

情况，也就是说这四根对角线通常可以找到一根以上一端是碲原子另一端为锗或者锑。碲原子半径 0.143nm，锗原子半径 0.139nm，锑原子半径 0.138nm[26]。对角线长度约为 $0.3 \times 3^{1/2}$ nm，故杂质原子的半径最多为：

$$(0.3 \times 3^{1/2} - 0.138 - 0.143) / 2 = 0.1193 \text{ nm}$$

铜原子半径 0.128nm，故它不可能处于原有的 GST 各原子之间而不引起晶格畸变。换句话说，如果铜原子处于原有的 GST 各原子之间那么它将引起晶格畸变从而增加 GST 的相变激活能增加。

综上，对于铜掺杂 GST 目前我们可以肯定的是铜掺杂后形成了别的化合物。而对于是否另有部分铜原子进入 GST 的晶格，以及以何方式进入 GST 晶格，我们还缺乏足够的实验支持。不过由上面的分析，如果铜原子进入 GST 的晶格，不管它采取的是替代还是处于间隙的方式，对 GST 晶化激活能的影响都只能是增加。此工作有待进一步研究。

§ 3.4 本章总结

本章分析了影响 PRAM 写电流大小的因素，及目前使用较多的掺杂来减少写电流增加热稳定性的机理。首次报告了我们通过在 GST 薄膜中 Cu 掺杂来调整相变温度，加大电阻的结果。实验结果表明铜掺杂后：

- 1) 晶态 GST 电阻率加大，说明可以用掺铜的方法来降低 PRAM 的写电流。
- 2) 晶化温度提高，因此可以通过改变 Cu 掺杂的浓度来调整 GST 相变温度，从而提高 PRAM 在高温环境下的保持特性。
- 3) 对 Cu-GST 作 XRD 分析发现，在 GST 原有的 fcc/hex 峰保持不变的同时，有新的杂相峰形成。杂相峰的存在表明铜掺杂容易导致新的杂质化合物形成。

机理上，我们认为，杂质化合物阻碍了非晶材料晶化过程中原子的扩散，同时降低了晶化后材料的有序程度，一定程度上解释了材料在电性能及热稳定性变化。另外考虑到也可能有部分铜原子处于 GST 晶格之中，分析了在此情况下铜掺杂对材料晶化激活能的影响。

本章参考文献

- [1] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **96**, 5557 (2004)
- [2] Rie KOJIMA and Noboru YAMADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5930 (2001)
- [3] S. Privitera, E. Rimini and R. Zonca, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3044 (2004)
- [4] B.Qiao, J.Feng, Y.Lai, Y.Ling, Y.Lin, T.Tang, B.Cai, B.Chen, *Chin.Phys.Lett.* **23**, 172 (2006)
- [5] C. Lie, P. Kuo, W. Hsu, T. Wu, P. Chen and S. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1026 (2003)
- [6] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, and B. A. J. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **78**, 4918 (1995)
- [7] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, J. H. Park, and C. Yeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2775 (2000)
- [8] Horii H., Park J.H., Yi J.H., Kuh B.J. and Ha Y.H., *IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS E87C*, 1673 (2004)
- [9] Y. Kim, U. Hwang, Y. Cho, H. M. Park, M. H. Cho, P. Cho, and J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 021908 (2007).
- [10] Lee S.Y., Yoon S.M., Choi K.J., Lee N.Y. Park Y.S., Ryu S.O. and Yu B.G., *APPLIED SURFACE SCIENCE* **254**, 312 (2007).
- [11] Matthias Wuttig and Noboru Yamada, *nature materials* **6**, 824 (2007).
- [12] J.L.Xia *et.al.*, *Chin.Phys.Lett.* **22**, 934 (2005)
- [13] I. Friedrich, V. Weidenho, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig *J. Appl. Phys.* **87**, 4130(2000)
- [14] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, Sang J. Kim and S. Y. Kim, *J. Appl. Phys.* **86**, 774 (1999)
- [15] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno R. Zonca, A. Pirovano, and R. Bez, *J. Appl. Phys.* **94**, 4409 (2003)
- [16] Tominaga J *et.al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L322 (1999)
- [17] Kotsalas I P *et.al.*, *J. Non crystalline Solids* **226**, 85(1998)

- [18] Simone Raoux, Martin Salinga, Jean L. Jordan-Sweet and Andrew Kellock, J. Appl. Phys. **101**, 044909 (2007)
- [19] K. Neyvasagam, I. N. Soundararajan, Ajaysoni, G. S. Okram, and V. Ganesan, Phys. stat. sol. (b) **245**, 77 (2008)
- [20] J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter and S.H. Demtsu, Thin Solid Films **515**, 7364 (2007)
- [21] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond[M] . New York :Cornel University Press (1960)
- [22] M.-C. Jung, Y. M. Lee, H.-D. Kim, M. G. Kim, H. J. Shin, K. H. Kim and S. A. Song, H. S. Jeong, C. H. Ko and M. Han, Appl. Phys. Lett. **91**, 083514 (2007)
- [23] YoungKuk Kim, Uk Hwang, Yong Jai Cho, H. M. Park, M.-H. Cho, Pyeong-Seok Cho and Jong-Heun Lee, Appl. Phys. Lett. **90**, 021908 (2007)
- [24] M.Chen, K.R.Rubin and R.W.Barton, Appl. Phys. Lett. **49**, 502 (1986)
- [25] 卢嘉锡等译. L. Pauling等著. 化学键本质. 上海科学技术出版社 (1966)
- [26] F.M.Miller, Chemistry: structure and Dynamics , McGraw-Hill, New York(1984)

第四章 GST 及氮掺杂 GST 相变的原位电阻测试法研究

材料的相变是相变存储技术的基础,弄清其中的规律具有应用和学术上的双重意义[1-17]。研究表明,GST 的结晶近似满足 JMAK 方程[1-5]。JMAK 方程中相变激活能 E_a , Avrami 系数 n 等参数的确定大多采用光学性质测试[1-4]、电镜观测[10-14]或者 DSC 热分析[15]的方式。电学测量的方法仅仅获得了材料的相变激活能 E_a [6, 9, 16, 17]。在本章中,我们将 JMAK 系数和材料的电性能联系在一起,讨论了 GST 材料电性能变化和 JMAK 结晶参数的关系。并试图用电学测量的方法得到 JMAK 结晶参数。

§ 4.1 引言

PRAM 擦操作是通过相变存储材料由非晶态转变到晶态来实现的,材料的结晶直接影响了 PRAM 的性能。因此对 GST 等相变存储材料的晶化,一直都是 PRAM 研究中的一个热点[1-17]。T.H.Jeong *et al.* 等人报道 GST 的晶化近似满足 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 方程[1-5]。

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4-1)$$

$$K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right) \quad (4-2)$$

式 4-1 中 f 为结晶度,即材料中晶化部分所占的体积比。 t 退火时间, n 称为 Avrami 系数,4.1 式中的 K 是一个晶粒成核和生长的物理量,它与材料的相变激活能以及退火温度有关,具体的关系如式 4-2 所示。式 4-2 中 E_A 是相变激活能 (activation energy), K_B 即玻尔兹曼常数,它约等于 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, T 退火温度。式 4-1 和式 4-2 一起描述了在一定温度下退火时,材料的结晶度和退火时间的关系。

分析 JMAK 方程可知,材料在一定温度下退火的晶化速率由系数 K_0 , 相变激活能 E_A , Avrami 系数 n 决定。

材料的晶化通常都有个成核和生长过程。假定在材料非晶部分,单位体积的成核数 N 与退火时间 t 成简单的指数关系[4, 18], 即 $N \propto t^n$, 而核形成后,晶

粒呈稳定生长的形式（即生长率与时间无关），那么有：

$$\text{Avrami 系数 } n = a + md_g \quad (4-3),$$

这里 d_g 为晶粒的生长维度，值得一提的是它并不一定等于材料的空间维度 [18]。比如在三维的体材料中，一维、二维、三维的晶粒生长都有可能；在薄膜当中除了二维生长，也有可能为一维生长。 m 等于 0.5 或 1，与晶粒的生长方式有关。当晶粒的生长为表面控制型时， m 等于 1；当晶粒生长为扩散型时， m 等于 0.5。

材料的成核率和生长率 I 和 G 分别满足：

$$I(T) = I_o t^{a-1} \exp(-E_n / K_b T) \quad (4-4)$$

$$G(T) = G_o \exp(-E_g / K_b T) \quad (4-5)$$

这里 I_o 和 G_o 为常数， T 温度， E_n 和 E_g 分别为成核和生长的激活能。

I_o ， G_o 和 k_o 之间， E_a ， E_n 和 E_g 的关系如 4-6 和 4-7 式：

$$\ln(K_o) = \ln(I_o) + md_g \ln(G_o) \quad (4-6)$$

$$E_a = E_n + md_g E_g \quad (4-7)$$

测定 GST 的 JMAK 结晶系数对器件的模拟有着重要的意义。光学性质测试 [1-4]、电镜观测 [10-14] 或者 DSC 热分析 [15] 的方式被用来确定 JMAK 方程中相变激活能 E_a ，Avrami 系数 n 等参数。在参考文献 [6, 9, 16, 17] 中，电阻测试的方法被用来分析 GST 的相变。通过电学测量的方法，获得了 GST 的相变激活能和（一定升温速率下的）结晶温度。其使用的方法如下：

