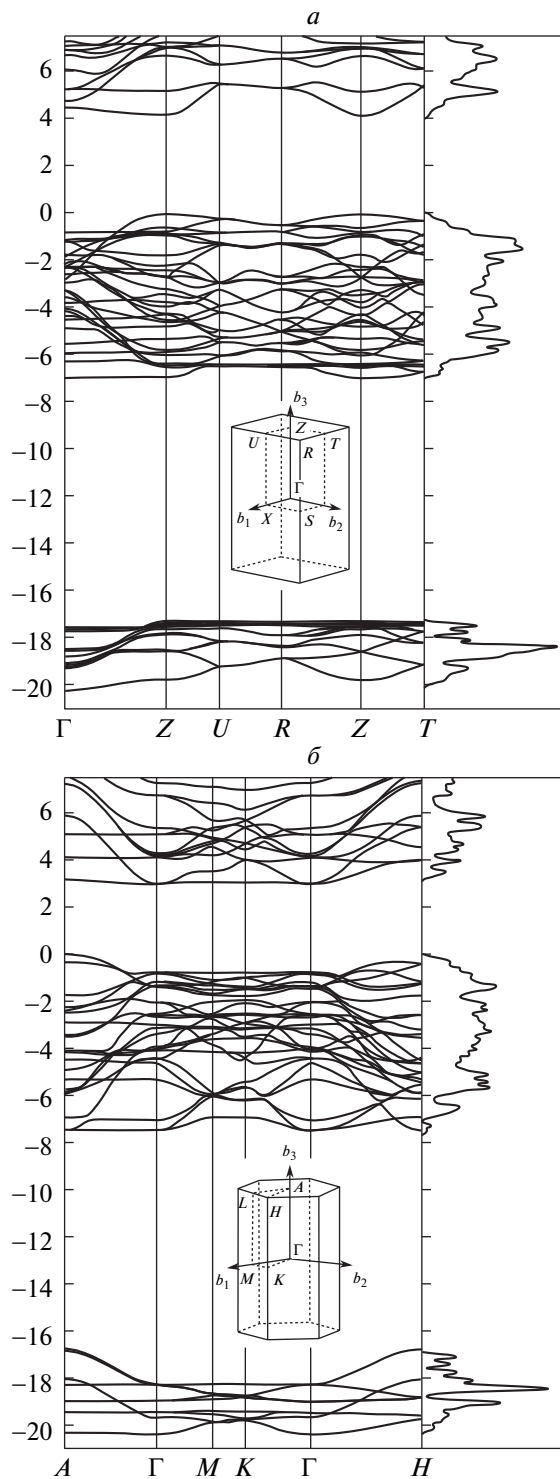


Рис. 2. Зонная диаграмма, зона Бриллюэна с выделенными точками симметрии, а также полная плотность электронных состояний (справа) для элементарной 14-атомной ячейки β - Ta_2O_5 (а) и δ - Ta_2O_5 (б)

представлены на рис. 2. В согласии с литературными данными [21–23] β - Ta_2O_5 является прямозонным диэлектриком, с экстремумами закона дисперсии в точке Z зоны Бриллюэна (см. вставку на рис. 2), δ - Ta_2O_5 является непрямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны в точке A и дном зоны проводимости в точке Г. Расчеты с гибридным функционалом B3LYP дают существенное увеличение ширины запрещенной зоны E_g по сравнению с классическими GGA-функционалами: для β - Ta_2O_5 E_g увеличивается с 1.9 эВ до 4.1 эВ, для δ - Ta_2O_5 — с 1.1 эВ до 3.1 эВ (табл. 2). Кроме того, гибридные функционалы дают заметное уширение нижней валентной подзоны и увеличение ионной щели. В то же время, качественная картина зонного спектра не меняется. Расчетные значения E_g для β - и δ - Ta_2O_5 , которые можно найти в литературе (табл. 2), показывают большой разброс, обусловленный использованием различных атомных структур (для β - Ta_2O_5) и методик моделирования. Хотя для чистых объемных кристаллов Ta_2O_5 экспериментальное значение E_g не определено, для поликристаллических пленок Ta_2O_5 оно составляет 4.2 эВ [35], а для аморфных пленок — 4.0–4.2 эВ [21, 36]. Полученное в настоящей работе значение 4.1 эВ для β - Ta_2O_5 хорошо согласуется с экспериментальными данными, что можно объяснить установленной в работе [26] близостью локального атомного окружения в используемой модели β - Ta_2O_5 и в аморфных структурах.

