

ZnSb 掺杂的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的相变性能研究

田曼曼 王国祥 沈祥 陈益敏 徐铁峰 戴世勋 聂秋华

Phase change properties of ZnSb-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films

Tian Man-Man Wang Guo-Xiang Shen Xiang Chen Yi-Min Xu Tie-Feng Dai Shi-Xun Nie Qiu-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 176802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.176802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

线性微波化学气相沉积制备  $\text{SiN}_x$  薄膜的微结构及光学性能研究

The microstructure and optical properties of  $\text{SiN}_x$  deposited by linear microwave chemical vapor deposition

物理学报.2015, 64(6): 067801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067801>

包埋 Pt 纳米粒子对金属-半导体-金属结构 ZnO 紫外光电探测器性能的影响

Effect of Pt NPs in the film on the performances of ZnO-based metal-semiconductor-metal structured ultraviolet photodetector

物理学报.2015, 64(6): 067802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067802>

多孔氧化铝薄膜的光致发光起源: 三种缺陷中心

Origin of nanopore alumina film photoluminescence: three kinds of defect centers

物理学报.2014, 63(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247802>

共溅射 Al-Zr 合金薄膜的非晶化及其力学性能

Amorphizing and mechanical properties of co-sputtered Al-Zr alloy films

物理学报.2014, 63(13): 136801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136801>

磁控溅射 (Ti N)/Al 纳米复合薄膜的微结构和力学性能

Microstructures and mechanical properties of (Ti N)/Al nanocomposite films by magnetron sputtering

物理学报.2013, 62(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036801>

ZnSb掺杂的Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜的相变性能研究\*田曼曼<sup>1)2)</sup> 王国祥<sup>2)</sup> 沈祥<sup>2)†</sup> 陈益敏<sup>1)2)</sup> 徐铁峰<sup>2)</sup> 戴世勋<sup>1)</sup> 聂秋华<sup>2)</sup>

1)(宁波大学高等技术研究院, 宁波 315211)

2)(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2014年12月30日收到; 2015年4月29日收到修改稿)

本文采用双靶(ZnSb靶和Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>靶)共溅射制备了系列ZnSb掺杂的Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(GST)薄膜. 利用X射线衍射、透射电子显微镜、原位等温/变温电阻测量、X射线光电子能谱等测试研究了薄膜样品的非晶形态、电学及原子成键特性. 利用等温原位电阻测试表明ZnSb掺杂的Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜具有更高的结晶温度. 采用Arrhenius公式计算发现ZnSb掺杂的Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜的十年数据保持温度均高于传统的Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜的88.9 °C. 薄膜在200, 250, 300和350 °C下退火后的X射线衍射图谱表明ZnSb的掺杂抑制了Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜从fcc态到hex态的转变. 通过对薄膜的光电子能谱和透射电镜分析可知Zn, Sb, Te原子之间键进行重组, 形成Zn—Sb和Zn—Te键, 且构成非晶物质存在于晶体周围. 采用相变静态检测仪测试样品的相变行为发现ZnSb掺杂的Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜具有更快的结晶速度. 特别是(ZnSb)<sub>24.3</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>75.7</sub>薄膜, 其结晶温度达到250 °C, 十年数据保持温度达到130.1 °C, 并且在70 mW激光脉冲功率下晶化时间仅~64 ns, 远快于传统Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>薄膜的晶化时间~280 ns. 以上结果表明(ZnSb)<sub>24.3</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>75.7</sub>薄膜是一种热稳定性好且结晶速度快的相变存储材料.

关键词: 相变材料, 热稳定性, 结晶速度, 激光诱导

PACS: 68.35.bd, 72.15.Eb, 78.66.-w

DOI: 10.7498/aps.64.176802

## 1 引言

相变存储器(PCM)是Ovshinsky在20世纪60年代末提出的一种存储技术<sup>[1]</sup>, 其原理是相变材料在不同的电脉冲或者光脉冲的作用下实现非晶态(reset)和晶态(set)的转换, 利用非晶态和晶态之间高、低电阻或反射率的差异来实现‘0’和‘1’数据的存储. 与现有的闪存(FLASH)存储器相比, PCM器件单元具有尺寸等比例缩小的能力, 已证实相变材料在10 nm节点以下仍具有信息的写入与擦除能力<sup>[2]</sup>. 除此之外, PCM还具有读写速度快(ns量级)、循环次数高(>10<sup>12</sup>)、与现有的CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconduc-

tor)工艺兼容、能实现多位存储等优点<sup>[1-5]</sup>. 由于PCM这些特点, 使其成为最有可能取代闪存而成为新一代非易失性存储器.