在变温退火的情况下，GST 结晶温度 T_x 和升温速率 ϕ 及晶化激活能 E_a 有关，满足 Kissinger 方程：

$$\ln(T_x^2 / \phi) = C + \frac{E_a}{K_B T_x} \quad (4-8)$$

这里 C 是常数，所以只要测得一组结晶温度 T_x 和升温速率 ϕ 的数据就可以得到材料的晶化激活能。而对材料进行电学测试时，电阻发生突变的温度被认为是结晶温度 T_x 。

这样一来，在 PRAM 的研究中就存在两个问题：

1) 怎样只应用电阻测试的方法测得 GST 所有的 JMAK 结晶系数? 通过 4-1 和 4-2 式可知, GST 结晶速率 (PRAM 擦写速度) 由系数 K_0 , 相变激活能 E_A , Avrami 系数 n 决定。而上面说的文献[6, 9, 16, 17]所使用的方法, 仅仅只能测得相变激活能 E_A 。据我们所知, 还从未有通过电阻测试的方法获得系数 K_0 及 Avrami 系数 n 的报道。

2) 众所周知, GST 相变存储材料在晶化过程中电阻率会发生显著的下降, 但电阻变化和时间的满足怎样的关系? 对于 PRAM 的应用和器件的模拟来说, 弄清其中的规律有着重要的意义。

在本章我们首先将讨论 GST 电阻率随时间的变化关系, 然后一种通过电阻测量获得 JMAK 结晶系数的方法将在 GST 材料中得以验证。具体材料选择上, 由于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 被公认为是 PRAM 性能最佳的材料之一, 而 N 掺杂后有利于降低 PRAM 的写电流[7, 16, 17], 本章我们选取了纯 GST 和 N 掺杂 GST 作为研究对象。比较两者的结果, 可以分析 N 对 GST 结晶性能的影响。

§ 4.2 基本理论

早在 1935 年的时候[19, 20], Bruggeman 就提出了一方法来计算二元混合材料的电导, 假定两种材料的电导为分别 σ_1 和 σ_2 那么总的电导 σ 可以由 σ_1 、 σ_2 以及两材料的比例系数 x 来求得。本章我们应用此理论来计算 GST 在晶化过程中电导变化, GST 相当于由非晶和晶态两部分组成, 分别用材料非晶态时的电导 σ_a 和晶态时的电导 σ_c 来替代 σ_1 及 σ_2 。用结晶度 f 替代 x 。根据材料晶化的方向, 分四种情况讨论, 如图 4.1 所示[19,20]。

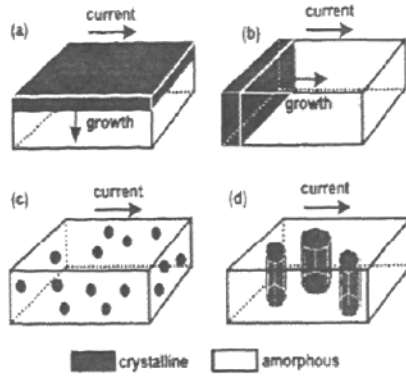


图 4.1 材料的四种晶化方向，这里的电流方向为四探针测试时电流的方向[20]

情况 a，晶化起始于表面，晶化方向和电流方向正交，垂直于表面，这时，

$$\sigma = (1-f)\sigma_a + f\sigma_c \quad (4-9)$$

情况 b，晶化起始于截面，晶化方向和电流方向平行，这时，

$$\sigma = \frac{1}{\frac{(1-f)}{\sigma_a} + \frac{f}{\sigma_c}} \quad (4-10)$$

情况 c，晶化是随机的，球状的晶粒簇随机分布于材料中，此时，

$$\sigma = \frac{1}{4} [2\sigma_p - \sigma_p' + \sqrt{(2\sigma_p - \sigma_p')^2 + 8\sigma_a\sigma_c}] \quad (4-11)$$

$$\text{这里, } \sigma_p = (1-f)\sigma_a + f\sigma_c, \quad \sigma_p' = f\sigma_a + (1-f)\sigma_c$$

情况 d，晶化的起始点是随机的，然后晶化以棱柱状的形式向上下两个表面生长。此时

$$\sigma = \sqrt{\sigma_a\sigma_c} \frac{\sigma_p + \sqrt{\sigma_a\sigma_c}}{\sigma_p' + \sqrt{\sigma_a\sigma_c}} \quad (4-12)$$

这里 σ_p 以及 σ_p' 同 (4-11)

$$\text{结合 JMAK 有, 情况 a: } \sigma = \sigma_c - (\sigma_c - \sigma_a)\exp(-kt^n) \quad (4-13)$$

$$\text{情况 b: } \sigma = \left[\frac{1}{\sigma_c} - \left(\frac{1}{\sigma_c} - \frac{1}{\sigma_a} \right) \exp(-kt^n) \right]^{-1} \quad (4-14)$$

$$\text{情况 c: } 2\sigma - \frac{\sigma_a\sigma_c}{\sigma} = (2\sigma_c - \sigma_a) - 3(\sigma_c - \sigma_a)\exp(-kt^n) \quad (4-15)$$

$$\text{情况 d: } \frac{(\sigma - \sigma_a)(\sigma_c + \sqrt{\sigma_a \sigma_c})}{\sigma + \sqrt{\sigma_a \sigma_c}} = (\sigma_c - \sigma_a) - (\sigma_c - \sigma_a) \exp(-kt^n)$$

因此, 当非晶 GST 的稳定成核生长时, 由于 k 与退火时间无关, 那么对应层状生长 (情况 a), 应有 $\ln\{-\ln(\frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c - \sigma_a})\}$ 与 $\ln(t)$ 成线性关系。在它们的关系图中有斜率等于 Avrami 系数 n , 截距等于 $\ln(K)$ 。如果是随机成核生长 (情况 c), 则有 $\ln\{-\ln[\frac{\sigma_a \sigma_c + \sigma(2\sigma_c - \sigma_a) - 2\sigma^2}{3\sigma(\sigma_c - \sigma_a)}]\}$ 与 $\ln(t)$ 成线性关系。作它们的关系图同样有斜率等于 Avrami 系数 n , 截距等于 $\ln(K)$ 。

因此测得不同温度下退火时 GST 的电导和退火时间的关系就可以得到 Avrami 系数 n 以及系数 K 。而相变激活能可以这样获得: 由前面的方法测得不同温度下的系数 K 后由 4-2 式得到。

§ 4.3 实验过程

使用脉冲激光沉积法, 纯的以及氮掺杂的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜沉积在 Si (100) 衬底上。沉积时基底温度为室温。激光能量 160mJ/pulse。本底真空 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 对于未掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 工作气氛为氩气, 气氛气压 0.6Pa。氮掺杂通过这样的方法实现, 沉积时通入氩气和氮气的混合气体作为工作气氛, 混合气体的气压 0.6Pa, 通过改变混合气体中的氩、氮比来实现控制掺杂度的目的。样品的掺杂量通过 XPS 确定 (ESCALab, MK-II), 测得 N-GST 氮原子的掺杂度为 2.4%。制备出的样品厚度均为 120nm 左右。非晶纯 GST 的薄膜在 135 -155 °C 范围内晶化, 通过等温退火实现; 氮掺杂 N-GST 则是在 135 -155 °C 范围内由等温退火实现晶化的, 这里对未掺杂 GST 和 N-GST 采用不同退火温度的原因是因为它们的结晶温度不同[7,16,17]。退火过程中通入了氩气作保护气体以防止薄膜的氧化。退火的同时, 通过原位电阻测试的方法测得样品的表面电阻率变化。

§ 4.4 结果与分析

§ 4.4.1 纯 GST 的结果

图 4.2 表示的是纯 GST 在 140°C 下退火的电阻时间关系图。样品在制备出

的时候处于非晶态，它的表面电阻率在 $10^6 \Omega/\text{sq.}$ 左右，在 τ 时间内电阻有缓慢的降低，在 $t=\tau$ 电阻突然下降。XRD 的结果说明， τ 时刻电阻的突然降低和样品的晶化有关，时间 τ 的大小和温度有关[3, 4, 9, 12]。电阻的突降在 τ_c 完成， τ_c 后样品的电阻变化很小，预示着样品的结晶完成。

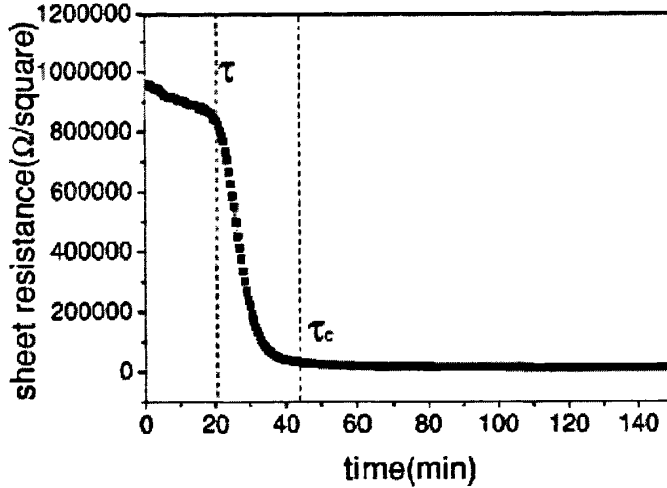


图 4.2 GST 在 140°C 退火的表面电阻 - 时间关系示意图，可以看到样品的电阻在时间 τ 以后有一个突降，表明晶化开始而到 τ_c 晶化完成。

图 4.3 (a) 是样品 $\ln\{-\ln(\frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c - \sigma_a})\}$ 和 $\ln(t)$ 的关系图。可以看到在时间 τ

