

На правах рукописи



Воробьев Юрий Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТОНКИХ АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ
ХАЛЬКОГЕНИДНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$**

Специальность 01.04.10 — Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Рязань
2017

Работа выполнена на кафедре микро- и нанoeлектроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Рязанский государственный радиотехнический университет» (ФГБОУ ВО «РГРТУ»), г. Рязань.

Научный руководитель: Вишняков Николай Владимирович, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры микро- и нанoeлектроники ФГБОУ ВО «РГРТУ».

Официальные оппоненты: Цэндин Константин Дамдинович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН;

Андреев Владимир Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры конструирования и производства электронной аппаратуры Калужского филиала МГТУ имени Н.Э. Баумана.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники».

Защита состоится 13 марта 2018 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.211.03 при ФГБОУ ВО «РГРТУ» по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1, зал Ученого совета РГРТУ (<http://www.rsreu.ru/ru/contacts>).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «РГРТУ» по адресу <http://www.rsreu.ru/ru/post-graduate/dissertatsii>.

Автореферат разослан «_____» _____ 20____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.211.03,

д.ф.-м.н., профессор  Чиркин Михаил Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Технологии хранения информации всегда играли ведущую роль в развитии научно-технического прогресса благодаря важности своих функций — сохранению, накоплению и передаче информации. Поэтому одной из основных характеристик запоминающих устройств (ЗУ) является надежность хранения информации. Время, в течение которого обеспечивается надежное сохранение данных в ЗУ, зависит от множества факторов. Современные устройства могут испытывать действие повышенных температур, электромагнитных и радиоактивных излучений; влияние внешних электрических цепей также может отрицательно сказываться на надежности хранения данных. Любая технология ЗУ характеризуется собственным набором естественных процессов, приводящих к потере информации. Для Flash-памяти, наиболее распространенного сейчас типа энергонезависимых ЗУ, таким процессом является потеря заряда, накопленного при записи информации. Причины потерь связаны с особенностями конструкции и технологии изготовления этих устройств, вследствие которых возникают каналы утечки заряда.

В настоящее время развиваются новые способы хранения информации и архитектуры ЗУ. Один из таких способов — использование способности некоторых материалов, в частности, халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), к быстрому и обратимому фазовому переходу между аморфным и кристаллическим состояниями под действием внешних воздействий. Соответствующий тип ЗУ получил название «фазовая память» (ФП). Существенные различия в свойствах фазовых состояний материала позволяют надежно различать их, обеспечивая бинарное хранение информации. Современные образцы устройств ФП, обладая одновременно высоким быстродействием и энергонезависимостью, сочетают в себе характеристики оперативных и постоянных ЗУ. Однако для реализации возможности перехода к повсеместному использованию устройств ФП требуется, в частности, оценить их надежность.

Для оценки надежности хранения информации в энергонезависимых ЗУ чаще всего применяются непрямые методы, основанные на изучении фундаментальных физических явлений, приводящих к потере информации. В устройстве ФП таким явлением является самопроизвольный фазовый переход активного материала или его части. Переход из кристаллического состояния в аморфное маловероятен, так как первое является термодинамически более выгодным. Однако переход из аморфного в кристаллическое состояние может происходить спонтанно. В этой связи, кристаллизация активного материала в

ячейке ФП является наиболее вероятной причиной потери информации. Поэтому изучение механизмов спонтанной кристаллизации при тепловых и световых воздействиях в материалах ФП и построение физико-математической модели этих процессов позволит глубже понять и эффективнее прогнозировать причины отказа энергонезависимых ЗУ на фазовых переходах.

Степень разработанности темы

Традиционный подход к математическому моделированию кристаллизации, предполагающий описание процесса как функции доли кристаллической фракции от времени, был заложен в работах советского математика А.Н. Колмогорова [1]. Такой подход с успехом применялся для систем, многократно превосходящих размер типичного кристаллического зародыша. Однако для малых систем он оказывается неприменимым, о чем указывал и сам А.Н. Колмогоров. Микроскопические объемы трансформирующегося материала в ячейке ФП и наличие гетерогенных границ делают допущения, лежащие в основе классического подхода, неприменимыми. Кроме того, наличие границ может приводить к видоизменению самих механизмов кристаллизации. Таким образом, существуют значительные ограничения применимости существующих модельных взглядов к оценке надежности хранения информации в ЗУ ФП. В свою очередь, это требует развития существующей теории и ее адаптации к условиям функционирования ячеек ФП.

К настоящему времени разработан ряд подходов к описанию процесса кристаллизации в ограниченных системах. В их числе как аналитические решения [2, 3], так и численные модели [4, 5], позволяющие описывать кристаллизацию в сферических объемах и пленках. К ограничениям отдельных подходов можно отнести отсутствие учета действия нескольких механизмов кристаллизации, возможность применения только в случае относительно большого числа центров кристаллизации, чрезмерное упрощение модельных взглядов на явление. В силу этих ограничений, применимость существующих на настоящий момент моделей к условиям функционирования элементов ФП может являться необоснованной, о чем свидетельствуют значительные противоречия результатов разных исследовательских групп, продемонстрированные, в частности, в обзоре [6].

Цель и задачи диссертации

Целью работы являлось развитие представлений о физических процессах, наблюдаемых при кристаллизации тонких аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в изотермических условиях.

