

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

Экз. № _____

Гущина Екатерина Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
М. С. Дунаевский

Санкт-Петербург

2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Цель работы.....	7
Научная новизна работы.....	8
Практическая ценность работы.....	9
Основные положения, выносимые на защиту.....	10
Апробация работы.....	10
Краткое содержание работы.....	12
Список сокращений и обозначений.....	15
ГЛАВА 1. Методы атомно-силовой микроскопии, применяемые для диагностики наноструктурированных материалов	16
1.1 Атомно-силовая микроскопия.....	16
1.1.1. Основные элементы атомно-силового микроскопа.....	17
1.2. Режимы работы сканирующей зондовой микроскопии.....	27
1.2.1. Контактный режим работы АСМ.....	29
1.2.2. Полуконтактный и бесконтактный режимы АСМ.....	30
1.2.3. Метод Кельвин-зонд микроскопии – пример двухпроходного бесконтактного режима.....	32
1.2.4. Микроскопия сопротивления растекания – пример однопроходного контактного режима.....	33
1.2.4.1. Применение микроскопии сопротивления растекания на примере изучения сколов гетероструктур ITO/a-Si:H/c-Si/ITO(Ag).....	35
1.2.5. Полуконтактная микроскопия сопротивления растекания.....	39
1.3. Краткая характеристика приборов, используемых в работе.....	41
1.4. Выводы к главе 1.....	42
ГЛАВА 2. Исследование компонентов водородных топливных элементов с помощью микроскопии сопротивления растекания	44
2.1. Введение.....	44

2.2. Объект и методы исследования.....	49
2.3. Экспериментальные результаты.....	51
2.4 Выводы к главе 2.....	59
ГЛАВА 3. Изучение структурных и проводящих свойств тонких сегнетоэлектрических пленок $PbZr_xTi_{1-x}O_3$	61
3.1 Введение.....	61
3.2. Образцы и методы исследования $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ пленок.....	72
3.3. Экспериментальные результаты.....	75
3.3.1. Исследования поликристаллической $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ пленки.....	75
3.3.2. Исследования эпитаксиальной $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ пленки.....	89
3.4. Выводы к главе 3.....	94
ГЛАВА 4. Изучение поведения зарядов, инжектированных в пленки high-k диэлектрика $SmScO_3$, с помощью Кельвин-зонд микроскопии	95
4.1. Введение.....	95
4.2. Объекты и метод их исследования.....	102
4.3. Экспериментальные результаты.....	104
4.3.1. Изучение рельефа поверхности.....	104
4.3.2. Общая концепция в изучении поведения инжектированного заряда.....	106
4.3.2.1. Оценка полного числа инжектированных зарядов в зарядовом пятне.....	112
4.3.3. Изучение особенностей в поведении инжектированного заряда в зависимости от температуры отжига образца и температуры подложки.....	115
4.4. Выводы к главе 4.....	119
Заключение.....	120
Публикации по теме диссертации.....	123
Список литературы.....	125

ВВЕДЕНИЕ.

В последние десятилетия все больше интереса уделяется конструированию, изготовлению и изучению свойств наноструктур – объектов, размеры которых лежат в диапазоне от единиц до десятков нанометров. Важно, что свойства наноструктур могут сильно отличаться от свойств аналогичных объемных материалов. Исследования наноструктур помогают расширять представления о физических процессах, происходящих на нанометровом масштабе и, как следствие, дают возможность управлять и контролировать эти процессы. На сегодняшний день наноструктуры и наноструктурированные материалы находят свое применение в опто- и нано- электронных устройствах, в медицине, в химической промышленности, в материаловедении и других областях. Именно поэтому актуальной задачей на сегодняшний день становится получение с нанометровым разрешением информации о структурных особенностях и физических свойствах используемых материалов.

Исследования свойств наноструктурированных материалов выдвигает на первый план проблему создания адекватных методик их диагностики. Одним из наиболее перспективных методов исследования нанообъектов на сегодняшний день является сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). СЗМ включает в себя широкий класс методик, позволяющих исследовать морфологию и локальные свойства практически любых поверхностей с помощью острого зонда. СЗМ обладает нанометровым пространственным разрешением, что позволяет выполнять диагностику наноструктурированных материалов. Важнейшим направлением СЗМ является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Методы АСМ стали в настоящее время неотъемлемой частью практически любого исследования, в котором размеры изучаемых объектов составляют единицы и сотни нанометров. В конечном итоге методы АСМ основаны на измерении сил, возникающих между кончиком зонда и поверхностью образца. В зависимости от природы этих сил методики АСМ позволяют измерять с наноразмерным разрешением: а) особенности рельефа и б) локальные свойства материалов

(распределение магнитных и сегнетоэлектрических доменов, потенциал поверхности, области накопления заряда, особенности проводимости и др.).

Проводимость является чрезвычайно важной характеристикой большинства актуальных приборов микроэлектроники. В данной работе методами АСМ с нанометровым разрешением исследуются особенности в локальной проводимости наноструктурированных материалов, таких как, водородные топливные элементы, тонкие сегнетоэлектрические пленки и пленки high-k диэлектриков.

В последнее время в связи с уменьшением линейных размеров приборов и устройств, возникает проблема создания небольших, достаточно мощных и экологически чистых источников тока. В качестве таких источников возможно применение воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ). Они обладают простой конструкцией, высокой плотностью отдаваемой мощности, надежностью и возможностью работать при температурах до 100° С. Работа воздушно-водородных ТЭ основывается на электрохимической реакции между водородом и окислителем в присутствии каталитического слоя. Эффективность элемента в основном определяется качеством полимерной протонпроводящей мембраны и прилегающими к ней композитными каталитическими слоями. Эти слои неоднородны по своему составу и, следовательно, обладают неоднородной проводимостью по поверхности. Поэтому для улучшения эффективности ТЭ необходимы диагностика и контроль с нанометровым разрешением однородности протонпроводящих мембран и каталитических слоев. Отметим, что АСМ исследования такого рода требуют адаптации существующих методик для измерения проводимости, меняющейся в широком диапазоне значений в условиях развитого и изменяющегося рельефа.

Не менее актуальной на сегодняшний день является проблема создания новых систем памяти, в частности энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. Технология создания такой памяти использует твердые растворы цирконата-титаната свинца (PZT). PZT является наиболее изученным и практически важным твердым раствором среди сегнетоэлектрических материалов. Большое внимание к PZT пленкам обусловлено их высокими

значениями пьезоэлектрического коэффициента и спонтанной поляризации. На базе PZT изготавливаются различные сенсоры, электроакустические пьезоизлучатели, кроме того PZT используется при изготовлении пьезосканеров АСМ и СТМ. Тонкая поликристаллическая PZT пленка толщиной несколько десятков нанометров, расположенная между электродами, является основным элементом энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. Проблемы таких структур связаны с разрушающим считыванием и большими токами утечек. В PZT пленках, имеющих зернистую структуру, вклад в ток от нежелательных утечек может быть большим, чем вклад от переключения поляризации. Изучение процессов, происходящих на границах зерен внутри пленок нанометровой толщины, имеет большое значение для оптимизации свойств приборных структур, использующих PZT пленку. Для изучения с нанометровым разрешением электрофизических свойств таких пленок необходимо использовать методы АСМ.

Еще одним материалом, который требует исследования на нанометровом уровне, являются тонкие пленки high-k диэлектриков. Интерес к ним увеличивается с каждым годом в связи с растущим потенциалом применений этих материалов в микроэлектронике. Большинство приборов современной микроэлектроники используют МОП (металл-оксид-полупроводник) транзисторы. Уменьшение размеров МОП-транзисторов до недавнего времени сопровождалось уменьшением толщины слоя подзатворного диэлектрика SiO₂. Однако этот слой становится туннельно-прозрачным при уменьшении своей толщины до 1-2 нм, что приводит к существенным токам утечек. Поэтому современные исследования в этой области направлены на поиск альтернативных сред для подзатворных диэлектриков в транзисторных структурах. Особенность high-k диэлектриков заключается в том, что значения их диэлектрической проницаемости намного больше, чем у слоев SiO₂. Это позволяет использовать high-k слои большей толщины в транзисторных структурах при сохранении той же емкости ($C \sim \epsilon/d$) и быстродействия. Ожидается, что применение более толстых high-k слоев должно свести к минимуму токовые утечки.

Кроме того, high-k диэлектрик, содержащий некоторое количество ловушечных зарядовых центров, может представлять интерес как среда для транзисторов с плавающим затвором. В этой связи важным является исследование накопления и удержания зарядов в тонких high-k диэлектрических слоях. 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 визуализировать и изучать движение инжектированных зарядов со временем с нанометровым разрешением.

Все вышеизложенное указывает на **АКТУАЛЬНОСТЬ** темы диссертации.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ.

Исследованию 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 SmScO_3 .

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Осуществить адаптацию существующих методик АСМ для исследования каждого из предложенных объектов.
2. Для изучения протонпроводящих мембран и каталитических слоев различного состава в водородных топливных элементах создать установку для подачи газов H_2 , 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 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 каталитического слоя при продувке водородом, зависящая от процентного содержания полимера
- 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 SmScO_3 . Обнаружено, что время удержания заряда определяется ловушечными центрами в слое, электрической активностью которых управлять с помощью отжига.

- Для high-k диэлектрика SmScO_3 впервые определены значения коэффициентов диффузии, энергии активации и подвижности инжектированных зарядов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ.

В работе показано, что методики АСМ, использующие проводящий зонд, – микроскопия сопротивления растекания (МСР) и Кельвин-зонд микроскопия являются эффективными для получения информации о пространственных распределениях токов и зарядов по поверхности образца с нанометровым разрешением.

В работе развита нестандартная методика измерения карт локальной проводимости – полуконтактная микроскопия сопротивления растекания. Такая методика позволяет проводить токовые измерения на «мягких» проводящих объектах с выраженным рельефом, не повреждая их рельеф. Методика была опробована для диагностики компонентов водородного топливного элемента – протонпроводящей мембраны и каталитического слоя. Их структурное совершенство и проводимость вносят существенный вклад в эффективность всего ТЭ. Показано также, что при концентрации нафтона 32% в каталитических слоях достигается максимальная эффективность топливного элемента. Установлено, что существование «стоп-слоя» между мембраной и каталитическим слоем обеспечивает более эффективное использование Pt катализатора. Все эти экспериментальные данные позволяют оптимизировать работу топливного элемента в целом.

Показано, что метод микроскопии сопротивления растекания позволяет визуализировать с нанометровым разрешением области токовых утечек в PZT пленках. Обнаруженная поляризационная зависимость тока в PZT пленках позволит оптимизировать и учесть исходное направление поляризации при считывании информации в устройствах СЭ-памяти.

В результате АСМ исследований тонких диэлектрических high-k пленок SmScO_3 установлена взаимосвязь температуры послеростового отжига пленки с

особенностями ее рельефа и временем удержания заряда. Впервые рассчитаны значения коэффициентов диффузий, энергии активации и подвижности зарядов для тонких high-k диэлектрических пленок SmScO_3 . Полученные результаты необходимо учитывать при построении приборных структур на базе high-k диэлектрических пленок SmScO_3 .

ОСНОВНЫЕ 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 концентрации нафтона в каталитическом слое и достигает максимального значения при концентрации нафтона 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 смещения и поляризации совпадают, в поликристаллической пленке ток наибольший, когда направления смещения и поляризации противоположны.
4. Отжиг тонких high-k пленок SmScO_3 при 900°C приводит к формированию на их поверхности кристаллической областей. В этих областях инжектированный заряд удерживается наиболее стабильно.
5. Основным механизмом разбегания зарядов в слоях high-k диэлектрика SmScO_3 является диффузия зарядов вдоль поверхности слоя. Для пленок 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), «Нанопизика 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, г. Суздаль).

По материалам диссертации **ОПУБЛИКОВАНО** 24 печатные работы, из них 13 в материалах международных и всероссийских конференций, 11 печатных работ в рецензируемых научных журналах, рекомендованных действующим перечнем ВАК. Список этих работ [A1-A11] представлен на странице 123-124. Также результаты исследований, представленные в работах [A1] и [A2] вошли в состав главы 9 книжки «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.».

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

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, представленные на 16 страницах.

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.

ГЛАВА 1 является методической и включает в себя описание основных элементов, принципов и методик работы атомно-силового микроскопа (АСМ). Подробно рассмотрены основные методы АСМ: контактный, полуконтактный и бесконтактный режимы. Также глава содержит описание режимов, позволяющих измерять распределение токов растекания или потенциал поверхности. Обсуждается проблема деградации кончика АСМ-зонда и, связанные с ней, особенности измерения вольтамперных характеристик. На примере изучения сколов гетероструктур a-Si/c-Si продемонстрированы возможности контактного метода микроскопии сопротивления растекания. Кроме того, глава содержит описание методики, позволяющей регистрировать распределение токов растекания, основанной на полуконтактном методе АСМ. В конце главы кратко описаны приборы, используемые в работе, а также сформулированы выводы.

ГЛАВА 2 посвящена изучению особенностей в проводимости воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ). В начале главы представлены простейшая схема работы ТЭ и литературный обзор, в котором описаны АСМ исследования аналогичных элементов. Далее следуют МСР результаты изучения проводящих свойств каталитических слоев при продувке мембраны водородом. Продемонстрирован потенциал разработанного метода полуконтактной микроскопии сопротивления растекания (ПМСР) для изучения таких слоев в нанометровом диапазоне. Подробно обсуждается обнаруженное распределение

электронной и протонной составляющей на активность каталитических слоев. Кроме того, существование некоторого дополнительного «стоп-слоя» позволяет увеличить общую проводимость ТЭ. Также экспериментально установлено, что на эффективность ТЭ влияет количество полимера, находящегося в каталитических слоях. Показано, что при содержании полимера в 32 % эффективность ТЭ достигает наибольшего значения.

ГЛАВА 3 посвящена изучению тонких сегнетоэлектрических поликристаллических и эпитаксиальных PZT пленок с помощью микроскопии сопротивления растекания. Обнаружено, что в поликристаллической пленке, изготовленной осаждением из газовой фазы, ток течет по границам зерен, а в эпитаксиальной пленке – ток течет по всему объему. Для обеих пленок экспериментально установлена принципиальная разница в поляризационной зависимости тока. Так, ток в поликристаллической пленке больше в том случае, когда смещение и поляризация противоположно направлены и меньше, когда их направления совпадают. Для эпитаксиальной пленки наблюдается обратная зависимость. Ток, протекающий в обеих PZT пленках, имеет черты емкостного тока. Предполагается, что этот ток обусловлен перезарядкой ловушек (глубоких уровней), вовлеченных в экранирование поляризационного заряда и расположенных на границах зерен в поликристаллической пленке и в объеме в эпитаксиальной PZT пленке.

Кроме того на одиночных зернах поликристаллической пленки были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ). АСМ-зонд использовался в качестве верхнего подвижного электрода. Пики тока, возникающие в ВАХ вблизи значений коэрцитивного поля, можно связать с переполаризацией доменов вблизи этого значения. На основе этих данных были рассчитаны значения коэрцитивного поля отдельных зерен. В этом случае, необходимо учитывать, что большая часть напряжения падает в области контакта АСМ-зонда с зерном. Это в свою очередь, позволило скорректировать АСМ-значения коэрцитивного поля для одиночных зерен со средним «макроскопическим» значением.

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты исследований тонких пленок high-k диэлектрика SmScO_3 , отожженных при различных температурах. Показано, что отжиг только при $900\text{ }^\circ\text{C}$ действительно приводит к появлению кристаллической фазы на поверхности пленки, которая проявилась в образовании округлых областей. Примерно одинаковая форма и размеры этих областей дает основание говорить, что природа такого сходства лежит в зародышевом механизме кристаллизации с последующим равномерным распространением фронта кристаллизации во всех направлениях.

Используя метод Кельвин-зонд микроскопии, установлено, что именно в кристаллических областях инжектированный заряд ведет себя наиболее стабильно и сохраняется достаточно долго по сравнению с неотожженной аморфной пленкой. Возможность изучать инъекцию и удержание заряда при различных температурах образца позволило оценить коэффициенты диффузий, энергию активации и найти значения подвижности для пленок SmScO_3 . Оказалось, что наименьшие значения характерны для кристаллической области пленки, отожженной при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Можно предположить, что в процессе отжига в пленке уменьшается количество дефектов, что и гасит латеральную диффузию зарядов вдоль слоя.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты работы.

Список сокращений и обозначений

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

МСР – микроскопия сопротивления растекания

ПМСР – полуконтактная микроскопия сопротивления растекания

КЗМ – Кельвин зонд микроскопия

ТЭ – воздушно-водородный топливный элемент

PZT – пленки цирконата-титаната свинца $PbZr_xTi_{1-x}O_3$

ВАХ – вольтамперная характеристика

СЭ – сегнетоэлектрик

МОСVD – метод химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы

ГЛАВА 1. Методы атомно-силовой микроскопии, применяемые для диагностики наноструктурированных материалов.

Данная глава посвящена описанию базовых принципов работы атомно-силового микроскопа (АСМ). Кратко будут рассмотрены основные элементы АСМ и основные методики, применяемые для диагностики электрофизических свойств наноструктурированных материалов в рамках данной работы.

1.1 Введение. Атомно-силовая микроскопия.

Атомно-силовой микроскоп был создан в 1986 году группой учёных: Г. Биннигом, К. Куэйтом и К. Гербером [¹,²]. Один из создателей сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) Г. Бинниг обнаружил, что силы, действующие на острый зонд, можно детектировать измеряя изгибы микроконсоли, к которой крепится зонд. Это позволило создать прибор, который в отличие от СТМ, способен исследовать с нанометровым разрешением свойства непроводящих поверхностей.

Основной принцип АСМ заключается в детектировании малых сил (и их производных), действующих на острый АСМ-зонд. В зависимости от z-расстояния зонд-поверхность на АСМ-зонд могут действовать силы различной физической природы. На малых расстояниях в несколько ангстрем от поверхности на АСМ-зонд действует сила отталкивания из-за перекрытия электронных оболочек. При удалении зонда от поверхности на него на больших расстояниях действует сила притяжения Ван-дер-Ваальса. При наличии на поверхности образца пленки адсорбированной воды на АСМ-зонд действуют капиллярные силы притяжения. Если АСМ-зонд имеет проводящее покрытие, то на него будут действовать электростатические силы. Если же зонд имеет магнитное покрытие, то на него будут действовать магнитные силы. Методы атомно-силовой микроскопии позволяют с помощью специализированных зондов детектировать эти слабые силы и таким образом исследовать различные свойства поверхности образцов.

Кроме того, методы АСМ можно применять не только для диагностики свойств поверхности, но и для ее модификации. Например, с помощью АСМ-зонда можно производить процарапывание поверхности под действием приложенной силы или локальную инъекцию зарядов под действием приложенного напряжения [3]. Группа методов локальной модификации свойств поверхности АСМ-зондом получила название АСМ-наноитография.

Таким образом, можно сказать, что атомно-силовая микроскопия выполняет двойную функцию: а) выступает в роли метода характеристики свойств поверхности; б) выступает в роли наноитографического инструмента.

1.1.1. Основные элементы атомно-силового микроскопа.

Схема АСМ микроскопа приведена на рисунке 1.1. Основные элементы микроскопа:

- АСМ-зонд прикрепленный к гибкой микроконсоли (кантилевер),
- пьезосканер для перемещения образца относительно зонда,

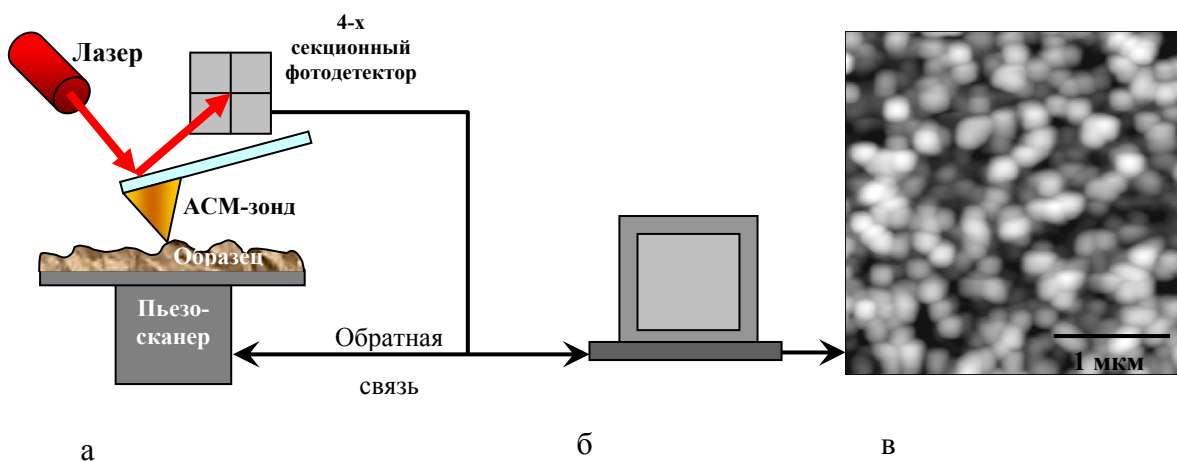


Рис. 1.1. Общая схема АСМ эксперимента: а) основные элементы АСМ микроскопа, б) компьютер, с помощью которого происходит управление микроскопом, в) полученная АСМ топография сегнетоэлектрических зерен.

- оптическая система детектирования изгибов кантилевера (лазер и 4-х секционный фотодетектор),

- система обратной связи,
- блок управляющей электроники и компьютер.

Управление АСМ микроскопом (рисунок 1.1а), и процессом сканирования автоматизировано (рисунок 1.1б). Все получаемые данные обрабатываются и сохраняются компьютером. В результате получается двумерная карта свойств поверхности (например, топография (рисунок 1.1в), распределение электрического потенциала, проводимости, и др.).

Зонд АСМ.

Зонд атомно-силового микроскопа состоит из микроконсоли (кантилевера) длиной $L = 80-350$ мкм, один конец которой закреплен на твердом кремниевом чипе, а на втором, свободном конце находится острая пирамидальная игла высотой $h \sim 10-15$ мкм с углом при вершине $10-20$ градусов (рисунок 1.2).

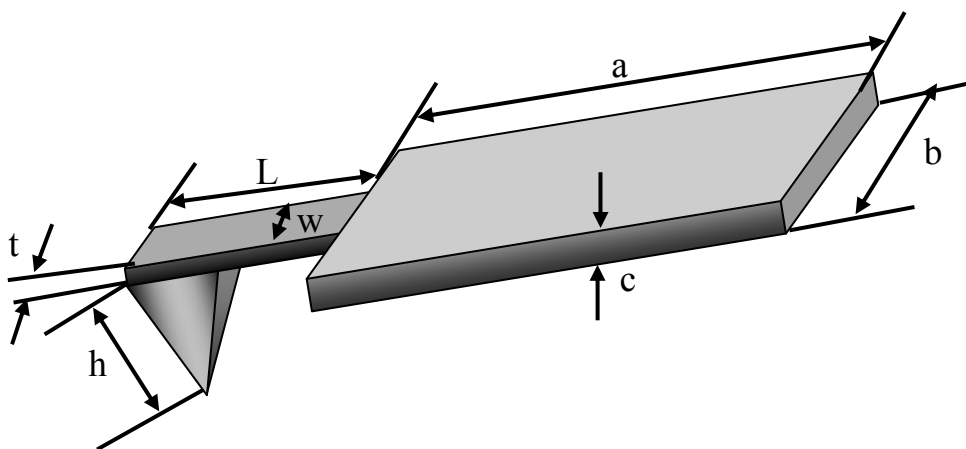


Рис. 1.2. Схематическое изображение АСМ-зонда, закрепленного на Si чипе $a=3.6$ мм, $b=1.6$ мм, $c=0.4$ мм. Толщина кантилевера $t \sim 0.6-3$ мкм, ширина $w \sim 20-35$ мкм.

Большинство АСМ-зондов изготавливаются из кремния (Si) или нитрида кремния (Si_3N_4). Они могут быть покрыты тонкими проводящими слоями (Pt, Au, Ti, C, Cr, Co, Ni).

Наиболее важными параметрами АСМ-зонда являются: 1) радиус закругления кончика иглы R , 2) коэффициент жесткости кантилевера k , 3) резонансная частота кантилевера ω_0 .

Радиус зонда.

Радиус закругления у большинства кремниевых АСМ-зондов составляет величину около 10 нм. При нанесении на зонд дополнительного проводящего покрытия радиус может увеличиваться до 50-100 нм. Радиус закругления кончика зонда является критическим параметром, определяющим латеральное разрешение АСМ, которое, в свою очередь, определяется размером контактной области зонд-поверхность. Так, например, при измерении топографии поверхности в контактном режиме зондом с радиусом 10 нм радиус области механического контакта зонд-поверхность может составлять несколько нанометров. В рамках модели Герца [4] можно получить аналитическое выражение для радиуса r области контакта зонд-поверхность [5]:

$$r = \left(\frac{FR}{E} \right)^{1/3} \quad (1.1)$$

Где F – сила прижима зонда к поверхности, R – эффективный радиус:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{pr}} + \frac{1}{R_{surf}(x, y)} \quad (1.2)$$

R_{pr} – радиус кривизны зонда, $R_{surf}(x, y)$ – радиус кривизны поверхности в точке (x, y) контакта зонд-поверхность. E – приведенный модуль Юнга материала зонда и поверхности:

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_{pr}^2}{E_{pr}} + \frac{1 - \nu_{surf}^2}{E_{surf}(x, y)} \quad (1.3)$$

E_{pr} – модуль Юнга зонда, E_{surf} – модуль Юнга поверхности, ν_{pr} – коэффициент Пуассона зонда, ν_{surf} – коэффициент Пуассона поверхности.

Характерные значения коэффициентов Пуассона для большинства материалов лежат в диапазоне $\nu \sim 0.2-0.3$. Так как в выражение (1.3) входят квадраты коэффициентов Пуассона, то их учет дает поправку к величине E приведенного модуля Юнга на уровне 6-10%. В свою очередь в выражение для радиуса контакта r входит корень кубический из величины E , соответственно учёт коэффициента Пуассона дает поправку на уровне 2-3%. Поэтому, в большинстве случаев вкладом коэффициентов Пуассона в величину области механического контакта можно пренебречь.

Характерные значения модулей Юнга твердых тел (полупроводников, окислов и металлов) составляют $E \sim 3 \cdot 10^{10}$ Па, характерные значения силы прижима составляют $F \sim 30$ нН = $3 \cdot 10^{-8}$ Н, а типичная величина радиуса кривизны зонда составляет $R \sim 30$ нм. Для этих значений величина радиуса области контакта составляет $r \sim (3 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 10^{-8} \cdot 3 \cdot 10^{-11})^{1/3} \sim 3$ нм. Латеральное разрешение такого порядка (несколько нанометров) было достигнуто при исследовании фрагментов тонких нитей ДНК [6]. Полученные оценки радиуса области контакта $r \sim 3$ нм указывают на то, что если на поверхности расположены два объекта, расстояние между которыми менее 3 нм, то идентифицировать их как два отдельных объекта обычный АСМ-зонд не сможет. Одним из способов улучшения предельного латерального разрешения является применение суперострых зондов (см. формулу (1.1) [7]).

Коэффициент жесткости.

Величина коэффициента изгибной жесткости кантилевера с прямоугольным сечением определяется следующей формулой [8]:

$$k = \frac{E t^3}{4 L^3} w \quad (1.4)$$

где E – модуль Юнга материала зонда, t – толщина кантилевера, L – длина кантилевера, w – ширина кантилевера. Для стандартного кремниевого кантилевера NSG01 ($E \approx 2 \cdot 10^{11}$ Па) толщиной $t = 2$ мкм, длиной $L = 125$ мкм и шириной $w = 30$ мкм (рисунок 1.2.), используя формулу (1.4), можно вычислить

значение коэффициента жесткости $k=6$ Н/м, что попадает в указываемый производителем диапазон значений 2-10 Н/м [9]. При значении силы 30 нН и коэффициенте жесткости 6 Н/м характерный изгиб кантилевера составит величину около 5 нанометров. В то же время оптическая система АСМ микроскопа довольно чувствительна и способна регистрировать отклонения (изгиб) кантилевера с точностью до нескольких сотых долей нанометра [8].

В зависимости от объектов исследования необходимо выбирать или более мягкий, или более жесткий кантилевер. Для мягких сред (биологические клетки, полимеры и т.п.) необходимо выбирать кантилевер с малой жесткостью, чтобы не деформировать исследуемый объект. При исследовании твердых тел (полупроводники, металлы и т.п.) допустимо использование кантилеверов с большей жесткостью. Также зонды с высокой жесткостью применяются при проведении нагрузочных тестов для определения модуля Юнга твердых тел.

Резонансная частота.

Каждый кантилевер обладает набором собственных резонансных частот ω_0 , ω_1 , ω_2 , и т.д. [10]. Как правило, в колебательных режимах используется основная резонансная частота ω_0 , формула для которой приведена ниже [8]:

$$\omega_0 = 1.1 \frac{t}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1.5)$$

Подставляя в формулу (1.5) значения $E \approx 2 \cdot 10^{11}$ Па, $\rho = 2.3 \cdot 10^3$ кг/м³, $t = 2$ мкм и $L = 125$ мкм (стандартный кантилевер NSG01), можно получить значение основной резонансной частоты ~ 200 кГц, что попадает в указываемый производителем диапазон значений 100 - 230 кГц. Именно этот диапазон значений является оптимальным для работы АСМ методик в газовой среде. При визуализации, например, биологических объектов в жидкости оптимальным является значение резонансной частоты менее 20 кГц.

Как видно из вышеприведенных формул значения k и ω_0 определяются геометрическими размерами и материалом кантилевера и могут лежать в диапазоне значений 0.03 – 10 Н/м и 10 – 300 кГц, соответственно. Обычно на

одном чипе может находиться несколько кантилеверов с различными значениями k и ω_0 .

Уширение геометрических особенностей при измерениях, влияние формы острия зонда.

Так как АСМ-зонд имеет конечные размеры, то во время сканирования форма кончика зонда может вносить существенные искажения в получаемое АСМ-изображение. Пусть зонд радиуса R сканирует ступеньку высотой h . В полученном АСМ-изображении ступенька будет латерально уширена на величину ΔL [8]:

$$\Delta L = 2\sqrt{2Rh} \quad (1.6)$$

Схематически уширение можно представить на рисунке 1.3.

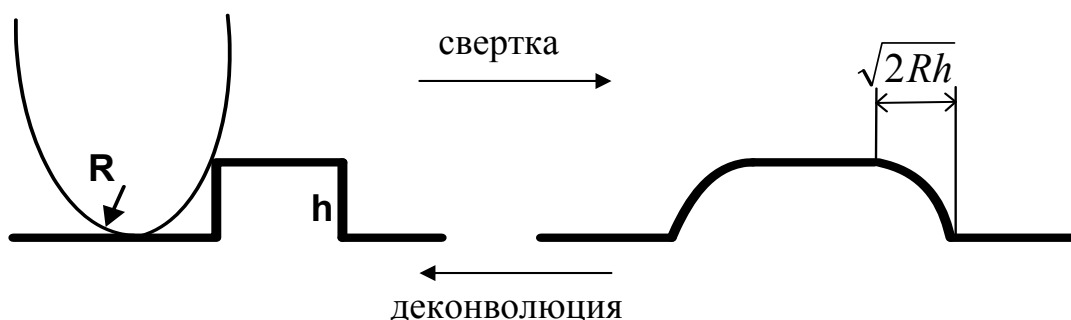


Рис.1.3. Латеральное Уширение АСМ-изображения.

В общем случае результатом сканирования является свёртка истинного рельефа поверхности с формой острия АСМ-зонда. Обратный процесс – восстановление исходных размеров объекта, учитывая уширение, называется деконволюцией. В настоящее время разработано программное обеспечение для выполнения деконволюции. Если игла имеет сложную форму, то кончик зонда может внести значительные изменения в рельеф изображения (рисунок 1.4).

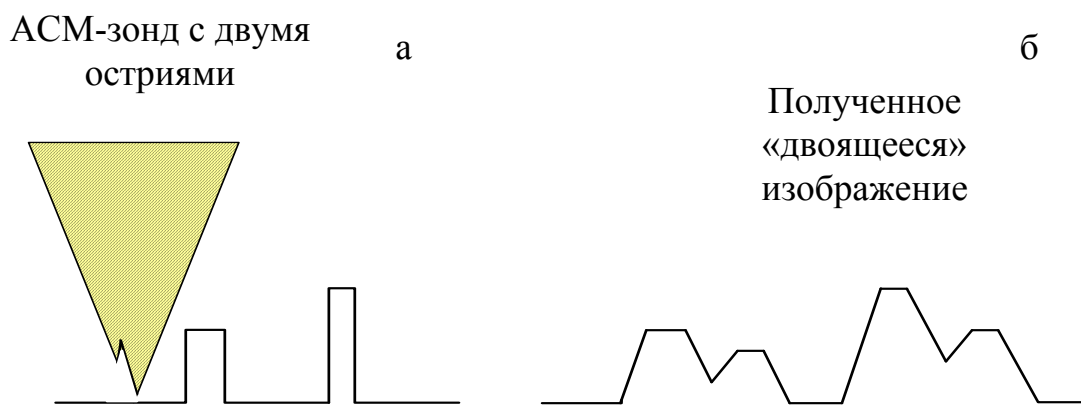


Рис.1.4. (а) - АСМ-зонд с двумя остриями, (б) - результат сканирования поверхности таким зондом («двоящееся» изображение).

Для определения точной формы АСМ-зонда используется специальная тестовая поверхность, представляющая собой острые иглы (например, тестовая структура TGT01, NT-MDT) [¹¹]. Получаемое изображение игольчатой тестовой поверхности будет представлять собой форму АСМ-зонда с учетом его особенностей.

Пьезосканер.

Для прецизионного перемещения АСМ-зонда вдоль поверхности (для сканирования) применяется пьезосканер. Пьезосканеры изготавливают из пьезоэлектриков – материалов, которые расширяются или сжимаются в зависимости от величины и направления приложенного электрического поля. В современных приборах широкое распространение получила пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца (PZT). Пьезокерамика представляет собой стеклообразную матрицу с вкраплениями в нее зерен пьезоэлектрического материала. В процессе или после спекания керамики она подвергается воздействию электрического поля (поляризуется) и становится пьезоактивной. По окончании этого процесса пьезокерамику можно использовать в пьезосканере [¹²].

Пьезосканер представляет собой радиально поляризованную пьезокерамическую трубку (рисунок 1.5) на которую нанесены внутренний

электрод и несколько внешних электродов. Внутренний электрод обычно сплошной.

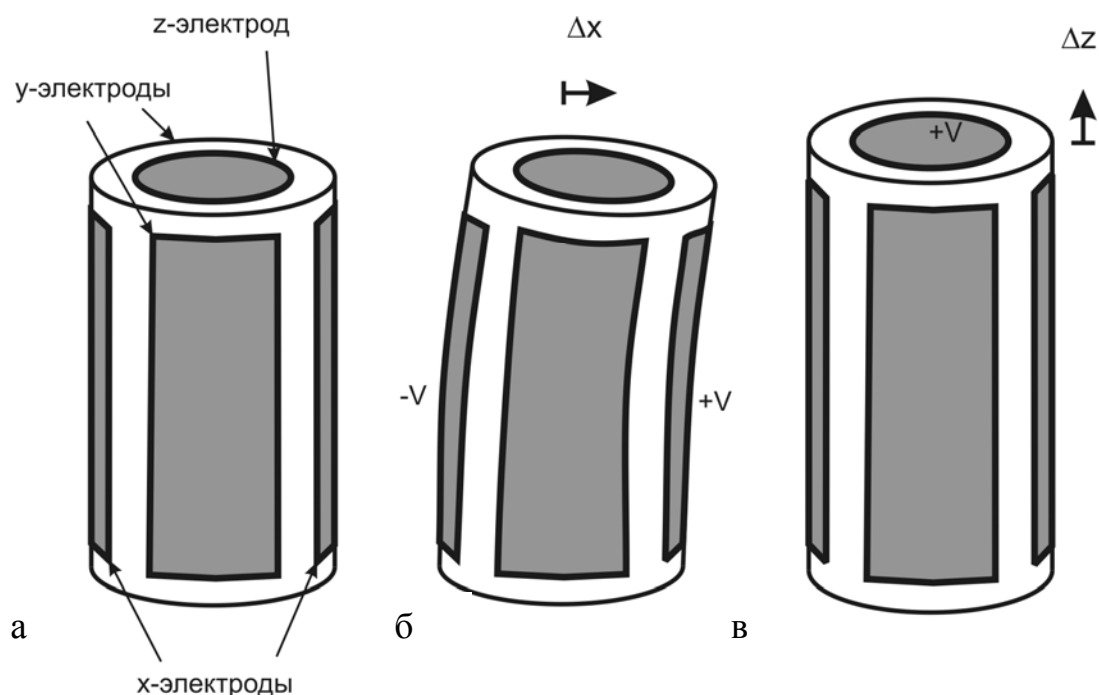


Рис. 1.5. Пьезокерамический сканер АСМ микроскопа. (а) – Схема электродов (x,y,z), нанесенных на пьезокерамическую трубку, (б) – Отклонение по x-координате происходит при подаче напряжений разного знака относительно внутреннего z-электрода. (в) – Движение по z-координате реализуется путем подачи на z-электрод напряжения относительно x и y – электродов.