以后它们呈线性关系。文献[3]也观测到了一个类似的结果。这是因为样品晶化时，成核率需要一段时间才能达到一个稳定的值[3, 12]。这样就导致一个问题，即 JMAK 方程中的时间 t 到底应该在何时开始记时（方程中 $t=0$ 时刻）？很显然，获得的 Avrami 系数值将受到时间起始点选取的影响[3]。为了获得 JMAK 系数，人们使用过两种不同时间起始点的方式。一种是选样品达到指定温度的时刻为 $t=0$ 时刻[1,2,4]；另一种忽略样品在 τ 之前的少量结晶，进而把时刻 τ 作为 $t=0$ 时刻[3]。如果追溯 JMAK 方程的推得过程， $t=0$ 时刻应该是晶核形成的时刻。孕育时间（the incubation time, t_{inc} ）是样品达到指定温度到第一颗晶核形成所需的时间。因此，当我们计算 JMAK 系数时，时间应该用 $t' = t - t_{inc}$ 来替代。找到孕育时间 t_{inc} 有助于精确测得 JMAK 系数。

如果退火温度较高,样品的孕育时间 t_{inc} 将较短,此时忽略孕育时间把样品达到指定温度的时刻作为 $t=0$ 时刻是比较合理的(方法一)。当退火温度较低时,孕育时间 t_{inc} 较长,不能再忽略。在这种情况下,方法二把 τ 作为 $t=0$ 时刻是相对合理的。

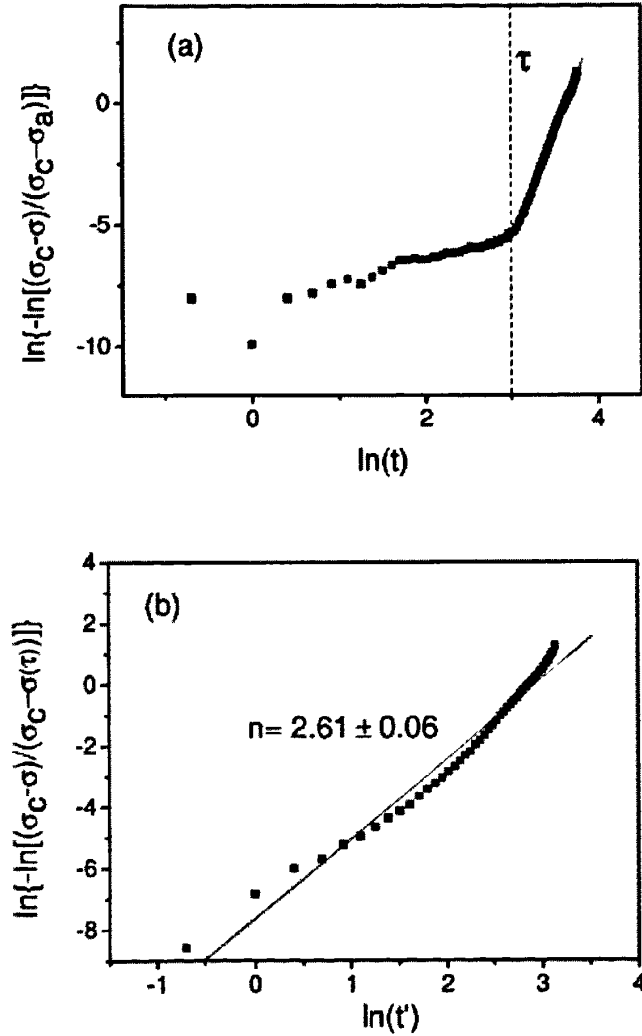


图 4.3 纯 GST 在 140°C 的结果 a) τ 时刻以后 $\ln\{-\ln(\frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c - \sigma_a})\}$ 和 $\ln(t)$ 呈

线性关系 b) 用 $t' = t - \tau$ 重新定义时间 t 后一条斜率为 2.61 的直线和实验数据吻合。

基于上面的讨论，同时考虑到在本工作中所用的退火温度较低。我们选取时刻 τ 作为晶化的起始时刻。在 $\ln\{-\ln(\frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c - \sigma_a})\}$ 和 $\ln(t)$ 的关系图用 $\sigma(\tau)$ 替代 σ_a ， $t - \tau$ 替代 t 后得到图 4.3(b)。一条斜率为 2.61 的直线和实验数据较吻合。

其它温度的结果如表 4.1 所示。由表 4.1 可以看到纯 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 Avrami 系数 n 处于 2-4 之间和其它采用不同测量方法的文献报道的 2.6 ± 0.1 [3] 以及 3.4 ± 0.9 [4] 兼容。

Temperature (°C)	135	140	145	150	155
n	2.43 ± 0.07	2.61 ± 0.06	3.26 ± 0.16	2.91 ± 0.10	3.24 ± 0.10

表 4.1 不同退火温度下纯 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 Avrami 系数 n

图 4.3 直线的截距即等于 $\ln(K)$ ，它和退火温度的关系如图 4.4 所示。由图可以看到 $\ln(K)$ 和 $1/K_B T$ 呈线性关系。由方程 4-2 知直线的斜率即材料的相变激活能 E_a 。我们测得的结果为 2.11 ± 0.18 eV，和光学测量的结果 (2.0 ± 0.2 eV)[3]，DSC 的结果 (2.23 eV)[15] 较一致。

应该指出的是由于 GST 的结晶受到表面、厚度、照射电子束等因素的影响 [1,13,14,21]。在不同的情况下可能会有小量的差异。

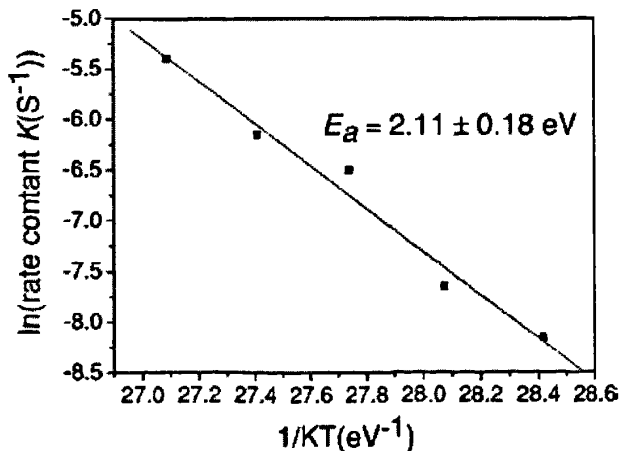


图 4.4 纯 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ $\ln(K)$ 和 $1/K_B T$ 呈线性关系

§ 4.4.2 N-GST 的结果

为了获得 N 掺杂 GST 的晶化类型, 制备了一厚度为 400nm 的 N-GST 样品在 170 退火 25min 后作截面 SEM 测试。可以观测到该样品薄膜由亮度不同的两层组成。说明 N-GST 和纯 GST 一样都属于层状结晶的情况。文献[16]在对离子植入的 N 掺杂 GST 作研究时也得出相同的结论。



图 4.5 厚度为 400nm 的 N-GST 样品在 170 退火 25min 后的 SEM 结果

将 N-GST 的结果作类似纯 GST 的分析, 图 4.6 是 165°C 的结果

$\ln\{-\ln(\frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c - \sigma_a})\}$ 和 $\ln(t')$ 呈斜率为 1.59 的线性关系。

表 4.2 不同退火温度下 N-Ge₂Sb₂Te₅ 的 Avrami 系数 n

Temperature (°C)	155	160	165	170	175
n	1.54 ± 0.02	1.92 ± 0.06	1.59 ± 0.04	1.75 ± 0.07	1.68 ± 0.08

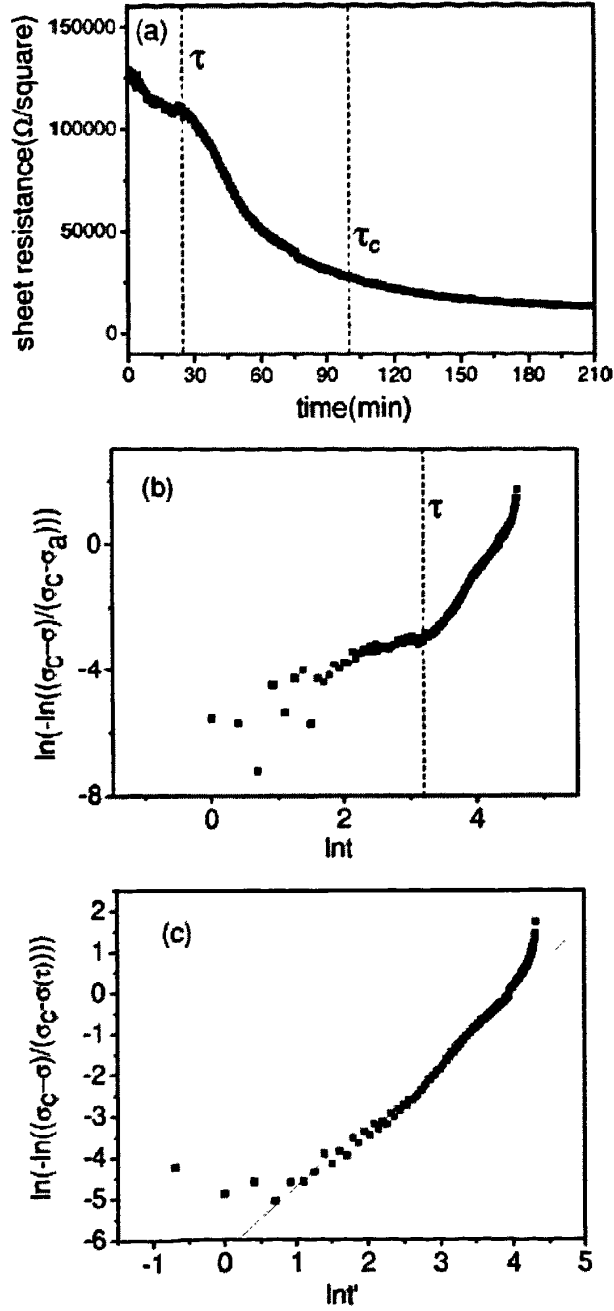


图 4.6 N-GST165°C 下退火的结果: a) 表面电阻和时间的关系示意图; b) 时间 τ 以后 $\ln\{-\ln(\frac{\sigma_c - \sigma}{\sigma_c - \sigma_a})\}$ 和 $\ln(t)$ 呈线性关系; c) 重新定义时间 t' 以后一条斜率为 1.59 的直线和实验数据较吻合。

