ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2019, № 10, с. 82–87

УДК 620.187.3:546.2

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА ТОНКИЕ ПЛЕНКИ Ge-Sb-Te, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2019 г. Ю. С. Зыбина^{1,} *, Н. И. Боргардт¹, П. И. Лазаренко¹, В. С. Парсегова¹, А. С. Приходько¹, А. А. Шерченков¹

¹Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498 Москва, Россия *E-mail: julia3ybina@gmail.com Поступила в редакцию 29.11.2018 г. После доработки 16.01.2019 г. Принята к публикации 11.02.2019 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что отжиг осажденных методом вакуумно-термического испарения аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ при температуре 250°С приводит к формированию в них гексагональной фазы с характерной блочной структурой. При этом на их поверхности образуются островковые дефекты, представляющие собой кубическую модификацию Sb_2O_3 . Размеры этих дефектов и доля занимаемой ими площади оценены с использованием изображений растровой электронной микроскопии. Фактором, способствующим появлению кристаллитов оксида сурьмы, является возникающее при формировании исходной пленки обогащение ее поверхностной области сурьмой, которая окисляется во время отжига. Благодаря формированию дефектов состав пленки в локальных областях в их окрестности изменяется и становится близким к стехиометрическим значениям для соединения $Ge_3Sb_2Te_6$.

Ключевые слова: фазовая память, тонкие пленки, Ge–Sb–Te, поверхностные дефекты, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ.

DOI: 10.1134/S0207352819100214

введение

Фазовая память (ФП) на основе халькогенидных полупроводников системы Ge–Sb–Te (GST) входит в число перспективных видов запоминающих устройств [1]. Принцип двоичной логики в них реализуется на основе различных фазовых состояний материала (аморфного и кристаллического), переход между которыми осуществляется под воздействием оптического или электрического импульса. Среди соединений системы GST материал Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) представляет наибольший интерес благодаря совокупности функционально значимых характеристик: времени фазового перехода, количеству циклов перезаписи, температуре плавления, определяющей потребляемую мощность [2].

К числу наиболее распространенных методов получения пленок GST относятся магнетронное распыление [3], вакуумно-термическое испарение (ВТИ) [4], осаждение из газовой фазы [5], а также молекулярно-лучевая эпитаксия [6]. Эпитаксиальные методы, позволяющие формировать слои GST с совершенной кристаллической решеткой, открывают широкие возможности для изучения фундаментальных процессов, протекающих при фазовых переходах в материалах ФП. Достоинствами вакуумно-термического испарения являются относительная простота технологии и экономичность, а также возможность варьирования химического состава напыляемой пленки, что определяет интерес к использованию этого метода для получения пленок GST, особенно на стадии отработки технологии.

Среди методов исследования тонких пленок GST особую роль играют просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [7, 8] и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) [9], которые позволяют изучать локальные изменения структуры и состава, происходящие при кристаллизации материала, в том числе формирование различных фаз [9–11]. С их помощью выявлено, что возможной причиной описанного разделения фаз является увеличение плотности материала GST на 7–9% при кристаллизации и, соответственно, снижение объема ячейки [12]. Релаксация возникающих при этом напряжений приводит к эффектам сегрегации [9].

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также атомно-силовой микроскопии в халькогенидных системах были выявлены поверхностные образования (дефекты) [5, 6, 13], причины формирования которых практически не изучены. Такие дефекты в форме усеченных тетраэдров с размерами, достигающими сотен нанометров, могут приводить к деградации устройств ФП. Следует отметить, что исследованные в работах [5, 6, 13] тонкие пленки были выращены эпитаксиальными методами, в то время как для пленок, полученных методом ВТИ, подобные дефекты ранее не изучались.

Настоящая работа посвящена структурным и аналитическим исследованиям влияния отжига при температуре 250°С на полученные методом ВТИ тонкие пленки GST225, термообработка которых приводила к их фазовому переходу из аморфного состояния в кристаллическое. Методами ПЭМ и РСМА изучались структура и химический состав пленок GST, а также поверхностных дефектов, образовавшихся после отжига. Средние размеры этих дефектов и доля занимаемой ими площади поверхности пленки определялись на основе цифровой обработки изображений растровой электронной микроскопии (РЭМ).

