

Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的结构性能表征

孙川希, 周增林, 谢元锋, 夏 扬

(有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘 要: 以原子比 Al:Sb:Te=0.7:2:3 的混和粉为原料, 采用真空合成法与烧结-热等静压制备 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材, 通过 XRD、FESEM、EDS、XPS 等手段表征其性能, 且重点采用 XPS 研究 Al 在 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的存在状态。结果表明: Al 掺杂后, 靶材主相 Sb₂Te₃ 的晶格常数变化, 且单质 Al 弥散相与 Al_{0.1}Sb₂Te₃ 基体相共存, 表明掺杂对靶材的组织结构确有影响; 刻蚀深度从 0 nm 增加至 405.9 nm, Al 价态从以 Al₂O₃ 的化合态为主逐渐过渡至以单质态为主, 且 Al 以 Al₂O₃ 形态为主的区域深度约 90 nm; 刻蚀深度为 405.9 nm 的 XPS 分析表明, Al_{0.1}Sb₂Te₃ 中的 Al 通过有效化合形成 AlSb 影响着靶材的组织结构。

关键词: Al_{0.7}Sb₂Te₃; XPS; 化学价态; 有效化合

中图分类号: TG146.4⁺35

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2203-05

作为新型的数据存储技术, 相变存储的实现大规模生产、应用的过程始终存在性能瓶颈^[1-4], 而元素的适量掺杂正逐渐成为改善相变存储性能的重要手段^[5-7]。其中, Al-Sb-Te 相变薄膜^[8]具有其他元素掺杂所不具备的高热稳定性和与 CMOS 工艺的高兼容性。因此, 制备及表征 Al-Sb-Te 相变薄膜已成为研究热点。制备 Al-Sb-Te 相变薄膜的主要方法为多靶共溅射, 此法制备较简单, 但精确控制薄膜成分至设计值难度较大。多元合金靶材能够较好地改善薄膜成分不可精准控制的问题^[9]。经过前期实验摸索, 已经制备出 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材, 且该靶材致密度超过 99.6%, 基本达到溅射靶材的致密度要求, 而靶材的组织结构及 Al 的存在状态仍需进一步深入表征。

研究人员在表征 Al-Sb-Te 相变薄膜^[10,11]性能时, 发现 Al 掺杂后, 薄膜的 XRD 图谱中较难观测到铝或含铝化合物的衍射峰, 但薄膜的 XPS 图谱中 Sb 3d 峰与 Te 3d 峰相对纯 Sb-Te 相变薄膜发生位置移动, 表明 Al 的掺杂影响 Al-Sb-Te 相变薄膜的价键结构。考虑到薄膜与靶材的关联性, 故本研究通过 XRD、FESEM、EDS 及 XPS 等手段, 对 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材进行表征, 其中重点采用 XPS 探究了 Al 在 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材中的存在状态。

1 实验

以 Al、Sb、Te 三单质粉为原料 (Al 粉粒度小

于 38 μm, Sb 粉、Te 粉粒度小于 74 μm), 按化学式 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 配料, 真空封装至石英管中, 置于电阻炉内于 600 °C 合成 2 h, 获得 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 合成粉; 然后冷等静压 200 MPa/5 min 成形, 脱模置于氩气氛炉于 600 °C 合成 2 h; 再进行 100 MPa/450 °C /2 h 热等静压致密化; 最后精加工得到 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材。

采用日本理学的 SmartLab 型 X 射线衍射仪观察 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材表面的相结构, 射线为 Cu Kα, 步进速度 0.02°/s, 2θ 角范围为 10°~90°, 所得数据采用 JADE6.5 软件分析。采用日本电子的热场发射扫描电镜观察 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 靶材表面的显微组织, 并通过 EDS 分析元素分布状态。试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的块状样品, 样品经超声清洗 10 min 后金相抛光, 不作侵蚀处理。