表 4.2 是 N-GST 的不同退火温度下的 Avrami 系数 n , 可以看到样品的 n 处于 1.5 到 2 之间。这一结果意味着 N 掺杂降低了 GST 结晶的 Avrami 系数, 由式 4-13 Avrami 系数减小会使得晶化过程中 GST 电阻下降的速率降低。 $n = a + md_g$, m 等于 0.5 或 1。当晶粒的生长为表面控制型时, m 等于 1; 当晶粒生长为扩散型时, m 等于 0.5。对于纯 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 已有文献证实它属于表面控制型的生长, $m=1$ [10-12]。这里 d_g 是生长维度, 它小于等于样品的空间维度。我们的样品是薄膜, 但是它的空间维度可能是 3。因为样品的厚度有 120nm, 而晶粒只有几个 nm, 有数量级的差别。 a 必不小于 0。因为晶核数 N 正比于 t^a , 随时间推移, 晶核数只能不变或增加, 不会减少。对 N 求导得成核率 $I \propto t^{a-1}$ 。

对不掺杂的 GST 来说 $m=1$ 。我们这里 GST 的 n 值 2-4, 所以它的 d_g 等于 1, 2, 3 都有可能, 都能满足 $a \geq 0$ 。对于 N-GST 就不一样, 它的 n 值 1.5-2 所以:

- 1) $m=1$ 时 (晶粒生长方式不变, 和 GST 一样)。因为要保证 $a \geq 0$, d_g 只能等于 1。 $d_g=1$, $m=1$ 可得 $a = (n - md_g) < 1$ 。成核率 I 随时间减小 (因 $I \propto t^{a-1}$)
- 2) $m=0.5$ 时 (晶粒生长方式改变, 变成扩散型) d_g 等于 1 或 2 都能保证 $a \geq 0$ 。不过如果 d_g 等于 1, 成核率 I 随时间增加; d_g 等于 2, 成核率 I 随时间减小。获得确切的信息还需要更进一步的研究。

作 $\ln(K)$ 和 $1/K_B T$ 的关系图如 4.7 所示, 由图可以看到 $\ln(K)$ 和 $1/K_B T$ 呈线性关系, 直线的斜率即材料的晶化激活能 E_a 。我们测得的结果为 2.88 ± 0.27 eV, 比 GST 的晶化激活能高。Jeong 等人的研究也认为 N 掺杂将增加 GST 的晶化激活能[7,16,17]。关于 N 掺杂将增加 GST 的晶化激活能的机理, 可能的原因是氮虽然与碲同族, 但其原子半径、电负性上差异较大所以氮不大可能替代碲。一部分氮原子可能进入 GST 晶格, 另一部分以氮化物的形式处于晶界位置[17, 22]。N 原子进入晶格的形式为: 夹在 GST 的间隙之中, 形成一种变形的 fcc 结构。而 GST 之所以能够快速结晶就是因为其 fcc 结构具有较高的对称性, N 掺杂以后形成了这种变形的 fcc 结构, 降低了晶格的对称性, 从而一定程度上增加晶化激活能。另一方面氮掺杂以后容易和锗形成 GeN_x 而处于晶界位置[22]。由于材料的晶化通常需要一个原子的扩散过程 (diffusion of atomic species)。这个过程越快, 材料的晶化也就越快。N 掺杂以后另外形成了 GeN_x ,

必然对材料晶化过程中的原子扩散过程起阻碍作用，使得材料的晶化激活能增加。

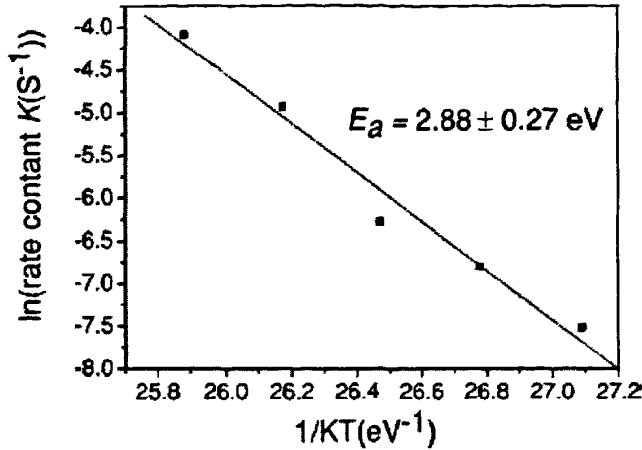


图 4.7 N-GST 的晶化激活能 E_a 为 2.88 ± 0.27 eV，比 GST 的晶化激活能高。

§ 4.5 本章总结

本章首次报道了采用电阻测量的方法分析 GST 及 N-GST 薄膜的晶化过程。讨论了 GST 结晶过程中电导与退火时间的关系，以及如何使用电化学测量的方法测得 GST 结晶中的全部 JMAK 结晶系数。材料上选取了 $Ge_2Sb_2Te_5$ 和 $N-Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜。

SEM 结果显示 $Ge_2Sb_2Te_5$ 和 $N-Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜均为层状结晶的方式。在一个与退火温度有关的时间 τ 以后，它们的电导快速下降，下降过程中电导变化满足 $\sigma = \sigma_c - (\sigma_c - \sigma_a) \exp(-kt^n)$ 。这里的 n , k 即分别为 JMAK 方程中的 Avrami 系数以及有效系数 k 。测得 $Ge_2Sb_2Te_5$ 的晶化激活能为 2.11 ± 0.18 eV, Avrami 系数 n 处于 2 到 4 之间。N 掺杂以后 $Ge_2Sb_2Te_5$ 的晶化激活能增加至为 2.88 ± 0.27 eV, Avrami 系数处于 1.5 到 2 之间。N 掺杂导致 GST 晶化激活能变大的两个可能的原因为 GST 的 fcc 晶格变形以及 N 和锗形成 GeN_x 。

本章参考文献

- [1] N. Ohshima, J. Appl. Phys. **79**, 8357 (1996)
- [2] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, Sang J. Kim, and S. Y. Kim, J. Appl. Phys. **86**, 774 (1999)
- [3] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **89**, 3168 (2001)
- [4] G. Ruitenberg, A. K. Petford-Long, and R. C. Doole, J. Appl. Phys. **92**, 3116 (2002)
- [5] B. Laine, G. Trapaga, E. Prokhorov, E. Morales-Sa'nchez, and J. Gonza'lez-Herna'ndez, Appl. Phys. Lett., **83**, 4969 (2003)
- [6] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **87**, 4130 (2000)
- [7] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, J. H. Park, and C. Yeon, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 2775 (2000)
- [8] J. Kalb, F. Spaepen, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **93**, 2389 (2003)
- [9] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno, R. Zonca, A. Pirovano, and R. Bez, J. Appl. Phys. **94**, 4409 (2003)
- [10] S. Privitera, C. Bongiorno, E. Rimini, and R. Zonca, Appl. Phys. Lett. **84**, 4448 (2004)
- [11] J. Kalb, F. Spaepen, and M. Wuttig, Appl. Phys. Lett. **84**, 5240 (2004)
- [12] J. A. Kalb, C. Y. Wen, and Frans Spaepen, H. Dieker, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **98**, 054902 (2005)
- [13] R. Pandian, B. J. Kooi, J. T. Hosson, and A. Pauza, J. Appl. Phys. **100**, 123511 (2006)
- [14] R. Pandian, B. J. Kooi, J. T. Hosson, and A. Pauza, J. Appl. Phys. **101**, 053529 (2007)
- [15] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, J. Appl. Phys. **69**, 2849 (1991)
- [16] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca, Appl. Phys. Lett. **84**, 3044 (2004)

- [17] Y. Kim, U. Hwang, Y. Cho, H. M. Park, M.H. Cho, P. Cho and J. Lee, Appl. Phys. Lett. **90**, 021908 (2007)
- [18] T. Pusztaí, and L. Gránásy, Phys. Rev. B **73**, 054103 (2006)
- [19] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) **23**, 636 (1935)
- [20] D.H. Kim, F. Merget, M. Laurenzis, P. H. Bolivar, and H. Kurz, J. Appl. Phys. **97**, 083538 (2005)
- [21] H. C. F. Martens, R. Vlutters, and J. C. Prangsma, J. Appl. Phys. **95**, 3977 (2004)
- [22] M.-C. Jung, Y. M. Lee, H.-D. Kim, M. G. Kim, H. J. Shin, K. H. Kim and S. A. Song, H. S. Jeong, C. H. Ko and M. Han, Appl. Phys. Lett. **91**, 083514 (2007)