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Формирование тонких пленок GST225

Исходный поликристаллический порошок Ge₂Sb₂Te₅ синтезировали методом сплавления материалов соответствующих элементов в вакуумированных кварцевых ампулах [11]. Тонкие пленки формировались на термически-окисленных кремниевых подложках методом вакуумнотермического испарения синтезированного порошка при остаточном давлении в камере менее 4×10^{-5} мм рт. ст. В качестве испарителя использовался кварцевый тигель с зауженным горлышком, по периметру которого располагалась нагревательная спираль. При испарении применялся двухэтапный режим нагрева. На первом этапе для дегазации испаряемого порошка осуществлялся нагрев от комнатной температуры до 300°С со средней скоростью 25°С/мин и последующая выдержка в течение 10 мин. Во время второго этапа электрический ток, протекающий через нагревательный элемент, резко увеличивался, в результате чего температура в кварцевой ампуле поднималась выше 750°С. Синтезированный порошок испарялся в так называемом "взрывном" режиме. Температура подложки во время процесса осаждения не превышала 50°C, что позволило получить тонкие пленки в аморфном состоянии. Толщина пленок контролировалась по образцамспутникам с помощью стилусного профилометра Alpha-Step D-120 и приблизительно равнялась 150 нм. Отжиг аморфных пленок проводился в печи конвекционного нагрева ПЛ-20 при температуре 250°С в течение 15 мин, равномерный нагрев до этой температуры со скоростью 15°С/мин обеспечивался пропорционально-интегральнодифференцирующим регулятором. Охлаждение подложек осуществлялось в конвекционной печи по мере ее остывания после выключения.

Экспериментальное оборудование

Исследования структуры и состава тонких пленок GST проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ в просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200, оснащенном энергодисперсионным спектрометром Super-X. Тонкие фольги для ПЭМ приготавливались с помощью фокусированного ионного пучка по стандартной методике In-Situ Lift-Out [14, 15] в электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650, оснащенном инжектором металлоорганического соединения C₉H₁₀Pt для локального осаждения платины и микроманипулятором Kleindiek ММЗА-ЕМ [16]. Исследования морфологии поверхности пленок GST выполнялись с использованием электронной колонны микроскопа при ускоряющем напряжении 1 кВ и токе пучка 100 пА. Для достижения наилучшего разрешения на изображениях во вторичных электронах применялся иммерсионный режим работы объективной линзы. Цифровая обработка экспериментальных микрофотографий проводилась с помощью программного пакета Matlab.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная пленка GST

Исследования методом ПЭМ поперечного сечения выращенной пленки показали, что ее структура является однородной и в направлении роста вдоль оси *z*, и в латеральном направлении (рис. 1). Об аморфном состоянии пленки свидетельствовала дифракционная картина, сформированная с использованием селекторной апертуры для получения структурных данных только для области GST, которая выделена пунктирной окружностью на ПЭМ-изображении (рис. 1).

Полученные методом РСМА значения концентраций германия, сурьмы и теллура, усредненные по всей толщине пленки GST, отклонялись не более чем на 2 ат. % от стехиометрических значений для соединения GST225. Вместе с тем, профили концентраций элементов в направлении роста, найденные путем усреднения их двумерных распределений, свидетельствовали о су-



Рис. 1. ПЭМ-изображение исходной пленки GST и дифракционная картина (на вставке) от показанной пунктиром области, свидетельствующая об ее аморфной структуре. Защитные слои платины, осажденные при приготовлении тонкой фольги с помощью электронного и ионного пучков, обозначены как Pt_{el} и Pt_i. Осью *z* показано направление роста пленки.

щественном градиенте концентраций Sb и Te в материале GST. Как видно из рис. 2a, по мере выращивания слоя содержание сурьмы возрастало примерно от 6 до 60 ат. %, а доля теллура снижалась от 75 до 30 ат. %, при этом концентрация Ge изменялась меньше и находилась в пределах 12–26 ат. %.

Исследования морфологии поверхности пленки, выполненные методом РЭМ перед приготовлением образца поперечного сечения для ПЭМ, показали, что поверхность пленки является достаточно гладкой (без каких-либо заметных дефектов).

Вероятной причиной выявленной неоднородности химического состава пленки GST является существенная разница в давлениях паров Sb [17], Te [18] и фракций GeTe [19] и Sb₂Te₃ [20], которые могут образовываться при температуре испарения в результате разложения GST225. Поэтому при испарении синтезированного порошка составы паровой фазы и, соответственно, растущей пленки менялись во времени. Первоначально преимущественно осаждалась фракция, обладающая большим давлением паров, которая обогащена Te. Фракция, обогащенная Sb и имеющая наименьшее давление паров, в большей степени осаждалась на конечном этапе роста пленки.