Внешний электрод пьезосканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции (рисунок 1.5а). При подаче напряжений разного знака на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение (изгиб) участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации (рисунок 1.5б), и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны (рисунок 1.5в). Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении, что позволяет выполнять сканирование в плоскости XY. При подаче одинаковых напряжений сканер вытягивается вдоль z направления. Таким образом, на базе одной пьезотрубки можно реализовать трехкоординатный сканер. В зависимости от геометрических параметров трубки и

величин прикладываемых напряжений размеры полей сканирования могут составлять от нескольких нанометров до десятков микрон.

В АСМ-микроскопах к пьезосканеру может крепиться образец, и в этом случае сканирование осуществляется образцом. В другом случае к пьезосканеру крепится зонд, и сканирование осуществляется зондом. Каждый из предложенных вариантов может использоваться в зависимости от особенностей эксперимента. Например, тяжелый образец или образец больших размеров нельзя класть на сканер, т.к. он может повредиться, поэтому необходимо использовать конфигурацию, в которой исследуемый образец лежит неподвижно, а сканирование осуществляется зондом.

Основными недостатками обычных пьезосканеров является нелинейность перемещения пьезотрубки. Эти эффекты обычно создают трудности для быстрого и точного XY позиционирования зонда. В данной работе использовались специальные сканеры, оснащенные емкостными датчиками перемещения, которые позволяют повысить точность XY позиционирования (с ошибкой менее 2%) [13].

Оптическая система детектирования изгибов кантилевера.

Малые изгибы кантилевера, вызываемые силовым взаимодействием между АСМ-зондом и поверхностью необходимо детектировать. В АСМ приборах это выполняется с помощью схемы оптического детектирования. Эта система состоит из полупроводникового лазера ($\lambda=670$ nm, $P=0.9$ мВт) и позиционно чувствительного фотоприемника – четырехсекционного фотодетектор (рисунок 1.6). Луч лазера фокусируется в пятно диаметром примерно 50 мкм на обратной отражающей стороне кантилевера в районе над острием (см. рис. 1.1).

Отражающийся от кантилевера свет, попадает на фотодетектор (рисунок 1.6). Отклонение кантилевера за счет силы, действующей на зонд со стороны поверхности, вызывает перемещение лазерного пятна относительно сегментов фотодиода, которое определяется по изменению электрических сигналов на

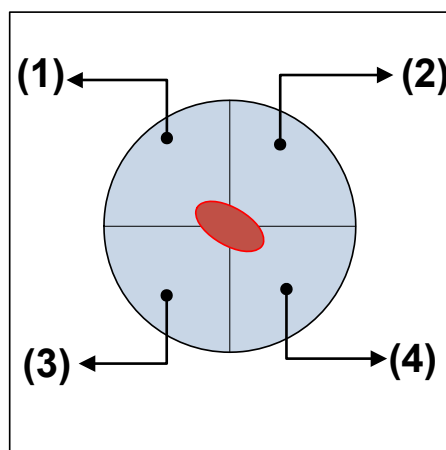


Рис. 1.6 Четырехсекционный фотодетектор. Цифры (1)-(4) обозначают секции фотодетектора, с которых снимаются соответствующие значения фототоков (I_1 - I_4) [14].

выходе этих сегментов: «LASER», «VER.DFL» и «LAT.DFL». Значение этих сигналов следующее:

«VER.DFL» - это отклонение кантилевера в вертикальном направлении. Данный сигнал представляет собой ток $(I_1+I_2)-(I_3+I_4)$..

«LAT.DFL»-это латеральный изгиб кантилевера. Данный сигнал представляет собой ток $(I_1+I_4)-(I_2+I_3)$.

«LASER» - это суммарный сигнал от всех четырех сегментов - общее количество света, попадающее в фотодетектор. «LASER»= $I_1+I_2+I_3+I_4$

Детектирование оптической системой малейших изгибов кантилевера позволяет измерять малые силы, действующие на АСМ-зонд со стороны поверхности.

Система обратной связи.

Если зонд, сканируя поверхность образца, встречает особенность некоторой высоты $h_{\text{surf.}}$, то сила, действующая на зонд со стороны этой особенности, заставит кантилевер изогнуться. Это вызовет изменение положения отраженного луча лазера относительно секций фотодиода, при этом изменится сигнал «VER.DFL». Обратная связь будет выполнять отвод зонда от поверхности на высоту $h_{\text{meas.}}$ до

тех пор, пока изгиб кантилевера (и сигнал «VER.DFL») не вернется в изначальное положение. В память компьютера в качестве рельефа поверхности будет записано значение h_{meas} – расстояние, на которое обратная связь отвела образец при сканировании особенности. В случае идеально работающей обратной связи $h_{\text{meas}} = h_{\text{surf}}$. В реальном случае эти значения могут незначительно отличаться, причем величина этого отличия зависит от скорости сканирования и коэффициента усиления обратной связи.

1.2. Режимы работы сканирующей зондовой микроскопии.

Атомно - силовая микроскопия является разновидностью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Общее число режимов работы СЗМ достаточно велико. На рисунке 1.7 представлена схема основных режимов СЗМ. В рамках данной работы применялись лишь некоторые из них. Для измерения проводящих свойств использовался метод микроскопии сопротивления растекания (МСР), а для измерения распределений зарядов – метод Кельвин-зонд микроскопии (КЗМ).

Метод МСР относится к группе однопроходных контактных методов. Метод КЗМ относится к группе двухпроходных бесконтактных методов. Ниже будет дано описание контактных и бесконтактных, однопроходных и двухпроходных режимов работы АСМ.

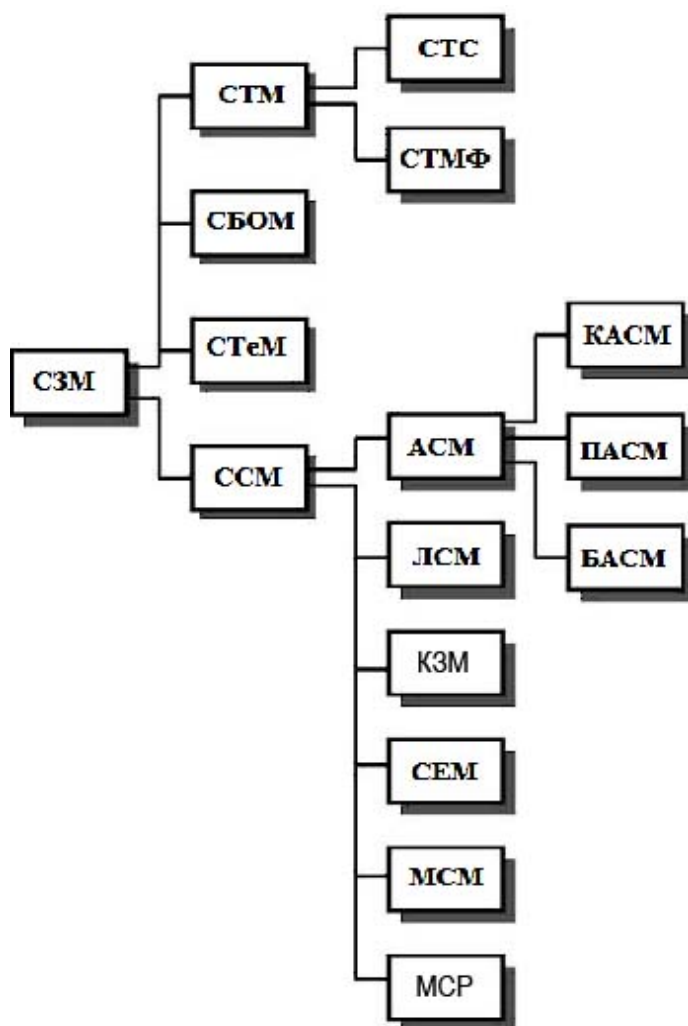


Рис.1.7. Полная схема методик СЗМ. СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия, СТМ – сканирующая туннельная микроскопия, СБОМ – сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия, СТeМ – сканирующая тепловая микроскопия, ССМ – сканирующая силовая микроскопия, СТС – сканирующая туннельная спектроскопия, СТМФ – сканирующая туннельная микроскопия обратной фотопроводимости, АСМ – атомно-силовая микроскопия, ЛСМ – латерально-силовая микроскопия, КЗМ – Кельвин-зонд микроскопия, СЕМ – сканирующая емкостная микроскопия, МСМ – магнитно-силовая микроскопия, МСР – микроскопия сопротивления растекания, КАСМ– контактная атомно-силовая микроскопия, ПАСМ – полуконтактная АСМ, БАСМ – бесконтактная АСМ [15].

1.2.1. Контактный режим работы АСМ.

В этом режиме острие зонда постоянно контактирует с поверхностью образца, при этом возникает реакция опоры, отталкивающая острие и кантилевер от поверхности. Сила отталкивания F , действующая на кантилевер, связана с величиной отклонения Δz кантилевера от равновесного положения законом Гука:

$$F = -k\Delta z \quad (1.7)$$

где: k - коэффициент жесткости кантилевера. АСМ позволяет осуществлять прецизионный контроль величины F . Измерение топографии в контактном режиме производится при поддержании величины силы F на постоянном уровне. Наличие зависимости F от расстояния зонд-образец z , позволяет использовать F для организации системы обратной связи, которая и контролирует расстояние между зондом и образцом. При работе в контактном режиме величина отклонения кантилевера в вертикальном направлении измеряется при помощи оптической регистрирующей системы и преобразуется в электрический сигнал «DFL». Именно этот сигнал, пропорциональный величине силы F , при сканировании поддерживается на постоянном уровне.

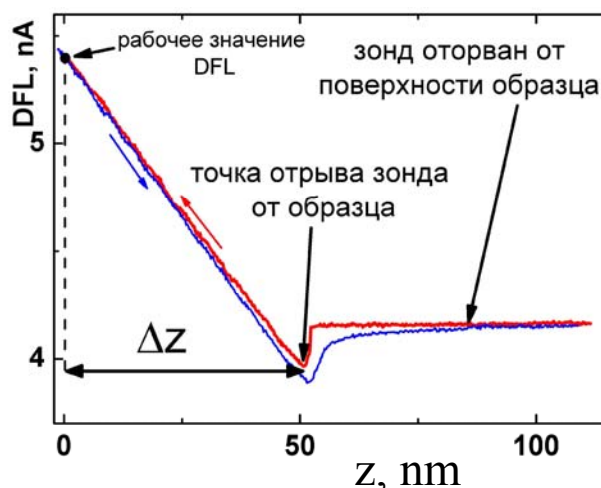


Рис. 1.8. Зависимость отклонения кантилевера, определяемого по изменению тока фотодетектора, от z - положения образца – кривая $DFL(z)$. Синяя кривая измерена при подводе зонда к поверхности образца, красная – при его отводе.

Для определения величины силы, действующей на зонд в контактном режиме, измеряется нагрузочная кривая $DFL(z)$. На рисунке 1.8. приведен пример такой зависимости. Используя эту зависимость можно вычислить силу, с которой АСМ-зонд давит на поверхность. В данном конкретном случае (при использовании зондов NSG01) эта сила составляет величину:

$$F=k \times \Delta z = 6 \text{ Н/м} * 50 \text{ нм} = 300 \text{ нН} \quad (1.8)$$

где $k = 6 \text{ Н/м}$ для кантилевера NSG01, а Δz – это расстояние, на которое надо отодвинуть образец для того, чтобы разорвать его контакт с зондом.

Видно, что величина силы давления на образец составляет сотни наноньютонов. Изменяя величину изгиба кантилевера DFL можно пропорционально изменять (уменьшать или увеличивать) значение силы F в случае, если это необходимо.

Контактный режим имеет свои преимущества и недостатки. К преимуществам контактного режима относится возможность измерения таких характеристик поверхности как: (i) локальная жесткость, (ii) локальное трение, (iii) локальная проводимость.

К недостаткам контактного режима можно отнести невозможность исследования «мягких» объектов (полимеры, биологические объекты), т.к. острие зонда может значительно продавливать и даже разрушать исследуемый образец. Как было сказано выше, любой материал исследуемого образца, можно охарактеризовать модулем Юнга (E). Если давление, которое вызывает сила F сравнимо со значением модуля Юнга, то в образце под действием зонда произойдут необратимые пластические деформации.

1.2.2. Полуконтактный и бесконтактный режимы АСМ.

Полуконтактный режим АСМ также называют «резонансный модуляционный режим» (Tapping mode). Этот режим основан на том, что в ходе сканирования зонд совершает колебания на своей резонансной частоте ω_0 . При этом острие зонда «постукивает» по поверхности, т.е. контакт происходит только

в самой нижней точке осцилляций, где резко усиливается взаимодействие зонд-поверхность. В этом режиме зонд значительно меньше по времени и с меньшей силой контактирует с поверхностью. В работах [16, 17] была получена формула для величины средней силы, с которой зонд давит на поверхность:

$$\langle F \rangle = \frac{k}{2Q} \sqrt{A_0^2 - A^2} \quad (1.9)$$

k – коэффициент жесткости зонда, Q – добротность колебаний зонда, A_0 – амплитуда свободных колебаний кантилевера, A – амплитуда зонда при контакте с поверхностью, рабочая амплитуда.

Если в формулу (1.9) подставить характерные рабочие значения амплитуд ($A_0=100$ нм и $A=60$ нм), взять стандартный NSG01 зонд с $k=5$ Н/м и добротностью $Q=250$ (в комнатных условиях), то сила, с которой зонд давит на поверхность составит порядка 1 нН. Величина этой силы более чем на порядок меньше силы в контактном режиме. Это позволяет изучать топографические особенности «мягких» объектов (модуль Юнга порядка и менее 5 ГПа) практически не разрушая их. Примером таких объектов являются полимерные комплексы металлофталоцианинов (MePc, где Me – это Cu, Pb, Pd и др.) [18] и полимерные протонпроводящие мембраны, речь о которых пойдет в главе 2.

В *бесконтактном режиме* работы АСМ-зонд колеблется на собственной резонансной частоте ω_0 , не касаясь поверхности образца. Расстояние между зондом и образцом может меняться от нескольких нанометров до нескольких десятком нанометров. Мерой взаимодействия зонда с поверхностью в данном режиме является амплитуда и фаза колебаний.

Бесконтактный режим часто применяется в так называемых двухпроходных методиках. В этом случае зонд сканирует каждую строку дважды. В первом проходе происходит измерение топографии поверхности. Во втором проходе – зонд отодвигается на некоторое расстояние от поверхности образца, затем перемещается в начало строки и, повторяя рельеф (измеренный в первом проходе), производит повторное сканирование в бесконтактном режиме. Одним из

методов СЗМ, который использует в своей основе такого рода двухпроходную методику, является Кельвин-зонд микроскопия.

1.2.3. Метод Кельвин-зонд микроскопии – пример двухпроходного бесконтактного режима.

Метод Кельвин-зонд микроскопии (КЗМ) является двухпроходным режимом. В первом проходе записывается топография поверхности, а во втором – зонд отводится от поверхности на расстояние z и повторяет рельеф, полученный в первом проходе. При этом во втором проходе между зондом и образцом прикладывается напряжение $U_{tip}=U_{dc}+U_{ac}\sin(\omega t)$. Величина энергии поля в зазоре зонд-образец составляет:

$$E = \frac{C_{tip-samp} U^2}{2} = \frac{C_{tip-samp} (U_{tip} - U_{samp})^2}{2}, \quad (1.10)$$

где $C_{tip-samp}$ - это емкость между зондом и образцом. При этом z -компонента силы взаимодействия F_z между зондом и образцом будет равна:

$$\begin{aligned} F_z &= \frac{dE}{dz} = \frac{1}{2} \frac{dC_{tip-samp}}{dz} (U_{tip} - U_{samp})^2 = \frac{1}{2} \frac{dC_{tip-samp}}{dz} (U_{dc} + U_{ac} \sin \omega t - U_{samp})^2 = \\ &= \frac{1}{2} \frac{dC_{tip-samp}}{dz} ((U_{dc} - U_{samp}) + U_{ac} \sin \omega t)^2 = \\ &= \frac{1}{2} \frac{dC_{tip-samp}}{dz} ((U_{dc} - U_{samp})^2 + 2(U_{dc} - U_{samp})U_{ac} \sin \omega t + U_{ac}^2 (\sin^2 \omega t)) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Выполняя преобразование можно получить:

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC_{tip-samp}}{dz} \underbrace{((U_{dc} - U_{samp})^2 + \frac{U_{ac}^2}{2})}_{F_0} + \underbrace{2(U_{dc} - U_{samp})U_{ac} \sin \omega t}_{F_1} - \underbrace{\frac{1}{2}U_{ac}^2 \cos 2\omega t}_{F_2} \quad (1.12)$$

F_0 в формуле (1.12) не зависит от времени, F_1 – осциллирует на частоте ω , а F_2 – осциллирует на частоте 2ω . Для определения потенциала поверхности достаточно измерять величину F_1 . Технически это измерение производится с помощью синхронного детектирования на частоте ω .

В методе КЗМ [¹⁹] величина измеренной силы $F_1 = dC/dz(U_{dc} - U_{samp})U_{ac}$ используется для работы дополнительной петли обратной связи. Обратная связь подбирает значение U_{dc} таким образом, чтобы занулить значение F_1 . Понятно, что для зануления F_1 необходимо, чтобы $U_{dc} = U_{samp}$. Зануляющее значение $U_{dc}(x,y) = U_{samp}(x,y)$ для каждой точки (x,y) записывается в память прибора как локальное значение поверхностного потенциала. Таким образом, метод КЗМ позволяет с достаточно высокой точностью измерять потенциал поверхности.

1.2.4. Микроскопия сопротивления растекания – пример однопроходного контактного режима.

Метод микроскопии сопротивления растекания (МСР) заключается в измерении тока $I(x,y,U_{tip})$ текущего из зонда в исследуемый образец при заданном напряжении на зонде U_{tip} . Метод МСР реализуется при использовании зондов с проводящим покрытием. При этом, зонд может находиться как в непосредственном, так и в прерывистом контакте (см. п. 1.2.5 ниже) с поверхностью образца. При регистрации карт $I(x,y,U_{tip})$ значение напряжения U_{tip} поддерживается системой на постоянном уровне. При заданном смещении величина измеряемого тока пропорциональна локальной проводимости (G) исследуемого образца. Величина сопротивления растекания ($R=1/G$) для точечного контакта (радиуса a) задаётся выражением:

$$R = \frac{\rho}{a} \quad (1.13)$$

Величина радиуса контактной области известна и составляет около 10 нм. Измерение величины сопротивления R позволяет определить удельное сопротивление ρ образца.

Поскольку ток может протекать лишь в пределах области контакта зонд-образец, то латеральное разрешение метода МСР ограничено размерами этой области. Предел токовой чувствительности метода МСР составляет $I_{min}=30$ фА. Это позволяет исследовать проводимость тонких диэлектрических пленок толщиной вплоть до 1-2 нм. Метод МСР может быть использован при

исследовании, как планарных ростовых поверхностей, так и сколов гетероструктур (см. пример в п. 1.2.4.1).

Перед каждым МСР измерением проводится тестовое измерение на образце пиролитического графита (НОРГ) для контроля проводимости зонда.

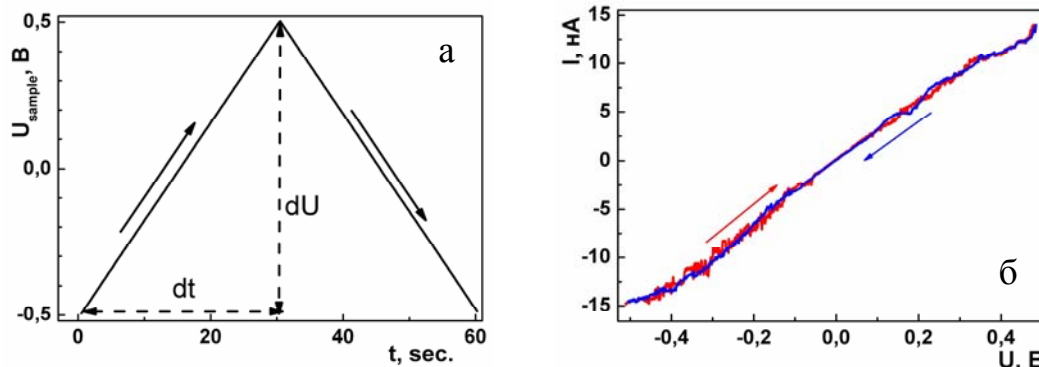


Рис.1.9. а) схема подачи напряжения при измерении ВАХ (скорость развертки $\delta U/\delta t = 0.03 \text{ В/сек.}$, б) соответствующая ВАХ, измеренная на НОРГ.

Проводящий зонд приводится в механический контакт с поверхностью НОРГ и измеряется вольт-амперная характеристика. При измерении ВАХ (рисунок 1.9б) напряжение подается пилообразно (рисунок 1.9 а). Скорость развертки может лежать в диапазоне $\delta U/\delta t = 0.01 - 280 \text{ В/сек.}$ Так как скорость развертки оказывает влияние на величину емкостных токов ($\sim C \cdot dU/dt$), то её значение необходимо оптимизировать в ходе МСР эксперимента. Анализ полученной ВАХ позволяет оценить проводимость и качество покрытия АСМ-зонда.

Стоит отметить, что измерение ВАХ с помощью МСР является важным методом, позволяющим получить информацию о механизмах проводимости и проводящих свойствах образцов. Так, например, при МСР измерениях на полупроводниках р- или n- типа можно по знаку полярности прямой ветви выпрямляющей ВАХ определить тип легирования образца. Кроме того, по величине напряжения пробоя в обратной ветви можно оценить уровень легирования [20].

Работа метода МСР будет продемонстрирована на примере исследования прототипов солнечных элементов на базе гетероструктур ИТО/a-Si:H/c-Si/ИТО(Ag).

1.2.4.1. Применение микроскопии сопротивления растекания для изучения сколов гетероструктур ITO/a-Si:H/c-Si/ITO(Ag).

Солнечные элементы на основе аморфного гидрогенизированного и кристаллического кремния (a-Si:H/c-Si) обладают высоким КПД (около 20 % [21, 22]) и поэтому представляют интерес для солнечной энергетики. Одним из важных факторов, определяющих КПД таких элементов является качество гетерограницы a-Si:H/c-Si. Именно на этих границах может происходить нежелательная рекомбинация снижающая общее КПД солнечного элемента. Ниже будет показано, что структурные и электрофизические особенности гетерограниц a-Si:H/c-Si могут быть исследованы методом МСР [23].

Гетерограница a-Si:H/c-Si изготавливалась следующим образом. На подложку c-Si(100) методом плазменного химического осаждения наносились слои a-Si:H [23].

Название образца	Верхний контакт	Толщина слоя (n) a-Si:H, нм	Подложка	Толщина слоя (p)a-Si:H, нм	Нижний контакт
d _{a-Si:H} = 20 нм	ITO (~ 80 нм)	20	(p) c-Si (300 мкм)	20	Ag (~300 нм)
d _{a-Si:H} =100 нм		100		100	
d _{a-Si:H} =300 нм		300		300	
d _{a-Si:H} = 20 нм		20	(n) c-Si (300 мкм)	20	
d _{a-Si:H} =100 нм		100		100	
d _{a-Si:H} =300 нм		300		300	

Таблица 1.1. Сводная таблица изучаемых образцов.

При легировании слои a-Si:H могут приобретать как n-, так и p-тип проводимости [24]. Уровень легирования этих слоев составлял: $\rho_{(p\text{-тип})} = 14\text{-}22 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\rho_{(n\text{-тип})} = 1\text{-}5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В ходе МСР исследований изучались сколы образцов,

отличающихся толщиной слоя a-Si:H: №1 ($d_{a-Si:H}=300$ нм), №2 ($d_{a-Si:H}=100$ нм) и №3 ($d_{a-Si:H}=20$ нм) (таблица 1.1).

На рисунке 1.10 представлены полученные в режиме МСР топография (рисунок 1.10 а) и карта локальной проводимости измеренные на сколе структуры №1: (p) a-Si:H/(n) c-Si. При этом на образец подавалось напряжение -1.5 В. При таком напряжении на фоне шумов наблюдается сильный токовый контраст при переходе от n- к p- области

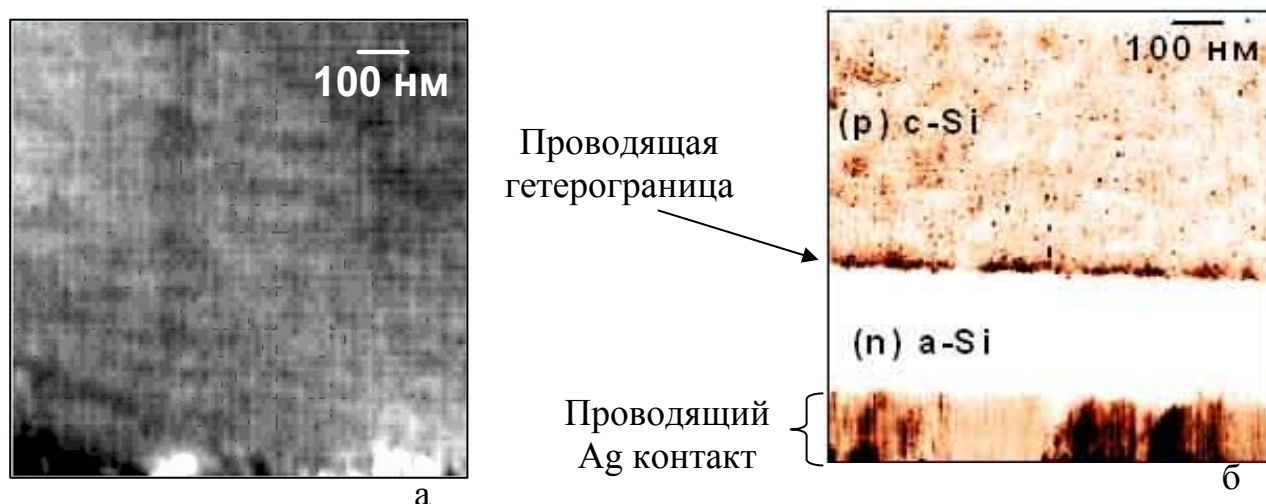


Рис. 1.10. Граница раздела (n) a-Si:H (300 нм)/(p) c-Si. а) АСМ топография, б) токовая карта сопротивления растекания, полученная при подаче -1.5 В.

В то же время в карте локальной проводимости хорошо различимы три участка (рисунок 1.10б). В нижней части виден проводящий Ag-контакт, над которым расположен непроводящий слой (n) a-Si:H (светлая полоса шириной 300 нм на рисунок 1.10б). Еще выше расположен проводящий слой (p) c-Si. Наиболее важным результатом является то, что на границе между (n) a-Si:H и (p) c-Si обнаруживается проводящий канал (узкая темная полоска). Отметим, что в данном случае была рассмотрена структура типа «p-n».

Аналогичные измерения были проведены для образца №2: (p) a-Si:H/(n) c-Si. Рассматриваемая ниже структура представляет собой структуру типа «n-p». На рисунке 1.11б в самой нижней части кадра идентифицируется проводящий контакт ИТО (оксид индия и олова). Выше расположен слой (p) a-Si:H ($d=100$ нм).

Между ним и подложкой c-Si (как и в случае образца №1) также обнаруживается проводящий канал

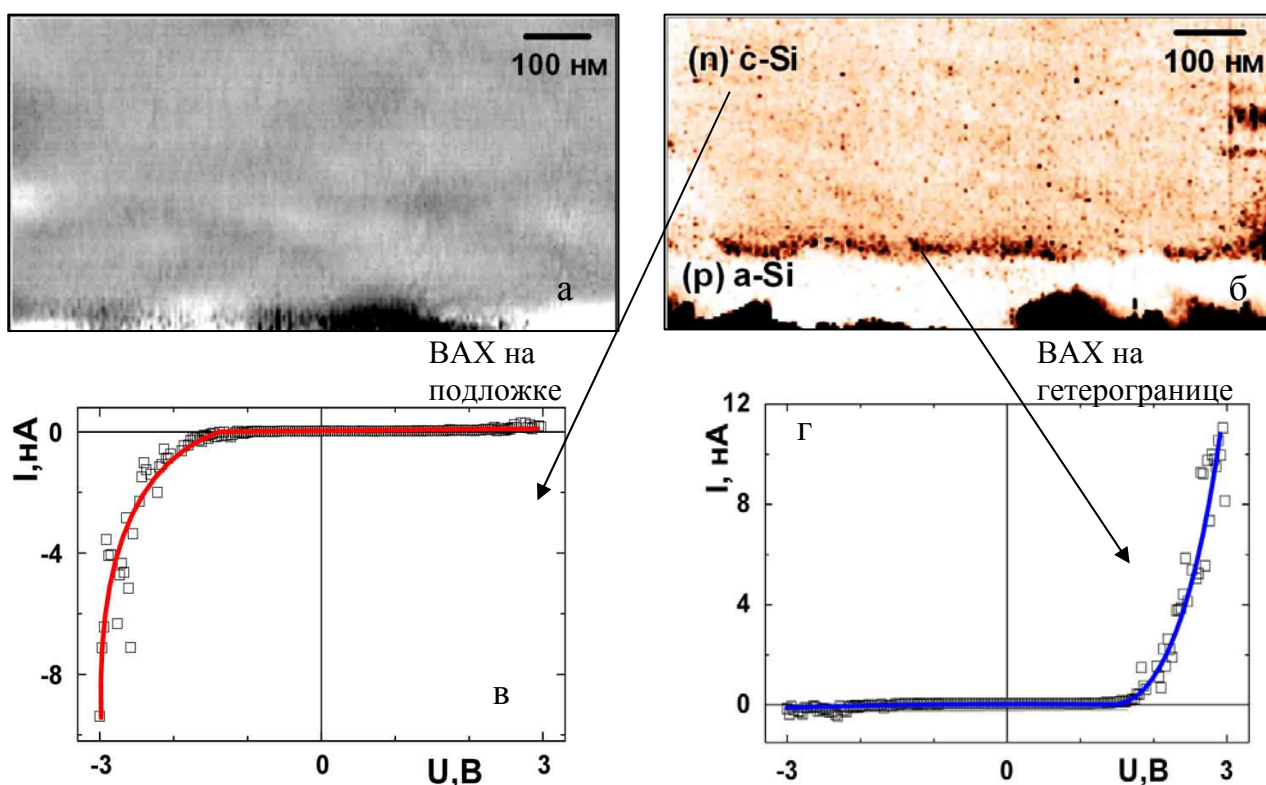


Рис.1.11. Граница раздела (p) a-Si:H (100 нм)/(n) c-Si. а) АСМ топография, б) токовая карта сопротивления растекания, полученная при подаче -2.5 В, в) ВАХ (n) c-Si слоя и г) ВАХ границы раздела (p) a-Si:H/(n) c-Si [23].

(темная полоска на рисунке 1.11), проводимость которого выше, чем проводимости слоев a-Si:H и c-Si, составляющих структуру. Приведенные на рисунке 1.11 в-г ВАХ, демонстрируют различный тип проводимости подложки (n) c-Si и проводящего канала на гетерогранице. В данном случае, проводящий канал имеет p-тип проводимости, а подложка c-Si – n-тип. Важно отметить, что инверсия типа проводимости канала по отношению к типу проводимости подложки, характерна практически для всех изученных сколов, не зависимо ни от толщины слоя a-Si:H, ни от его типа легирования.

Аналогичные измерения были проведены для образца №3 с самым тонким слоем аморфного кремния (20 нм). Полученная карта локальной проводимости

также позволяет обнаружить проводящий канал (см. рисунок 1.12а) с инверсией типа проводимости по отношению к подложке. На графиках (рисунок 1.12 б,в) приведены профили тока, измеренные при подаче на образец напряжений различной полярности. Они показывают повышенную проводимость канала по сравнению к прилегающим

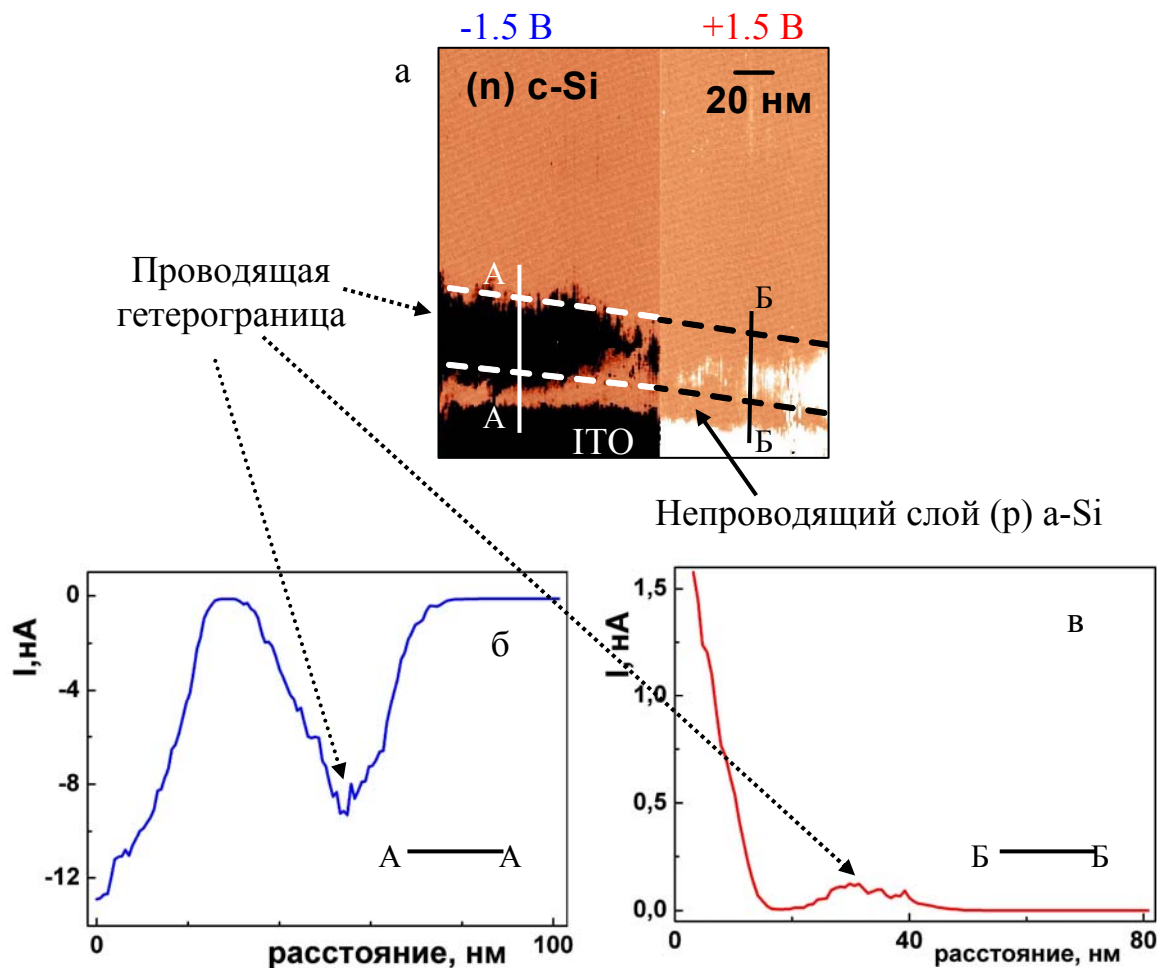


Рис. 1.12. Граница раздела (p) a-Si:H (20 нм)/(n) c-Si: а) токовая карта сопротивления растекания, полученная при подаче ± 1.5 В, б) токовый профиль при подаче отрицательного напряжения и в) токовый профиль при положительного напряжения.