第五章 GST 的力学谱研究

材料的内耗 (Internal friction) 对固体微结构、缺陷和相变的具有高度敏感性[1-3], 它们在凝聚态物理和材料科学的研究中都具有相当广泛的应用。如果用内耗 (力学谱) 方法研究 GST 的相变它将具有相当的优越性, 本章将讨论此方法用于 GST 研究的可行性, 并介绍一些初步的结果。

§ 5.1 引言

GST 的相变直接关系到 PRAM 的性能, 是 PRAM 研究中的一个核心问题。研究表明, GST 的结晶大致满足 JMAK 方程。相变激活能 E_a , Avrami 系数 n 等 JMAK 参数的确定大多采用电镜观测、光/电学性质测试或者 DSC 热分析的方式[4-17]。目前一般认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的相变激活能在 2.2eV 左右, 但其它诸如 Avrami 系数 n 等却没有得到比较一致的结果, 不同文献有较大差异。同样是 Si_3N_4 衬底, Oshima 等人测得的 Avrami 系数等于 1.8[4] 而 Ruitenberg 等人得出来的却在 4.0 左右[7], 另有 Weidenhof 等人的在 2.5-3 之间[6]。由于材料的结晶速度与 Avrami 系数呈指数关系, 结晶系数上差异过大将使得器件模拟及工艺参数确定出现困难。结晶参数测量结果差异过大固然与影响 GST 结晶的因素较多这一事实有关, 但同时也可归因于几种测量手段其自身的缺陷。DSC 方法需要先将材料从基底刮离, 再用粉末进行热分析。很显然, 这一方法不仅本身较为繁琐而且去掉了衬底影响。而事实上 GST 的结晶先开始于表面, 衬底对它的结晶影响非常大。另外 GST 由薄膜变成粉末, 其晶粒生长也应有所不同 (GST 薄膜呈层状成长方式)。电/光性能测试利用 GST 在相变时电/光性能会发生突变。但由于开始发生突变时已经有少量结晶, 这点对测量出来的结果会产生不可忽视的误差。电镜观测的方法比较直接, 但观测的通常为材料的表/剖面。但是, 如前所述, GST 表面的结晶和内部情况并不完全相同。而且, 有报道说, 在使用电镜观测时, 电子束将明显影响到 GST 的相变。由此说来, 寻求一种新的, 对 GST 相变极其灵敏的测试手段将是一个比较有意义的工作。

内耗 (Internal friction) 是材料中的机械振动能量由于材料内部的原因

而被耗散的现象。把内耗作为一些外部参量如频率和温度等的函数时, 就得到了内耗谱(或力学谱, Mechanical spectroscopy)。由于内耗对固体微结构和缺陷的高度敏感性, 它们在凝聚态物理和材料科学的研究中都具有相当广泛的应用。已有的工作表明, 内耗是相变及缺陷研究的有用的方法。用内耗(力学谱)方法研究 GST 的相变和原有的表征方法相比, 它不需将材料从衬底剥离, 不破坏试样(优于 DSC), 观测到的是整体而非表面的结果(可作为电镜测试结果的补充), 而且它对材料内部缺陷以及结构的转变相当敏感(优于光/电性能测试)。通过测量不同频率、振幅、变温速率下及不同衬底内耗变化可以得到有关相变的类型、机理等的信息。内耗测试可以作为一种新的表征 GST 相变的手段。另一方面, 内耗在研究材料的掺杂上有一定的优势, 正是对 Snoek 峰的实验和理论研究, 导致内耗方法成为了精确测量超低碳钢中固溶碳浓度的最有效手段之一, 并被成功应用于超低碳钢生产的质量控制。研究氮、铜等掺杂后 GST 内耗的变化后有可能获得关于掺杂原子运动, 掺杂量与内耗变化关系等有用信息。换一个角度, 从力学谱本身来说, GST 是一种新的材料。到今天为止, 未见任何有关 GST 内耗的报道。对 GST 作内耗方面的研究将有助于扩充力学谱方面的内容。

§ 5.2 内耗及其测试方法简介

内耗(internal friction)是固体振动过程中由于弹性波与各种缺陷或声子、电子、磁子等元激发的相互作用发生机械能损耗的现象, 这种机械能损耗又被称力学损耗, 或阻尼本领(damping capacity)[1-3]。从现象上说, 内耗表现为应变落后于应力。对于理想的弹性体(完全弹性体), 由于应力与应变完全是同相位, 因此在应力循环变化时不会消耗能量; 只有在发生非弹性应变时才能产生内耗。内耗的量值以 Q^{-1} 表示, Q 代表系统的品质因数。测定样品一周内的振动能量为 w , 消耗的能量为 Δw 则样品的内耗 Q^{-1} 定之为[1-3]:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta w}{2\pi w} \quad (5-1)$$

关于内耗产生的原因, 从现象上看, 是应变落后于应力, 但从物理本质上讲, 内耗的产生是由于样品内部存在着一些与样品中的短程序或长程序参量有关的内部变量。这些变量牵涉到样品中的原子排列状态、电子分布状态或磁畴

电畴的排列状态，与固体内部结构和结构缺陷及其运动变化以及其间相互作用的微观过程密切相关，并且这种弛豫过程需要一定的时间和一定的激活能。这样一来，如果我们就把内耗的唯象理论与物理本质联系起来，就可以用内耗测量的方法来探测物质内部的微观结构、结构缺陷的存在状态及其运动变化，所以内耗测量法提供了一种极其灵敏的探测物体内部结构又不破坏样品的手段。

低频扭摆、音频振动以及兆赫超声衰减是常用的测量内耗的方法。由于本章的内耗测量主要是在音频内耗仪上完成的，所以这里仅介绍音频振动方法。它具有如下优点：（1）背景损耗小，能测出微小的内耗变化，并且易于在变温场中测量；（2）容易激起振荡，即只需要极小的驱动力就可以达到测量所需的振幅；（3）结构可以做得相对简单小巧，从而易于电磁屏蔽；（4）该法对于样品的形状没有太高的要求，一般为均匀的条状薄片即可，所以便于样品加工，而且适合用于测量材料的杨氏模量；（5）不需要换能器，对于任何金属和非金属都有很强的适应性。

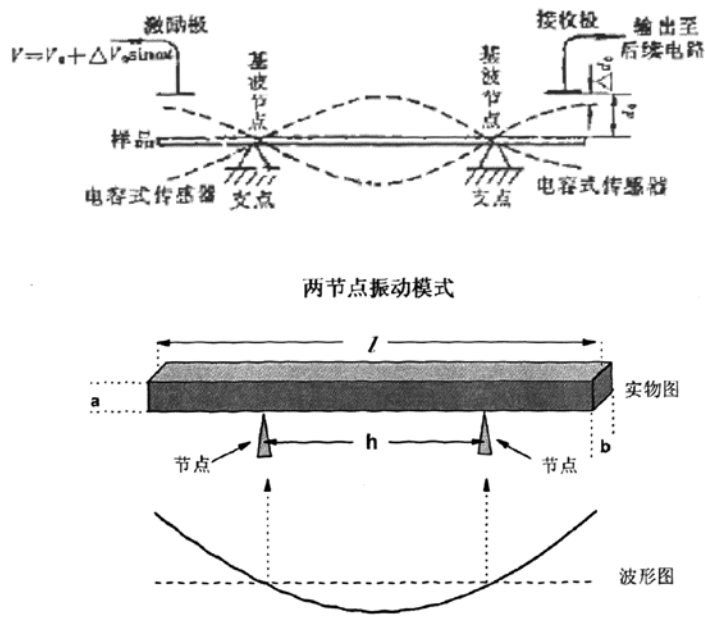


图5.1 音频内耗示意图

音频内耗的示意图如图5.1, 关于其中的原理参见文献[18, 19], 由于仪器本身仅仅只是我们的研究手段而非目的, 所以本文不再赘叙。由于薄膜通常是沉积在基底上, 而测量所得内耗是两者的共同贡献, 因而必须将衬底的作用除去, 才为薄膜式样的内耗值。下面我们将对材料为薄膜时, 如何扣除背景(基底)得到样品的内耗这一特定情况作结论性的描述。

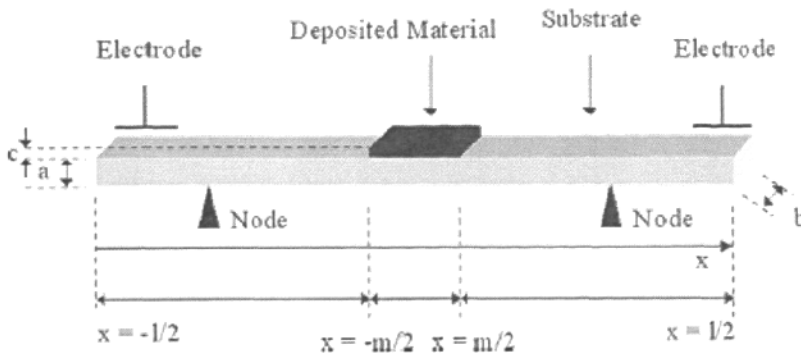


图5.2 用于内耗测量的薄膜样品

如图5.2所示一片样品, 长度 l , 宽 b , 基片厚 a , 膜厚 c 。衬底共振频率 ω_1 , 整个系统共振频率 ω_2 则有:

$$Q_d^{-1} = \frac{1}{3} \frac{a}{c} \frac{Y_s}{Y_d} (Q_{total}^{-1} - Q_s^{-1}) \quad (5-2)$$

$$\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} = 1 + \frac{c}{a} \left(3 \frac{Y_d}{Y_s} - \frac{\rho_d}{\rho_s} \right) \quad (5-3)$$

$$\text{杨氏模量 } Y_s = \frac{\rho_s S}{I_1} \left(\frac{l}{2\alpha_0} \right)^4 \omega_1^2 \quad (5-4)$$

$$\text{其中, } I_1 = \frac{1}{12} a^3 b, \quad A = \frac{1}{3} \frac{V_s}{V_d}, \quad B = \frac{1}{3} \frac{\rho_d}{\rho_s}, \quad \alpha_0 = 0.75281\pi$$

