

Электронно-микроскопические исследования структуры тонких эпитаксиальных слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, выращенных на подложке Si(111)

Ю.С. Зайцева¹, Н.И. Боргардт¹, А.С. Приходько¹,
E. Zallo², R. Calarco³

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, Россия

²Мюнхенский технический университет, г. Гархинг, Германия

³Институт микроэлектроники и микросистем, г. Рим, Италия

julia3ybina@gmail.com

Для создания элементов памяти нового поколения представляют интерес эпитаксиальные слои $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) с высоким кристаллическим совершенством, а также многослойные кристаллические структуры на основе сверхрешеток $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, выращенные на кремниевых подложках. Это инициирует изучение закономерностей формирования подобных материалов, в том числе с применением метода молекулярно-пучковой эпитаксии. В работе исследована структура тонкого эпитаксиального слоя (толщиной 13 нм) GST, используемого для создания ячеек памяти на основе изменения фазового состояния вещества. Слои выращены на пассивированной сурьмой подложке Si(111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Исследования проведены методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографического анализа с применением образцов поперечного и планарного сечений. Получены высокоразрешающие изображения образцов поперечного сечения, а также дифракционные картины от тонкой фольги планарного сечения и ее светлопольные микрофотографии. Выявлено, что слой состоит из кристаллически совершенных зерен в основном гексагональной фазы, а в некоторых локальных областях – из упорядоченной кубической фазы GST, базисные плоскости которой параллельны поверхности подложки. На основе количественного анализа муарового узора, возникающего на светлопольных электронно-микроскопических изображениях, установлено, что зерна, для которых плоскости $\text{GST}(11\bar{2}0)$ и $\text{Si}(220)$ развернуты относительно друг друга вокруг направления роста в пределах 2° , занимают около 60 % площади поверхности эпитаксиального слоя, 26 % приходится на практически неразвернутые зерна. Доля площади зерен, разориентированных относительно подложки на углы от 2° до 8° , близка к 33 %, а на угол более 8° развернуты зерна, занимающие около 7 % площади слоя. Средний угол разворота равен примерно $2,6^\circ$. Средний оценочный размер неразвернутых зерен составляет около 150 нм и уменьшается по мере роста угла разворота относительно подложки. Выявленные закономерности зернистой структуры эпитаксиального слоя GST свидетельствуют об ориентирующем влиянии подложки Si(111) на его формирование.

Ключевые слова: фазовая память; система Ge-Sb-Te; эпитаксиальный слой; подложка Si(111); просвечивающая электронная микроскопия; электронографический анализ

Для цитирования: Электронно-микроскопические исследования структуры тонкого эпитаксиального слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, выращенного на подложке Si(111) / Ю.С. Зайцева, Н.И. Боргардт, А.С. Приходько и др. // Изв. вузов. Электроника. 2021. Т. 26. № 3-4. С. 214–225. DOI: <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2021-26-3-4-214-225>

Финансирование работы: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (тема АААА-А20-120071490069-9, соглашение № 075-03-2020-216, код 0719-2020-0018) с использованием оборудования ЦКП «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов».

Electron Microscopy Studies of the Structure of Thin Epitaxial $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Layers Grown on Si(111) Substrate

Yu.S. Zaytseva¹, N.I. Borgardt¹, A.S. Prikhodko¹, E. Zallo², R. Calarco³

¹*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*

²*Technische Universität München, Garching, Germany*

³*CNR Institute for Microelectronics and Microsystems, Roma, Italy*

julia3ybina@gmail.com

Abstract: To create memory cells of new generation, epitaxial layers of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) material, with high crystalline perfection, and multilayered crystalline structures based on $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattices grown on Si-wafers are of interest. This initiates the study of these and alike materials generation patterns, including with the involvement of molecular beam epitaxy. In this work, the structure of 13 nm thick layers of GST material, used to create phase-change memory cells was studied. These layers were grown on an Sb-passivated Si(111) substrate by molecular beam epitaxy. Research studies were carried out by transmission electron microscopy and electron diffraction analysis. Using high-resolution images of cross-sectional samples and diffraction patterns from planar thin foils, it was revealed that the layer consists of crystalline grains, mostly hexagonal, and in some local regions of the vacancy ordered cubic GST phase with the GST(0001) and GST(111) planes parallel to the Si(111). Based on an analysis of the moiré pattern appearing in bright-field electron microscopy images, it was found that the misorientation of the grains of the epitaxial layer around the Si(111) direction varies from 0 to 13.5°, and nearly 26 % of the surface area is almost non-rotated grains. Grains rotates within the angles from 0.2 to 2° occupy about 34 % of the layer surface area, from 2 to 8° occupy about 33 %, and the fraction of the area of grains rotated by more than 8° is close to 7 %. It has been found that as the rotation angle of the GST grains relative to the substrate increased, their average lateral size decreased from about 150 nm for non-rotated grains to 80 nm for grains rotated at an angle of more than 8°, and the average value of the rotation angle was approximately 2.6°. The data obtained on the grain structure of the epitaxial layer indicate that the relaxation of the misfit stresses of the crystal lattices of silicon and the GST material is provided both by the rotation of grains and, apparently, by the formation of misfit dislocations.

