

### **Отзыв официального оппонента**

на диссертацию Гущиной Екатерины Владимировны «Исследование механизмов локальной проводимости наноструктурированных материалов методами атомно-силовой микроскопии», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Гущиной Е.В. посвящена исследованиям механизмов локальной проводимости в наноструктурированных материалах, которые в настоящее время активно используются в современных приборах микро- и нано- электроники, водородной энергетики. Очевидно, что проводимость в наноструктурированных материалах следует изучать методами, обладающими высокой локальностью. Поэтому выбор автором метода сканирующей силовой микроскопии (ССМ), имеющего нанометровое латеральное разрешение, представляется весьма обоснованным.

### **Актуальность темы диссертации**

В диссертации исследовались три типа наноструктурированных материалов: компоненты воздушно-водородных топливных элементов, тонкие пленки сегнетоэлектрика цирконата-титаната свинца (PZT) и пленки "high-k" диэлектрика  $\text{SmScO}_3$ . Актуальность изучения каждого из этих материалов не вызывает сомнения, поскольку с ними связывают развитие таких направлений как чистая энергетика, энергонезависимая память устройств хранения и обработки информации, наноэлектроника.

В последние годы проводится интенсивный поиск новых, экологически чистых источников энергии, среди которых весьма перспективными являются водородные электрохимические топливные элементы. Они вырабатывают электрический ток непосредственно вследствие каталитической реакции разложения топлива - водорода. Эффективность водородных топливных элементов определяется, главным образом, свойствами каталитических слоев и протонпроводящей «мягкой» полимерной мембраны, заключенной между ними. Актуальность и новизна выполненной работы обусловлена тем, что для исследования мембран, был разработан специальный метод силовой микроскопии, - полуконтактная микроскопия сопротивления растекания (ПМСР). Этот метод не повреждает поверхность мембраны в процессе измерений, что обеспечивает достоверность получаемых данных. Кроме того, изучение локальных особенностей проводимости мембран проводилось в рабочем состоянии (при их продувке потоком

водорода), что позволило впервые с нанометровым разрешением выявить области, отвечающие за увеличение и уменьшение интенсивности протекающей реакции.

Большой интерес в настоящее время вызывают тонкие (50-200 нм) сегнетоэлектрические пленки PZT, в связи с перспективой их использования в качестве ячеек памяти в устройствах хранения и обработки информации. В этой связи исследования токов утечки, которые могут существенно «маскировать» переключение поляризации в сегнетоэлектрической пленке PZT, становится очень важной задачей. Поэтому актуальность исследований с нанометровым разрешением токовых процессов в сегнетоэлектрических пленках методом микроскопии сопротивления растекания (MCP) является очевидной.

Третий класс исследованных в работе наноструктурированных объектов составляют так называемые “high-k” диэлектрики – материалы, диэлектрическая проницаемость которых лежит в интервале ~ 25-37. Интерес к таким материалам связан с поиском возможных альтернатив диоксиду кремния ( $\text{SiO}_2$ ), например, при использовании в качестве подзатворного диэлектрика. Однако трехкомпонентные high-k диэлектрики очень мало исследовались методами ССМ, и имеющаяся информация о движении зарядов в них остается весьма ограниченной. В этой связи становится значимым применение методов ССМ не только в качестве метода диагностики поверхности, но в качестве метода воздействия электрическим полем на поверхность диэлектрика. Поэтому актуальность этого исследования также не вызывает сомнений.

### **Практическая и научная значимость**

Необходимо отметить, что диссертационная работа носит явно выраженную **практическую направленность**, как в отношении исследуемых материалов, так и в отношении развития методов исследования. В работе **разработан и успешно применен метод ПМСР**, позволяющий изучать проводимость полимерных наноструктурированных объектов. Благодаря применению этого метода был получен ряд **практически значимых результатов**. **Впервые** удалось выделить с нанометровым разрешением области протонной и электронной проводимости на поверхности мембраны. Эффективность топливной ячейки существенным образом зависит от площадей этих областей, отношением которых, можно управлять, меняя количество полимера. Установлено, что при концентрации полимера около 30 % достигается наибольшая плотность мощности топливного элемента (примерно  $0.7 \text{ Вт/см}^2$ ).

Применение метода MCP к тонким пленкам PZT позволило установить, что **токи**, протекающие в поликристаллической и эпитаксиальной пленках, **имеют емкостной характер** и не связаны с

токами, вызванными переключением поляризации. Для объяснения емкостного характера токов в поликристаллических пленках предложена **модель учитывающая перезарядку ловушек**, расположенных в проводящих границах между PZT зернами. Для эпитаксиальной (монокристаллической) пленки подобное моделирование не представляется возможным из-за сложности системы с большим количеством ловушечных центров и дефектов. Также **важным научным результатом** является обнаруженная **зависимость величины токов от направления исходной поляризации**. Полученные результаты указывают на то, что при конструировании сегнетоэлектрических устройств необходимо учитывать особенности технологии изготовления пленок, а также существующую поляризацию в пленке. В случае если исходное направление поляризации в пленке будет совпадать с направлением приложенного (положительного) импульса при считывании информации, протекающие большие токи будут «маскировать» записанную информацию.

Использование ССМ для инжекции зарядов и их регистрации в тонких пленках “high-k” диэлектриков  $\text{SmScO}_3$  позволило **впервые разработать метод** и количественно оценить такие фундаментальные величины как: энергия активации, подвижность носителей и коэффициент диффузии. Результатом выполненных измерений стали важные данные, касающиеся диффузионного механизма движения зарядов в тонких слоях “high-k” диэлектрика  $\text{SmScO}_3$ . Полученные данные могут быть использованы для улучшения характеристик удержания зарядов в слоях подзатворного диэлектрика МОП транзисторов с плавающим затвором.

### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 140 страниц, включая 45 рисунков, 7 таблиц. Список цитированной литературы содержит 163 наименования.

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

Первая глава диссертации является методической. В ней дано описание основных элементов и методик работы ССМ. Отдельно рассмотрены: 1) метод Кельвин-зонд микроскопии, обеспечивающий регистрацию потенциала поверхности; 2) метод контактной микроскопии сопротивления растекания (МСР), обеспечивающий измерение распределения токов на поверхности полупроводников и диэлектриков (работоспособность метода была продемонстрирована

при изучении проводимости сколов гетероструктур a-Si/c-Si); 3) метод полуконтактной микроскопии сопротивления растекания (ПМСР), позволяющей детектировать распределения токов на «мягких» поверхностях с развитой топологией. В конце главы представлено краткое описание приборов, используемых в работе.

Вторая глава посвящена изучению особенностей в проводимости мембран и каталитических слоев воздушно-водородных топливных элементов. На примере исследования этих материалов продемонстрирован потенциал разработанного метода полуконтактной микроскопии сопротивления растекания

Третья глава посвящена изучению локальной проводимости тонких сегнетоэлектрических поликристаллических и эпитаксиальных пленок цирконата-титаната свинца  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT) с помощью микроскопии сопротивления растекания. Установлено, что электрический ток в пленках PZT обоих типов имеет емкостную природу, причём наблюдается прямо противоположная зависимость тока от направления поляризации для поликристаллических и кристаллических образцов.

В четвертой главе представлены результаты исследований процессов диффузии инжектированных зарядов в тонких пленках «high-k» диэлектрика  $SmScO_3$ , отожженных при различных температурах. Обнаружено, что высокотемпературный отжиг ведет к образованию на поверхности пленок кристаллических областей, в которых инжектированный заряд ведет себя наиболее стабильно и сохраняется существенно дольше по сравнению с неотожженной аморфной пленкой. В этой главе также дается описание подхода, который позволяет на основе ССМ измерений определить величины коэффициента диффузии, энергии активации и подвижности носителей зарядов.

В заключении сформулированы основные результаты работы. Все **результаты и выводы**, полученные Гущиной Е.В., **представляются достоверными и обоснованными**. Сама диссертация хорошо оформлена. Тем не менее, работа Гущиной Е.В. содержит некоторые недостатки:

1. Утверждение автора (стр. 23) о том, что пьезосканер АСМ представляет собой пьезотрубку, представляется излишне категоричным (встречаются и другие конструкции), также как и утверждение (стр. 25) о том, что тяжёлый образец нельзя размещать на сканере, поскольку от этого сканер может повредиться (сканер может выдержать тяжёлый образец, а вот резонансная частота и, как следствие, скорость сканирования уменьшатся при увеличении веса).
2. Нельзя согласиться с тем, что на рис. 1.7 представлена полная схема методик СЗМ, в частности, на схеме не представлены спин-зависимый СТМ режим, гибридный ССМ режим и ряд

- других. Кроме того, более правильным было бы использовать в большинстве случаев в тексте диссертации физически корректный термин “ССМ метод” вместо термина “АСМ метод”.
3. На стр. 85 утверждается, что токовые пики на ВАХ поликристаллической PZT плёнки ослабевают по мере перемещения зонда к краю зерна, хотя из представленных ВАХ (рис.3.10 а,б) это не очевидно.
  4. Масштабная метка 1 мкм на рис.4.2 (стр. 106) не соответствует указанной площади сканирования  $15 \times 15 \text{ мкм}^2$
  5. Провалы на ССМ изображении (рис. 4.1 б,г на стр.105) связываются с уменьшением объёма “high-k” диэлектрической плёнки при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. Имеющиеся экспериментальные данные, вообще говоря, позволяют количественно оценить это изменение, чего не сделано автором диссертации.
  6. В тексте встречаются опечатки, стилистические огрехи и грамматические ошибки (стр.8,39,41,43,46,47,60,64,65,66,67,69,97,98,100). В частности, на стр.8 в разделе “Научная новизна работы” имеются 4 опечатки, правда, 3 из них исправлены в автореферате, на стр. 39 и 46 союз “также” написан раздельно, а на стр. 69 читаем, что “ток имеет выпрямляющий характер”.

Указанные недостатки, ни в какой мере не подвергают сомнению основное содержание работы и не снижают общей положительной оценки диссертации.

Результаты работы Гущиной Е.В. имеют высокую практическую и научную значимость. Результаты, представленные в диссертации прошли неоднократную апробацию на семинарах и конференциях, достаточно полно отражены в публикациях в журналах с высоким импакт-фактором. По материалам диссертации опубликовано 11 статей в рецензируемых научных журналах ВАК, а также 13 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертация Гущиной Е.В. «Исследование механизмов локальной проводимости наноструктурированных материалов методами атомно-силовой микроскопии» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Полученные диссертантом новые и практически значимые результаты, их объем, и актуальность удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а автор диссертации Гущина Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ей ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

д. ф.-м.н, профессор  
Голубок А. О.

*30 января 2017*

Голубок Александр Олегович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «нанотехнологий и материаловедения» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет «ИТМО»)

Адрес: Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49

Телефоны: общий отдел +7 (812) 232-97-04; ректорат: +7 (812) 233-00-89.

Факс: +7 (812) 232-23-07

E-mail: [od@mail.ifmo.ru](mailto:od@mail.ifmo.ru), [org@mail.ifmo.ru](mailto:org@mail.ifmo.ru)