

# 相变存储材料 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 和 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结构和电学特性研究\*

廖远宝 徐岭<sup>†</sup> 杨菲 刘文强 刘东 徐骏 马忠元 陈坤基

(南京大学物理学院,南京微结构国家实验室,江苏省光电信息功能材料重点实验室,南京 210093)

(2009 年 12 月 10 日收到;2010 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法制备了两种用于相变存储器的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相变薄膜材料,对其结构、电学输运性质和恒温下电阻随时间的变化关系进行了比较和分析. X 射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)的结果表明:随着退火温度的升高, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜逐步晶化,由非晶态转变为多晶态,表面出现均匀的、高度起伏小于 10 nm 的突起;而对于  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜样品,其结构也从非晶态向多晶态转变,但表面形貌的变化不太明显. 霍尔效应测量结果表明,无论是原始淀积的还是退火的样品, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜的载流子浓度均比  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  高三个数量级以上,由此推论: $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  较高的电导主要来自其较大的载流子浓度. 利用变温探针台测量了  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  在相变前恒温条件下电阻随时间变化关系,结果表明在相同的恒温条件下  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  电阻保持时间更长,更加有利于数据的存储.

**关键词:** 硫系相变材料,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

**PACC:** 7360N, 7280N

## 1. 引 言

相变存储器(PC-RAM)是一种新型的半导体存储器,是基于 Ovshinsky 在 20 世纪 60 年代末提出的奥弗辛斯基电子效应的存储器<sup>[1]</sup>. PC-RAM 是利用相变材料(多为硫系化合物)在晶态和非晶态之间进行快速可逆转换并稳定保持的特性的新型非挥发性存储器. 非晶态和晶态的转变可以用电能或光能加热来实现,这两种状态电阻率的倍数的差别能到达 1000 倍甚至更高,可分别用于表示数字存储的“1”和“0”,从而实现数据的存储. 基于硫系材料的相变存储器具有非易失性、读写速度快、数据保持时间长、循环寿命长、单元尺寸小、功耗低和 CMOS 相兼容等优势,在高性能非挥发存储器的激烈竞争中最有可能取代当前的 FLASH 和 DRAM 而成为未来存储器市场的主流产品<sup>[2,3]</sup>.

硫系相变材料作为相变存储器的关键因素,是当前科学界研究的热点. 根据 Yamada 等人的研究

成果, $\text{GeSbTe}$ (GST)是比较成熟优越的硫系相变材料<sup>[4]</sup>,其中  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  是最重要的两种相变材料<sup>[5]</sup>. Kolobov 等人通过 EXAFS(边缘 X 射线吸收精细结构)实验,揭示了 GST 非晶态与晶态之间的结构相似性与相变的易发性<sup>[6]</sup>. Wutting 研究了 GST 中空位和局部畸变对晶态非晶态转变时电阻突变所产生的影响,从结构上解释了电导改变的原因<sup>[7]</sup>. Sun 等人运用分子动力学第一性原理,分析得出空位和 Te 原子是  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  实现非晶态向晶态快速转变的关键<sup>[8]</sup>. 研究还发现,在 GST 材料中掺杂其他元素<sup>[9,10]</sup>,可以提高其在晶态时的电阻率,降低写入电流,同时能增加结晶温度,有利于数据的保持<sup>[11]</sup>. 由于 GST 材料在非晶态情况下电阻较高、迁移率较低,这就给其电学输运性质的研究带来较大的障碍,因此目前国际上对  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  两种材料相变前后电学输运性质的研究不多见.

本文主要运用原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)测试手段对相变材料  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和

\* 国家自然科学基金(批准号:60976001 和 50872051),江苏省自然科学基金(批准号:BK2008253),国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB935401 和 2010CB934402)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20090091110010)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: okxuling@gmail.com

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的表面形貌和结构进行了表征,利用霍尔效应研究其相变前后电学输运性质,得到其在相变前后的电导率、霍尔迁移率和载流子浓度,最后在恒温条件下对  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  进行原位电阻随时间变化关系的测量,研究了两种材料的数据保持能力.