采用日本 ULVAC-PHI 的 Quantera SXM 型扫描成像 X 射线光电子能谱仪^[12]采集靶材表面各元素的光电子谱, 扫描分 2 种模式: (1) 以较快的步进速度(1 eV/s)进行全谱扫描, 获悉靶材所有组成元素的信息; (2) 针对选定的组成元素, 以较慢的步进速度(0.1 eV/s)进行窄谱扫描, 并通过 XPS Peak4.1 分峰软件分析元素化学价态。此外, 用扫描型 Ar⁺枪对样品平面进行连续刻蚀处理, 刻蚀速度分别为 4.4 和 16.5 nm/min, 分析靶材不同深度的元素含量及元素化学价态的变化规律。

收稿日期: 2018-07-11

基金项目: 国家重点研发计划专项项目 (2017YFB0306000)

作者简介: 孙川希, 男, 1992 年生, 硕士生, 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407, E-mail: scx_ustb@126.com

2 结果与讨论

2.1 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的相结构及显微组织

图 1 为 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的 XRD 图谱。可以看出衍射图谱中出现了明显的 Sb₂Te₃ 特征衍射峰，其中三强峰(015)、(1010)、(0015)对应 28.161°、38.181°、44.540°，且晶格常数 *a*、*c* 从标准 Sb₂Te₃ 晶体的 0.4264、3.0458 nm 变化为 0.4275、3.0486 nm，这说明 Al 的掺杂影响 Sb₂Te₃ 主相的结构；在 65.059° 与 78.145° 能观察到较弱的单质 Al 的衍射峰，这也表明 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的部分 Al 仍以单质形式存在。图 2 为 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材表面的 FESEM 显微组织。可以看出靶材表面组织为黑色弥散相与灰色基体相的两相组成，并结合 EDS 分析确定靶材表面弥散相成分为单质 Al，基体相成分为 Al_{0.1}Sb₂Te₃，这初步说明已有部分 Al 掺杂进入 Sb₂Te₃ 相并可能实现了有效化合。综上所述，XRD 与 FESEM 分析均表明 Al 掺杂对靶材组织结构的影响，但尚不能明确基体中 Al 的存在状态，需要通过 XPS 进一步深入表征靶材样品的元素组成及重要元素 Al、Sb、Te 的价态组成。

2.2 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的 XPS 分析

2.2.1 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的全谱分析

图 3 为 Ar⁺刻蚀 0 与 6 nm 的 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 靶材样品表面 XPS 全谱。可以看出，两谱图均能明显看出 C、Sb、Te、O、Al 元素的谱峰，并且结合能为 500~600 eV 的区域均存在较强的谱峰带，对应 Sb、Te 等元素的谱峰，谱峰强度高低反映元素含量多少，这表明刻蚀 0 与 6 nm 对应样品位置的 Sb、Te 元素含量总和均很高；刻蚀 6 nm 后，C 的谱峰强度比刻蚀前明显减小，说明未刻蚀的样品表面存在厚度不超过 6 nm 的极薄碳膜。

2.2.2 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的 XPS 元素分析

为研究靶材的原子组分含量的变化，用 Ar⁺对样品表面进行连续刻蚀，获得样品的原子分数与溅射深度

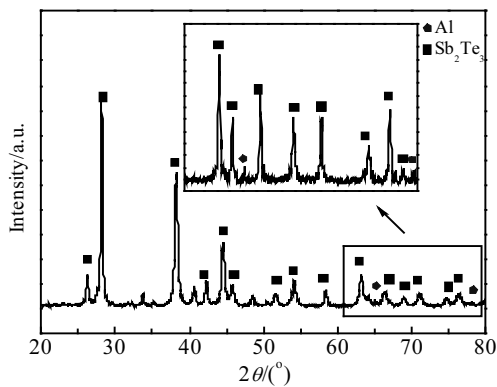


图 1 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Al_{0.7}Sb₂Te₃ ternary target