这里下标 t 表示复合系统, s 基底, d 沉积物, V 体积, ρ 密度。沉积物的内耗和杨氏模量由下面的方法求得: 先测得衬底以及复合系统的内耗 Q^{-1} 和共振频率 ω , 由 5-4 求得衬底以及复合系统杨氏模量。然后由 5-3 式得到沉积物的杨氏模量, 最后由 5-2 得到沉积物的的内耗。

§ 5.3 GST 内耗的初步研究结果

厚度约 1 μm 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜沉积在单晶硅衬底上。沉积时基底温度为室温，激光能量 160mJ/pulse。本底真空 10^{-4}Pa ，工作气氛为氩气，气氛气压 0.6Pa。

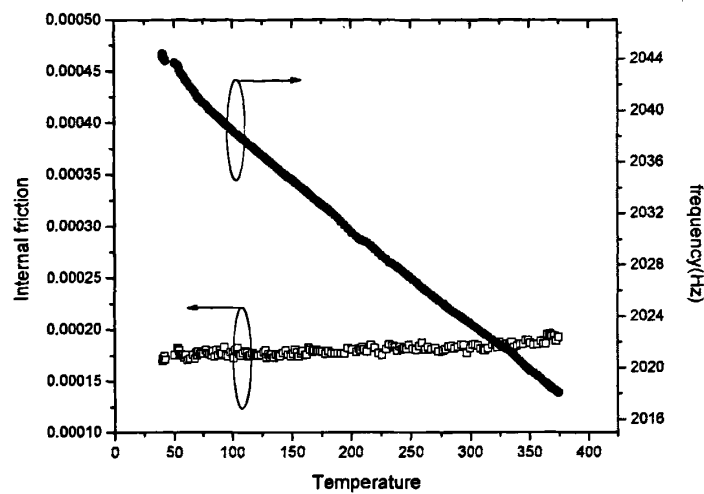


图 5.3 Si 衬底的内耗温度关系示意图

Si 衬底的内耗温度关系图如 5.3，可以看到在升温至 370 度过程中，Si 衬底的内耗变化较小，随着升温过程稍有抬升，没有任何的内耗峰，而共振频率呈线性下降。

以 5.5K/min 进行升温，测得的内耗温度关系示意图如图 5.4 所示。可以看到样品的内耗开始时在 2×10^{-4} 左右。升温的起始阶段内耗变化较小，在 100°C 左右开始抬升，在 180°C 左右达到第一个峰值(P1)。然后样品的内耗有一个小幅度的下降，220°C 后内耗又开始抬升，330°C 左右出现第二个峰值(P2)。然后样品的内耗不断下降。共振频率（模量）的变化相当滞后，从升温开始频率即开始下降，130°C 后频率的下降变得略陡，188°C 后有一个相当平缓的下降，220°C 后频率下降变快直至 350°C。350 °C 后频率开始抬升。

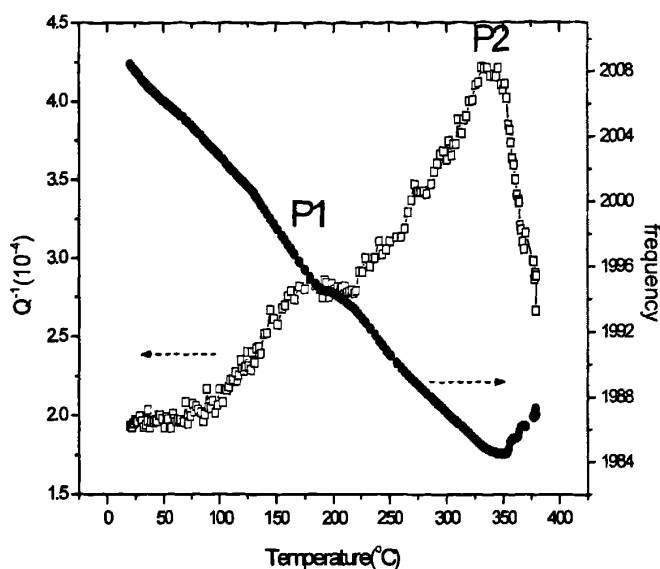


图 5.4 以 5.5K/min 进行升温,测得的内耗温度关系示意图

为了分析 P1 和 P2 峰的成因,取同一批次的另一片样品先在 230 度退火 1 小时,然后再进行内耗测试,得到内耗温度关系如图 5.5a) 所示。如果将样品在 380 度下退火 1 小时,然后再进行内耗测试则得到如图 5.5b) 所示内耗温度关系。

由图 5.5 可以看到如果将样品先在 230 度退火 1h,再进行内耗测试, P1 峰不出现,内耗温度关系图上仅有 P2 峰。如果将样品 380 度下退火 1h 再进行内耗测试, P1 和 P2 峰均不出现,样品的内耗在 $2.0-2.3 \times 10^{-4}$ 范围内小幅波动。由前面章节的实验结论可知, 230 度的温度高于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 非晶至 fcc 转化的晶化温度而低于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 由 fcc 结构向 hex 结构转变相变温度。在此温度下退火 1h 非晶的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 将变成 fcc 结构的晶态。再进行内耗测试时 P1 峰不出现,说明 P1 峰与 GST 的 amorphous \rightarrow fcc 转变有关。380 度的温度高于由 fcc 结构向 hex 结构转变温度而低于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 熔点。在此温度下退火 1h 后, fcc 结构的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 将变成 hex 结构。再进行内耗测试时 P2 峰不出现,说明 P2 峰与 GST 的 fcc \rightarrow hex 转变有关。

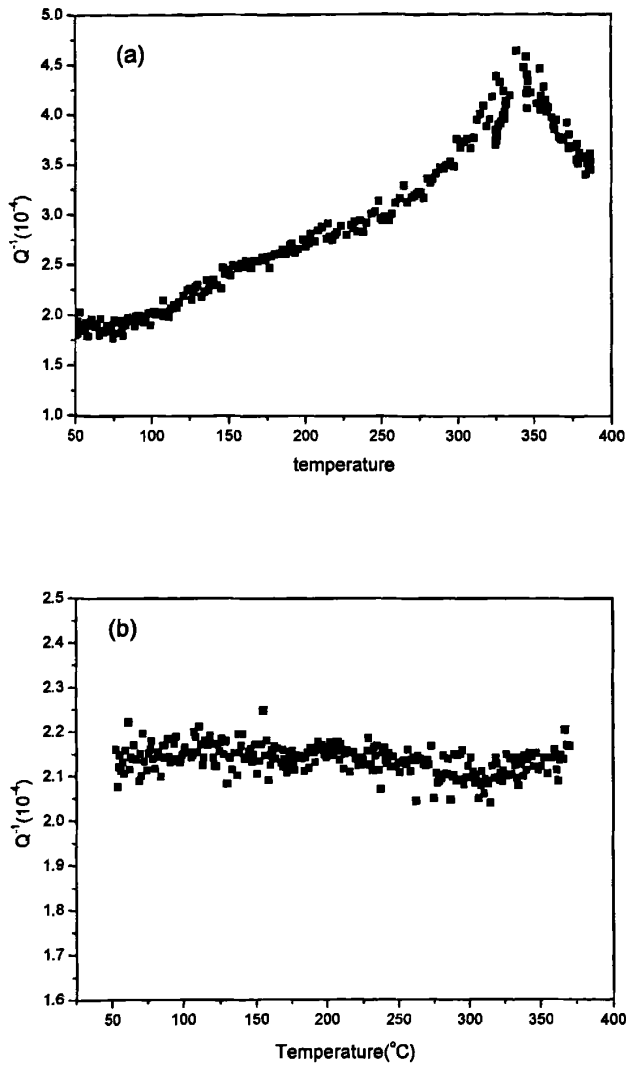


图 5.5 a) 样品先在 230 度退火 1h, 再进行内耗测试, P1 峰不出现. b) 样品 380 度下退火 1h 再进行内耗测试, P1 和 P2 峰均不出现.