目前, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(GST)薄膜是应用最广泛的相变存储材料<sup>[6]</sup>, 但其仍存在一些不足之处, 如结晶温度低(~160 °C), 十年数据保持温度只有85—110 °C, 晶态电阻低导致Reset操作功耗大等<sup>[7,8]</sup>. 为此, 近年来研究人员在GST薄膜中不断地引入其他单质元素如N<sup>[9]</sup>, Al<sup>[10]</sup>, Zn<sup>[11]</sup>, Ti<sup>[12]</sup>, C<sup>[13]</sup>和Sn<sup>[14]</sup>等以期改善GST的缺点而实现器件性能的提升. 但是, 材料自身的热稳定性和晶化速度互为制约关系, 例如研究发现随着单质C的引入, GST结晶温度增加至200 °C, 提高了薄膜热稳定性, 但同时又抑制了晶化速度<sup>[13]</sup>. 此外, 引入较

\* 国家自然科学基金(批准号: 61377061, 61306147)、浙江省公益技术研究工业项目(批准号: 2014C31146)、浙江省中青年学科带头人学术攀登项目(批准号: pd2013092)和宁波大学王宽诚幸福基金资助和浙江省自然科学基金(批准号: LQ15F040002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenxiang@nbu.edu.cn

弱的 Sn—Te 键有效地将 GST 薄膜晶化时间缩短为 60 ns, 但结晶温度却降低到 140 °C 且数据保持能力也在下降<sup>[14]</sup>. 由此可以看出, 很难在 GST 薄膜中通过掺杂单质材料达到同时优化结晶速度和热稳定性的目的.

本论文中, 我们在 GST 薄膜中引入二元的 ZnSb 材料. 根据文献<sup>[15]</sup>报道, 在 Zn—Sb 二元系统中, 当原子比 Zn : Sb = 1 : 1 时, ZnSb 具有较高的结晶温度 (257 °C), 较好十年数据保持温度 (201 °C) 以及较快的结晶速度. ZnSb 材料中的 Sb 存在有利于提高相变速率<sup>[15]</sup>, 同时 Zn 的引入则可以提高材料的热稳定性<sup>[11]</sup>. 因此, 本文通过在 GST 中引入 ZnSb, 研究其微观结构、析晶行为和电学特性, 探索其是否在提高 GST 相变材料热稳定性的同时缩短晶化时间以达到俱佳效果.

## 2 实验

采用双靶 (ZnSb 靶, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 靶) 共溅的方法制备 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜, 其化学结构式为 (ZnSb)<sub>x</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub>. 在磁控溅射镀膜系统 (沈阳科仪 JGP-450 型) 中, 将 ZnSb 靶材安装在磁控直流 (DC) 溅射靶中, 将 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 靶材安装在磁控射频 (RF) 溅射靶中, 采用石英片和氧化硅片为衬底, 在室温下抽真空使溅射腔室内气压达到 2 × 10<sup>-4</sup> Pa, 然后向溅射腔室内通入流量为 50 ml/min 的高纯氩气直至溅射腔室内气压达到溅射所需起辉气压 0.3 Pa, 待靶材起辉后, 调节工作气压为 0.35 Pa, 然后分别控制 ZnSb 靶和 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 靶的溅射功率预溅射 10 min, 开启衬底转盘自转, 打开衬底挡板, 于室温下在石英片和硅片上溅射镀膜, 溅射时间为一个半小时左右. 利用 Tescan VEGA 3SBH 型扫描电子显微镜中自带的电子能谱仪确定薄膜中各个元素的原子浓度, 如表 1 所示. 采用美国 Veeco Dektak 150 探针式表面轮廓仪测量薄膜的厚度约为 250 nm, 采用电阻测试仪来测试薄膜的方块电阻, 采用等温原位电阻测试系统分析电阻在一定温度下薄膜方块电阻随时间变化的曲线关系. 将薄膜样品分别置于快速热退火炉中以 200 °C, 250 °C, 300 °C 和 350 °C 进行 3 min 热处理, 退火炉的温度控制精度为 ±5 °C, 退火期间通入高纯 N<sub>2</sub> 气以避免薄膜在高温时发生氧化. 在确

保不损伤样品的前提下, 采用 Bruker D2 型 X 射线衍射仪分析薄膜样品的晶体结构. 采用 AXIS UltraDLD 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析薄膜样品中各元素的化学键态, 采用相变静态检测仪 (PST-1, NANOSTorage Co. Ltd., KOREA) 来测试薄膜样品在激光诱导下的结晶特性, 激光波长为 650 nm, 功率变化范围 1—70 mW, 脉冲宽度变化范围为 1—250 ns.

表 1 ZnSb 掺杂的 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜中的化学组分  
Table 1. Chemical composition of the ZnSb-doped Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films.

样品 编号	溅射功率/W		样品组分	
	ZnSb	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	ZnSb (±2 at.%)	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> (±2 at.%)
1	0	50	0	100
2	5	80	5.4	94.6
3	5	50	9.9	90.1
4	10	50	18.7	81.3
5	15	50	24.3	75.7

## 3 结果与讨论

图 1 给出了沉积态 GST 和 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜在 20 °C/min 升温速率下方块电阻与温度 (*R-T*) 之间的曲线关系. 从图可以看出, GST 薄膜在 ~168 °C 时电阻出现了明显的下降突变点, 该温度点对应着薄膜从非晶态到晶态的转变温度, 也称之结晶温度. 从图中可以看出, 随着 ZnSb 掺杂浓度的增加, 结晶温度持续升高, (ZnSb)<sub>5.7</sub>(GST)<sub>94.3</sub>,

