

文章编号: 1007-2853(2016)09-0041-04

# Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 相变薄膜的结构及结晶温度研究

刘巧丽<sup>1,2</sup>, 刘军伟<sup>1,2</sup>, 孟繁强<sup>1\*</sup>, 王璐<sup>1\*</sup>, 李廷取<sup>1</sup>

(1.吉林化工学院 材料科学与工程学院,吉林 吉林 132022; 2.吉林化工学院 材料科学与工程研究中心,吉林 吉林 132022)

摘要: 利用射频磁控溅射法在室温下沉积了 GST 相变薄膜,利用 XRD、AFM 对其结构进行表征,原位 XRD 及 DSC 测试确定其结晶温度。(原位) XRD 测试表明,室温下沉积的 GST 薄膜为非晶态,且在室温~375 °C 温度范围内,样品经历了非晶态→立方晶态→六方晶态相转变;通过原位 XRD 和 DSC 测试确定的 GST 薄膜的结晶温度一致,为~150 °C。

关键词: 相变材料; Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>; 结构; DSC; 结晶温度

中图分类号: O 614.23 文献标志码: A DOI: 10.16039/j.cnki.cn22-1249.2016.09.011

相变存储器作为一种新型的非易失性半导体存储器,因其具有读取速度快、可擦写次数高、非破坏性读取、器件尺寸小和功耗低等性能,被认为具有同时替代内存和闪存的潜力,其发展前景广阔,是学术界和工业界研究开发的热点<sup>[1-2]</sup>。相变材料作为相变存储器的核心功能材料,种类诸多,如一元 Sb 基和 Te 基,二元 GeTe 基、GeSb 基和 SbTe 基,三元 GeSbTe 基等。在这些材料体系中,Ge-Sb-Te 系列合金是目前公认的研究最多、最为成熟的相变材料,尤以综合性能最优的 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST) 为主<sup>[3]</sup>。

相变材料性能的优劣直接关系到相变存储器器件特性的好坏,其中,结晶温度是评价相变材料性能的重要指标之一,它决定了器件的数据保持能力。本文利用射频磁控溅射法在室温下沉积 GST 薄膜,利用(原位) XRD、AFM、DSC 测试对其晶体结构、三维形貌及结晶温度进行研究。

## 1 实验部分

磁控溅射法是制备薄膜材料的常用方法之一,本文采用射频磁控溅射法,以高纯 GST 三元合金为靶材(99.99%,北京合纵天琦新材料科技有限公司)在室温下沉积 GST 薄膜(即溅射过程中基片不加热),具体制备工艺参数见表 1。

表 1 GST 薄膜制备条件

项目	参数	单位
衬底/基片	p-Si(100) 玻璃	
靶基距	55	mm
Ar 流量	80	sccm
本底真空度	4×10 <sup>-4</sup>	Pa
工作压力	0.5~2.0	Pa
溅射功率	100	W
溅射时间	20	min

基片经丙酮、酒精和去离子水分别超声清洗 20 min,用氮气枪吹干备用。工作气体采用 99.999%的高纯 Ar,薄膜制备过程中,通过调节闸板阀来改变真空腔室的工作压强。

采用德国 Bruker Veeco Dektak 150 型探针式表面轮廓仪对薄膜厚度进行测试,测量距离和测量时间分别为 5 mm 和 30 s。利用德国 Bruker D8 tools 型 X 射线衍射仪对薄膜样品进行结构测试,该设备以 Cu K $\alpha$  为射线源,扫描范围为 20°~60°,扫描步宽 0.02°,扫描速度 4°/min,管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA。利用本原纳米 CSPM 5000 型原子力显微镜对薄膜进行三维形貌测试,测试范围为 2 000×2 000 nm。采用美国 TA 公司生产的 Q20 型差示扫描量热仪进行 DSC 测试,温度范围为室温至 250 °C,升温速率 10 °C/min,为防止薄膜氧化,测试中通以高纯 Ar 作为气氛保护。

收稿日期: 2016-07-14

作者简介: 刘巧丽(1986-)女,山西朔州人,吉林化工学院讲师,在读博士,主要从事无机陶瓷材料及合金薄膜的研究。

\* 吉林化工学院 2012、2013 级学生

## 2 结果与讨论

图1给出了100 W溅射功率下,薄膜厚度与工作压强关系图(溅射时间20 min).该图显示在一定溅射功率下,随工作压强的增大,膜厚逐渐降低.这是由于随工作压强增大,真空腔室内的Ar增多,导致溅射出的靶材原子与Ar碰撞几率增大,进而使沉积到基片上的靶材原子数相应减少,造成膜厚降低<sup>[4]</sup>.通过轮廓仪确定出在1.0 Pa工作压强下沉积的GST薄膜厚度为~740 nm,沉积速率达6.17 Å/s,该沉积速率适中,能够保证薄膜与基片具有良好的附着力、薄膜致密且均匀.因此,我们选取1.0 Pa工作压强下沉积的GST薄膜为研究对象,进行晶体结构、三维形貌和结晶温度测试.

