

Y1435622



南京大學
研究生畢業論文
(申請博士学位)

論文題目 基于PRAM的GeSbTe合金相變研究

作者姓名 胡大治

學科、專業名稱 物理學

研究方向 功能薄膜材料

指導教師 朱勁松 教授 王業寧 院士

2008年5月29日

南京大学研究生毕业论文中文摘要首页用纸

毕业论文题目： 基于 PRAM 的 GeSbTe 合金相变研究

物理学 专业 05 博士生姓名： 胡大治

指导教师（姓名、职称）： 朱劲松教授，王业宁院士

相变随机存储器（PRAM）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下一类新型存储器。PRAM通过GeSbTe等材料的相变来达到存储目的，GeSbTe的相变直接影响到PRAM的速度、功耗和保持特性等关键性能，对其进行研究具有重要意义。本文正是围绕这一关键点展开工作的。

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调查，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性能影响，发现激光能量大小是一关键参数。选择合适能量制备的 GST 薄膜具有更快的结晶速率。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。

写电流过大一直是 PRAM 面临的一个最大问题。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，而本文首次介绍了另一种金属铜掺杂的方法对性能的影响。结果表明铜掺杂一方面增加了晶态 GST 的电阻率，减小了写电流；另一方面提高了晶化温度，从而提高了 PRAM 在高温环境下的保持特性。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，因而使得 GST 电阻率的增加，一定程度上解释了材料在电性能及热稳定性变化。

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，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。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 N- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 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，它们的电导率快速下降，下降过程中电导变化满足 $\sigma = \sigma_c - (\sigma_c - \sigma_a) \exp(-kt^n)$ 关系。同时比较了氮掺杂前后 GST 结晶系数的变法，发现氮掺杂后 GST 得相变激活能增加，Avrami 系数减小。其原因可能与氮掺杂后引起的 GST 晶格畸变或氮掺杂后形成氮化物阻碍了晶化时的原子扩散有关。

内耗是一结构敏感的量，是研究材料结构、缺陷和相变的有用手段。本文首先讨论了内耗法研究GST相变的可行性、特点和优势。使用音频内耗仪首次对硅衬底上的GST薄膜的力学谱进行了初步的测量。发现非晶GST薄膜在室温至400度升温过程中观察到两个内耗峰，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。而对fcc相的GST薄膜进行内耗测试时P1峰不出现，若对具有hex相结构的GST薄膜进行内耗测量，P1、P2峰均不出现，说明P1峰与GST的非晶相到立方相（amo. \rightarrow fcc）转变有关；而P2峰与GST薄膜的立方相到六方相（fcc \rightarrow 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。测得了P1峰P2峰对应的激活能。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。

关键词： GeSbTe 合金，掺杂，相变，脉冲激光沉积

南京大学研究生毕业论文英文摘要首页用纸

THESIS: Study on the phase change of GeSbTe alloy used in PRAM

SPECIALIZATION: Physics

POSTGRADUATE: Hu dazhi

MENTOR: Professor Jinsong Zhu and Member of the Chinese Academy

Science Yening Wang

Phase-change random access memory (PRAM) is a new non-volatility, high speed and Integration memory. Its development is fast and could be used to substitute FLASH. PRAM is based on the high difference in electrical properties between the amorphous and crystalline phases of GeSbTe alloy films. Therefore, In PRAM, the performance of memory cell is largely determined by the properties of GeSbTe alloy. And it is important to study the kinetics of phase change in GeSbTe. It is just the purpose of our work.

Pulse laser deposition (PLD) is a familiar method in film preparation. However, in the preparation of phase change films, it is never used by other investigator. In this thesis, we analyzed the feasibility of using PLD to deposit amorphous GST film and the fit parameter of the technique. The result shows that PLD also is a feasible method to prepare GST film. The samples prepared by PLD were no obvious different than those prepared by other technique in micro-configuration, surface morphology, electric properties and the temperature of phase change. Meanwhile, we studied the effect of laser energy on the structure and properties of GST, and found that the effect is ignorable. The amorphous GST films prepared by fit laser energy have the highest speed of crystallization, and too low or too high laser energy would depress the crystallization of amorphous GST. The micro-grain induced by high laser energy and the incomplete cauterization due to low laser energy was used to explain the case.