Неизменность качественной картины зонных спектров β - и δ - Ta_2O_5 при переходе к гибридным функционалам подтверждается, в частности, неизменностью минимальных значений эффективных масс электронов (m_e^*) и дырок (m_h^*), рассчитанных полиномиальной аппроксимацией экстремумов закона дисперсии $E(\mathbf{k})$ (табл. 3). Для обоих кристаллов наблюдается сильная анизотропия эффективной массы носителей заряда. В кристалле β - Ta_2O_5 имеются направления, в которых эффективные массы носителей заряда как существенно меньше, так и больше массы свободного электрона. В кристалле δ - Ta_2O_5 присутствуют как легкие, так и тяжелые электроны и только тяжелые дырки. Экспериментально эффективные массы электронов и дырок в кристаллических модификациях Ta_2O_5 не определены. Однако в работе [37] для аморфной пленки Ta_2O_5 было получено значение туннельной эффективной массы носителей заряда $0.3m_0$ из экспериментов по проводимости. Поскольку барьер для электронов на границе Si- Ta_2O_5 равный 0.8 эВ существенно выше соответствующего барьера для дырок равного 2.3 эВ [38], значение $0.3m_0$, по

Таблица 3. Минимальные и максимальные значения эффективных масс электронов m_e^* и дырок m_h^* в кристаллах β - и δ -Ta₂O₅ с указанием соответствующих направлений в зоне Бриллюэна (см. рис. 1)

Структура	$m_e^*/m_0, \min$	$m_e^*/m_0, \max$	$m_h^*/m_0, \min$	$m_h^*/m_0, \max$
β -Ta ₂ O ₅	0.3 $Z \rightarrow U$	$\sim 10 Z \rightarrow \Gamma$	0.9 $Z \rightarrow \Gamma$	3.7 $Z \rightarrow U$
δ -Ta ₂ O ₅	0.25 $\Gamma \rightarrow A$	1.8 $\Gamma \rightarrow M$	1.2 $A \rightarrow \Gamma$	2.9 $A \rightarrow L$

Таблица 2. Значения ширины запрещенной зоны, теоретически определенные в настоящей и других работах для кристаллов β -Ta₂O₅ и δ -Ta₂O₅, а также экспериментально определенные значения для аморфных и поликристаллических пленок Ta₂O₅

Структура	$E_g, \text{эВ}$		
	Настоящая работа	Другие расчеты	Эксперимент
β -Ta ₂ O ₅	4.1	0.2 [23] 0.1 (0.9) [24] 5.06 [16] 2.43 [26] 2.0 (2.2) [21]	аморф. 4.0–4.2 [21, 36]
δ -Ta ₂ O ₅	3.1	1.06 [23] 1.1(2.0) [24] 1.05(1.3) [22] 5.21 [16] 1.2 (1.3) [27]	поликристалл 4.2 [35]

всей видимости, соответствует эффективной массе электронов.

В согласии с литературными данными, расчетные спектры парциальной плотности электронных состояний (не приведены здесь) для β - и δ -Ta₂O₅ показывают, что нижняя подзона валентной зоны (рис. 2) формируется преимущественно $2s$ -состояниями кислорода, верхняя подзона — $2p$ -состояниями кислорода с заметным вкладом $5d$ -состояний Ta. Зона проводимости формируется в основном $5d$ -состояниями Ta с примесью $2p$ -состояний кислорода. Как было показано в работе [27], вклад $6s$ - и $6p$ -состояний Ta в формирование верхней валентной зоны и зоны проводимости пренебрежимо мал.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Ta₂O₅ С КИСЛОРОДНОЙ ВАКАНСИЕЙ

Установлено, что трехкратно координированная кислородная вакансия O₂^δ в δ -Ta₂O₅ приводит к нестабильности используемой кристаллической структуры. По всей видимости, нестабильность обусловлена использованием редуцированной модели кристалла δ -Ta₂O₅. Вероятно, по этой причине кислородная вакансия в δ -Ta₂O₅ и ранее изучалась только в двукратной координации.