## 2. 实 验

以  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  两种化合物作为靶材,采用射频磁控溅射的方法制备不同厚度的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜材料. 样品沉积在石英衬底上,厚度分别为 100 nm 和 150 nm. 样品生长完成后,在氮气氛围保护下,对厚度为 100 nm 的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  分别进行稳态常规热退火处理,退火温度分别为 120 °C, 180 °C 和 260 °C,退火时间均为 10 min,利用 AFM 对其表面形貌进行表征.

为了研究以上两种薄膜材料的电学输运性质,待样品生长完成后(厚度均为 100 nm),分别对其在 105 °C 和 180 °C 氮气保护下进行退火处理,采用高

真空电子束镀膜机在样品上制备铝电极,然后进行霍尔实验测量,磁场强度为 2500 Gs ( $1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$ ). 在对  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  样品结构进行 XRD 测试时,采用波长为  $1.5418 \text{ \AA}$  的  $\text{Cu K}\alpha$  线,  $\theta-2\theta$  扫描模式. 利用变温探针台测试在不同的恒温条件下厚度为 150 nm 的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜材料的电阻随时间变化关系.

## 3. 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜样品在原始沉积以及不同温度退火后的 AFM 图. 从图 1(a) 可以看出,原始沉积的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜表面均匀平滑,高度起伏小于 5 nm. 经过 120 °C 退火以后(图 1(b)),表面出现均匀细小的突起,高度起伏达 8 nm. 经 180 °C 退火后(图 1(c)),细小突起密度加大,高度起伏基本不变. 当退火温度到达 260 °C 以后(图 1(d)),突起尺寸和密度进一步加大,高度仍维持基本不变. 以上 AFM 显示的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜表面形貌的变化,反映了随退火温度升高,薄膜的结构从非晶态逐渐晶化,多晶成分逐步增多,最后

