

应用于相变存储器的 Cu-Ge₃Sb₂Te₅ 薄膜的结构及相变特性研究

孙景阳 王东明 吕业刚 王苗 汪伊曼 沈祥 王国祥 戴世勋

Structure and phase change in Cu-Ge₃Sb₂Te₅ films for use in phase change random access memory

Sun Jing-Yang Wang Dong-Ming Lü Ye-Gang Wang Miao Wang Yi-Man Shen Xiang

Wang Guo-Xiang Dai Shi-Xun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 016103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.016103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生长条件对脉冲激光沉积制备 ZnO:Al 薄膜光电性能的影响

Influence of the growth conditions on the transparent conductive properties of ZnO:Al thin films grown by pulsed laser deposition

物理学报.2013, 62(21): 216102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216102>

低温下二硫化钼电子迁移率研究

Investigation on mobility of single-layer MoS₂ at low temperature

物理学报.2013, 62(20): 206101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.206101>

串口型铁电存储器总剂量辐射损伤效应和退火特性

Serial ferroelectric memory ionizing radiation effects and annealing characteristics

物理学报.2013, 62(15): 156107 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156107>

辐照下背栅偏置对部分耗尽型绝缘层上硅器件背栅效应影响及机理分析

Back-gate bias effect on partially depleted SOI/MOS back-gate performances under radiation condition

物理学报.2012, 61(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206102>

国产星用 VDMOS 器件总剂量辐射损伤效应研究

Research on the total dose effects for domestic VDMOS devices used in satellite

物理学报.2012, 61(17): 176107 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.176107>

应用于相变存储器的Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜的结构及相变特性研究*

孙景阳 王东明 吕业刚[†] 王苗 汪伊曼 沈祥 王国祥 戴世勋

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 315211)

(2014年6月20日收到; 2014年8月23日收到修改稿)

采用磁控溅射法制备了不同Cu含量的Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜, 原位测试了薄膜电阻与温度的关系, 并利用X射线衍射仪、透射电镜、透射和拉曼光谱仪分别研究了Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜的晶体结构、微结构、禁带宽度及成键情况. 结果表明, Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜的结晶温度和结晶活化能随着Cu含量的增加而增大, Cu的加入有效改善Ge₃Sb₂Te₅薄膜的热稳定性和10年数据保持力. 随着Cu含量的增加, 非晶态Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜的禁带宽度逐渐减小. 同时, 拉曼峰从129 cm⁻¹向127 cm⁻¹处移动, 这是由于Cu—Te极性键振动增强的缘故. Cu-Ge₃Sb₂Te₅结晶为均匀、相互嵌套的六方Cu₂Te和Ge₂Sb₂Te₅相.

关键词: 薄膜, 相变, 结构

PACS: 61.82.Fk, 68.60.-p, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.64.016103

1 引言

随着大数据时代的到来, 传统存储器渐渐不能满足日益增长的存储需求, 迫切需要研究性能更高的下一代非挥发存储器. 目前, 出现的新型存储器主要有磁性存储器(MRAM)、铁电存储器(FeRAM)、阻变存储器(RRAM)和相变存储器(PCRAM). 其中PCRAM作为非易失性存储器, 兼具了高速、高密度、高数据保持力、高循环寿命、低功耗、制备工艺简单等诸多优点. 尤其是, 可微缩性好(可以微缩至5 nm技术节点), 这是其他新型存储技术无可比拟的. 基于这些特点, PCRAM有可能取代目前市场上的动态存储器(DRAM)、闪存(Flash)及机械硬盘(HDD)等, 成为下一代的通用存储器. PCRAM的原理是利用硫系化合物在晶态和非晶态巨大的电阻差异来存储数据. 由此可知, 相变存储材料是PCRAM的核心. 目前, 最广泛应用的相变存储材料是Ge₂Sb₂Te₅(GST), 这源

