

## Электронная микроскопия микроструктуры тонких пленок сурьмы переменной толщины

© В.Ю. Колосов,<sup>1</sup> А.А. Юшков,<sup>1</sup> Л.М. Веретенников,<sup>1,2</sup> А.О. Бокуняева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет,  
620075 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный экономический университет,  
620144 Екатеринбург, Россия  
e-mail: yushkov.anton@urfu.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2022 г.

В окончательной редакции 26 июля 2022 г.

Принято к публикации 27 июля 2022 г.

Напыленные в вакууме тонкие пленки Sb с градиентом толщины исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии. Микроструктуры в пленках с увеличением толщины изменялись от аморфных островков увеличивающейся плотности и размеров до лабиринтной и сплошной пленки с текстурированием, также меняющимся с ростом толщины. На основе анализа картин изгибных экстинкционных контуров выявлен сильный внутренний изгиб кристаллической решетки, до  $120 \text{ deg}/\mu\text{m}$ , а также зависимость кристаллографических ориентировок в структурах пленки от толщины.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, сурьма, текстура, изгиб кристаллической решетки.

DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53447.09-22

### Введение

Сурьма является известным примером материала, в тонких пленках которого наблюдали явление очень быстрой, „взрывной“ кристаллизации. Сурьма входит в состав материалов (например, GST —  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ), которые применяются для создания запоминающих устройств, основанных на эффекте фазового перехода (Phase Change Memory — PCRAM, DVD-RW).

Ранее процессы конденсации и кристаллизации тонких пленок сурьмы изучались рядом авторов. Так, было исследовано влияние следующих параметров на скорость и критическую толщину кристаллизации: типа подложки [1,2], ее температуры [1–3], скорости осаждения [2,4], взаимного расположения подложки и источника вещества [5], электронного облучения подложки [2,6]. Исследовался также рост сферолитных кристаллов в пленках [7,8]. На снимках, приводимых в ряде работ [2,8], видны некоторые характерные особенности микроструктуры, в том числе и картины изгибных контуров [9,10], однако ранее они подробно не исследовались. Присутствие многочисленных изгибных контуров в случае кристаллизующихся тонких пленок нередко свидетельствует о внутреннем изгибе решетки кристаллов, называемых трансротационными [10]. Внутренний изгиб является следствием сильно неравновесного быстропротекающего перехода аморфная фаза–кристаллическая фаза. Он может служить мерой внутреннего напряжения, дефектности структуры образца пленки, что может быть критичным для практических применений.

Задачей настоящей работы было электронно-микроскопическое исследование тонких пленок Sb переменной

толщины с использованием метода изгибных экстинкционных контуров.

### 1. Методика эксперимента

Образцы тонкой пленки сурьмы были получены путем испарения из тигля в установке ВУП-4 при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па и осаждения на подложку слюды, предварительно покрытую слоем аморфного углерода. Подложка имела комнатную температуру и располагалась на расстоянии 10 см от тигля. Напыление производилось через маску с круглыми отверстиями диаметром 3 мм для создания сильного градиента толщины, от 0 до 70 нм на 1 мм. Слой углерода с пленкой сурьмы отделялся от подложки на поверхности дистиллированной воды и захватывался стандартной медной сеткой для электронно-микроскопических исследований. Образец помещался в колонну просвечивающего электронного микроскопа, первые снимки были получены в течение часа после напыления. Дальнейшие съемки не выявили с течением времени изменений в образцах.

Основные исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ в просвечивающих режимах светлого и темного полей и дифракции. Дополнительно были проведены рентгеновский энергодисперсионный микроанализ — для оценки массовой толщины и состава, и съемка на оптическом микроскопе — для получения общего вида микроструктур в пленке.

Полученные электронно-микроскопические снимки обрабатывались преимущественно в программе ImageJ,



угол между плоскостями  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  в отражающем положении.

Заметим, что фактически данная формула предполагает, что ось зоны отражающих плоскостей и нормаль к пленке параллельны электронному пучку, а отражающие плоскости параллельны оси их разворота на  $2\Theta$ . В более общих случаях для произвольных контуров выполняются более сложные соотношения [12], переходящие в рассматриваемую формулу в данном простейшем случае.