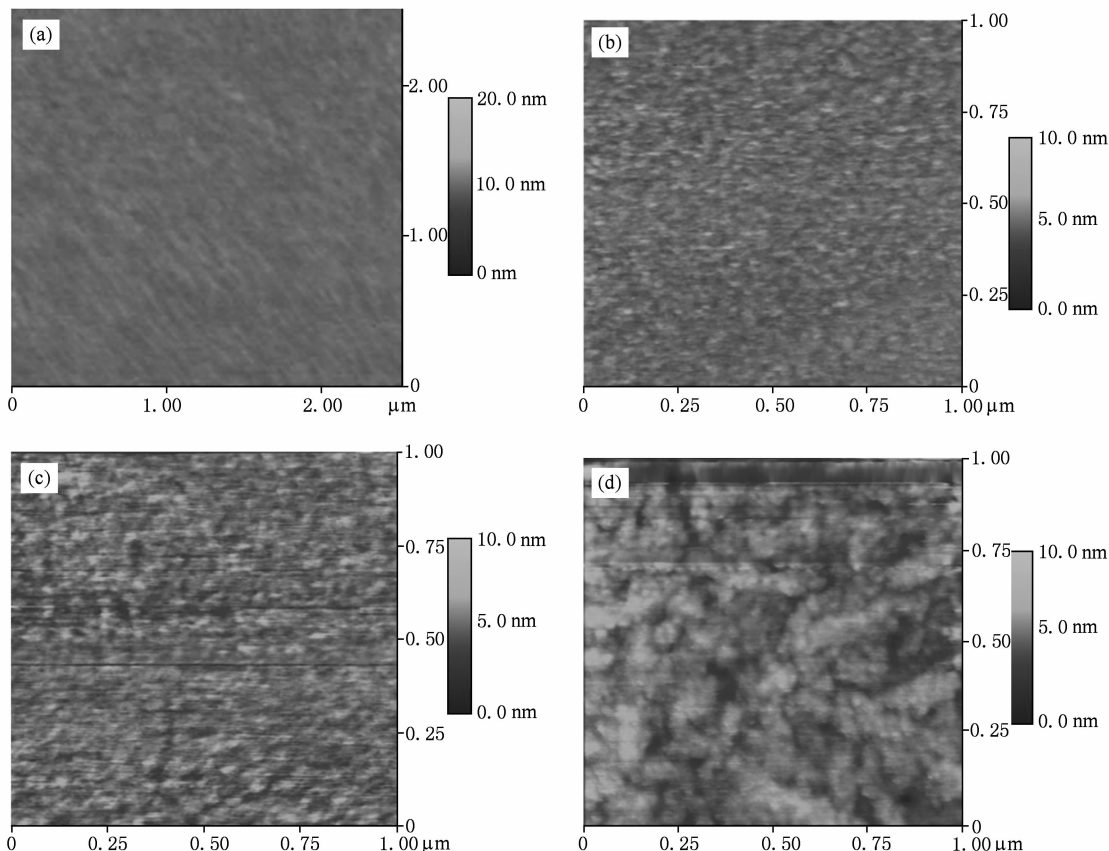


图 1  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜的 AFM 照片 (a) 原始沉积; (b) 120 °C 10 min; (c) 180 °C 10 min; (d) 260 °C 10 min

向晶态转变的过程. 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  退火后, 部分晶粒开始成核生长. 随退火温度提高至  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , 大部分区域开

始结晶, 由于晶态和非晶态密度的差别, 薄膜表面出现了高度起伏.

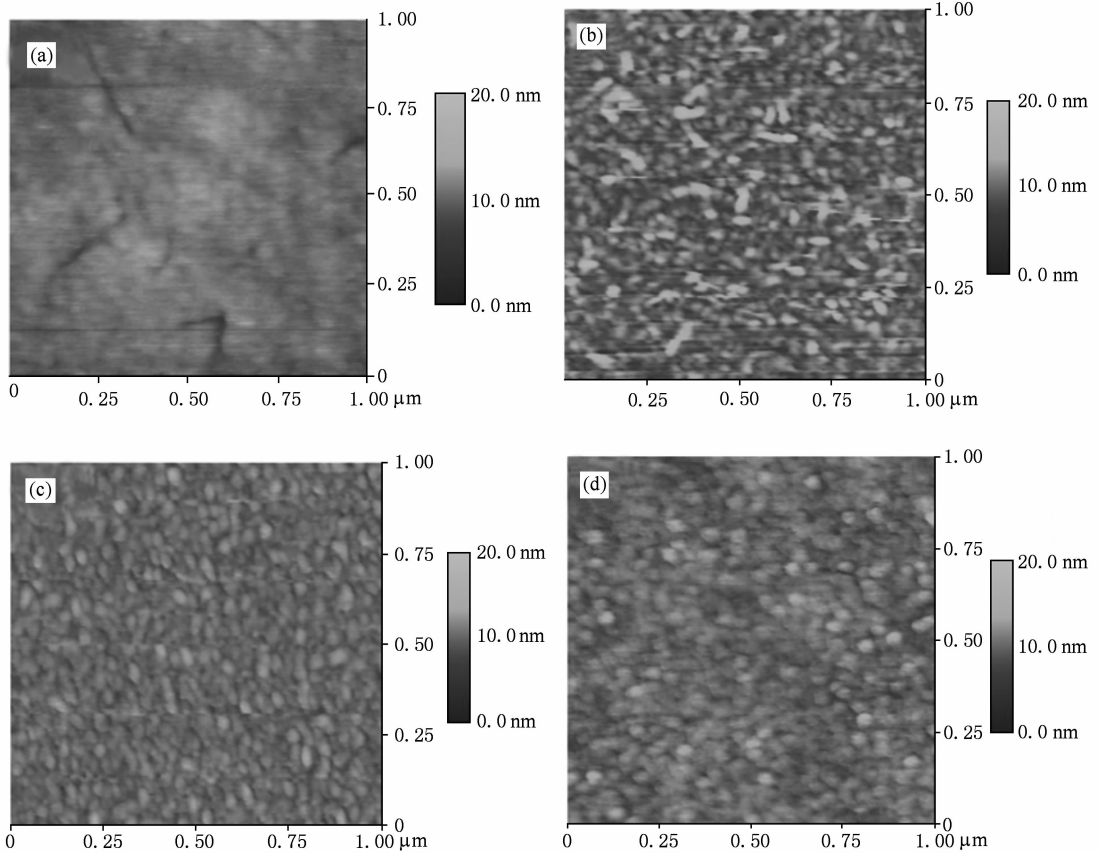


图2  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的 AFM 照片 (a) 原始淀积; (b)  $120\text{ }^\circ\text{C}$  10 min; (c)  $180\text{ }^\circ\text{C}$  10 min; (d)  $260\text{ }^\circ\text{C}$  10 min