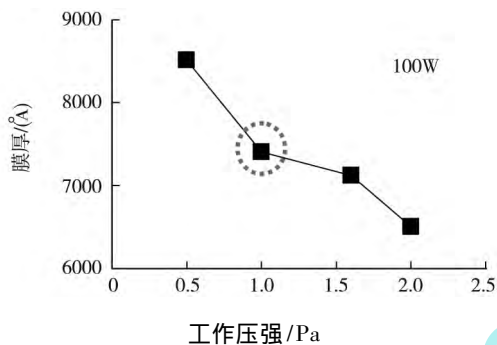


图1 100 W 溅射功率下,GST 薄膜厚度与工作压强关系图

图2为室温下沉积的GST薄膜的XRD谱.该图显示,室温下沉积的GST薄膜除在28°和47°衍射峰附件显示出宽的非晶包,其它位置均无明显的衍射峰存在,表明其为非晶结构,可见在1 Pa、100 W条件下成功制备出非晶态GST薄膜.

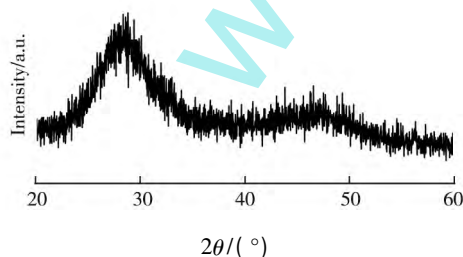


图2 GST 薄膜室温 XRD 谱

为研究GST薄膜的相变特性,并确定其结晶温度,我们对室温下沉积的GST薄膜进行了原位XRD测试,如图3所示<sup>[5]</sup>.图3表明,当温度低于150 °C时,XRD谱仅显示出宽的非晶包,表明其为

非晶态;当温度升高至150 °C,出现明显的衍射峰,通过与PDF卡片(no.97-015-1756)及文献<sup>[6]</sup>比对可知,此时薄膜样品转变为面心立方结构,空间群为;当温度升高至300 °C,与六方晶态相对应的(103)衍射峰出现,且随温度升高,六方相逐渐增强,直至温度达375 °C时,立方相衍射峰完全消失,样品转变为六方结构,空间群为 $p\bar{3}m$ .由此可见,在室温至375 °C温度范围内,GST薄膜发生了非晶态→立方晶态→六方晶态相转变.此外,GST薄膜在150 °C发生了非晶态到晶态相转变,因而将其结晶温度确定为150 °C,该值与以往文献报道相符<sup>[7]</sup>.

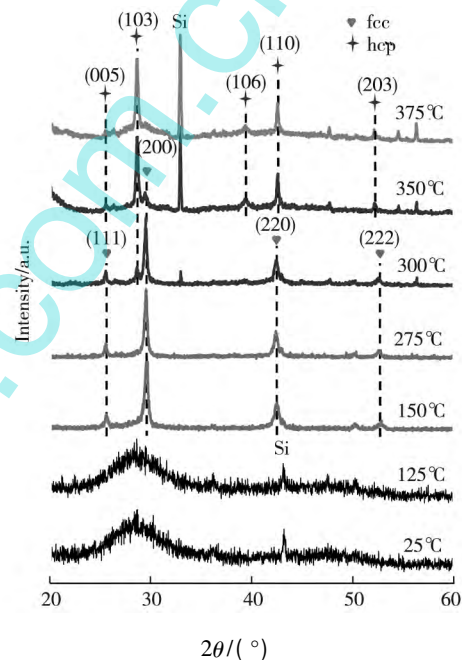


图3 GST 薄膜原位 XRD 谱  
(fcc: 面心立方, hcp: 六方)