于它具有较好的综合性能. 然而, 较低的结晶温度和较差的热稳定性使得GST的数据保持力不尽人意. 例如, 汽载电子要求存储的数据能够保存10年的环境温度高于120 °C, 而GST的10年数据保持力温度约为85 °C^[1]. 近年来, 围绕如何提高GST数据保持力的问题展开了大量研究. 研究表明, 采用N^[2], Al^[3], Zn^[4], Ti^[5]和C^[6]等异质元素掺杂的方法可以显著提高GST热稳定性, 而采用某些元素, 例如Sn元素掺杂, 由于形成较弱的Sn-Te却损害了其热稳定性. 金属Cu元素掺杂可以改善存储介质材料的诸多性质, 比如在阻变存储器中掺杂Cu元素可以有效改良材料的均一性, 提高器件的成品率. 由于优良的导电和导热性能, Cu亦被广泛应用在高速集成电路互连工艺中^[7]. Ding等^[8]制备了基于GST掺Cu的相变存储单元, 并测试了其器件性能. 该器件能在100 ns的电脉冲下实现可逆擦写操作, 并且展示了超过10⁴的循环操作性能. Zheng等^[9]采用有机金属化学气相沉积法制备了

* 国家自然科学基金(批准号: 61306147, 61377061)、宁波市自然科学基金(批准号: 2014A610121)和宁波大学王宽城幸福基金资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lvyegang@nbu.edu.cn

基于 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的器件. 与相同方法制备的 GST 相比, $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 具有更快的操作速度、更低的功耗和更强的数据保持力. 在本论文中, 将 Cu 掺入 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 材料中, 研究 Cu 含量对 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的热稳定性、结构、禁带宽度等性质的影响.

2 实验方法

采用磁控溅射的方法在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 的基底上制备样品. 溅射靶材为 Cu 和 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 靶, 其直径为 50 mm. 溅射气体为 Ar 气, 气体流量为 50 SCCM, 本底真空度优于 2.0×10^{-4} Pa, 溅射气压为 0.21 Pa. 施加在 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 靶的射频电源功率保持不变, 调节 Cu 靶上的直流电源功率, 以控制 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜中 Cu 的含量. 样品成分采用 X 射线能量色散谱 (EDS) 确定. 采用四探针冷热平台原位测试 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的薄膜电阻, 以获得电阻随温度变化的关系 (R - T). 相变存储材料在加热至结晶温度 (T_c) 时, 其电阻会骤降. 利用 R - T 曲线, 将电阻对温度一次求导后, 得到的极小值所对应的温度即为薄膜的结晶温度. 利用 Kissinger 方程^[10] 拟合计算得到 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的结晶激活能. 在指定温度下, 测试得到了薄膜电阻随时间变化的关系 (R - t). 根据 Arrhenius^[11,12] 方程, 分析 R - t 曲线得到 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的 10 年数据保持力. 利用紫外/可见/近红外透射光谱仪, 测试了 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的透过率, 分析了非晶态薄膜的禁带宽度. 将样品在不同的退火温度下退火 5 min, 为避免薄膜氧化, 整个退火过程中在高纯 N_2 中进行. 然后, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 分析了薄膜的晶体结构. 为了进一步研究材料的结构信息, 将退火前后的薄膜进行拉曼光谱测试.

3 结果与讨论

图 1(a) 是在 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 下 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 R - T 曲线. $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$, $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$ 和 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 的 T_c 分别约为 202.7, 216.1 和 246.0 $^\circ\text{C}$, 均比未掺杂的 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (170 $^\circ\text{C}$) 高^[13]. 可见, Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的结晶温度随着 Cu 含量的增加而升高. 结晶温度的提升有利于改善薄膜在非晶态的热稳定性及避免器件中的热串扰问题. $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$

在 10, 20, 30 及 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 R - T 曲线, 如图 1(b) 插图所示, 对应的结晶温度分别约为 210.1, 214.2, 215.9 和 216.1 $^\circ\text{C}$. 由此可得, 结晶温度随升温速率的增大而增加. 这是因为薄膜结晶所需要的能量一定, 更高的升温速率在相等时间内提供的热量更少, 故 T_c 值会增加. 将不同升温速率下的 T_c 代入 Kissinger 方程 $\ln[(dT/dt)/T_c^2] = C + (E_a/k_b T_c)$, 其中 C 和 k_b 分别是常数和波尔兹曼常数, 拟合算得到结晶激活能 E_a , 如图 1(b) 所示. $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$ 结晶活化能为 3.19 eV, 大于 GST 的 2.20 eV.