Задачами, потребовавшими решения для достижения поставленной цели, являлись:

1. Разработка математической модели изотермической кристаллизации материала аморфной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с учетом влияния на процесс границ пленки и совокупного действия различных механизмов зародышеобразования в материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.
2. Разработка методики идентификации механизма зародышеобразования, приводящего к кристаллизации пленок материалов ФП в изотермических условиях и его апробация применительно к $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.
3. Проведение экспериментальных исследований процесса кристаллизации в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при различных режимах воздействия.
4. Сопоставление данных теоретического моделирования с результатами экспериментов по кристаллизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Предмет и объект исследования

Предметом исследований являются физические явления в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, связанные с кристаллизацией этого материала, индуцируемой световым или тепловым воздействием, и влияние на них параметров воздействий, а также структуры объекта исследования. Объектом исследования выбраны тонкопленочные структуры на основе халькогенидного полупроводникового соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Методология и методы исследования

Для изучения морфологических свойств поверхности объекта исследования применялись методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для определения механизма кристаллизации исследовались оптические свойства поверхности пленок с помощью оптической световой микроскопии отражения (ОМ). Для наблюдения результатов кристаллизации в объеме пленок использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Определение среднего размера кристаллических зерен проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Энергодисперсионный (ЭДА) и рентгенофлуоресцентный (РФА) методы использовались для определения элементного состава исследуемого материала. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) позволила установить наличие изменений структуры материала, вызванные энергетическим воздействием. Для модификации объекта исследования использовались методы изотермического резистивного отжига, сканирование лазерным лучом.

При моделировании кристаллизации использовался вероятностный подход А.Н. Колмогорова. При разработке методики определения механизма зароды-

шеобразования использовался метод линейной регрессии. Обработка спектроскопических экспериментальных данных производилась с помощью численного метода поиска оптимумов функции (метод Левенберга-Марквардта). Сопоставление экспериментальных данных с результатами теоретического моделирования производилось с помощью методов численного интегрирования (квадратурный метод Гаусса) и поиска корней функции (метод Ньютона).

Научная новизна результатов, полученных в диссертации

1. Разработана математическая модель изотермической кристаллизации тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, особенностью которой является учет действия границ пленки на распределение кристаллической фазы по толщине пленки при условиях возникновения новых центров кристаллизации в объеме как сфер ненулевого радиуса и их изотропного роста.
2. Разработана математическая модель изотермической кристаллизации тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, особенностью которой является учет действия границ пленки на распределение кристаллической фазы по толщине пленки при условиях возникновения новых центров кристаллизации на границах пленки как сферических куполов ненулевого радиуса и их росте при сохранении постоянной величины краевого угла.
3. Разработана методика определения механизма фазовой трансформации материала пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного состояния в кристаллическое, основанная на выборе по максимальному значению критерия Фишера степени полинома, аппроксимирующего временную зависимость логарифма доли аморфной фазы на поверхности пленки: 3-я степень полинома указывает на механизм образования центров кристаллизации на поверхности пленки, а 4-я — в ее объеме.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Разработанные математические модели изотермической кристаллизации тонких аморфных пленок, учитывающие особенности характера кристаллизации ограниченных объемов материала, позволяют предсказывать закономерности течения этого процесса при работе устройств ФП.
2. Полученные математические соотношения могут быть использованы при моделировании процесса долговременного хранения информации в элементе ФП, а также для оценки влияния параметров активного материала на этот процесс.

3. Предложенная математическая модель кристаллизации может быть использована для контроля фазового состояния материала при проведении технологической операции термического отжига при изготовлении полупроводниковых приборов.
4. Разработанная методика идентификации механизма зародышеобразования, приводящего к кристаллизации приповерхностных слоев тонкой пленки материала ФП при изотермическом отжиге, может быть использована при разработке материалов ФП с модифицированным механизмом зародышеобразования.

Обоснованность и достоверность результатов исследований

Обоснованность результатов исследования обеспечивается применением широко апробированных в современной научной практике аналитических (АСМ, ПЭМ, ЭДА, РСА, РФА, КРС, ОМ) и численных математических (квадратурный метод Гаусса, метод Ньютона, метод Левенберга-Марквардта, линейная регрессия) методов. Результаты исследования обсуждались на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Достоверность результатов исследования обеспечивается применением современного высокоточного исследовательского оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РГРТУ, лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатории химии координационных соединений Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии комплекса НБИКС-технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Результаты работы согласуются с результатами отечественных и зарубежных авторов и не противоречат им. Получено совпадение результатов теоретических исследований с экспериментальными данными.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Физический механизм и модель перехода материала пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного состояния в кристаллическое в изотермических условиях при образовании центров кристаллизации в объеме материала, позволяющая вычислять вероятность нахождения любой точки объема пленки в составе кристаллической фракции в произвольный момент времени.

2. Физический механизм и модель перехода материала пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного состояния в кристаллическое в изотермических условиях при образовании центров кристаллизации на границе объема, позволяющая вычислять вероятность нахождения любой точки объема пленки в составе кристаллической фракции в произвольный момент времени.
3. Способ идентификации механизма образования центров кристаллизации в пленке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, заключающийся в определении на основе максимального значения критерия Фишера степени полинома, аппроксимирующего временную зависимость логарифма доли аморфной фазы на поверхности пленки: 4-я степень отвечает образованию зародышей в объеме пленки, а 3-я — на ее поверхности.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация содержит результаты экспериментальных и теоретических исследований физических свойств тонкопленочных структур на основе полупроводникового соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в кристаллическом и некристаллическом состояниях. Основное внимание уделено исследованию происходящего в них процесса фазового перехода из аморфной в кристаллическую фазу, его влиянию на структурные, морфологические, оптические свойства материала и поверхностей раздела экспериментальных тонкопленочных структур. Изучено влияние границ раздела на динамику кристаллизации. Приведены способы и результаты моделирования процессов, сопровождающих фазовые переходы в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Для подтверждения теоретических выводов проведены экспериментальные исследования тонкопленочных структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при тепловом и лазерном воздействиях. Результаты, полученные в работе, раскрывают особенности механизмов процессов, происходящих в материалах ФП, что может быть использовано при разработке ЗУ.