На рис. 2 представлены рассчитанные спектры полной плотности электронных состояний (TDOS — total density of states) для 168 атомных суперячеек β - и δ -Ta₂O₅ с кислородными вакансиями в различных положениях, наложенные на соответствующие спектры для бездефектных ячеек. Как можно увидеть, наличие нейтральной кислородной вакансии O₁^β в β -Ta₂O₅ практически не изменяет картины спектра TDOS. Однако, поскольку последнее заполненное состояние совпадает с дном зоны проводимости, можно сказать, что вакансии O₁^β формируют дефектные состояния в непрерывном спектре. Для кислородной вакансии O₂^β спектр TDOS показывает в запрещенной зоне два уровня, нижний из которых (на 2.7 эВ) заполнен электронами, верхний (на 4.05 эВ) пустой. Трехкратно координированная кислородная вакансия в O₃^β дает формирование одного заполненного дефектного состояния в запрещенной зоне кристалла выше потолка валентной зоны на 2.1 эВ. Для δ -Ta₂O₅ обнаружено, что наличие нейтральной кислородной вакансии O₁^δ приводит к формированию в запрещенной зоне кристалла заполненного дефектного уровня на 2.6 эВ выше потолка валентной зоны. Интересно отметить, что положение уровня, связанного с наличием двукратно координированной кислородной вакансии в δ -Ta₂O₅, определенное в работе [27] в рамках ТФП, учитывающим кулоновские корреляции в приближении Хартри–Фока для модели Хаббарда, очень близко к дну зоны проводимости, что, по мнению авторов, обусловлено существенной недооценкой зна-

чения ширины запрещенной зоны. Установлено, что дефектные уровни в запрещенной зоне кристаллов β - и δ - Ta_2O_5 формируются, главным образом из $5d$ -состояний атомов Ta, ближайших к вакансии, с примесью $6s$ -состояний Ta и $2p$ -состояний кислорода.

Полученные расчетные данные для кристаллических модификаций Ta_2O_5 можно сравнить с экспериментальным пиком в рентгеновском фотоэлектронном спектре (РФЭС) аморфной пленки оксида тантала, обедненной кислородом с помощью травления ионами аргона [27]. Эксперимент дает широкий (около 2 эВ) пик выше потолка валентной зоны с максимумом вблизи 2 эВ, обусловленный, по всей видимости, вакансиями и поливакансиями кислорода. Экспериментальные работы [36, 39] по фотопроводимости аморфных пленок Ta_2O_5 предсказывают положение дефектного уровня ниже дна зоны проводимости соответственно на 1.2 эВ, 1.5 эВ. Стоит заметить, что приведенные экспериментальные данные по положению дефектного уровня относительно потолка валентной зоны и дна зоны проводимости согласуются с экспериментальным значением ширины запрещенной зоны аморфного Ta_2O_5 равным 4.0–4.2 эВ [21, 36] лишь с учетом существенной ширины РФЭС пика. Можно считать, что рассчитанные в настоящей работе положения дефектного уровня в запрещенной зоне β - и δ - Ta_2O_5 с кислородными вакансиями в различных положениях удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для аморфных пленок оксида тантала.