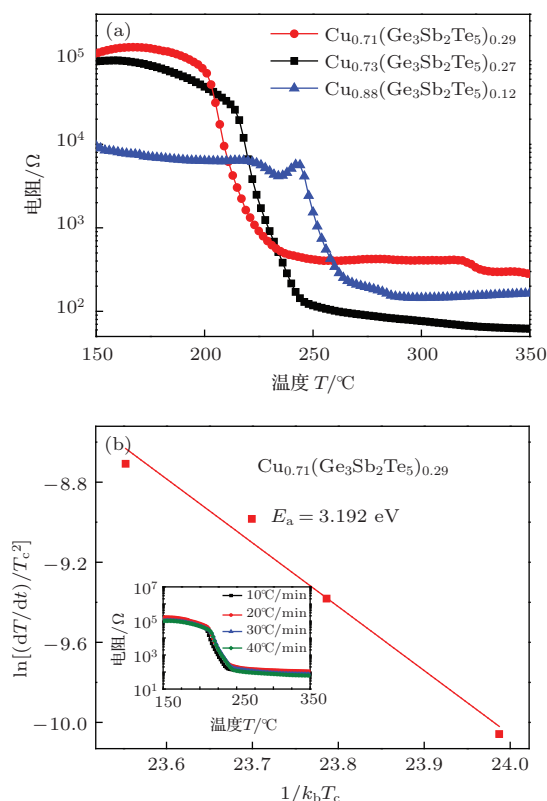


图 1 (a) Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 R - T 曲线; (b) $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$ 的 Kissinger 方程拟合曲线 (插图为不同升温速率下的 R - T 曲线)

图 2(a) 是 $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$ 的归一化 R - t 曲线. 在起始时, 电阻下降较为平缓, 这是薄膜晶胚孵化成核的阶段. 当晶核长大至晶化所需的临界半径时, 薄膜开始结晶, 载流子浓度和迁移率突然增大, 导致电阻迅速下降, 如图 2(a) 所示. 恒温温度越高, 薄膜的结晶时间越短. 在恒温下, 将电阻下降至起始电阻的 50% 所对应的时间定义为失效时间. 对每一组分, 利用冷热平台测试得到了四组温度-失效时间数据, 代入 Arrhenius 方程 $t = \tau \times \exp(E'_a/k_b T)$, 其中 τ 和 E'_a 分

别为时间常数和结晶激活能. 利用此方程将数据进行指数拟合和外推, 如图 2(b) 所示. 可以看出, $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$, $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$ 和 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 的 10 年数据保持温度 ($T_{10\text{-years}}$) 分别约为 107, 132 和 135 °C, 结晶激活能 E'_a 分别为 3.35, 3.49 和 3.52 eV. $T_{10\text{-years}}$ 和 E'_a 随 Cu 含量的增加而增大, 进一步表明 Cu 的加入能够显著改善 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的非晶态的稳定性, 有助于提升器件的数据保持力.

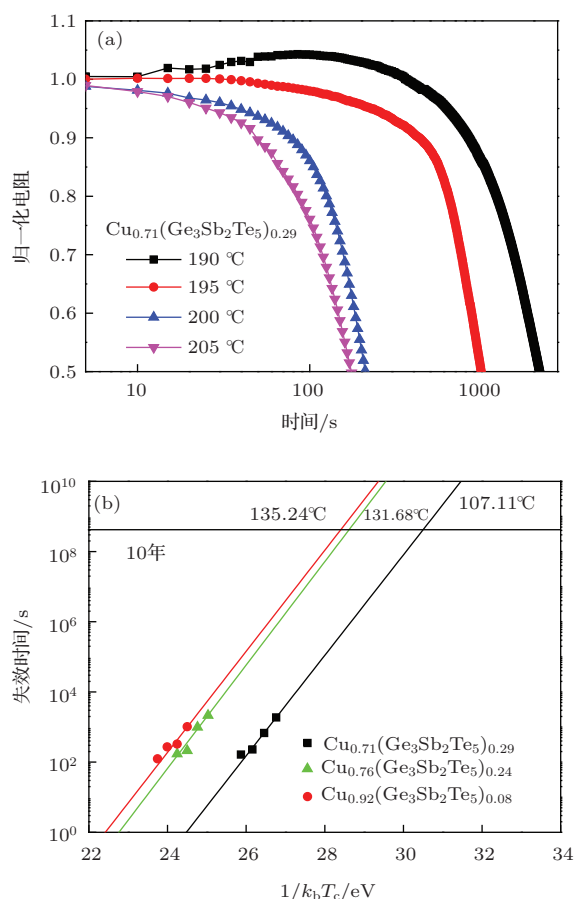


图 2 (a) $\text{Cu}_{0.71}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.29}$ 薄膜在不同温度下的归一化 $R-t$ 曲线; (b) Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的失效时间与温度倒数的关系