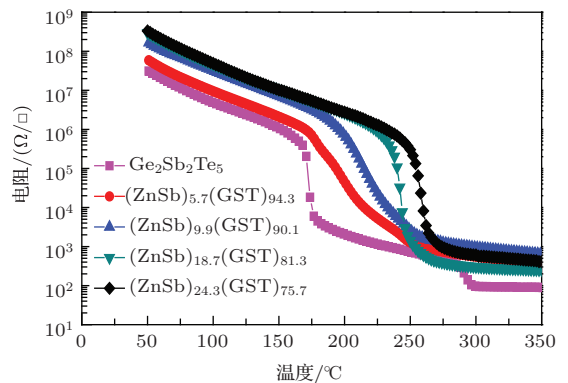


图 1 GST 和 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜电阻与温度的关系  
Fig. 1. Sheet resistance as a function of temperature for GST and ZnSb-doped GST films.

(ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub>, (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> 的结晶温度分别是 ~175 °C, ~190 °C, ~235 °C 和 ~250 °C, 远高于传统的 GST 薄膜的结晶温度, 说明 ZnSb 的加入增强了非晶 GST 薄膜的热稳定性, 这对于 PCM 在高温环境 (125 °C) 下的应用非常重要.

为了进一步说明 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜具有较好的热稳定性, 图 2 给出了 GST 和 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜的十年数据保持力. 如图 2 中的内插图所示, 采用原位电阻测量法在一定热处理温度  $T_a$  下测量薄膜电阻随时间的变化曲线, 一般将薄膜电阻下降到初始电阻的 1/2 时

所对应的热处理时间定义为该温度下的非晶态保存时间  $t_c$ , 再根据多组  $T_a$  与  $t_c$  的关系数据, 结合 Arrhenius 公式理论推算数据保持十年对应的热处理温度. 其中 Arrhenius 公式为:  $t_c = t_0 \exp(E_a/k_B T)$  [16],  $t_0$  为与温度无关的常数,  $E_a$  为结晶活化能,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $T$  为温度. 图 2 给出了 (ZnSb)<sub>5.7</sub>(GST)<sub>94.3</sub>, (ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub>, (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> 的十年数据保存温度分别是 93.3 °C, 109.8 °C, 129.2 °C 和 130.1 °C, 这些结果均比传统的 GST (88.9 °C) 要高, 说明 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜具有较高的数据保持力, 有利于提高 PCM 的热稳定性.

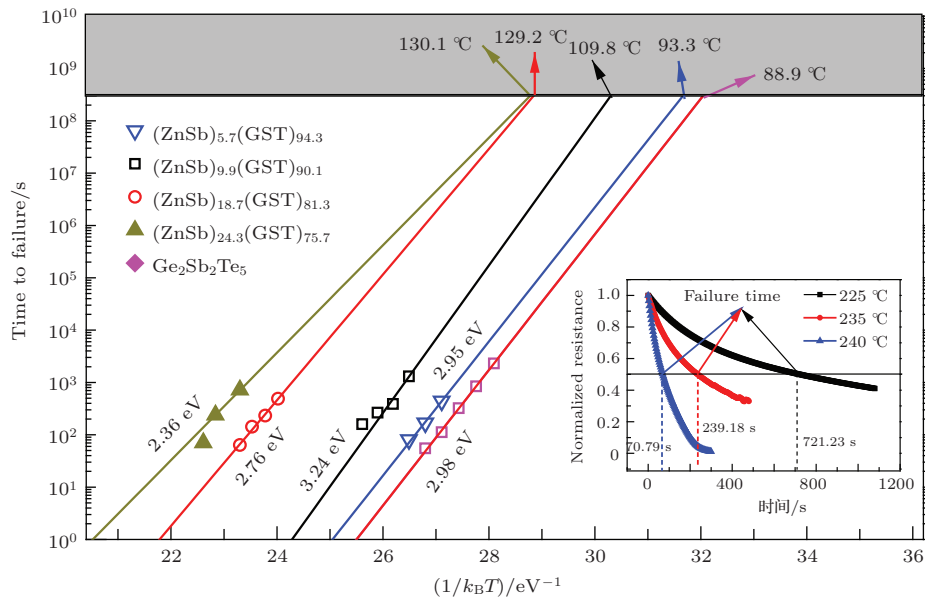


图 2 GST 和 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜的十年数据保持力, 内插图为 (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> 薄膜电阻在一定温度下随时间变化的曲线

Fig. 2. The extrapolated data retention time of ZnSb-doped GST films at specified temperatures. Inset is the change of resistance with time for the (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> film, measured at certain temperatures.