Keywords: phase change memory; Ge-Sb-Te system; epitaxial layer; Si(111) substrate; transmission electron microscopy; electron diffraction analysis

For citation: Zaytseva Yu.S, Borgardt N.I., Prikhodko A.S., Zallo E., Calarco R. Electron microscopy studies of the structure of thin epitaxial $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ layer grown on Si(111) substrate. *Proc. Univ. Electronics*, 2021, vol. 26, no. 3-4, pp. 214–225. DOI: <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2021-26-3-4-214-225>

Funding: this study has been carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject AAAA-A20-120071490069-9, agreement no. 075-03-2020-216, code 0719-2020-0018) and using equipment of the resource sharing center «Diagnostics and Modification of Microstructures and Nanoobjects».

Введение. Полупроводники на основе системы Ge-Sb-Te (GST) относятся к числу технологически важных материалов и широко применяются в устройствах энергонезависимой памяти. В таких устройствах для хранения информации используются переходы GST из аморфного в кристаллическое состояние и обратно, инициируемые лазерными или электрическими импульсами [1]. Для создания элементов памяти нового поколения представляют интерес эпитаксиальные слои GST с высоким кристаллическим совершенством, а также многослойные кристаллические структуры на основе сверхрешеток $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, выращенные на кремниевых подложках [2–4]. Их энергоэффективность обусловлена отсутствием плавления при работе устройств памяти, поскольку механизм переключения связан с перемещением атомов в кристаллических фазах материала [5].

Для уменьшения влияния подложки кремния на формирование пленок халькогенидных материалов и реализации ван-дер-ваальсового эпитаксиального роста эффективным является использование реконструированной поверхности, пассивированной сурьмой $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Sb}$ [6]. Слои GeTe и Sb_2Te_3 , выращенные на этой подложке, имеют углы разориентации зерен растущей кристаллической фазы существенно меньшие, чем при ее выращивании на $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ или на пассивированной водородом поверхности $\text{Si}(111)\text{-H}$ [7–9]. Согласно [4] такое уменьшение углов разориентации зерен является следствием образования ван-дер-ваальсовой щели между пассивированной сурьмой подложкой кремния и выращенным слоем, в результате чего возникает возможность формировать слои GST с более совершенной кристаллической структурой.

Для исследования выращенных различными методами кристаллических слоев GST используются методы рентгеноструктурного анализа [9–12], атомно-силовой микроскопии [8, 10, 13], рамановской спектроскопии [12, 14, 15] и дифракции быстрых электронов на отражение [8, 13, 16]. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) характеризуется высокой информативностью и разрешающей способностью и позволяет определять кристаллографические ориентации слоев, изучать локальные особенности структуры этих материалов на атомарном уровне, выявлять закономерности фазообразования [2, 4, 7, 17, 18].

В настоящей работе структурные особенности тонкого слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, выращенного с применением молекулярно-пучковой эпитаксии на атомарно гладкой подложке $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Sb}$, выявлялись с применением методов ПЭМ. Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) использовалась для исследования образцов поперечного сечения, методы электронографического анализа и светлопольной микроскопии применялись для изучения тонкой фольги планарного сечения.

Формирование тонких пленок и методы исследования. Рост слоя GST225 толщиной 13 нм проводили методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием отдельных эффузионных ячеек для Ge, Sb и Te при температуре подложки 250 °C [16]. Предварительно атомарно-гладкую подложку Si(111) очищали от органических загрязнений [19] и отжигали для формирования реконструированной поверхности Si(111)-(7×7). Затем осуществляли пассивацию поверхности подложки сурьмой [20] для ее реконструкции: Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sb [9, 16]. Электронно-микроскопические образцы планарного и поперечного сечений параллельно плоскостям Si(111) и Si(1 $\bar{1}$ 0) приготавливали в электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650 методом In-Situ Lift-Out [21].

Как правило, для защиты образца на его поверхность осаждают углеродный слой с частицами платины, образующийся при разложении металлоорганического соединения C₉H₁₀Pt под воздействием ионного пучка. Однако такой подход для приготовления фольги планарного сечения затрудняет исследования тонких эпитаксиальных слоев методами ПЭМ, поскольку частицы платины на их поверхности вносят артефакты в получаемые изображения, а также усложняют финальное утонение электронно-микроскопического образца. Поэтому на слой GST предварительно наносили защитную пленку из эпоксидного клея толщиной около 1 мкм. Ее наличие на поверхности эпитаксиального слоя позволяет прецизионно контролировать процесс финального утонения образца благодаря характерному для нее темному контрасту, который возникает на изображениях во вторичных электронах, полученных методом растровой электронной микроскопии. Из-за низкого атомного номера и аморфного состояния тонкий углеродный слой защитной пленки, оставшийся на поверхности образца после его приготовления, почти прозрачен для высокоэнергетических электронов пучка и практически не влияет на формирование изображений, полученных методами ПЭМ.

Электронно-микроскопические исследования проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ на приборе Titan Themis 200, оснащенный корректором сферической аберрации объективной линзы. Для определения состава эпитаксиального слоя в выбранной локальной области образца использовали встроенный энергодисперсионный спектрометр Super-X.

Структура эпитаксиального слоя в поперечном сечении. Эпитаксиальный слой имеет кристаллическую структуру (рис.1). Для него характерна гексагональная фаза GST [22], которая растет в направлении GST[0001] с упорядочением атомных слоев ABCBC в блоках, разделенных так называемыми ван-дер-ваальсовыми щелями (см. вставку на рис.1,а). В локальных областях эпитаксиального слоя выявляется упорядоченная кубическая фаза GST [18], в которой блоки разделяются «вакансионными» плоскостями при упорядочении атомных слоев ABCABC (рис.1,б). Расстояние между двумя соседними ван-дер-ваальсовыми щелями или вакансионными плоскостями, определяющее параметр *c* соединения GST, для большей части блоков равно 1,7 нм, что соответствует Ge₂Sb₂Te₅. Результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа подтверждают соответствие среднего химического состава эпитаксиальных слоев стехиометрии Ge₂Sb₂Te₅.