在相变存储器 SET 操作中, 当施加在存储器上的操作电压大于阈值电压时, 薄膜内部的电场会诱导产生大量的载流子并进入导带, 从而使得薄膜电阻率急剧下降. 降低的电阻率使得相变薄膜在较低的偏压下产生大量焦耳热, 继而诱导后续的结晶过程, 完成 SET 过程. 器件的阈值电压受薄膜禁带宽度的影响^[14], 而 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的禁带宽度可以通过分析其透过谱得到. 图 3 的插图给出了 $\text{Cu}_{0.85}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.15}$ 的透过谱. 禁带宽度 (E_{op}) 的拟合利用了以下光学吸收方程:

$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{op}})^n$, $h\nu$, B 分别为入射光子的能量和常数. 式中 $\alpha h\nu^{1/n}$ 和 $h\nu$ 满足线性关系, 将这两个参数分别作 Y 和 X 轴, 在 $h\nu > E_{\text{op}}$ 的区域内进行线性拟合, 并将拟合直线延伸至 X 轴, 即可得到禁带宽度值. 光学吸收系数 α 的计算满足一般方程式: $\alpha = -\ln(T_{\text{op}})/d$, 这里的 d 为相变薄膜的厚度, T_{op} 为入射光透过相变薄膜的透过率. 吸收方程里的指数 n 是一个跟材料本身性质有关的常数, 取决于材料的电子结构. 对于直接带隙半导体, n 取值为 1/2, 对于间接带隙半导体, n 的取值为 2^[15]. 相变材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe 或者 Sb_2Te_5 属于间接带隙, 故在这里 n 的取值为 2. 通过吸收方程和线性拟合就可以得出相变薄膜的禁带宽度值, 如图 3 所示. 非晶态的 $\text{Cu}_{0.85}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.15}$ 的 E_{op} 为 0.45 eV. 同理可得, 非晶态的 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$, $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$ 薄膜 E_{op} 分别为 0.38, 0.58 eV. 禁带宽度随着 Cu 含量的增大而减小. 随着禁带宽度降低, 其将体现较好的导电性和金属性, 与前述 $R-T$ 的结果一致 (见图 1(a)).

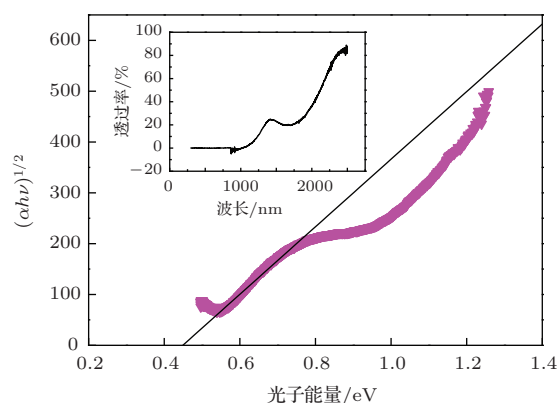


图 3 非晶态 $\text{Cu}_{0.85}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.15}$ 薄膜的禁带宽度拟合曲线 (插图为紫外/可见/近红外透过谱)

图 4 为 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在不同退火温度下的 XRD 图谱. 在 200 °C 退火时, 所有薄膜的 XRD 图谱表现出非晶态包络, 表明沉积态的薄膜处于非晶态, 并且 Cu- $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的结晶温度均高于 200 °C, 这与 $R-T$ 分析的结果相符. 当退火温度上升至 240 °C 时, $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$ 薄膜出现较强的 GST 衍射峰及微弱的 Cu_2Te 衍射峰. 在 390 °C 时, Cu_2Te 衍射峰增强, 表明 Cu_2Te 晶粒随着退火温度的增加而增大. 在同一退火温度下, Cu_2Te 衍射峰随着 Cu 含量的增加而增强, 特别是 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜, Cu_2Te 衍射峰强度远大于 GST 衍射峰的强度. 这表明,

Cu 掺入 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 后, Cu 与 Te 结合成键, 薄膜结晶后, Cu_2Te 化合物以六方相析出. 随着 Cu 含量的增加, 析出的 Cu_2Te 相增多, 晶粒逐渐增

大, 而 GST 相减少, 晶粒的生长受到抑制, 以至于 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜的 Cu_2Te 晶粒尺寸比 GST 大.