为了系统地研究 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜的析晶行为, 图 3 分别给出了 GST, (ZnSb)<sub>5.4</sub>(GST)<sub>94.3</sub>, (ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub>, (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> 在不同退火温度下的退火三分钟的 XRD 图谱. 从图中可以看到所有的薄膜在沉积态的时候均处于非晶态. 在 200 °C 热处理之后, GST, (ZnSb)<sub>5.7</sub>(GST)<sub>94.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub> 在 (111), (200), (220), (222) 处均出现了晶态 fcc 结构衍射峰, 对应着薄膜从非晶态到亚稳态面心立方结构 (fcc) 的转变, 而 (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> 薄膜

在 200 °C 热处理时仍保持着非晶态, 直到 250 °C 时才出现非晶态到 fcc 态的转变. 另一方面, 当热处理温度达到 350 °C 时, GST, (ZnSb)<sub>5.7</sub>(GST)<sub>94.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub> 均出现六方密堆结构 (005), (103), (106), (110) 和 (203) 晶相的衍射峰, 对应着 fcc 态到六方密堆结构 (hex) 的转变. 而 (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub> 和 (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub> 在热处理温度达到 350 °C 时还未出现 hex 态结构衍射峰, 仍然保持 fcc 态. 这些结果说明掺入 ZnSb 后提高了薄膜的结晶温度, 与前面  $R-T$  的结论相符, 并且高掺杂的 ZnSb 抑制了薄膜从 fcc 到 hex 的转变.

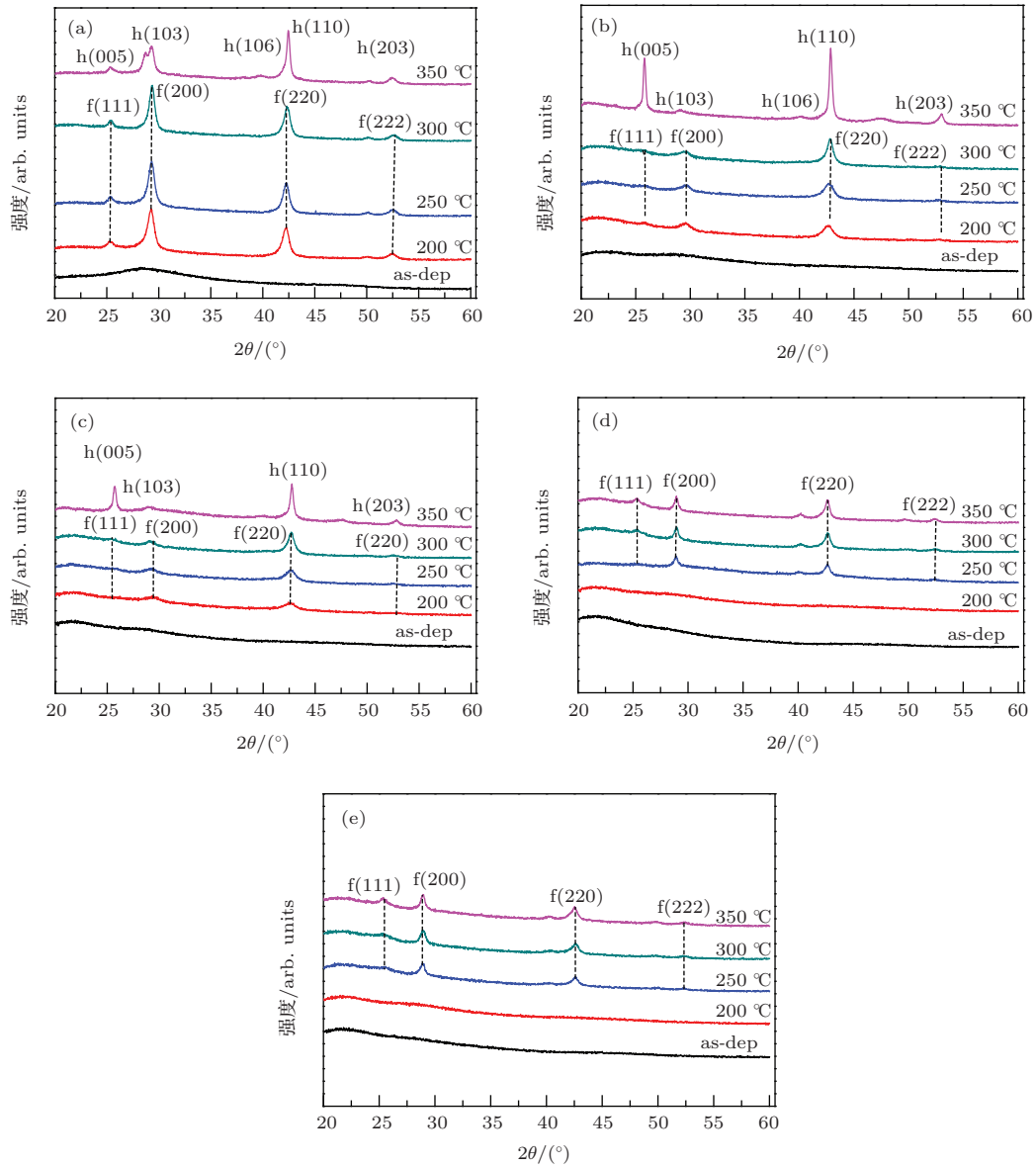


图3 各组薄膜在不同退火温度下的XRD图谱 (a) GST; (b) (ZnSb)<sub>5.4</sub>(GST)<sub>94.6</sub>; (c) (ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub>; (d) (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>; (e) (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub>

Fig. 3. XRD patterns of GST and ZnSb-doped GST films: (a) GST; (b) (ZnSb)<sub>5.4</sub>(GST)<sub>94.6</sub>; (c) (ZnSb)<sub>9.9</sub>(GST)<sub>90.1</sub>; (d) (ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>; (e) (ZnSb)<sub>24.3</sub>(GST)<sub>75.7</sub>.