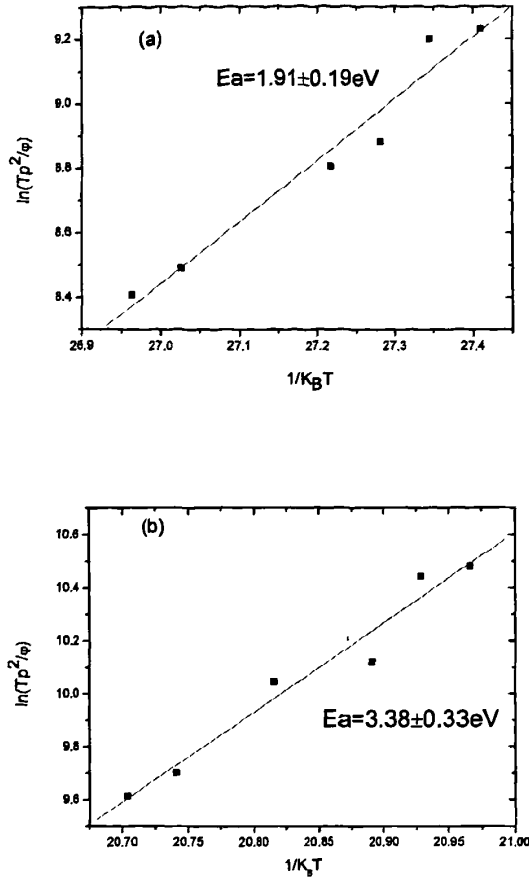


图 5.6 P1 峰及 P2 峰的位置和升温速率有关, a) P1 峰位和升温速率的关系图; b) P2 峰位和升温速率的关系图

实验发现 P1 峰及 P2 峰的位置和升温速率有关, 满足 Kissinger 关系式 [14-17]:

$$\ln(T_x^2/\phi) = C + \frac{E_a}{K_B T_x} \quad (5-5)$$

这里 C 是常数, T_x 是相变温度, K_B 玻尔兹曼常数, E_a 相变激活能。测得一组相变温度 T_x 和升温速率 ϕ 的数据, 作 $\ln(T_x^2/\phi)$ 和 $\frac{1}{K_B T_x}$ 的关系图, 得到材料的相变激活能如图 5.6 所示。P1 峰对应的激活能为 $1.91 \pm 0.19 \text{ eV}$, P2 峰对应的激

活能为 $3.38 \pm 0.33\text{eV}$ ，和其它文献报道的 $\text{amo.} \rightarrow \text{fcc}$ 转变激活能 ($2.0 \pm 0.2\text{eV}$) [6]，(2.23eV) [13] 和 ($2.24 \pm 0.11\text{eV}$) [14]， $\text{fcc} \rightarrow \text{hex}$ 转变的激活能 $3.64 \pm 0.19\text{eV}$ [14] 一致。

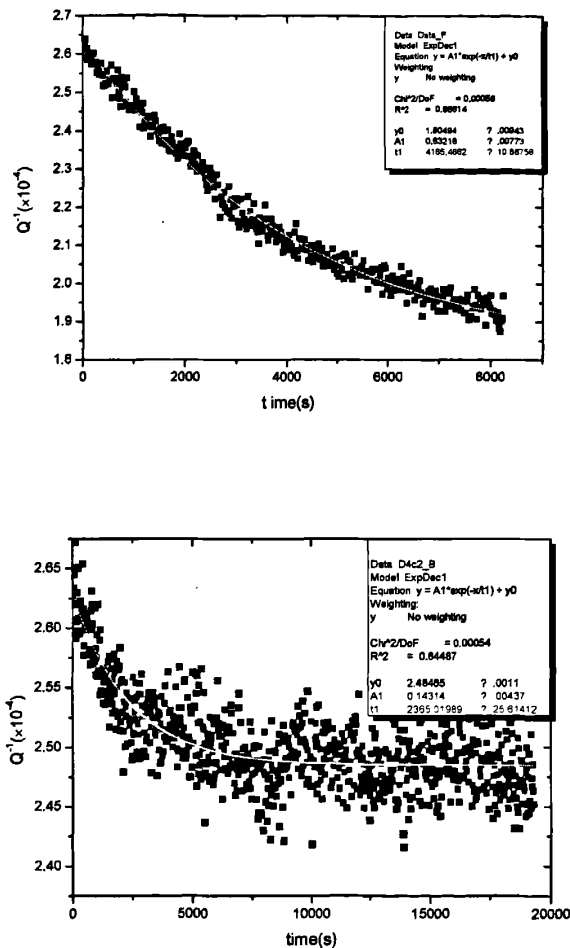


图 5.7 等温退火情况下的内耗变化图 a) 155°C; b) 270°C

等温退火情况, $\text{amo.} \rightarrow \text{fcc}$ 转变时以及 $\text{fcc} \rightarrow \text{hex}$ 转变时的内耗变化结果如图 5.7 所示。a) 是将样品将非晶样品在 155 度下等温退火同时测量样品的内耗，按前面章节的研究结果它将发生 $\text{amo.} \rightarrow \text{fcc}$ 的转变。b) 是将 fcc 晶相的样品在 270 度下等温退火同时测量样品的内耗，按前面章节的研究结果它将发生 $\text{fcc} \rightarrow \text{hex}$ 转变。发现样品的内耗均满足关系式[20, 21]：

$$Q^{-1}(t) = Q^{-1}(\infty) + [Q^{-1}(\infty) - Q^{-1}(0)] \exp(-t/\tau)$$

式中 $Q^{-1}(0)$ 为样品达到指定温度时刻的内耗, $Q^{-1}(\infty)$ 为样品在该温度退火无限长时间的最终内耗, 这里取退火至内耗趋于稳定时的最终内耗。 τ 弛豫时间, 据文献[20, 21]报道它是一与温度有关的物理量。

以上的结果表明, 对于 GST 的相变来说, 无论是从无定形态到 fcc 结构, 还是 fcc 到 hex 都可以观测到明显的内耗突变及模量变化, 通过测量不同频率、振幅、变温速率下及不同衬底内耗变化可以得到有关相变的类型、机理等的信息。内耗测试可以作为一种新的表征 GST 相变的手段。另一方面, 内耗法在分析 GST 的掺杂等问题也有其潜在的优势。以 N 掺杂为例, 现有成果表明, N 掺杂以后, N 原子一部分进入 GST 晶格, 产生一种变形的立方结构, 另一部分 N 原子则可能进入晶界位置。无论杂质原子是在晶格之中运动还是在晶界, 它应该都将引起材料内耗变化, 内耗的方法在研究杂质原子运动方面都有着一一定的优势[1-3]。由于掺杂以后, 材料的内耗也发生了变化, 如果能得出细致的掺杂程度和材料内耗改变的对应关系, 内耗法将有可能用来计算相变材料的掺杂量, 就象用内耗法用 Snoek 峰测定钢铁中碳的含量一样。遗憾的是, 由于仪器和时间等原因, 目前在此方面我们的工作尚未完成, 还需要进行大量反复的实验才能给出一个较完整的结论。

§ 5.4 本章总结

本章主要讨论了内耗法分析 GST 相变的可行性, 内耗法的特点及优势。使用音频内耗仪首次对 GST 的力学谱作了初步的测量。发现非晶 GST 薄膜从室温升温至 400 度过程中存在两个内耗峰, P1 峰的峰位在 100 度到 200 度之间, P2 峰的峰位在 250 度到 350 度之间。将对 fcc 相 GST 进行内耗测试 P1 峰不出现, hex 相 GST 进行内耗测试 P1、P2 峰均不出现, 说明 P1 峰与 GST 的 amorphous \rightarrow fcc 转变有关, 而 P2 峰与 GST 的 fcc \rightarrow hex 转变有关。实验 P1 峰及 P2 峰的位置和升温速率有关, 满足 Kissinger 关系式。P1 峰对应的激活能为 $1.91 \pm 0.19 \text{ eV}$, P2 峰对应的激活能为 $3.38 \pm 0.33 \text{ eV}$ 。另外实验结果表明, GST 在等温退火的相变过程中满足关系式 $Q^{-1}(t) = Q^{-1}(\infty) + [Q^{-1}(\infty) - Q^{-1}(0)] \exp(-t/\tau)$ 。据我们所知这是第一次用力学谱方法对 GST 薄膜相变进行的研究, 为进一步研究打下了良好基础。

本章参考文献

- [1] A. S. Nowick and B.S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York and London (1972)
- [2] 冯端等, 《金属物理学—金属力学性质》(第三卷) 科学出版社, 北京 (1999)
- [3] 葛庭燧, 《固体内耗理论基础》科学出版社, 北京 (2000)
- [4] N. Ohshima, *J. Appl. Phys.* **79**, 8357 (1996)
- [5] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, Sang J. Kim, and S. Y. Kim, *J. Appl. Phys.* **86**, 774 (1999)
- [6] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **89**, 3168 (2001)
- [7] G. Ruitenbergh, A. K. Petford-Long, and R. C. Doole, *J. Appl. Phys.* **92**, 3116 (2002)
- [8] S. Privitera, C. Bongiorno, E. Rimini, and R. Zonca, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4448 (2004)
- [9] J. Kalb, F. Spaepen, and M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5240 (2004)
- [10] J. A. Kalb, C. Y. Wen, and Frans Spaepen, H. Dieker, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **98**, 054902 (2005)
- [11] R. Pandian, B. J. Kooi, J. T. Hosson, and A. Pauza, *J. Appl. Phys.* **100**, 123511 (2006)
- [12] R. Pandian, B. J. Kooi, J. T. Hosson, and A. Pauza, *J. Appl. Phys.* **101**, 053529 (2007)
- [13] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, *J. Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991)
- [14] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **87**, 4130 (2000)
- [15] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno, R. Zonca, A. Pirovano, and R. Bez, *J. Appl. Phys.* **94**, 4409 (2003)
- [16] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3044 (2004)
- [17] Y. Kim, U. Hwang, Y. Cho, H. M. Park, M.H. Cho, P. Cho and J. Lee, *Appl.*

- Phys. Lett. **90**, 021908 (2007)
- [18] Berry B. S., and Pritchett W. C., IBM J. Res. Develop. 1975, 19 : 334—337.
- [19] X. N. Ying, Y. H. Yuan, L. Zhang, Y. N. Huang Y. N. Wang X. L. Wang, D. S. Zhou, and G. Xue, Rev. Sci. Instrum. **77**, 053902 (2006)
- [20] Y. Hiki, M. Tanahashi, S. Takeuchi, Materials Science and Engineering *A* **442**, 287 (2006)
- [21] I. Gutzow, J. Schmelzer, The Vitreous State, Springer, Berlin, (1995).

