

На правах рукописи

ГУЩИНА Екатерина Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2017

Работа выполнена в лаборатории Оптики поверхности  
федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Научный руководитель: **Дунаевский Михаил Сергеевич**,  
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Голубок Александр Олегович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «нанотехнологий и  
материаловедения» ФГАОУ ВО «Санкт-  
Петербургский национальный исследовательский  
университет информационных технологий,  
механики и оптики»  
**Спивак Юлия Михайловна**,  
кандидат физико-математических наук, доцент  
кафедры «микро- и наноэлектроники» ФГАОУ ВО  
«Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.  
Ульянова (Ленина)»

Ведущая организация: федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический  
университет Петра Великого».

Защита состоится "23" марта 2017 г. в 15.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.205.01 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук» по адресу: 194021, Санкт-Петербург,  
Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте  
(<http://www.ioffe.ru/>) федерального государственного бюджетного учреждения  
науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии  
наук»

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.205.01  
кандидат физико-математических наук

А.А. Петров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние десятилетия большое внимание уделяется конструированию, изготовлению и изучению свойств наноструктур и наноструктурированных материалов. Это связано, главным образом, с очевидной тенденцией к миниатюризации электронных приборов. Кроме того, использование наноструктур обеспечивает широкие возможности для создания принципиально новых приборов, поскольку электронные свойства наноструктур, как правило, сильно отличаются от свойств образующих их материалов в объемной фазе. На сегодняшний день наноструктуры уже находят свое применение в опто- и нано- электронных устройствах, в медицине, в химической промышленности и других областях [1]. Поэтому получение информации о структурных особенностях и физических свойствах создаваемых наноструктур и наноматериалов является актуальной задачей. Ее решение, в свою очередь, требует создания информативных методик нанодиагностики, обеспечивающих проведение исследований свойств нанообъектов с нанометровым пространственным разрешением. Одним из наиболее перспективных методов исследования нанообъектов на сегодняшний день является атомно-силовая микроскопия (АСМ) [2]. Методы АСМ основаны на измерении сил, возникающих между кончиком зонда и поверхностью образца. В зависимости от природы этих сил методики АСМ позволяют исследовать как локальные особенности рельефа поверхности, так и физические свойства материалов (распределение магнитных и сегнетоэлектрических доменов, потенциал поверхности, области накопления заряда, особенности проводимости и др.) с нанометровым пространственным разрешением.

Проводимость является важнейшей характеристикой многих современных приборов микроэлектроники и во многом определяется особенностью проводимости наноструктурированных материалов, входящих в состав данного прибора. В настоящей работе методами АСМ с нанометровым разрешением исследуются особенности локальной проводимости таких наноструктурированных материалов как, полимерные протонпроводящие мембраны водородных топливных элементов, тонкие сегнетоэлектрические пленки, пленки high-k диэлектриков. Выбор таких объектов исследования обусловлен следующими обстоятельствами.

Исследования протонпроводящих мембран водородных топливных элементов связано с актуальной проблемой создания небольших, достаточно мощных и экологически чистых источников электроэнергии. В качестве таких

источников возможно применение воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ) [3]. Работа воздушно-водородных ТЭ основывается на протекании электрохимической реакции окисления водорода в присутствии Pt катализатора. Эффективность ТЭ определяется, главным образом, качеством протонпроводящей мембраны и композитными каталитическими слоями, прилегающими к мембране. Эти слои неоднородны по своему составу и, следовательно, обладают неоднородной локальной проводимостью. Поэтому применение методов АСМ для диагностики свойств таких поверхностей актуально и вполне оправдано.

Не менее актуальной является проблема создания энергонезависимой ячейки памяти на базе сегнетоэлектрических твердых растворов цирконата-титаната свинца  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT), обладающих высокими значениями пьезоэлектрического коэффициента и спонтанной поляризации. В тонких (порядка несколько десятков нанометров) поликристаллических и эпитаксиальных PZT пленках, заключенных между двумя электродами (ячейка памяти), могут возникать большие токи утечки, которые при считывании будут нивелировать эффект переключения поляризации [4]. Изучение процессов протекания тока, происходящих на границах зерен внутри тонких PZT пленок, имеет большое значение для оптимизации свойств приборных структур. Таким образом, исследование с нанометровым разрешением электрофизических свойств сегнетоэлектрических PZT пленок с помощью методов АСМ является актуальной задачей.

Тонкие слои high-k диэлектриков [5] являются перспективными средами для применений в современной микроэлектронике. Эти среды используются в качестве подзатворных диэлектриков в полевых транзисторах и постепенно вытесняют традиционные слои  $SiO_2$  [5]. Применение high-k диэлектрических слоев позволяет существенно снизить токовые утечки в тонком подзатворном диэлектрике. Кроме того, high-k диэлектрик, содержащий некоторое количество ловушечных зарядовых центров, может представлять интерес как среда для транзисторов с плавающим затвором. Поэтому исследования накопления и удержания зарядов в тонких high-k диэлектрических слоях являются актуальной задачей. Такие исследования возможны только при использовании методов АСМ. Во-первых, с помощью АСМ-зонда можно производить локальную инжекцию зарядов в пленку а, во-вторых, локально с нанометровым разрешением визуализировать и изучать движение инжектированных зарядов со временем [A8].

**Цель диссертационной работы** состоит в исследовании локальной проводимости и особенностей распределения областей протекания тока, а также пространственного распределения зарядов с нанометровым разрешением методами атомно - силовой микроскопии. Объектами исследования являются компоненты водородных топливных элементов, тонкие сегнетоэлектрические пленки  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , а также пленки high-k диэлектриков  $\text{SmScO}_3$ . Достижение поставленной цели предполагает решение **следующих задач**:

1. Осуществить адаптацию существующих методик АСМ для исследования каждого из предложенных объектов.