На рис. 3 представлены рассчитанные *ab initio* в рамках приближения случайных фаз (RPA — random phase approximation) [28] спектры функции $-\text{Im} 1/\varepsilon$, т. е. величины, пропорциональной вероятности потерь энергии электронов при прохождении объемного материала (ELSS — Electron Energy Loss Spectroscopy). На приведенных спектрах край собственного поглощения бездефектных кристаллов не совпадает с соответствующими значениями ширины запрещенной зоны вследствие сглаживания расчетных спектров функцией Гаусса. Сравнение расчетных EELS-спектров для идеальных и дефектных кристаллов β - и δ - Ta_2O_5 показывает, что кислородные вакансии приводят к появлению в спектрах пика поглощения шириной примерно 1 эВ с максимумом 1.9 эВ для O_1^β , 2.7 эВ для O_2^β , 2.9 эВ для O_3^β и 2.1 эВ для O_1^δ . Происхождение этих пиков в расчетных EELS-спектрах связано с переходами между состояниями тантала. Преимущественный вклад в формирование расчетных пиков дают переходы $5d-6p$ и $6s-6p$ тантала.

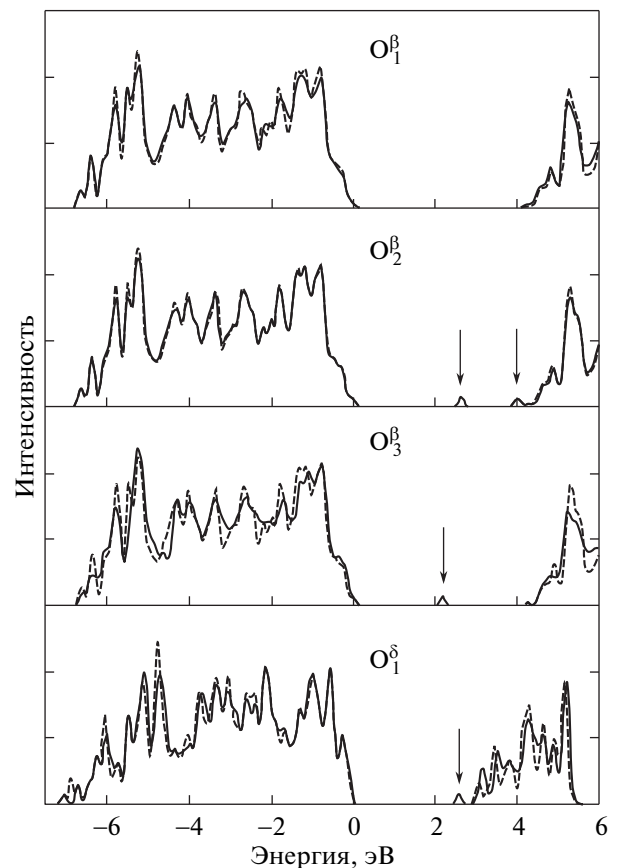


Рис. 3. Спектры полной плотности электронных состояний для β - Ta_2O_5 и δ - Ta_2O_5 с кислородной вакансией в различных положениях (сплошные кривые), наложенные на соответствующие спектры для бездефектных кристаллов (штриховые кривые). Нулевая энергия соответствует положению верха валентной зоны

Экспериментальные EELS-спектры пленок Ta_2O_5 , обедненных кислородом, в литературе отсутствуют. Таким образом, полученные расчетные результаты могут быть использованы в дальнейшем для интерпретации экспериментальных EELS и оптических спектров поглощения пленок Ta_2O_5 , а также для идентификации кислородных вакансий в пленках Ta_2O_5 . Стоит отметить, что аналогичный теоретический подход, применяемый для Al_2O_3 [40], дал очень хорошее согласие с экспериментом, тогда как для моноклинной фазы HfO_2 [41] расчетный спектр заметно уширен и сдвинут в область меньших энергий по сравнению с экспериментальным.