слоям. Подобные измерения позволяют определить тип проводимости канала. Обнаружено также, что значение тока в канале при отрицательной полярности (8 нА) более чем на порядок превышает значение тока при положительной полярности (0.13 нА), что указывает на n-тип проводимости гетерограницы.

Таким образом, показано, что метод МСР позволяет изучать электрофизические свойства гетероструктур, компоненты которых отличающихся типом проводимости. Основным результатом применения метода МСР при исследовании структур a-Si:H/c-Si является обнаружение проводящего канала между a-Si:H и c-Si. Установлено, что существование проводящего канала не зависит ни от ширины слоя a-Si:H, ни от полярности прикладываемого напряжения, ни от условий проведения эксперимента (воздух, форвакуум). Так же установлено, что тип проводимости канала во всех структурах инвертирован по отношению к типу проводимости подложки [23]. Эта особенность гетерограницы обусловлена сильным изгибом зон на границе a-Si:H и c-Si. В результате происходит инверсия типа проводимости, и в подложках n-типа вблизи границы будет возникать p-слой, а в подложке p-типа – n-слой. Фактически, на гетерогранице происходит накопление двумерного дырочного или электронного газа. Наличие проводящей канала на гетерогранице существенным образом влияет на эффективность фотовольтаического преобразования данных структур, поэтому ее обнаружение и диагностика является актуальной прикладной задачей.

1.2.5. Полуконтактная микроскопия сопротивления растекания.

Как было показано выше, метод микроскопии сопротивления растекания, реализовывается при непосредственном контакте проводящего АСМ-зонда с поверхностью образца. Однако при исследовании мягких объектов (полимеры, клетки, мембраны и т.п.) метод контактного МСР неприменим, так как приводит к необратимой деформации и разрушению образцов. Для решения данной проблемы был разработан новый подход к измерению токов в мягких объектах. Данный метод реализован на основе полуконтактной методики. В этом случае проводящий АСМ-зонд колеблется на некоторой частоте, взаимодействие с поверхностью происходит лишь в самой нижней точке колебаний и, следовательно, при подаче постоянного напряжения детектирование протекающего тока также происходит в самой нижней точке колебаний (см.

рисунок 1.13а). Регистрация тока выполняется с помощью синхронного детектора АСМ. Отметим, что применение синхронного детектирования позволяет улучшить соотношение сигнал-шум и повысить чувствительность. Применение полуконтактного режима МСР позволяет более чем на порядок уменьшить среднюю силу воздействия зонда на поверхность, что дает возможность исследовать мягкие объекты.

Метод полуконтактной МСР (ПМСР) микроскопии позволил изучить особенности проводимости мембран и каталитических слоев топливных элементов, не разрушая зонд и не модифицируя образец. На рисунке 1.13б показана токовая карта сопротивления растекания, измеренная в режиме ПМСР на каталитическом слое, содержащем полимер в виде больших непроводящих (черные области) гранул и проводящие области содержащие Pt (белые). Изображение получено при подаче 0.2 В на образец.

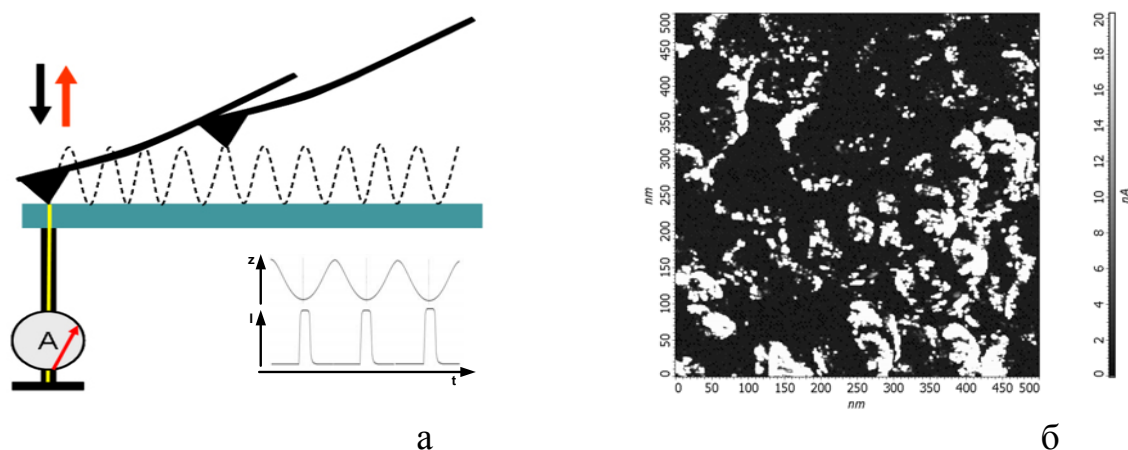


Рис.1.13. Схема измерения тока методом ПМСР – а), токовая карта сопротивления растекания, полученная с помощью метода ПМСР при подаче 0.2 В.

Таким образом, развитый метод позволяет исследовать проводимость мягких объектов. В главе 2 этот метод будет применен для исследования каталитических слоев и мембран водородных топливных элементов при пропускании через мембрану потока водорода.

1.3. Краткая характеристика приборов, используемых в работе.

В рамках данной работы применялись 3 атомно-силовых микроскопа производства компании НТ-МДТ (Москва, г. Зеленоград) [25].

1) СЗМ «SOLVER P47-PRO» – это универсальный прибор для комплексных исследований различных объектов. Он предназначен для работы в комнатных условиях на воздухе. Одной из проблем, которая возникает при работе на этом микроскопе на воздухе, является наличие всевозможных вибраций. Защита от этих вибрации реализуется за счет жестких резиновых тросов с 3-х сторон прибора и дополнительного виброзащитного стола, на котором стоит прибор. Для защиты от акустических вибраций используется защитный корпус-колпак.

Максимальное поле сканирования данного прибора составляет 50×50 мкм². Сканирование производится в условиях, когда зонд закреплен, а образец движется. На приборе могут быть реализованы двухпроходные методики. На базе данного прибора есть также возможность использовать дополнительный низковольтный юстировочный столик AU020 [26], позволяющий проводить измерения ультранизких токов (от 0.03 пА до 100 пА). Характерный уровень шума составляет примерно 0.03 пА.

2) СЗМ «SMENA» позволяет исследовать достаточно большие образцы за счет того, что сканирование производится зондом, а образец жестко закреплен. На базе этой конфигурации также реализуются все известные методики сканирующего зондового микроскопа. Максимальное поле сканирования также составляет 50×50 мкм², а ход сканера по z-направлению ограничен, $\Delta z \sim 2.2$ мкм. Для защиты от вибраций также используются резиновые тросы и/или антивибрационный стол.

3) Нано Лаборатория «Ntegra-Aura» – это многофункциональный прибор, который создан специально для работы, как в атмосферных условиях, так и в условиях форвакуума (до 10^{-3} Бар). В этом микроскопе не только объединены обе представленные выше конфигурации приборов, но и добавлены важные элементы, например, дополнительные емкостные датчики, которые позволяют

корректировать дефекты сканирования связанные с «крипом» (нелинейностью) пьезокерамики. На основе этого прибора можно осуществлять сканирование, как образцом, так и зондом. При регистрации методом КЗМ потенциала поверхности в полупроводниковых образцах с шириной запрещенной зоны менее 2эВ (GaAs, Si, и др.) использование красного лазера (с длиной волны $\lambda=670$ nm) может приводить к возникновению фотопотенциала на поверхности. Чтобы избежать этого эффекта, имеется возможность использовать инфракрасный лазер для контроля изгибов кантилевера. Максимальное поле сканирования составляет 100×100 мкм², а ход сканера по z-направлению порядка 6 мкм.

Если образец неровный или его размер порядка размера самого зонда, возникает проблема точного позиционирования зонда над поверхностью. Наличие оптической системы видеонаблюдения на всех описанных приборах дает возможность в реальном времени видеть местоположение зонда относительно предполагаемой области сканирования. Т.о. техническая база, имеющаяся в распоряжении, позволяет выполнять прецизионные измерения топографических и электрофизических свойств с помощью всех, описанных выше режимах.

1.4. Выводы к главе 1.

1) Атомно-силовой микроскоп – это устройство, которое позволяет с нанометровым разрешением перемещать зонд от точки к точке и регистрировать взаимодействия различной природы в нанометровом масштабе.

2) Существование методик работы микроскопа, основанных на непосредственном контакте, на прерывистом контакте и бесконтактном взаимодействии АСМ-зонда с поверхностью позволяет изучать широкий спектр объектов различной природы и свойств, включая биологические среды.

3) Наличие разнообразных металлических покрытий (Pt, Au, Ti, C, Cr, Co, Ni, алмаз) и характеристик АСМ-зондов позволяет выбирать наиболее оптимальные зонды, применимые к данному образцу.

4) На примере изучения сколов Si гетероструктур продемонстрирован потенциал метода микроскопии сопротивления растекания.

5) Полуконтактная микроскопия сопротивления растекания – метод, позволяющий изучать проводимость «мягких», развитых сред, не модифицируя ни поверхность, ни АСМ-зонд.

6) Возможность реализации двухпроходных методик позволяет одновременно регистрировать рельеф поверхности и ее свойства, в частности, распределение поверхностного потенциала методом КЗМ.

ГЛАВА 2. Исследование компонентов водородных топливных элементов с помощью микроскопии сопротивления растекания.

В данной главе будут представлены результаты изучения воздушно-водородных топливных элементов с помощью микроскопии сопротивления растекания. Именно эта методика с нанометровым разрешением позволяет получить информацию о локальной проводимости каталитических слоев и мембран. Эти данные могут быть важны для оптимизации технологии изготовления топливного элемента.

2.1. Введение.

Традиционное получение энергии (добыча, переработка, сжигание топлива) неизбежно сопровождается химическими, радиационными или тепловыми загрязнениями окружающей среды. В этой связи важным является вопрос экологичности получаемой энергии. Поэтому в разных странах ведется интенсивный поиск и разработка нетрадиционных способов получения «чистой» электроэнергии.

Большой интерес в этом контексте представляет топливный элемент (ТЭ) – это электрохимическое устройство, которое напрямую преобразует химическую энергию топлива (водорода) в электрическую в процессе электрохимической реакции [²⁷]. Такой способ получения энергии отличается существенно пониженным уровнем загрязнения окружающей среды.

1) История создания топливных элементов.

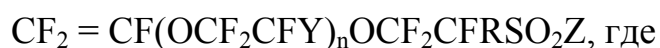
Принцип действия топливных элементов был открыт в 1839 г. английским ученым У. Гроувом (William Robert Grove, 1811–1896), который обнаружил, что процесс электролиза – разложения воды на водород и кислород посредством электрического тока – обратим, т.е. водород и кислород можно объединять в

молекулы воды без горения, но с выделением тепла и электрического тока [28]. Прибор, в котором удалось провести такую реакцию, У. Гроув назвал «газовой батареей», которая представляла собой первый топливный элемент [27,29]. В 1937 г. профессор Ф.Бэкон начал работы [27] над своим топливным элементом, а к концу 1950-х он создал структуру из 40 топливных элементов, имеющую мощность 5 кВт, которая была использована для обеспечения энергией сварочного аппарата [30]. Активное развитие технологий использования топливных элементов началось в 1960-х гг. XX века в связи с развитием аэрокосмической отрасли.

II) Современные топливные элементы.

В конце 1950-х гг. сотрудниками компании «General Electric» Т. Грабом и Л. Нидрахом был впервые изготовлен твердополимерный топливный элемент (ТПТЭ), в основе которого лежала полистироловая мембрана [30]. В 1966 г. эти мембраны были заменены мембранами «Nafion» (нафион) фирмы «Du Pont» [31, 32].

Мембрана Nafion (рисунок 2.1) имеет в своей основе сополимер тетрафторэтилен и перфторированный сульфосодержащий мономер с общей формулой [31]:



Me – ион водорода или щелочного металла.

Фторуглеродная основа обеспечивает жесткость материала как целого и обладает гидрофобными свойствами, а сульфонные группы обеспечивают эффективный протонный транспорт и обладают гидрофильными свойствами [34].

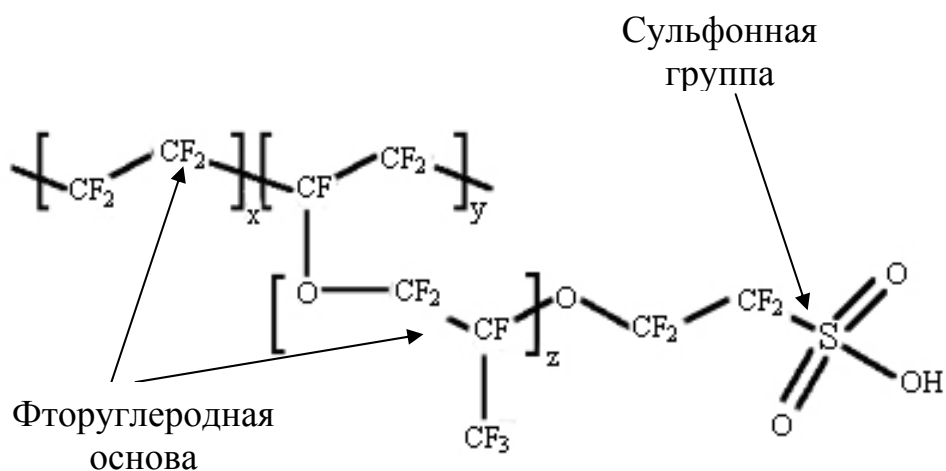


Рис. 2.1. Условная структурная формула полимера «нафион». Если параметры y и z примерно равны единице, то параметр x варьируется от 5 до 11 [27].

Использование в топливном элементе именно мембран нафион обусловлено тем, что на сегодняшний день они являются наиболее изученными, а так же показывают лучшие характеристики с точки зрения эффективности и долговечности срока службы (до 20 000-30 000 ч.) [33]. Кроме того, они проявляют хорошую термическую стабильность [35, 36], высокую электропроводность (1000-5000 Ом) в зависимости от того, катионы какого материала (Na^+ , Li^+ и др.) присутствуют в мембране [37] и высокую протонную проводимость [38].

В последние десятилетия твердополимерные воздушно-водородные топливные элементы (ТПВВ ТЭ или ТПТЭ) стали объектами пристального внимания со стороны исследователей [29,33,34,39,40]. Это связано с тем, что такие мембраны имеют высокую химическую стойкость, механическую прочность, и достаточно высокое значение протонной проводимости ($\sim 10^{-1} - 10^{-2}$ 1/Ом*см) [33], кроме того, они могут работать при температурах ниже 100°C [34]. Рабочая температура является наиболее важным параметром ТЭ. Именно она определяет область применения элемента. Например, высокая температура критична для ноутбуков и других портативных устройств, поэтому для этого сегмента рынка разрабатываются топливные элементы, отличающиеся низкими рабочими температурами [27]. Также, ТЭ привлекают внимание из-за возможности

изменения их размеров, долговечностью работы и простотой эксплуатации. Все это открывает перспективы для развития электротранспорта, не создающего при движении запахов и шума. И делает их привлекательными для применения в следующем поколении источников питания для транспортных, стационарных и мобильных нужд [27,41].

На рисунке 2.2. представлена простейшая схема ТЭ. В его основе лежат: 2 электрода – анод и катод, разделенные твердополимерным электролитом. Роль анода и катода выполняют каталитические слои, которые состоят из частиц Pt (сам катализатор), углеродного порошка и протонпроводящей составляющей-полимера нафион (рисунок 2.1).

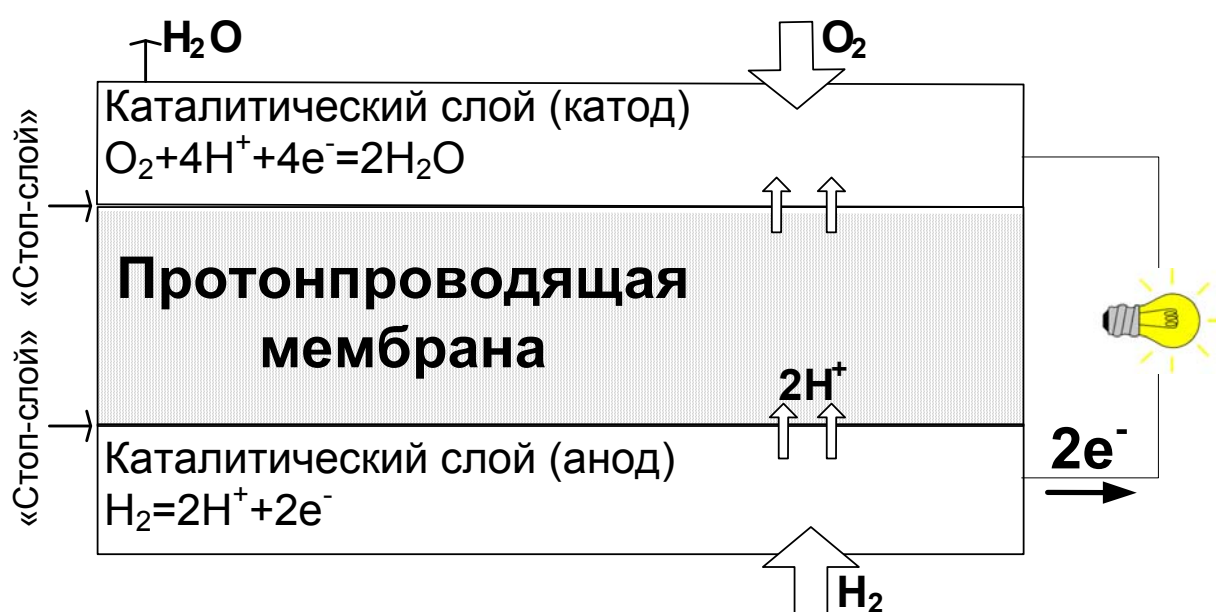


Рис. 2.2. Схема топливного элемента.

Значение твердополимерного электролита (твердополимерная мембрана на основе нафион) заключается в том, что бы разделять реакции, которые будут происходить на аноде и катоде и, следовательно, пропускать протоны и задерживать электроны [27]. Следовательно, когда на анод подается топливо (водород), то под действием Pt катализатора на аноде происходит реакция восстановления: $H_2 = 2H^+ + 2e^-$. В результате через мембрану проходят протоны водорода, а освободившиеся электроны уходят во внешнюю цепь. На катод

подается воздух (кислород) в результате, на катоде будет происходить следующая реакция окисления: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ [34].

Эффективность работы ТЭ определяется скоростью прохождения этих реакций, а также отсутствием потерь. На эти факторы в свою очередь оказывают влияния нанометровые особенности и процессы, происходящие в каталитических слоях. Поэтому при разработке ТЭ важным становится получение данных о распределении локальной проводимости как мембран, так и каталитических слоев. Наиболее информативным локальным методом для таких исследований является микроскопия сопротивления растекания (МСР) (см. Главу 2.). Получение локальных карт токовых распределений $I(x,y)$ позволяет оптимизировать структуру и состав каталитических слоев в целях повышения токовой отдачи создаваемых ТЭ [34]. Метод МСР позволяет выявлять особенности в проводимости элементов, составляющих ТЭ, на наноразмерном уровне.

В работе [42] впервые, были продемонстрированы возможности и ограничения АСМ для изучения ионного и электронного импеданса (комплексное сопротивление) мембран на основе нафион. Авторы указывают на необходимость использовать АСМ-зонд с платиновым, а не с алмазным покрытием. При исследовании поведение мембраны в зависимости от влажности атмосферы (0% или 30%), в которой она находилась, авторам удалось выявить гидрофильные и гидрофобные участки поверхности, из которых, как было сказано выше (рисунок 2.1), состоит нафион. В работах [43, 44] с помощью АСМ авторы изучали особенности рельефа поверхности мембран. Анализ шероховатости образцов позволил обнаружить надмолекулярную структуру, которая состояла из сферических зерен размером 11 нм. Примером работы, в которой с помощью АСМ были изучены свойства полимерных мембран на основе нафион, можно считать работу [45]. Авторы показали, что молекулы нафиона образуют нанокластеры и в воде, и в метаноле, и в уксусной кислоте. Также, с помощью анализа силовых кривых $F(z)$ было установлено, что пленка в метаноле была гораздо мягче, чем в воде, Кроме того, была продемонстрирована возможность создания трехмерных особенностей с помощью нанолитографии в жидкости. С

помощью метода МСР можно записывать карты ионного импеданса при пропускании протонов через мембрану [46], что позволяет исследовать кинетику реакции восстановления кислорода в области контакта Pt покрытия АСМ-зонда и мембраны нафион [42]. Поэтому можно заключить, что для изучения характеристик активности каталитических слоев, топливных элементов и их взаимосвязи с конечным объемом получаемой энергии, применение АСМ является перспективным, недорогим и очень информативным локальным методом.

2.2. Объект и методы исследования.

В работе изучались протонпроводящие мембраны на основе Nafion112 (толщина примерно 60 мкм), МФ-4СК (47 мкм) и Fumion980 (50 мкм). МФ-4СК – это российский аналог [47] мембраны нафион. Первое упоминание об этой мембране можно найти в работе [48]. Мембрана Fumion980 была изготовлена в ОАО «Пластполимер» (СПб) [49] с использованием немецкого раствора [50]. Мембраны МФ-4СК, и Fumion980 имеют структуру [51], схожую со структурой нафиона, показанную на рисунке 2.1. Однако они несколько отличаются по величине отношений количества и длин сульфонных групп к количеству и длине фторуглеродных групп. Эти соотношения влияют на электрическое сопротивление и пористость, в результате чего МФ-4СК, например, обладает несколько более низкой проводимостью [33].

Каталитические слои приготавливаются в виде пористого композита, в состав которого входят высокодиспергированный углеродный порошок, покрытый наночастицами платины (Pt), и раствор нафиона [39³⁹]. Количество нафиона в каталитических слоях может меняться и, следовательно, влиять на общую проводимость слоя. На скорость реакции, проходящей на границе, очень сильно влияют состав, структура и свойства каталитических слоев. Но в большинстве случаев нанометровые детали структуры и локальной проводимости не известны. Именно поэтому

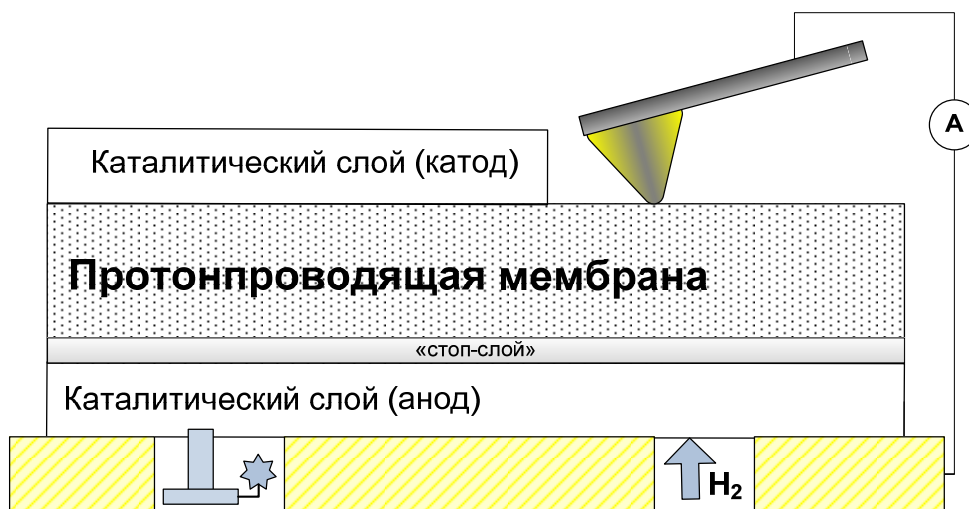


Рис. 2.3. Схема АСМ-исследования ТЭ. Если удален верхний каталитический слой и зонд контактирует непосредственно с мембраной, то в этом случае говорят об исследовании «полусборки» ТЭ.

основным методом исследования ТЭ в рамках данной работы являются методы АСМ. Согласно схеме, представленной на рисунке 2.3, снизу на анод в подается влажный водород от электролизера (производительность 5 мл/мин.). В результате химической реакции, происходящей на границе 3-х сред (протонпроводящая мембрана, водород, каталитические слои), происходит изменение локальной проводимости катодного катализатора. Для регистрации этой проводимости использовался АСМ-зонд с Pt покрытием, который находился в контакте с поверхностью мембраны и располагался над входным отверстием напуска водорода (см рисунок 2.3). Как правило, измерения локальной проводимости проводятся в контактном режиме, но, учитывая очень развитую, неоднородную и «мягкую» поверхность мембраны, непосредственный контакт АСМ-зонда и образца может привести к необратимым деформациям обоих. Поэтому, измерения проводились с помощью полуконтактной микроскопии сопротивления растекания (ПМСР) (см. Главу 1, п. 1.2.5).

2.3. Экспериментальные результаты.

1) Изучение рельефа поверхности и проводящих свойств мембран Nafion112, МФ-4СК и Fumion980.

Как говорилось выше, были изучены протонпроводящие мембраны на основе различных материалов. Так на рисунке 2.4 представлены АСМ топографии и записанные одновременно токовые карты мембран на основе Nafion112 (рисунок 2.4 а, б), МФ-4СК (рисунок 2.4 в, г) и Fumion980 (рисунок 2.4 д, е). Размер поля сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Сразу обращает на себя внимание, разница в шероховатости поверхности образцов: для мембраны с Nafion112 перепад высоты составляет $\Delta z = 0-53 \text{ нм}$, для МФ-4СК – $\Delta z = 0-195 \text{ нм}$, для Fumion980 – $\Delta z = 0-267 \text{ нм}$ [39]. Как видно из этих данных, мембрана Fumion980 является самой шероховатой, а наиболее гладкой является мембрана нафийон. Уровень проводимости этих мембран можно оценить по изменению тока между темными и светлыми областями в токовых картах (рисунок 2.4). Он составляет: $\Delta I = 0-27 \text{ пА}$ (Nafion112), $\Delta I = 6 \text{ пА}$ (МФ-4СК), $\Delta I = 0-2.1 \text{ пА}$ (Fumion980).

На рисунке 2.4 наблюдается увеличение площади плохо проводящих областей (темные пятна на рисунке). Это приводит к уменьшению уровня проводимости примерно на порядок в мембране Fumion980. Эти экспериментальные данные представлены в таблице 2.1. Анализ данных таблицы позволяет выделить мембрану Nafion112 как наименее шероховатую и наиболее однородную по уровню проводимости.

Стоит отметить особый характер тока, протекающего в области контакта АСМ-зонда с мембраной. На вставке на рисунке 2.4 б представлена ВАХ контакта АСМ-зонда с поверхностью мембраны (напряжение прикладывалось к образцу, зонд был заземлен). Видно, что ВАХ имеет диодный характер. Знак полярности прямой ветки ВАХ (положительное напряжение на образце) указывает на то, что ток обусловлен протеканием протонов (положительных носителей зарядов) из образца к зонду. Таким образом, в области контакта зонда с

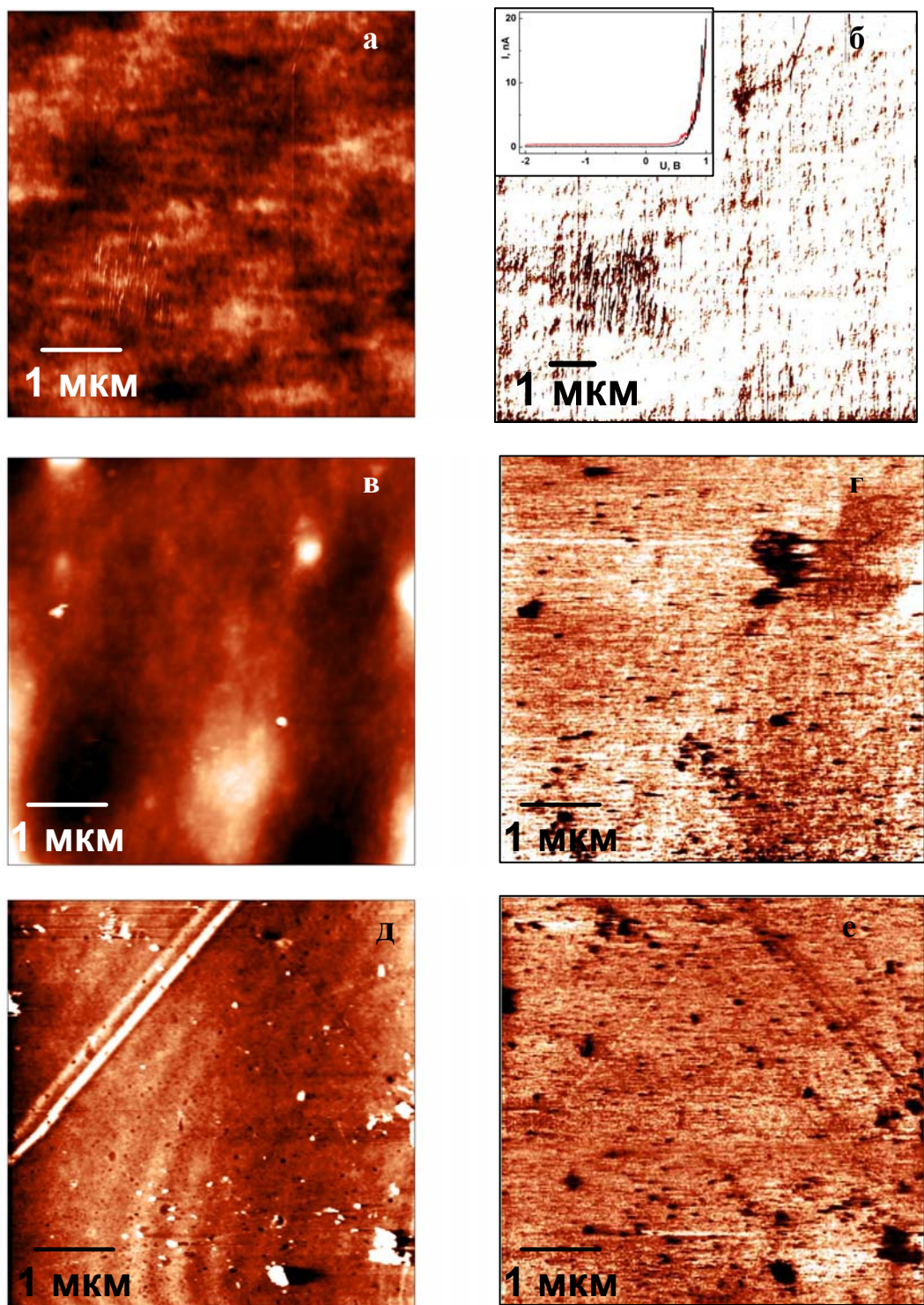


Рис. 2.4. АСМ-топографии и одновременно записанные токовые карты протон-проводящих мембран: на основе Nafion112 – а) и б), вставка на рис. б) характерная ВАХ контакта зонда с мембраной; на основе МФ-4СК – в) и г); на основе Fumion980 – д) и е) [³⁹].

протонпроводящей мембраной протекает ток, имеющий протонную компоненту.

	перепад высоты Δz , нм	Перепад тока ΔI , пА
Nafion112	0-53	0-27
МФ-4СК	0-195	0-6
Fumion980	0-267	0-2

Таблица 2.1. Сводная таблица данных для трех исследуемых мембран.

На сегодняшний день известно, что структура нафiona представляет собой каналы, которые формируются благодаря разделению гидрофобными и гидрофильными сульфокислотными группами. В структуру такого ионного канала у нафiona входят группы $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ [52], вода и положительный протонсодержащий носитель заряда. Перенос протонов осуществляется по этим каналам и, согласно механизму Гротгуса [53], ион водорода передается по цепочке молекул воды (гидрония H_3O^+).

Таким образом, установлено, что среди изученных мембран, наибольший практический интерес представляет мембрана Nafion112, как наименее шероховатая и наиболее однородная по проводимости. Кроме того, эта мембрана является коммерчески доступной.

II) Изучение влияния количества нафiona в каталитическом слое на его проводимость.

Для того чтобы установить связь между уровнем локальной проводимости и концентрацией протонов в пленке, был исследован каталитический слой, в котором менялось количество нафiona 25%, 32% и 37%. На рис. 2.5а и рис. 2.5б представлены АСМ топография и полученная одновременно токовая карта локальной проводимости каталитического слоя при пропускании воздуха.

На рис. рис. 2.5б видны участки, отвечающие электронной проводимости (показаны стрелками), которые занимают менее 10 % площади и соответствуют

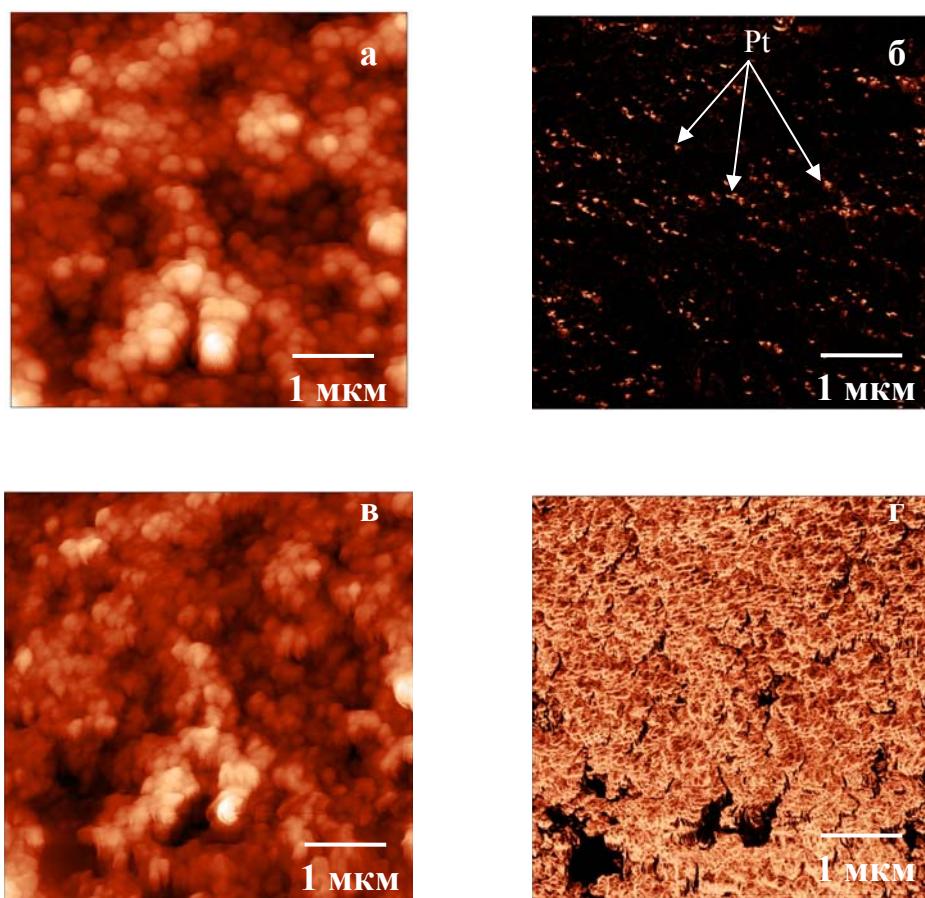


Рис. 2.5. АСМ топография и одновременно измеренная токовая топография одного и того же участка поверхности при пропускании через мембрану потока воздуха – а), б) и потока водорода – в), г) Перепад высот на рисунке а): 0-1.15 мкм, на рисунке в) – 0-1.2 мкм, перепад значения тока на рисунке б) – 0-36 нА, на рисунке г) – 0-116 нА [39].

Pt гранулам, которые не залиты нафионом. Эти области отвечают за электронную проводимость, т.к. углеродные частицы и Pt гранулы катализатора являются источником электронов. В случае, когда через мембрану пропускался поток водорода это площадь областей протекания тока увеличивается до 95%. (рисунок 2.5 б, г). Стоит особо отметить, что основной вклад в общую проводимость вносят светлые области на рисунке 2.5г, отвечающие за протонную проводимость.

Представленные данные относятся к образцу, содержащему 32% полимера. Для образцов, которые содержали 25% и 37% полимера были проведены аналогичные исследования. Результаты этих исследований представлены на графике (рис. 2.6).