2. Для изучения протонпроводящих мембран и каталитических слоев водородных топливных элементов создать установку для подачи газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Интегрировать ее в существующий стационарный АСМ микроскоп.

3. Установить влияние дополнительного «стоп-слоя» и концентрации полимера «нафион» в композитных каталитических слоях на интенсивность протекания каталитической реакции и эффективность топливных элементов.

4. Исследовать структуру и связанные с ней особенности проводимости в поликристаллических и эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ .

5. Установить влияние направления поляризации в поликристаллических и эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках на процесс протекания через них тока.

6. Изучить процесс инжекции и движения зарядов в тонких high-k диэлектрических пленках  $\text{SmScO}_3$ . Вычислить коэффициенты диффузии, энергии активации и подвижности инжектированных зарядов.

**Научная новизна работы:**

Работа содержит ряд новых экспериментальных наблюдений и результатов.

- Разработан метод полуконтактной микроскопии сопротивления растекания, позволяющий исследовать проводящие свойства мягких сред.
- Показано, что на эффективность топливного элемента влияют:
  - структурное совершенство и однородность проводящих свойств мембраны
  - наличие «стоп-слоя» между проводящей мембраной и каталитическим слоем
  - проводимость композитного каталитического слоя при продувке водородом, зависящая от процентного содержания полимера «нафион».
- Установлено, что направление поляризации в поликристаллической и эпитаксиальной PZT пленках влияет на протекание тока принципиально

различным образом. В поликристаллической пленке величина протекающего тока больше, когда направления поля и поляризации противоположны друг другу, а в эпитаксиальной пленке, наоборот, значение тока больше, когда направления поля и поляризация направлены в одну сторону.

- Установлено, что в PZT пленках отклик тока на приложенное смещение демонстрирует длинную релаксацию и зависимость от скорости сканирования, что указывает на емкостную природу тока, обусловленную перезарядкой ловушечных центров.
- Впервые изучено поведение заряда, инжектированного в пленку high-k диэлектрика  $\text{SmScO}_3$ . Обнаружено, что время удержания заряда определяется ловушечными центрами в слое, электрической активностью которых можно управлять с помощью отжига.
- Для high-k диэлектрика  $\text{SmScO}_3$  впервые определены значения коэффициентов диффузии, энергии активации и подвижности инжектированных зарядов.

**Практическая значимость работы.** Важность полученных результатов заключается в том, что методики АСМ, использующие проводящий зонд, такие как микроскопия сопротивления растекания (МСР) и Кельвин-зонд микроскопия, являются эффективными средствами для исследований пространственного распределения токов и зарядов в современных приборных наноструктурах и материалах, используемых в водородной энергетике и микроэлектронике.

1) в работе развита нестандартная методика измерения карт локальной проводимости – полуконтактная микроскопия сопротивления растекания (ПМСР). Такая методика позволяет проводить токовые измерения на «мягких» проводящих объектах с выраженным рельефом, не повреждая их.

- Для протонпроводящих мембран, используемых в современных топливных элементах, метод ПМСР позволил с нанометровым разрешением установить их структурное совершенство и проводимость, соотношение между которыми вносят существенный вклад в эффективность всего ТЭ.
- Кроме того, для исследуемого топливного элемента установлено, что его максимальная эффективность достигается при концентрации полимера «нафион» 32% в каталитических слоях.
- При изготовлении протонпроводящих мембран поливной технологией, применение метода ПМСР помогло установить влияние дополнительного

«стоп-слоя» между каталитическим слоем и нанесенной сверху мембраной. Установлено, что наличие «стоп-слоя» обеспечивает более эффективное использование Pt катализатора.

Все эти экспериментальные данные позволяют оптимизировать работу воздушно-водородного топливного элемента в целом.

2) Метод микроскопии сопротивления растекания позволил визуализировать с нанометровым разрешением области токовых утечек в PZT пленках. Обнаруженная поляризационная зависимость токов в PZT пленках позволяет оптимизировать и учесть исходное направление поляризации при считывании информации в устройствах СЭ-памяти.

3) Методы АСМ позволили установить взаимосвязь температуры послеростового отжига тонких high-k диэлектрических пленок  $\text{SmScO}_3$  с особенностями их структуры и временем удержания заряда. Впервые рассчитаны значения коэффициентов диффузий, энергии активации и подвижности зарядов для тонких high-k диэлектрических пленок  $\text{SmScO}_3$ . Полученные результаты необходимо учитывать при построении приборных наноструктур на базе high-k диэлектрических пленок  $\text{SmScO}_3$ .

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Изучение локальной проводимости полимерных сред без их повреждения осуществляется с помощью разработанного метода полуконтактной микроскопии сопротивления растекания.
2. Эффективность воздушно – водородных топливных элементов зависит от количества полимера «нафион» в каталитическом слое и достигает максимального значения при его концентрации 32%.
3. Направление поляризации сегнетоэлектрических пленок  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  влияет на протекающий через них ток. В эпитаксиальной пленке ток наибольший, когда направления электрического поля и поляризации совпадают, в поликристаллической пленке ток наибольший, когда направления электрического поля и поляризации противоположны, что обусловлено перезарядкой ловушек.
4. Отжиг тонких high-k пленок  $\text{SmScO}_3$  при  $900^\circ\text{C}$  приводит к формированию на их поверхности кристаллических областей. В этих областях время удержания инжектированного заряда существенно превосходит время удержания заряда в аморфных областях.
5. Основным механизмом движения зарядов в слоях high-k диэлектрика  $\text{SmScO}_3$  является их диффузия вдоль поверхности слоя. Для пленок  $\text{SmScO}_3$