Личный вклад автора

Автор диссертации принимал участие в постановке экспериментов и их проведении, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, создании теоретических моделей, написании научных статей в составе авторского коллектива и подготовке их к публикации, представлял доклады по теме диссертации на конференциях. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну диссертационной работы, получены автором лично.

Апробация и реализация результатов диссертации

Основные результаты работы представлялись на следующих конференциях: 9-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и

молодых ученых «Нанодиагностика» (2017, Рязань), 10-я международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (2016, Санкт-Петербург), 26th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (2015, Ахен, Германия), 3-я научно-техническая конференция «Наука настоящего и будущего» (2015, Санкт-Петербург), 7-я всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (2014, Рязань), всероссийская межвузовская конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Инновации. Энергосбережение. Право» (2013, Москва).

Результаты работы использованы при выполнении НИР: гранты РФФИ №14-03-00314 и №17-03-00450, государственные контракты с Минобрнауки РФ №14.513.11.0138, №16.522.11.7033, №16.552.11.7086 и №14.В37.21.1102.

Публикации

Общее число публикаций автора — 66. Из них по теме диссертации — 11, включая 4 публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК и 7 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Текст диссертации изложен на 160 страницах текста, включает 9 таблиц, 51 рисунок, список цитируемых источников из 218 наименований, а также одно приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается общая характеристика работы, сформулированы цели и задачи диссертации, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит описание технологии ФП, основанной на обратимых фазовых переходах активного материала, относящегося к группе халькогенидных полупроводников, между кристаллическим и некристаллическим состояниями. Показано, что именно переход из некристаллического в кристаллическое состояние во многом определяет по-

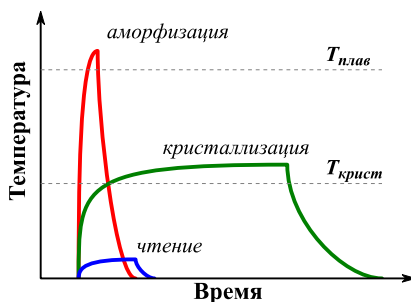


Рисунок 1 – Температурные режимы основных операций в устройстве ФП

требительские качества подобных устройств. Кристаллизация является наиболее инерционным процессом функционирования устройства ФП (рисунок 1) и определяет его быстродействие. Энергозатраты на кристаллизацию имеют решающее влияние на энергоэффективность. Кроме того, кристаллизация аморфного материала является спонтанным процессом, что может снижать надежность хранения информации. Рассмотрены теоретические основы термодинамики и кинетики процесса кристаллизации в аморфных материалах, используемые в дальнейшем для разработки математической модели кристаллизации в тонких аморфных пленках. Особое внимание в главе уделено вопросам, связанным с кристаллизацией халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ как широко применяемого материала ФП. Продемонстрировано, что на сегодняшний день отсутствует общепринятая точка зрения на кристаллизацию этого материала. Обозначены проблемы, связанные с применимостью классических моделей динамики процесса кристаллизации к современным наноразмерным системам. В частности, не учитывается влияние границ области, заполненной кристаллизующимся материалом, на течение кристаллизации, а также возможность зародышеобразования на границах области. Материал, изложенный в главе, является основой дальнейших теоретических и экспериментальных исследований, изложенных в последующих главах.

Вторая глава посвящена разработке математической модели кристаллизации материала тонких аморфных пленок. Модель основывается на вероятностном подходе к описанию кристаллизации, заложенном в работе А.Н. Колмогорова [1]. Данный подход подразумевает описание кристаллизации как процесса постепенного образования центров кристаллизации в объеме материала и их последующего роста, что в конечном итоге приводит к постепенному заполнению объема материала его кристаллической фракцией. В настоящей работе данный подход применяется к решению задачи о кристаллизации плоскопараллельного слоя.

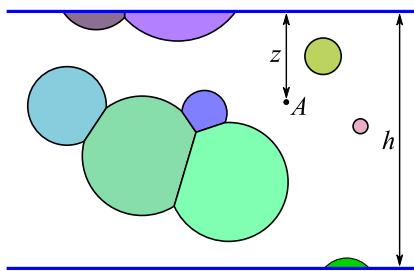


Рисунок 2 – Схематическое изображение кристаллизации

параллельного слоя. При постановке модельной задачи используются следующие начальные допущения:

- рассматривается трансформация материала неограниченной по площади пленки равномерной толщины из аморфного состояния в кристаллическое;
- в материале, находящемся в аморфном состоянии, происходит

образование центров кристаллизации: в объеме пленки (объемное зародышеобразование) и на обеих ее границах (поверхностное зародышеобразование) с известной скоростью возрастания их концентрации (рисунок 2);

- размер каждого зародыша в момент возникновения равен некоторому фиксированному значению;
- образованные в объеме зародыши имеют форму сфер, а образованные на границе — сферических куполов (рисунок 2);
- после образования зародыша начинается его рост с известной скоростью увеличения радиуса сферы.