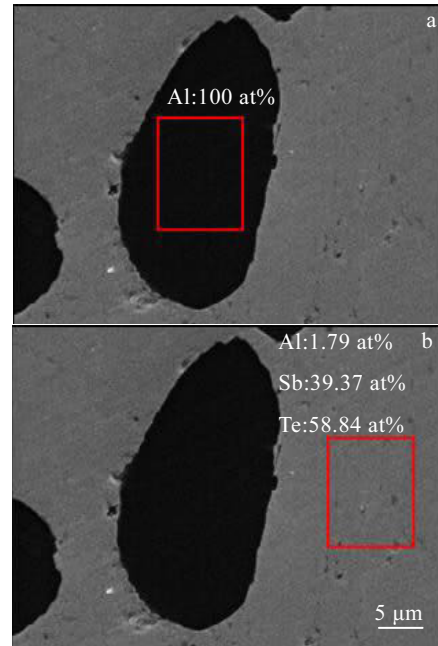


图 2 Al_{0.7}Sb₂Te₃ 三元靶材弥散相与基体相的 FESEM 显微组织
Fig.2 FESEM microstructures of dispersion phase (a) and matrix phase (b) in Al_{0.7}Sb₂Te₃ ternary target

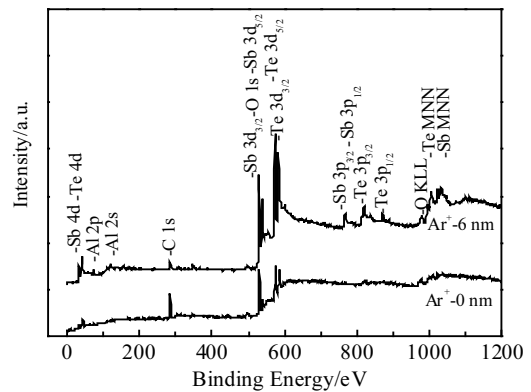


图 3 氩离子刻蚀 0 与 6 nm 后的样品表面 XPS 全谱
Fig.3 Survey XPS spectrum of the sample surface etched 0 nm and 6 nm by Ar

的曲线图，刻蚀速度与时间分别为 4.4 nm/min 与 6 min，如图 4 所示。由图可知，刻蚀 0 nm 即未刻蚀时，C 原子浓度远超过 Sb、Te，说明样品表面覆有碳膜，并随着刻蚀加深，C 浓度逐渐减小，这与全谱分析中 C 1s 峰在刻蚀 6 nm 时的强度明显降低的结果互为印证。与此同时，O 原子浓度逐渐减小，Al、Sb、Te 的原子浓度逐渐增加，直至深度达到 6.6 nm 时各原子分数趋于稳定，这也说明存在成分梯度明显变化的浅表层区域约为 6 nm。

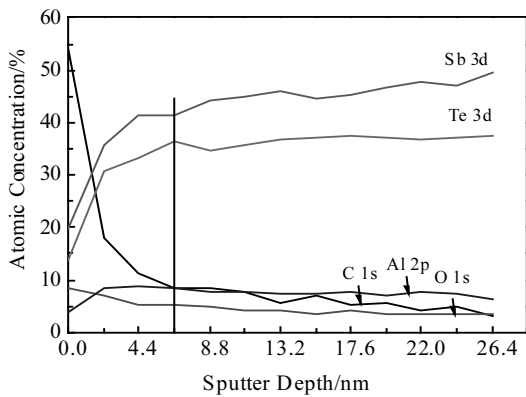


图 4 刻蚀 0~26.4 nm 过程中的样品各元素含量

Fig.4 Element contents of sample etched between 0 and 26.4 nm

2.2.3 $\text{Al}_{0.7}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 三元靶材的 XPS 化学价态