определены характерные значения коэффициентов диффузии, энергии активации и подвижности носителей.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: «Международная зимняя школа по физике полупроводников» (1-5 марта 2007, г. Зеленогорск), «Одиннадцатая Всероссийская Молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике» (30 ноября-4 декабря 2009, Санкт-Петербург), «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (28 июня-1 июля 2010, Санкт-Петербург), «Нанозифика и наноэлектроника» (14-18 марта 2011, Нижний Новгород), «XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков» (ВКС-XIX) (20-23 июня 2011, Москва), «Физика.СПб» (26-27 октября 2011, Санкт-Петербург), 21th International Symposium «Nanostructures: physics and technology» (24-28 June 2013, Saint Petersburg), International conference «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials», International youth conference «Functional imaging of nanomaterials» (PFM-2014) (14-17 July 2014, Ekaterinburg), «Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков» (ВКС-XX) (18-22 августа, 2014 Красноярск), «MRS-2014» (30 ноября-5 декабря 2014, Бостон, США), «XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел» (РЭМ - 2015) (1-4 июня 2015, Москва), «XII российская конференция по физике полупроводников» (Полупроводники 2015) (21-25 сентября 2015, Ершово), Пятая международная конференция «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства» (12 - 15 ноября 2016, Суздаль).

**Публикации.** По материалам диссертации ОПУБЛИКОВАНО 24 печатные работы, из них 13 в материалах международных и всероссийских конференций и 11 печатных работ в рецензируемых научных журналах, рекомендованных действующим перечнем ВАК. Список этих работ [А1-А11] представлен в конце автореферата. Также результаты исследований, представленные в работах [А1] и [А2], входят в состав 9 главы в книжке [3].

**Личный вклад автора.** Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично или совместно с соавторами. Обсуждение полученных результатов и последующее написание публикаций происходило при непосредственном участии соискателя.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация представлена на 140 страницах, включая 45 рисунков, 7 таблиц. В списке цитированной литературы 163 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулирована общая цель и основные задачи работы, ее новизна, практическая значимость. Изложены основные положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора, а также кратко представлена структура диссертации.

**Первая глава** диссертации содержит описание методик АСМ. В первом параграфе (п.1.1) дано описание основных элементов АСМ: зонд, пьезосканер, оптическая система детектирования изгибов кантилевера. Во втором параграфе (п.1.2) подробно рассмотрены основные методы АСМ: контактный, полуконтактный и бесконтактный режимы. Отдельно рассмотрены: 1) метод Кельвин-зонд микроскопии, который регистрирует потенциал поверхности; 2) метод контактной микроскопии сопротивления растекания (МСР), позволяющей изучать особенности проводимости сколов гетероструктур a-Si/c-Si; 3) метод полуконтактной микроскопии сопротивления (ПМСР), позволяющей детектировать вариации распределения токов на «мягких» развитых поверхностях. Особенность метода ПМСР заключается в том, что измерение тока происходит в самой нижней точке колебаний кантилевера, что позволяет уменьшить силу воздействия зонда на поверхность. В третьем параграфе (п.1.3) представлено краткое описание приборов, используемых в работе.

**Вторая глава** посвящена изучению особенностей в проводимости воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ) с помощью разработанного метода полуконтактной микроскопии сопротивления растекания. В начале главы



Рис. 1 Схема ПМСР-исследования проводимости каталитического слоя при подаче потока  $H_2$ .

(п.2.1) представлены простейшая схема работы ТЭ и литературный обзор, в котором приведены АСМ исследования схожих топливных элементов. В следующем параграфе (п.2.3) представлены результаты исследований ПМСР методикой проводящих свойств каталитических слоев при продувке мембраны водородом (рис. 1). Белые пятна на рис. 2а соответствуют участкам поверхности с электронной проводимостью платиновых или углеродных частиц. Измеренное

среднее значение тока протекающего через каталитический слой при продувке воздухом составляет  $I_B \approx 40$  нА. При продувке водородом наибольший вклад в

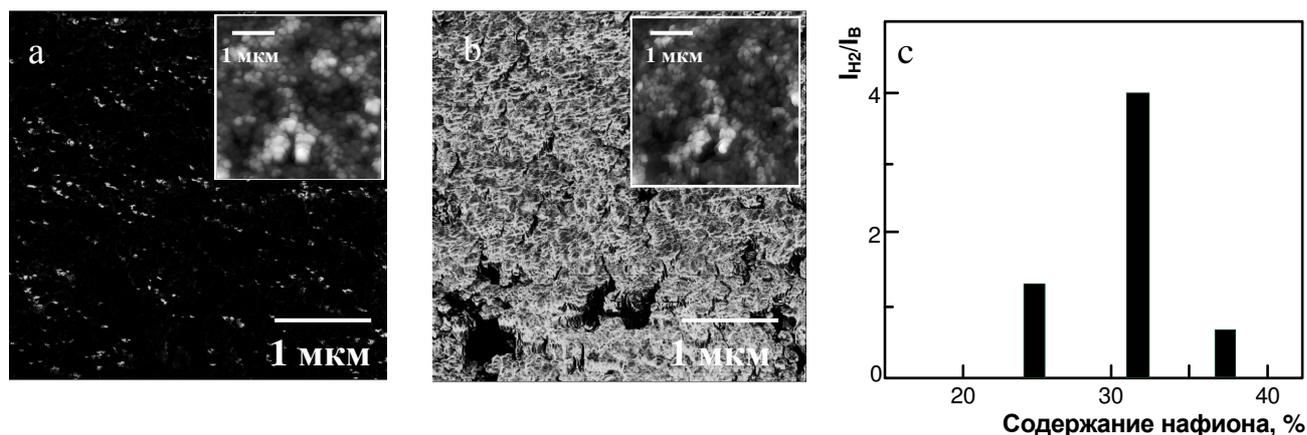


Рис. 2. АСМ - карты локальной проводимости одного и того же участка поверхности каталитического слоя, измеренные при пропускании через мембрану потока воздуха – (а) и потока водорода – (б), на вставках – АСМ топография участка; (с) зависимость параметра ( $I_{H_2}/I_B$ ) от процентного содержания полимера в катодном каталитическом слое ТЭ.