Случаи кристаллизации материала пленки толщиной h при объемном и поверхностном зародышеобразовании рассмотрены по отдельности. Выражения (1) и (2), полученные в каждом из случаев, позволяют вычислять вероятность p произвольной точки A в объеме пленки (рисунок 2) принадлежать кристаллической фракции (вероятность кристаллизации).

При решении модельной задачи рассматривалась произвольная точка A в объеме пленки (рисунок 2). Так как фазовая трансформация происходит путем образования и роста центров кристаллизации, существует участок материала, образование центра кристаллизации в котором в момент времени t_0 приведет к вхождению точки A в кристаллическую фазу в момент времени t . Искомое решение было найдено путем интегрирования по всем возможным значениям t_0 .

Для объемного зародышеобразования

$$p^{hom}(t) = \begin{cases} p_{\infty}(t), & z \leq h - (r_0 + ct) \cap z \geq r_0 + ct, \\ p_{\infty/2}(t), & z \leq h - (r_0 + ct) \cap z < r_0 + ct, \\ p_{-}(t), & z > h - (r_0 + ct), \end{cases} \quad (1a)$$

$$p_{\infty}(t) = 1 - \exp \left[-\frac{\pi J}{3c} [(r_0 + ct)^4 - r_0^4] \right], \quad (1b)$$

$$p_{\infty/2}(t) = 1 - \exp \left[\frac{\pi J}{3c} (r_0^4 - z^4) - \frac{\pi J}{6c} (r_0 + ct + z)^3 (r_0 + ct - z) \right], \quad (1c)$$

$$p_{-}(t) = 1 - \exp \left[\frac{\pi J}{3c} (r_0^4 - z^4) - \frac{\pi J h^3}{6c} (h - 2z) + \right. \\ \left. + \frac{\pi J h}{3c} (r_0 + ct + z)(h - z - (r_0 + ct))(h - 2z + (r_0 + ct)) \right], \quad (1d)$$

где p^{hom} — вероятность кристаллизации в пленке при объемном зародышеобразовании; p_{∞} — вероятность кристаллизации без учета влияния границ пленки; $p_{\infty/2}$ — вероятность кристаллизации с учетом влияния ближайшей к точке A границы пленки; p_{-} — вероятность кристаллизации с учетом влияния обеих

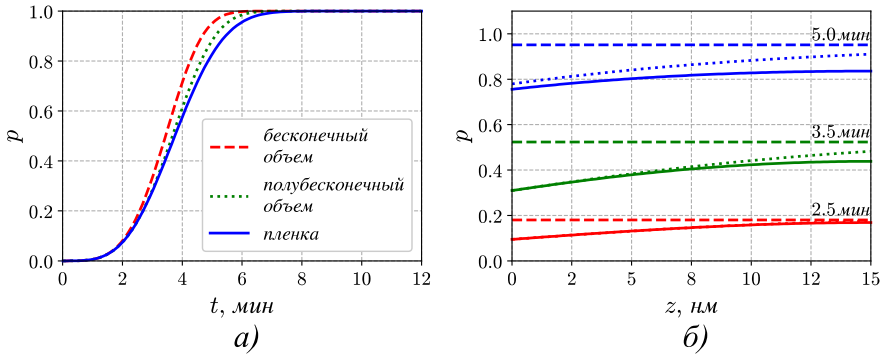


Рисунок 3 – Зависимость вероятности кристаллизации от времени t (а) и координаты z (б) при объемном зародышеобразовании

границ пленки; r_0 — радиус кристаллического зародыша в момент возникновения; c — скорость роста центров кристаллизации; J — скорость объемного зародышеобразования.

На рисунке 3 приведены результаты расчетов для случая объемного характера зародышеобразования в материале. Толщина слоя принята в расчетах равной 30 нм. На рисунке 3, а показана ситуация для точки на расстоянии 10 нм от ближайшей к ней границы. Штриховой линией показан случай кристаллизации бесконечного объема материала, пунктирной — полубесконечного, а сплошной — пленки. Моделирование показывает, что наличие границы области вблизи рассматриваемой точки снижает скорость кристаллизации, что становится особенно заметным на поздних стадиях фазового перехода. Кроме того, чем ближе рассматриваемая точка расположена к границе, тем сильнее выражается замедление. На ранней стадии кристаллизации (2,5 минуты на рисунке 3, б) случаи кристаллизации полубесконечного объема и слоя неотличимы, что говорит о том, что лишь одна граница пленки оказывает свое влияние на процесс в этом случае. С течением времени (3,5 и 5 минут на рисунке 3, б) вклад второй границы пленки становится заметным.

При описании поверхностного зародышеобразования в качестве формы центров кристаллизации используется сферический купол. Рассматривается случай кристаллизации полубесконечного объема как наиболее наглядный. Полученное для этого случая решение имеет вид

$$p^{het} = \begin{cases} p_- & , p_- \geq 0, \\ 0 & , p_- < 0, \end{cases} \quad (2a)$$

$$p_- = 1 - \exp \left[\frac{\pi I}{3c} (r_0^3 - (r_0 + ct)^3) - \frac{\pi I}{3c \cdot \cos \theta} ((r_0 \cos \theta + z)^3 - (r_0 \cos \theta + ct \cdot \cos \theta + z)^3) \right], \quad (2b)$$

где p^{het} — вероятность кристаллизации в полубесконечном объеме; p_- — вспомогательная функция; I — скорость поверхностного зародышеобразования; θ — краевой угол центра кристаллизации.