为了进一步研究ZnSb掺杂对原有GST原子成键的影响,图4分别给出了沉积态GST和(ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>薄膜的Sb 3d和Te 3d的XPS谱,相比与GST薄膜中Sb 3d和Te 3d峰位,(ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>薄膜中Sb 3d和Te 3d峰位均向结合能较低的方向移动.峰位向较低结合能方向移动是由于引入的原子的电负性比较小造成的<sup>[17]</sup>,Zn(1.6)的电负性小于Sb(2.05)和Te(2.1).因此,我们可以推断,Sb 3d和Te 3d峰位之所以向较低结合能方向移动是因为Sb—Te键中的部分Sb和Te原子被Zn原子所替代,从而形成了Zn—Sb和Zn—Te键.Zn,Sb,Te原子之间键的重组抑制

了fcc到hex的转变<sup>[17]</sup>.

为了进一步研究Zn原子的存在状态,图5(a)和(b)中给出了沉积态(ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>薄膜在300 °C退火3 min后的TEM照片和选区衍射图.可以发现,大小不一的颗粒已经出现在退火后的薄膜中,说明薄膜已经完全晶化.通过对SAED图谱的标定可知退火后的(ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>薄膜为亚稳态面心立方结构(fcc),晶面指数与XRD分析相符合,由于晶体颗粒较大,衍射环有些许间断,呈弥散状.为了进一步分析薄膜的微观结构,图5(c)和(d)给出(ZnSb)<sub>18.7</sub>(GST)<sub>81.3</sub>薄膜在300 °C退火3 min后HRTEM的照片.通过计算面

间距分别找到相应的(200)和(220)晶面,也确定了薄膜为fcc晶态.在HRTEM图片中存在颜色不同的两种区域,黑色区域为晶态,白色区域是非晶态,其中白色区域可能是Zn—Sb或者Zn—Te,因为较轻的原子在明场TEM中的颜色较浅.根据

XRD分析结果,即使在更高的温度下也没有发现Zn—Sb和Zn—Te晶相,结合XPS分析,我们可以推断Zn原子以非晶态形式存在于结构中,它与Sb或Te原子成键,构成非晶物质存在于晶体颗粒的周围.

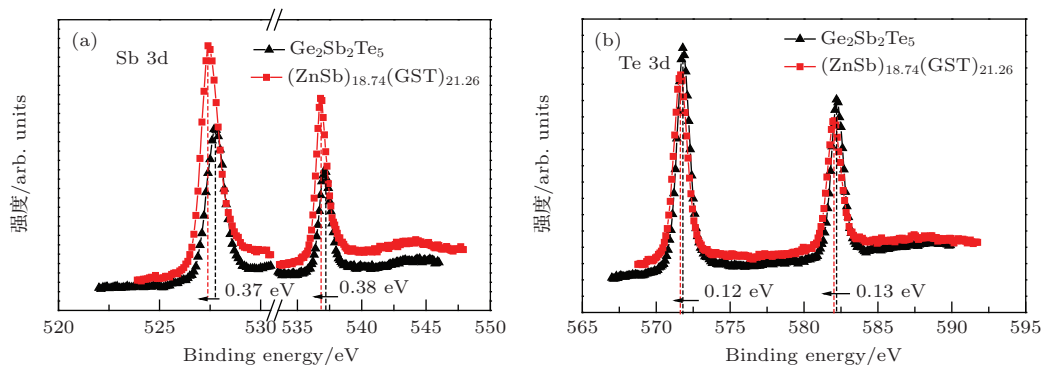


图4 GST和 $(\text{ZnSb})_{18.7}(\text{GST})_{81.3}$ 薄膜的XPS谱 (a) Sb 3d; (b) Te 3d

Fig. 4. XPS spectra for GST and  $(\text{ZnSb})_{18.7}(\text{GST})_{81.3}$  films: (a) Sb 3d; (b) Te 3d.