общую проводимость вносят области, с протонной проводимостью (светлые области на рис. 2б), которые занимают более 95% всей поверхности. Измеренное среднее значение тока при продувке водородом вырастает до  $I_{H_2} \approx 120$  нА. Относительное изменение значения тока при пропускании водорода относительно потока воздуха  $I_{H_2}/I_B$  при разных значениях концентрации полимера мафиона в каталитическом слое представлено на рис. 3с. Видно, что наибольшей величине  $I_{H_2}/I_B$  соответствует концентрация полимера 32%. При этом плотность мощности ТЭ достигает наибольшего значения ( $0.6 \text{ Вт/см}^2$ ) [6].

В (п. 2.3, часть III) представлены результаты эксперимента, в котором путем измерения ВАХ исследовалось влияние «стоп-слоя» на эффективность работы ТЭ. Появление этого слоя обусловлено разработкой новой поливной технологии, в рамках которой мембрана (смесь полимера и растворителя) наносится поверх каталитического слоя. Установлено, что «стоп-слой» не дает просочиться материалу мембраны в каталитический слой и, тем самым, увеличивает эффективную работу Pt каталитических центров. В заключение (п. 2.4) сформулированы выводы исследований компонентов воздушно-водородных топливных элементов.

В третьей главе приводятся результаты исследования тонких сегнетоэлектрических пленок  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT) с помощью МСР. В начале главы (п.3.1) кратко описаны основные характеристики сегнетоэлектриков и обсуждается проблема токов утечек и особенностей поляризационной зависимости в тонких PZT пленках. В параграфе 3.2 дано описание объектов исследования: поликристаллическая  $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$  и эпитаксиальная  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$  пленки толщиной 100 и 210 нм, соответственно. Параграф 3.3 включает в себя результаты исследований процессов протекания тока в тонких PZT пленках. Обнаружено (п. 3.3.1), что в поликристаллической пленке ток

течет по границам зерен (рис. 3а). На рис. 3а ясно видны непроводящие зерна (темные области внутри белых) и проводящие межзеренные границы (белые области). Повышенная проводимость границ зерен связана с выделением на них свинца и последующим образованием полупроводниковой фазы PbO [7].

В эпитаксиальной PZT пленке наблюдается однородная проводимость (светлая область в центре кадра на рис. 3б), где подавалось напряжение. Это указывает на то, что ток течет по всему объему пленки (п. 3.3.2).

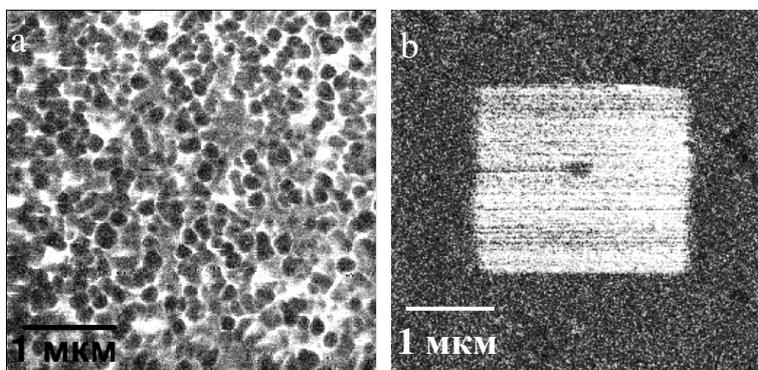


Рис. 3. Карта распределения токов в поликристаллической – (а) и эпитаксиальной – (б) PZT пленках; внутренний светлый квадрат получен подачей +10В на зонд.

Для поликристаллической и эпитаксиальной пленок экспериментально установлена принципиальная разница в поляризационной зависимости тока. Так, ток в поликристаллической пленке больше в том случае, когда смещение и поляризация направлены противоположно друг другу и меньше, когда их направления совпадают (рис. 4б). Кроме того, на одиночных зернах поликристаллической пленки были обнаружены

пики тока в ВАХ, которые связаны с переполяризацией доменов вблизи значений коэрцитивного поля. На основе этих данных рассчитаны значения коэрцитивного поля отдельных зерен.

Для эпитаксиальной пленки, однако, наблюдается обратная зависимость (рис. 4с) – ток больше в том случае, когда смещение и поляризация направлены в одну сторону. Эпитаксиальная пленка PZT характеризуется большой  $\sim 10^{19}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [8] концентрацией примесных центров (ловушек) донорного и акцепторного типа. Наблюдаемая поляризационная зависимость тока в эпитаксиальной пленке оказывается аналогичной зависимости фототока от направления поляризации и может быть связана с несимметричным потенциалом этих примесных центров в присутствии поляризации, что в свою очередь, приводит к уменьшению энергии ионизации примеси и увеличению подвижности носителей в направлении поляризации. В результате ток, протекающий в направлении поляризации, оказывается больше, чем в противоположном направлении (рис. 4с).

В п. 3.3 также исследовались отклики тока пленок при подаче ступеньки напряжения от -10В до +10В. Для поликристаллической PZT пленки возникающий импульсный отклик тока, затухает за время порядка нескольких десятков секунд (рис. 5а). Это время намного больше, чем время, связанное с переключением сегнетоэлектрических доменов, составляющее наносекунды. Столь длительные времена релаксации тока указывают на то, что этот ток не связан напрямую с переполяризацией доменов. Поэтому можно предположить,

что этот ток должен быть связан с перезарядкой глубоких уровней, причем уровни должны быть расположены там, где есть поляризационный заряд,