Микрофотографии на рис.1,б,в свидетельствуют о развороте локальных областей эпитаксиального слоя относительно подложки на небольшие углы, поскольку при высокосимметричной ориентации подложки Si(1 $\bar{1}$ 0) относительно падающего электронного пучка изображение слоя на них несколько размыто, а атомные колонки визуализируются хуже, чем на рис.1,а.

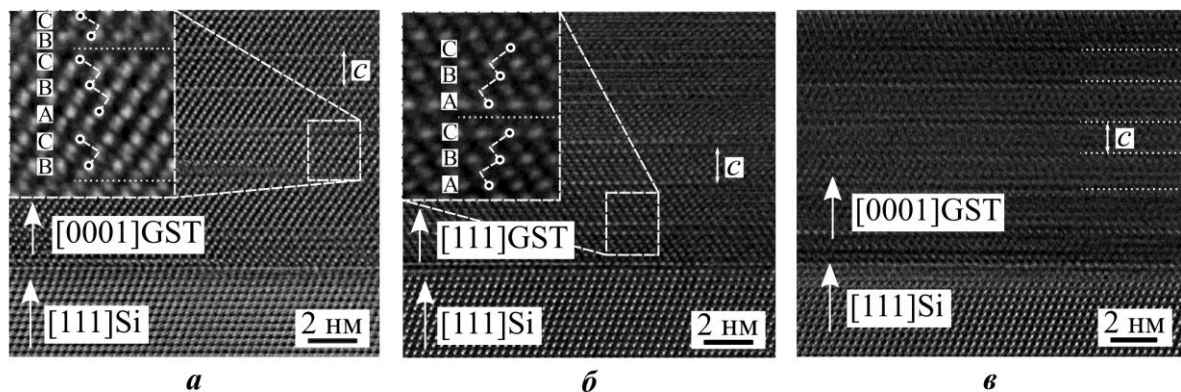


Рис.1. ВРЭМ-изображения ориентированного вдоль направления $\text{Si}[1\bar{1}0]$ образца поперечного сечения: *a*, *б* – соответственно области кристаллического слоя GST в гексагональной и упорядоченной кубической фазах; *в* – участок слоя, развернутый относительно подложки на небольшой угол (--- щели Ван-дер-Ваальса, на вставках – увеличенные фрагменты слоя GST)

Fig.1. HRTEM images of the cross-section oriented along the $\text{Si}[1\bar{1}0]$ direction: *a*, *b* – regions of the GST crystalline layer in the hexagonal and vacancy ordered cubic phases, respectively; *c* – an area of the layer rotated at a small angle relative to the substrate. The dotted lines mark the Van der Waals gaps, the insets in (*a*) and (*b*) show enlarged fragments illustrating the atomic stacking

Электронно-микроскопические исследования планарных образцов. Изучение разориентации локальных областей эпитаксиального слоя GST относительно подложки и его структуры проводили с использованием тонкой фольги планарного сечения. Расположение точечных рефлексов от кремниевой подложки и отражений от GST в виде тяжей на дифракционной картине свидетельствует о том, что плоскости $\text{Si}(2\bar{2}0)$ и $\text{GST}(11\bar{2}0)$ гексагональной или $\text{GST}(2\bar{2}0)$ кубической фаз слоя с межплоскостными расстояниями $d_{\text{Si}(2\bar{2}0)} = 0,192$ нм и $d_{\text{GST}(11\bar{2}0)} = d_{\text{GST}(2\bar{2}0)} = 0,212$ нм [7] развернуты относительно друг друга на небольшой угол вокруг направления $\text{Si}[111]$ (рис.2,*a*). Пунктирными стрелками на дифракционной картине показаны отражения, являющиеся результатом двойной дифракции и обусловленные рассеянием падающих электронов сначала на плоскостях $(2\bar{2}0)$ расположенного сверху кремния, а затем повторной дифракции на плоскостях $(11\bar{2}0)$ материала GST.

На светлопольной микрофотографии (рис.2,*в*) визуализируется муаровый узор, возникающий в результате рассеяния падающего электронного пучка на плоскостях $\text{Si}(2\bar{2}0)$ и $\text{GST}(11\bar{2}0)$. Данная микрофотография получена с применением объективной апертуры с угловым размером примерно $0,25^\circ$, которая пропускает только центральный пучок и расположенные вблизи него отражения вторичного рассеяния на GST дифрагированного пучка, возникшего после прохождения падающих электронов через кристаллический кремний. Вид муарового узора, изменение его ориентации и периода при переходе из одних областей микрофотографии в другие указывают на то, что слой GST состоит из отдельных зерен разного размера, развернутых на разные углы вокруг направления $\text{Si}[111]$.