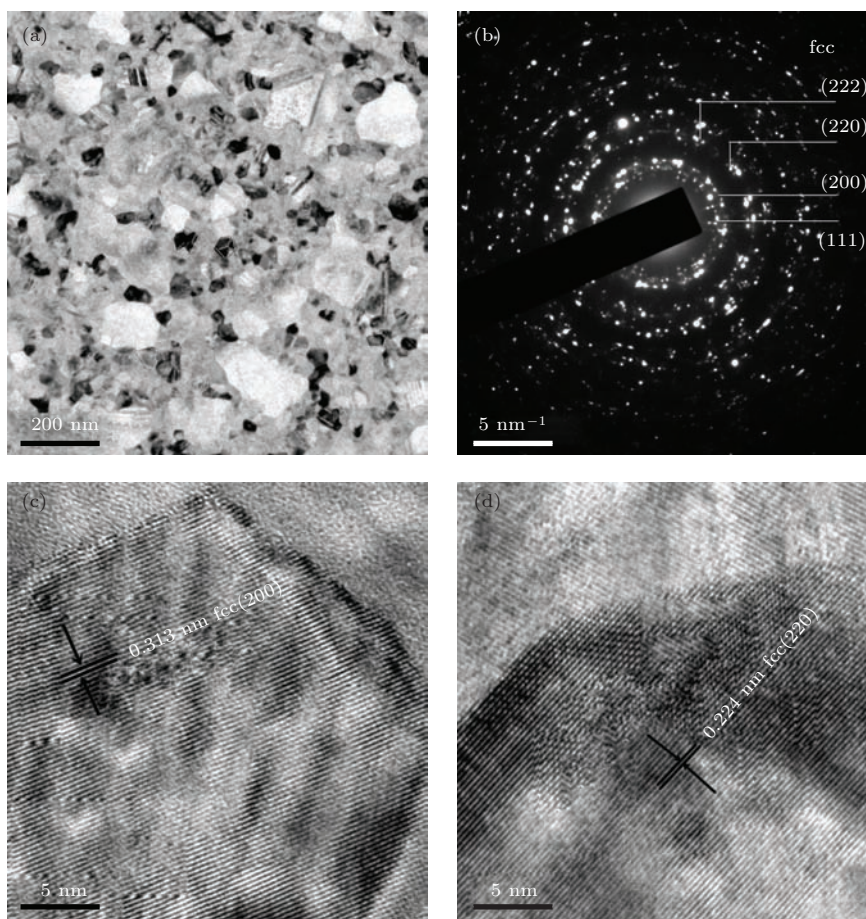


图5  $(\text{ZnSb})_{18.7}(\text{GST})_{81.3}$ 薄膜在300 °C退火后的(a) TEM明场像; (b) 选区衍射图; (c)和(d)高分辨透射电镜图

Fig. 5. (a) The TEM Bright-field micrograph and (b) SAED pattern of  $(\text{ZnSb})_{18.7}(\text{GST})_{81.3}$  film annealed at 300 °C; (c) and (d) The HRTEM images of the same film.

薄膜的相变速度是衡量相变材料性能的一个重要指标, 实验中采用相变静态检测仪测试薄膜相变速度, 其原理为在一定的激光功率和脉冲宽度条件下辐照沉积态薄膜产生相变, 由于反射率与结晶度存在线性关系<sup>[18]</sup>, 因此可通过测试薄膜反射率的变化间接表征薄膜的相变过程<sup>[19,20]</sup>. 一般定义相对结晶度  $\Delta R$  和归一化结晶度  $\Delta R/\Delta R_{\max}$ , 其中  $\Delta R = (R_{\text{after}} - R_{\text{before}})/R_{\text{before}}$ ,  $R_{\text{before}}$  和  $R_{\text{after}}$  分别是激光诱导前后薄膜的反射率<sup>[21]</sup>. 图 6 (a) 给出沉积态  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  的归一化结晶度与激光功率和脉冲宽度的关系图. 由图中很明显可以看到在 I 区反射率没有明显变化, 这意味着激光功率或脉冲宽度太小不足以使薄膜结晶. 当激光的功率或脉冲宽度不断地提高后, 在 II 区中薄膜开始晶化,  $\Delta R$  增加直到薄膜完全结晶达到最大值 0.08, 如图 6 (a) 中红色区域所示<sup>[22,23]</sup>. 在完全结晶后若继续增加激光功率或脉冲宽度,  $\Delta R$  会减小其原因为薄膜在高功率宽脉冲的作用下会出现激光灼烧现象, 对应着图 6 (a) 中 III 区. 当固定激光功率只改变脉冲宽度时, 图 6 (a) 就可以表示成图 6 (b) 所示,

为了表示方便, 图 6 (b) 中纵坐标用了归一化结晶度. 对于  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  来说, 在激光功率为 70 mW, 脉冲宽度为 64 ns 的时候相对结晶度达到一个最大值, 此时薄膜完全结晶, 如果继续增加脉冲宽度则相对结晶度降低, 薄膜出现灼烧现象, 如图 6 (a) 中的 III 区所示. 根据文献<sup>[24]</sup>所述, 在同样的激光功率条件下 GST 完全结晶时间为  $\sim 280$  ns, 远大于  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  的完全结晶时间, 说明  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  薄膜具有比 GST 薄膜更快的结晶速度, 这是因为 Zn 元素除了和 Sb 元素会形成 ZnSb 化合物外, 也和 Te 元素形成 ZnTe 化合物, 且 Zn—Te 之间存在的是弱键, 它的存在有助于提高结晶速度. 为了证明 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜具有可逆相变行为, 图 6 (c) 给出了  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  薄膜的相变循环特性, 在给定结晶脉冲 (50 mW, 250 ns) 和非晶化脉冲 (70 mW, 180 ns) 条件下获得 50 次循环相变, 由图中可以看出非晶化和晶化过程中  $\Delta R$  基本上保持在一个常数 ( $\sim 0.025$ ), 这表明该组分在循环过程中结构稳定.