The high writing current is all alone an important problem in PRAM. Therefore, O, N and Si etc were used to dope into phase change Medias. In this thesis, we

introduced another doping, Cu doping. We found that Cu doping would increase the resistance of crystalline GST which is helpful to reduce the writing current of PRAM. Meanwhile, the crystallization temperature of Cu-doping $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ increased with the increasing Cu doping content. XRD shows that Cu will lead to produces new compounds. These new compounds could be responsible for the increasing of the crystallization temperature because the new compounds make the total diffusion distance for crystallization become longer and therefore increase crystallization temperature of GST. Moreover, the new compounds change the resistivity of GST thin film.

An electric resistance measurement was used to study the crystallization process of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) and N-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (N-GST) films. The relation between conductivity and annealing time was investigated and the crystallization parameters were determined directly by resistance measurement during isothermal crystallization process in the amorphous GST and the N-GST films. This work adds the information got by resistance measurement. The results show that the crystallization processes in both GST and N-GST films are layer by layer. Their conductivities satisfy the equation, $\sigma = \sigma_c - (\sigma_c - \sigma_a)\exp(-kt^n)$ after time τ , where τ is a temperature-dependent time in the process of crystallization. The activation energy for crystallization of amorphous GST films was 2.11 ± 0.18 eV and the Avrami coefficient was between 2 to 4, And after N doping the Avrami coefficient decreased, while the activation energy increased. Possible reason was given to explain the observed results.

In addition, we analyzed the feasible, feature and advantage of using an audio-frequency mechanical spectroscopy system to investigate the internal friction of GST. And found two peak of internal friction in the process of annealing the amorphous GST film to 400°C . The first (P1) is between 100°C to 200°C and the other (P2) is between 250°C to 350°C . Annealing a crystalline GST film with fcc structure only observed the P2 peak, and annealing a crystalline GST film with hex structure didnot observe any peak of internal friction, which means that the P1 is due

to the phase change between amorphous and fcc while the P2 is due to the phase change between fcc and hex. Moreover, the position of P1 and P2 peak were affected by the velocity of annealing. It meets the Kissinger equation. Otherwise, when the amorphous GST film was isothermal annealed, its internal friction meets the equation: $Q^{-1}(t) = Q^{-1}(\infty) + [Q^{-1}(\infty) - Q^{-1}(0)]\exp(-t/\tau)$. To our knowledge, our work is the earliest report about using internal friction to investigate the phase change of GeSbTe alloy, and offers a basic for further study.

Keywords: GeSbTe alloys, Doping, Phase change, Pulse laser deposition

第一章 序论

§ 1.1 引言

自 1950 年冯·诺依曼领导设计出第一台具有存储程序功能的计算机 EDVAC 以来，计算机和电子事业每一次飞跃都离不开存储技术的发展。近年来存储器市场消费巨大，增长迅速。以我国为例，2007 年市场规模为 1169.7 亿人民币，增长幅度达到 37.6%。今天，存储技术的应用已不仅仅局限于计算机，很多电子产品如手机、mp3、数码相机和数字电视机等都已经离不开存储器的使用。在当今这个后 PC 时代，手机等掌上设备正大行其道，移动存储是存储技术新的要求。硬盘速度慢，耗电量大而且抗震性极差；DRAM 速度快但是具有挥发性，在断电情况下数据无法保存，都不适合移动存储。目前在移动存储设备上使用最为广泛的是闪存 FLASH。