对于图 2 的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜样品, 我们比较分析后发现: 与原始淀积的样品相比, 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  退火样品起伏加大. 但是之后, 随着退火温度的逐步上升, 薄膜的表明形貌变化不是太明显, Weidenhof 等人研究了激光晶化  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜样品的密度变化情况<sup>[12]</sup>, 估计结晶前后样品体积变化约为 6%, 与我们的 AFM 观察结果相一致.

为了进一步证实薄膜由非晶态向晶态的结构转变, 我们对  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  样品结构分别进行了 XRD 测试. 图 3 为原始淀积和在不同退火温度条件下得到的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜的 XRD 谱. 从图 3 可以看出, 原始淀积的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜的谱线没有表现出明显的衍射峰, 这就说明它开始为非晶态. 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  热退火 10 min 后薄膜还是没有衍射峰出现, 这就表明它仍然处于非晶态. 当退火温度增加到  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 谱线中表现出衍射峰, 说明  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜开始结晶. 当退火温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时, XRD 谱中出现了三个明显的衍射峰, 它们分别对应  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$

面心立方结构的 (200), (220) 和 (222) 面, 这就说明薄膜已经完成从非晶态向面心立方结构转变. 当退火温度继续提高至  $260\text{ }^\circ\text{C}$  后, (200) 衍射峰的左面新出现了一个微弱峰, 它对应于六角结构的 (015) 面, 与此同时面心立方结构的部分衍射峰消失, 新的衍射峰开始出现, 这些峰分别依次对应六角结构的 (0014) 和 (110) 面<sup>[13]</sup>. 上述的 XRD 结果表明此时部分薄膜材料的结构开始从面心立方方向六角结构转变, 也就是说薄膜材料中同时存在面心立方结构和六角结构.

图 4 为  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜材料的原位高温 XRD 谱. 从谱线中可以看出, 原始淀积,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  和  $110\text{ }^\circ\text{C}$  温度条件下,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  都没有出现衍射峰, 这说明它仍处于非晶态. 当温度达到  $160\text{ }^\circ\text{C}$  和  $180\text{ }^\circ\text{C}$  时, 谱线中出现了两个明显的衍射峰, 它们分别对应  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  面心立方结构的 (200) 和 (220) 面, 这就说明  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  结构已经发生改变, 由非晶态转变成多晶态.

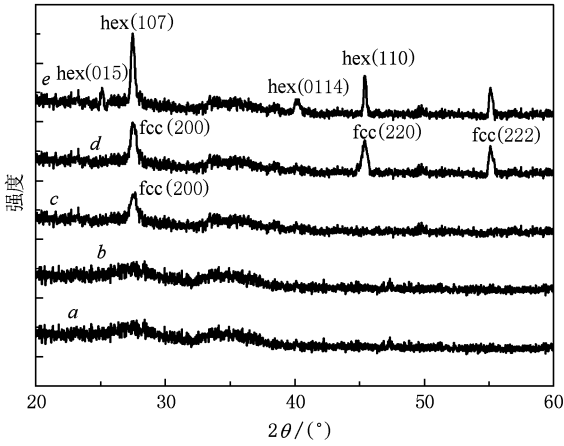


图3  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  薄膜的 XRD 谱(曲线 *a* 为原始淀积,曲线 *b*—*e* 分别对应退火温度为 120 °C,160 °C,200 °C 和 260 °C)