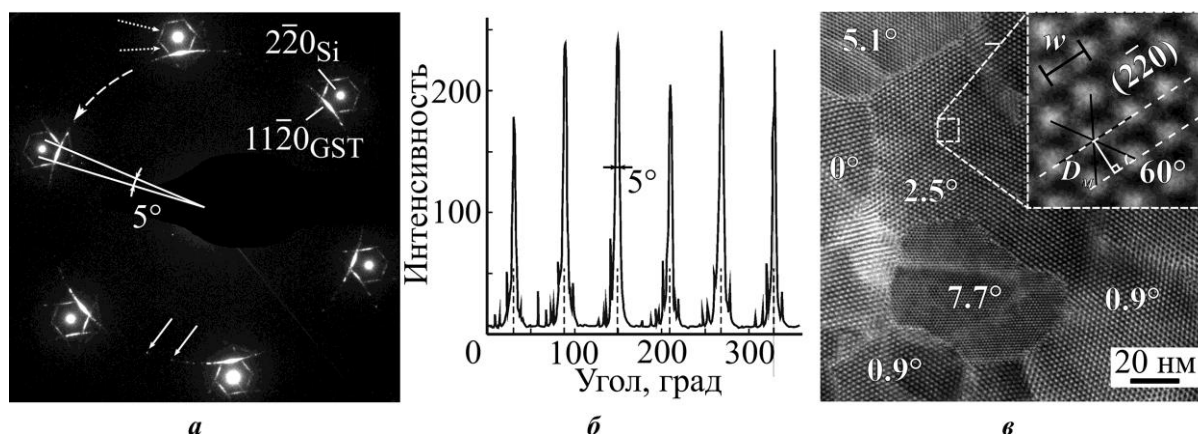


Рис.2. Дифракционная картина от образца планарного сечения с рефлексами типа 220 кремния и тяжами отражений от слоя GST (*a*), профиль распределения интенсивности вдоль окружности (отмечен штриховой линией со стрелкой на рис.2,*a*), проходящей через центры отражений (*б*), светлопольная микрофотография отдельных зерен слоя GST со смешанным муаровым узором (*в*). На вставке – увеличенный фрагмент геометрического построения для расчета периода муара D_m по расстояниям между максимумами интенсивности. Для отдельных зерен приведены углы разворота

Fig.2. Diffraction pattern from a planar TEM specimen with the marked reflections of 220_{Si} and cords from GST layer (*a*), intensity distribution along a circle (marked by a dashed line with an arrow in fig.2,*a*), passing through the centers of reflections (*б*), bright-field micrograph of individual grains of the GST layer with a mixed moiré pattern (*в*). The inset shows an enlarged fragment of the geometric construction for calculating the moiré period D_m from the distances between the intensity maxima. The angles of rotation are marked for individual grains

Анализ среднего разворота зерен GST относительно подложки проводили с использованием дифракционных картин. При этом применяли компьютерную программу, реализованную в пакете Matlab и позволяющую определять угловую ширину тяжей на дифракционной картине. Для этого прецизионно измеряли радиус R_{GST} окружности, на которой располагаются тяжи от зерен GST. Предварительно находили центр дифракционной картины как точку пересечения прямых линий, проходящих через центры противоположно расположенных рефлексов от кремния. С этой точкой совмещали центр круга радиусом R_0 , заведомо большим R_{GST} , и для значений r на отрезке $[0, R_0]$ строили усредненное по углам от 0 до 360° одномерное распределение интенсивности на дифракционной картине. Затем на графике зависимости $I(r)$ определяли точку максимума, соответствовавшую R_{GST} , и строили одномерный профиль распределения интенсивности вдоль окружности радиусом R_{GST} (рис.2,*б*). Штриховыми линиями на рисунке отмечены рефлексы типа 220 от кремния, расположенные на углах $30^\circ + 60^\circ \cdot n$, где n – целое. Ширина тяжей от зерен на полувысоте составляет примерно 5° . Таким образом, средний угол разворота GST относительно подложки лежит в пределах $2,5^\circ$. Зерна, развернутые на большие углы, также вносят вклад в дифракционную картину, формируя отражения, на некоторые из которых указывают стрелки на рис.2,*a*.

Разворот отдельных зерен GST относительно подложки определяли с использованием серии светлопольных микрофотографий и разработанной компьютерной программы в пакете Matlab. Алгоритм программы основан на выявлении на микрофотографиях областей, в пределах которых муаровый узор остается неизменным, и вычислении локальных значений периода муарового узора D_m . На микрофотографиях с помощью программного пакета STEM CELL [23, 24] определяли позиции максимумов интенсивности муарового узора. Затем определяли расстояния между максимумами в пикселях, значения которых переводили в нанометры с использованием масштабного множителя, откалиброванного по межплоскостным расстояниям в кремниевой подложке.

ке с известным параметром решетки. Полученные данные представляли в виде графа, вершины которого соответствуют точкам максимумов интенсивности, а ребра – расстояниям между ними с весом, равным их длине.

Представление светлопольных изображений в виде графа и применение программного пакета Matlab позволили использовать алгоритм «поиска в ширину» (breadth-first search) для выявления в автоматическом режиме всех точек, принадлежащих отдельному зерну. Сначала выбирали произвольную точку максимума в j -м зерне, после чего определяли позиции шести ее ближайших соседей в соответствии с шестиугольной симметрией муарового узора. Усредненное расстояние между исходной точкой и ее соседями принимали за реперное значение $\langle w_{rj} \rangle$ для данного зерна. Затем для выявления всех точек, относящихся к j -му зерну, последовательно осуществляли поиск ближайших соседей к найденным на предыдущем этапе максимумам интенсивности. Максимум считался принадлежащим j -му зерну, если он был удален от ближайших соседей на расстояние, лежащее в интервале $(\langle w_{rj} \rangle - 0,1\langle w_{rj} \rangle, \langle w_{rj} \rangle + 0,1\langle w_{rj} \rangle)$. Такой подход позволил выявить все максимумы, относящиеся к зерну, и оценить площадь его сечения. Полученные значения w_j усредняли и использовали для вычисления периода муарового узора по формуле $D_m = \langle w_j \rangle \sin 60^\circ$, которая следует из геометрического построения (см. вставку на рис.2,в).