基于浮栅层（floating gate）的闪存具有大容量、低功耗、低成本的优点。但是其缺点也十分明显：1) 闪存的速度很有限，其操作速度、频率就比 DRAM（Dynamic Random Access Memory）低得多，写入时间大概需要 $1\mu s$ 左右；2) 闪存的尺寸已接近极限，由于浮栅层的原因，闪存的尺寸据预测最小只能做到 $32nm$ [1]；3) 使用电压高，功耗大；基于这些方面的原因，使得 FLASH 很难满足下一代非挥发性随机存储器的要求。因此，目前世界上几乎所有的电子行业巨头如 IBM、Intel、Samsung、ST 等都在寻找 FLASH 新的替代技术。

目前在此方面得到大力研究的新型存储技术主要有铁电随机存储器（Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM）、磁荷随机存储器（Magnetic Random Access Memory, MRAM）、以及相变随机存储器（Phase change Random Access Memory, PRAM 或 PCRAM）等。

FeRAM 铁电随机存储器利用铁电材料在电场为零时，存在的正负永久极化作为 1 和 0 的编码实现数据存储，它的数据保持不需要电压，也不需要像 DRAM 一样周期性刷新，具非易失性。铁电存储器特点是速度快，能够像 RAM 一样操作，读写功耗极低，不存在如 E2PROM 的最大写入次数的问题。但受铁电晶体特性制约，FRAM 有最大访问（读）次数的限制。另外，铁电存储器的保持特性会

随着铁电薄膜的厚度的减小而降低，且由于 1T-1C 或 2T-2C 结构限制了它的存储密度提高，不利于高密度的集成[2]。

MRAM 磁荷随机存储器是由英飞凌(Infineon)与 IBM 两家公司研发的一种利用磁荷来储存数据的存储介质。MRAM 的写次数很高，访问速度也比闪存大大增强。根据计算，写 MRAM 芯片上 1bit 的时间要比写闪存的时间短一百万倍。两家公司都认为，MRAM 不仅将是闪存的理想替代品，也是 DRAM 与 SRAM 的强有力竞争者。英飞凌已将自己的第一款产品投放市场。但是，一些评论者担心 MRAM 是否能达到闪存存储单元的尺寸。根据英飞凌的报告，目前闪存存储单元的尺寸为 $0.1\mu\text{m}^2$ ，而 16M bit MRAM 芯片仅达到 $1.42 \mu\text{m}^2$ 。另外，MRAM 的生产成本也是个不小的问题。韩国三星电子在 2005 年 7 月 22 日由日本应用物理学会液晶工程学分科会召开的“非挥发性随机存储器(NVRAM)的现状与未来”研究会上，介绍了新型非挥发性内存的未来动向。他们指出，铁电存储器和磁存储器与闪存相比由于难以实现大容量，因此预计不会作为单体 RAM 投入实际运用。

相变随机存储器(PRAM)即奥弗辛斯基电效应统一存储器(Ovonic unified memory, OUM)。奥弗辛斯基(Stanford Ovshinsky)在 1968 年发表了第一篇关于非晶体相变的论文，创立了非晶体半导体学。一年以后，他首次描述了基于相变理论的存储器：材料由非晶体状态变成晶体，再变回非晶体的过程中，其非晶体和晶体状态呈现不同的反光特性和电阻特性，因此可以利用非晶态和晶态分别代表“0”和“1”来存储数据。后来，人们将这一学说称为奥弗辛斯基电子效应。相变存储器是基于奥弗辛斯基效应的元件，因此被命名为奥弗辛斯基电效应统一存储器(OUM)。又因为此类存储器“0”和“1”的反转是通过材料非晶态和晶态之间的相变来实现的，所以也被称为相变存储器。

和 FLASH 相比，PRAM 的优势集中体现在高速度和小尺寸上。PRAM 的“0”“1”是通过材料晶态和非晶态之间的相变来完成的，这种相变通常只需几十个 ns 就可以完成，比闪存快得多。在 2007 年的英特尔信息技术峰会(Intel Developer Forum, IDF)上该公司的首席技术官 Ed Doller 指出 PRAM 的速度相当于 FLASH 的 1000 倍而能耗只有当前闪存的 1/2，另外还具备超过百万次的重复擦写能力和大于十年的数据保存性能。“像 DRAM 一样的快速的闪存”这句话很