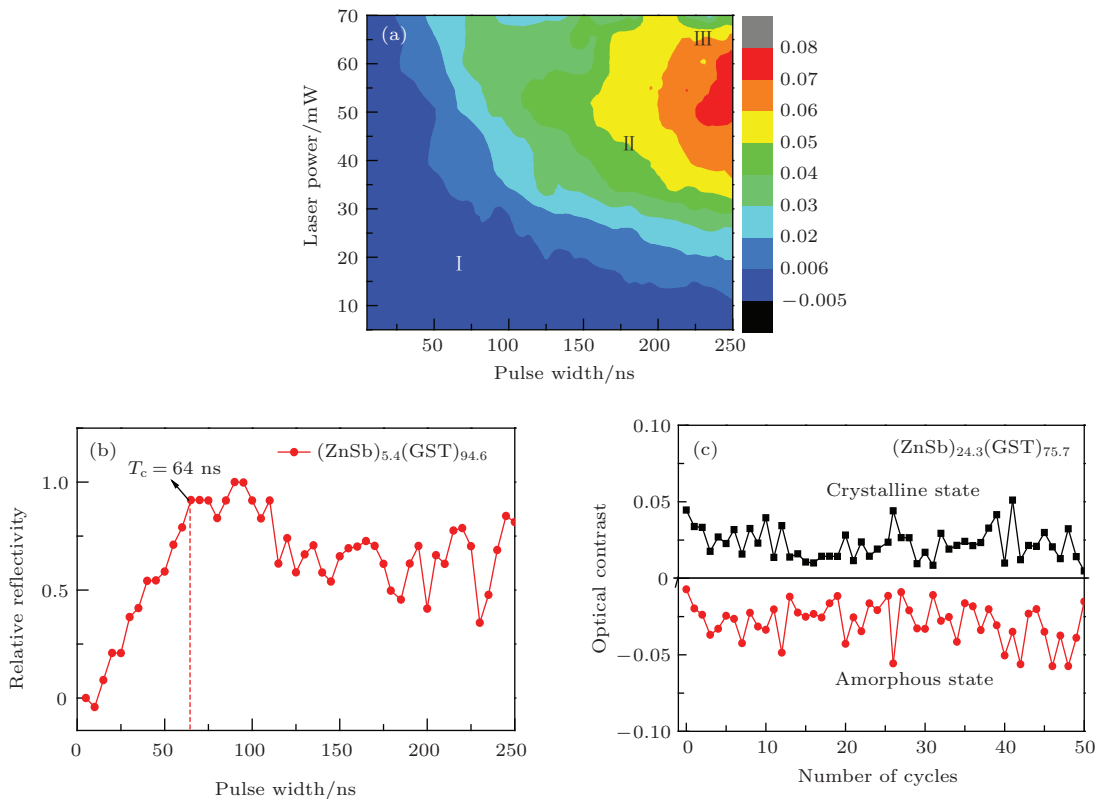


图 6 (a)  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  的 PTE 图; (b)  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  在 70 mW 功率下相对结晶度; (c)  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  光致循环过程转换特性

Fig. 6. (a) PTE (power-time-effect) diagram of  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$ ; (b) relative reflectivity of  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  by laser power at 70 mW; (c) the optical switching behaviors of  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$ .

## 4 结 论

本文通过磁控溅射法制备了 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜, 并对其热学、电学及光学等特性, 及结晶行为进行了研究. 研究发现, ZnSb 的掺杂可以提高薄膜的结晶温度和晶态电阻, 并有效抑制 fcc 态到 hex 态的转变, 提高晶化速率. 和 GST 薄膜相比,  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  薄膜具有更高的结晶温度 ( $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 更好的数据保持能力 (数据可以在  $130.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  保持十年). XPS 分析及 TEM 均表明 ZnSb 掺杂的 GST 薄膜 Sb—Te 键中的部分 Sb 和 Te 原子被 Zn 原子所替代, 从而形成了 Zn—Sb 和 Zn—Te 键, 增强了材料的热稳定性. 此外, 利用激光诱导相变后发现 ZnSb 的掺杂也可以提高 GST 薄膜的相变速度, 特别是  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  薄膜在 70 mW 的功率下完全晶化时间为 64 ns, 在给定结晶脉冲 (50 mW, 250 ns) 和非晶化脉冲 (70 mW, 180 ns) 条件下该薄膜具有稳定的可逆相变能力. 以上良好的性能表明  $(\text{ZnSb})_{24.3}(\text{GST})_{75.7}$  薄膜可以作为优秀的相变材料用于数据存储领域.