Результаты расчетов показаны на рисунке 4. Заполнение рассматриваемого объема кристаллической фракцией происходит путем постепенного роста кристаллического слоя от границы, на которой происходит образование центров кристаллизации, вглубь области. Поэтому для заданного ненулевого момента времени существует временной интервал, для которого вероятность кристаллизации равна нулю (рисунок 4, а). Для малых времен (4 минуты на рисунке 4, б) значение вероятности кристаллизации на границе ($z = 0$) меньше единицы, что означает нарушение сплошности растущего от поверхности слоя кристаллической массы. С течением времени степень заполнения поверхности кристаллической массой постепенно возрастает и достигает единицы (6 минут на рисунке 4, б), после чего процесс кристаллизации можно рассматривать как рост своеобразной кристаллической пленки вглубь области кристаллизации. Таким образом, кристаллизация при поверхностном зародышеобразовании носит двухстадийный характер. На первой стадии определяющим является процесс зародышеобразования, тогда как вторая определяется исключительно ростом образованных на первой стадии центров кристаллизации.

Вероятностный подход к моделированию кристаллизации позволяет опи-

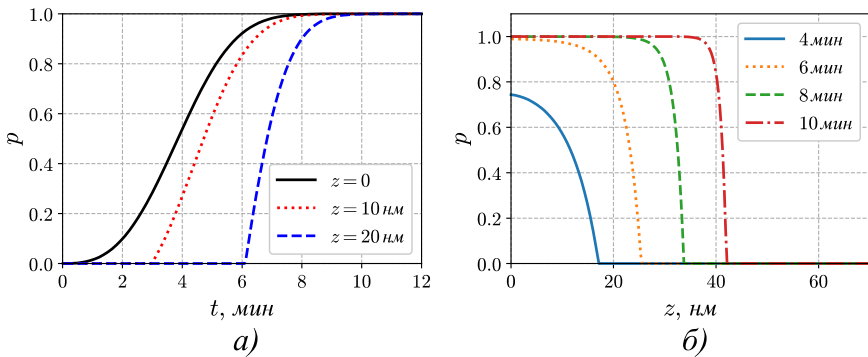


Рисунок 4 – Зависимость вероятности кристаллизации от времени t (а) и координаты z (б) при поверхностном зародышеобразовании

сать процесс с участием обоих механизмов, пользуясь теоремами о сложении и умножении вероятностей. Итогом одновременного действия механизмов возникновения зародышей является сложный характер заполнения рассматриваемой области кристаллической фракцией.

Разработанная математическая модель позволяет рассчитывать величины, которые характеризуют кристаллизацию материалов:

- долю кристаллической фракции в объеме материала, которая может быть использована при интерпретации результатов термического анализа, температурной зависимости удельного сопротивления материалов с изменением фазового состояния, анализе надежности устройств ФП;
- концентрацию зерен поликристаллического материала, что позволяет анализировать результаты исследования материалов методом дифракции рентгеновских лучей;
- среднее время кристаллизации, являющееся эффективным параметром скорости протекания этого процесса.

Свойства материала характеризуются в рамках модели параметрами зародышеобразования и роста центров кристаллизации.

Таблица 1 – Экспериментальные образцы

Наименование образца	Примечание
<i>substrate</i>	подложка
<i>initial</i>	исходная пленка
<i>180/0</i>	нагрев до 180°C и быстрое охлаждение
<i>150/15</i>	нагрев до 150°C и выдержка 15 мин
<i>150/180</i>	нагрев до 150°C и выдержка 180 мин
<i>160/30</i>	нагрев до 160°C и выдержка 30 мин
<i>170/30</i>	нагрев до 170°C и выдержка 30 мин
<i>180/30</i>	нагрев до 180°C и выдержка 30 мин
<i>220/30</i>	нагрев до 220°C и выдержка 30 мин
<i>laser</i>	обработка лазером

Третья глава содержит описание образцов тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, приготовленных для экспериментальных исследований, а также описание экспериментальных аналитических методов, используемых в работе. Пленки средней толщиной около 100 нм были нанесены методом термического испарения в вакууме на кремниевые подложки. Образцы подвергались изотермическому отжигу в воздушной атмосфере и отличались друг от друга режимами отжига (таблица 1). Партия образцов, кроме того, содержала исходную пленку, участок подложки, на которую происходило нанесение пленки, а также пленку $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с обработанной лазером

длиной волны 532 нм областью. Набор экспериментальных методов, задействованных в ходе исследований, включал оптическую микроскопию отражения, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния света, атомно-силовую микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию.

Особое внимание в главе уделено анализу температурного режима, создаваемого в пленке при нагревании со стороны подложки в воздушной атмосфере. Расчеты стационарного температурного поля для этого случая показали, что в пленке достигается близкое к равномерному распределение температуры.

Для регистрации временной зависимости доли кристаллической фракции на поверхности пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при ее отжиге предложено использовать световую видеомикроскопию отражения света. Выбор метода обусловлен существенным оптическим контрастом между аморфной и кристаллической фракциями исследуемого материала.

На основании полученных во второй главе математических выражений сформулирован способ и разработана методика определения механизма зародышеобразования, приводящего к кристаллизации приповерхностных слоев пленок материалов ФП. Выражения (1) и (2) позволяют вычислить зависимость доли кристаллической фракции на поверхности пленки ($z = 0$) от времени изотермического отжига. Анализ выражений показывает, что временная зависимость доли кристаллической фракции X_C на поверхности пленки, перестроенная в координатах $-\ln(1 - X_C) = f(t)$, представляет собой полином степени 4 при объемном зародышеобразовании и степени 3 при поверхностном. Выбор соответствующего экспериментальным данным полинома по критерию Фишера позволяет установить действующий при кристаллизации механизм образования центров кристаллизации.