Найденные периоды D_m позволили рассчитать углы разворота θ отдельных зерен GST относительно подложки по формуле для смешанного муарового узора [25]:

$$D_m = d_{\text{Si}(2\bar{2}0)} d_{\text{GST}(11\bar{2}0)} / \sqrt{d_{\text{Si}(2\bar{2}0)}^2 + d_{\text{GST}(11\bar{2}0)}^2 - 2d_{\text{Si}(2\bar{2}0)} d_{\text{GST}(11\bar{2}0)} \cos \theta}.$$

Отметим, что, поскольку межплоскостные расстояния $d_{\text{GST}(11\bar{2}0)}$ и $d_{\text{GST}(2\bar{2}0)}$ для фаз с гексагональной и кубической кристаллическими решетками являются одинаковыми, фазовые состояния GST не оказывают влияния на период муарового узора.

Значения θ_i получены примерно для 250 зерен, расположенных на площади около $2,2 \text{ мкм}^2$. Они использовались для построения гистограмм распределения количества зерен GST и их площадей по углам разворота с шагом разбиения $0,2^\circ$ (рис.3). Из рис.3,а видно, что разориентация зерен эпитаксиального слоя варьируется от 0 до $13,5^\circ$, причем около 14 % от общего числа зерен можно считать неразвернутыми, поскольку их углы разворота лежат в интервале $0-0,2^\circ$. В пределах углов от $0,2$ до 2° развернуты 24 % зерен, от 2 до 8° – 53,5 %, а доля зерен, развернутых более чем на 8° , равна 8,7 %.

Гистограмма на рис.3,б учитывает площадь поверхности зерен. Из нее следует, что неразвернутые зерна занимают 26 % площади поверхности слоя, на зерна с разворотом в пределах от $0,2$ до 2° приходится 34 % площади. Доля площади зерен, развернутых от 2 до 8° близка к 33 %, а на угол более 8° развернуты зерна, занимающие около 7 % площади слоя. Средний угол разворота зерен, вычисленный на основе данных гистограммы на рис.3,б, составил $2,6^\circ$, что согласуется со значением, полученным на основе анализа дифракционной картины.

Отметим, что результаты анализа дифракционных картин, светлопольных микрофотографий планарных образцов и исследований методом ВРЭМ поперечных сечений эпитаксиального слоя согласуются друг с другом. В частности, области слоя GST, развернутые вокруг направления Si[111] (см. рис.1,в), на высокоразрешающих микрофотографиях выявляются значительно чаще, чем участки, на которых подложка и эпитаксиальный слой находятся в высокосимметричной ориентации (см. рис.1,а).

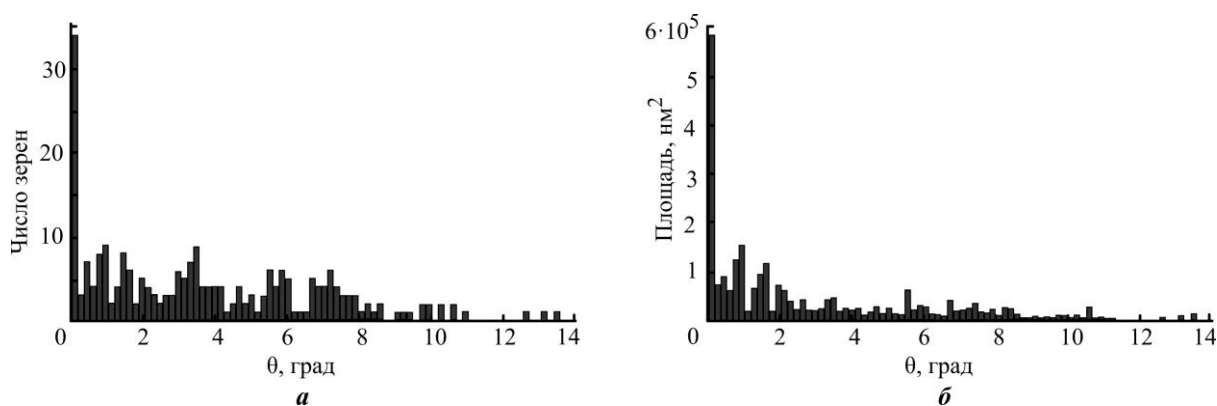


Рис.3. Гистограммы распределения числа зерен эпитаксиального слоя GST (а) и площади их сечения (б) по углам разворота зерен относительно подложки

Fig.3. Histograms of the distribution of the number of GST grains of the GST epitaxial layer (a) and their cross-sectional area (b) at the angles of rotation of these grains relative to the substrate

На основе данных гистограмм (см. рис.3,а,б) вычислены средние площади неразвернутых зерен $\langle S_0 \rangle$, а также зерен $\langle S_1 \rangle$, развернутых на углы в пределах от $0,2$ до 2° , $\langle S_2 \rangle$ – от 2 до 8° и $\langle S_3 \rangle$ – на угол более 8° . На основе найденных $\langle S_j \rangle$ получены оценочные средние латеральные размеры зерен при их аппроксимации кругами с диаметрами $\langle d_j \rangle \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\langle S_j \rangle}$, которые равны: $\langle d_0 \rangle = 149$ нм, $\langle d_1 \rangle = 132$ нм, $\langle d_2 \rangle = 86$ нм, $\langle d_3 \rangle = 79$ нм.