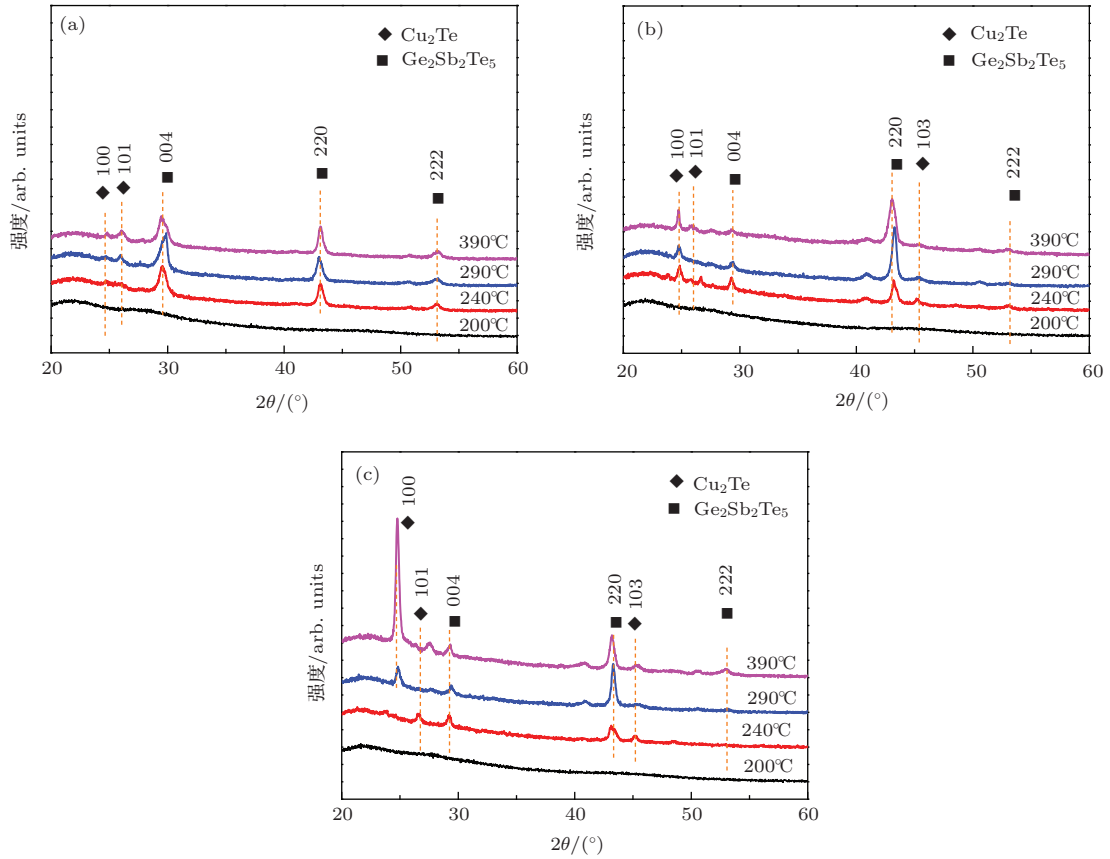


图 4 (a) $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$; (b) $\text{Cu}_{0.85}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.15}$; (c) $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜在不同退火温度下的 XRD 图谱