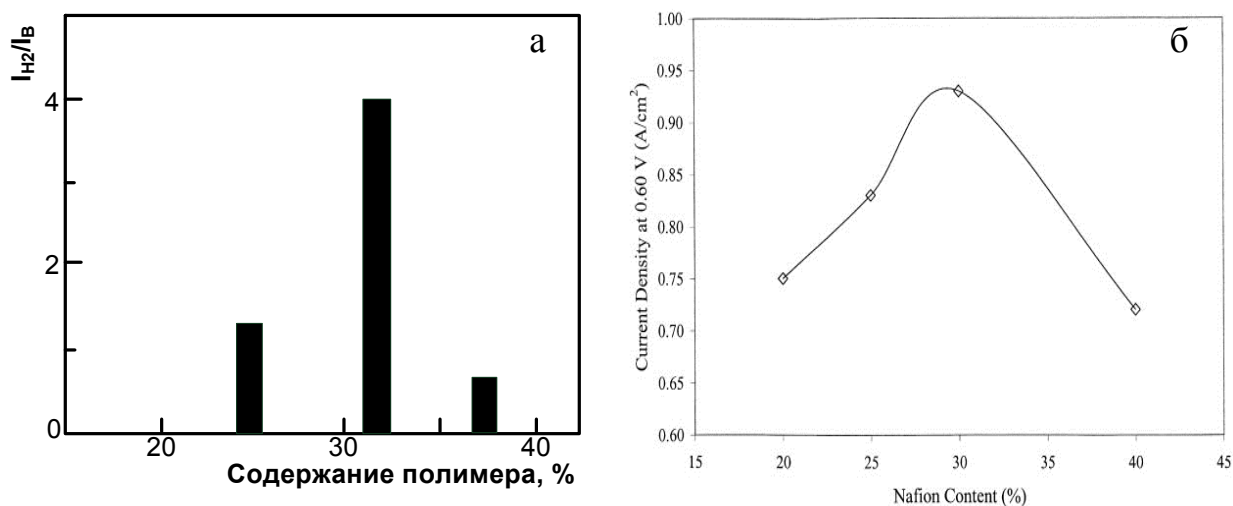


Рис. 2.6. а) относительное изменение значения тока (I_B/I_{H_2}) от процентного содержания полимера в катодном каталитическом слое ТЭ, б) зависимость плотности тока рабочего ТЭ от процентного содержания нафiona в каталитическом слое (из [54]).

По оси ординат на рисунке 2.6а отложено относительное изменение тока (I_{H_2}/I_B), где I_{H_2} – средняя величина тока при включенном потоке водорода, I_B - при включенном потоке воздуха через мембрану. Параметр (I_{H_2}/I_B) на рисунке 2.6 был рассчитан из данных для I_{H_2} и для I_B , представленных на рисунке 2.5 в,г соответственно [39].

Отметим, что при концентрации нафiona 32% также наблюдается максимальная плотность тока ТЭ, отнесенная к площади активного слоя (рисунок 2.6б) [54]. Т.е., такое количество нафiona в каталитическом слое является оптимальным и результаты локальных токовых МСР измерений согласуются с «интегральными» измерениями, представленными в статье [54]. Таким образом, при концентрации нафiona 32% Pt-катализатор используется наиболее эффективным образом [55]. При большей концентрации нафiona наблюдается

резкое уменьшение токового отклика среды на продувку водородом [39] и резкое падение плотности мощности ТЭ [55]. Можно предположить, что при большей концентрации нафион блокирует доступ водорода к Pt-катализатору и, возможно, задерживает отток воды из слоя катализатора [55].

III) Влияние промежуточного слоя («стоп-слоя») на проводимость мембран при пропускании водорода.

Одним из способов изготовления топливного элемента является поливная технология [56]. В этом случае смесь полимера и растворителя наносят на поверхность каталитического слоя, а затем высушиванием удаляют растворитель. У такого метода есть ряд преимуществ: (i) снижается вероятность образования дефектов в мембране, (ii) обеспечивается хороший контакт с каталитическим слоем, т.к. полив не требует сильного повышения температуры, (iii) мембрана сохраняет свою высокую протонную проводимость, (iv) появляется возможность регулировать свойства протонной мембраны за счет изменений условий удаления растворителя. Основным недостатком, возникающим при изготовлении мембран методом полива, является заливка каталитического слоя, что приводит к снижению каталитической активности катализатора и ухудшению удельной мощности всей топливной ячейки. Для предотвращения заливки катализатора авторами ОАО «Пластополимер» [56] была разработана технология нанесения мембраны в два этапа. На первом этапе формируется так называемый «стоп-слой», который не проникает в поры каталитического слоя, а на втором – поверх этого слоя поливается мембрана. Первоначально исследование влияния «стоп-слоя» на качество границы раздела мембраны и каталитического слоя проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Было установлено, что наличие «стоп-слоя» приводит формированию резкой границы между мембраной и каталитическим слоем и не происходит заливка каталитического слоя [56].

Для исследования влияния «стоп-слоя» на проводимость мембран был использован метод ПМСР. Образец крепился в специальном держателе, который обеспечивал герметичную подачу водорода на нижнюю сторону образца и свободный подход АСМ-зонда к поверхности

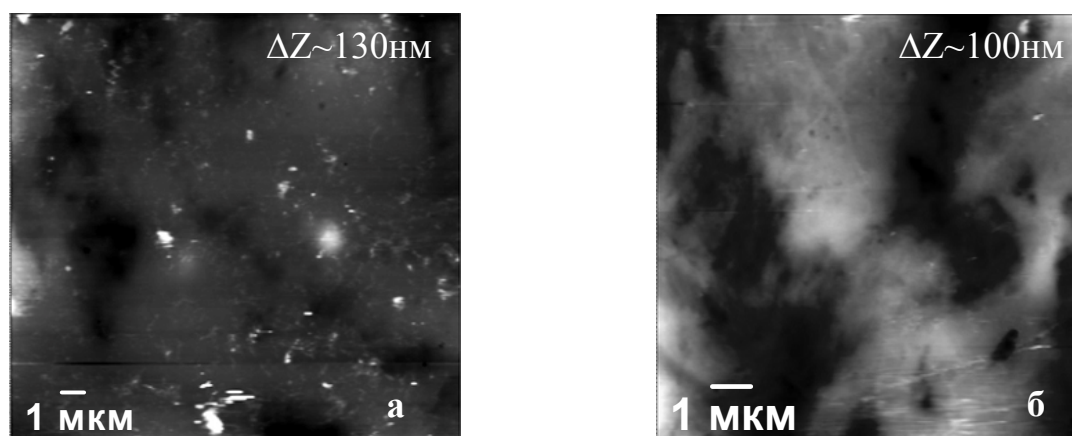


Рис. 2.7 АСМ-топография поливных мембран двух образцов: а) со «стоп-слоем», б) без «стоп-слоя» [56].

мембраны (см. рисунок 2.3). АСМ-топография мембран со «стоп-слоем» и без него не выявила существенных различий между ними. Обе мембраны имеют развитый рельеф с перепадом высот $\Delta Z \sim 100$ нм. Характерный продольный размер особенностей в обоих образцах составляет несколько микрон (рисунок 2.7). При пропускании потока водорода через образец, мембрана начинала деформироваться, что существенно затрудняло запись 2D-карт проводимости и могло привести к повреждениям мембраны и зонда. Поэтому был проведен анализ ВАХ мембран со «стоп-слоем» и без него (рисунок 2.8). Сравнивая значения токов при одинаковых напряжениях, можно увидеть, что изначально без подачи водорода на образце без «стоп-слоя» (рисунок 2.8а) протекают токи (0.6 нА) намного меньше, чем в образце со «стоп-слоем» (6 нА) (рисунок 2.8в). При продувке водородом в образце без «стоп-слоя» (рисунок 2.8б) значение тока возрастает всего в несколько раз (до 3 нА), в то время как для образца со «стоп-слоем» (рисунок 2.8г) оно возрастает на до 140 нА.

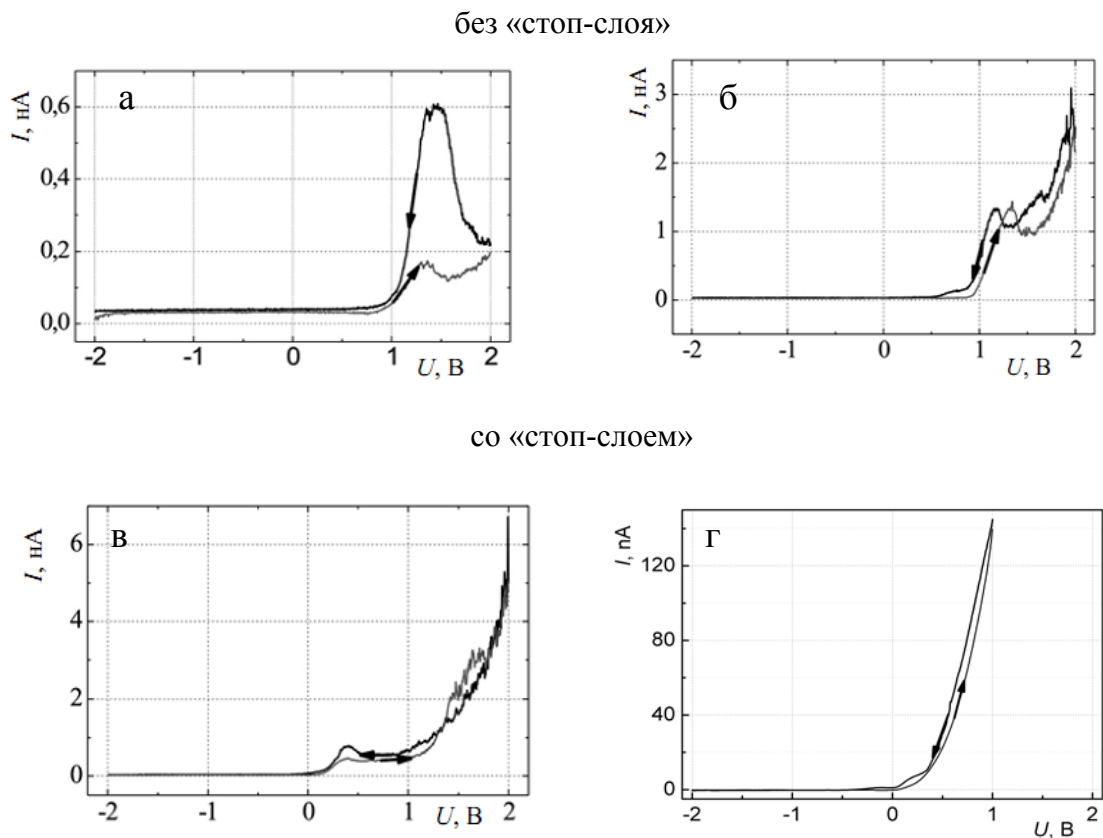


Рис. 2.8. ВАХ контакта АСМ-зонда с мембранами при пропускании потока водорода и потока воздуха. а) без «стоп-слоя» и без подачи водорода, б) без «стоп-слоя» с подачей водорода, в) со «стоп-слоем» и без подачи водорода, г) со «стоп-слоем» с подачей водорода [56].

Интересна зависимость формы ВАХ на рисунке 2.8. Во-первых, наблюдается гистерезис, а, во-вторых, ВАХ сдвинуты примерно на 1В по шкале напряжений. Гистерезис свидетельствует о протекании электрохимической реакции и перегруппировке протонов в области контакта зонда с мембраной, что, вероятно, и влияет на сдвиг ВАХ по напряжению.

Обнаруженное влияние «стоп-слоя» можно проиллюстрировать следующим образом (см. рисунок 2.9). Когда поверх каталитического слоя наливают мембрану, то происходит ее просачивание в каталитический слой, и Pt каталитические центры оказываются залитыми полимером (желтые

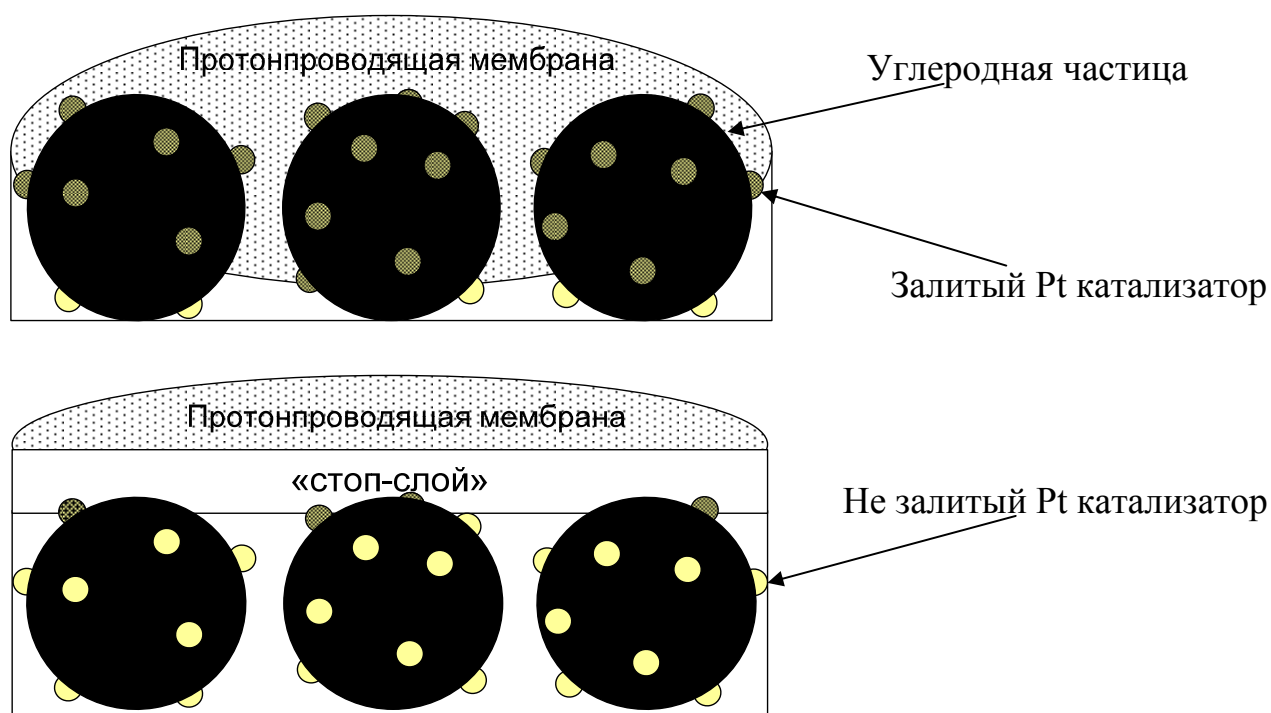


Рис. 2.9. Схематическое изображение влияния «стоп-слоя» на каталитическую активность.

заштрихованные кружочки на рисунке 2.8а. При этом эта часть катализатора не участвует в химической реакции. Когда перед нанесением мембраны на каталитический слой наносят «стоп-слой», то он предотвращает полное просачивание мембраны, а залитыми оказывается лишь малая часть Pt каталитических центров. Их большая часть остаётся не залитой нафионом, что увеличивает общую каталитическую активность катализатора и вносит существенный вклад в общую протонную проводимость мембраны, что и проявляется в ВАХ на рисунках 2.8 в,г.

2.4. Выводы к главе 2.

1. На примере исследования протонпроводящих мембран продемонстрированы возможности АСМ для изучения образцов с очень низким значением константы жесткости и развитым рельефом.

2. Показано, что полуконтактная микроскопия сопротивления растекания позволяет получать карты локальной проводимости на мембранах топливных элементов.
3. Установлено, что наименьшее значение шероховатости и наибольшее значение проводимости среди трех изученных мембран, имеет мембрана Nafion112.
4. Найдено, что при пропускании потока водорода через мембрану ее проводимость увеличивается в несколько раз относительно значения проводимости при пропускании потока воздуха.
5. Установлено, что при концентрации «нафиона» в каталитическом слое 32% достигается наибольшая эффективность всего топливного элемента.
6. Установлено влияние «стоп-слоя» на проводимость мембраны. «Стоп-слой» препятствует заливке Pt каталитических центров, что, в конечном счете, более чем на порядок увеличивает проводимость по сравнению с мембраной без «стоп-слоя».

ГЛАВА 3. Изучение структурных, проводящих и поляризационных свойств тонких сегнетоэлектрических пленок $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

В данной главе с помощью методик АСМ в поликристаллических и эпитаксиальных сегнетоэлектрических (СЭ) пленках цирконата-титаната свинца ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) (PZT) исследуется поляризационная зависимость протекающих токов, а также их релаксация и пространственное распределение в пленках.

Экспериментально показано, что отклик тока на приложенное напряжение

1) демонстрирует длительную релаксацию (порядка сотен секунд), что намного больше, времени переключения сегнетоэлектрического домена и времени релаксации тока во внешней измерительной цепи, вызываемое этим переключением.

2) зависит от скорости подачи внешнего смещения. Это означает, что транспортный ток в поликристаллической пленке носит емкостной характер

3.1 Введение.

Сегнетоэлектриком (СЭ) называют изолятор, имеющий два или большее число ориентированных состояний поляризации в отсутствие электрического поля. Поляризацию в отсутствие внешнего поля называют спонтанной поляризацией. При приложении внешнего электрического поля такой изолятор может быть переведен из одного состояния поляризации в другое. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы на сегодняшний день представляют чрезвычайно обширный класс веществ, хотя они и были открыты достаточно поздно, в начале XX века.

Основная причина позднего открытия сегнетоэлектриков связана с тем, что разбиение монокристаллов на СЭ домены с различно ориентированным вектором поляризации может приводить к обращению в нуль суммарной поляризации всего кристалла и чрезвычайно малому пьезоэлектрическому отклику. И только в 1920 году Дж. Валашек заметил, что вектор поляризации \mathbf{P} кристалла сегнетовой соли

$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, может изменять свое направление под действием внешнего электрического поля E . Известно, что диэлектрическая проницаемость зависит от приложенного электрического поля E нелинейно⁵⁷. Поэтому, поляризация будет также нелинейной функцией электрического поля $P = f(E)$. Эта зависимость изображается петлей диэлектрического гистерезиса, который оказывается аналогичен гистерезису в ферромагнетиках [58, 59].

Интерес к сегнетоэлектрикам обусловлен возможностью использовать зависимость поляризации от внешнего смещения. На практике это позволяет осуществлять достаточно простое управление и переключение поляризации внешним электрическим полем, что может быть использовано в приборах микроэлектроники и сенсорике [60].

Определяющим признаком сегнетоэлектрика является возможность переключения между метастабильными состояниями при приложении электрического поля, что проявляется в наблюдении петель электрического гистерезиса (рисунок 3.1).

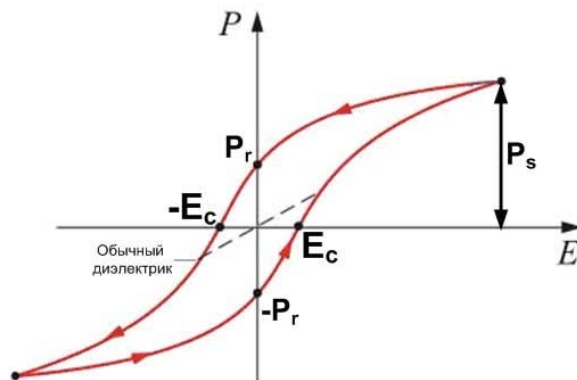


Рис. 3.1. Петля гистерезиса для сегнетоэлектрика; P_r -остаточная поляризация, P_s -спонтанная поляризация, E_c -значение коэрцитивного поля.

Идеальный линейный диэлектрик дает прямую линию в зависимости $P(E)$ (серый пунктир на рисунке 3.1), т.к. заряд на конденсаторе пропорционален приложенному напряжению.

Наиболее изученным классом сегнетоэлектриков является семейство перовскита (от названия минерала перовскита CaTiO_3) с общей формулой ABO_3 ,

где А и В представляют собой катионы или смесь двух и более числа катионов (рис. 3.2).

Элементарная ячейка цирконата-титаната свинца $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ($Pb(Zr,Ti)O_3$, (PZT)) представлена на рисунке 3.2. Черный кружок в центре ячейки – атом Ti/Zr (эти атомы могут замещать друг друга), незакрашенные кружки – атомы O_2 , кружки с кривой штриховкой – это атомы Pb. Постоянная решетки составляет 0.4 нм.

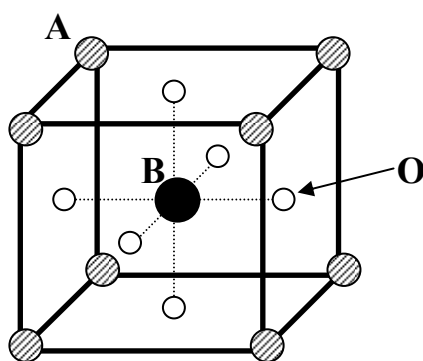


Рис. 3.2. Элементарная ячейка кубического перовскита ABO_3 .

Известно, что при температуре 760 К $PbTiO_3$ переходит из параэлектрической в тетрагональную фазу. Находясь в тетрагональной фазе, этот PZT остается устойчивым до самых низких температур. Образование твердых растворов, сопровождается смешиванием или замещением компонентов раствора. Из анализа фазовой диаграммы для $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ видно, что $PbZrO_3$ является антисегнетоэлектриком. При введении примерно 50% атомов Ti такая структура становится неустойчивой, что ведет к появлению тетрагональной и ромбоэдрической сегнетоэлектрических фаз, граница между которыми и называется морфотропной границей. Именно вблизи нее (около 48-52% Ti и Zr) наблюдаются наиболее высокие пьезоэлектрические характеристики такие, как значения пьезоэлектрического коэффициента и диэлектрической проницаемости [⁶¹]. Также недавно в очень узком диапазоне концентраций в районе морфотропной границы было обнаружено присутствие ранее неизвестной моноклинной фазы [⁶²].

Из-за высоких значений пьезоэлектрического коэффициента [61] и спонтанной поляризации $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ имеет большое прикладное значение при создании линейных приводов, а также датчиков и преобразователей, преобразующих механические сигналы в электрические [61]. На сегодняшний день на базе PZT изготавливается ряд пьезоэлектрических устройств, таких как сенсоры, позволяющие измерять вибрации кантилевера [63, 64], специальные зонды для атомно-силовой микроскопии [65], микронасосы [66], ультразвуковые микромоторы [67, 68], преобразователи изображения в медицинской ультразвуковой техники [69], линейные приводы [70], устройства приема, хранения и обработки информации [71].

Отдельный интерес представляет создание сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти. Возможная ячейка такой памяти содержит один транзистор и один СЭ конденсатор 1Т/1С. Роль транзистора заключается в том, что он позволяет в массиве ячеек памяти установить доступ к конкретному конденсатору. Принцип работы СЭ конденсатора в ячейке памяти заключается в следующем.

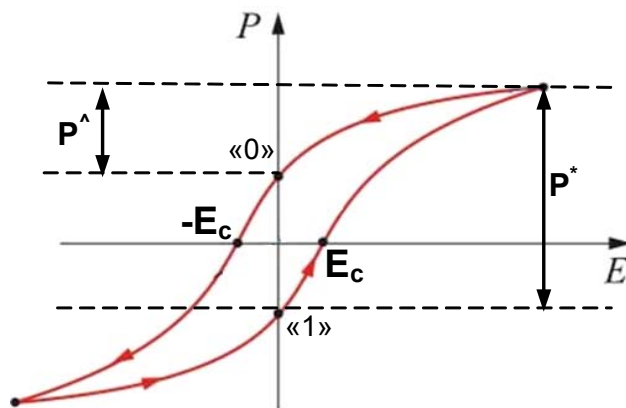


Рис. 3.3 Величина переключаемого заряда при считывании информации: логической «1» - P^* и логического «0» - P^0 .

Как известно, информация в таком конденсаторе хранится в виде остаточной поляризации, которую можно определить как «логический 0» (положительная остаточная поляризация) или «логическая 1» (отрицательная

остаточная поляризация), (рисунок 3.3). Для считывания записанной информации к конденсатору необходимо приложить импульс положительного напряжения.

Величина протекающего через конденсатор тока будет определяться величиной переключаемого напряжением заряда, который заметно различается для вышеупомянутых случаев: либо P^* либо P^{\wedge} (см. рисунок 3.3). Эта разница в величине токов позволяет определить, какая информация была записана. Но подача импульса считывающего напряжения разрушает записанную информацию, а для ее сохранения, информацию необходимо снова перезаписать. Т.е. такое считывание является разрушающим.

Этот принцип реализован в коммерческой энергонезависимой памяти FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory), содержащей один транзистор (1Т) и один конденсатор (1С). FeRAM обладает рядом достоинств [72]: быстрое время доступа к информации при записи и считывании 1.6 Гбит/сек., низкое энергопотребление, долгое время хранения информации-годы, большое количество циклов перезаписи. Способность хранить конфигурационные данные в реальном времени, а не только при отключении питания, позволяет применять FeRAM в качестве конфигурационной памяти. Такие системы памяти должны регистрировать изменения состояния системы во времени и при восстановлении питания, восстанавливать хранимые данные или идентифицировать причину сбоя. FeRAM применяются в лазерных принтерах и копировальных системах, сетевом оборудовании и др. [73]. Однако именно разрушающее считывание информации, о котором было сказано ранее, является основным недостатком, препятствующему широкому использованию СЭ в этих элементах. В этой связи альтернативой ячейки 1Т/1С может стать память, использующая один полевой транзистор (1Т) – Ferroelectric Field Effect Transistor (FeFET). Преимущество FeFET памяти заключается в возможности увеличить плотность записи за счет уменьшения числа элементов в одной ячейке или, например, используя АСМ-зонд в качестве верхнего подвижного электрода [74].

На сегодняшний день сегнетоэлектрические материалы применяются в основном в виде тонких поликристаллических или эпитаксиальных пленок. Это

связано с глобальной задачей уменьшения линейных размеров используемых в настоящее время структур микроэлектроники. В этой связи тонкие пленки сегнетоэлектриков рассматриваются как основные кандидаты для использования в приборах энергонезависимой памяти следующего поколения, а также для встраивания их в уже существующие технологии. Оказалось, что сегнетоэлектрики сохраняют свои свойства при уменьшении размеров вплоть до нескольких десятков нанометров [61, 75]. Критическая толщина сегнетоэлектрических тонких пленок составляет величину порядка нескольких параметров решетки. Например, для пленки BaTiO_3 критическая толщина равна 24 Å (шесть элементарных ячеек), при меньшей толщине эта пленка теряет свои сегнетоэлектрические свойства [61, 76]. Интенсивные исследования сегнетоэлектриков в виде тонких пленок обусловлены также развитием экспериментальной базы, дающей возможность создания и комплексного изучения образцов нанометровых размеров.

Использование сегнетоэлектриков в качестве конденсаторов, к которым прикладывается внешнее смещение, неизбежно ведет к появлению токов утечки. Если в объемных сегнетоэлектриках, особенно в виде керамики, утечки обычно пренебрежимо малы, то в тонких пленках они могут превышать вклад переходного тока от переключения поляризации во время считывания информации. Такая ситуация недопустима, например, для СЭ памяти, где информации считывается по величине тока, вызванного изменением поляризации под действием смещения [77].

Разработка способов уменьшения уменьшить токи утечки требует ясного понимания механизмов проводимости в СЭ пленке. Поэтому исследование таких механизмов является предметом исследования последних лет [67, 78, 79, 80, 81, 82].

Традиционно механизмы проводимости в СЭ пленках делятся на 2 основных класса:

1. Механизмы, ограниченные объемом: (i) омическая проводимость, (ii) ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ), (iii) эмиссия Пула-Френкеля из глубоких ловушек, (iv) прыжковая проводимость.

2. Механизмы, ограниченные интерфейсом с электродом: (i) термоэмиссия через потенциальный барьер на интерфейсе с электродом, известная как Шоттки-эмиссия, (ii) туннелирование при приложении электрического поля (туннелирование Фаулера-Нордгейма (ФН)) [83].

Стандартный способ изучения механизмов проводимости заключается в измерении ВАХ при различных температурах, и для разных толщин пленок, последующем анализе измеренных зависимостей и построении возможных гипотез и моделей, объясняющих полученные результаты. Анализ получаемых ВАХ позволяет определить конкретный механизм проводимости. Однако часто бывает ситуация, когда из экспериментальных данных невозможно установить, к какому конкретному классу механизмов проводимости относятся полученные результаты. Например, практически одинаковый вид экспериментальных зависимостей может указывать и на эмиссию Шоттки, и на эмиссию Пула-Френкеля [83].

Большое влияние на характер проводимости имеет толщина исследуемой эпитаксиальной пленки. Различные механизмы проводимости могут по-разному зависеть от толщины пленки. Например, для механизма ТОПЗ (описывается законом Мотта, $(j \sim k \cdot U^2/d^3)$ [84]), ток зависит от толщины как $(\sim d^{-3})$, в тоже время для прыжковой проводимости ток связан с толщиной линейно [85]. Кроме того, при комнатной температуре величина тока может быть ограничена не столько объемом, сколько сопротивлением интерфейсов. Рассматриваются гибридные механизмы проводимости, в которых включают вклады интерфейса и объема пленки [86].

Так в структуре $\text{SrRuO}_3/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ было установлено, что при температуре ниже 130 К доминирует туннелирование ФН, в диапазоне 130-250 К, к туннелированию ФН добавляется эмиссия Шоттки, в диапазоне 250-350 К доминирует эмиссия Шоттки, а выше 360 К пленка разрушается [79].

О наличии нескольких механизмов проводимости в пленках $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}$ толщиной 500 нм свидетельствует работа [87]. Анализ линейных частей ВАХ указывает на то, что при напряжениях до 0.5 В преобладает омическая

проводимость, от 0.5 до 3.5 В – эмиссия Пула-Френкеля. О том, что измеренная ВАХ представляет собой комбинацию нескольких типов проводимости, указывалось также в [88]. В этой работе для эпитаксиальной пленки PbTiO_3 толщиной 200 нм было обнаружено, что при напряжениях от +4 до 0 В доминирует ТОПЗ, при напряжении от 0 до -3 В – эмиссия Шоттки, а если величина приложенного поля превышает значение коэрцитивного поля, ток протекает по закону Ома.

Направление поляризации внутри сегнетоэлектрической пленки в значительной степени может влиять на ВАХ. В работе [89] изучались гетероструктуры на основе пленок $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})/\text{O}_3$. Авторы показывают, что переключение спонтанной поляризации может менять изгиб зон, что объясняет наблюдаемый в ВАХ гистерезис тока против часовой стрелки. В уже цитируемой работе [88] обнаружено, что при поляризации образца в разных направлениях происходит изменение значения тока: если поляризация параллельна электрическому полю, значение тока увеличивается более чем на порядок по сравнению с ситуацией, когда поле и поляризация направлены противоположно. В работе [88] предложена модель, согласно которой поляризация СЭ зависит линейно от толщины образца. Там же показано, что ширина барьера между верхним контактом и структурой уменьшается, когда поляризация параллельна внутреннему электрическому полю. В рамках предложенной модели наблюдаемый гистерезис тока по часовой стрелке объясняется влиянием поляризационного заряда на изгиб зон между пленкой и нижним электродом [88]. Также в рамках данной работы рассмотрено влияние поляризации на вольтамперные зависимости: при отрицательной поляризации (поляризация направлена от верхнего электрода к нижнему), значение тока увеличивается более чем на 2 порядка по сравнению с положительной поляризацией (поляризация направлена от нижнего электрода к верхнему).

Представленные работы указывают на то, что изучение поляризационных и проводящих особенностей в СЭ пленках является трудоемкой, актуальной и важной задачей, т.к. наблюдается сильная зависимость свойств пленок от условий

приготовления, температуры роста, подложки и материала контактов. Также в работах отмечается влияние направления поляризации на измеряемые параметры. Важно отметить, что измерения в представленных выше работах [79,87,88,89] измерения проводились с использованием верхнего большого «макроскопического» электрода.

Возможность изучать особенности рельефа, проводимости и других свойств тонких сегнетоэлектрических пленок на наноразмерном диапазоне предоставляют методы АСМ. В этом случае АСМ-зонд выступает в качестве верхнего подвижного электрода, который можно перемещать к объектам, размеры которых составляют десятки нанометров. На сегодняшний день АСМ методы уже внедрены и продолжают активно использоваться для исследований рельефа и электрофизических свойств, тонких СЭ PZT пленок [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96-101].

Например, с помощью методов АСМ установлено, что в $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ пленках в зависимости от соотношения Zr/Ti меняется рельеф поверхности и направление локального пьезоотклика [90]. Кроме того, авторами было установлено, что соотношение Zr/Ti в пленке влияет на вид петель гистерезиса и на значения коэрцитивного напряжения. Показано, что с ростом количества Zr локальное коэрцитивное поле уменьшается.

В работе [94] авторы продемонстрировали возможность использования АСМ-зонда в качестве верхнего подвижного наноэлектрода, к которому можно прикладывать напряжение. Подачей напряжения +12 В на поверхности PZT был создан домен в виде буквы «F». Его ширина составила около 250 нм. Ток в созданном домене «F» более однородный, но на 10 пА меньше, чем вне домена. Кроме того, измерение локальных ВАХ показали, что ток, протекающий через гетероструктуру АСМ-зонд/PZT/SrRuO₃, имеет выпрямляющий характер, а напряжение пробоя при одинаковом токе различно в зависимости от направления поляризации. Однако в статье отсутствуют информация и обсуждения зависимости протекающего тока внутри и вне домена «F» от направления и/или величины поляризации.

В работе [97] также с помощью АСМ-зонда создавался домен радиусом порядка 40 нм в пленке PZT толщиной 190 нм, изготовленной золь-гель методом. Кроме того, в [97] с помощью АСМ было обнаружено два вида доменов с различными значениями шероховатости и коэрцитивного поля. Авторы предложили модель, позволяющую вычислить электрическое поле и распределение зарядов при их инжекции в пленку. Установлено также, что радиус домена увеличивается с увеличением приложенного поля.

Проводящие доменные границы были обнаружены в эпитаксиальной пленке $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ толщиной 30 нм в условиях сверхвысокого вакуума [91]. Используя методы АСМ, в этой работе удалось наблюдать туннельный электрорезистивный эффект. При сегнетоэлектрическом туннельном переходе поворот спонтанной поляризации модулирует (изменяет) высоту туннельного барьера. Было обнаружено, что ток через пленку больше, когда направления поляризации и приложенного поля совпадают. Также установлено, что в зависимости от материала верхнего электрода меняется значение протекающего тока.

Использование микроскопии сопротивления растекания (МСР) для исследования сегнетоэлектрических пленок (см. Главу 2) было продемонстрировано в работе [92] при изучении эпитаксиальной $\text{PbZr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ пленки. С помощью МСР было установлено, что ток течет неравномерно по всей пленке, при этом есть области с различными значениями тока в диапазоне 1-4 пА. Авторы делают вывод, что неоднородный уровень проводимости обусловлен или наличием дефектов, возникающих из подложки $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ и отвечающих за утечки, или связан с наличием оксида свинца.

На существование каналов протекания тока в пленке $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, толщиной 440 нм указывается в работе [96]. Авторы показывают, что границы зерен являются проводящими независимо от знака приложенного напряжения. При этом форма и размер зерен имеет большой разброс значений. В работе [96] не обсуждается, что является причиной повышенной проводимости границ зерен и как проводимость зависит от поляризации.

Большое количество работ посвящено также обнаружению и изучению проводимости доменных стенок в тонких СЭ пленках с помощью методов АСМ [98,99,100]. В работе [98] изучалась эпитаксиальная $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ пленка толщиной 70 нм. При подаче на зонд отрицательного напряжения была создана квадратная область, которую авторы называют доменом. Согласно изображению сигнала пьезоотклика, представленного в статье, направление поляризации внутри и вне домена различно, при этом ток в этих областях не течет. Проводящими областями являются лишь границы этого домена (доменная стенка). Ток доменной стенки составляет 18 пА. Гистерезис тока доменной стенки возникает только тогда, когда напряжение становится выше порога переключения (~ 2.2 В). Причиной такого гистерезиса является искажение поляризации, которая одновременно является микроскопически обратимой и стабильной в пределах определенного диапазона приложенного напряжения. Отсутствие гистерезиса при низких напряжениях авторы связывают с сильным пиннингом доменной стенки, вызываемым ловушками.

В работе [101] с помощью МСР показано, что стенки доменов, поляризация которых направлена от нижнего электрода к верхнему (с-домены), в тетрагональной пленке $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ при температуре 4К имеют металлическую проводимость. При этом, если направление поляризации с-домена и поля совпадают, тока отсутствует. Если поляризация и поле перпендикулярны друг другу (домены лежат в плоскости пленки) возникает стабильный во времени ток. Таким образом, показано, что измеряемый с помощью МСР ток, локализован на границе доменов, лежащих в плоскости пленки, и именно эти границы ведут себя как проводящие каналы.