Полученные данные о зернистой структуре и ориентации зерен в эпитаксиальном слое GST указывают на ориентирующее влияние трансляционной симметрии подложки на формирование слоя. При этом небольшой средний угол разворота зерен вокруг направления Si[111] качественно соответствует значениям, полученным в процессе анализа методом рентгеновской дифракции слоев GeTe [8] и Sb₂Te₃ [9], выращенных на подложке Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sb. Поскольку зерна, повернутые относительно подложки на углы более $0,2^\circ$, занимают около 74 % площади поверхности, то снятие напряжения несоответствия решеток кремния и материала GST в основном происходит вследствие разворота зерен выращенного эпитаксиального слоя. При этом средняя площадь зерен и, соответственно, их средний размер уменьшаются по мере роста угла разворота. Вместе с тем для зерен, практически не развернутых относительно подложки и занимающих 26 % площади, различие в межплоскостных расстояниях $d_{\text{Si}(220)}$ и $d_{\text{GST}(11\bar{2}0)} = d_{\text{GST}(220)}$ должно приводить к образованию дислокаций несоответствия, для выявления которых требуются дальнейшие исследования.

Заключение. В результате электронно-микроскопических исследований образцов поперечного и планарного сечения выяснено, что тонкий слой Ge₂Sb₂Te₅, выращенный методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sb, состоит из кристаллически совершенных зерен в основном гексагональной, а также упорядоченной кубической фаз материала GST. Плоскости GST(11 $\bar{2}$ 0) гексагональной или GST(2 $\bar{2}$ 0) кубической фаз этих зерен развернуты относительно плоскостей Si(2 $\bar{2}$ 0) вокруг направления Si[111] на небольшой угол, среднее значение которого $\approx 2,6^\circ$. При

этом практически не развернутые зерна имеют максимальный средний размер, равный 149 нм, и занимают 26 % площади поверхности слоя, а доля площади зерен, развернутых более чем на 8° со средним размером 79 нм, составляет 7 %.

Наличие в эпитаксиальном слое разориентированных и практически не развернутых зерен свидетельствует о том, что релаксация напряжений, обусловленных различиями параметров кристаллических решеток кремния и материала GST, может происходить как в результате разворота зерен относительно подложки, так и, по-видимому, из-за образования дислокаций несоответствия.

Литература

1. **Redaelli A.** Phase change memory: Device physics, reliability and applications. Cham: Springer International Publishing AG, 2018. XVIII, 330 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69053-7>
2. **Lotnyk A., Behrens M., Rauschenbach B.** Phase change thin films for non-volatile memory applications // *Nanoscale Advances*. 2019. Vol. 1. No. 10. P. 3836–3857. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NA00366E>
3. Interfacial phase-change memory / **R.E. Simpson, P. Fons, A.V. Kolobov et al.** // *Nature Nanotechnology*. 2011. Vol. 6. No. 8. P. 501–505. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.96>
4. **Boschker J.E., Calarco R.** Growth of crystalline phase change materials by physical deposition methods // *Advances in Physics: X*. 2017. Vol. 2. No. 3. P. 675–694. DOI: <https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1346483>
5. *In situ* observations of the reversible vacancy ordering process in Van der Waals-bonded Ge-Sb-Te thin films and GeTe-Sb₂Te₃ superlattices / **A. Lotnyk, T. Dankwort, I. Hilmi et al.** // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11. P. 10838–10845. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR02112D>
6. **Elswijk H.B., Dijkkamp D., van Loenen E.J.** Geometric and electronic structure of Sb on Si(111) by scanning tunneling microscopy // *Physical Review B*. 1991. Vol. 44. Issue 8. P. 3802–3809. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.3802>
7. Tailoring the epitaxy of Sb₂Te₃ and GeTe thin films using surface passivation / **J. Momand, J.E. Boschker, R. Wang et al.** // *CrystEngComm*. 2018. Vol. 20. Iss. 3. P. 340–347. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CE01825H>
8. Toward truly single crystalline GeTe films: the relevance of the substrate surface / **R. Wang, J.E. Boschker, E. Bruyer et al.** // *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118. No. 51. P. 29724–29730. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp507183f>
9. Surface reconstruction-induced coincidence lattice formation between two-dimensionally bonded materials and a three-dimensionally bonded substrate / **J.E. Boschker, J. Momand, V. Bragaglia et al.** // *Nano Letters*. 2014. Vol. 14. No. 6. P. 3534–3538. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl5011492>
10. Epitaxial Ge₂Sb₂Te₅ films on Si(111) prepared by pulsed laser deposition / **I. Hilmi, E. Thelner, P. Schumacher et al.** // *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 619. P. 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.028>
11. **Nakaoka T., Satoh H., Honjo S., Takeuchi H.** First-sharp diffraction peaks in amorphous GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ films prepared by vacuum-thermal deposition // *AIP Advances*. 2012. Vol. 2. P. 042189. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4773329>
12. Pulsed laser deposited GeTe-rich GeTe-Sb₂Te₃ thin films / **M. Bouška, S. Pechev, Q. Simon et al.** // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. No. 1. P. 26552. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep26552>
13. Author correction: Modulation of Van der Waals and classical epitaxy induced by strain at the Si step edges in GeSbTe alloys / **E. Zallo, S. Cecchi, J.E. Boschker et al.** // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. No. 1. P. 1–2.
14. Research update: Van-der-Waals epitaxy of layered chalcogenide Sb₂Te₃ thin films grown by pulsed laser deposition / **I. Hilmi, A. Lotnyk, J.W. Gerlach et al.** // *APL Materials*. 2017. Vol. 5. Iss. 5. P. 050701. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4983403>
15. **Sosso G.C., Caravati S., Mazzarello R., Bernasconi M.** Raman spectra of cubic and amorphous Ge₂Sb₂Te₅ from first principle // *Physical Review B*. 2011. Vol. 83. Iss. 13. P. 134201. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.134201>
16. Evolution of low-frequency vibrational modes in ultrathin GeSbTe films / **E. Zallo, D. Dragoni, Y. Zaytseva et al.** // *Physica Status Solidi (RRL)*. 2021. Vol. 15. Iss. 3. P. 2000434. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.202170014>