Изучение влияния размера суперячейки на результаты показало, что интенсивность пика поглощения в расчетных EELS-спектрах уменьшается с

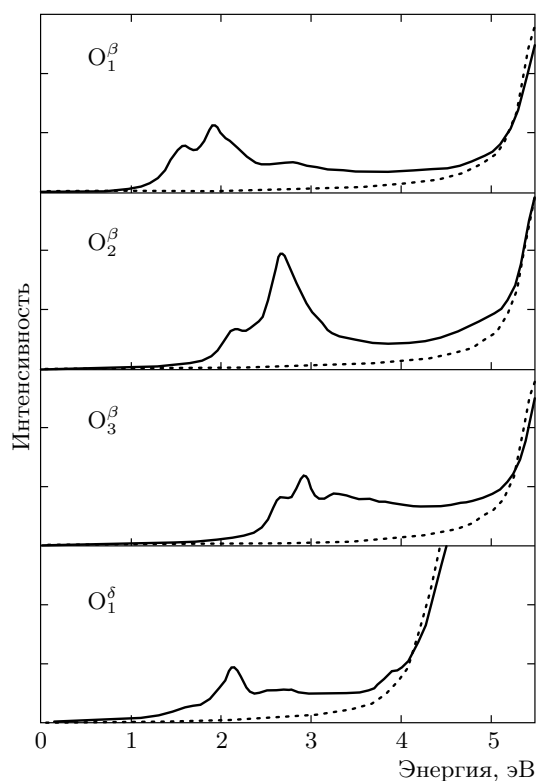


Рис. 4. Расчетные спектры энергетических потерь электронов β - Ta_2O_5 и δ - Ta_2O_5 с кислородной вакансией в различных положениях (сплошные кривые), наложенные на соответствующие спектры для бездефектных кристаллов (пунктирные кривые)

ростом размера суперячейки, однако форма и положение дефектных пиков остаются неизменными. Суперячейки меньшего размера (56 атомов) помимо роста интенсивности пика поглощения качественно меняют картину EELS-спектров, что, по всей видимости, вызвано дефект-дефектным взаимодействием кислородных вакансий в соседних суперячейках.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитана электронная структура β - и δ - Ta_2O_5 в рамках ТФП с гибридными функционалами, корректно описывающими возбужденные состояния. Расчетная ширина запрещенной зоны β - Ta_2O_5 составляет 4.1 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями для поликристаллических и аморфных пленок оксида тантала. Ширина запрещенной зоны δ - Ta_2O_5 составляет 3.1 эВ. Установлено, что гибридные функционалы качественно не меняют картину зонного спектра по сравнению со стан-

дартными функционалами. Минимальное значение эффективной массы электронов для обоих кристаллов Ta_2O_5 составляет $0.3m_0$.

Изучена электронная структура нейтральной кислородной вакансии в различных координационных положениях β - и δ - Ta_2O_5 . Установлено, что кислородная вакансия в плоскости атомов кислорода в β - Ta_2O_5 дает дефектное состояние в непрерывном спектре, не меняя при этом картины электронного спектра. Кислородные вакансии в плоскости атомов тантала формируют дефектные уровни в запрещенной зоне β - Ta_2O_5 , причем двукратно координированная вакансия дает как заполненное электронами состояние на 2.7 эВ, так и пустое состояние на 4.05 эВ, а трехкратно координированная вакансия формирует только заполненное состояние на 2.1 эВ выше потолка валентной зоны. Для δ - Ta_2O_5 двукратно координированная кислородная вакансия дает заполненный дефектный уровень на 2.6 эВ выше потолка валентной зоны, тогда как вакансия кислорода с трехкратной координацией приводит к нестабильности используемой кристаллической структуры.

Установлено, что наличие кислородной вакансии в кристаллах β - и δ - Ta_2O_5 приводит к формированию пика поглощения в расчетных спектрах энергетических потерь электронов EELS. Данный пик обусловлен переходами преимущественно между дефектными $5d$ -состояниями тантала и $6p$ -состояниями тантала, попадающими в зону проводимости. Полученный результат является оригинальным и может быть использован в дальнейшем для интерпретации экспериментальных EELS и оптических спектров обедненных кислородом пленок оксида тантала, а также для идентификации наличия кислородных вакансий в исследуемых образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-08-31084 мол_а, 12-03-31235 мол_а), а также СО РАН (грант № 5.12) и Президиума РАН (грант № 24.18). Большая часть расчетов выполнена на базе информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Technology Roadmap for Semiconductors SIA, San Jose, CA (2009) <http://public.itrs.net/>.