Структура и состав пленки GST после отжига

Электронно-микроскопические исследования подвергнутой термообработке пленки GST225 показали, что отжиг при температуре 250°С приводит к фазовому переходу из аморфного в кристаллическое состояние, так как это следует из



Рис. 2. Профили концентраций для Ge (сплошная линия), Sb (пунктирная линия), Te (точечная линия) для исходной (а) и подвергнутой отжигу (б) пленок вдоль направления роста. Горизонтальные прямые соответствуют стехиометрическим значениям концентраций Ge и Sb (22.2 ат. %), а также Te (55.6 ат. %) для соединения GST225.

рис. 3, где представлено электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (ВРЭМ). Согласно работам [7, 8, 21] визуализируемая блочная структура характерна для гексагональной фазы GST, при этом блоки разделяются так называемыми щелями Ван-дер-Ваальса, которые формируются в плоскостях (0001). Расстояние межлу двумя соседними шелями определяет параметр решетки с конкретного соединения GST. Максимальный размер блоков достигает 3 нм, при этом между двумя соседними щелями располагается 17 атомных плоскостей [21]. Состав GST в пределах блока подчиняется обшей формуле $Ge_xSb_2Te_{3+x}$, причем в направлении [0001] атомные плоскости теллура чередуются с плоскостями, заполненными атомами германия и сурьмы в различных пропорциях [8].

На ВРЭМ-изображении отожженной пленки GST (рис. 3) щели Ван-дер-Ваальса, показанные стрелками, имеют темный контраст. Определенные при анализе изображения размеры блоков GST, равные параметру решетки c, для большей части блоков были равны 2 нм, что соответствует соединению Ge₃Sb₂Te₆ (GST326) (блоки с цифрой 2 на рис. 3). Также были выявлены соединения с параметрами решетки 1.7 и 2.4 нм (цифры I и 3 на рис. 3), которые могут соответствовать GST225 и $Ge_4Sb_2Te_7$. Характерной особенностью являются изменения размера блока в плоскости (0001), приводящие к локальному смещению щели Вандер-Ваальса, как показано на вставке рис. 3.

Химический состав в локальной области пленки определяется набором составляющих ее блоков GST, что позволило оценить произошедшие при отжиге пленки изменения. Формирование большого количества блоков GST326 в пленке, имевшей в исходном аморфном состоянии стехиометрию, близкую к GST225, свидетельствует о тенденции к уменьшению концентрации сурьмы в пленке под воздействием отжига.

Результаты ВРЭМ коррелируют с данными РСМА, согласно которым в локальных областях пленки, расположенных вблизи поверхностных дефектов (см. ниже), были получены значения концентраций: 28.9 ат. % для Ge, 17.6 ат. % для Sb и 53.5 ат. % для Te, что близко к теоретическим значениям для GST326. В других областях отжиг не привел к изменениям среднего химического состава пленки, значения концентраций элементов по-прежнему соответствовали стехиометрии соединения GST225.

Градиент в средних распределениях Sb и Te вдоль направления роста, выявленный в исходной аморфной пленке, сохранялся после отжига, хотя различия в значениях концентраций сурьмы и теллура в нижней и верхней областях слоя GST уменьшились (рис. 2б).

Поверхностные дефекты

Отжиг пленки GST привел также к существенным изменениям морфологии ее поверхности, выявленным методом РЭМ (рис. 4). На ней образовались дефекты в виде произвольным образом расположенных островковых образований, которые имели сложную форму, во многих случаях близкую к усеченным тетраэдрам и октаэдрам. Их латеральные размеры варьировались в пределах 0.3–1.4 мкм, некоторые дефекты отмечены стрелками на рис. 4.

Для оценки средней площади поверхностных дефектов и занимаемой ими доли поверхности пленки GST проводилась цифровая обработка РЭМ-изображений в программном пакете Matlab. На первом этапе осуществлялась процедура бинаризации экспериментальных микрофотографий с применением гистограммы распределения интенсивности, анализ которой позволил установить диапазон значений интенсивности, соответствующий поверхностным дефектам. На следующем этапе, на полученном бинарном изображении выделялись контуры отдельных дефектов методом связных компонент с критерием связности по восьми соседям [22] и затем вычислялись их плошади. На последнем этапе на основе выборки, включавшей около 650 дефектов, бы-



Рис. 3. ВРЭМ-изображение пленки GST после отжига с характерной кристаллической блочной структурой, один из блоков которой отмечен белым прямоугольником.