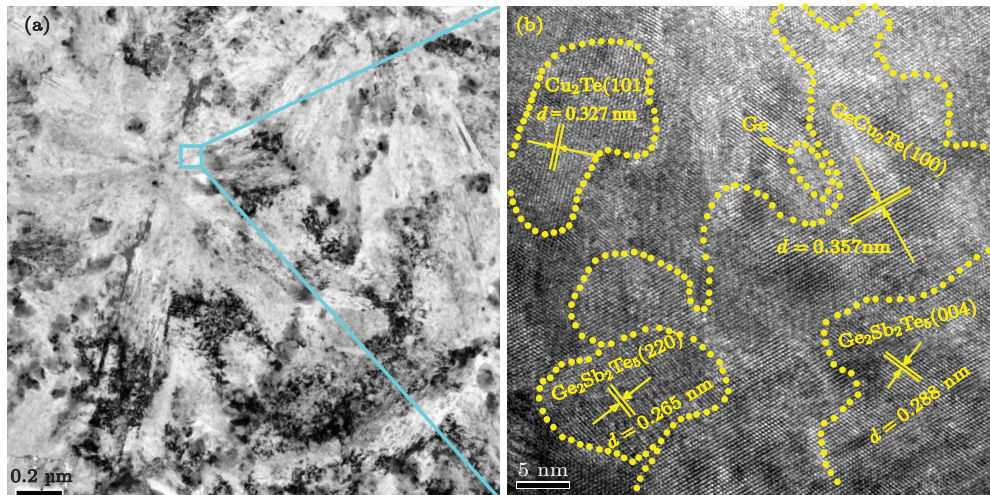


图 5 晶态 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜的 TEM 图 (a) 低分辨; (b) 高分辨

图 5(a) 为晶态 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜的 TEM 图. 可以看出黑、白衬度结晶区域的晶界较清晰. 薄膜白衬度结晶区域呈现大面积的辐射形

状. 图 5(b) 为图 5(a) 中大面积辐射区域的高分辨 TEM 图. 在图中可以观察到清晰的晶格条纹, 不同的晶面取向的 Cu_2Te 和 GST 晶粒呈均匀分布. 两

晶粒相互连接,也存在着相互交叠的现象.由此可知,图5(a)中呈辐射状的晶粒是多晶,即GST与 Cu_2Te 晶粒相互嵌套的区域.这表明 Cu_2Te 和GST晶粒在生长的过程中,相互受到抑制,因而晶粒较小,即晶粒尺寸范围大约在10—45 nm之间,如图5(b)所示.较小的晶粒尺寸有利于减小相变过程的内应力,从而提升相变能力.与GST晶粒相比, Cu_2Te 的晶粒尺寸较大,这与前面的XRD结果一致.对于Cu含量较多的组分,例如 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$, Cu_2Te 成核的概率增大,

晶粒也增多,晶粒的生长空间随着 Cu_2Te 相的增多而增大,因而 Cu_2Te 晶粒尺寸逐渐增大. GST在结晶的过程中,会出现20%的空位^[16].因而 $\text{Cu-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 中富余的Ge填充GST的空位,嵌入GST晶格内部,导致 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜具有GST相同的晶体结构^[13].在 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜中,GST被Ge原子填充饱和后,剩余的Ge聚集在晶粒边界(见图5(b)),抑制了GST晶粒的生长.所以,GST晶粒受到 Cu_2Te 和原子团簇Ge的双重制约,表现出较小的晶粒尺寸.