恰当了形容了相变存储器的特性。另一方面，PRAM 在高集成度上具有巨大的潜力。其原因是由于 PRAM 利用材料处于非晶态和晶态时的电阻率差别分别表示“0”和“1”。理论上来说几个晶粒大小的材料即可以作为存储器的一个位(bit)。以现在最为看好的相变存储材料 Ge₂Sb₂Te₅为例，其晶粒大小最小的仅为几个 nm[3-5]。Dong-Seok Suh 等报道说将 Ge₂Sb₂Te₅缩小至 10nm 仍然可以观测到明显的性能反转[5]。不过在实际的器件中，PRAM 的构成部分除了相变存储材料以外，还有外围电路，用以对材料进行读写擦操作。目前此外围电路体积仍然较大，一定程度上限制了 PRAM 集成度的提高。但是，几乎可以肯定的是，随着纳米技术的发展，这一问题将会迎刃而解。因此，Intel 在 2006 年第 21 届非挥发性半导体内存学会上称“32nm 以后是相变存储器的时代”。和其它的新型存储技术相比，PRAM 另一个难能可贵的优势在于：PRAM 的制造工艺和现有的硅工艺兼容。这就意味着生产厂家无需对原有设备进行大的改造即可生产，这就大大节约了生产成本。表 1.1 列出了 PRAM 和其它几种存储器性能比较[6]。

性能	SRAM	DRAM	FLASH	MRAM	FeRAM	PRAM
尺寸	50~80 F ²	6~12 F ²	7~11 F ²	>20 F ²	>20 F ²	5~8 F ²
非易失性	否	否	是	是	是	是
写/读次数	不限/不限	不限/不限	10 ³ /不限	10 ² /不限	10 ² /10 ²	10 ² /不限
读过程	部分破坏性	破坏性	非破坏性	非破坏性	破坏性	非破坏性
功耗	中等	中等	高	中等	中等	低
写/擦/读时间/ns	8/8/8	50/50/50	10 ³ /10 ³ ~10 ³ /60	30/30/30	80/80/80	10/50/20
与 CMOS 的兼容性	好	差	可以	?	可以	好
多级存储	否	否	是	否	否	是
成本	高	低	中等	?	高	低
抗辐射性	1 MRad	<50 kRad	<30 kRad	1 MRad	1 MRad	1 MRad

表 1.1 相变存储器和其它几种存储器性能比较[6]

PRAM 号称“集 DRAM 和 FLASH 优点于一身的新型存储技术”，由于其先天优势，已有不少厂商加入了研究的行列。正受到业界各大公司的大力研发。Ovonyx 公司在此方面起步最早，目前在此领域该公司获得了大部分的专利。2005 年 5 月，IBM、英飞凌(Infineon)和 Macronix 宣布联合研究相变存储器，

IBM 表示，相变内存将在 2010 年后推出。而在此之前 Samsung 公司获得 Ovonyx 公司的授权进行研究，自从 2004 年以来，三星已经推出了 64Mb 和 256Mb 的 PRAM 并于 2006 年 9 月公开展示了采用 90nm 工艺制造的 512M bit 相变存储器。2007 年 10 月现代半导体 (Hynix Semiconductor) 公司宣称，日前该公司已获得 PRAM 技术开发商 Ovonyx 专利授权，正式加入到由众多竞争对手组成的 PRAM 产品研发阵营中来。在众多的研究团队当中，Intel 表现得最为积极，2000 年，英特尔开始入股 Ovonyx，此后又和意法半导体联手进行 PRAM 的研究。英特尔始终认为，与 MRAM 和 FeRAM 技术相比，Ovonic 统一存储 (OUM)，即相变存储，是闪存的最佳替代品。英特尔和意法半导体在进行一系列的研究之后于今年 2 月宣布开始向客户提供代码为“Alverstone”相变存储器原型样片，这是存储器工业发展史上的一个重要的里程碑。这些原型样片是市场上首批交付给客户评测的相变存储器的功能芯片，使相变存储器技术向商业化目标又迈进了一步。