## 参考文献

- [1] Ovshinsky S R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450
- [2] Giusca C E, Stolojan V, Sloan J, Bornert F, Shiozawa H, Sader K, Rummeli M H, Buchner B, Silva S R 2013 *Nano Lett.* **13** 4020
- [3] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824
- [4] Kolobov A V, Fons P, Frenkel A I, Ankudinov A L, Tominaga J, Uruga T 2004 *Nat. Mater.* **3** 703
- [5] Wuttig M 2005 *Nat. Mater.* **4** 265
- [6] Liu B, Song Z T, Zhang T, Feng S L, Chen B 2004 *Chin. Phys.* **13** 1947
- [7] Sutou Y, Kamada T, Sumiya M, Saito Y, Koike J 2012 *Acta. Mater.* **60** 872
- [8] Zhu M, Wu L C, Song Z T, Rao F, Cai D L, Peng C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 122101
- [9] Kim Y K, Jeong K, Cho M H, Hwang U, Jeong H S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 171920
- [10] Seo J H, Song K H, Lee H Y 2008 *J. Appl. Phys.* **108** 064515
- [11] 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
- [12] 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
- [13] 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
- [14] Singh G, Kaura A, Mukul M, Tripathi S K 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 299
- [15] Chen Y M, Wang G X, Shen X, Xu T F, Wang R P, Wu L C, Lu Y G, Li J J, Dai S X, Nie Q H 2014 *Cryst. Eng. Comm.* **16** 757
- [16] Wuttig M, Steimer C 2007 *Appl. Phys. A* **87** 411
- [17] Shen X, Wang G X, Wang R P, W L C, Fu J, Xu T F, Nie Q H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 131902
- [18] Kim D, Merget F, Laurenzis M, Bolivar P H, Wuttig M 2007 *Microsyst. Technol.* **13** 153
- [19] Coombs J H, Jongenelis A P, Es-Spiekman W V, Jacobs B A 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4906
- [20] Lee T Y, Kim C, Kang Y, Suh D S, Kim K H, Khang Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 101908
- [21] Detemple R, Wamwangi D, Bihlmayer G, Wuttig M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2572
- [22] Kang M J, Park T J, Wamwangi D, Wang K, Steimer C, Choi S Y, Wuttig M 2007 *Microsyst. Technol.* **13** 153
- [23] Ziegler S, Wuttig M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 064907
- [24] Wang G X, Shen X, Nie Q H, Wang R P, Wu L C, Lu Y G, Dai S X, Xu T F, Chen Y M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 031914

Phase change properties of ZnSb-doped Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films\*

Tian Man-Man<sup>1)2)</sup> Wang Guo-Xiang<sup>2)</sup> Shen Xiang<sup>2)†</sup> Chen Yi-Min<sup>1)2)</sup> Xu Tie-Feng<sup>2)</sup>  
 Dai Shi-Xun<sup>1)</sup> Nie Qiu-Hua<sup>2)</sup>

1) (Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

( Received 30 December 2014; revised manuscript received 29 April 2015 )

## Abstract

ZnSb-doped Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films have been deposited by magnetron co-sputtering using separated ZnSb and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> alloy targets. The concentrations of ZnSb dopant in the ZnSb-added Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films, measured by using energy dispersive spectroscopy (EDS), are identified to be 5.4, 9.9, 18.7 and 24.3 at. %, respectively. X-ray diffraction (XRD), *in situ* sheet resistance measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM), are used to analyze the relationships among the composition, structures and properties of the films. The sheet resistance as a function of the temperature (*R-T*) is *in situ* measured using the four-probe method in a home-made vacuum chamber. It is found that the crystallization temperature of ZnSb-doped Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films are much higher than that of conventional Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (~168 °C). The higher crystallization temperature is helpful to improve the amorphous thermal stability. Data retention can be obtained by the extrapolated fitting curve based on the Arrhenius equation. It is shown that the values of 10-yr data retention for ZnSb-doped Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films are higher than that of conventional Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> film (~88.9 °C). XRD patterns of the as-deposited films when annealed at 200 °C, 250 °C, 300 °C, and 350 °C show that ZnSb-doping can suppress the phase transition from fcc phase to hex phase. XPS spectra are further used to investigate the binding state of (ZnSb)<sub>18.7</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>81.3</sub>, suggesting that the Zn—Sb and Zn—Te bonds may exist in an amorphous state. In addition, we have measured the dark-field TEM images, selected area electron diffraction patterns, and high-resolution transmission electron microscopy images of the (ZnSb)<sub>18.7</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>81.3</sub> films. Apparently, the films show a uniform distribution of crystalline phase with the dark areas surrounded by bright ones (Zn—Te or Zn—Sb domain). A static tester using pulsed laser irradiation is employed to investigate the phase transition behavior in nanoseconds. Results show that the ZnSb-doped Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films exhibit a faster crystallization speed. Among these samples, the (ZnSb)<sub>24.3</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>75.7</sub> film exhibits a higher crystallization temperature of 250 °C and the 10 years data retention is 130.1 °C. The duration of time for crystallization of (ZnSb)<sub>24.3</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>75.7</sub> is revealed to be as short as ~64 ns at a given proper laser power 70 mW. A reversible repetitive optical switching behavior can be observed in (ZnSb)<sub>24.3</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>75.7</sub>, confirming that the ZnSb doping is responsible for a fast switching and the compound is stable with cycling. These excellent properties indicate that the (ZnSb)<sub>24.3</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>75.7</sub> film is a potential candidate as the high-performance phase change material.

**Keywords:** phase change material, thermal stability, crystallization speed, laser induced

**PACS:** 68.35.bd, 72.15.Eb, 78.66.-w

**DOI:** 10.7498/aps.64.176802

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61377061, 61306147), the Public Project of Zhejiang Province, China (Grant No. 2014C31146), the Young Leaders of the academic climbing project of the Education Department of Zhejiang Province, China (Grant No. pd2013092), and by K. C. Wong Magna Fund at Ningbo University, the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LQ15F040002).

† Corresponding author. E-mail: shenxiang@nbu.edu.cn