为研究靶材由表及里的元素化学价态变化, 对其进行 XPS 深度分析。图 5a 为经 Ar^+ 刻蚀后的 Al 2p、Sb 3d、Te 3d 峰的最高点对应的结合能与刻蚀深度的关系, 刻蚀速度 4.4 nm/min。可以看出: 刻蚀深度从 0 nm 增加到 26.4 nm 过程中, Al 2p 峰的位置变化很小, 对应的结合能仅在 74.0 eV 附近波动。刻蚀前的 Sb 3d_{3/2} 峰、Sb 3d_{5/2} 峰对应的结合能为 539.7、530.0 eV, 所在位置对应 Sb_2O_3 的化学价态^[13]; 刻蚀后的 Sb 3d_{3/2} 峰、Sb 3d_{5/2} 峰对应的结合能明显减小, 且结合能随机在 538.3、528.9 eV 上下浮动。Te 3d_{3/2} 峰、Te 3d_{5/2} 峰刻蚀前对应的结合能为 586.4、576.1 eV, 位置对应 TeO_2 的化学价态^[13]; 刻蚀后的 Te 3d_{3/2} 峰、Te 3d_{5/2} 峰位置发生改变, 结合能随深度增加随机在 583.1、572.7 eV 附近小幅波动。此外, 由于刻蚀 26.4 nm 精扫的 Al 2p 峰与标准手册的单质 Al 2p 峰相距较远, 而与来自 Al_2O_3 的 Al 2p 峰相距较近, 说明 Al 多数以氧化物形式存在, 其价态中单质态含量很小, 这与电镜组织观察的结果有差异。因此, 用 Ar^+ 对试样进一步刻蚀, 刻蚀速度为 16.5 nm/min, 如图 5b 所示。图 5b 中显示刻蚀深度从 26.4 nm 增加到 59.4 nm 的过程中, Al 2p 峰依旧在结合能为 74.0 eV 的位置随机波动, 继续刻蚀后 Al 2p 峰对应的结合能逐渐减小, 待深度超过 92.4 nm 后结合能在 73.2 eV 附近波动, 位置更接近单质 Al 的 2p 峰。这表明由表及里刻蚀靶材试样过程中, Al 的价态逐渐从化合态为主过渡到单质态为主, 且 Al 以 Al_2O_3 形态为主存在的区域厚度约 90 nm。

借助 XPS Peak4.1 对深度为 26.4、405.9 nm 的位置上 Al 2p 峰、Sb 3d 峰、Te 3d 峰进行分峰处理, 如图 6a、6b、6c 所示。相对 26.4 nm, 深度为 405.9 nm

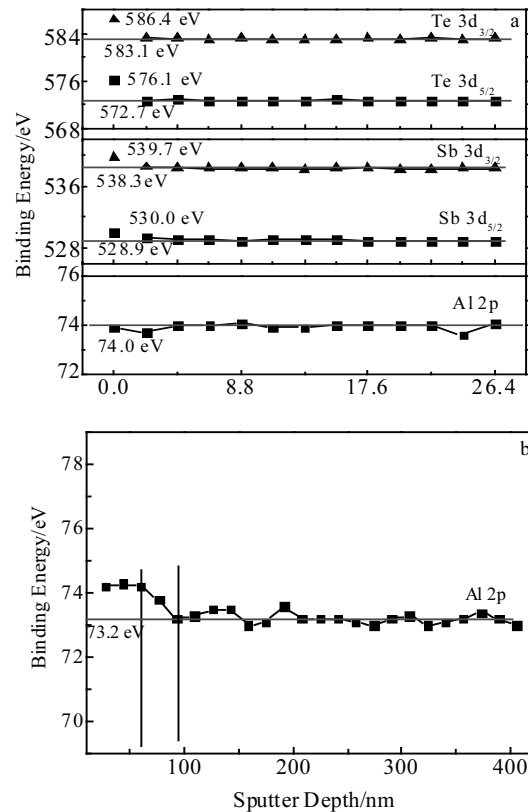


图 5 氩离子刻蚀后的样品元素谱峰对应的结合能分布

Fig.5 Binding energy distribution of element peak of sample etched by Ar^+ : (a) Al, Sb, Te, etching rate 2.2 nm/min; (b) Al, etching rate 16.5 nm/min

处的 Al 2p 峰位置向着结合能减小的方向移动, 且两深度位置分峰情况有差异: 深度为 26.4 nm 时, 73.1、73.5 eV 位置对应 Al_2O_3 的 Al; 深度变化至 405.9 nm 时, 除单质态的 Al 谱峰与 Al_2O_3 的 Al 谱峰, 73.6、74.0 eV 位置的谱峰对应 AlSb 的 Al^[14]。而且, 刻蚀深度从 26.4 nm 变化至 405.9 nm 后, 单质态的 Al 谱峰强度变高, Al_2O_3 的 Al 谱峰强度变低。Sb 峰在深度为 26.4 nm 时可分为 4 个峰, 其中 528.9、538.3 eV 位置的谱峰对应 Sb_2Te_3 的 Sb^[10], 530.0、539.7 eV 位置的谱峰对应 Sb_2O_3 的 Sb, 而在深度为 405.9 nm 时分为 6 个峰, 除前面 4 个峰, 还在 528.5、537.9 eV 位置的谱峰对应 AlSb 的 Sb^[15], 这初步证实部分 Al 与 Sb 发生有效化合。Te 峰在深度 26.4 与 405.9 nm 对应的结合能均为 572.9、583.2 eV, 均来自 Sb_2Te_3 的 Te^[10], 说明 Te 仅与 Sb 发生化合, 不与 Al 发生化合。综合以上分析可知, (1) 刻蚀深度为 26.4 nm 时, Al 的价态组成大部分来自 Al_2O_3 、小部分来自单质 Al, 且 Sb 的价态组成来自 Sb_2Te_3 、 Sb_2O_3 , Te 的价态组成来自 Sb_2Te_3 ;