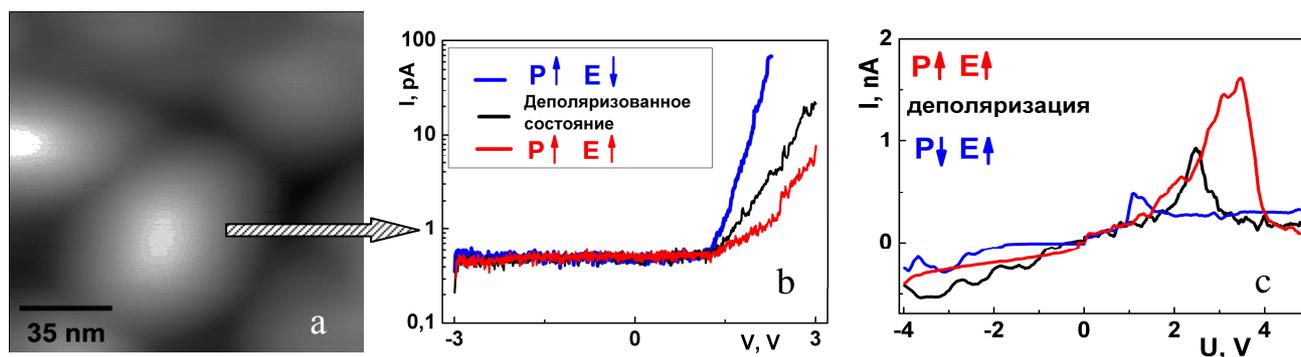


Рис. 4. АСМ топография одного зерна поликристаллической пленки – (а), ВАХ, измеренные на PZT зерне при различных направлениях поляризации – (b) и ВАХ, измеренные на эпитаксиальной PZT пленке при различных направлениях поляризации – (с).

то есть на границе зерен. Также обнаруженное поведение токового отклика пленки (рис. 5а) указывает на его емкостную природу. В подтверждение этого предположения был выполнен эксперимент, в котором измерялся средний ток

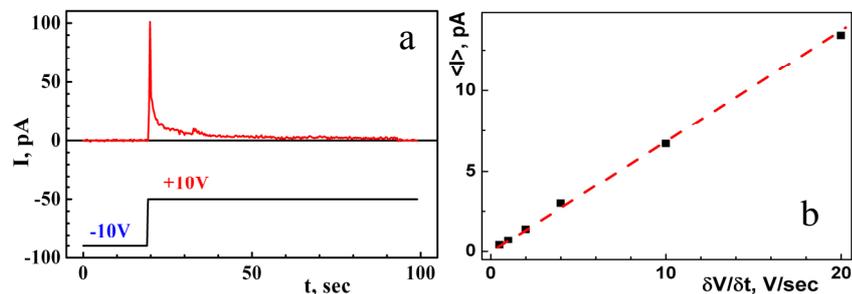


Рис. 5 Отклик тока на приложенную ступеньку напряжения – (а); среднее значение тока  $\langle I \rangle$  в зависимости от скорости перемещения зонда вдоль поверхности (сканирования) – (b) для поликристаллической PZT пленки.

$\langle I \rangle$  через пленку в зависимости от скорости подачи смещения ( $\delta U/\delta t$ ). Полученная линейная зависимость (рис. 5b) подтверждает емкостную природу тока в

поликристаллической PZT пленке. Природа этого тока обусловлена перезарядкой ловушек (глубоких уровней), вовлеченных в экранирование поляризационного заряда и расположенных на границах зерен в поликристаллической PZT пленке.

Для эпитаксиальной пленки также установлено (п. 3.3.2, часть III), что импульсный токовый отклик затухает за время порядка сотен секунд и средний ток  $\langle I \rangle$  пропорционален  $\delta U/\delta t$ . Эти экспериментальные данные указывают на то, что протекающий через эпитаксиальную пленку ток, также как и в поликристаллической пленке, имеет емкостной характер и связан не с

переключением доменов, а с перезарядкой ловушечных центров, расположенных в объеме эпитаксиальной пленки.

Таким образом, показано, что (i) ток в поликристаллической PZT пленке течет по границам зерен, а эпитаксиальной пленке равномерно по объему, (ii) релаксационный ток имеет емкостную природу и обусловлен перезарядкой ловушек, (iii) поляризационная зависимость тока принципиально различается для поликристаллической и эпитаксиальной PZT пленок.

**Четвертая глава** посвящена исследованию тонких пленок high-k диэлектрика  $\text{SmScO}_3$ . В первом параграфе (п.4.1) представлен обзор используемых и наиболее изученных high-k материалов, а также обсуждается роль методов АСМ в исследованиях этих материалов. Привлекательность high-k материалов для микроэлектроники связана с тем, что вследствие высокого значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), они могут использоваться, например, в качестве подзатворного диэлектрике МОП структур вместо слоев оксида или оксинитрида кремния. Исследуемые тонкие пленки  $\text{SmScO}_3$  обладают достаточно высоким значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon \sim 30$ . Применение метода Кельвин-зонд микроскопии диагностики позволяет визуализировать поведение зарядов внутри слоя  $\text{SmScO}_3$  с (п. 4.2). В параграфе 4.2 дано описание объектов исследования: пленки  $\text{SmScO}_3$  толщиной 12 нм, отожженные при  $700^\circ\text{C}$  ( $S_{700}$ ),  $800^\circ\text{C}$  ( $S_{800}$ ),  $900^\circ\text{C}$  ( $S_{900}$ ). В качестве референсного образца исследовалась неотожженная пленка ( $S_0$ ).

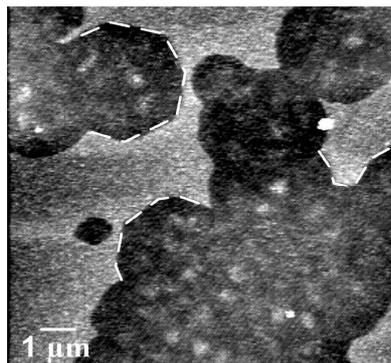


Рис. 6 АСМ изображение пленки  $S_{900}$ . Пунктир подчеркивает существование огранки кристаллических областей.