17. Epitaxial formation of cubic and trigonal Ge-Sb-Te thin films with heterogeneous vacancy structures / **I. Hilmi, A. Lotnyk, J.W. Gerlach et al.** // *Materials and Design*. 2017. Vol. 115. P. 138–146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.003>
18. Surface energy driven cubic-to-hexagonal grain growth of Ge₂Sb₂Te₅ thin film / **Y. Zheng, Y. Cheng, R. Huang et al.** // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. No. 1. P. 5915. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06426-2>
19. Robust topological surface states in Sb₂Te₃ layers as seen from the weak antilocalization effect / **Y. Takagaki, A. Giussani, K. Perumal et al.** // *Physical Review B*. 2012. Vol. 86. No. 12. P. 125137. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125137>
20. **Andrieu S.** Sb adsorption on Si<111> analyzed by ellipsometry and reflection high-energy electron diffraction: Consequences for Sb doping in Si molecular-beam epitaxy // *Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 69. No. 3. P. 1366–1370. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.347274>
21. **Mayer J., Giannuzzi L.A., Kamino T., Michael J.** TEM sample preparation and FIB-induced damage // *MRS Bulletin*. 2007. Vol. 32. Iss. 5. P. 400–407. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2007.63>
22. Role of vacancies in metal–insulator transitions of crystalline phase-change materials / **W. Zhang, A. Thiess, P. Zalden et al.** // *Nature Materials*. 2012. Vol. 11. P. 952–956. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3456>
23. STEM_CELL // (Quantum) e-Optics and TEM GROUP: [Web] / CNRNANO. URL: http://tem-s3.nano.cnr.it/?page_id=2 (accessed: 08.04.2020).
24. **Grillo V., Rotunno E.** STEM_CELL: A software tool for electron microscopy: Part 1: Simulations // *Ultramicroscopy*. 2013. Vol. 125. P. 97–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.10.016>
25. **Williams D.B., Carter C.B.** Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. New York: Springer US, 2009. LXII, 775 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.; после доработки 29.03.2021 г.; принята к публикации 14.04.2021 г.

Зайцева Юлия Сергеевна – аспирант Института физики и прикладной математики, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронно-микроскопических исследований Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина,1), julia3ybina@gmail.com

Боргардт Николай Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики и прикладной математики, начальник научно-исследовательской лаборатории электронно-микроскопических исследований Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина,1), borgardt@miee.ru.

Приходько Александр Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент Института физики и прикладной математики, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронно-микроскопических исследований Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина,1), sashaprixodko@gmail.com

Zallo Eugenio – Dr., руководитель группы, физический факультет, Институт Вальтера Шоттки Мюнхенского технического университета (Am Coulombwall 4, 85748 Гархинг, Германия), eugenio.zallo@wsi.tum.de

Calarco Raffaella – Dr., директор по исследованиям, Институт микроэлектроники и микросистем (Via del Fosso del Cavaliere 100, 00133, Рим, Италия), raffaella.calarco@cnr.it

References

1. Redaelli A. *Phase Change Memory: Device Physics, Reliability and Applications*. Cham, Springer International Publishing AG, 2018. xviii, 330 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69053-7>
2. Lotnyk A., Behrens M., Rauschenbach B. Phase change thin films for non-volatile memory applications. *Nanoscale Advances*, 2019, vol. 1, no. 10, pp. 3836–3857. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NA00366E>