原位XRD测试表明晶态GST包含两种结构,分别为亚稳立方结构和稳定六方结构,图4给出了晶态GST原子排布图.如图所示,在面心立方结构中(图4(a)),Te原子完全占据阴离子位,Ge、Sb及空位按一定的概率占据阳离子位(40%被Ge占据,40%被Sb占据,20%为空位).此结构的原子排布非常接近NaCl岩盐结构.通过扩展X光吸收精细结构谱(EXAFS)测试和密度泛函理论(DFT)计算可知,亚稳相GST并不是标准的NaCl结构,而是存在一定晶格畸变和空位的面心立方结构<sup>[8-9]</sup>.Z.Sun等人<sup>[10]</sup>通过第一性原理计算得到六方GST原子排布,如图4(b)所示,六方GST在[0001]晶向上原子排布为Te-Ge-Te-Sb-Te-Te-Sb-Te-Ge-九层结构.此外,Z.Sun等人<sup>[10]</sup>指出,在[111]晶向上立方GST具有与六方结构极

为相似的原子排布,即-Te-Ge-Te-Sb-Te-v-Te-Sb-Te-Ge-(v代表空位).因此,立方六方相转变时无需发生大规模的原子重排,这也是相变能够快速实现的原因.

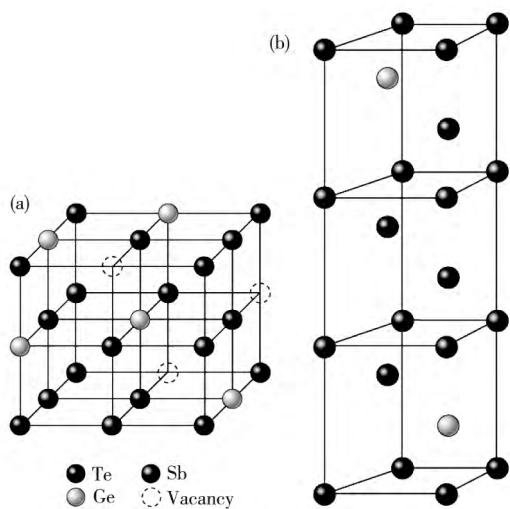


图 4 GST 立方晶态 (a) 和六方晶态 (b) 原子排布

对非晶态、立方晶态和六方晶态 GST 薄膜进行 AFM 测试,其中,立方晶态和六方晶态薄膜分别经  $200\text{ }^\circ\text{C}$  和  $400\text{ }^\circ\text{C}$  退火得到,为防止薄膜氧化,退火期间通入高纯 Ar.图 5 给出了不同结构 GST 薄膜的三维形貌图.

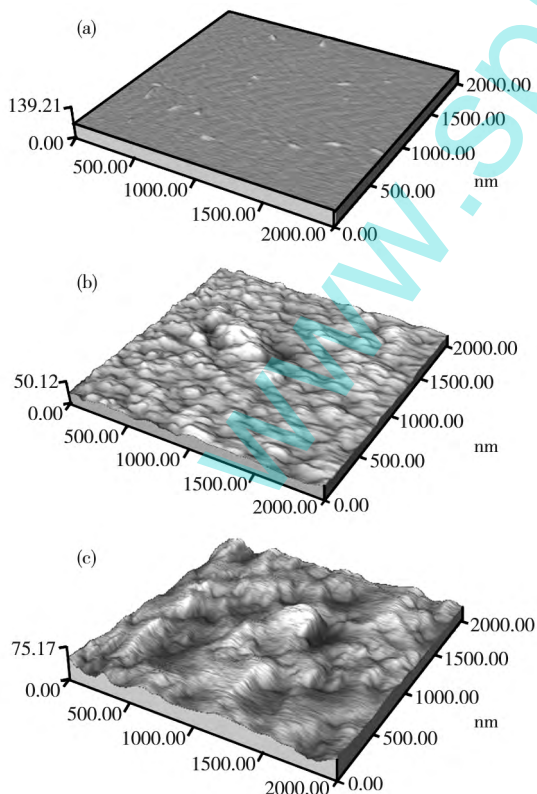


图 5 (a) 非晶态、(b) 立方晶态、(c) 六方晶态 GST 薄膜三维形貌图

图 5 显示,随 GST 薄膜由非晶态转变为结晶态,膜表面粗糙度逐渐增大.均方根粗糙度(RMS)能够准确地反映薄膜粗糙度的综合情况,利用 Imager 4.5 软件计算得到非晶态、立方晶态和六方晶态 GST 膜的 RMS 值分别为  $0.852\text{ nm}$ 、 $3.44\text{ nm}$  和  $7.04\text{ nm}$ .