В **четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований образцов тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Рисунки 5–9 показывают результаты исследования изменений, произошедших с материалом в результате различных режимов воздействия.

Дифрактограммы на рисунке 5 позволяют установить режимы отжига, приводящие к кристаллизации материала пленок. Этим режимам соответствует появление четко выраженных пиков на спектрах. Уширенная форма пиков указывает на поликристаллический характер структуры; значение уширения позволяет оценить средний размер кристаллических зерен около 14 нм.

Полученные спектры КРС (рисунок 6) могут быть удовлетворительно описаны суммой трех гауссовских пиков. Согласно литературным данным, кристаллизации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ характерен сдвиг этих пиков в сторону меньших волно-

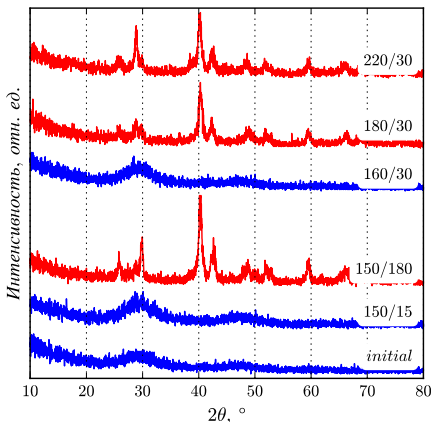


Рисунок 5 – Спектры дифракции рентгеновских лучей на экспериментальных образцах

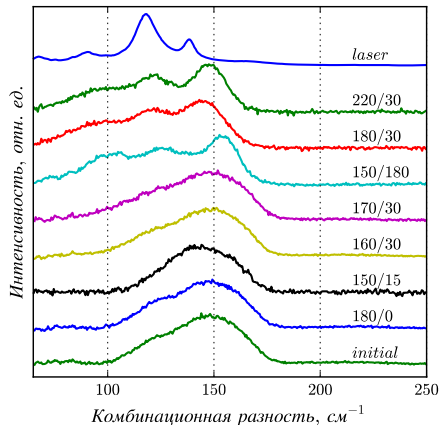


Рисунок 6 – Спектры КРС экспериментальных образцов

вых чисел. Результаты математической обработки спектров КРС (рисунок 7), позволяют таким образом определить фазу исследуемого материала, подтверждая результаты рентгеновской дифракции. Анализ результатов АСМ показал повышение среднеквадратичной шероховатости (RMS) пленки при кристаллизации (рисунок 8), что объясняется повышением зернистости материала.

Зависимость $X_c(t)$ измерялась в работе по результатам оптической микроскопии в процессе изотермического отжига пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при температуре 150°C . На рисунке 9 показан результат аппроксимации полученной зависимости функцией, соответствующей действию поверхностного механизма зародышеобразования при кристаллизации. Использование функции, соответствующей объемному зародышеобразованию, дает на 14% меньшее значение критерия Фишера. Полученные результаты позволили заключить, что за кристаллизацию в этом случае отвечал поверхностный механизм зародышеобразования.

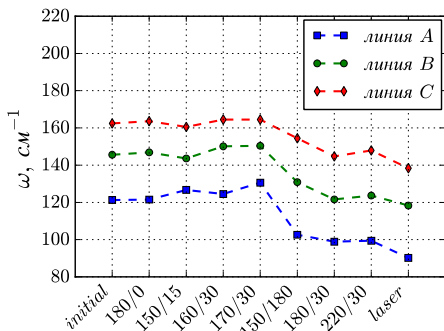


Рисунок 7 – Влияние режимов обработки на спектры КРС экспериментальных образцов

Изображения поперечного сечения пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, подвергнутых изотермическому отжигу при температуре 180°C в течение 30 минут и лазерному воздействию, показаны на рисунке 10. Изображения демонстрируют, что в обоих случаях кристаллизации подвергся лишь верхний слой материала вблизи свободной границы пленки, что подтверждает вывод о действии поверхностного механизма зародышеобразования при кристаллизации пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Разработанная в главе 2 модель кристаллизации при поверхностном зародышеобразовании позволила смоделировать течение этого процесса в экспериментальных образцах. На рисунке 11 приведены значения скорости зародышеобразования и скорости роста центров кристаллизации, обеспечивающие максимальное соответствие результатов моделирования и данных на рисунке 10, вместе с экспериментальными данными различных исследовательских групп [7–9]. Данные представлены в координатах Аррениуса, а прямая линия на графиках показывает результат аппроксимации литературных данных. Средняя температура материала в процессе лазерного воздействия оценивалась

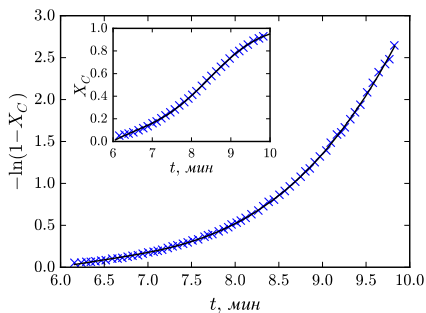
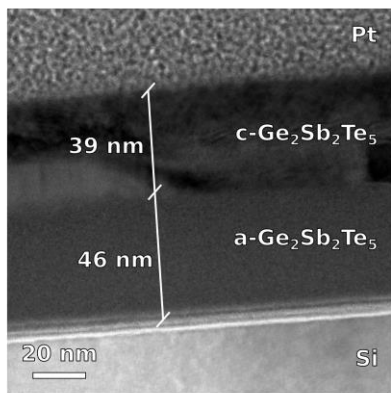
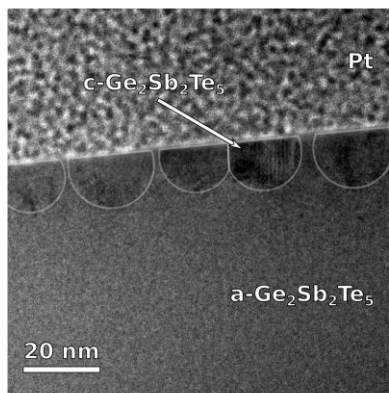