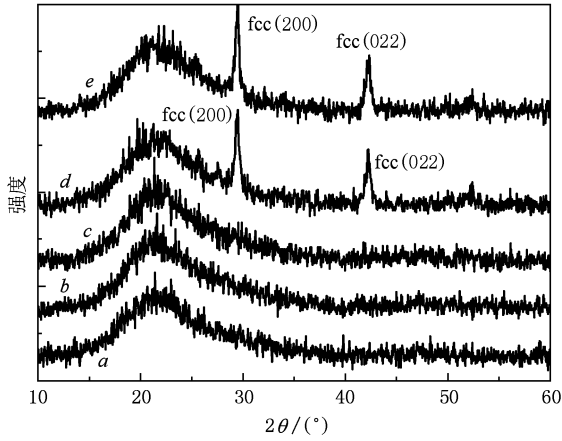


图4  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的原位 XRD 谱(曲线 *a* 为常温下(24 °C), 曲线*b*—*e*对应的温度分别为 80 °C,110 °C,160 °C 和 180 °C)

一般说来,硫系相变材料 GST 从非晶态转变成晶态后,方块电阻下降 2—4 个数量级,电导率上升 2—4 个数量级<sup>[14]</sup>. 为了探索材料相变前后电导变化的原因,我们利用霍尔效应对两种材料在不同温度下退火后的载流子浓度及迁移率进行测量,结果如表 1(a)和 1(b)所示.

表 1 (a) 霍尔效应测得退火前后  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  的霍尔迁移率和载流子浓度

	原始淀积	105 °C	180 °C
霍尔迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.034	0.017	1.1
载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	$3.7 \times 10^{18}$	$4.1 \times 10^{20}$	$1.1 \times 10^{22}$

(b) 霍尔效应测得退火前后  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的霍尔迁移率和载流子浓度

	原始淀积	105 °C	180 °C
霍尔迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.13	0.046	3.8
载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	$5.4 \times 10^{15}$	$1.1 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{16}$

退火温度选择 105 °C 和 180 °C 是为了获得  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  两种材料在非晶态与晶态两种状态下的样品. 从表 1(a)和(b)可以看出,无论对于  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  还是  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,在晶化前迁移率

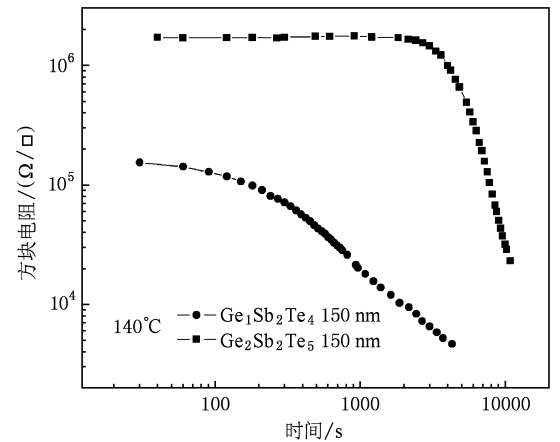
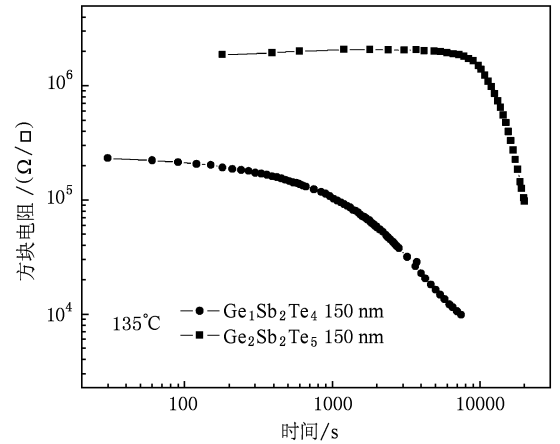
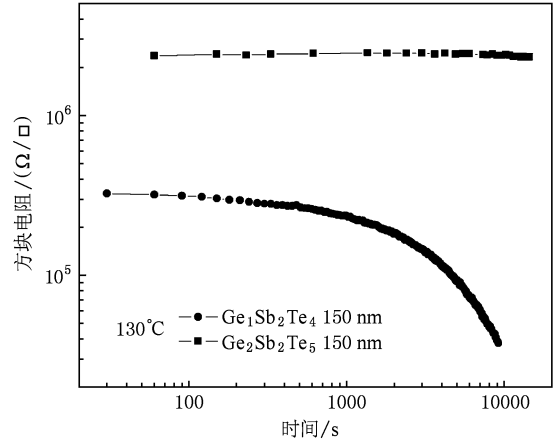