ло установлено, что среднее значение их площади равно 0.1 мкм², а доля занимаемой ими поверхности составляет около 1%.

Для изучения структуры и химического состава поверхностных дефектов с применением методики *In-Situ* Lift-Out приготавливался электронно-микроскопический образец, позволивший на одной тонкой фольге получить поперечное сечение нескольких дефектов вдоль направления, которое показано на рис. 4 штрихпунктирной линией. Благодаря такому подходу оказалось возможным сопоставить РЭМ- и ПЭМ-изображения



Рис. 5. ВРЭМ-изображение выделенной пунктиром на рис. 4 области дефекта А в ориентации (110) и его фурье-образ (на вставке).

отдельных дефектов (показаны буквами A и B на рис. 4) и установить, что высота поверхностных образований, которая могла достигать нескольких сотен нанометров, соизмерима с их латеральными размерами и существенно превышает толщину пленки GST.

Для выявления структуры дефектов были получены ВРЭМ-изображения и выполнен их фурье-анализ. Пример такого изображения для дефекта в ориентации (110) показан на рис. 5 с соответствующим фурье-образом на вставке, из которого следует, что дефект обладает кубической решеткой с параметром a = 1.11 нм. Химический анализ в области, показанной на вставке рис. 4, выявил, что в дефектах содержится примерно 41 ат. % сурьмы и 59 ат. % кислорода, соотношение которых соответствует стехиометрии оксида сурьмы Sb₂O₃. Отсутствие в дефектах германия и теллура свидетельствует о том, что они не являются материалом GST.

Результаты анализа ВРЭМ-изображений и данные РСМА позволяют заключить, что образовавшиеся после отжига поверхностные образования представляют собой кристаллиты сенармонтита Sb_2O_3 с кубической решеткой [23, 24]. Они аналогичны описанным в [23, 25] кристаллам Sb_2O_3 в кубической модификации, возникающим на поверхности оксида сурьмы после термического воздействия и имеющим близкую к тетраэдру или октаэдру форму.

Возможной причиной формирования выявленных кристаллитов Sb₂O₃ могло являться неравномерное распределение химических элемен-

тов в пленке GST, верхняя часть которой обогащена сурьмой. В результате окисления во время отжига на ее поверхности образуются дефекты, содержащие Sb [26]. При этом концентрация сурьмы в объеме слоя GST снижается, что соответствует данным ПЭМ и РСМА, согласно которым его средний состав в локальных областях в окрестности поверхностных дефектов становится близок к стехиометрическим значениям для GST326 с меньшей концентрацией сурьмы, по сравнению с исходной аморфной пленкой, соответствующей в среднем соединению GST225.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноспектрального микроанализа исследованы структура и состав как исходных, так и отожженных при температуре 250°С тонких пленок Ge-Sb-Te. Выявлено, что исходная пленка GST находилась в аморфном состоянии, ее средний состав отвечал соединению GST225, однако в направлении роста для нее характерно сушественное увеличение концентрации Sb и уменьшение концентрации Те, что обусловлено особенностями формирования пленок методом вакуумно-термического испарения. При отжиге происходила кристаллизация материала пленки с образованием блочной структуры, характерной для гексагональной фазы GST, на ее поверхности формировались дефекты в форме, близкой к усеченному тетраэдру или октаэдру, а средний химический состав в локальных областях, смежных с дефектами, изменялся и соответствовал GST326.