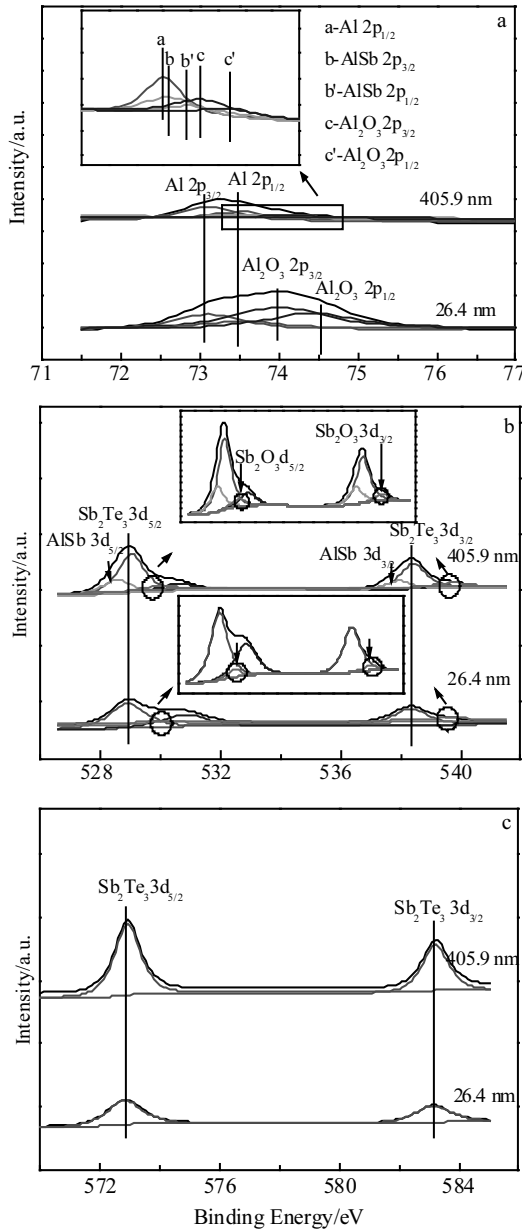


图 6 刻蚀 26.4、405.9 nm 样品的 Al 2p、Sb 3d、Te 3d 峰
Fig.6 Al 2p (a), Sb 3d (b), Te 3d (c) peak of sample with etching depth of 26.4 and 405.9 nm

(2) 刻蚀深度为 405.9 nm 时, Al 的价态组成大部分为单质态、小部分为 Al_2O_3 、AlSb, 且 Sb 的价态组成除来自 Sb_2Te_3 、 Sb_2O_3 外, 少部分来自 AlSb, 而 Te 的价态组成仍仅来自 Sb_2Te_3 。

3 结论

1) $Al_{0.7}Sb_2Te_3$ 靶材主相为 Sb_2Te_3 , 且主相的晶格常数 a 、 c 从标准 Sb_2Te_3 的 0.4264、3.0458 nm 变化为 0.4275、3.0486 nm。FESEM 组织观察表明 $Al_{0.7}Sb_2Te_3$ 靶材表面由 Al 单质弥散相与 $Al_{0.1}Sb_2Te_3$ 基体相两相组