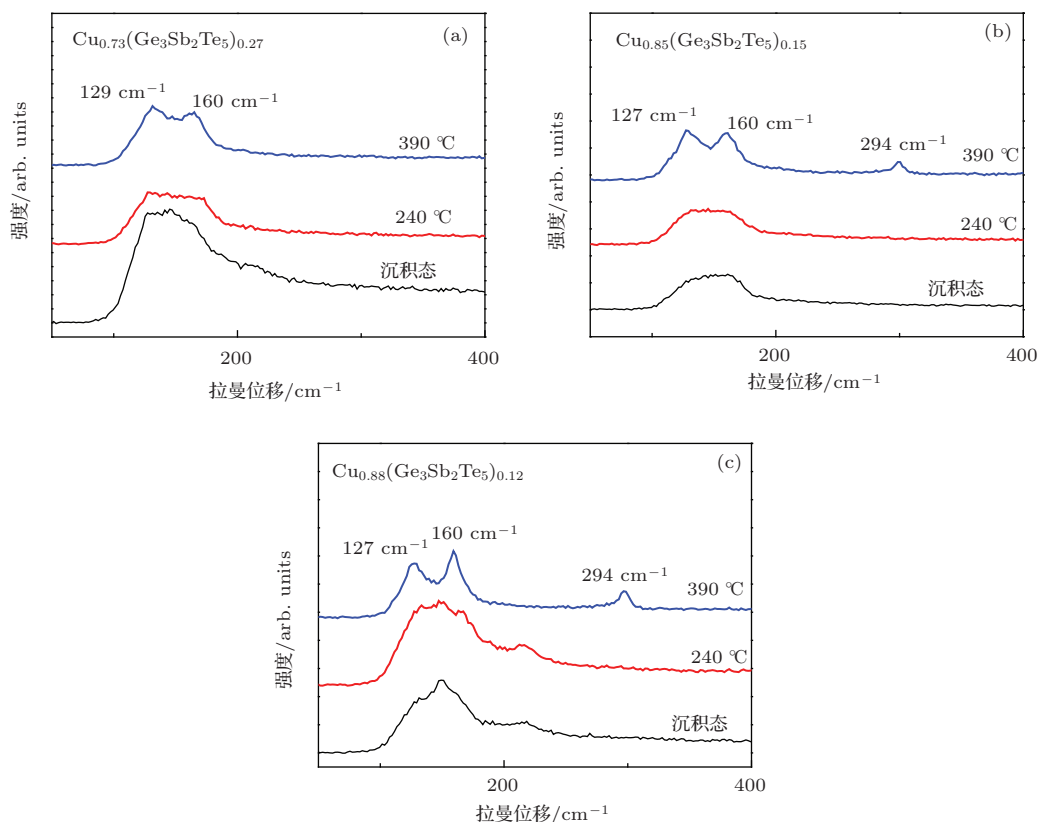


图6 (a) $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$; (b) $\text{Cu}_{0.85}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.15}$; (c) $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜在不同退火温度下的拉曼光谱图

为了进一步研究薄膜的结构信息,将退火前后的薄膜进行拉曼光谱测试,测试结果如图6所示.可以看出,沉积态的 $\text{Cu-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在150 cm^{-1} 处出现的较宽的特征峰,此峰为非晶态GST的拉曼特征峰^[17].当退火温度升高至390 $^{\circ}\text{C}$ 时,出现了较为明显的双峰现象,并且随着Cu掺杂浓度的增加,双峰的分离现象越来越明显.双峰的形成代表原子重新排列,形成新键的过程.对于 $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$ 薄膜,两峰的位置在129 cm^{-1} 和160 cm^{-1} 左右,其他组分两峰在127 cm^{-1} 和160 cm^{-1} 左右. $\text{Cu}_{0.73}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.27}$ 薄膜中形成的 Cu_2Te 相较少,即Te—Cu键振动信号较

弱,因而,在129 cm^{-1} 处出现的拉曼峰是由于较强的Te—Ge极性键振动导致的结果.随着Cu含量的增加,Te—Cu键振动越来越强烈,因而拉曼峰从129 cm^{-1} 向127 cm^{-1} 处移动^[18].160 cm^{-1} 处的拉曼峰是由于存在GST四面体结构中原子的共价键的振动^[19].值得注意的是, $\text{Cu}_{0.85}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.15}$ 和 $\text{Cu}_{0.88}(\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.12}$ 薄膜在294 cm^{-1} 也出现了较明显的拉曼峰,该峰可认为是由Te—Cu键的振动引起的^[18].随着Cu含量的增加, Cu_2Te 相含量增多,Te—Cu键振动增强,所以对应294 cm^{-1} 峰值不断加强,这与XRD的结果相一致.

4 结 论

本论文系统地研究了不同Cu含量的Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜的相变性质. 随着Cu含量的增加, Cu-Ge₃Sb₂Te₅薄膜的 T_c 从202增加至246 °C, E_a 及从3.35增加至3.52 eV, $T_{10\text{-years}}$ 从107增加至135 °C, Cu的引入有效地改善了Ge₃Sb₂Te₅薄膜在非晶态的热稳定性, 并明显地提升了器件的数据保持力. 薄膜非晶态的禁带宽度随着Cu含量的增大而减小. Cu原子加入Ge₃Sb₂Te₅后, 与Te成键, 形成六方结构的Cu₂Te相, 在Cu-Ge₃Sb₂Te₅结晶后析出, 同时还存在立方的GST相. 相互嵌套的Cu₂Te与GST晶粒尺寸较小, 分布均匀, 有利于制作高密度相变存储器.