С учетом закона Вульфа–Брэгга, можно записать выражение для определения радиуса изгиба решетки через измеряемые на снимках величины

$$R = 2N/\lambda D, \quad (2)$$

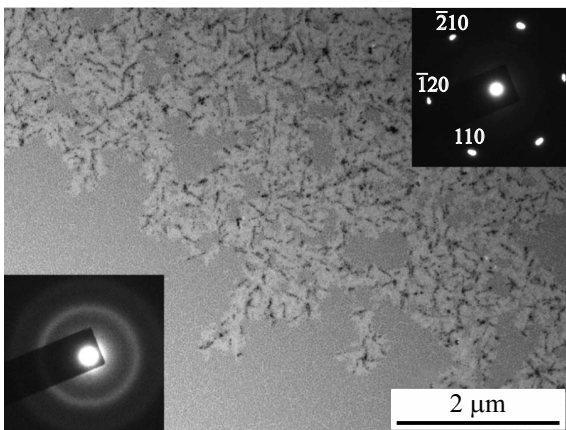
где  $\lambda$  — длина волны электрона (0.0025 nm при 200 kV),  $D$  — расстояние между парой противоположных рефлексов на электронограмме выбранной области.

По значению  $R$  рассчитывали внутренний изгиб решетки на единицу длины, который будем называть локальным (внутренним) удельным изгибом решетки, измеряемым в  $\text{deg}/\mu\text{m}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Граница аморфной и кристаллической фаз

Вблизи края маски сурьма осаждалась в виде отдельных аморфных островков, размеры которых и плотность на подложке росли вдоль градиента концентрации до слияния в связную лабиринтную структуру и затем в сплошную пленку, образуя границу раздела аморфной и кристаллической фаз (рис. 3). На некоторых участках градиента граница аморфной и кристаллической фаз явно очерчена, на других образует неровный край с прорастаниями кристаллической фазы вглубь лабиринтной



**Рис. 3.** Участок неоднородной границы кристаллической (вверху) и аморфной (внизу) фаз с соответствующими электронограммами.

структуры и с изолированными аморфными включениями в окружении кристаллической фазы.

#### 3.2. Микроструктуры в кристаллической фазе

Очень редкие центры кристаллизации в пленках сурьмы легче выявляются оптической микроскопией в поляризованном свете (рис. 1, *a*). Один из этих центров показан при большем увеличении на рис. 1, *b* с некоторыми проиндцированными экстинкционными контурами и осями зон отражающих плоскостей, приведенными на рис. 1, *c*. Наиболее примечательным представляется кристалл (выделен прямоугольником на рис. 1, *b*, и при большем увеличении показан на рис. 1, *c*) с многочисленными чередующимися зонно-осевыми картинками, свидетельствующими о заметных разориентировках решетки (как показано далее, соответствующих сильному внутреннему изгибу решетки).

Также, согласно [11], толщина пленки  $t$  может быть выражена, как

$$t = d_{hkl}^2 \cdot N/\lambda k, \quad (3)$$

где  $d_{hkl}$  — межплоскостное расстояние,  $k$  — расстояние между побочными максимумами интенсивности на изображении (на изображении в темном поле).

Наблюдаемые соседствующие зонно-осевые картины в кристалле свидетельствуют о большом интегральном изгибе кристаллической решетки. Мы можем оценить его, измеряя расстояние на снимке между двумя идентифицированными зонно-осевыми картинками, угол между осями зон которых известен. Интегральный изгиб решетки в расчете на единицу длины в указанном кристалле принимает значения от 18  $\text{deg}/\mu\text{m}$  между осями зон [023] и [011] до 36  $\text{deg}/\mu\text{m}$  между осями [122] и [001], а локальный изгиб — от 13 до 69  $\text{deg}/\mu\text{m}$ .

От центра фронт кристаллизации распространялся к краям образца, формируя почти радиально растущую структуру (рис. 1, *a, b*). Наиболее характерные элементы микроструктуры — блоки слабо разориентированных кристаллитов (что следует из похожих зонно-осевых картин, см. подробнее ниже), примыкающие друг к другу. Кристаллиты нередко почти параллельны, имеют лентовидную морфологию (рис. 2). Они могут также иметь небольшую кривизну в плоскости образца. Кристаллиты, составляющие пакеты, имеют лентовидную форму шириной 100–1000 nm и длиной 2–100  $\mu\text{m}$ . По мере удаления от центра кристаллизации длина кристаллитов увеличивается (ср. рис. 2, *a* и *b*), аспектное соотношение длина/ширина растет от 10 до  $10^3$ , а границы становятся менее различимыми. В областях вблизи тонкого края сплошной пленки такие структуры не выявляются. Эти области соответствуют лабиринтным структурам границы кристаллической и аморфной фаз.