成。主相 Sb_2Te_3 的晶格常数变化、Al 单质弥散相与 $Al_{0.1}Sb_2Te_3$ 基体相共存均表明 Al 的掺杂影响着靶材的组织结构。

2) $Al_{0.7}Sb_2Te_3$ 三元靶材元素组成除 Al、Sb、Te 外, 还有 C、O, 其中碳膜厚度不超过 6 nm; 由表及里从 0 nm 刻蚀至 405.9 nm 过程中, Al 价态从 Al_2O_3 的化合态为主过渡至单质态为主, 且 Al 以 Al_2O_3 形态为主的区域约 90 nm; 刻蚀深度 405.9 nm 时, Al 的价态组成中存在较低含量的 AlSb 化合态, Sb 的价态组成来自 Sb_2Te_3 、 Sb_2O_3 、AlSb, Te 价态组成仅来自 Sb_2Te_3 。刻蚀深度 405.9 nm 时, $Al_{0.1}Sb_2Te_3$ 基体相中的 Al 是以形成 AlSb 有效化合影响着靶材的组织结构。

参考文献 Reference

[1] Raoux S, Welnic W, Lelmini D. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(1): 240
 [2] Wong H S P, Salahuddin S. *Nature Nanotechnology*[J], 2015, 10(3): 191
 [3] Kalikka J, Akola J, Jones R O. *Physical Review B: Condensed Matter*[J], 2014, 90(18): 184 109
 [4] Kalikka J, Akola J, Jones R O. *Physical Review B: Condensed Matter*[J], 2016, 94(13): 134 105
 [5] Rao F, Ding K Y, Zhou Y X *et al. Science*[J], 2017, 358(6369): 1423
 [6] Zhu M, Xia M J, Rao F *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5: 4086
 [7] Rao F, Song Z T, Cheng Y *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 10 040
 [8] Peng Cheng(彭程). *GeTe and SbTe Based Phase-change Materials with High Speed and Good Data Retention (高速、高数据保持力的 GeTe 和 SbTe 基相变材料研究)*[D]. Shanghai: East China Normal University, 2013
 [9] Lin Yang(林阳), Wang Bo(王博), Chu Maoyou(储茂友) *et al. Material & Heat Treatment(材料热处理技术)*[J], 2011, 40(18): 112
 [10] Wei F F, Wang L, Kong T *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 103(18): 1695
 [11] Peng C, Wu L C, Song Z T *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(24): 10 667
 [12] Liu Fen(刘芬), Zhao Zhijuan(赵志娟), Qiu Limei(邱丽美) *et al. Analysis and Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器)*[J], 2009, 15(1): 1
 [13] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E *et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Second Edition*[M]. New York: Physical Electronics Inc, 1995: 54

- [14] Gualtieri G J, Schwartz G P, Nuzzo R G *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1986, 49(16): 1037
- [15] Morgan W E, Stec W J, Van Wazer J R. *Inorganic Chemistry*[J], 1973, 12(4): 953

Structural Performance Characterization of $\text{Al}_{0.7}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Ternary Target

Sun Chuanxi, Zhou Zenglin, Xie Yuanfeng, Xia Yang
(GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: $\text{Al}_{0.7}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ternary target was prepared by vacuum synthesis and sintering-HIP using mixed powder of Al, Sb and Se in an atomic ratio of 0.7:2:3 as raw material. Target properties were characterized by XRD, FESEM, EDS and XPS, and the state of Al in the ternary target was researched primarily by XPS. The results show that with aluminum doping, the lattice constant of main phase Sb_2Te_3 changes, and the aluminum dispersoids can coexist together with $\text{Al}_{0.1}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ matrix, which confirms the effect of aluminum doping on target organization structure; with the increase of the etching depth from 0 to 405.9 nm, the aluminum's valence is gradually transferred from the compound state of Al_2O_3 to simple substance state, and the area depth of aluminum dominated by Al_2O_3 is about 90 nm; XPS analysis with the etching depth of 405.9 nm shows the aluminum of $\text{Al}_{0.1}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ matrix influences target structure by effective formation of AlSb.

Key words: $\text{Al}_{0.7}\text{Sb}_2\text{Te}_3$; XPS; valence; effective combination

Corresponding author: Zhou Zenglin, Ph. D., Professor, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, P. R. China, Tel: 0086-10-60662616, E-mail: zhouzenglin@grinm.com