Исследования, изложенные в (п. 4.3), показывают, что отжиг при  $900^\circ\text{C}$  приводит к появлению на поверхности пленки кристаллической фазы, которая проявляется в образовании ограненных областей (рис. 6). Примерно одинаковая форма и размеры этих областей указывают на зародышевый механизм кристаллизации с последующим распространением фронта кристаллизации во всех направлениях.

В параграфе 4.3 дано описание экспериментальных результатов по инъекции зарядов в тонкие пленки  $\text{SmScO}_3$ . Используя АСМ-зонд в качестве верхнего электрода и подавая на него напряжение 3-5 Вольт в течение нескольких секунд, в пленки инжектируется заряд. Затем он визуализировался методом Кельвин-зонд

микроскопии, и отслеживалось движение зарядов вдоль поверхности. В начальный период времени после инъекции заряды локализованы в малой области и основным механизмом движения зарядов является их дрейф под действием электрического поля ( $\mathbf{j} = \mu n \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{j}$  - дрейфовый ток,  $\mu$  - подвижность и  $n$  - концентрация зарядов). По мере разбегания, действие электрического поля ослабевает, зарядовое пятно становится шире, и движение зарядов

подчиняется диффузионному механизму ( $\mathbf{j} = -D\nabla n$ ,  $D$  – коэффициент диффузии). В этом случае изменение полуширины зарядового пятна  $L$  со времени описывается выражением:  $L^2(t) \sim Dt$ . В параграфе 4.3.2 экспериментально было установлено, что наблюдаемое поведение инжектированных в слой  $\text{SmScO}_3$  зарядов подчиняются, главным образом, диффузионному механизму. Процессы разбегания заряда, обусловленные дрейфом в электрическом поле, оказываются слишком быстрыми для их визуализации.

Для всех исследованных образцов наблюдалась линейные зависимости  $L^2(t)$  (рис. 7а). Из наклона этих зависимости были определены величины

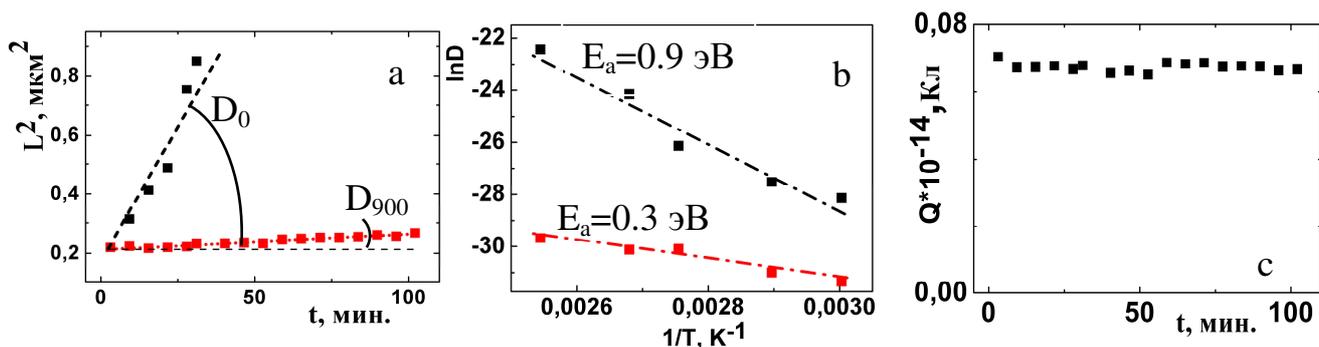


Рис. 7. Зависимость  $L^2(t)$  для пленок  $S_0$  и  $S_{900}$  – (а), температурная зависимость коэффициентов диффузии в координатах Аррениуса для пленок  $S_0$  и  $S_{900}$  – (б), полный заряд  $Q(t)$  для пленки  $S_0$  в зависимости от времени – (с).

коэффициентов диффузии, которые для кристаллической области пленки  $S_{900}$  имеют значение  $D_{900} = 0.009 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек., для аморфной пленки (образец  $S_0$ ) при той же температуре значение коэффициента диффузии  $D_0$  составляет  $0.4 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. Для образцов  $S_{700}$  и  $S_{800}$  наблюдались «промежуточные» значения в диапазоне от  $0.04 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. до  $0.05 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.

На рис. 7б показана температурная зависимость коэффициентов  $D$  для пленок  $S_0$  и  $S_{900}$ . Из

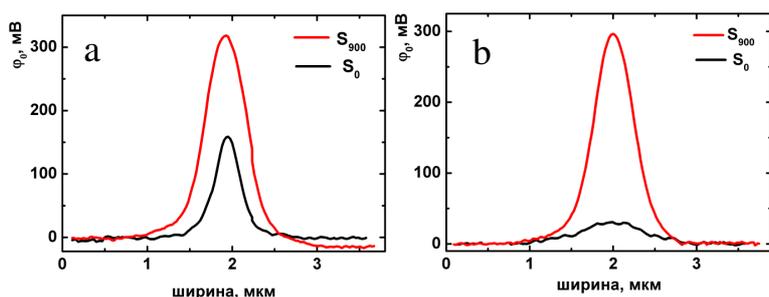


Рис.8. Потенциал зарядовых пятен в своем максимуме  $\phi_0$  для аморфной  $S_0$  и отожженной пленки  $S_{900}$  через 3 минуты – (а) и через 30 минут – (б) после инжекции.

Температура образца  $90^\circ\text{C}$ .

полученной зависимости  $D(T)$  по формуле:  $D = D_0 \exp[-E_a/k_B T]$  была оценена энергия активации ( $E_a$ ) для процесса диффузии. Значение  $E_a$  составило  $0.3$  эВ для кристаллических участков пленки  $\text{SmScO}_3$  и  $0.9$  эВ для аморфных. Для образцов  $S_{700}$  и  $S_{800}$  значение энергии активации  $E_a \sim 0.6$  эВ. Измеренная величина  $E_a$  представляет собой

характерную энергию, которую необходимо приобрести инжектированным зарядам для перемещения от одного ловушечного центра к другому.