Наблюдаемые структуры можно описать как морфологическое текстурирование. Большая площадь ячеек образца заполняется кристаллитами, образующими блоки с сонаправленными границами (рис. 2). Эти блоки

могут смыкаться в пленке сурьмы, в общем случае под разными углами. Блоки кристаллитов соседствуют с кристаллизованными областями, не имеющими преимущественной ориентировки решетки и границ (рис. 2, *b*). Похожие зонно-осевые картины, наблюдаемые в соседних кристаллитах, и соответствующие электронограммы указывают на близкие ориентировки и одинаковые оси зоны в них, чаще  $[\bar{1}11]$ . С уменьшением толщины пленки растут площади отдельных пакетов. При этом в целом относительная площадь замощения пленки смыкающимися пакетами визуально не меняется. В структурах, примыкающих к центру кристаллизации, значение радиуса внутреннего изгиба  $R$ , определяемого по формуле (2), лежит в пределах  $3.5\text{--}5\ \mu\text{m}$ , это соответствует локальному удельному изгибу решетки  $12\text{--}17\ \text{deg}/\mu\text{m}$ . Толщина пленки, вычисляемая по формуле (3), лежит при этом в пределах  $40\text{--}60\ \text{nm}$ . Для областей вблизи границы фаз радиус изгиба составляет  $1\text{--}0.5\ \mu\text{m}$  (соответственно локальный удельный изгиб  $60\text{--}120\ \text{deg}/\mu\text{m}$ ). Измерения толщины по методу изгибных контуров вблизи границы аморфная фаза—закристаллизованная пленка не проводились, так как в этой области не выявляются вторичные максимумы контуров в темном поле, однако прямым наблюдением (сгибы, разрывы пленки) толщина была оценена как  $10\text{--}15\ \text{nm}$ .

Изменение средней толщины пленки (градиент толщины) в образце хорошо видно непосредственно на экране просвечивающего электронного микроскопа по уменьшению общей яркости изображения с продвижением вглубь образца: с ростом толщины снижается прозрачность образца для электронного пучка и, как следствие, снижается интенсивность изображения. Также наблюдается постепенный рост содержания сурьмы на плоскости образца по мере продвижения от островков к максимально толстым участкам (в том числе с прохождением границы аморфной и кристаллической фаз и зоны образования сплошной пленки за счет роста размеров, числа и связности островков Sb).

### 3.3. Кристаллографические ориентировки в пленке Sb

На участках сплошной пленки сурьмы в ней проявляются протяженные изгибные контуры, часто пересекающиеся с образованием зонно-осевых картин. В структурах вблизи центра кристаллизации (пакеты кристаллитов и неупорядоченные участки) преобладает ориентировка оси зоны  $[\bar{1}11]$ . С приближением к границе аморфной и кристаллической фаз преобладает ориентировка  $[001]$ ; как правило, только эта ориентировка обнаруживается в области лабиринтных структур границы.

Было обнаружено, что вблизи границы фаз в пленке азимутальные разориентировки решетки малы, порядка единиц градусов, и редки в пределах одной ячейки предметной сетки (на расстоянии десятков  $\mu\text{m}$ ) (рис. 4).

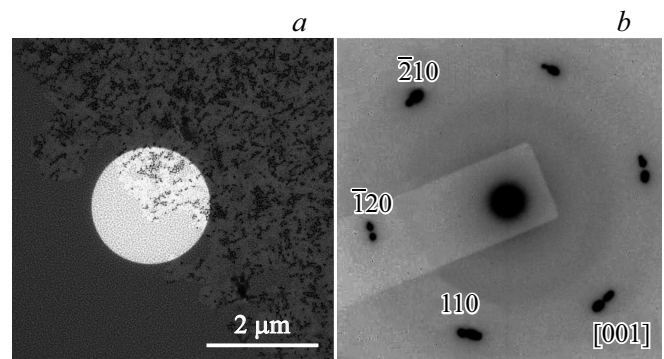


Рис. 4. *a* — ПЭМ-снимок участка границы аморфной и кристаллической фаз при малом увеличении со следом селекторной диафрагмы; *b* — электронограмма области, выделенной диафрагмой на рис. 4, *a*.