将玻璃衬底上沉积的 GST 膜用刀片轻轻刮下,称量质量后对粉体进行 DSC 测试,得到样品热量随温度变化关系曲线(图 6),测试中通入高纯 Ar 作为气氛保护.由 DSC 确定的 GST 结晶温度为  $153\text{ }^\circ\text{C}$ ,与原位 XRD 确定的结晶温度相符.文献亦报道,GST 薄膜在  $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  将发生非晶态到面心立方相转变<sup>[11]</sup>.根据测试手段及升温速率的不同,结晶温度将有所差异.

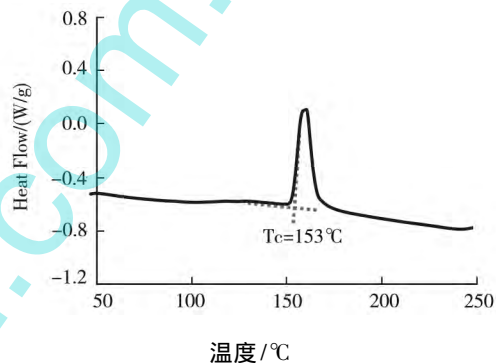


图 6 GST 样品 DSC 曲线

### 3 结 论

(1) 室温下沉积的 GST 薄膜为非晶态,且在室温  $\sim 375\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内,GST 薄膜经历了非晶态  $\rightarrow$  立方晶态  $\rightarrow$  六方晶态相转变.

(2) AFM 测试表明,在晶化过程中 GST 薄膜的面粗糙度显著增大.

(3) 通过原位 XRD 和 DSC 测试确定的 GST 薄膜结晶温度一致,为  $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 参考文献:

- [1] S. Raoux, W. Welnic and D. Ielmini. Phase change materials and their application to nonvolatile memories [J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 240-267.
- [2] D. Ielmini and A. L. Lacaita. Phase change materials in non-volatile storage [J]. materialstoday, 2011, 14: 600-607.
- [3] D. Lencer, M. Salinga and M. Wuttig. Design rules for

- phase-change materials in data storage applications [J]. *Advanced Materials* 2011 23: 2030-2058.
- [4] 王天兴,夏存军,李超,等.溅射功率及压强对磁控溅射 Mo 薄膜电学性能和表面形貌的影响[J].*河南师范大学学报* 2011 39(3): 36-39.
- [5] 刘巧丽,刘军伟,李春波,等.N-Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜的相变特性研究[J].*吉林化工学院学报* 2016 33(3): 80-82.
- [6] M.Terao ,T.Morikawa ,T.Ohta.Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art [J].*Japanese Journal of Applied Physics* 2009 48: 080001.
- [7] M. H. Jang ,S. J. Park ,M. Ahn ,et al. Ultrafast phase change and long durability of BN-incorporated GeSbTe [J]. *Journal of Materials Chemistry C* 2015 3: 1707-1715.
- [8] A.V.Kolobov ,P.Fons ,A.I.Frenkel ,et al.Understanding the phase - change mechanism of rewritable optical media [J].*Nature Materials* 2004 3: 703-708.
- [9] W.Welnic ,A.Pamungkas ,R.Detemple ,et al.Unraveling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials [J].*Nature Materials* 2006 , 5: 56-62.
- [10] Z.Sun ,J.Zhou ,A.Ahuja.Structure of phase change materials for data storage [J].*Physical Review Letters* , 2006 96: 055507
- [11] E. Morales-Sánchez , E. F. Prokhorov , J. González-Hernández ,et al.Structural ,electric and kinetic parameters of ternary alloy of GeSbTe [J].*Thin Solid Films* , 2005 471: 243-237.

## Study on Structure and Crystallization Temperature of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Phase-change Film

LIU Qiao-li<sup>1,2</sup> ,LIU Jun-wei<sup>1,2</sup> ,MENG Fan-qiang<sup>1\*,\*</sup> ,WANG Lu<sup>1\*</sup> ,LI Ting-qu<sup>1</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering ,Jilin Institute of Chemical Technology ,Jilin City 132022 ,China; 2. Research Center for Materials Science and Engineering ,Jilin Institute of Chemical Technology ,Jilin City 132022 ,China)

**Abstract:** Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> film was prepared by RF magnetron sputtering method at room temperature ,and its structure and crystallization temperature were investigated by in-situ X-ray diffraction ,AFM and DSC methods. XRD confirmed that the as-deposited film was amorphous. With increasing temperature to 375 °C ,the phase transition of GST film went through three states ,amorphous→cubic→hexagonal. DSC result indicated that the crystallization temperature of GST film was ~150 °C ,which consistent with in-situ XRD result.

**Key words:** Phase-change materials; Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>; Structure; DSC; Crystallization temperature