Таким образом, методики АСМ дают возможность изучать электрофизические характеристики тонких сегнетоэлектрических пленок с латеральным разрешением, составляющим несколько нанометров.

На основе вышесказанного, цель работы формулируется следующим образом:

Установление общих закономерностей и различий в поляризационной зависимости токов, протекающих через тонкие поликристаллические и эпитаксиальные сегнетоэлектрические пленки методами АСМ, а также исследование релаксации и пространственного распределения токов в этих пленках.

Для достижения этой цели сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследовать АСМ топографию и МСР карты локальной проводимости поликристаллических и эпитаксиальных PZT пленок с целью выявления пространственного распределения тока в пленках.
2. Исследовать влияние поляризации на вольтамперные зависимости поликристаллических и эпитаксиальных PZT пленок.
3. Исследовать отклики тока на приложенное внешнее напряжение в пленках с целью выявления вклада релаксационной компоненты в токи утечки пленки.
4. Проанализировать полученные результаты с целью выявления природы тока, протекающего в пленках.

3.2. Образцы и методы исследования $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ пленок.

Характеристики изучаемых в работе образцов представлены в таблице 3.1. Как видно, все исследуемые пленки PZT имели состав, близкий к морфотропной границе ($x_{\text{Zr}} \approx 50\%$, $x_{\text{Ti}} \approx 50\%$).

Поликристаллические пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ толщиной 100 нм, и площадью $S \sim 1 \text{ см}^2$ с 10% избыточного свинца относительно стехиометрического состава формировались методом MOCVD на нижнем электроде Ir/Ti/SiO₂/Si [102]. Между нижним Ir электродом и PZT наносился подслой PbTiO₃ (5 нм) для усиления текстуры пленки и укрупнения PZT зерен. Верхние Pt-электроды диаметром 330 мкм и толщиной 100 нм осаждались на поверхность PZT через маски.

Типичные характеристики изучаемых поликристаллических пленок представлены на рисунке 3.4, где показаны столбчатая структура зерен с

текстурой в направлении (111), прорастающих на всю толщину пленки, (рисунок 3.4а) и семейство гистерезисных петель, измеренных при уменьшении амплитуды синусоидального напряжения от 2 В до нуля в течение 20 периодов (рисунок 3.4б) полученное методом Соьера-Тауэра [¹⁰³].

Образец/ толщина	Диэлектриче ская проницае- мость, ϵ	Значение коэрцитив- ного поля, E_c	Метод осаждения	Подложка
Эпитаксиальная пленка ($d=210$ нм) $PbZr_{0.48}Ti_{0.52}O_3$	400 (при напряжении 40 мВ)	$1.1 \cdot 10^5$ В/см	Плазменное распыление при высоком давлении	$SrRuO_3$ / $SrTiO_3/Si$
Поликристаллич еская пленка ($d=100$ нм) $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$	470 (при напряжении 40 мВ)	$0.6 \cdot 10^5$ В/см	Химическое осаждение металлорганиче ских соединений из газовой фазы (MOCVD)	$PbTiO_3Ir/Ti/Si$ O_2/Si

Таблица 3.1. Характеристики изучаемых PZT пленок.

Исследуемая эпитаксиальная пленка $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ толщиной 210 нм, ориентированная вдоль направления (001), получена методом плазменного распыления на подложку $Si/SrTiO_3/SrRuO_3$ (Julich, Germany) Площадь верхнего Pt-контакта $\sim 3.1 \cdot 10^{-4}$ см⁻². Согласно рентгеновской дифрактограмме, (рисунок 3.5а), эпитаксиальная пленка имеет некоторый градиент состав.

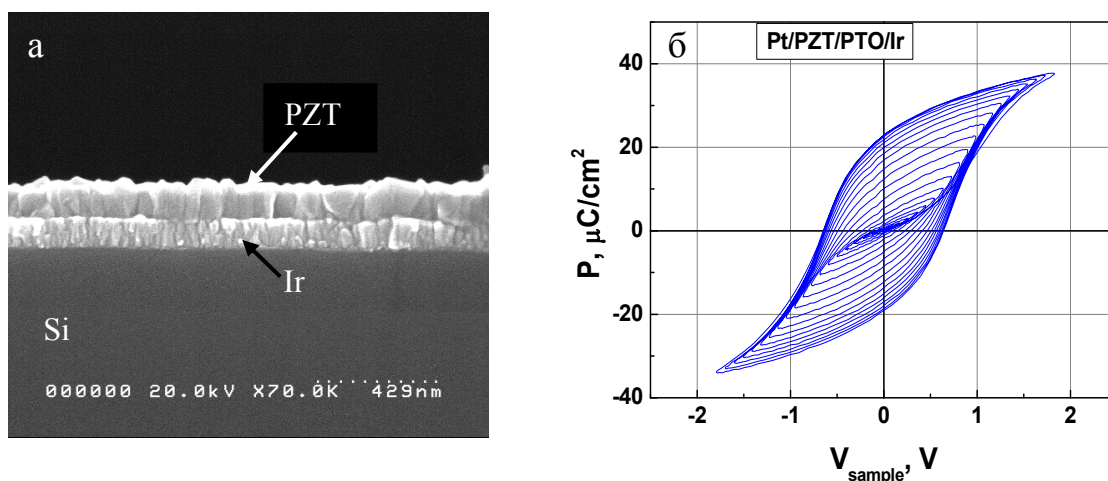


Рис. 3.4. Поликристаллическая пленка $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$: а) структура поперечного среза PZT/Ir, ТЭМ-измерения, б) семейство деполяризующих гистерезисных петель [104].

Измеренное значение спонтанной поляризации в эпитаксиальной PZT пленке намного больше, чем в поликристаллической пленке (см. рисунки 3.4б и 3.5б), $P_{\text{поликрист.}} = 40 \text{ мкКл/см}^2$) и составляет $P_{\text{эпитакс.}} = 100 \text{ мкКл/см}^2$. Такое различие связано с тем, что под действием смещения в эпитаксиальной пленке все

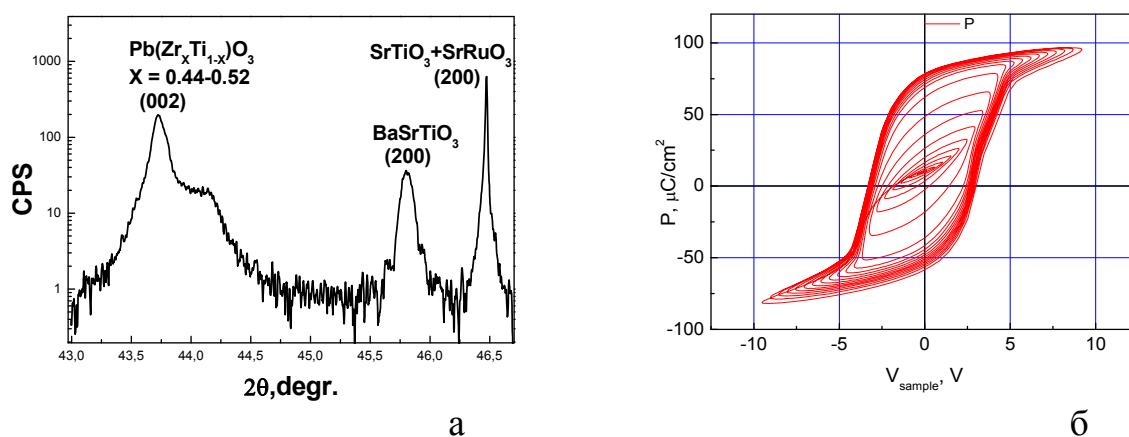


Рис. 3.5. Рентгеновская дифрактограмма структуры $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, - (а); семейство деполяризующих гистерезисных петель, полученных при уменьшении амплитуды синусоидального напряжения от 10 В до нуля – (б) [104].

домены выстраиваются вдоль полярной оси (001). В поликристаллической пленке зерна текстурированы вдоль направления (111). Когда мы прикладываем

смещение перпендикулярно плоскости пленки, то напряжение, приложенное вдоль полярной оси, оказывается уменьшенным на величину косинуса угла между плоскостью (001) и (111) (диагональю) $\cos\varphi=(1/3)^{1/2}$.

Для исследования поляризационной зависимости переходного тока применялись метод МСР (см. Главу 2), что позволяло проводить измерения с площади в несколько квадратных нанометров. Перед каждым МСР измерением чтобы минимизировать возможную остаточную поляризацию, СЭ пленка деполяризовалась при приложении к ней синусоидального напряжения с частотой 64 Гц и амплитудой, медленно затухающей до нуля. На самом деле пленку не удается деполяризовать полностью, что может вносить некоторую погрешность в измерения ВАХ зондом, поскольку не всегда известно насколько далеко от контакта происходит измерение. После деполяризации пленка поляризовалась в определенном направлении.

3.3. Экспериментальные результаты.

3.3.1. Исследования поликристаллической $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ пленки.

1) Структура поверхности и распределение локальной проводимости в поликристаллических PZT пленках.

На рисунке 3.6а (из работ [^{105, 106}]) показана измеренная АСМ топография поверхности поликристаллической PZT пленки, которая, как видно имеет выраженную зернистую структуру. По нашим оценкам латеральный размер (диаметр) зерен, в среднем составляет $\approx 70\text{-}150$ нм. Однако имеются также большие зерна диаметром примерно и $200\text{-}250$ нм. Также была измерена средняя шероховатость пленки $\text{RMS}_{\text{поликрист.}} \sim 6$ нм.

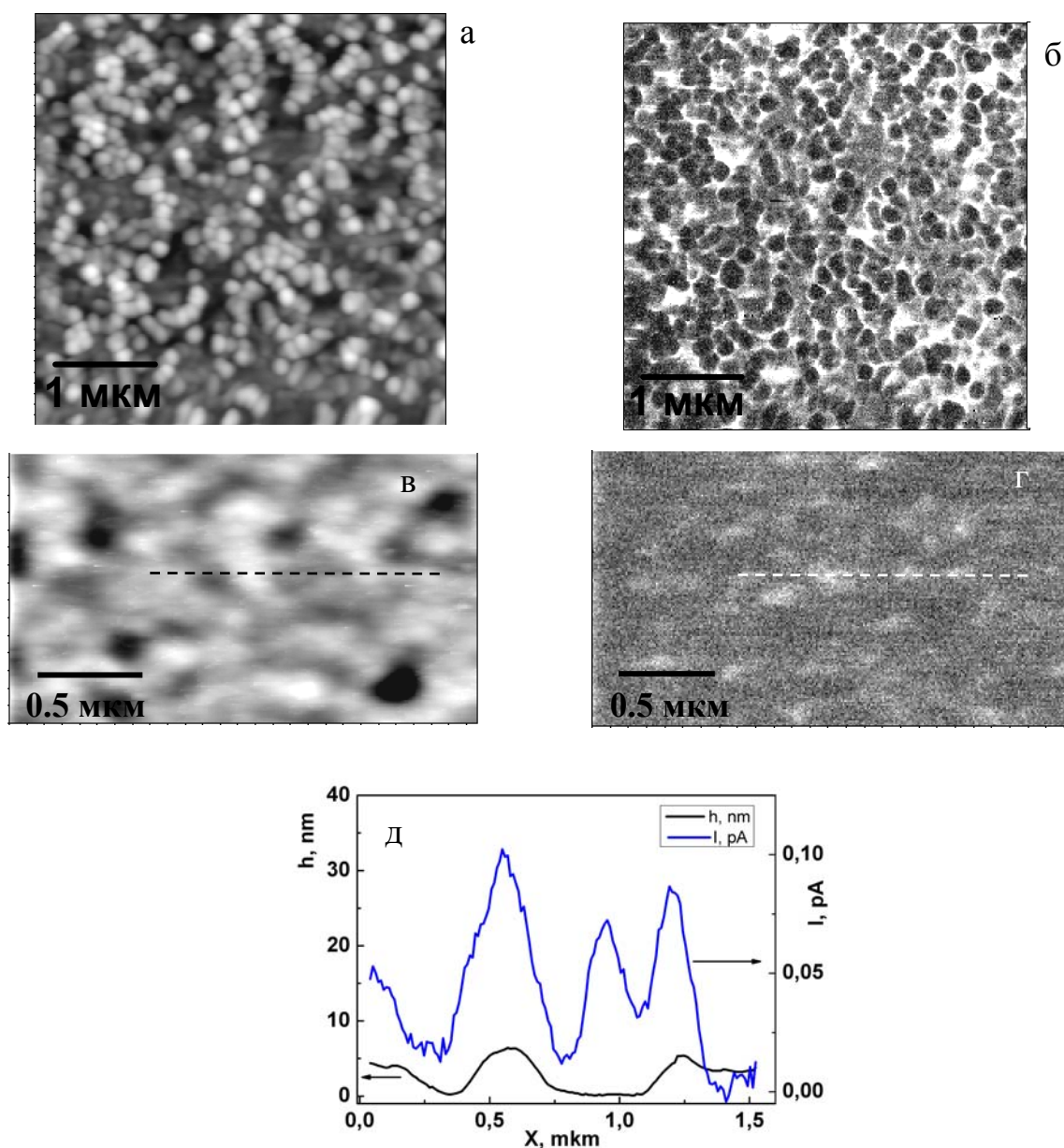


Рис. 3.6. АСМ топография поликристаллической PZT пленки, толщиной 100 нм, выращенной МOCVD методом – (а), на вставке показано схематическое изображение пленки, токовая карта локальной проводимости этой же пленки – (б). АСМ топография поликристаллической 210нм PZT пленки, изготовленной золь-гель методом, с избыточным (15%) содержанием Pb – (в); токовая карта локальной проводимости – (г) профиль рельефа поверхности из данных рисунка (в) (черный пунктир) и соответствующее этому профилю распределение локального тока вдоль белого пунктира на рисунке (г) – (д) [106].

Одновременно с топографическими данными (рисунок 3.6а) для поликристаллической пленки была получена карта локальной проводимости (рисунок 3.6б). На этом изображении четко наблюдаются проводящие области (белые на рисунке 3.6б), расположенные вокруг непроводящих областей (темные на рисунке 3.6б). «Белые» области соответствуют току порядка 0.4 пА (поле 800 кВ/см), темные области – отсутствию тока (значение тока, меньше уровня шума (0.03 пА)). Таким образом, согласно рисунку 3.6б на поверхности поликристаллической пленки наблюдаются проводящие межзеренные границы и непроводящие зерна. Повышенная проводимость границ зерен связана с выделением на них свинца в процессе формирования перовскитной структуры PZT и дальнейшего образования полупроводниковой фазы PbO в результате послеростового отжига в атмосфере кислорода [¹⁰⁷]. Таким образом, экспериментально показано, что в поликристаллической PZT пленке токи текут в основном по границам зерен, а не через зерна. Схематически структура этой пленки может быть представлена на вставке на рисунке 3.6а.

На рисунках 3.6в и 3.6г представлены аналогичные АСМ данные для поликристаллической PZT пленки 210 нм, но изготовленной золь-гель методом – осаждение из жидкой фазы. Из АСМ топографии можно оценить среднюю шероховатость этой пленки $RMS_{\text{полукрист.}} \sim 2.5$ нм, что указывает на более гладкую поверхность пленки, изготовленной золь-гель методом. Из МСР изображения карты локальной проводимости на рисунке 3.6г видно, что ток течет неравномерно по поверхности пленки. Тем не менее, можно проанализировать профиль рельефа поверхности (пунктирная линия на рисунке 3.6в) и профиль распределения токов вдоль этого рельефа (пунктирная линия на рисунке 3.6г). Для удобства анализа, профили объединены на одном графике (рисунок 3.6д). Видно, что максимумы на профиле рельефа (черный) совпадают с максимумами тока (0.15 пА) на усредненном профиле тока (синий). Это указывает на то, что ток течет внутри СЭ зерен, размер которых, порядка 200-250 нм. На профиле рельефа в области между 0.75 мкм и 1.2 мкм наблюдается ровный участок поверхности. Величина тока для этого участка составляет 0.1 пА. Этот участок также

соответствует зерну, которое заключено между более высокими соседним зернами и имеет более плоскую вершину. Можно сделать вывод, что метод изготовления влияет на шероховатость получаемых пленок и образование проводящих межзеренных границ. По-видимому, процесс формирования РbО на межзеренных границах в PZT пленке, изготовленной золь-гель методом, подавлен. Таким образом, применение методов АСМ позволило обнаружить различие в распределении протекающих токов в, казалось бы, одинаковых поликристаллических пленках, но изготовленных различными методами.

II) Влияние поляризации на вольтамперные зависимости в поликристаллических PZT пленках.

С помощью метода МСР были проведены исследования влияния направления поляризации в пленке на величину протекающего тока. Чтобы уменьшить влияние адсорбированной воды, которая всегда присутствует на поверхности пленки и может исказить результаты измерения АСМ-топографии и тока, исследования выполнялись в условиях форвакуума при остаточном давлении $p_{\text{res}}=10^{-2}$ мБар).

Измерения проводились на одиночных выбранных зернах (рисунок 3.6а). Радиус зерна на рисунке 3.7а составляет примерно 35 нм, а радиус области контакта АСМ-зонда с поверхностью $\sim 10-20$ нм (см. Главу 2). При непосредственном контакте АСМ-зонда с зерном измерялась ВАХ (рисунок 3.7б) при различных направлениях поляризации зерна (см. метод в разделе 3.2). Видно, что при фиксированной величине смещения ток больше, когда направления поля и поляризации противоположны (синяя кривая на рисунке 3.7в) и ток меньше, когда поле и поляризация направлены в одну сторону (красная кривая на рисунке 3.7в) [¹⁰⁴, ¹⁰⁸]. Аналогичные результаты были получены на этой же поликристаллической

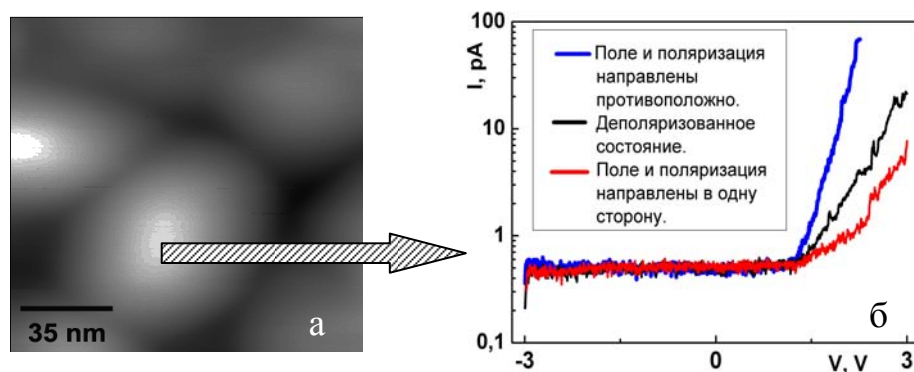


Рис. 3.7. АСМ топография одного поляризованного зерна – (а); ВАХ, измеренная на этом одиночном зерне при различных направлениях поляризации – (б).

пленке методом измерений на постоянном токе с диаметром верхнего электрода 330 микрон [104,108]. Важно добавить, что обе методики показывают одинаковый характер зависимости значения тока от направления поляризации и демонстрируют хорошую воспроизводимость.

ВАХ, показанные на рисунке 3.7, имеют вид, характерный для контакта металл/полупроводник, когда у поверхности полупроводника имеется приповерхностный изгиб зон (барьер Шоттки или Бардина). Известно, что PZT, изготовленный с избытком кислорода, действительно представляет собой полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны PZT ~ 3.4 эВ [109] и удельным сопротивлением 10^6 - 10^7 Ом*см [110]. Поэтому рассмотрим ситуацию, когда заземленный проводящий АСМ-зонд приводится в контакт с полупроводником р-типа. При подаче положительного напряжения к полупроводниковому образцу образуется дополнительный изгиб зон, в результате которого дыркам достаточно легко перейти из п/п в металл. Выпрямляющая ВАХ такого контакта является несимметричной и при положительном напряжении экспоненциально растет с ростом напряжения, что мы и наблюдаем на рисунке 3.7б. При напряжениях больше 3В может происходить нежелательная реполяризация образца, которая в рамках данного эксперимента была нежелательной. Аналогичную выпрямляющую ВАХ в работе [90] авторы наблюдали на пленке $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$.

Таким образом, обнаружен эффект зависимости значений протекающих через СЭ зерно токов от направления поляризации. Ток поликристаллической пленки много больше, когда внешнее смещение направлено против поляризации и меньше в случае, когда смещение и поляризация направлены в одну сторону.

III). Исследование релаксации тока при включении внешнего напряжения в поликристаллических PZT пленках

На рис. 3.8а представлен отклик тока на изменение приложенного смещения от -10 В до +10 В. Видно, что переключение смещения вызывает импульсный отклик тока, который затухает за время порядка нескольких десятков секунд (рисунок 3.8 а).

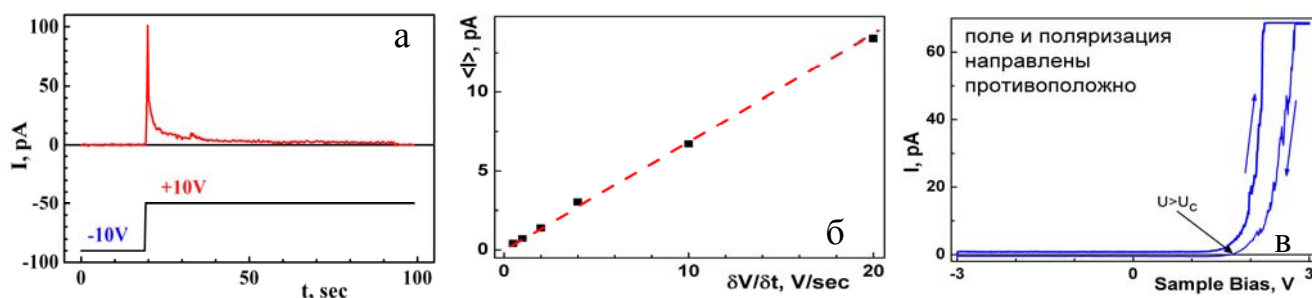


Рис. 3.8 Отклик тока на приложенную ступеньку напряжения U от -10В до +10В – (а); среднее значение тока $\langle I \rangle$ в зависимости от $\delta V/\delta t$ – (б); гистерезис тока, измеренный для случая, когда поле и поляризация направлены противоположно см. рисунок 3.7 – (в).

Действительно, переключение сегнетоэлектрических доменов, наблюдается на временах порядка 1-10 нс [78], отклик тока на это переключение в измерительной цепи при АСМ измерениях можно оценить следующим образом:

$$\tau = R * C \sim 0.3 \text{мсек} \quad (3.1)$$

где R – это характерное сопротивление контакта зонд-поверхность ($R \sim 5 * 10^9$ Ом) и C – емкость, образуемая АСМ-зондом с PZT пленкой ($C \sim 2 * 10^{-14}$ Ф).

Таким образом, отклик тока на переключение СЭ доменов составляет миллисекунды, что намного меньше, чем время релаксации тока, составляющее десятки секунд, рисунок 3.8а.

Был выполнен МСР эксперимент, в котором значение прикладываемого напряжения (U_{probe}) фиксировалось, а изменялась скорость сканирования, что приводило к изменению времени, которое зонд контактирует с поверхностью в точках измерения. Затем ток усреднялся по всем точкам кадра. Скорость перемещения зонда (V_{probe}) определяет время, которое зонд проводит в каждой точке измерения ($t_{\text{point}} \sim 1/V_{\text{probe}}$). Соотношение $U_{\text{probe}}/t_{\text{point}}$ эквивалентно скорости подачи смещения ($\delta U/\delta t$). Обнаружено (см. рисунок 3.8б), что измеряемый средний ток пропорционален скорости подачи смещения:

$$\langle I \rangle \sim \frac{\delta U}{\delta t} \quad (3.2)$$

Такая зависимость характерна для емкостного тока ($I_c(t) = C \cdot \delta U/\delta t$). В случае, когда основной вклад связан с емкостным током среднее значение тока $\langle I \rangle$ будет увеличиваться со скоростью сканирования, что и наблюдается на рисунке 3.8б. Емкостная природа тока в поликристаллической PZT пленке обуславливает появление гистерезиса тока на рисунке 3.8в, который оказывается противоположным по направлению гистерезису поляризации (см. рисунок 3.1) [104]. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами измерений на контакте диаметром 330 микрон на этой же поликристаллической PZT пленке [104].

Нужно отметить, что при измерении ВАХ с помощью АСМ зонда в измеряемом сигнале всегда существует вклад паразитной емкости. Эта паразитная емкость связана с емкостью между кантилевером (балкой) и изучаемой пленкой. Минимизировать этот вклад можно путем уменьшения $\delta U/\delta t$, т.е. увеличения времени измерения ВАХ (времени контакта АСМ-зонда с поверхностью), что и учитывалось во всех АСМ экспериментах. Используя ВАХ, представленную на рисунке 3.8в, можно оценить вклад паразитной емкости. Для этого можно измерить значение токового гистерезиса δI на участке от -3 В до 1 В (в этом

диапазоне через структуру не текут значимые токи), которое составило 0.6 пА. Значение $\delta U/\delta t$ в данном случае составляло 0.1 В/сек. Следовательно, паразитная емкость, которая обуславливает токовый гистерезис на этом участке, составляет 6 пФ (см. формулу (3.2)).

Величина токового гистерезиса на участке от 1 В до 3 В составляет 30-50 пА, что на два порядка превышает значение соответствующее токам паразитной емкости. Поэтому, можно утверждать, что токовый гистерезис в поликристаллической PZT пленке обусловлен перезарядкой некоторых ловушечных центров и не связан с влиянием паразитной емкости.

IV) Обсуждение экспериментальных результатов, полученных для поликристаллической PZT пленки.

Полученные результаты однозначно показывают, что в поликристаллической PZT пленке отклик тока на приложение ступеньки напряжения содержит релаксационную компоненту, проявляющую черты емкостного тока. Характерные времена релаксации (десятки секунд) оказываются гораздо длиннее времени релаксации измерительной цепи, вызываемое переключением СЭ доменов. Поэтому можно предположить, что возникающий при переключении напряжения емкостной ток в поликристаллической PZT пленке должен быть связан с перезарядкой глубоких уровней, причем уровни должны быть расположены там, где есть поляризационный заряд, то есть на границе зерен. На рис. 3.9 представлено схематическое изображение поляризованного PZT зерна в геометрии эксперимента. В этом случае поляризованное зерно рассматривается как конденсатор: металл/сегнетоэлектрик/металл (М/СЭ/М). Процесс перезарядки ловушек, расположенных на границе зерен, можно представить следующим образом. В поляризованной пленке в области контакта зерна с металлическим электродом поляризационный заряд можно считать скомпенсированным, но на границах зерен условия для компенсации заметно хуже. Оставшиеся нескомпенсированными заряды захватываются ловушками,

расположенными в прилегающем слое PbO. Переключение знака смещения, приложенного к структуре, представленной на рисунке 3.9, меняет направление поляризации пленки и, следовательно, знак поляризационных зарядов. При этом, поляризационный заряд другого знака на границах зерен оказывается, как и ранее, нескомпенсированным. Нескомпенсированная часть поляризационного заряда вызывает перезарядку глубоких уровней ловушек,

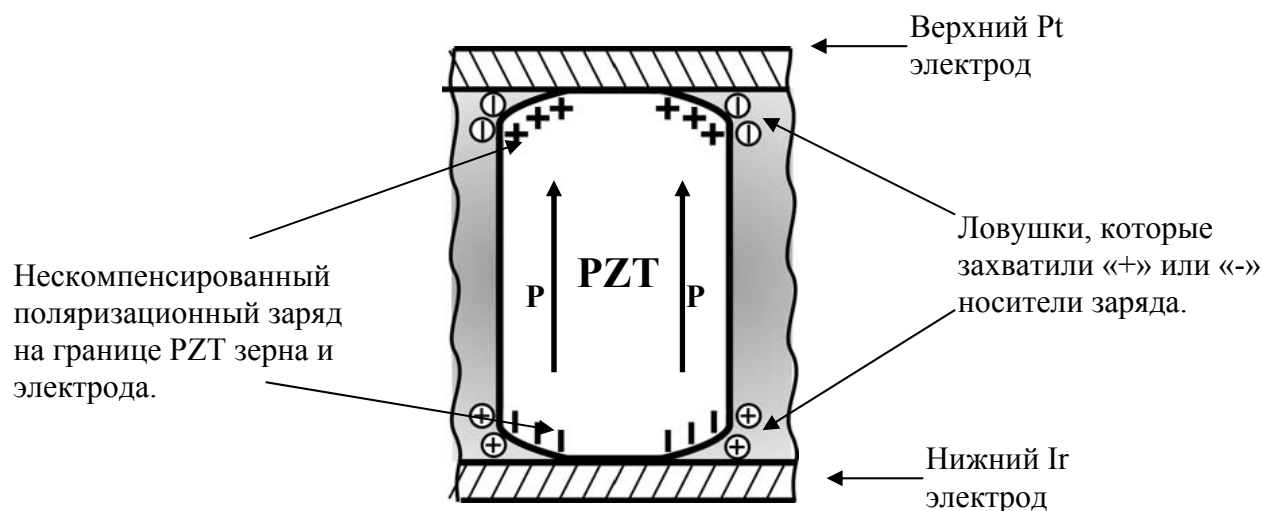


Рис. 3.9. Схематическое изображение поляризованного PZT зерна с электродами. Серые области вокруг зерна – межзеренные границы.

расположенных на границах зерен таким образом, чтобы приобретаемый ловушкой заряд (захват или эмиссия носителей) компенсировал бы поляризационный заряд на границе зерна. Процесс перезарядки будет вызывать переходной ток емкостной природы.

Гистерезис тока, показанный на рисунке 3.8в, является проявлением емкостной природы тока. Действительно, при увеличении приложенного напряжения от 0В до +3 В, ($dV/dt > 0$) ток возрастает и достигает своего максимума. Поэтому, для растущей ветви ВАХ можно записать величину тока как [104]:

$$I_{0B \rightarrow +3B} = I_{leak.} + \left| I_{\rightarrow}^C \left(\frac{dV}{dt} \right) \right|$$

1-ое слагаемое – $I_{leak.}$ – ток утечек (0.05 пА), 2-ое слагаемое – емкостной ток.

При уменьшении приложенного напряжения от +3 В до 0В ($dV/dt < 0$) ток резко падает, достигает нуля при напряжениях выше значения коэрцитивного поля (см. $U > U_c$ на рисунке 3.8.в) и далее течет в направлении, противоположном приложенному смещению (рисунок 3.8в). Поэтому для падающей ветви ВАХ можно написать:

$$I_{0\hat{A} \leftarrow +3\hat{A}} = I_{leak.} - \left| I_{\leftarrow}^C \left(\frac{dV}{dt} \right) \right|$$

Токи утечки в этой пленки существенно меньше (примерно на 2 порядка меньше), чем переходной ток [104]. Представленная выше концепция позволяет объяснить наблюдение гистерезиса тока при измерении ВАХ (рисунок 3.8 в), который и является следствием его емкостной природы.

В работе [111] выполнена оценка плотности ловушек N_{trap} , расположенных на границах зерен, которая составила плотность $1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для структуры Au/PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si, с толщиной пленки Pb_{1.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ порядка 330 нм $N_{trap} \sim 1.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [112]. Кроме того, было установлено, что в межзеренных границах, где происходит образование фазы PbO, активными центрами могут являться: (а) ионы Pb²⁺, которые становятся центрами захвата заряда, образуя Pb³⁺ [113] и (б) глубокие уровни Ti³⁺ [114]. В результате, при подаче напряжения перезарядка происходит за счет обмена зарядами между этими ловушечными центрами.

V) Оценка коэрцитивного поля одиночных зерен с помощью АСМ.

В части экспериментов измерения ВАХ на отдельных зернах проводились в достаточно большом диапазоне прикладываемого напряжения (от -10 В до +10 В). В этом случае на прямой и обратной ветвях ВАХ наблюдались пики тока (рисунок 3.10). Это наблюдение указывает на то, что при изменении напряжения от отрицательного к положительному (или, наоборот) при некотором напряжении V_c происходит изменение направления поляризации. Из рисунка 3.10 видно, что в

диапазоне больших напряжений, в центре PZT зерна на прямой и обратной ветвях ВАХ четко наблюдаются токовые пики (рисунок 3.10а), связанные с

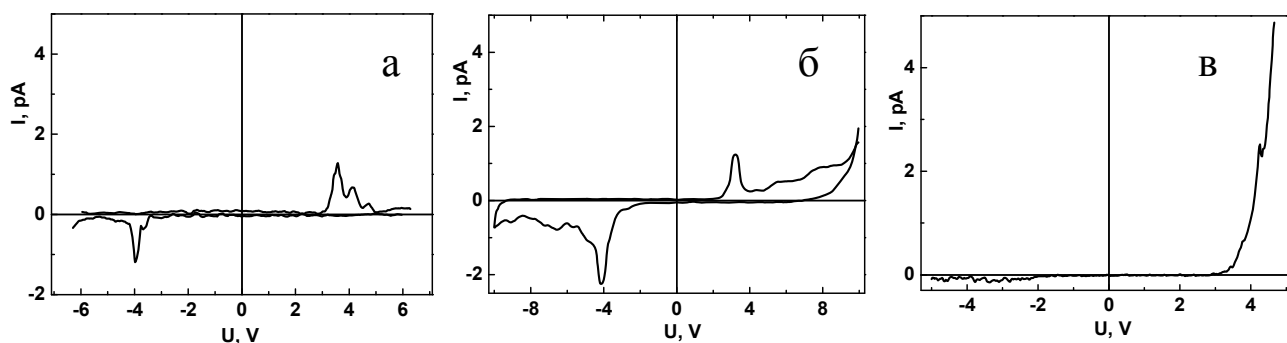


Рис. 3.10. ВАХ, измеренные в разных точках зерна: в самом центре зерна – а), ближе к краю зерна – б), на межзеренной границе – в).

переполаризацией пленки. Эти пики ослабевают по мере перемещения положения зонда к краю зерна (рисунок 3.10 б), а увеличивается влияние проводящей межзеренной границы (загибы ветвей ВАХ при напряжениях более 8 В). ВАХ проводящей межзеренной границы (рисунок 3.10в), действительно, имеет выпрямляющий характер контакта с полупроводником р-типа (PbO) (см. раздел IV). Эти данные указывают на возможность отделения вкладов в протекающий ток: 1) от переполаризации СЭ зерна и 2) от протекания тока по межзеренной границе.

Можно предположить, что появление пиков на рисунке 3.10 а связано с коэрцитивным полем [79], а положение пиков может быть описано соотношением:

$$E_c = \frac{V_c}{d} \quad (3.6)$$

V_c – коэрцитивное напряжение, d – толщина пленки.

Таким образом, зная d и V_c , можно оценить значение коэрцитивного поля E_c отдельного зерна по формуле (3.6). На рисунке 3.11 ВАХ, представлены измеренные при контакте АСМ зонда с верхним электродом (рисунок 3.11а) и с одиночным зерном (рисунок 3.11б).

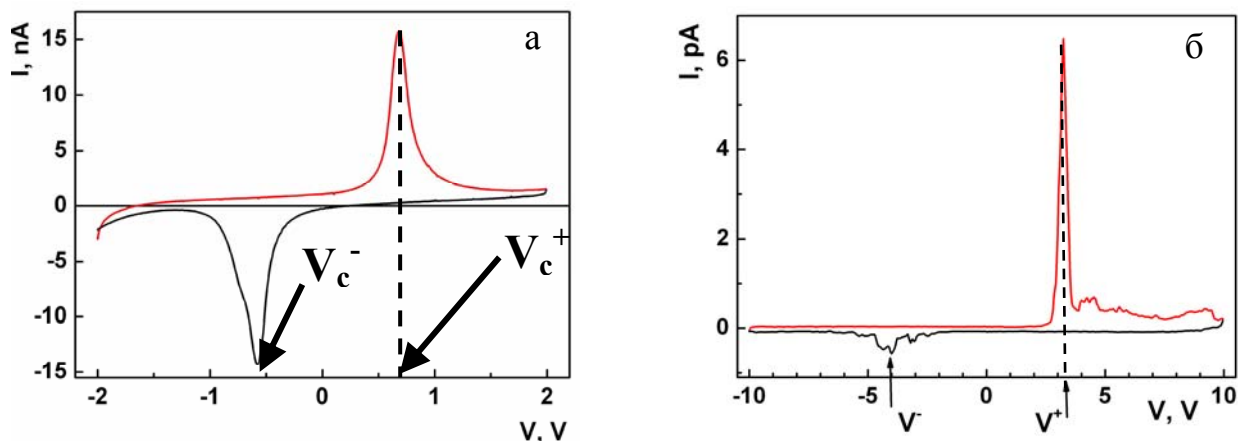


Рис. 3.11. ВАХ, измеренные с помощью АСМ зонда: а) на микроскопическом контакте диаметром 330 мкм и б) на одиночном зерне.