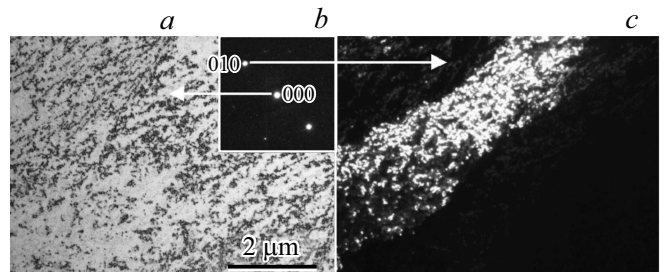


Рис. 5. *a* — ПЭМ-снимок участка границы аморфной и кристаллической фаз в режиме светлого поля; *b* — электронограмма участка с отмеченными для съемок рефлексами; *c* — снимок участка в режиме темного поля (видны домены с разной ориентировкой решетки).

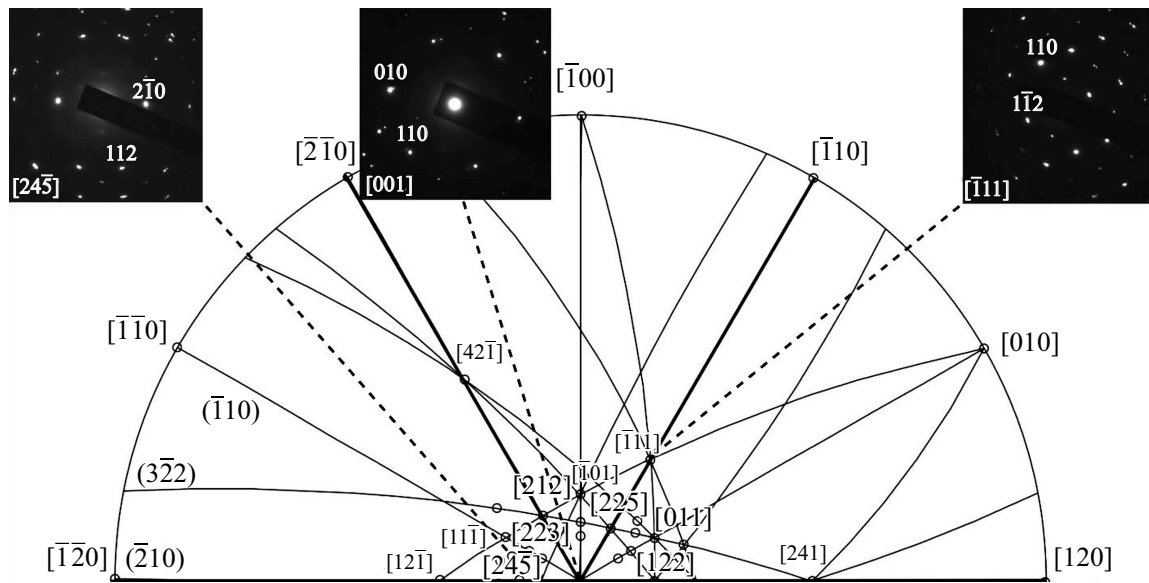
Встречаются разориентировки оси зоны от положения, перпендикулярного пленке, выявляемые в виде доменов ориентировки в темном поле (рис. 5).

Для областей, близких к центру кристаллизации, была построена стереографическая проекция с нанесением некоторых изгибных контуров и преобладающих зонно-осевых картин с осью зоны  $[001]$  в центре (рис. 6), соответствующей более плотной упаковке перпендикулярных ей кристаллографических плоскостей.

## Заключение

Выявлены редкие центры кристаллизации в областях пленки, имеющих наибольшую толщину. Кристаллизация распространяется в области меньшей толщины, до границы лабиринтной структуры, образованной связными островками конденсированного вещества.