第六章 总结与展望

§ 6.1 总结

相变随机存储器 (PRAM) 利用 Ge-Sb-Te 等材料在晶态与非晶态下电阻的几个量级差异, 以记录 0, 1 两种状态, 实现存储目的。它具有不挥发、高速度、小尺寸的优点, 近年来发展迅猛, 被认为是最有可能替代闪存的一类新型存储器。GeSbTe 合金的物理性质直接影响到 PRAM 的性能, 对其进行研究具有学术和应用基础的双重意义, 是本研究工作的出发点。具体的研究目的及取得的成果分为如下几个方面:

1. 脉冲激光沉积法作为一种常用的薄膜制备方法, 有其身的优势, 但在 GST 等相变薄膜的制备上却鲜见其它研究者使用。本文分析了 PLD 技术用于 GST 制备的可行性及合适的制备参数。研究发现脉冲激光沉积的方法也可以用来制备 GST 薄膜。制备出来的样品, 对其微结构, 表面形貌, 电性能, 相变温度等性能进行了研究, 发现和使用其它方法制备出来的相比, 并没有明显的差别。同时, 研究了制备激光能量对薄膜结构及电性能影响, 发现激光能量大小是一关键参数。在我们的实验中选择 140mJ 左右制备的 GST 薄膜具有最快的结晶速率。而激光能量过低或者是过高都将不利于 GST 的结晶。其原因可能与激光能量过低时烧灼不完全, 过高时剩余能量容易产生微晶有关。
2. “写”电流过大一直是 PRAM 面临的一个最大问题。它将引起 PRAM 器件的功耗、可靠性, 热干扰等方面的一系列负面影响, 是 PRAM 走向商业化必须解决的问题之一。氧、氮、硅掺杂等方法被其它研究者提出用来降低 PRAM 的写电流, 而本文首次研究了金属铜掺杂对 GST 性能的影响, 报告了我们通过 Cu 掺杂来调整相变温度, 加大电阻的结果。实验结果表明铜掺杂后:
 - 1) 晶态 GST 电阻率加大, 可以用掺铜的方法来降低 PRAM 的写电流。
 - 2) 晶化温度提高, 因此可以通过改变 Cu 掺杂的浓度来调整 GST 相变温度, 从而提高 PRAM 在高温环境下的保持特性。
 - 3) 对 Cu-GST 作 XRD 分析发现, 在 GST 原有的 fcc/hex 峰保持不变的同时, 有新的杂相峰形成。杂相峰的存在表明铜掺杂容易导致新的杂质化合物形成。由于杂质化合物阻碍了非晶材料晶化过程中原子的扩散, 同时降低了晶化后材料的有序程度, 一定程

- 度上解释了材料在电性能及热稳定性变化。另外考虑到也可能有部分铜原子处于 GST 晶格之中, 分析了在此情况下铜掺杂对材料晶化激活能的影响。
3. 材料的相变是相变存储技术的基础, 本文采用原位电阻测量的方法分析了 GST 以及氮掺杂 GST 的晶化过程。讨论了 GST 结晶过程中电导与退火时间的关系, 并首次用原位电阻测试法测得了 GST 的全部 JMAK 结晶系数, 增加了该方法可以获得的信息量。结果显示 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 和 $\text{N-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜均为层状结晶的方式。在一个与退火温度有关的时间 τ 以后, 它们的电导快速下降, 下降过程中电导变化满足 $\sigma = \sigma_c - (\sigma_c - \sigma_a) \exp(-kt^n)$ 。这里的 n , k 即分别为 JMAK 方程中的 Avrami 系数以及有效系数 k 。测得 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的晶化激活能为 $2.11 \pm 0.18 \text{ eV}$, Avrami 系数 n 处于 2 到 4 之间。N 掺杂以后 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的晶化激活能增加至为 $2.88 \pm 0.27 \text{ eV}$, Avrami 系数处于 1.5 到 2 之间。
 4. 讨论了内耗法分析 GST 相变的可行性, 内耗法的特点及优势。使用音频内耗仪首次对 GST 的力学谱作了初步的研究。发现非晶 GST 在升温至 400 度过程存在两个内耗峰, P1 峰的峰位在 100 度到 200 度之间, P2 峰的峰位在 250 度到 350 度之间。对 fcc 相 GST 进行内耗测试 P1 峰不出现, hex 相 GST 进行内耗测试 P1、P2 峰均不出现, 表明 P1 峰与 GST 的 $\text{amo.} \rightarrow \text{fcc}$ 转变有关而 P2 峰与 GST 的 $\text{fcc} \rightarrow \text{hex}$ 转变有关。实验表明, P1 峰及 P2 峰的位置和升温速率有关, 满足 Kissinger 关系式。P1 峰对应的激活能为 $1.91 \pm 0.19 \text{ eV}$, P2 峰对应的激活能为 $3.38 \pm 0.33 \text{ eV}$ 。另外实验结果表明, GST 在等温退火的相变过程中满足关系式 $Q^{-1}(t) = Q^{-1}(\infty) + [Q^{-1}(\infty) - Q^{-1}(0)] \exp(-t/\tau)$ 。据我们所知这是第一次用力学谱方法对 GST 薄膜相变进行的研究, 为进一步研究打下了一定的基础。

§ 6.2 展望

1. 我们现有的工作表明铜掺杂形成了新的杂质化合物有利于降低 PRAM 的写电流, 同时提高器件在高温时的保持特性。但是, 铜掺杂后形成的杂质化合物成分仍然需要更多的分析测试才能确定, 另外是否另有部分铜原子进入 GST 晶格也还需要进一步的实验支持。
2. 在内耗法分析 GST 的相变上, 我们的下一步目标是用来分析掺杂 GST 中杂

质原子的行为及对内耗的影响。事实上，内耗法在分析 GST 的掺杂等问题也有其潜在的优势。以 N 掺杂为例，现有成果表明，N 掺杂以后，N 原子一部分进入 GST 晶格，产生一种变形的立方结构，另一部分 N 原子则可能进入晶界位置。那么，无论杂质原子是在晶格之中运动还是在晶界，它应该都将引起材料内耗变化，如果能得出细致的掺杂程度和材料内耗改变的对应关系，内耗法将有可能用来计算相变材料的掺杂量，就象用内耗法用 Snoek 峰测定钢铁中碳的含量一样。目前在此方面我们的工作尚未完成，还需要进行大量反复的实验才能给出一个较完整的结论。

3. 在本文的工作中，我们所使用的衬底均为单晶硅，没有考虑基底对材料相变性能的影响。而事实上，由于 GST 的结晶起始于表面，使用不同的衬底材料，PRAM 的性能可能有一定的差异。在此方面可以作一些工作，有利于器件的应用。

读博期间发表和已接受的论文

1. Study on the Crystallization by an electrical resistance measurement in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and N doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films,

D. Z. Hu, X. M. Lu, J. S. Zhu and F. Yan

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 102, 113507 (2007)

2. Study of the crystallization in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,

D. Z. Hu, R.S.Xue and J. S. Zhu,

INTEGRATED FERROELECTRICS (will be published in May, 2008)

3 The crystallization of Cu-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,

D. Z. Hu, J. S. Zhu and J. K. Lee,

INTEGRATED FERROELECTRICS 84: 233-238 2006

致 谢

本论文是在导师朱劲松教授、王业宁院士的悉心指导和不断鼓励下完成的。

衷心感谢导师朱劲松教授。三年以来，导师虽然工作繁忙，但一直在学业和生活上无微不至的教育我、关心我。从科研选题、课题研究到论文发表等各方面给予我精心指导和孜孜不倦的教诲。导师严谨求实的治学态度、兢兢业业的工作作风和关心爱护学生的优秀品格，是我一生学习的楷模，将激励我在以后的学习与工作中不断进取。在此，谨向恩师表达我最真挚的感谢和深深的敬意！

感谢王业宁院士对我工作、生活的关心、支持和帮助。先生渊博的学识、敏锐的思维和诲人不倦的高尚情操使我受益终生，她的殷切希望也一直激励着我不断追求进步。

特别感谢吕笑梅教授在本人学业、生活上的热情帮助和细心指导。吕老师在学术上提出过很多宝贵意见使我受益匪浅。

感谢硕士时期的导师沈明荣教授将我领进科学的大门。

感谢沈惠敏教授、黄以能教授、张清明教授和应学农副教授在我读博期间给予的帮助和支持！

感谢杨震老师、周晓辉老师和王小敏老师在实验和仪器操作上对我的帮助！

感谢马骏、吴秀梅、袁世魁、陈恺、黄凤珍、安明、吴勇、袁颖慙、蒋建国、张晋鲁、阚益、刘云飞、张亮、杨盼、薄惠丰、蔡炜、吴晓波、彭松、徐再春、吴文惠、顾俊、赵可及其他师兄弟对我的帮助！

最后，特别感谢我的家人。在我的求学生涯中，你们无限的关爱、理解、支持和鼓励，是我得以前进的动力！

作者：胡大治

2008年5月