Значения коэрцитивного напряжения, соответствующие максимумам тока на положительной и отрицательной ветвях ВАХ V_c^+ и V_c^- соответственно, отмечены стрелками на рисунке 3.10а, б. Используя формулу (3.6), из рисунка 3.10а для микроскопического контакта получаем: $E_c^{+(\text{контакт})} = 0.67 \cdot 10^5$ В/см и $E_c^{-(\text{контакта})} = -0.58 \cdot 10^5$ В/см. Найденные значения $E_c^{(\text{контакт})}$ хорошо согласуются со значением коэрцитивного поля $\langle E_c \rangle = 0.6 \cdot 10^5$ В/см, полученным из измерений сегнетоэлектрической петли по методу Сойера-Гауэра с использованием верхнего металлического контакта и усредненному по 10^7 зерен (рисунок 3.3б и 3.6б).

Используя теперь формулу (3.6), можно вычислить значения коэрцитивных полей для одиночного зерна (рисунок 3.10б): $E_c^+ \approx 3.2 \cdot 10^5$ В/см и $E_c^- \approx 4 \cdot 10^5$ В/см. Видно, что измеренное значение E_c для зерна превосходит примерно в 5-6 раз аналогичное значение для микроскопического контакта.

Существенное отличие E_c^+ и E_c^- указывает на существование внутреннего встроенного электрического поля в PZT зернах. Примером его негативного влияния может служить работа [115]. В ней с помощью методики АСМ для эпитаксиальной PZT пленки толщиной 37 нм был предложен метод анализа петель гистерезиса, позволяющий оценить значение E_c . Из анализа экспериментальных данных были вычислены значения E_c^+ и E_c^- , которые составили $+0.04 \cdot 10^5$ В/см и $-0.2 \cdot 10^5$ В/см, соответственно. При положительной

полярности это значение практически совпадает с макроскопическим значением $\langle E_c \rangle = 0.04 \cdot 10^5$ В/см для этой пленки, а при отрицательной отличается в несколько раз. Авторы приходят к выводу, что асимметрия этих значений обусловлена существованием встроенного электрического поля на интерфейсе пленки с электродом [115].

Кроме того, на измеряемое значение E_c может влиять сила давления АСМ-зонда. В работе [116] показано, что при увеличении напряжения сжатия от 0 до 60 МПа в пленках сегнетоэлектрика с лантаном (PLZТ) происходит изменение формы петли гистерезиса (вплоть до ее уплощения) и, как следствие, уменьшение значения остаточной поляризации и увеличение значения коэрцитивного поля.

В нашем случае на разницу измеренных значений коэрцитивного поля по-видимому оказывает большое влияние сильно неоднородное электрическое поле, вызванное разностью площадей верхнего (зонд АСМ) и нижнего контакта и высокое контактное сопротивление между АСМ зондом и зерном (точечный контакт). Контакт АСМ-зонда и зерна можно рассматривать как последовательное соединений 2-х сопротивлений (рисунок 3.12):

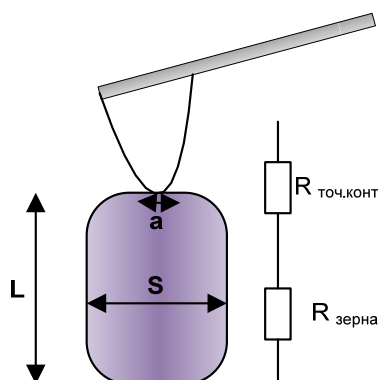


Рис. 3.12. Схематическое изображение контакта АСМ-зонда с зерном как последовательность 2-х сопротивлений R точечного контакта и R зерна. a - радиус контакта, L -высота и S -ширина зерна.

В этом случае:

$$R_{\text{точ.конт.}} = \frac{\rho_{\text{уд.}}}{a} \quad (3.7)$$

$$R_{\text{зерна}} = \frac{\rho_{\text{уд.}} * L}{S} \quad (3.8)$$

где, $\rho_{\text{уд.}}$ -это удельное сопротивление, $\rho_{\text{уд.}} = \frac{U * S}{I * L}$

a - это радиус области контакта зонда с зерном, в данном случае, $a=20$ нм.

Если теперь найти отношение $R_{\text{точ.конт.}}/R_{\text{зерна}}$ и подставить экспериментальные значения, то получим:

$$\frac{R_{\text{точ.конт.}}}{R_{\text{зерна}}} = \frac{S}{L * a} \sim \frac{100 * 100 \text{ нм}^2}{100 \text{ нм} * 20 \text{ нм}} \approx 5$$

$$R_{\text{точ.конт.}} \geq 5R_{\text{зерна}}$$

Таким образом, видно, что сопротивление точечного контакта больше (примерно в 5 раз), чем сопротивление самого зерна. Далее, используя закон Ома, можно записать:

$$I = \frac{U_{\text{точ.конт.}}}{R_{\text{точ.конт.}}} = \frac{U_{\text{зерна}}}{R_{\text{зерна}}}$$

$$\frac{U_{\text{точ.конт.}}}{U_{\text{зерна}}} = \frac{R_{\text{точ.конт.}}}{R_{\text{зерна}}} = 5$$

$$U_{\text{точ.конт.}} \geq 5U_{\text{зерна}}$$

Учитывая, что

$$U_{\text{зерна.}} = \frac{U}{6} \quad U_{\text{точ.конт.}} = \frac{5U}{6}$$

В результате: $U = U_{\text{точ.конт.}} + U_{\text{зерна}} = 5U_{\text{зерна}} + U_{\text{зерна}} = 6U_{\text{зерна}}$.

Таким образом, большая часть напряжения падает в области контакта АСМ-зонда с зерном. Достаточно точное определение вклада точечного контакта

позволяет скорректировать измеренное значение напряжения и определить численное значение U_c зерна и, следовательно, E_c зерна:

$$U_c \sim \frac{U}{6} \Rightarrow E_c = \frac{U_c}{6 * d} \sim \frac{3.6}{6 * 10^{-5}} \sim 0.6 * 10^5 \text{ В/см}$$

Таким образом, при измерениях коэрцитивного поля с помощью АСМ зонда необходимо учитывать неоднородное распределение электрического поля в структуре зонд/зерно/контакт, а также большое сопротивление контакта зонд-зерно. Такой учет позволяет получить согласие АСМ данных с данными макроскопических измерений.

3.3.2. Исследования эпитаксиальной $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ пленки.

1) Структура поверхности и распределение локальной проводимости в эпитаксиальной PZT пленке.

На рисунке 3.13 а,б представлены АСМ топография и записанная одновременно карта локальной проводимости для эпитаксиальной PZT пленки толщиной 210 нм. Шероховатость RMS (из рисунка 3.13 а) для пленки составляет ~ 1 нм, что в несколько раз меньше, чем шероховатость поликристаллической

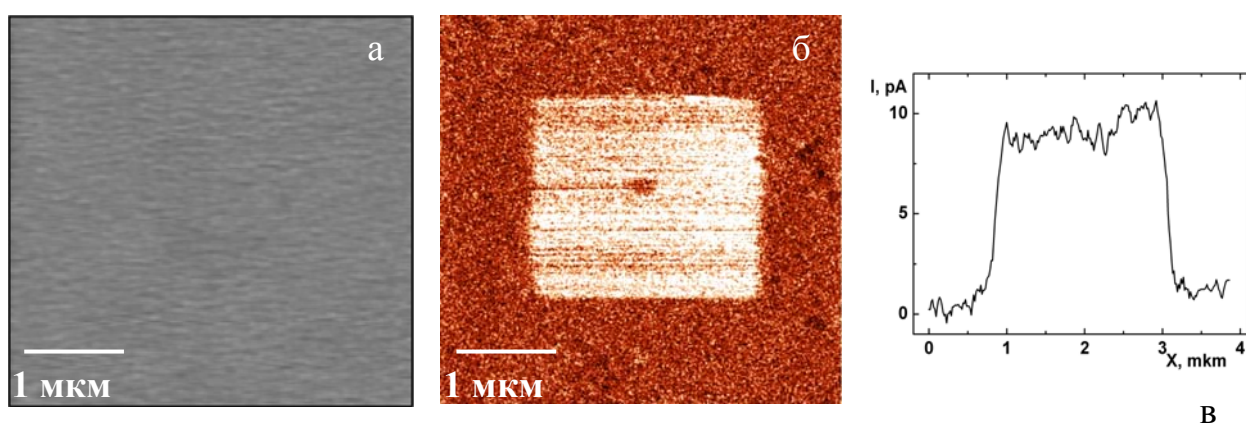


Рис. 3.13. АСМ топография – (а), записанная одновременно карта локальной проводимости – (б) и усредненный профиль тока – (в) для эпитаксиальной PZT пленки.

пленки. Центральная квадратная часть исследуемой области подвергалась воздействию напряжения -10В (электрическое поле 600 кВ/см) и силе давления 1 мкН (рисунок 3.13б). Это воздействие, по-видимому, приводит к переполяризации области под зондом. Как было показано выше, в PZT пленках имеет место зависимость значения тока от направления поляризации. Видно, что ток на области, где выполнялось воздействие, отличается на 10 нА от окружающей невозмущенной области (см. профиль на рисунке 3.13 в). Это косвенным образом подтверждает предположение о переполяризации центральной области. Сравнивая карты локальной проводимости на рисунке 3.6б для поликристаллической пленки и, на рисунке 3.13б для эпитаксиальной пленки, можно сделать вывод, что в последней ток течет равномерно по всему объему пленки.

II) Влияние поляризации на вольтамперные зависимости в эпитаксиальной PZT пленке.

С помощью МСР, аналогично п. 3.3.1.И, были измерены ВАХ для эпитаксиальной PZT пленки в зависимости от направления поляризации рисунок 3.14 а,б. Как и ранее, перед каждым МСР измерением сначала проводилась

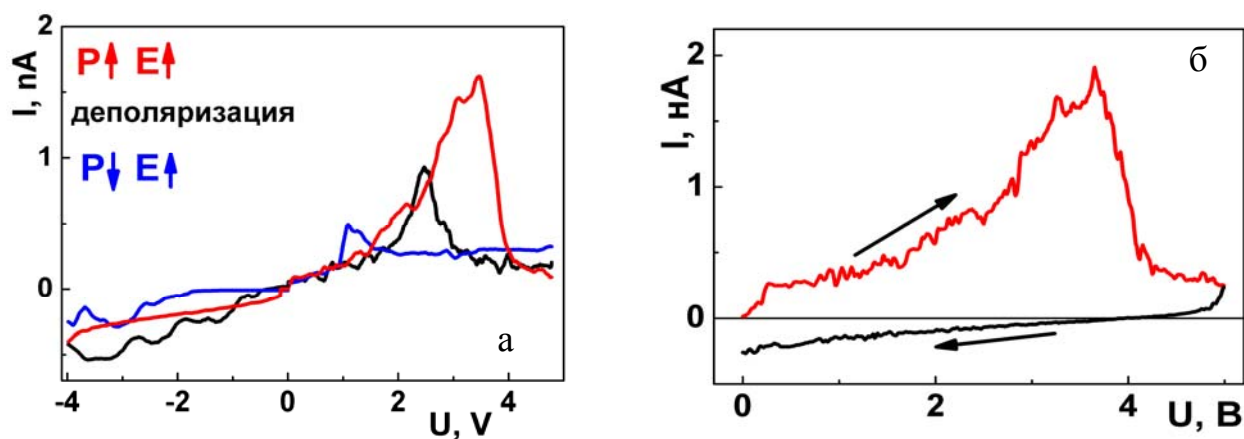


Рис. 3.14. ВАХ, измеренные на эпитаксиальной пленке для различных направлений поляризации, с помощью МСР - (а); гистерезис в ВАХ, для случая, когда направление смещения и поляризации совпадают - (б) [^{103, 105}].

деполяризация, а затем поляризация пленки в нужном направлении по методу Сойура-Тауэра [103]. На рисунке 3.14а видно, что значение тока в пленке больше в том случае, когда направление поля и поляризации совпадают и меньше, когда поле и поляризация направлены противоположно. Таким образом, обнаруженный характер зависимости тока от направления поляризации является полностью противоположным тому, который наблюдался на поликристаллическом образце (рисунок 3.7 б) [104, 105].

Объяснить поляризационную зависимость пиков тока в эпитаксиальной пленке достаточно сложно. Однако надо отметить, что эта зависимость оказывается полностью аналогичной поляризационной зависимости фототока. В работе [117] было показано, что в эпитаксиальной пленке имеет место объемный фотовольтаический эффект. В этой работе обнаружено, что фототок в эпитаксиальной пленке больше, когда его направление и направление поляризации совпадают. Это обусловлено асимметрией потенциала примеси [117], и увеличением подвижности носителей в присутствии поляризации, совпадающей по направлению с движением носителей. Это должно приводить к увеличению тока, когда его направление и направление поляризации совпадают, что и наблюдается на рисунке 3.13а [104].

III). Исследование релаксации тока при включении внешнего напряжения в эпитаксиальной PZT пленке.

Для того чтобы проанализировать токи, протекающие внутри пленки, с помощью АСМ был измерен отклик тока на приложенную ступеньку напряжения. Как видно из рисунка 3.15 а, релаксация тока длится сотни секунд. Это указывает на то, что релаксационный ток не связан напрямую с переключением сегнетоэлектрических доменов.

Из данных рисунка 3.15 видно, что среднее значение тока увеличивается со скоростью сканирования (зависит от $\delta V/\delta t$). В МСР измерениях в этой

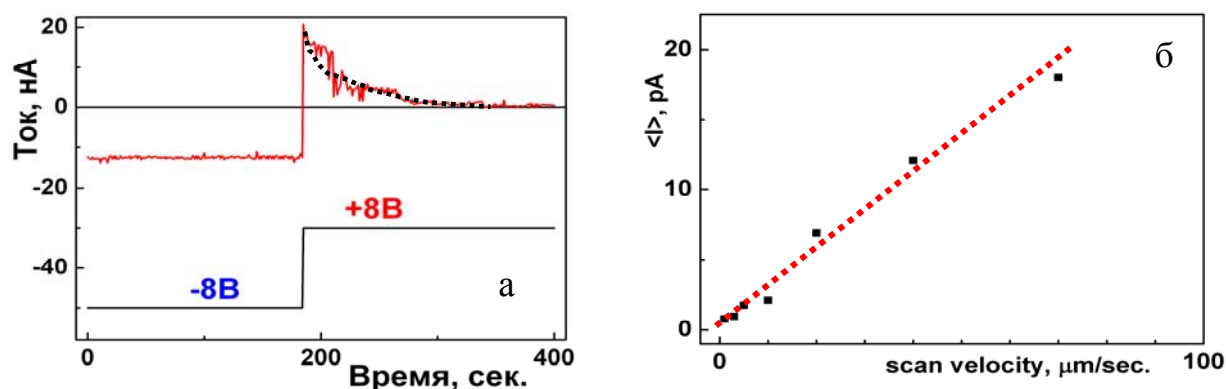


Рис. 3.15 Релаксация тока I как отклик на приложенную ступеньку напряжения V - (а); зависимость среднего значения тока от скорости сканирования, измеренная с площади 0.6 мкм^2 с помощью АСМ – (б).

зависимости значение δV фиксировалось, а менялось δt , где δt – это время, которое зонд контактирует с поверхностью (точно также как и для поликристаллической пленки). Чем меньше времени зонд контактирует с поверхностью, тем больше ток. Далее ток усреднялся по всем точкам кадра. Таким образом, средний ток $\langle I \rangle$ увеличивается с увеличением $\delta V/\delta t$, т.е. такая зависимость также указывает на емкостную природу тока.

IV) Гистерезис тока.

Важно обратить внимание на график на рисунке 3.14б. На нем более подробно рассмотрена ветвь ВАХ, когда направление смещения и поляризации совпадают. Видно, что с уменьшением напряжения на пленке (от 5В до 0) ток падает, достигает нуля и меняет знак (при напряжении порядка 4В), и далее течет в направлении противоположном приложенному смещению. Таким образом, ВАХ демонстрирует гистерезис в направлении «по часовой стрелке», т.е. несегнетоэлектрического направления. Причиной гистерезиса также является емкостная природа протекающего тока.

Можно думать, что в случае эпитаксиальной пленки емкостной характер тока, по-видимому, определяется перезарядкой ловушек в объеме пленки. Такими ловушками, наиболее вероятно, являются кислородные вакансии, концентрация которых в объеме эпитаксиальной PZT пленки может составлять величину $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [118, 79], а также Ti^{4+} и Pb^{3+} [113].

V) Анализ пиков тока в вольтамперных зависимостях.

Как было показано выше, при измерении вольтамперной зависимости на эпитаксиальной пленке наблюдаются пики тока, величина которых зависит от предварительной поляризации пленки (рисунок 3.14 а), т.е. наибольший ток наблюдается, когда направления поляризации и внешнего смещения совпадают, а наименьший, когда смещение и поляризация направлены противоположно. Однако переключение СЭ доменов под действием приложенного внешнего положительного смещения должно приводить к противоположному результату. Наибольший ток должен наблюдаться для отрицательной предварительной поляризации ($-P_R$, рисунок 3.1) поскольку в этом случае величина переключаемого поляризационного заряда оказывается гораздо больше (P^* , рисунок 3.3), чем для положительной предварительной поляризации (P^{\wedge} , рисунок 3.3). То есть наблюдаемые пики тока нельзя связать с переключением доменов, вызванным внешним положительным смещением. Поскольку измеряемые токи имеют черты емкостного тока (рисунок 3.15а и 3.15б), то их можно связать с перезарядкой ловушечных центров, расположенных внутри эпитаксиальной пленки. Мы полагаем, что перезарядка уровней ловушек контролируется поляризацией, которая существенным образом влияет на внутреннее электрическое поле в пленке и, как говорилось выше, вызывает асимметрию потенциала примеси, участвующей как в эмиссии носителей из потенциальной ямы в зону проводимости, так и на рассеяние носителей [117].

Положение пиков тока обусловлено, во-первых, особенностью проведения АСМ-измерений, т.е. при измерении каждой ветви ВАХ АСМ-зонд контактировал с разными участками поверхности, хотя и вблизи одного и того же верхнего

электрода. Во-вторых, по-видимому, положение пиков тока коррелирует с различным положением уровней ловушек в эпитаксиальной PZT пленке.

3.4. Выводы к главе 3.

1. Метод микроскопии сопротивления растекания позволяет изучать проводящие свойств тонких сегнетоэлектрических пленок с латеральным нанометровым разрешением.
2. Установлена принципиально различная поляризационная зависимость значения тока для поликристаллической с проводящими границами зерен и эпитаксиальной PZT пленок:
 - А) Для поликристаллической пленки величина протекающего тока больше, когда направления поля и поляризации противоположны друг другу и меньше, когда поле и поляризация направлены в одну сторону.
 - Б) Для эпитаксиальной пленки, наоборот, значение тока больше, когда поле и поляризация направлены в одну сторону и меньше, когда направления поля и поляризации противоположны.
3. Релаксация тока на временах, много больших времени релаксации измерительной цепи на переключения доменов, а также существование гистерезиса несегнетоэлектрического направления «по часовой стрелке» в вольтамперных зависимостях являются проявлением емкостной природы переходного тока.
4. Механизм поляризационной зависимости токов связан с перезарядкой уровней ловушек, вовлеченных в экранирование поляризационного заряда. В поликристаллической PZT пленке с проводящими границами ловушки расположены на границах зерен, в эпитаксиальной пленке ловушки распределены в объеме пленки.
5. Разработан метод измерения коэрцитивных полей одиночных PZT зерен с помощью детектирования токовых всплесков при переключении поляризации для поликристаллической пленки с проводящими границами зерен.

ГЛАВА 4. Изучение поведения зарядов, инжектированных в пленки high-k диэлектрика SmScO_3 с помощью Кельвин-зонд микроскопии.

В данной главе с помощью методик АСМ изучалось поведение зарядов, инжектированных в диэлектрические пленки с высоким (~ 30) значением диэлектрической проницаемости (SmScO_3), отожженные при различных температурах.

4.1. Введение.

Современная микроэлектроника стремится к уменьшению линейных размеров компонент приборов электроники, в частности МОП-транзисторов (металл-окисел-полупроводник), до нескольких десятков нанометров. Заряд в канале МОП-транзистора пропорционален емкости, образуемой затвором, подзатворным диэлектриком и кремниевой подложкой. Чем больше потенциал на затворе, тем больше заряд в канале и тем выше его проводимость, а значит и его быстродействие. Уменьшение размера транзистора неизбежно приводит к уменьшению длины канала. Важно, что при этом, емкость транзистора должна сохраняться или, по крайней мере, не уменьшаться, поскольку она определяет быстродействие транзистора. По мере уменьшения длины канала увеличение емкости осуществлялось, как правило, за счет уменьшения толщины слоя подзатворного диэлектрика [119]. До последнего времени в качестве подзатворного диэлектрика использовались слои диоксида кремния (SiO_2). Однако, при уменьшении толщины до необходимых 1-1.2 нм [120, 121], слой SiO_2 становится туннельно-прозрачным для электронов. Это ведет к увеличению токов утечек из затвора в канал полевого транзистора и некорректной работе последнего. Начиная с 2000-х годов диэлектрический слой SiO_2 постепенно заменялся оксинитридом кремния (SiO_xN_y). Оба указанных диэлектрика имеют значения диэлектрической проницаемости $\epsilon = 3.9$ и $\epsilon \approx 5$, соответственно, и относятся к так называемым, low-k диэлектрикам.

В последние десятилетия большое внимание уделяется альтернативным диэлектрикам, так называемым, high-k диэлектрикам. Особенность таких диэлектриков заключается в том, что их диэлектрическая проницаемость (ϵ) существенно выше, чем у SiO_2 или используемого в настоящее время нитрида кремния Si_3N_4 ($\epsilon = 7$) [119]. В силу этих обстоятельств можно ожидать, что на смену low-k диэлектрикам будут постепенно приходить материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью.

Величина емкости, как известно, пропорциональна отношению диэлектрической проницаемости (ϵ) к толщине (d) пленки. Если рассмотреть отношение емкости (C) конденсатора к его площади (S), то:

$$\frac{C}{S} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (4.1)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, $8.85 \cdot 10^{-3}$ фФ/мкм, ϵ – диэлектрическая проницаемость изучаемой среды, d – толщина диэлектрика, S – площадь конденсатора.

Теперь для low-k диэлектрического SiO_2 слоя, подставляя $\epsilon \approx 3.9$ и $d = 1$ нм в формулу (4.1), можно получить следующие оценки:

$$\frac{C}{S} \approx 34.5 \frac{fF}{\text{mkm}^2}$$

Видно, что это значение соответствует толщине слоя SiO_2 , равное 1 нм. Поэтому для достижения этого же значения отношения C/S , физическая толщина слоя high-k диэлектрика, может быть получена из следующего выражения [122]:

$$\frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{d_{\text{SiO}_2}} = \frac{\epsilon_{\text{high-k}}}{d_{\text{high-k}}} \quad (4.2)$$

Подставляя в выражение (4.2) соответствующие значения, и, используя значение диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 30$ (например, для high-k диэлектрика SmScO_3), получаем $d_{\text{high-k}} \sim 8$ нм. Таким образом, для сохранения (по крайней мере,

не уменьшения) транзистором своей емкости и площади при замене материала подзатворного диэлектрика с low-k слоя на high-k слой, толщина последнего может быть больше. Большая толщина используемого слоя подзатворного диэлектрика содержит потенциал для дальнейшего уменьшения линейных размеров транзисторов и позволяет подавить токовые утечки. Однако на существование или подавление токовых утечек большое значение оказывают дефекты и процессы движения и/или накопления зарядов внутри high-k диэлектрических слоев.

Как правило, исследования процессов движения и накопления зарядов производятся путем измерения вольт-амперных или вольт-фарадных характеристик [123]. Однако, эти измерения дают информацию, усредненную по площади контакта, поэтому изучить свойства диэлектрического слоя и поведение зарядов внутри него на нанометровом масштабе не представляется возможным. Поэтому в настоящей работе использовался метод Кельвин-зонд микроскопии (КЗМ) (см. Главу 2), позволяющий с нанометровым латеральным разрешением изучать поведение инжектированных зарядов.

Впервые возможность инжектировать, а затем визуализировать заряд в тонком диэлектрическом слое с помощью АСМ зонда была продемонстрирована в работах [124, 125, 126]. Так, в работе [124] при приложении импульса напряжения из АСМ-зонда в полимер инжектировался заряд. Далее с помощью регистрации электростатических сил, действующих на зонд со стороны инжектированных зарядов в слое, изучалось их поведение во времени. Дальнейшее развитие АСМ-методов привело к созданию метода КЗМ. Он стал основным для изучения распределения поверхностного потенциала и поведения заряда в тонких диэлектрических слоях, в частности, в подзатворных слоях полевых транзисторов и транзисторов с плавающим затвором [127].

Для транзисторов с плавающим затвором необходимо, чтобы заряд, инжектированный в слой подзатворного диэлектрика, удерживался там как можно дольше (не менее 10^4 часов). В этом случае должны быть подавлены два механизма движения зарядов: (i) уход заряда через всевозможные барьеры в

подложку и (ii) латеральное движение заряда вдоль слоя. Однако при использовании диэлектрических слоев SiO_2 и Si_3N_4 время хранения заряда не превышало 50 часов [128, 129]. В качестве одного из возможных способов увеличения времени хранения инжектированного заряда в диэлектрическом слое было предложено внедрение полупроводниковых нанокристаллов в этот слой, например, Si-НК [123, 130, 131], Ge-НК [132]. В этом случае нанокристаллы являются центрами захвата, которые способны длительное время удерживать инжектированный заряд. Для работы транзистора с плавающим затвором важным является не только удержание заряда, но и подавление движения зарядов вдоль слоя за счет туннелирования между центрами захвата заряда. Для этого была разработана технология [133], основанная на высокотемпературном отжиге образцов в атмосфере аргона, позволяющая подавить туннелирование зарядов между НК в слое. Возможность визуализировать инжектированный заряд в такой системе с помощью КЗМ была продемонстрирована в работах [130, 131]. В [131] также продемонстрирована возможность создания зарядовых областей диаметром 35 нм.

Наиболее распространенными high-k диэлектриками в технологии создания транзисторов на сегодняшний день считаются Al_2O_3 ($\epsilon \approx 9$) [134], ZrO_2 HfO_2 ($\epsilon \approx 12-14$) [135] ($\epsilon \approx 19-25$) [136, 137], и родственные HfO_2 материалы (например, $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_2$ [138]). Материалы на основе гафния являются хорошо изученными и химически и термически стабильными в контакте с Si подложкой [139]. Для соединения $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_2$, известно, что в зависимости от концентрации кремния Si_x ($x=0 - 1$) и температур отжига, его значение диэлектрической проницаемости может меняться [138]. Так, при температуре отжига 800 С и содержании Si_x ($x=0.04-0.1$) диэлектрическая проницаемость пленки $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_2$ составляет $\epsilon \approx 27$. При этой же концентрации, но отжиге пленки при 400 С (пленка находится в аморфном состоянии) $\epsilon \approx 20$. После перекристаллизации $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_2$ при температуре выше 800 С ($x=0$) значение его диэлектрической проницаемости становится сравнимо со значением диэлектрической проницаемости чистого HfO_2 , находящегося в моноклинной фазе, и составляет $\epsilon \approx 15$. При увеличении концентрации Si_x ($x \sim 0.5-$

0.7) значением диэлектрической проницаемости пленки $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{O}_2$ слабо зависит от температуры отжига и лежит в диапазоне $\epsilon \sim 9-13$ [138].

Существуют диэлектрические слои, например $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, имеющие значение диэлектрической проницаемости порядка 300 [140, 141]. Однако слои со столь высокой диэлектрической постоянной имеют ряд недостатков: (i) достаточно сложный процесс изготовления пленок, (ii) нестабильное поведение и деградация электродов при отжиге при высоких температурах, (iii) маленькое значение ширины запрещенной зоны (3.2 эВ при значении диэлектрической проницаемости $\epsilon=2000$ для SrTiO_3). Эти недостатки не позволяют трехкомпонентным материалам одновременно находиться в химически стабильном контакте с подложкой кремния и иметь высокое значение диэлектрической проницаемости.

Исследования пленок high-k диэлектриков методами АСМ и МСР (см. Главу 1) продемонстрировали эффективность их применения в качестве метода диагностики рельефа и свойств поверхности. В пленке HfO_2 , осажденной при 200°C и отожженной при 900°C , методом МСР были обнаружены большие токи утечки и зарядовые ловушки, локализованные по границам зерен [142]. Аналогично, токи утечек, связанные с повышенной проводимостью границ зерен были обнаружены в пленке HfSi_xO_y [143].

Не менее важную роль при встраивании high-k диэлектрика в МОП-транзисторы играет структурное совершенство и однородность поверхности этого диэлектрика [144] на нанометровом уровне. В работе [143] для пленки ZrO_2 были определены: (i) шероховатость, которая составила 0.2 нм, (ii) идентифицирована зернистая структура с проводящими границами и (iii) установлено, что кристаллизация не увеличивает шероховатость пленки. В работе [144] оценивалась шероховатость пленок HfO_2 после отжига в атмосфере O_2 и N_2 . Было установлено, что более гладкой является пленка после отжига в атмосфере N_2 , что может уменьшить количество интерфейсных дефектов и улучшить качество границы HfO_2/Si .

Еще одним материалом, который рассматривается как перспективный high-k диэлектрик, является ZrO_2 [136, 137, 143]. Как и $Hf_{(1-x)}Si_xO_2$ этот материал в зависимости от температуры отжига может находиться или в аморфной (отжиг до 400 °C), или в кристаллической фазе (отжиг выше 500-600 °C). Отметим, что атмосфера, в которой отжигалась пленка ZrO_2 , влияет на токи утечки. Отжиг в атмосфере O_2 позволил в несколько раз уменьшить (по сравнению со стандартным отжигом в атмосфере азота) значения токов утечки [145]. Однако, при отжиге при температуре выше 900 °C, между пленкой ZrO_2 и подложкой Si было обнаружено образование силицида циркония ($ZrSi_2$) [136]. Установлено, что образование силицида может приводить к нестабильности контакта ZrO_2 с подложкой Si [140].

В последнее время интерес исследователей сосредоточен на тонких high-k диэлектрических слоях с высоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 30$), которые формируют гладкий интерфейс и являются термически и химически стабильными при контакте с поверхностью кремниевой подложки.

Этим критериям удовлетворяет семейство материалов с общим названием скандаты ($ReScO_3$, $Re=Y, Nd, Gd, Tb, Dy, La, Sm$ и др.). Значение диэлектрической проницаемости для тонких пленок скандатов может несколько меняться от толщины, от температуры и атмосферы отжига. Для пленки $NdScO_3$ диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 25$ в аморфном состоянии, это значение увеличивается до 34 при высокотемпературном отжиге при температуре кристаллизации 700 °C [146]. При отжиге пленки $LaScO_3$ в атмосфере аргона при температуре 400 °C (ниже температуры кристаллизации (900-1000 °C) значение диэлектрической проницаемости составляет величину около $\epsilon \sim 26$, а при более высоких температурах отжига (650 °C) увеличивается до $\epsilon \sim 30$ [147]. Возможность менять диэлектрические характеристики тонких пленок скандатов путем варьирования параметров роста и постростовой обработки представляет определённый интерес и позволяет расширить область потенциальных применений скандатов.

Особенность слоев SmScO_3 заключается в том, что среди своего семейства он имеет один из самых высоких показателей диэлектрической проницаемости, который при толщине пленки 370 нм составляет $\epsilon \sim 37$ [146]. Для аморфных пленок SmScO_3 толщиной 6 нм диэлектрическая проницаемость составляет значение $\epsilon \sim 29$ [148], которое может несколько меняться в зависимости от условий роста, типа подложки и температуры отжига [146, 148, 149].

Скандаты активно изучаются с помощью методов рентгеновской спектроскопии [[150], ультрафиолетовой эллипсометрии [151], спектроскопии Резерфордского рассеяния [152, 153] и методом измерения C-V характеристик [154]. Эти методы обладают невысоким пространственным разрешением, поскольку получаемые данные усредняются по большой площади. Получить высокое пространственное разрешение и исследовать локальные структурные и электрофизические свойства тонких пленок позволяют методы АСМ [130, 131, 144, 155].

Важная характеристика любого диэлектрика – объемная плотность дефектных центров, способных захватывать заряд. Наличие большого числа дефектных центров способствует процессам токовой утечки и электрического пробоя. Методы АСМ позволяют с высоким пространственным разрешением измерять плотность зарядовых ловушек по поведению заряда (см. Главу 1, стр.17) инжектированного из АСМ-зонда [155]. Инжектированный заряд локализуется на ловушках (дефектах) внутри слоя и затем может перемещаться между ловушечными центрами. Когда концентрация ловушек велика, то расстояние между ними мало и движение зарядов за счет туннелирования происходит интенсивно. В этом случае наблюдается быстрое уширение зарядового пятна и уменьшение потенциала в его центре. Когда концентрация ловушек мала, расстояние между ними велико и туннелирование подавлено. В этом случае движения заряда не происходит и зарядовое пятно устойчиво во времени.

Метод КЗМ позволяет контролировать поведение зарядовых пятен во времени и тем самым визуализировать движение зарядов в слое. Это в свою

очередь, дает возможность определять плотность дефектных центров и электрофизические характеристики тонких диэлектрических слоев.

Исходя из вышесказанного, цель исследований в данной главе можно сформулировать следующим образом.

Определить величины подвижности μ , коэффициента диффузии D и энергии активации E_a при движении носителей заряда в тонких слоях high-k скандатов, а также оценить характерные времена удержания заряда в слоях SmScO_3 , отожженных при разной температуре.

Для реализации этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести АСМ исследования морфологии поверхности тонких аморфных и кристаллических пленок high-k диэлектрика SmScO_3 , отожженных при различных температурах.
2. Определить оптимальные параметры инжекции (время и напряжение), позволяющие получать зарядовые пятна минимального размера и стабильные во времени.
3. Определить концентрацию дефектных центров.
4. Исследовать временную эволюцию инжектированного заряда с помощью КЗМ для различных пленок скандатов при различных температурах образца.
5. Из временных зависимостей определить коэффициент диффузии D и подвижности μ . Исходя из температурных зависимостей $D(T)$ оценить энергию активации E_a для диэлектрических пленок SmScO_3 .

4.2. Объекты и метод их исследования.

Пленки SmScO_3 выращивались методом импульсного лазерного осаждения, использовалась стехиометрическая керамическая мишень [¹⁴⁸]. Все изучаемые в данной работе пленки осаждались на подложки Si (100) p-типа и имели одинаковую толщину 12 nm и $\epsilon = 29$ [¹⁴⁸]. Пленки далее отжигались в атмосфере N_2 в течение 20 секунд при температурах 700 °C (образец S_{700}), 800 °C (образец S_{800}), 900 °C (образец S_{900}), референсный образец не отжигался (образец S_0).

Отжиг приводил к возникновению в аморфных пленках включений кристаллической структуры. Из данных просвечивающей электронной микроскопии известно, что между Si подложкой и пленкой SmScO_3 существует подслоя окисла кремния толщиной около 2.5 нм [148]. Анализ спектров рентгеновской дифракции в показал, что образцы, кроме образца S_{900} , являлись аморфными по структуре. В образце S_{900} было выявлено присутствие кристаллической фазы [148].

Методика исследования пленок SmScO_3 с помощью КЗМ включала в себя 2 этапа. На первом этапе осуществлялась локальная зарядка пленки с помощью АСМ-зонда с металлическим покрытием. Зонд приводился в контакт с поверхностью диэлектрика, а затем на него подавался импульс напряжения (3В в течение 1 секунды). В результате область под АСМ-зондом оказывалась заряженной. На втором этапе осуществлялось наблюдение за поведением инжектированного заряда. При этом зонд отводился от поверхности, и производилось сканирование в бесконтактном режиме, используя метод КЗМ (см. Главу 2.). Это позволяло изучать эволюцию инжектированной зарядовой области во времени и определять электрофизические свойства исследуемых образцов.