图5 (a)  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在 130 °C 恒温下方块电阻与时间关系曲线;(b)  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在 135 °C 恒温下方块电阻与时间关系曲线;(c)  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在 140 °C 恒温下方块电阻与时间关系曲线

都比较小(小于  $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ), 对于  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  材料非晶态的低迁移率特性, 我们认为这是由于硫系半导体材料中典型的载流子跳跃导电所引起的. 当退火温度为  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 两种材料都发生了晶化, 迁移率均提高至  $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  以上. 我们用霍尔效应测量的 GST 材料的迁移率数量级与 Baily 等人的结果是相符的<sup>[15]</sup>. 研究还表明 GST 合金在非晶态以及晶态时的导电类型是 p 型的<sup>[3]</sup>, 我们用声表面波法(或称传输波法)测量的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的实验结果(这里没有示出)也证实了材料是 p 型的. 从表 1(a) 和 (b) 可以看出无论是原始淀积的还是退火的样品,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  的载流子浓度均比  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的载流子浓度高三个数量级以上. 我们知道, 由于非晶态材料空间结构的无序性, 其能带结构出现定域的带尾态, 当  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  从非晶态向晶态的相变过程中, 空间结构逐步变得有序, 定域态逐步转变为扩展态<sup>[6]</sup>, 载流子在扩展态的激发变得更加有利, 从而载流子浓度在相变过程中得到提高. 另外, 我们对两种材料的光学带隙的测量结果表明:  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  比  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的禁带带宽要小(结果没有显示在这里), 半导体的禁带宽度愈小, 价带中的电子激发到导带上所需能量就愈小, 因此  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  与  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相比, 具有更高的载流子浓度.

根据公式<sup>[16]</sup>

$$\sigma = nq\mu, \quad (1)$$

对比表 1(a) 和 (b) 中  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  霍尔迁移率和载流子浓度的数值, 我们可以看出,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  较高的电导主要来自其较大的载流子浓度.

为了对  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  两种薄膜材料的数据(电阻)保持能力进行比较, 我们测量了它们在恒温条件下方块电阻随时间变化曲线. 图 5(a), (b) 和 (c) 分别是厚度均为  $150 \text{ nm}$  的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  样品在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温条件下的方块电阻与时间的关系曲线. 恒温温度的大小

是按不同的相变温度来选取的. 对比  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  材料, 可以看出: 这两种材料在第一次相变温度点之前, 电阻随时间变化的关系展现不同特性. 在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温条件下一定时间内 ( $1000 \text{ s}$  左右),  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  开始相变, 而对于  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , 直至  $10000 \text{ s}$  电阻几乎无变化. 在  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温条件下,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  电阻开始下降需要的时间分别约  $750 \text{ s}$  和  $7200 \text{ s}$ , 在  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  电阻开始下降需要的时间分别约  $480 \text{ s}$  和  $2700 \text{ s}$ , 由此可以看出, 总体说来, 在相同的恒温条件下  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  比  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  电阻保持的时间更长, 热稳定性更强, 数据保持性能更好, 也就是说  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的相变存储器在高温环境下工作更稳定.

## 4. 结 论

用 AFM 对不同退火温度条件下  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  样品进行了表面形貌的研究, 结果表明: 在退火处理至晶化温度后  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  表面出现明显的结晶, 而  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的表面形貌变化不是很明显. 两种薄膜样品的 XRD 测试结果表明: 温度升高到相变点以后,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  由非晶态向多晶态转变. 从霍尔效应测量结果可以看出, 无论非晶态还是多晶态,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  的载流子浓度均比  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  高三个数量级以上, 而两种材料的迁移率相差不大, 由此我们推论  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  高载流子浓度是导致其电导高于  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  电导的主要原因. 另外对  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  和  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  两种材料在恒温条件下方块电阻随时间变化关系的测量, 可以得出  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  热稳定性更好, 数据保持能力更强.