С применением цифровой обработки изображений растровой электронной микроскопии установлено, что размеры поверхностных дефектов варьировались в пределах 0.3-1.4 мкм, их средняя площадь составила около 0.1 мкм², а доля занимаемой ими поверхности – 1%. При использовании электронно-микроскопических изображений высокого разрешения и рентгеновского микроанализа впервые показано, что такие дефекты являются кристаллитами сенармонтита кубической модификации оксида сурьмы Sb₂O₃ с параметром решетки *a* = 1.11 нм. Вероятной причиной их возникновения является обогащение поверхностного слоя исходной аморфной пленки сурьмой, окисление которой под действием отжига приводит к формированию содержащих Sb островковых образований и изменению среднего химического состава пленки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 3.7829.2017/8.9) с использованием оборудования ЦКП "Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Redaelli A. Phase Change Memory. Springer International Publishing AG, 2018. 330 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69053-7
- 2. Козюхин С.А., Шерченков А.А., Новоторцев В.М., Тимошенков С.П. // РН. 2011. Т. 6. № 3. С. 50
- Jeong T.H., Kim M.R., Seo H. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 2. P. 774. https://doi.org/10.1063/1.370803
- Kumar P., Tripathi S.K., Sharma I. // J. Alloys Comp. 2018. V. 755. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.316
- Schuck M., Ries S., Schreiber M. et al. // J. Cryst. Growth. 2015. V. 420. P. 37. . https://doi.org/10.1016./j.jcrysgro.2015.03.034
- Boschker J.E., Calarco R. // Adv. Phys. X. 2017. V. 2. № 3. P. 675.
- https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1346483
- Park Y.J., Lee J.Y., Kim Y.T. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 2. P. 714. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.158
- Kooi B.J., De Hosson J.T.M. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 7. P. 3584. https://doi.org/10.1063/1.1502915
- 9. *Krusin-Elbaum L., Cabral C.J., Chen K.N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 14. P. 141902. https://doi.org/10.1063/1.2719148
- 10. *Privitera S., Rimini E.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. N

 0 7. P. 4409. https://doi.org/10.1063/1.1604458
- Sherchenkov A., Kozyukhin S., Borgardt N. et al. // J. Non-Cryst. Solids. V. 501. P. 101. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.023
- Njoroge W.K., Wöltgens H.W., Wuttig M. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. № 1. P. 230. https://doi.org/10.1116/1.1430249
- 13. *Hilmi I., Thelander E., Schumacher P. et al.* // Thin Solid Films. 2016. V. 619. P. 81. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.028

- 14. Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Кукин В.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 9. С. 94
- Гришина Я.С. Боргардт Н.И., Волков Р.Л. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 2. С. 51. https://doi.org/10.7868/S020735281702007X
- Алехова Т.А., Шкловер В.Я., Загустина Н.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 9. С. 49.
- 17. Rossenblatt G.M., Birchenall C.E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 3. P. 788. https://doi.org/10.1063/1.1701217
- 18. Ubelis A.P. // J. Eng. Phys. 1982. V. 42. № 3. P. 309.
- Hirayama C. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 8. P. 1563. https://doi.org/10.1021/i100814a519
- 20. *Piacente V., Scardala P., Ferro D.* // J. Alloys Comp. 1992. V. 178. № 1–2. P. 101. https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90251-4
- Mio A.M., Privitera S.M.S., Bragaglia V. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 065706. https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/6/065706
- 22. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. Москва: Техносфера, 2005. 1072 с.
- Zhang R.L., Tang S.Z. // Ultrason. Sonochem. 2015. V. 22. P. 155. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.06.021
- 24. *Tigau N., Ciupina V., Prodan G. et al.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 269. P. 392. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.052
- 25. *Cebriano T., Mendez B., Piqueras J.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 14. P. 2541. https://doi.org/10.1039/C6CE00287K
- 26. Wang X., He M., Xi J., Lu X. // Microchem. J. 2011. V. 97. P. 4. https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.011

Electron Microscopy Study of Annealing Influence on the Ge–Sb–Te Thin Films Obtained by Vacuum Thermal Evaporation

Yu. S. Sybina, N. I. Borgardt, P. I. Lazarenko, V. S. Parsegova, A. S. Prikhodko, A. A. Sherchenkov

Electron microscopy studies showed that 250 °C annealing of amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films deposited by vacuum thermal evaporation provides their transformation to a hexagonal phase with the block structure and formation of Sb_2O_3 particles with cubic unit cell on the film surface. The particle sizes and fraction of covered surface by them were estimated by analysis of scanning electron microscopy images. The appearance of Sb_2O_3 surface particles after high temperature annealing could be caused by the oxidation of the film surface enriched by Sb atoms. The enhanced Sb concentration close to the surface of the initial amorphous film was established using energy-dispersive X-ray spectroscopy. Due to the particles formation the film stoichiometry in local regions around them was changed from $Ge_3Sb_2Te_5$ to $Ge_3Sb_2Te_6$.

Keywords: phase change memory, thin films, Ge–Sb–Te, surface particles, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray microanalysis.