Рисунок 9 – Зависимость доли кристаллической фракции на поверхности пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от времени при температуре 150°C и результаты ее аппроксимации



a)



б)

Рисунок 10 – Результаты исследования методом ПЭМ образцов после изотермического отжига (*a*) и лазерного облучения (*б*)

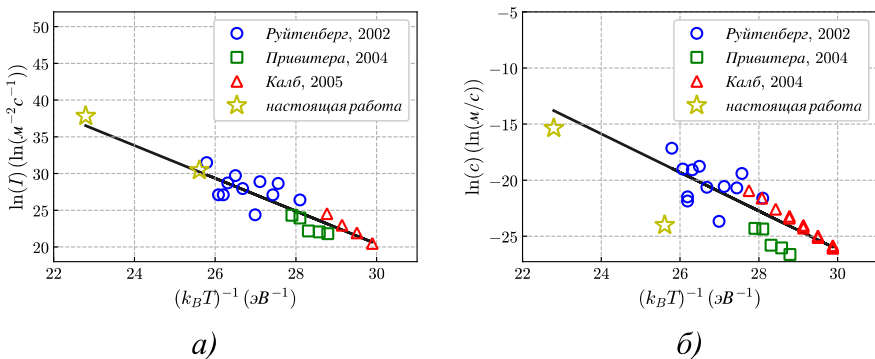


Рисунок 11 – Температурная зависимость скорости зародышеобразования (а) и роста (б) для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по данным [7–9], а также результатам настоящей работы

в рамках модели Аль-Адави [10]. Рисунок 11 показывает, таким образом, хорошее соответствие между разработанной моделью изотермической кристаллизации пленок, полученными в настоящей работе экспериментальными данными и результатами работ зарубежных коллективов авторов.

Заключение к работе содержит основные выводы по результатам теоретических и экспериментальных исследований и рекомендации по их использованию.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Проведен анализ современных подходов к описанию течения процесса кристаллизации пленок аморфных материалов ФП, в частности $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Выявлены существенные ограничения отдельных модельных взглядов: пренебрежение действием механизма поверхностного зародышеобразования и влиянием границ пленок на процесс кристаллизации, отсутствие учета одновременного действия нескольких механизмов зародышеобразования.
2. Разработана модель изотермической кристаллизации в тонких пленках. Модель учитывает сложный характер кристаллизации в ограниченных системах — влияние границ области на процесс и совокупный вклад объемного и поверхностного механизмов зародышеобразования. Математический аппарат модели описывает основные закономерности течения процесса кристаллизации в тонких аморфных пленках материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и позволяет прогнозировать его количественные характери-

стики: долю кристаллической фазы в объеме кристаллизующегося материала, концентрацию зерен поликристалла, среднее время кристаллизации.

3. Разработана методика идентификации механизма зародышеобразования, приводящего к кристаллизации тонкой пленки аморфного материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Методика основана на выборе по критерию Фишера степени полинома, соответствующего экспериментальной временной зависимости доли кристаллической фазы X_C на поверхности пленки в координатах $-\ln(1 - X_C(t))$ от времени t . Четвертая степень соответствует образованию центров кристаллизации в объеме пленки, а третья — на ее поверхности.
4. Проведены исследования экспериментальных образцов тонких аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, подвергнутых изотермическому отжигу, методами спектроскопии КРС и дифракции рентгеновских лучей. Установлено, что при постоянном времени выдержки (30 минут) повышение температуры отжига до 180°C способствует кристаллизации материала пленки. В то же время, при постоянной температуре отжига (150°C) в случае малого времени выдержки (15 минут) изменения структуры материала не происходит, тогда как более длительный интервал отжига (3 часа) приводит к кристаллизации. Таким образом, кристаллизация проявляет себя как инерционный термически активируемый процесс.
5. Оптическая микроскопия пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, подвергнутой отжигу при температуре 160°C в течение 30 минут, позволила определить наличие на ее поверхности микроскопических включений, обладающих большим коэффициентом отражения света, по сравнению с окружающими их участками. Трехмерные карты рельефа поверхности пленки, полученные с помощью АСМ, показали, что указанные включения являются углублениями около 1 нм. На основании литературных данных, показывающих повышение коэффициента отражения и плотности материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при его кристаллизации, сделан вывод о том, что наблюдаемые микроскопические включения являются центрами кристаллизации.
6. С применением предложенной методики идентификации механизма фазовой трансформации, действующего при кристаллизации пленок материалов ФП, установлено, что в пленке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при температуре 150°C центры кристаллизации образуются на ее поверхности.
7. Сопоставление результатов теоретического моделирования с экспериментальными данными по кристаллизации пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с помощью просвечивающего электронного микроскопа позволило оценить значе-