По данным измерений изгибных контуров, в образце сурьмы был выявлен значительный внутренний изгиб кристаллической решетки, до  $120\ \text{deg}/\mu\text{m}$ , ее преимущественно упругое искривление вокруг оси, лежащей в плоскости пленки, соответствующее трансротационным микрокристаллам [10]. Эти значения велики, но находят-



**Рис. 6.** Стереографическая проекция некоторых кристаллографических плоскостей (соответствующих парам ярких контуров на микрофотографиях) и выявляемых на электронограммах осей зон (обозначены черной точкой, в том числе  $[001]$  в центре).

ся в пределах возможных для упругой деформации тонких кристаллов. Данная особенность ранее выявлялась для тонких пленок различных материалов, например, селена и его соединений [13], оксида железа [14] и некоторых практически важных материалов, исследованных в других группах [15–18].

Показано, что в исследуемом случае с уменьшением толщины кристаллической пленки радиус изгиба (вокруг оси, лежащей в плоскости образца) уменьшался на порядок, от  $\sim 5$  до  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ . Зависимость радиуса изгиба от толщины пленки ранее наблюдалась и для других материалов.

В образцах выявлено текстурирование в виде пакетов более или менее вытянутых кристаллитов, как правило, с близкими кристаллографическими ориентировками, возникающее в результате распространения кристаллизации из редких центров кристаллизации. С уменьшением толщины кристаллической пленки сильно меняется аспектное отношение длины к ширине для кристаллитов. Его определяли, сопоставляя снимки с увеличением порядка  $\times 5000$  для определения ширины кристаллов и с увеличением порядка  $\times 300$ – $\times 500$  — для оценки длины. Оно растет от 10 до примерно  $10^3$ .

В результате расшифровки большинства электронограмм установлено, что для лабиринтных структур и областей малой толщины сплошной пленки наиболее характерна ориентировка оси зоны  $[001]$ . В областях наибольшей толщины, вблизи центров кристаллизации, в пакетах параллельных кристаллитов более характерна ориентировка  $[\bar{1}11]$ ; в „неупорядоченных“ кристаллизованных областях между пакетами выявляются также ориентировки  $[001]$  и некоторые другие, в том числе  $[101]$ ,  $[225]$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 19-32-90255 и 20-02-00906.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.H.B. Stiddard. *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1157 (1985).
- [2] K.L. Chaudhary, R. Kumar, A.K. Chopra. *Defence Science J.*, **50** (4), 411 (2000).
- [3] M. Hashimoto, K. Kambe. *Thin Solid Films*, **94**, 185 (1982).
- [4] N. Kaiser. *Phys. Stat. Sol. A*, **81** (99), 99 (1984).
- [5] M. Hashimoto. *Thin Solid Films*, **115**, 309 (1984).
- [6] M. Hashimoto. *Thin Solid Films*, **113**, 25 (1984).
- [7] H. Muller. *Phys. Stat. Sol. A*, **66** (199), 199 (1981).
- [8] H. Muller. *Phys. Stat. Sol. A*, **70** (249), 249 (1982).
- [9] П. Хирш. *Электронная микроскопия тонких кристаллов* (Мир, М., 1968)
- [10] V.Yu. Kolosov, A.R. Thölen. *Acta Mater.*, **48**, 1829 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00471-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00471-1)
- [11] P. Delavignette, R.W. Vook. *Phys. Stat. Sol.*, **3**, 648 (1963).
- [12] I.E. Bolotov, V.Yu. Kolosov. *Phys. Stat. Sol. A*, **69**, 85 (1982).
- [13] В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников. *Поверхность*, **2**, 70 (2000).
- [14] V.Yu. Kolosov, A.R. Thölen. *Nanostructured Materials*, **9**, 323 (1997).
- [15] B.J. Kooi, J.T.M. De Hosson. *J. App. Phys.*, **95**, 4714 (2004).

- [16] P. La Fata, F. Torrisi, S. Lombardo, G. Nicotra, R. Puglisi, E. Rimini. *J. App. Phys.*, **105** (8), 123 (2009).
- [17] V. Longo, M.A. Verheijen, F. Roozeboom, W.M.M. Kessels. *ECS J. Sol. St. Sci. Tech.*, **2** (5), 120 (2013).
- [18] A. Alberti, C. Bongiorno, B. Cafra, G. Mannino, E. Rimini, T. Metzger, C. Mocuta, T. Kammler, T. Feudel. *Acta Cryst. B*, **61**, 486 (2005).