На латеральное движение зарядов большое влияние оказывает пленка воды, существующая, на поверхности любого образца, находящегося на воздухе. Поэтому для уменьшения влияния адсорбированной водной пленки все эксперименты проводились в условиях форвакуума ($p_{\text{res}} \sim 10^{-2}$ мбар), а также при нагреве самого образца до $T = 60, 90$ и 120 °С. Выбор таких температур прогрева обусловлен тем, что при меньших температурах слой воды все еще существенно влияет на поведение заряда, а $120-130$ °С - это «пороговое» значение температуры, выше которого идентифицировать инжектированный заряд становится не возможно.

Определение порогового значения подаваемого импульса напряжения.

Выбор именно таких (3В в течение 1 секунды) параметров подаваемого импульса был обусловлен следующими соображениями. Для того чтобы с

Напряжение, В	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5
Потенциал зарядового пятна в его центре (φ_0), мВ	10	30	60	70	150	175	180	220	250	290	310	320

Таблица 4.1. Зависимость потенциала зарядового пятна в его центре от значения импульса напряжения. Время приложения импульса фиксировалось и составляло 1 секунду.

помощью КЗМ можно было адекватно изучать поведение зарядового пятна во времени, необходимо, чтобы первоначальное значение его потенциала было на порядок выше уровня шума (10-15 мВ). Ниже, в разделе 4.3.2.1, будет показано, что данное условие связано с необходимостью достижения нужной точности при измерениях зарядового пятна. Величина потенциала зарядового пятна зависит от значения прикладываемого импульса см. таблицу 4.1. При напряжениях до 1.5 В значение φ_0 мало и сопоставимо с уровнем шума. При напряжениях в диапазоне от 1.5 до 5 В потенциал пятна увеличивается в несколько раз, а при более высоких напряжениях увеличивается незначительно. Отметим, что при напряжениях более 5 Вольт в ряде случаев наблюдался электрический пробой тонкого диэлектрического слоя. Для проведения экспериментов по инъекции заряда было выбрано «промежуточное» напряжение 3 Вольта для того, чтобы (i) потенциал зарядового пятна на порядок превышал уровень шума, (ii) избежать электрического пробоя.

4.3. Экспериментальные результаты.

4.3.1. Изучение рельефа поверхности.

На рисунке 4.1 а, б представлены АСМ топографии образцов S_0 и S_{900} , соответственно. Видно, что поверхность аморфной пленки однородная и ровная (рисунок 4.1в) (шероховатость примерно 0.45 нм). Такой вид поверхности характерен также для образцов S_{700} , S_{800} . На рисунке 4.1б можно видеть наличие некоторых вкраплений (темные области) в аморфной матрице образца. Диаметр этих областей составляет около 4 мкм. Профиль на рисунке 4.1г указывает на то, что эти области представляют собой впадины глубиной 1.5-2.5 нм.

На рисунке 4.2 представлено АСМ изображение для пленки S_{900} меньшего масштаба (15×15 мкм²), на котором видна огранка этих областей (отмечена

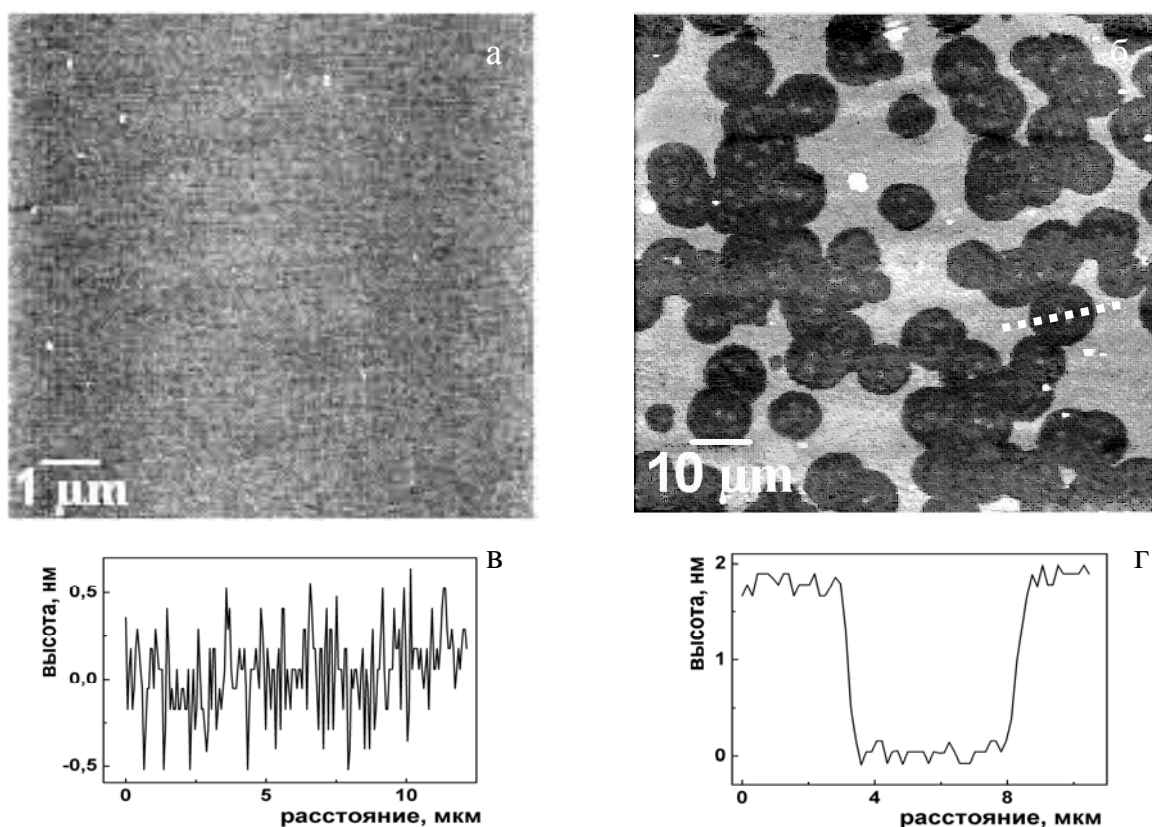


Рис. 4.1. АСМ топография: а) аморфной пленки S_0 , размером 20×20 мкм², б) пленки S_{900} , размером 40×40 мкм², в) усредненный профиль шероховатости для пленки S_0 , г) профиль на границе светлой и темной областей на рис.б).

пунктиром). Наличие огранки у этих областей косвенным образом указывает на то, что эти области обладают кристаллической структурой, что находится в

согласии с данными рентгеновской дифракции [148]. Известно, что кристаллическая структура по сравнению с аморфной, предполагает более плотную упаковку атомов в веществе, поэтому при кристаллизации вещество займет меньший объем и соответствующие участки поверхности будут опущены, что и наблюдается в профиле на рисунке 4.1 г. Обращает на

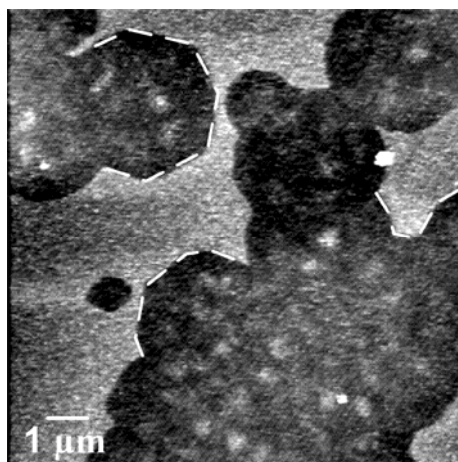


Рис. 4.2. АСМ изображение меньшего масштаба ($15 \times 15 \text{ мкм}^2$) пленки S_{900} . Пунктирная линия подчеркивает существование огранки округлых областей.

себя внимание примерно одинаковая форма и размер включений (рисунок 4.1б, 4.2). Природа такого сходства может лежать в зародышевом механизме кристаллизации с последующим равномерным распространением фронта кристаллизации во всех направлениях. Можно заключить, что ограненные области, обнаруженные в пленке SmScO_3 , отожженной при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, по-видимому, обладают кристаллической структурой. Из анализа АСМ топографии на рисунке 4.1б можно примерно оценить, что аморфная фаза занимает $\sim 40\%$, а кристаллическая – примерно 60% от общей площади поверхности.

4.3.2. Общая концепция в изучении поведения инжектированного заряда.

Как было описано выше, процесс инжекции и визуализации заряда состоял из 2-х стадий (см. Главу 1). На рисунке 4.3а представлен характерный вид зарядового пятна, инжектированного в слой диэлектрика SmScO_3 . Важными

параметрами, необходимыми для дальнейших оценок и расчетов являются: L – ширина зарядового пятна на полувысоте зарядового профиля, φ_0 – потенциал в центре зарядового пятна. На рисунке 4.3б приведена теоретическая зависимость ширины зарядового пятна от времени. В целом, разбегание носителей обусловлено двумя механизмами – дрейф носителей в электрическом поле и диффузия. Кривая на рисунке 4.3б [131] описывает качественную зависимость ширины пятна с учетом действия этих механизмов. В начальный период времени после инъекции заряды локализованы в малой области и основным механизмом движения зарядов является их разбегание под действием электрического поля E . По мере разбегания, действие электрического поля ослабевает, зарядовое пятно становится шире, и движение зарядов подчиняется диффузионному механизму, который описывается выражением: $L^2(t) \sim Dt$.

В ходе экспериментов было обнаружено, что плотность распределения инжектированных в слой SmScO_3 зарядов описывается Гауссовой функцией, (рисунок 4а) что связано с диффузионным характером движения зарядов в диэлектрическом слое.

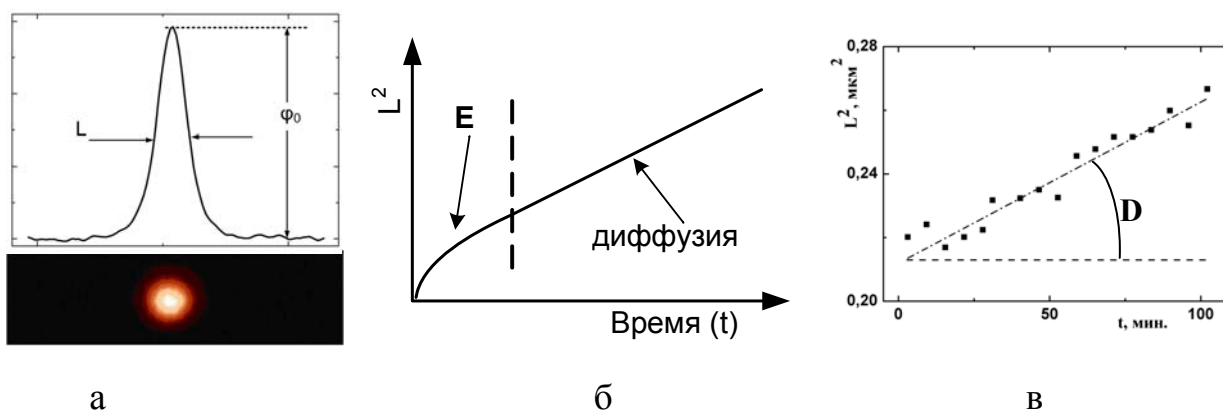


Рис.4.3 Пленка S_{900} , $T= 90$ °С. а) характерный вид зарядового пятна, б) качественная иллюстрация механизмов поведения зарядов в слое (из [155]), в) зависимость $L^2(t)$

На рисунке 4.3в представлена измеренная зависимость $L^2(t)$ для кристаллической области пленки S_{900} при температуре образца $T=90$ °С. Линейный характер зависимости $L^2 \sim t$ также подтверждает диффузионный

механизм разбегания зарядов в слое диэлектрика. Определенная из графика на рисунке 4.3в величина коэффициента диффузии составляет $D=0.9 \cdot 10^{-13}$ см²/сек.

Стоит отметить, что распределение зарядов в слое LaScO_3 [155] представляло собой две сцентрированных гауссовых функции. Как предполагалось, один пик отвечал за латеральную диффузию зарядов вдоль слоя, а другой – отражал влияние подслоя SiO_x . В случае же SmScO_3 влияние подслоя не выявлено.

Для всех пленок зависимость ширины зарядового пятна на полувысоте от времени $L^2(t)$ являлась линейной функцией, что позволило определить коэффициенты диффузий D для всех пленок. Затем коэффициент D измерялся при различных температурах ($T=60-120^\circ\text{C}$). Полученная в результате зависимость $D(T)$ позволяет оценить энергию активации диффузионного процесса (E_a). Зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается следующей формулой (закон Аррениуса):

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right], \quad (4.3)$$

где k_B - это постоянная Больцмана.

Логарифмируя формулу (4.3), получаем:

$$\ln D \sim -\frac{E_a}{kT} \quad (4.4)$$

Согласно формуле (4.4) и построенной на основе экспериментальных данных зависимости $\ln D(1/T)$ (рисунок 4.4 а) для кристаллической области пленки S_{900}

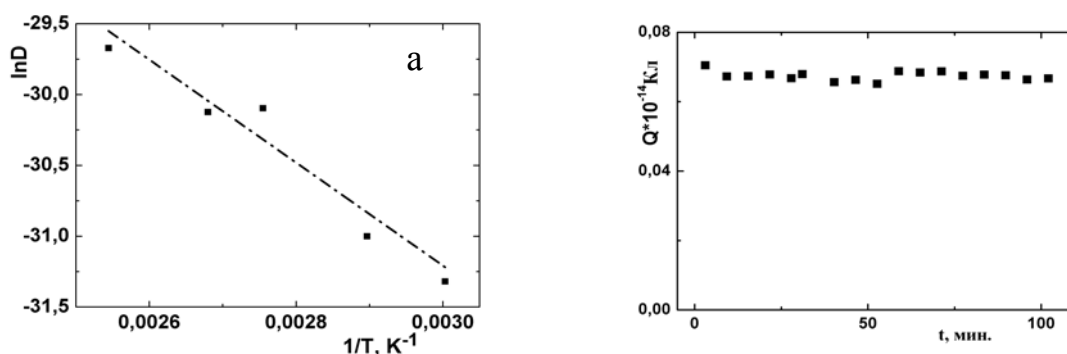


Рис.4.4 Пленка S_{900} и $T = 90^\circ\text{C}$. а) зависимость $\ln D(1/T)$, б) $Q(t)$.

$T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, было получено значение $E_a=0.3\text{ эВ}$. Вычисленные коэффициенты диффузии D для всего диапазона температур подложки и значения E_a для всех 4-х пленок: S_0 , S_{700} , S_{800} , S_{900} приведены в таблице 4.2. Энергия активации диффузионного процесса представляет собой характерную величину энергии, которую необходимо приобрести инжектированным зарядам для перемещения от одного ловушечного центра к другому. Можно предположить, что эта энергия примерно равна характерной энергии захвата на ловушечных центрах. Характерные величины энергий захвата для различных материалов измерены в большом количестве работ [155, 156, 157, 158, 159, 160]. Так E_a структуры SiO_2/Si с толщиной слоя SiO_2 4-6 нм составляет 0.2 эВ [157].

$D \cdot 10^{-11}\text{ см}^2/\text{сек.}$	без отжига	отжиг при 700 °C	отжиг при 800 °C	отжиг при 900 °C	
				аморфная область	кристаллическая область
$T_{\text{образца}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.06	0.02	0.012	0.01	0.003
$T_{\text{образца}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.4	0.04	0.05	0.04	0.009
$T_{\text{образца}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.8	0.2	0.15	0.3	0.01
E_a , эВ	0.9	0.8	0.5	0.6	0.3

Таблица 4.2. Коэффициенты диффузии D и E_a для пленок SmScO_3 .

В структуре $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ значение E_a менялось в зависимости от процентного содержания азота (0-7.5 %) в диапазоне от 0.08 эВ (для $y=0\text{ }%$) до 0.21 эВ (для $y=7.5\text{ }%$) [158]. Для слоя Si_3N_4 значение энергии активации E_a оценивались как 0.25 эВ [160].

Энергия активации в high-k диэлектриках составляет несколько большую величину. Так энергия активации кислородных вакансий, являющихся ловушками в HfO_2 , составляет 0.65-0.7 эВ [159], а в аморфном слое LaScO_3 0.7 эВ [155].

Диапазон измеренных величин энергии активации для пленок SmScO_3 (таблица 4.1), в целом согласуется с вышеприведенными литературными данными [155-160]. Эти результаты показывают, что значения энергии активации E_a пленки SmScO_3 , находящейся в аморфном состоянии (0.7-0.9 эВ), схожи с литературными данными для high-k диэлектрических пленок [155, 159]. Сильный отжиг (~900 °C) ведет к частичной кристаллизации и снижению значения E_a до значения 0.3 эВ. Это может быть обусловлено двумя обстоятельствами. Высокотемпературный отжиг может уменьшать концентрацию глубоких ловушечных центров [161]. Кроме того, отжиг может приводить к формированию на границе с кремниевой подложкой low-k слоя SiO_x , энергия активации для которого составляет 0.2-0.3 эВ [157, 158]. Подобный подслоя ранее наблюдался методами просвечивающей электронной микроскопии в работе [148].

Стоит также отметить, что по мере увеличения температуры отжига значение коэффициента диффузии D уменьшается и достигает минимального значения в кристаллических областях образца S_{900} . Эта тенденция отражает различия в скорости латеральной диффузии вдоль слоя: в кристаллической области она значительно меньше, чем в аморфной области образца без отжига. Можно предположить, что при высокотемпературном отжиге в пленке SmScO_3 уменьшается количество дефектных центров, удерживающих заряд, и увеличивается расстояние между ними. Это приводит к тому, что латеральное движение зарядов вдоль слоя за счет туннелирования между дефектными центрами гасится.

Исходя из измеренных значений коэффициентов диффузии, можно оценить величину подвижности зарядов μ в исследуемых пленках, используя соотношение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad (4.5)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Вычисленные значения подвижности зарядов в пленках SmScO_3 представлены в таблице 4.3. Имеет смысл сравнить полученные значения с известными

значениями подвижности для различных диэлектрических сред. Так из графика зависимости $\mu(1/T)$, представленного в работе [162] для слоя SiO_2 была оценена дырочная подвижность, которая составила $1.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Электронная подвижность, измеренная в работе [160] с помощью методов АСМ, для слоев SiO_2 и Si_3N_4 составила: $\mu(\text{SiO}_2) = 6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. и $\mu(\text{Si}_3\text{N}_4) = 8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Столь малые значения подвижности в эти слоях при комнатной температуре могут быть связаны, согласно авторам [160], с прыжковым механизмом проводимости в данных пленках.

$\mu \cdot 10^{-11}$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$.	без отжига (S_0)	отжиг при 700 °С (S_{700})	отжиг при 800 °С	отжиг при 900 °С	
				аморфная область	кристаллическая область
$T_{\text{обр.}} = 60 \text{ °С}$.	2	0.1	0.42	0.35	0.1
$T_{\text{обр.}} = 90 \text{ °С}$.	13	1.3	1.6	1.3	0.28
$T_{\text{обр.}} = 120 \text{ °С}$.	53	6	4	9	0.3

Таблица 4.3. Значения подвижности зарядов для пленок SmScO_3 .

Из таблицы 4.3 можно установить что: (i) подвижность μ увеличивается с увеличением температуры, (ii) наибольшие значения соответствуют аморфной пленке S_0 , а наименьшие – кристаллическим областям пленки S_{900} . При этом значения подвижности для обеих пленок SmScO_3 на порядок и на два порядка меньше, чем, соответственно, для слоев SiO_2 и Si_3N_4 , [160], iii) скорость диффузии в кристаллической области пленки S_{900} намного меньше, чем в аморфной области, что можно связать с меньшим количеством ловушечных центров в кристаллической области.

4.3.2.1. Оценка полного числа инжесктированных зарядов в зарядовом пятне.

Оценка полного количества зарядов, инжесктированных в зарядовое пятно, получена при использовании следующей модели [160].

Пусть существует зарядовая область с потенциалом ϕ_0 в центре, радиусом L и толщиной d (рисунок 4.5) с общим зарядом Q и плотностью заряда:

$$\rho = \frac{Q}{\pi L^2 d} \quad (4.6)$$

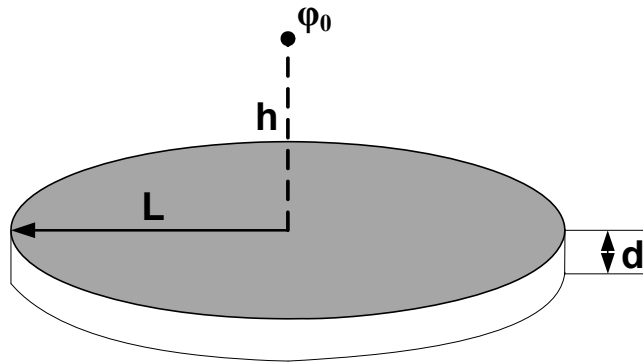


Рис. 4.5. Схематическое изображение зарядовой области.

Тогда величину потенциала ϕ_0 , созданного на высоте h от центра зарядовой области $\phi_0(h)$ можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \phi_0(h) &= \int_{(V)} \frac{\rho dV}{|r-r'|} = \int_0^d d\phi \int_0^L r dr \int_0^{2\pi} dz \frac{\rho}{\sqrt{r^2 + (z+h)^2}} = \\ &= \frac{Q}{\pi L^2 d} 2\pi \int_0^d dz \int_0^L \frac{r dr}{\sqrt{r^2 + (z+h)^2}} = \frac{Q}{L^2 d} \int_0^d dz \int_0^{L^2} \frac{dr^2}{\sqrt{r^2 + (z+h)^2}} = \\ &= \frac{2Q}{Ld} \int_0^d dz \left(\sqrt{1 + \frac{(z+h)^2}{L^2}} - \frac{(z+h)}{L} \right) = \frac{2Q}{d} \int_{h/L}^{(h+d)/L} dz (\sqrt{1+z^2} - z) \quad (4.7) \end{aligned}$$

Выражение (4.7) можно упростить, воспользовавшись приближением $h \ll L$, $d \ll L$ которое справедливо для больших зарядовых пятен. В результате получается:

$$\varphi_o \approx \frac{2Q}{d} \left(\frac{d}{L} - \frac{d^* h}{L^* L} - \frac{1}{2} \left(\frac{d}{L} \right)^2 \right) \approx \frac{2Q}{L} \quad (4.8)$$

Однако формула (4.8) не учитывает два обстоятельства: 1) возникновение зарядов изображения ρ^- в проводящей подложке и 2) частичную экранировку потенциала слоем диэлектрика.

Для учета влияния наведенного заряда изображения в подложке необходимо добавить еще одну зарядовую область с зарядом противоположного знака, находящуюся на расстоянии d от инжектированного заряда:

$$\rho_- = \frac{-Q}{\pi L^2 d} \quad (4.9)$$

Следовательно, для $\varphi_o(h)$ можно записать следующее выражение:

$$\varphi_o(h) = \frac{2Q}{Ld} \int_0^d dz \left(\sqrt{1 + \frac{(z+h)^2}{L^2}} - \frac{(z+h)}{L} - \sqrt{1 + \frac{(h+d+z)^2}{L^2}} + \frac{h+d+z}{L} \right) \quad (4.10)$$

Воспользовавшись приближением $h \ll L$, $d \ll L$ выражение (4.10) можно упростить до вида:

$$\varphi_o \approx \frac{2Q}{Ld} \int_0^d dz \left(\frac{d}{L} \right) = \frac{2Qd}{L^2} \quad (4.11)$$

Для учета частичной экранировки потенциала слоем диэлектрика [163] необходимо выражение (4.11) умножить на множитель $2/(\varepsilon+1)$, где ε – диэлектрическая проницаемость слоя диэлектрика (см. рисунок 3с). Окончательное выражение для φ_o примет вид:

$$\varphi_o \approx \frac{4}{\varepsilon+1} \frac{Q}{L} \frac{d}{L} \quad (4.12)$$

$$Q \approx \frac{\varepsilon + 1}{4d} \varphi_0 L^2 \quad (4.13)$$

Формулу (4.13) можно использовать для оценки общего количества заряда Q , инжектированного в диэлектрический слой. Если считать, что инжектированный заряд равномерно распределен по глубине диэлектрического слоя, то в качестве параметра d в формуле (4.13) можно взять толщину диэлектрического слоя.

Используя формулу (4.13) и, зная, что заряд электрона равен $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, можно оценить примерное количество зарядов в одном зарядовом пятне для кристаллической области пленки S_{900} ($T = 90$ °C):

$$Q (3 \text{ мин.}) \approx 7.0 \cdot 10^{-16} \text{ Кл,}$$

$$Q (30 \text{ мин.}) \approx 6.8 \cdot 10^{-16} \text{ Кл,}$$

$$Q (100 \text{ мин.}) \approx 6.7 \cdot 10^{-16} \text{ Кл,}$$

что соответствует $\sim 4.4 \cdot 10^3$, $4.3 \cdot 10^3$, $4.2 \cdot 10^3$ шт. электронов в пятне соответственно.

После инжекции зарядов их дальнейшее движение подвержено двум процессам: (i) – латеральное разбегание, (ii) – уход зарядов в подложку. Если $Q(t)$ уменьшается со временем, значит, заряд утекает в подложку, а если это значение сохраняется, то происходит его растекание вдоль слоя. Измерение $Q(t)$ позволяет сказать, за какое характерное время заряд утекает в подложку и проанализировать характер и механизм утечек зарядов из слоя. Видно, что при температуре образца $T = 90$ °C количество зарядов уменьшилось всего лишь на 5%, т.е. уход заряда в подложку мал.

Если предположить, что каждый ловушечный центр может захватить не более одного электрона, то можно оценить плотность ловушечных центров в диэлектрическом слое (n):

$$n = \frac{Q}{S_{зп} * d} \quad (4.14)$$

$S_{зп}$ – площадь зарядового пятна, d – толщина пленки.

Подставляя в формулу 4.14 среднее значение площади зарядового пятна $S_{зп.} \approx 16 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$ и $d = 12 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, можно оценить:

$$n \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \quad (4.15)$$

Среднее расстояние между ловушечными центрами r при этом составляет ($r = n^{-1/3}$) примерно 3 нм.

Стоит отметить, что измерение зависимости $Q(t)$ происходит с некоторой ошибкой $\Delta Q(t)$. При измерении полного количества заряда Q в зарядовом пятне величина этой ошибки может значительно нарастать по мере увеличения латерального размера зарядового пятна со временем. Оценить $\Delta Q(t)$ можно по следующей формуле:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta \varphi}{\varphi_0} + 2 \frac{\Delta L}{L} \quad (4.16)$$

где $\Delta \varphi$ – ошибка измерения потенциала зарядового пятна в его центре ($\sim 15 \text{ мВ}$), ΔL – ошибки измерения ширина зарядового пятна на полувысоте.

Потенциал зарядового пятна со временем уменьшается, а ошибка ΔQ увеличивается и, начиная с некоторого момента времени, может достигать 100%. Поэтому дальнейшие измерения становятся малоинформативными. Это означает, что для проведения корректных измерений зарядового пятна изначальный потенциал зарядового пятна в центре φ_0 должен более чем на порядок превышать уровень шума при измерении потенциала $\Delta \varphi$.

Таким образом, в рамках развитого подхода есть возможность проводить количественные оценки полного числа носителей в зарядовом пятне (рисунок 4.4б). Показано, что полный заряд в тонких пленках SmScO_3 может сохраняться в течение нескольких часов и основным механизмом движения зарядов в пленке является их латеральное движение вдоль слоя, которое сильнее всего подавлено в кристаллических областях образца, отожженного при 900°C .

4.3.3. Изучение особенностей поведения инжектированного заряда в зависимости от температуры отжига образца и температуры подложки.

Как уже указывалось, заряд инжектировался в пленку из АСМ-зонда при подаче 3В в течение 1 сек. (см. п. 4.2) и измерения проводились в вакууме при $T=60^{\circ}\text{C}$, 90°C и 120°C . В этих условиях разной температуре подложки измерялись профили зарядов в начальный момент времени (через три минуты после инъекции (см рисунок 4.6а) и через 30 минут (рисунок 4.6б). Из рисунка 4.6 видно, что за один и тот же временной промежуток потенциал зарядового пятна в своем максимуме φ_0 для различных пленок ослабевает с различной скоростью.

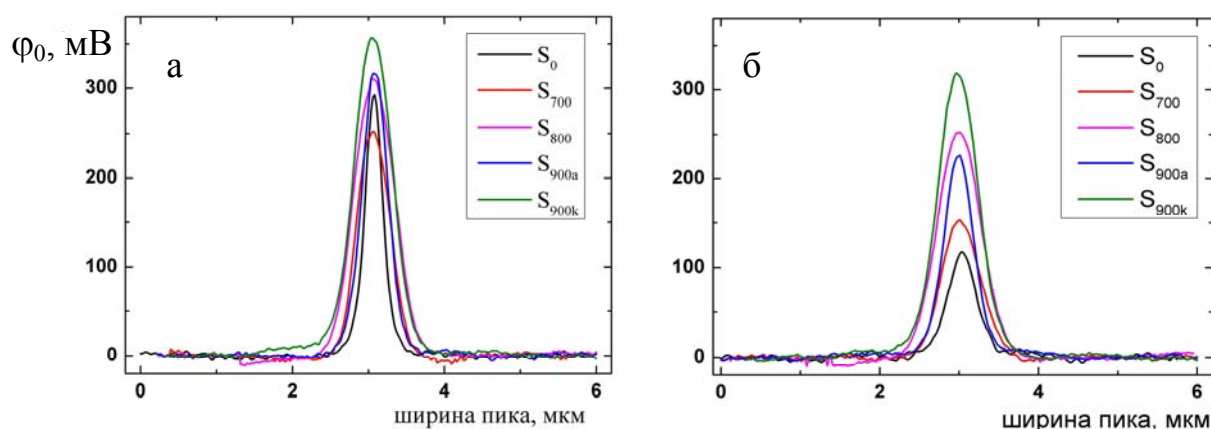


Рис. 4.6 Профили зарядовых пятен, измеренные при $T=60^{\circ}\text{C}$ а) через 3 минуты после инъекции зарядов, б) через 30 мин. после инъекции зарядов. Зеленый и синий графики - кристаллическая и аморфная области пленки S_{900} ($S_{900к}$ и $S_{900а}$), розовый – пленка S_{800} , красный – S_{700} , черный – S_0 .

Данные интенсивностей пятен на рисунке 4.6 сведены в таблицу 4.4. Из нее видно, что за 30 минут амплитуда зарядового пятна на $S_{900к}$ упала примерно на 10%, в то время, как амплитуда зарядового пятна для пленки S_0 уменьшилась на 40%. По мере увеличения температуры отжига ослабление потенциала зарядового пятна со временем происходит медленней. Это согласуется с высказанным ранее предположением (п. 4.3.2), что с увеличением температуры отжига уменьшается количество ловушечных центров, по которым может двигаться инжектированный заряд.

В рамках данного предположения наибольший интерес будут представлять исследования кристаллической области пленки S_{900} ($S_{900к}$) и пленки S_0 (выделены

жирным шрифтом в таблице 4.4). Профили зарядовых пятен для этих пленок представлены на рис 4.7. Видно, что для пленки S_0 при $T=90^\circ\text{C}$ через 30 минут

Образцы при температуре 60 °C		Потенциал зарядового пятна в его центре (φ_0), мВ		Ослабление потенциала зарядового пятна (φ_0), %
		Через 3 мин. после инъекции	Через 30 мин. после инъекции	
Пленка S_0 (не отожженная)		290	120	59%
Пленка S_{700} (отжиг 700°C)		250	150	40%
Пленка S_{800} (отжиг при 800°C)		300	230	24%
Пленка S_{900} (отжиг при 900°C)	Аморфная область	310	250	19%
	Кристаллическая область	360	320	10%

Таблица 4.4. Потенциал зарядовых пятен в исследуемых образцах, измеренный при $T=60^\circ\text{C}$, согласно данным рисунков 4.6 а-б.

после инъекции зарядов амплитуда зарядового пятна в его центре уменьшилась на порядок, (черные кривые на рисунке 4.7). Для кристаллической области пленки $S_{900к}$ за этот же временной промежуток амплитуда практически не изменилась (зеленые кривые на рисунке 4.7 а,б). Аналогичная тенденция в поведение пятен наблюдается и при $T=120^\circ\text{C}$ (рисунок 4.8). Видно, что уже через 15 мин. после инъекции заряда значение φ_0 для пленки S_0 падает в 4 раз относительно своего начального значения, в то время как амплитуда зарядового пятна в области $S_{900к}$ уменьшилась всего на 20%.

Таким образом, отжиг принципиально влияет на стабильность зарядовых областей в диэлектрических пленках. Время удержания заряда внутри

диэлектрического слоя максимально для кристаллических областей в пленке S_{900} . Кроме того, анализ полученных результатов указывает на то, что латеральная

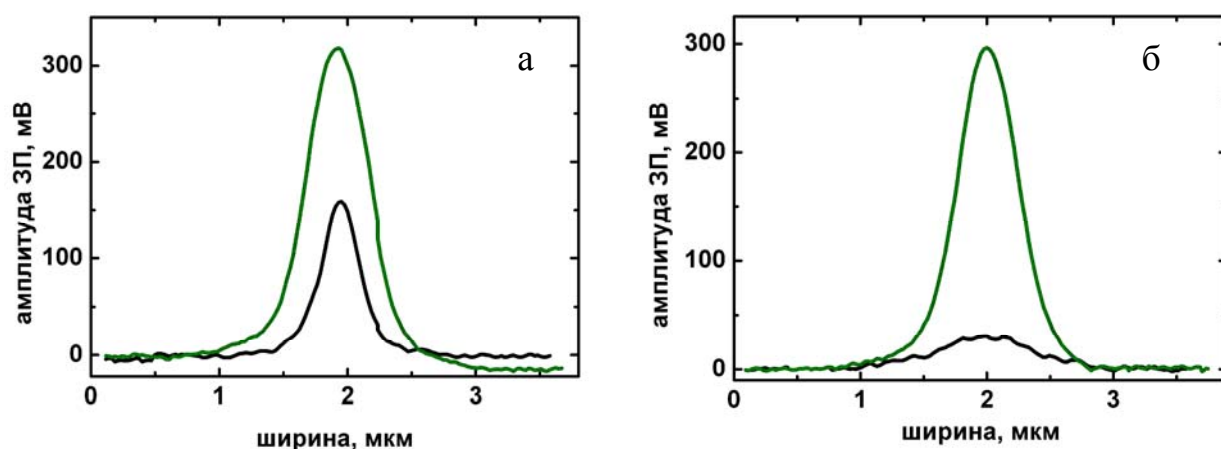


Рис. 4.7. Профили зарядовых пятен при $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. а) через 3 мин. после инъекции заряда, б) через 30 мин. после инъекции заряда. Зеленый график – $S_{900к}$, черный – S_0

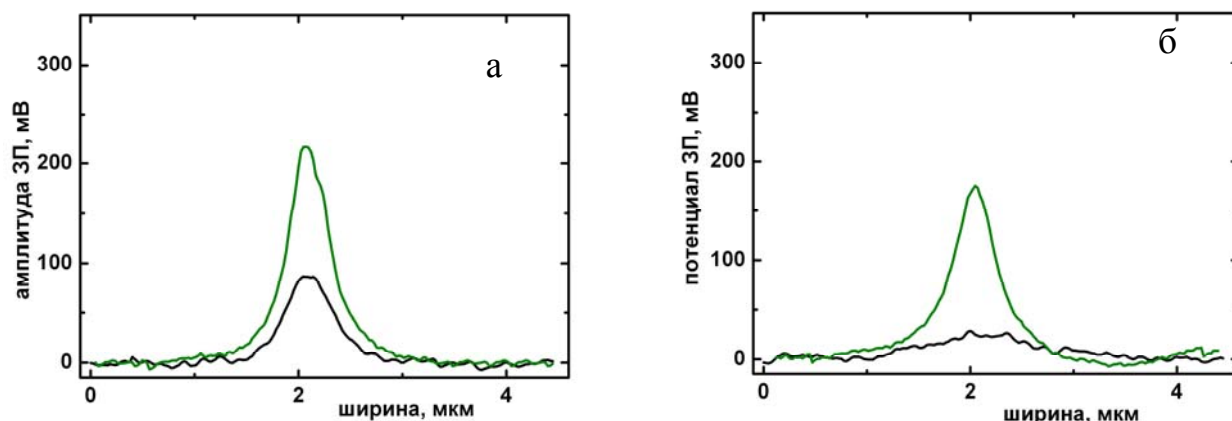


Рис.4.8. Профили зарядовых пятен при температуре образца $120 \text{ }^\circ\text{C}$. а) через 3 мин. после инъекции заряда, б) через 15 мин. после инъекции заряда. Зеленый график – пленка $S_{900к}$, черный – пленка S_0 .