参考文献

- [1] Perniola L, Sousa V, Fantini A, Arbaoui E, Bastard A, Armand M, Fargeix A, Jahan C, Nodin J F, Persico A, Blachier D, Toffoli A, Loubriat S, Gourvest E, Beneventi G B, Feldis H, Maitrejean S, Lhostis S, Roule A, Cueto O, Reimbold G, Poupinet L, Billon T, De Salvo B, Bensahel D, Mazoyer P, Annunziata R, Zuliani P, Boulanger F 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 488
- [2] Fang L W W, Zhao R, Li M, Lim K G, Shi L, Chong T C, Yeo Y C 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 104506
- [3] Seo J H, Song K H, Lee H Y 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 064515
- [4] Wang G X, Nie Q H, Shen X, Wang R P, Wu L C, Fu J, Xu T F, Dai S X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 051906
- [5] Wei S J, Zhu H F, Chen K, Xu D, Li J, Gan F X, Zhang X, Xia Y J, Li G H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 231910
- [6] Zhou X, Wu L, Song Z, Rao F, Zhu M, Peng C, Yao D, Song S, Liu B, Feng S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 142104
- [7] Gambino J, Fen C, He J 2009 *Custom Integrated Circuits Conference 2009. CICC'09. IEEE* 141
- [8] Ding K, Ren K, Rao F, Song Z, Wu L, Liu B, Feng S 2014 *Mater. Lett.* **125** 143
- [9] Zheng J F, Reed J, Schell C, Czubytyj W, Sandoval R, Fournier J, Li W, Hunks W, Dennison C, Hudgens S, Lowrey T 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 999
- [10] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702
- [11] Lu Y, Song S, Song Z, Liu B 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 064503
- [12] Li J, Wang G, Chen Y, Shen X, Nie Q, Lu Y, Dai S, Xu T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 87301
- [13] Lu Y, Zhang Z, Song S, Shen X, Wang G, Cheng L, Dai S, Song Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 241907
- [14] Adler D, Henisch H K, Mott S N 1978 *Reviews of Modern Physics* **50** 209
- [15] Rao F, Song Z T, Cheng Y, Xia M J, Ren K, Wu L C, Liu B, Feng S L 2012 *Acta Materialia* **60** 323
- [16] Yamada N, Matsunaga T 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 7020
- [17] De Bastiani R, Carria E, Gibilisco S, Mio A, Bongiorno C, Piccinelli F, Bettinelli M, Pennisi A R, Grimaldi M G, Rimini E 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113521
- [18] Prabukanthan P, Dhanasekaran R 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 1996
- [19] Wu Y, Liu K, Li D, Guo Y, Pan S 2011 *Appl. Surf. Sci.* **258** 1619

Structure and phase change in Cu-Ge₃Sb₂Te₅ films for use in phase change random access memory^{*}

Sun Jing-Yang Wang Dong-Ming Lü Ye-Gang[†] Wang Miao Wang Yi-Man Shen Xiang
Wang Guo-Xiang Dai Shi-Xun

(Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Zhejiang 315211, China)

(Received 20 June 2014; revised manuscript received 23 August 2014)

Abstract

The Cu-Ge₃Sb₂Te₅ thin films with different Cu contents were prepared by magnetron sputtering method. The dependence of film resistance on temperature is measured in situ by using the four-point probe heating platform. The crystal structure, microstructure, optical gap, and bond states of the Cu-Ge₃Sb₂Te₅ films are investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, transmission and Raman spectra, respectively. It is shown that the crystallization temperature and activation energy of crystallization increase with increasing Cu content, suggesting the improvement in thermal stability and data retention ability, while optical gap decreases with increasing Cu concentration. It is observed that the Raman peak shifts from 129 cm⁻¹ to 127 cm⁻¹, which may be ascribed to the vibration of polar Cu—Te bonds. The Cu-Ge₃Sb₂Te₅ crystallizes into the embedded Cu₂Te and Ge₂Sb₂Te₅ phases with evenly grown grains.

Keywords: thin film, phase change, structure

PACS: 61.82.Fk, 68.60.-p, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.64.016103

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61306147, 61377061), the National Natural Science Foundation of Ningbo (Grant No. 2014A610121), and the Magna Fund in Ningbo University sponsored by K. C. Wong.

[†] Corresponding author. E-mail: lyyegang@nbn.edu.cn