Исходя из измеренных значений коэффициентов диффузии, с помощью соотношения ( $\mu = D/k_B T$ ) можно оценить величину подвижности зарядов  $\mu$ . Для пленок  $S_{900}$  и  $S_0$   $\mu \approx 0.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{эВ} \cdot \text{сек.}$  и  $\mu \approx 13 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{эВ} \cdot \text{сек.}$ , соответственно.

После инжекции зарядов их дальнейшее разбегание может осуществляться по поверхности (латеральное разбегание) или вглубь подложки. В эксперименте эти процессы можно различить следующим образом. При локальном разбегании количество регистрируемых зарядов  $Q(t)$  сохраняется со временем, при уходе зарядов в подложку  $Q(t)$  уменьшается. Для оценки  $Q(t)$  использовалась формула  $Q \approx (\epsilon + 1) \phi_0 L^2 / 4d$  [9]. Из графика на рис.7с видно, что при температуре образца  $T = 90^\circ \text{C}$  измеряемое количество зарядов за период времени 100 мин. уменьшилось всего лишь на 5%. Это означает, что уход заряда в подложку мал, и основное движение зарядов происходит вдоль поверхности слоя. Если предположить, что каждый ловушечный центр может захватить не более одного электрона, то можно оценить плотность ловушечных центров в диэлектрическом слое  $n \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Среднее расстояние между ловушечными центрами  $r$  при этом составляет ( $r = n^{-1/3}$ ) примерно 3 нм.

В параграфе 4.3.3 выполнен анализ профилей зарядовых областей в начальный момент времени (через три минуты после инжекции (рис. 8а) и через 30 минут (рис. 8б) для аморфных и кристаллических участков пленки. За одинаковый временной промежуток потенциал зарядовых пятен в своем максимуме  $\phi_0$  для этих участков ослабевает с различной скоростью. Так за 30 минут амплитуда зарядового пятна в кристаллической области пленки  $S_{900}$  уменьшилась всего лишь на 7%, а для пленки  $S_0$  – на 80%. Аналогичное поведение наблюдалось и при повышенных температурах образца вплоть до  $120^\circ \text{C}$ . Для образцов  $S_{700}$  и  $S_{800}$  за те же 30 минут потенциал зарядовых пятен уменьшился примерно на 20%. Характерные времена ослабления потенциала зарядового пятна для образцов  $S_0$  и  $S_{900}$  составили, соответственно, величины: 28 и 260 минут.

Таким образом, установлено, что отжиг принципиально влияет на стабильность зарядовых областей в диэлектрических пленках  $\text{SmScO}_3$ . Время удержания заряда внутри диэлектрического слоя максимально для кристаллических областей пленки, отожженной при  $900^\circ \text{C}$  и минимально для аморфной неотожженной пленки. Показано, что в рамках развитого подхода есть возможность проводить количественные оценки полного числа носителей в зарядовом пятне. Показано, что полный заряд в тонких пленках  $\text{SmScO}_3$  может сохраняться в течение нескольких часов и основным механизмом движения зарядов в пленке является их туннелирование по ловушечным центрам вдоль слоя. Вычисленные значения коэффициентов диффузии  $D$ , энергии активации  $E_a$  и подвижности носителей  $\mu$  оказались минимальны для кристаллических областей, что указывает на то, что латеральное движение зарядов вдоль слоя сильнее всего подавлено именно в этих кристаллических областях. Для практических приложений может представлять интерес пленка, аналогичная  $S_{900}$ , подвергнутая более интенсивному отжигу и полностью кристаллизовавшаяся.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы.

- Разработан метод полуконтактной микроскопии сопротивления растекания.
- Разработанный метод позволил получить данные:
  - о распределении электронной и протонной компонент протекающего тока в каталитических слоях воздушно-водородных топливных элементов при пропускании через них потоков воздуха и водорода
  - о влиянии «стоп-слоя» на эффективность всего топливного элемента
- Установлено, что плотность мощности исследуемых водородных топливных элементов достигает своего максимального значения при концентрации в каталитическом слое полимера «нафион» 32%.
- Показано, что зависимость значения протекающих токов от направления поляризации различна для поликристаллической и эпитаксиальной сегнетоэлектрических пленок  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ .
- Протекающие в пленках  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  токи, демонстрируют одинаковый емкостной характер, обусловленный перезарядкой ловушек.
- Предложен АСМ-способ определения коэрцитивных полей одиночных зерен, основанный на регистрации положения пиков тока, возникающих в ВАХ вблизи коэрцитивного поля, для поликристаллической пленки с проводящими границами зерен.
- Установлено, что высокотемпературный отжиг ведет к образованию кристаллических областей на поверхности high-k диэлектрической пленки  $SmScO_3$  и к увеличению времени жизни зарядов, инжектированных в эту пленку.
- Установлено, что в пленках  $SmScO_3$  основным механизмом движения зарядов является их туннелирование между ловушечными центрами вдоль поверхности пленки.
- Впервые, используя АСМ данные, численно были определены значения коэффициентов диффузии ( $D$ ), энергии активации ( $E_a$ ) и подвижности ( $\mu$ ) для тонких пленок  $SmScO_3$ . Наименьшие значения соответствуют кристаллической области пленки, отожженной при  $900^\circ C$ , а наибольшие – аморфной пленке без отжига.

#### **Публикации автора по теме диссертации:**

- A1. Анкудинов А.В., Гущина Е.В., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Горохов М.В., Коньков О.И., Терукова Е.Е., Титков А.Н., Атомно-силовая микроскопия компонентов топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 10. – стр. 30-35.
- A2. Анкудинов А.В., Глебова Н.В., Гущина Е.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Боброва П.П., Тимофеев С.В., Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия топливных протонпроводящих мембран микротопливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 10. – стр. 79-82.