диффузия зарядов вдоль слоя в кристаллических областях пленки гасится, как уже указывалось ранее. Стоит отметить, что пленка (S_{900}), в которой дольше всего удерживается заряд, является неоднородной, так как содержит аморфные (~40 % от общей площади) и кристаллические (~60 % от общей площади) области (см.

рисунок 4.1 б). Для практических приложений может представлять интерес пленка однородная по своим физическим свойствам, подвергнутая более интенсивному отжигу.

4.4. Выводы к главе 4.

1. С помощью метода АСМ на поверхности high-k диэлектрика SmScO_3 , отожженного при 900°C , было подтверждено существование кристаллической фазы, которая проявилась в образовании ограниченных областей.
2. Метод КЗМ позволяет не только инжектировать заряды в пленку, но и контролировать их поведение во времени. Оптимальными параметрами для инъекции заряда для данных пленок являлись подача на зонд 3В в течение 1 секунды.
3. Было обнаружено, что высокотемпературный отжиг увеличивает время удержание заряда в пленке SmScO_3 , поскольку при отжиге уменьшается количество дефектов, удерживающих заряд, и увеличивается расстояние между этими центрами.
4. Установлено, что основным механизмом разбегания зарядов в слоях high-k диэлектрика SmScO_3 является туннелирование зарядов между ловушечными центрами вдоль поверхности слоя.
5. Развита методика, позволяющая из АСМ данных численно оценить значения коэффициентов диффузии (D), энергии активации (E_a) и подвижности (μ). Впервые для пленок SmScO_3 определены характерные коэффициенты диффузии $D \sim 10^{-11}-10^{-13}$ $\text{cm}^2/\text{сек}$, величины подвижности $\mu \sim 10^{-11}-10^{-12}$ $\text{cm}^2/\text{эВ}\cdot\text{сек}$ и энергия активации $E_a \sim 0.3 - 0.9$ эВ.

Заключение.

Настоящая диссертационная работа является результатом обобщения основных экспериментальных данных, проведенных с использованием проводящего зонда атомно-силового микроскопа. Первая глава посвящена описанию методик работы микроскопа, и сделан акцент на методе микроскопии сопротивления растекания. Главы 2-4 посвящены применению этого метода для исследований воздушно-водородных топливных элементов, тонких сегнетоэлектрических и high-k диэлектрических пленок, соответственно.

В диссертации получены основные результаты:

- 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 элементах 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 нафтона 32%.
- Показано, что зависимость значения протекающих токов от направления поляризации различна для поликристаллической и эпитаксиальной сегнетоэлектрических пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.
- Протекающие в пленках $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ токи, демонстрируют одинаковый емкостной характер, обусловленный перезарядкой ловушек.
- Предложен АСМ-способ определения коэрцитивных полей одиночных зерен, основанный на регистрации положения токов пиков, возникающих в ВАХ вблизи коэрцитивного поля.

- 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 (μ) для тонких пленок SmScO_3 . Наименьшие значения соответствуют кристаллической области пленки, отожженной при 900°C , а наибольшие – аморфной пленке без отжига.

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. Автор выражает благодарность Анкудинову А.В. за неоценимую помощь в освоении азов атомно-силовой микроскопии и проведении экспериментов. Также хочется выразить признательность своим коллегам из других лабораторий: Терукову Е.И., Теруковой Е.Е., Глебовой Н.В.

Отдельно автор выражает огромную благодарность Делимовой Л.А. Без ее помощи невозможно было бы проведение экспериментов, тщательное 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 диэлектрикам.

На разных этапах работы, проводимые исследования были частично поддержаны такими проектами как, РФФИ (№ 12-02-33111, № 11-02-00162, № 08-02-01277-а, №06-02-17198-а), «У.М.Н.И.К.» (ГК № 5179р/7464) и Грантом Президента РФ «Ведущие научные школы» (НШ-3008.2012.2, НШ-347.2014.2).

Публикации 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 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 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_3 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 нано тонких слоях high-k диэлектрика SmScO_3 // 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 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ // ФТТ. – 2014. – Т. 56(12). – Рр. 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). – Рр. 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.

Список литературы:

-
- ¹ Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., Surface studies by scanning tunneling microscopy // *Phys.Rev.Lett.* – 1982. – V. 49(1). – P. 57-61.
- ² Binning G., Rohrer H., Scanning tunneling microscope, US Patent 4343993 // *IBM. J. Res. Dev.* – 1986. – V. 30(4). – P. 355.
- ³ 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 SmScO₃ // *ЖТФ.* – 2014. – Т. 84. – № 10. – С. 122-126.
- ⁴ Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 246 с.
- ⁵ Bogdanovic G., Surface Interactions and Adsorbate Structures: An Atomic Force Microscopy Study, Institute for Surface Chemistry, Stockholm, Sweden. – 2002. – P. 72.
- ⁶ Сайт компании «НТ-МДТ»: <http://www.ntmdt.ru/scan-gallery>
- ⁷ Сайт компании «НТ-МДТ»: <http://www.ntmdt-tips.com/products/group/ss>
- ⁸ Bhushan B., Nanotribology and Nanomechanics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany. – 2008. – P. 1530.
- ⁹ Сайт компании «НТ-МДТ» URL: <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/nsg01>
- ¹⁰ Thomson W. T., Dahleh M.D. Theory of Vibration with Applications. Prentice Hall, 5-th edition. – 1997. – P. 534
- ¹¹ Bykov V., Gologanov A., Shevyakov V. Test structure for SPM tip shape deconvolution // *Applied Physics A Materials Science & Processing.* – 1998. – V. 66(5). – P. 499-502.
- ¹² Неволин В., Мир электроники, Зондовые нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера. – 2006. – 160 с.
- ¹³ Сайт компании «НТ-МДТ»: <http://www.ntmdt.ru/spm-methodologies>
- ¹⁴ Миронов В.Л., Основы сканирующей зондовой микроскопии, Учебное пособие. – Нижний Новгород. – 2004. – 110 с.
- ¹⁵ John C. Riviere, Sverre M., Handbook of surface and interface analysis methods for problem-solving /2nd ed., CRC Press Taylor & Francis Group. – 2009. – P. 100.

-
- ¹⁶ San Paulo Al., Garcia R. Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy // *Phys.Rev.B.* – 2001. – V.64. – P. 193411.
- ¹⁷ Rodriguez T. R., R. Garci, Theory of Q control in atomic force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82(26). – P. 4821-4823.
- ¹⁸ Гущина Е.В., Сканирующая зондовая микроскопия тонких пленок металлофталоцианинов // Международная зимняя школа по физике полупроводников: тез. докл. С. 7, 1-5 марта 2007 / Зеленогорск, ЛЮ: Орлова Роща, 2007.
- ¹⁹ Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K., Kelvin probe force microscopy // *Appl.Phys.Lett.* – 1991. – V. 58(25). – P. 2921.
- ²⁰ Lu R.P., Kavanagh K.L. Calibrated scanning spreading resistance microscopy profiling of carriers in III–V structures // *J.Vac.Sci.Technol. B.* – 2001. – V. 19(4). – P. 1662.
- ²¹ Taguchi M., Tsunomura Y., Inoue H., Tarira S., Nakashima T., Baba T., Sakata H., Maruyama E., High efficiency HIT Solar cell on thin (<100 μm) silicon wafer, Proc. 24th EU PV Solar Energy Conf., 21-25 September, Hamburg, Germany. – 2009. – P. 1690-1693
- ²² Tsunomura Y., Yoshimini Y., Taguchi M., Baba T. Twenty-two percent efficiency HIT solar cell // *Sol. Energy Mater. Sol.Cells.* – 2009. – V. 93. – P. 670-673.
- ²³ Maslova O.A., Alvarez J., Gushchina E.V. et.al., Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline heterojunctions // *Appl.Phys.Lett.* – 2010. V. – 97. – P. 252110.
- ²⁴ Чопра К., Дас С. Тонкопленочные элементы / под редакцией проф. М.М. Колтуна, М.: Мир, 1988. – 435 с.
- ²⁵ Сайт компании «НТ-МДТ» URL: <http://www.ntmdt.ru/modular-afm>
- ²⁶ Сайт компании «НТ-МДТ»: <http://www.ntmdt.ru/spmethodologies/view/femto-current-spreading-resistance-imaging>

-
- ²⁷ 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.
- ²⁸ Larmini J, Dicks A. Fuel cell systems explained. – Second edition. John Willey & Sons, Ltd., 2003. – 406 p.
- ²⁹ Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 280 с.
- ³⁰ Bagotsky V. S., Fuel Cells: Problems and Solutions. Wiley, Hoboken, NJ, 2009. 320 p.
- ³¹ Патент 3282875 США МКИЗ C08F28/00, C07C309/82. Fluorocarbon vinyl ether polymers / Connolly D.J., Gresham W.F. // Chem. Abstracts. – 1966. – V. 66. – P. 11326.
- ³² Патент 3041317 США МКИЗ C08F28/00, C07C309/81. Fluorocarbon sulfonyl fluorides / Harper G.H., Norman G.R. // Chem. Abstracts. – 1963. – V. 58. – P.451a.
- ³³ Иванчѐв С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. – 2010. – Т. 79 (2). – стр. 117-134.
- ³⁴ Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. // Рос.хим.ж. – 2006. – т. L(6). – стр. 95-104.
- ³⁵ Eisenberg A., King M. Ion-Containing Polymers, Physical Properties and Structure. // Academic Press. New York. – 1977.
- ³⁶ Gierke T.D., J. Electrochem. SOC. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated // – 1977. – V.124. – P. 319.
- ³⁷ Gavach C., Pamboutzoglou P., Nedyalkov M., Pourcelly G., AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion perfluorosulfonic membranes // Journal.Membran Sci. – 1989. – V. 45 (2). – Pp. 37-53.
- ³⁸ Weber A.Z., Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 4679.

-
- ³⁹ 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 (66). – Стр. 30-35.
- ⁴⁰ Yong P., Paterson-Beedle M., Mikheenko I.P., Macaskie L.E., From biomineralisation to fuel cells: biomanufacture of Pt and Pd nanocrystals for fuel cell electrode catalyst // *Biotechnol Lett.* – 2007. – V. 29. – P. 539–544.
- ⁴¹ Lister S., McLean G., PEM fuel cell electrodes // *Journal of Power Sources.* – 2004. – V. 130. – p. 61-76.
- ⁴² O’Hayre R., Lee M., Prinz F.B., Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95 (12). – Pp. 8382-8392.
- ⁴³ Umeda M., Ojima H., Mohamedi M., Uchida I., Methanol vapor-induced morphology and current-voltage characteristic changes in a cast-coated Nafion film interdigitated microarray electrode // *J. Polym. Sci. B.* – 2002. – V. 40. – P.1103.
- ⁴⁴ Lehmani A., Durand-Vadal S., Turq P., Surface Morphology of Nafion 117 Membrane by tapping mode atomic force microscope // *Appl. Polym. Science.* – 1998. – V. 68 (3). – Pp. 503-508.
- ⁴⁵ Umemura K., Wang T., Hara M., Kuroda R., Uchida O., Nagai M. Nanocharacterization and nanofabrication of a nafion thin films in liquids by atomic force microscopy // *Langmuir.* – 2006. –V. 22 (7). – P. 3306.
- ⁴⁶ O’Hayre R., Lee M., Prinz F. B., Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95 (12). – P. 8382.
- ⁴⁷ Трунов В.А., Лебедев В.Т., Грушко Ю.С., Соколов А.Е., Иванова И.И, Рыбаков В.Б., Юрьева Т.М., Иванчев С.С., Торок Д., Некоторые возможности нейтронных методов в исследовании материалов и компонентов устройств, применяемых в водородной энергетике // *Кристаллография.* – 2007. – 52(3). – Pp. 536-544.
- ⁴⁸ Паншин Ю.А. Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С., Фторопласты / Л.: изд. «Химия». – 1978. – 230 с.
- ⁴⁹ Сайт компании «Пластполимер» URL: <http://www.plastpolymer.com/>

⁵⁰ Сайт компании «Fumatech» URL: <http://www.fumatech.com>

⁵¹ Колечко М.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Тимофеев С.В. Свойства композитных материалов на основе перфторированных функциональных полимеров и полианилина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011 – т. 11. – вып. 5. – С. 663-672.

⁵² Gierke, T. D. The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies // Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C. // J. Polymer. Sci. – 1981. – Vol. 19. – P. 1688.

⁵³ Mohammed, O. F Sequential proton transfer through water bridges in acid-base reactions // Mohammed, O. F., Pines, D., Dreyer, J., Pines. E., and Nibbering, E. T. J. // Science. – 2005. – V. 310. – P. 83.

⁵⁴ Qi. Ar., Kaufman Z., Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 113. – P. 37–43.

⁵⁵ Litster S., McLean G., PEM fuel cell electrodes // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 130. – P. 61–76.

⁵⁶ Анкудинов А.В., Глебова Н.В., Гущина Е.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Боброва Л.П., Тимофеев С.В. //Альтернативная энергетика и экология, - 2008. – Т.10 (66). – стр.79-82.

⁵⁷ Червинский М.М., Сегнетоэлектрики и перспективы их применения в вычислительной технике / под ред. Казарновского Д.М., тех ред. Житникова О.С. / М.-Л., Госэнергоиздат, 1962. – 132 с.

⁵⁸ Valasek J., Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt // Phys. Rev. – 1921. V. – 17 (4). – P. 475.

⁵⁹ Лайнс М., Глас А., Сегнетоэлектрики и родственные им материалы /перевод с англ., под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

⁶⁰ Muralt P., Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review // J. Micromech. Microeng. – 2000. – V. 10. – Pp. 136-146.

-
- ⁶¹ Рабе К.М., Анна Ч.Г., Трискона Ж.-М., Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. Рабе К.М., Анна Ч.Г., Трискона Ж.-М. пер.с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 440с.
- ⁶² Noheda B., Cox D. E., Shirane G., Gonzalo A., Cross L. E., Park S.-E. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V.74(14). – Pp. 2059-2061.
- ⁶³ Watanabe S., Suzuki M., Fujiu T. // *J.Vac.Sci.Technol. B.* – 1995. – V. 13. – P. 1119.
- ⁶⁴ Itoh T., Suda T., Development of a force sensor for atomic force microscopy using piezoelectric thin films // *Nanotechnology.* – 1993. – V. 4. – Pp. 218-224.
- ⁶⁵ Miyahara Y., Deschler M., Fujii T., Watanabe S., Bleuler H., Non-contact atomic force microscope with a PZT cantilever used for deflection sensing, direct oscillation and feedback actuation // *Appl.Surf.Sci.* – 2002. – V. 188. – P. 450.
- ⁶⁶ Lugienbuhl P., Microfabricated Lamb wave device based on PZT sol-gel thin film for mechanical transport of solid particles and liquids // *J. Micromech. Micromech. Syst.* – 1997. – V. 6. – P. 337-46.
- ⁶⁷ Muralt P., Kohli M., Maeder T., Kholkin A., Brooks K., Setter N., Luthier R., Fabrication and characterization of PZT thin-film vibrators for micromotors // *Sensors Actuators A.* – 1995. – V. 48. – Pp. 157-165.
- ⁶⁸ Dubois M.-A., Muralt P., PZT thin film actuated elastic fin micromotor, *IEEE Transactions on UFFC.* – 1998. – V. 45. – P. 1169-77.
- ⁶⁹ Bernstein J. J., Finberg S.L., Houston K., Niles L.C., Chen H.D., Cross L.E., Li K.K., Udayakumar K., Micromachined high frequency ferroelectric solar transducers // *IEEE Transactions on UFFC.* – 1997. – V. 44 (5). – P. 960-969.
- ⁷⁰ Riza N.A., Polla D. L., Robbins W. P., Glumac D. E., High Resolution 50 nm Linear Displacement Macroscale Meander-Line PZT Actuator // *Electron. Lett.* – 1993. – V. 29 (18). – P. 1606-1608.
- ⁷¹ Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С., Интегрированные сегнетоэлектрики, М. «Энергоатомиздат». – 2011. – 175 с.

-
- ⁷² Mickaël L., *Ferroelectrics – Applications*, edited by Mickaël L., Publisher: InTech, Croatia. – 2011. – 666 p.
- ⁷³ Добрусенко С.А. Сегнетоэлектрические ОЗУ фирмы «Ramtron International». Быстроразвивающаяся энергонезависимая память // *Электроника: наука, Технология, Бизнес*. – 2003. – т.4. – С. 14-20.
- ⁷⁴ Paruch P., Tybell T., Triscone L.-M., Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 530.
- ⁷⁵ Rudiger A., Schneller T., Roelofs A., Tiedke S., Schmitz T., Waser R., Nanosize ferroelectric oxides – tracking down the superparaelectric limit // *Appl. Phys. A*. – 2005. – V. – 80. – P. 1247.
- ⁷⁶ Junquera J., Ghosez Ph., Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films // *Nature*. – 2003. – V. 422. – P. 759.
- ⁷⁷ Scott J.F., *Ferroelectric memories*. Adv. Microelectron. Ser. /Eds K. Itoh, T. Sakurai. Heidelberg–Berlin «Springer-Verlag». – 2006. – 264 p.
- ⁷⁸ Waser R., Klee M., Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films // *Integrated Ferroelectrics*. – 1992. – V. 2. – Pp. 23-40.
- ⁷⁹ Pintilie L., Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films // *Phys.Rev.B*. – 2007. – V. 75. – P. 104103.
- ⁸⁰ Bruno E., De Santo M.P., Castriota M., Marino S., Morphological and electrical investigations of lead zirconium titanate thin films obtained by sol-gel synthesis on indium tin oxide electrodes // *J.Appl.Phys.* – 2008. – V. 103. – P. 064103.
- ⁸¹ Pérez J.de la Cruz, Joanni E., Vilarinho P.M., Kholkin A.L., Thickness effect on the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 114106.
- ⁸² Sigov A., Podgorny Yu., Vorotilov K., Vishnevskiy A., Leakage currents in ferroelectric thin films // *Phase Transitions*. – 2013. – V. 86, 11, - Pp. 1141–1151.
- ⁸³ Fowler R. H., Nordheim L. W., Electron emission in intense electric fields, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*. – 1928. – V. 119. – Pp. 173-181.

-
- ⁸⁴ В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, Физика полупроводников, М. «Наука». – 1990. – 672 с.
- ⁸⁵ Kao K. C., Double injection in solids with non-ohmic contacts: I. Solids without defects. – J. Phys. D: Appl.Phys. – 1984. – V. 17. – Pp. 1433-1448.
- ⁸⁶ Anceau C., Bouyssou E., Jérisian R., Cézac N., Leduc P., Wafer level reliability and leakage current modelling of PZT capacitors // Mater. Sci. Eng. B. – 2005. – V. 118. – Pp. 28-33.
- ⁸⁷ Каменщиков М.В., Солнышкин А.В., Богомолов А.А., Пронин И.П., Проводимость и вольт-амперные характеристики тонкопленочных гетероструктур на основе ЦТС // ФТТ. – 2011. – т. 53. - № 10. – С.1975-1979.
- ⁸⁸ Blom P.W.M., Wolf R.M., Cillessen J.F.M., Krijn M. P. C.M. Ferroelectric Schottky Diode// Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 73(15). – Pp. 2107-2111.
- ⁸⁹ Watanabe Yu., Electrical transport through Pb(Zr,Ti)O₃ p-n and p-p heterostructures modulated by bound charges at a ferroelectric surface: Ferroelectric p-n diode // Phys. Rev.B. – 1999. – V.59(17). – Pp. 257-266.
- ⁹⁰ Wu A., Vilarinho P.M., Shvartsman V.V., Suchanek G., Kholkin A.L., Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – Pp.2587–2595.
- ⁹¹ Maksymovych P., Jesse St., Pu Y., Ramamoorthy R., Arthur P. B., Kalinin S.V. Polarization Control of Electron Tunneling into Ferroelectric Surfaces // Science. – 2009. – V.324. – P. 1421.
- ⁹² Izymskaya N., Avrutin V., Gu X., Xiao B., Chevchenko S., Yoon J.-G., Morkoç H., Zhou L., Smith D. J. Structural and electrical properties of Pb (Zr , Ti) O 3 films grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 182906.
- ⁹³ Liithi R., Haefke H., Meyer K.-P., Meyer E., Howald L., Güntherodt H.-J., Surface and domain structures of ferroelectric crystals studied with scanning force microscopy // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 74(12). – Pp. 7461-7471.
- ⁹⁴ Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Занавескин М.Л., Сорокина К.Л., Белугина Н.В., Грищенко Ю.В., Специфические артефакты топографических изображений

диэлектрических материалов в атомно-силовой микроскопии // Кристаллография. – 2007. – т. 52. - № 5. – С. 939-936.

⁹⁵ Yoshida Ch., Yoshida Ak., Tamura H., Nanoscale conduction modulation in Au/Pb(Zr,Ti)O₃/SrRuO₃ heterostructure // Appl.Phys.Lett. – 1999. –V.75 (10). – Pp. 1449-1451.

⁹⁶ Fujisawa H., Shimizu M., Horiuchi T., Shiosaki T., Matsushige K. // Appl.Phys.Lett. – 1997. – V. 71(3). – Pp. 416-418.

⁹⁷ Durkan C., Welland M.E. Investigations into local ferroelectric properties by atomic force microscopy

⁹⁸ Guyonnet J., Gaponenko Iar., Gariglio S., Conduction at domain walls in insulating Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films // Adv. Mater. – 2011. – V. 23 (45). – P. 5377-5382.

⁹⁹ Vasudevan R. K., Morozovska A. N., Eliseev E. A. et.all., Domain wall geometry controls conduction in ferroelectricst // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – Pp. 5524–5531.

¹⁰⁰ Maksymovych P. , Seidel J., Chu Y. H., Pingping W., Baddorf Ar. P, Long-Qing Chen, Kalinin S.V., Ramesh R., Dynamic conductivity of frroelectric domain walls in BiFeO₃ // Nano Lett. – 2011. – V. 11(5). – Pp. 1906-1912.

¹⁰¹ Stolichnov I., Feigl L., McGilly Leo J., Sluka T, et.all., Bent ferroelectric domain walls as reconfigurable metallic-like channels // Nano Lett. – 2015. – V. 15. – Pp. 8049–8055.

¹⁰² Delimova L.A., Grekhov I.V., Mashovets D.V., Titkov I.E., Afanasiev V.P., Afanasiev P.V., G.P. Kramar, A.A. Petrov // Ferroelectrics. – 2007. – V. 348. – P. 25.

¹⁰³ Sawyer D., Tower C.H., Rochelle salt as a dielecyric // Phys.Rev. – 1930. – V.35. – Pp. 269-273.

¹⁰⁴ 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)O₃ // ФТТ. – 2014. – т.56(12). – С. 2366-2375

¹⁰⁵ Delimova L. A., Guschina E. V., Yuferev V. S., Grekhov I. V, Zaiceva N. V., Sharenkova N. V., Seregin D. S., Vorotilov K. A., A. S. Sigov // Giant Self-Polarization

in FeRAM Element Based on Sol-Gel PZT Films / MRS Proceedings, P. 1729, 29 ноября-4 декабря 2015 / Boston, Massachusetts 2015.

¹⁰⁶ Delimova L.A., Gushchina E.V., Yuferev V.S., Grekhov I. V., Electrophysical properties of integrated ferroelectric capacitors based on sol-gel PZT films // *Ferroelectrics*. – 2015. – V. 484. – Pp. 1–11.

¹⁰⁷ Lee K, Ku J.-M., Cho C.-R., Lee Y.K., Shin S., Park Y. Metall-organic chemical vapor deposition of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films for high-density ferroelectric random access memory application // *J. of Semicond. Technology and Science*. – 2002. – V. 2 (3). – Pp.205-212.

¹⁰⁸ 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). – С. 944-946.

¹⁰⁹ Scott J. F., Watanabe K., Hartmann A. J., Lamb R. N. Device models for PZT/Pt, BST/Pt, SBT/Pt, and SBT/Bi ferroelectric memories // *Ferroelectrics*. – 1999. – V. 225. – Pp.83-90.

¹¹⁰ Gerson R., Jaffe H., Electrical conductivity in lead titanate zirconate ceramics // *J.Phys.Chem.Solids*. – 1963. – V. 24. – Pp.979-984.

¹¹¹ Делимова Л.А., Грехов И.В., Машовец Д., Метод определения заряда ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл // *ФТТ*. – 2006. – Т. 48 (6). – С. 11114-11114.

¹¹² Chen Hong-min, Lee J.Ya-min, Electron trapping process in ferroelectric lead-zirconate-titanate thin-films capacitors // *Appl.Phys.Lett*. – 1998. –V. 73(3). – Pp. 309-311.

¹¹³ Robertson J., Warren W.L., Tuttle B.A. / Band states and shallow hole traps in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ferroelectrics // *Appl.Phys.Lett*. – 1997. – V. 77. – Pp. 3975-3980.

¹¹⁴ Warren W.L., Robertson J., Dimos D., Tuttle B.A, Transient hole trap in PZT // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 153. – Pp. 303-308.

-
- ¹¹⁵ Анкудинов А.В., Титков А.Н., Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках // ФТТ. – 2005. – Т. 47 (6). – С. 1110-1117.
- ¹¹⁶ Lynch C. S., The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT // Acta. mater. – 1996. – V. 44 (10). – P. 4137.
- ¹¹⁷ Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И., Фотоиндуцированные токи в сегнетоэлектриках // Автометрия. – 1976. – 4. – 23 с.
- ¹¹⁸ 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.
- ¹¹⁹ Перевалов Т.В., Гриценко В.А. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью // УФН. – 2010. – Т.180. – № 6. – С. 587-603.
- ¹²⁰ Muller D.A., Sorsch T., Moccio S., Baumann F. H., Evans-Lutterodt K., Timp G., The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides // Nature. – 1999. – V. 399. – Pp. 758-761.
- ¹²¹ Rios R., N. D. Arora, Determination of ultra-thin gate oxide thicknesses for CMOS structures using Quantum Effects // IEEE IEDM Technical Digest. – V. 94. – Pp. 613-616. – 1994.
- ¹²² He G., Sun Zh., Liu M., Zhang L. Scaling and Limitation of Si-based CMOS. In: Eds. by He G., Sun Zh., High-k Gate Dielectrics for CMOS Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA, Weinheim, Germany, 2012, 555 p
- ¹²³ Shi Yi., Saito K., Ishikuro H., Hiramoto T., Effects of traps on charge storage characteristics in metal-oxide-semiconductor memory structures based on silicon nanocrystals // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 84. – P. 2358.
- ¹²⁴ Stern A.J.E., Terris B. D., Mamin H. J., Rugar D., Deposition and imaging of localized charge on insulating surface using a force microscope // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 53. – P. 2717.

-
- ¹²⁵ Terris B.D., et al. Contact electrification using force microscope // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 63. – P. 2669.
- ¹²⁶ Domansky K., Leng Y., Williams C. C., Janata J., D. Petelenz, Mapping of mobile charges on insulator surfaces with the electrostatic force microscope // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63. – Pp.1513 -1515.
- ¹²⁷ Lwin Z.Z., Pey K.L., Liu C., Liu Q., Zhang Q., Chen Y.N., Singh P.K., Mahapatra S., Localized charge trapping and lateral charge diffusion in metal nanocrystal-embedded High- κ /SiO₂ gate stack // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 222102.
- ¹²⁸ Buh G.H., Chung H.J., Kuk Y., Real-time evolution of trapped charge in a SiO₂ // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 2010.
- ¹²⁹ Tzeng S.D. and Gwo S., Charge trapping properties at silicon nitride/silicon oxide interface studied by variable-temperature electrostatic force microscopy // *J. Appl. Phys.* – 2006. - V. 100. – P. 023711.
- ¹³⁰ Дунаевский М.С., Титков А.Н., Ларкин С.Ю., Спешилова А.Б., Александров С.Е., Bonafos C., Claverie A., Laiho R., Нанолокальная зарядовая запись в тонких слоях SiO₂ с встроенными Si нанокристаллами под зондом атомно-силового микроскопа // *Письма ЖТФ.* – 2007. – Т. 33. – № 20. – С. 80-88.
- ¹³¹ Dunaevskiy M. S., Alekseev P. A., Girard P., Lahderanta E., Lashkul A., Kelvin probe force gradient microscopy of charge dissipation in nanothin dielectric layers, // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 084304.
- ¹³² Duquay Y., Burignat S., Kern P., Grob J.J., Souifi A., Slaoui A., Retention in metal–oxide–semiconductor structures with two embedded self-aligned Ge-nanocrystal layers // *Semicond. Sci. Technol.* – 2007. – V. 22. – P. 837.
- ¹³³ Normand P., Kapetanakis E., Dimitrakis P., Tsoukalas D., Beltsios K., Cherkashin N., Bonafos C., Benassayag G., Coffin H., Claverie A., Soncini V., Agawal A., Ameen M. Effect of annealing environment on the memory properties of thin oxides with embedded Si nanocrystals obtained by low-energy ion-beam synthesis // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 168.

-
- ¹³⁴ Gusev E.P., Copel M., Cartier E., Baumvol. J. R. I., Krug C., Gribelyuk M. A., High-resolution depth profiling in ultrathin Al₂O₃ films on Si // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 176.
- ¹³⁵ Yoo Y. B., Park J. H., Lee K. H., Lee H. W., Song K. M., Lee S. J., Baik H.K., Solution-processed high-k HfO₂ gate dielectric processed under softening temperature of polymer substrates // *J. of Mat. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – Pp. 1651-1658.
- ¹³⁶ Jeon T. S., White J. M. and Kwong D. L., Thermal stability of ultrathin ZrO₂ films prepared by chemical vapor deposition on Si(100) // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 368.
- ¹³⁷ Cancea V. N., Filipescu M., Colceag D., Mustaciosu C., Dinescu M., Properties of Zirconia Thin Films Deposited by Laser Ablation, *AIP Conference Proceedings* 2013. – V. 138. – P. 1564.
- ¹³⁸ Tomida K., Kita K., Toriumi A., Dielectric constant enhancement due to Si incorporation into HfO₂ // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 142902.
- ¹³⁹ Triyoso D., Liu R., Roan D., Ramon M., Impact of Deposition and Annealing Temperature on Material and Electrical Characteristics of ALD HfO₂ // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151(10). – Pp. 220-227.
- ¹⁴⁰ Wong H., Iwai H., On the scaling issues and high-κ replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors // *Microel. Engineeuing.* – 2006. – V. 83. – P. 1867.
- ¹⁴¹ Kim S. K., Kim W.-D., Hwang Ch.S., Jeong J. High dielectric constant TiO₂ thin films on a Ru electrode grown at 250 °C by atomic-layer deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85(18). – P. 4112.
- ¹⁴² Shubhakar K., Pey K. L., Raghavan N., Kushvaha S. S., Bosman M., Wang Zh., O'Shea S. J., Study of preferential localized degradation and breakdown of HfO₂/SiO_x dielectric stacks at grain boundary sites of polycrystalline HfO₂ dielectrics // *Microelectronic Eng.* – 2013. – V. 109. – Pp. 364-369.
- ¹⁴³ Yanev V., Rommel M., Lemberger M., Petersen S., Amon B., Erlbacher T., Bauer A. J., Ryssel H., Paskaleva Al., Weinreich W., Fachmann Ch., Heitmann J., and Schroede

U., Tunneling atomic-force microscopy as a highly sensitive mapping tool for the characterization of film morphology in thin high-k dielectrics // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 252910.

¹⁴⁴ Singh V., Sharma S. K., Kumar D., Nahar R.K., Study of rapid thermal annealing on ultra thin high-k HfO₂ films properties for nano scaled MOSFET technology // *Microelectronic Eng.* – 2012. – V. 91. – Pp. 137-143.

¹⁴⁵ Zhu J., Liu Z.G., Structure and dielectric properties of ultra-thin ZrO₂ films for high-k gate dielectric application prepared by pulsed laser deposition // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 78. – Pp. 741–744.

¹⁴⁶ Christen H. M., Jellison Jr. G. E., Ohkubo I., Huang S., Reeves M. E., Cicerrella E., Freeouf J. L., Jia Y., Schlom D.G., // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 262906.

¹⁴⁷ Lopes J.M.J., Littmark U., Roeckerath M., Lenk St., Schubert J, Mantl S., Besmehn A. // *J.Appl.Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 104109.

¹⁴⁸ Durğun Özben E., Lopes J. M. J., Roeckerath M., Lenk St., Holländer B., Jia Y., Schlom D. G., Schubert J., Mantl S., SmScO₃ thin films as an alternative gate dielectric // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 052902.

¹⁴⁹ Lopes J. M., Özben E.D., Schnee M., Luptak R., Nichau A., Tiedemann A., Yu W., Zhao Q.T., Besmehn A., Breuer U., Luysberg M., Lenk St., Schubert J., Mantl S. Electrical and structural properties of ternary rare-earth oxides on Si and higher mobility substrates and their integration as high-k gate dielectrics in MOSFET devices // *ECS Transaction.* – 2011. – V. 35 (4). – P. 461-479.

¹⁵⁰ Raekers M., Kuepper K., Bartkowski S., Prinz M., Electronic and magnetic structure of RScO₃ (R=Sm, Gd, Dy) from x-ray spectroscopies and first-principles calculations // *PhysRev B.* – 2009. – V. 79. – P. 125114.

¹⁵¹ S.G. Lim, S. Kriventsov, Th. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, G. Lucovsky, Dielectric functions and optical band gaps of high-K dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry // *J.Appl.Phys.* – 2002. – V. 91(7). – P. 4500-4505.

-
- ¹⁵² Lopes J. M. J, Roeckerath M., Heeg T., Littmark U., Schubert J., Mantl S., Y. Jia, D.G. Schlom, La-based ternary rare-earth oxides as alternative high-N dielectrics // *Microelectronic Eng.* – 2007. – V. 84. – Pp. 1890–1893.
- ¹⁵³ M. Wagner, T. Heeg, J. Schubert, C. Zhao, O. Richard, M. Caymax, V.V. Afanas'ev, S. Mantl, Preparation and characterization of rare earth scandates as alternative gate oxide materials // *Solid-State Electronics.* – 2006. – V. 50. – Pp. 58–62.
- ¹⁵⁴ Ozben E.D., Schnee M., Nichau A., Mussmann V., Lupták R., Lopes J.M.J., Lenk St., Bourdelle K.K., Zhao Q.T., Schubert J., Mantl S., LaScO₃ as higher-k dielectric for p-MOSFETs // *Microelectronic Eng.* – 2011. – V. 88. – Pp. 1323–1325.
- ¹⁵⁵ 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 LaScO₃ на Si подложке // *ПЖТФ.* – 2013. – Т. 39. – № 9 - С. 47-55.
- ¹⁵⁶ Griscom D. L., Diffusion of radiolytic molecular hydrogen as a mechanism for the post-irradiation buildup of interface states in SiO₂-on-Si structures // *Appl. Phys.* – 1985. – V. 58(7). – Pp. 2524-2533.
- ¹⁵⁷ Ogawa S., Shimaya M., Shiono N, Interface-trap generation at ultrathin SiO₂ (4-6 nm)-Si interfaces during negative-bias temperature aging // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77(3). – Pp.1137-1148.
- ¹⁵⁸ Seng S. T., Chena T. P, Ang C.H., L. Chan, Relationship between interfacial nitrogen concentration and activation energies of fixed-charge trapping and interface state generation under bias-temperature stress condition // *Appl.Phys.Lett.* – 2003. – V. 82(2). – Pp. 269-271.
- ¹⁵⁹ Bersuker G., Yum J., Vandelli L., Padovani A., L. Larcher, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, K. McKenna, A. Shluger, P. Kirsch, R. Jammy, Grain boundary-driven leakage path formation in HfO₂ dielectrics // *Solid-State Electronics.* – 2011. – V. 65. – Pp. 146–150.

¹⁶⁰ 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.

¹⁶¹ Govoreanu B., Degraeve R., Zahid M.B., Nyns L., Cho M, Kaczer B., Jurczak M., Kittl J.A., J. Van Houdt, Understanding the potential and limitations of HfAlO as interpoly dielectric in floating-gate Flash memory // Microelectronic Engineering. – 2009. – V. 86. – Pp. 1807–1811.

¹⁶² Hughes R.C., Hole mobility and transport in thin SiO₂ films // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 26(8). – Pp. 436-438.

¹⁶³ Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика: уч. пособ.: для вузов в 10 т. / Т. VIII. – изд. 4-е под редакцией Л.П. Питаевского. – М.: Физматлит, 2001. – стр. 64. – 656 с.