感谢中国科学院上海微系统与信息技术研究所吴良才博士在样品制备时给予的帮助, 同时感谢中国科技大学国家同步辐射实验室 X 射线衍射与散射站潘国强教授在高温 XRD 测试实验提供的帮助及有益的讨论.

- [1] Ovshinsky S R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450  
 [2] Lai S, Lowrey T 2001 *IEEE IEDM Tech. Dig.* **1** 803  
 [3] Pirovano A, Lacaita A L, Benvenuti A, Pellizzer F, Bez R 2004 *IEEE Trans. Electr. Dev.* **51** 452

- [4] Yamada N, Ohno E, Nishiuchi K, Akahira N, Takao M 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2849  
 [5] Abrikosov N K, Danilova-Dobryakova G T, Auk I A 1965 *SSSR. Neorg. Mater.* **1** 204

- [6] Kolobov A V, Fons P, Frenkel A I, Ankudinov A L, Tominaga J, Uruga T 2004 *Nat. Mater.* **3** 703
- [7] Wuttig M 2005 *Nat. Mater.* **4** 265
- [8] Sun Z M, Zhou J, Blomqvist A, Johansson B, Ahuja R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450
- [9] Shelby R M, Raoux 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 104902
- [10] Lai Y F, Feng J, Qiao B W, Lin Y, Lin Y Y, Tang T A, Cai B C, Chen B M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4347 (in Chinese) [赖云峰、冯洁、乔保卫、凌云、林殷茵、汤庭鳌、蔡炳初、陈邦明 2006 物理学报 **55** 4347]
- [11] Zhang Z F, Zhang Y, Feng J, Cai Y F, Lin Y Y, Cai B C, Tang T A, Chen B M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4224 (in Chinese) [张祖发、张胤、冯洁、蔡燕飞、林殷茵、蔡炳初、汤庭鳌、陈邦明 2007 物理学报 **56** 4224]
- [12] Weidenhof V, Friedrich I 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5879
- [13] Zhang T, Song Z T, Liu B, Feng G S, Feng S L, Chen B 2007 *Thin Solid Films* **516** 42
- [14] Zhang T, Liu B, Xia J L, Song Z T, Feng S L, Chen B 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 741
- [15] Bailly S A, Emin D, Li H 2006 *Solid State Commun.* **139** 161
- [16] Liu E K, Zhu B S, Luo J S *Semiconductor Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) p85 (in Chinese) [刘恩科、朱乘升、罗晋生 半导体物理学 (北京: 国防工业出版社) 第 85 页]

## Study of structural and electrical properties of phase-change materials $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films<sup>\*</sup>

Liao Yuan-Bao Xu Ling<sup>†</sup> Yang Fei Liu Wen-Qiang Liu Dong Xu Jun Ma Zhong-Yuan Chen Kun-Ji

(Nanjing National Laboratory of Microstructures, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Sciences and Technology, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 10 December 2009; revised manuscript received 24 January 2010)

### Abstract

The  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films were deposited on quartz and silicon substrates by radio frequency magnetron sputtering from  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  alloy targets. Structure properties and electrical transport characteristics of  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films were studied and compared. X-ray diffraction spectra and atomic force microscopic images were used to characterize the structure of  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  before and after thermal annealing. With increasing annealing temperature,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  crystallized gradually and transformed to polycrystalline state from the amorphous state. Surface of  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  thin films was uniform nanoparticles with roughness less than 10 nm. After thermal annealing,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  also transformed to polycrystalline state from amorphous state, but its surface morphology did not change significantly compared with the as-deposited film. Results of Hall effect measurement indicated the carrier concentrations of both the as-deposited and annealed films of  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  were three orders of magnitude larger than those of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . From the above results, we conclude that  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  tends to be more conductive than  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  owing to the larger carrier concentration. Results of resistance versus time measurements under isothermal condition suggested  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  is more thermally stable and better fit for data storage than  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ .

**Keywords:** chalcogenide phase change material,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

**PACC:** 7360N, 7280N

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60976001 and 50872051), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2008253), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2007CB935401 and 2010CB934402) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education, China (Grant No. 20090091110010).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: okxuling@gmail.com