- A3. Maslova O.A., Alvarez J., Gushchina E.V., Favre W., Gueunier-Farret M.E., Gudovskikh A.S., Ankudinov A.V., Terukov E.I., Kleider J.P., Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97(25). – P.252110.
- A4. Kleider J.P., Alvarez J., Ankudinov A.V., Gudovskikh A.S., Gushchina E.V., Labrune M., Maslova O.A., Favre W., Gueunier-Farret M.E., Cabarrocas P.Rl., Terukov E.I., Characterization of silicon heterojunctions for solar cells // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6(1). – P. 152.
- A5. Delimova L.A., Yuferev V.S., Ankudinov A.V., Gushchina E.V., Grekhov I.V., Polarization dependence and relaxation of the current in polycrystalline ferroelectric Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> film // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2011. – V. 1292. – Pp. 0272-9172.
- A6. Гущина Е.В., Анкудинов А.В., Делимова Л.А., Юферев В.С., Грехов И.В., Микроскопия сопротивления растекания поликристаллических и монокристаллических сегнетоэлектрических пленок // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54(5). – стр. 944-946.
- A7. Алексеев П.А., Дунаевский М.С., Гущина Е.В., Ozben E. D., Lahderanta E., Титков А.Н., Поведение локально инжектированных зарядов в нанотонких диэлектрических слоях LaScO<sub>3</sub> на Si подложке // *Письма ЖТФ.* – 2013.– Т. 39(9). – стр. 47-55.
- A8. Гущина Е.В., Дунаевский М.С., Алексеев П.А., Ozben E.D., Макаренко И.В., Титков А.Н., Поведение локально инжектированных зарядов в нанотонких слоях high-k диэлектрика SmScO<sub>3</sub> // *ЖТФ.* – 2014. – Т. 84(10). – стр. 122-126.
- A9. Делимова Л.А., Гущина Е.В., Юферев В.С., Грехов И.В., Исследование поляризационной зависимости переходного тока в поликристаллических и эпитаксиальных тонких пленках Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56(12). – Pp. 2366-2375.
- A10. Delimova L.A., Gushchina E.V., Yuferev V.S., Grekhov I.V., Seregin D.S., Vorotilov K.A., Sigov A.S., Electrophysical Properties of Integrated Ferroelectric Capacitors Based on Sol-Gel PZT films // *Ferroelectrics.* – 2015. – V. 484 (1). – Pp. 32-42.
- A11. Делимова Л.А., Гущина Е.В., Юферев В.С., Ратников В.В., Зайцева Н.В., Шаренкова Н.В., Серегин Д.С., Воротилов К.А., Сигов А.С. Особенности электрических характеристик элементов сегнетоэлектрической памяти на основе PZT-пленок // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2015. – Т. 58(9). – стр. 88-92.

### **Цитируемая литература:**

- [1] Bhushan B., *Nanotribology and Nanomechanics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany. – 2008. – P. 1530.
- [2] Миронов В.Л., *Основы сканирующей зондовой микроскопии*, Учебное пособие. – Нижний Новгород. – 2004. – 110 с.

- [3] Карпова С.С., Компан М.Е., Максимов А.И. Основы водородной энергетики / под ред. В.А. Мошникова, Е.И. Терукова. 2-е изд.– СПб.: изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2010. – 294 с.
- [4] Scott J.F., Ferroelectric memories. Adv. Microelectron. Ser. /Eds K. Itoh, T. Sakurai. Heidelberg–Berlin «Springer-Verlag». – 2006. – 264 p.
- [5] Перевалов Т.В., Гриценко В.А. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью // УФН. – 2010. – Т.180. – № 6. – С. 587-603.
- [6] Qi. Ar., Kaufman Z., Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 113. – P. 37–43.
- [7] Lee K, Ku J.-M., Cho C.-R., Lee Y.K., Shin S., Park Y. Metall-organic chemical vapor deposition of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  thin films for high-density ferroelectric random access memory application // J. of Semicond. Technology and Science. – 2002. – V. 2 (3). – Pp.205-212.
- [8] Takashi N., Yoichuro M., Interface Effects on Fatigue Properties of Pt/PZT/Pt Thin Film Capacitors // IEEE Transactions on Fundamentals and Materials. – 2006. – V. 126 (8). – Pp. 821-829.
- [9] Dunaevskiy M.S., Alekseev P.A., P. Girard, Lahderanta E., Lashkul A., Titkov A. N., Kelvin probe force gradient microscopy of charge dissipation in nano thin dielectric layers // J.Appl.Phys. – 2011. – V. 110. – P. 084304.

## Благодарности

Прежде всего, хочется выразить огромную благодарность своему научному руководителю – Дунаевскому Михаилу Сергеевичу за помощь в редакции текста и комплексный подход к анализу полученных результатов.

За ценные замечания, материальную и моральную поддержку автор благодарит заведующего лабораторией оптики поверхности Берковица В.Л., а также ее сотрудников. За сотрудничество и важные консультации автор выражает признательность своим коллегам из других лабораторий: Терукову Е.И., Гуревичу С.А., Юфереву В.С., Теруковой Е.Е., Глебовой Н.В., Красновой А.О. Также автор благодарит Анкудинова А.В. за неоценимую помощь в освоении азот-атомно-силовой микроскопии и проведении экспериментов.

Отдельно автор выражает благодарность Делимовой Л.А. Без ее помощи невозможно было бы проведение экспериментов, обсуждение результатов и, в конечном счете, написание главы по сегнетоэлектрическим пленкам.

Также хочется теплым словом вспомнить Титкова А.Н. Его идеи и ценные предложения легли в основу главы по high-k диэлектрическим пленкам.