3. Simpson R.E., Fons P., Kolobov A.V., Fukaya T., Krbal M., Yagi T., Tominaga J. Interfacial phase-change memory. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, no. 8, pp. 501–505. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.96>
4. Boschker J.E., Calarco R. Growth of crystalline phase change materials by physical deposition methods. *Advances in Physics: X*, 2017, vol. 2, no. 3, pp. 675–694. DOI: <https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1346483>
5. Lotnyk A., Dankwort T., Hilmi I., Kienle L., Rauschenbach B. *In situ* observations of the reversible vacancy ordering process in van der Waals-bonded Ge-Sb-Te thin films and GeTe-Sb₂Te₃ superlattices. *Nanoscale*, 2019, vol. 11, pp. 10838–10845. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR02112D>
6. Elswijk H.B., Dijkkamp D., van Loenen E.J. Geometric and electronic structure of Sb on Si(111) by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 1991, vol. 44, issue 8, pp. 3802–3809. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.3802>
7. Momand J., Boschker J.E., Wang R., Calarco R., Kooi B.J. Tailoring the epitaxy of Sb₂Te₃ and GeTe thin films using surface passivation. *CrystEngComm*, 2018, vol. 20, issue 3, pp. 340–347. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CE01825H>
8. Wang R., Boschker J.E., Bruyer E., Di Sante D., Picozzi S., Perumal K., Giussani A., Riechert H., Calarco R. Toward truly single crystalline GeTe films: the relevance of the substrate surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, no. 51, pp. 29724–29730. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp507183f>
9. Boschker J.E., Momand J., Bragaglia V., Wang R., Perumal K., Giussani A., Kooi B.J., Riechert H., Calarco R. Surface reconstruction-induced coincidence lattice formation between two-dimensionally bonded materials and a three-dimensionally bonded substrate. *Nano Letters*, 2014, vol. 14, no. 6, pp. 3534–3538. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl5011492>
10. Hilmi I., Thelnader E., Schumacher P., Gerlach J.W., Rauschenbach B. Epitaxial Ge₂Sb₂Te₅ films on Si(111) prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 619, pp. 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.028>
11. Nakaoka T., Satoh H., Honjo S., Takeuchi H. First-sharp diffraction peaks in amorphous GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ films prepared by vacuum-thermal deposition. *AIP Advances*, 2012, vol. 2, p. 042189. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4773329>
12. Bouška M., Pechev S., Simon Q., Boidin R., Nazabal V., Gutwirth J., Baudet E., Nèmec P. Pulsed laser deposited GeTe-rich GeTe-Sb₂Te₃ thin films. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, no. 1, p. 26552. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep26552>
13. Zallo E., Cecchi S., Boschker J.E., Mio A.M., Arciprete F., Privitera S., Calarco R. Author correction: Modulation of Van der Waals and classical epitaxy induced by strain at the Si step edges in GeSbTe alloys. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, no. 1, pp. 1–2.
14. Hilmi I., Lotnyk A., Gerlach J.W., Schumacher P., Rauschenbach B. Research update: Van-der-Waals epitaxy of layered chalcogenide Sb₂Te₃ thin films grown by pulsed laser deposition. *APL Materials*, 2017, vol. 5, issue 5, p. 050701. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4983403>
15. Soso G.C., Caravati S., Mazzarello R., Bernasconi M. Raman spectra of cubic and amorphous Ge₂Sb₂Te₅ from first principle. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, iss. 13, p. 134201. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.134201>
16. Zallo E., Dragoni D., Zaytseva Y., Cecchi S., Borgardt N.I., Bernasconi M., Calarco R. Evolution of low-frequency vibrational modes in ultrathin GeSbTe films. *Physica Status Solidi (RRL)*, 2021, vol. 15, iss. 3, p. 2000434. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.202170014>
17. Hilmi I., Lotnyk A., Gerlach J.W., Schumacher P., Rauschenbach B. Epitaxial formation of cubic and trigonal Ge-Sb-Te thin films with heterogeneous vacancy structures. *Materials and Design*, 2017, vol. 115, pp. 138–146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.003>
18. Zheng Y., Cheng Y., Huang R., Qi R., Rao F., Ding K., Yin W., Song S., Liu W., Song Z., Feng S. Surface energy driven cubic-to-hexagonal grain growth of Ge₂Sb₂Te₅ thin film. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 5915. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06426-2>
19. Takagaki Y., Giussani A., Perumal K., Calarco R., Friedland K.-J. Robust topological surface states in Sb₂Te₃ layers as seen from the weak antilocalization effect. *Physical Review B*, 2012, vol. 86, no. 12, p. 125137. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125137>
20. Andrieu S. Sb adsorption on Si<111> analyzed by ellipsometry and reflection high-energy electron diffraction: Consequences for Sb doping in Si molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 69, no. 3, pp. 1366–1370. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.347274>
21. Mayer J., Giannuzzi L.A., Kamino T., Michael J. TEM sample preparation and FIB-induced damage. *MRS Bulletin*, 2007, vol. 32, iss. 5, pp. 400–407. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2007.63>

22. Zhang W., Thiess A., Zalden P., Zeller R., Dederichs P.H., Raty J.-Y., Wuttig M., Blügel S., Mazzarello R. Role of vacancies in metal–insulator transitions of crystalline phase-change materials. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 95–956. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3456>
23. STEM_CELL. (*Quantum*) *e-Optics and TEM GROUP*, CNRNANO. Available at: http://tem-s3.nano.cnr.it/?page_id=2 (accessed: 08.04.2020).
24. Grillo V., Rotunno E. STEM_CELL: A software tool for electron microscopy: Part I – simulations, *Ultramicroscopy*, 2013, vol. 125, pp. 97–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.10.016>
25. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. New York, Springer US, 2009, lxii, 775 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>

Received 29.03.2021; Revised 29.03.2021; Accepted 14.04.2021.

Information about the authors:

Yuliya S. Zaytseva – PhD student of the Institute of Physics and Applied Mathematics, Researcher of the Research Laboratory of Electron Microscopy Studies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), julia3ybina@gmail.com

Nikolay I. Borgardt – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Director of the Institute of Physics and Applied Mathematics, Head of the Research Laboratory of Electron Microscopy Studies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), borgardt@miee.ru

Alexander S. Prikhodko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Senior Researcher of the Research Laboratory of Electron Microscopy Studies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), sashaprihodko@gmail.com

Eugenio Zallo – Dr., Sub-Group Leader, Walter Schottky Institut, Physik-Department, Technische Universität München (Am Coulombwall 4, 85748 Garching, Germany), eugenio.zallo@wsi.tum.de

Raffaella Calarco – Dr., Research Director, CNR Institute for Microelectronics and Microsystems (Via del Fosso del Cavaliere 100, 00133, Roma, Italy), raffaella.calarco@cnr.it

Уважаемые авторы и читатели!

Вышел в свет журнал

SEMICONDUCTORS

Vol. 54, No. 13, 2020. - ISSN PRINT: 1063-7826,

ISSN ONLINE: 1090-6479,

в котором опубликованы избранные статьи

журнала «Известия высших учебных заведений.

Электроника».

<http://pleiades.online>

<http://link.springer.com>