2. A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
3. R. M. Wallace and G. D. Wilk, *Sol. St. Mater. Sci.* **28**, 231 (2003).
4. E. Atanassova and A. Paskaleva, *Microelectron. Reliab.* **47**, 913 (2007).
5. X. Wang, J. Liu, W. Bai et al., *IEEE Trans. Electr. Devices* **51**, 597 (2004).
6. X. Wang and D.-L. Kwong, *IEEE Trans. Electr. Devices* **53**, 78 (2006).
7. C. H. Cheng and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192903 (2007).
8. S. Z. Rahaman, S. Maikap, W. S. Chen et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 063710 (2012).
9. H. Kimura, J. Mizuki, S. Kamiyama, and H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2209 (1995).
10. K.-S. Ahn and Y.-E. Sung, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2840 (2001).
11. В. М. Калыгина, А. Н. Зарубин, В. А. Новиков и др., *ФТП* **44**, 1266 (2010).
12. K. Chu, J. P. Chang, M. L. Steigerwald et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 308 (2002).
13. S. C. Sun and T. F. Chen, *IEEE Trans. Electr. Devices* **44**, 1027 (1997).
14. J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006).
15. T. Dimitrova, K. Arshak, and E. Atanassova, *Thin Solid Films* **381**, 31 (2001).
16. S. Clima, G. Pourtois, A. Hardy et al., *J. Electrochem. Soc.* **157**, G20 (2010).
17. J. Lin, N. Masaaki, A. Tsukune et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2370 (1999).
18. A. Pignolet, G. M. Rao, and S. B. Krupanidhi, *Thin Solid Films* **258**, 230 (1995).
19. R. R. Krishnan, K. G. Gopchandran, V. P. Mahadevan Pillai et al., *Appl. Surf. Sci.* **255**, 7126 (2009).
20. C. Chaneliere, S. Four, J. L. Autran et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 4823 (1998).
21. V. A. Shvets, V. S. Aliev, D. V. Gritsenko et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **354**, 3025 (2008).
22. B. R. Sahu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **69**, 165202 (2004).
23. T. Gu, Z. Wang, T. Tada et al., *J. Appl. Phys.* **106**, 103713 (2009).
24. Y.-N. Wu, L. Li, and H.-P. Cheng, *Phys. Rev. B* **83**, 144105 (2011).
25. H. Sawada and K. Kawakami, *J. Appl. Phys.* **86**, 956 (1999).
26. R. Ramprasad, *J. Appl. Phys.* **94**, 5609 (2003).
27. М. В. Иванов, Т. В. Перевалов, В. Ш. Алиев и др., *ЖЭТФ* **139**, 1182 (2011).
28. P. Giannozzi et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).
29. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
30. А. В. Арбузников, *ЖСХ* **48**, S5 (2007).
31. N. C. Stephenson and R. S. Roth, *Acta Cryst. B* **27**, 1037 (1971).
32. Л. А. Алешина, С. В. Логинова, *Кристаллография* **47**, 460 (2002).
33. W. Andreoni and C. A. Pignedoli, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 062901 (2010).
34. A. Fukumoto and K. Miwa, *Phys. Rev. B* **55**, 11155 (1997).
35. W. H. Knausenberger and R. N. Tauber, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 927 (1973).
36. R. M. Fleming, D. V. Lang, C. D. W. Jones et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 850 (2000).
37. M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 8615 (2000).
38. B. C.-M. Lai, J.-C. Yu, and J. Y.-M. Lee, *IEEE Electr. Device Lett.* **22**, 221 (2001).
39. J. H. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 406 (1973).
40. Т. В. Перевалов, О. Е. Терешенко, В. А. Гритсенко et al., *J. Appl. Phys.* **108**, 013501 (2010).
41. Т. В. Перевалов, М. В. Иванов, and В. А. Гритсенко, *Microelectr. Engin.* **88**, 1475 (2011).