ния скоростей образования и роста центров кристаллизации в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Скорость зародышеобразования в условиях изотермического отжига при температуре 180°C составила $1,7 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$, скорость роста — $3,8 \times 10^{-11} \text{ м с}^{-1}$. При температуре 236°C в условиях лазерного сканирования получены значения $2,7 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ для скорости зародышеобразования и $2,1 \times 10^{-7} \text{ м с}^{-1}$ для скорости роста. Полученные результаты согласуются с опубликованными данными других исследовательских групп.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По основным научным результатам диссертационного исследования опубликованы:

- В журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования:
 1. Isothermal crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphous thin films and estimation of information reliability of PCM cells / S. Kozyukhin, **Yu. Vorobyov**, A. Sherchenkov, A. Babich, N. Vishnyakov, O. Boytsova // Phys. status solidi. 2016. Vol. 213, № 7. P. 1831–1838.
- В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по группе научных специальностей 01.04.00 – физика:
 2. Исследование влияния висмута на шумовые свойства микроструктур на основе соединения $(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}\text{Bi}_x$ / А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов, Н.Б. Рыбин, **Ю.В. Воробьев** // Вестник РГРТУ. 2014. № 4 (вып. 50) Ч. 2. С. 95–100.
 3. Исследование состава и толщины пленок Ge-Sb-Te с помощью рентгеновского анализа и атомно-силовой микроскопии / А.П. Авачев, Т.Г. Авачева, Н.В. Вишняков, **Ю.В. Воробьев**, В.В. Гудзев, М.В. Мальцев, Н.Б. Рыбин // Вестник РГРТУ. 2013. № 4 (вып. 46). С. 79–82.
 4. Экспериментальное исследование структуры поверхности и электрофизических свойств пленок GST225 / А.П. Авачёв, Н.В. Вишняков, **Ю.В. Воробьев**, Ю.В. Воробьева, К.В. Митрофанов // Вестник РГРТУ. 2012. № 2 (вып. 40). С. 107–110.
- В материалах международных конференций:

5. Влияние висмута на параметры оптической записи в структурах на основе аморфных тонких пленок $(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{100-x}\text{Bi}_x$ / Н.В. Вишняков, **Ю.В. Воробьев**, С.П. Вихров, Н.М. Толкач, С.А. Козюхин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2016. С. 136–137.
 6. Модель изотермической кристаллизации наноразмерных пленок материалов фазовой памяти / Н.В. Вишняков, **Ю.В. Воробьев**, С.А. Козюхин, Н.М. Толкач, А.В. Ермачихин, С.П. Вихров // Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2016. С. 169–171.
 7. Isothermal crystallization of GST225 amorphous thin films and estimation of information reliability of PCM cells / S. Kozyukhin, A. Sherchenkov, A. Babich, **Y. Vorobyov**, N. Vishnyakov, O. Boytsova // 26th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors. Aachen, Germany, 2015. P. 67–68.
- В материалах всероссийских конференций:
8. Модель кристаллизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / **Ю.В. Воробьев**, Н.В. Вишняков, С.А. Козюхин // Труды IX Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению "Диагностика наноматериалов и наноструктур". Том II. Рязань: РГРТУ, 2017. С. 99–101.
 9. Применение метода комбинационного рассеяния света для исследования фазовых переходов в пленках структуры Ge-Sb-Te / Н.М. Толкач, Н.В. Вишняков, **Ю.В. Воробьев**, А.Д. Маслов // III научно-техническая конференция «Наука настоящего и будущего». Санкт-Петербург, 2015. С. 236–238.
 10. Повышение точности методов атомно-силовой микроскопии / **Ю.В. Воробьев**, Н.В. Вишняков, Н.М. Толкач, Н.Б. Рыбин // VII всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань, 2014. Т. 3. С. 39–42.
 11. Конструкции микросхем энергонезависимой фазовой памяти для энергоэффективных электронных устройств / **Ю.В. Воробьев**, Ю.В. Воробьева // Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Инновации. Энергосбережение. Право». Москва, 2013. С. 10–13.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Известия Российской академии наук. Серия математическая. 1937. Т. 1, № 3. С. 355–359.
2. Alekseechkin N.V. On the kinetics of phase transformation of small particles in Kolmogorov's model // *Condens. Matter Phys.* 2008. Vol. 11, № 4. P. 597–613.
3. Weinberg M.C., Kapral R. Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 91, № 11. P. 7146–7152.
4. Russo U., Ielmini D., Lacaita A.L. A Physics-Based Crystallization Model for Retention in Phase-Change Memories // 2007 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 45th Annual. IEEE, 2007. Vol. i. P. 547–553.
5. Kelton K.F. Numerical model for isothermal and non-isothermal crystallization of liquids and glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* 1993. Vol. 163, № 3. P. 283–296.
6. Senkader S., Wright C.D. Models for phase-change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in optical and electrical memory devices // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, № 2. P. 504.
7. Ruitenberg G., Petford-Long A.K., Doole R.C. Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, № 6. P. 3116–3123.
8. Privitera S. et al. Crystal nucleation and growth processes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, № 22. P. 4448–4450.
9. Kalb J.A., Spaepen F., Wuttig M. Atomic force microscopy measurements of crystal nucleation and growth rates in thin films of amorphous Te alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, № 25. P. 5240–5242.
10. El-Adawi M.K., Abdel-Naby M.A., Shalaby S.A. Laser heating of a two-layer system with constant surface absorption: an exact solution // *Int. J. Heat Mass Transf.* 1995. Vol. 38, № 5. P. 947–952.

В о р о б ь е в Юрий Владимирович

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТОНКИХ АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ
ХАЛЬКОГЕНИДНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 26.12.17

Формат 60×84/16

Тираж 100 экз.

Рязанский государственный радиотехнический университет.
390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.