§ 1. 2 相变存储材料和相变存储器

§ 1. 2 . 1 相变存储材料(phase change memory materials)

相变存储器 (phase change memory, PCRAM) 通常使用 AgInSbTe (AIST)、GeSbTe (GST) 等硫族化合物合金为主要材料 [6]。这里说的 GeSbTe 是指以 Ge、Sb、Te 三种金属为材料按不同比率形成的合金，一般沿 GeTe—Sb_xTe_{3-x} 二元链，如 Ge₂Sb₂Te₅、Ge₃Sb₄Te₇、Ge₁Sb₂Te₇、Ge₄Sb₁Te₅ 以及 GeTe 和 Sb₂Te₃ 等。

相变存储材料有一个共同的特点：在晶态和非晶态时其电阻率和光反射率有数量级的差别（一般相差 2 至 7 个数量级）[7-9]。非晶态的相变存储材料具有原子排列短程有序、自由电子密度低、激活能高、高阻抗、低反射率的特点；而晶态的相变存储材料呈现为原子排列长程有序、高自由电子密度、低激活能、低阻抗、高反射率。相变存储器 PCM 就是利用该材料在晶态和非晶态光反射率或电阻率的差异，呈现 0、1 状态而达存储目的。利用光反射率上的差别可以用来作相变存储光盘 (phase change disk)，而利用电阻率上的差别可以用来作本章前一节所说的相变随机存储器 PRAM 也即奥弗辛斯基电效应统一存储器 OUM。无论是相变存储光盘 phase change disk 还是相变随机存储器 PRAM，其

“0”、“1”反转均需利用到材料晶态和非晶态的相变，两者之间有其相近的地方。从研究的历史来看，相变光存储的研究较早，而相变电存储起步较晚且借鉴了相变光存储的很多研究成果。由于本研究的目标是相变电存储器 PRAM，本文主要针对材料的电性能进行说明。

现有的相变存储材料中，AgInSbTe 在相变光盘方面研究的较多[10-12]而在 PRAM 方面研究的较少。目前 PRAM 使用的材料中更多的为 GeSbTe 合金系。沿 GeTe-Sb₂Te₃ 伪二元线的 GST 系列被研究的较多。图 1.1 是此合金系的相图[13]。

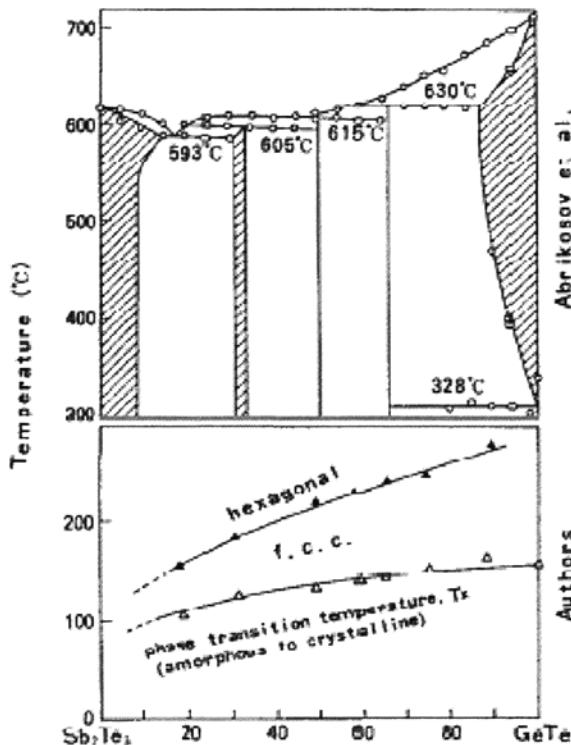


图 1.1 GeTe-Sb₂Te₃ 伪二元的相图[13]

由图可以看出沿 GeTe-Sb₂Te₃ 二元链 GeTe 的含量越多，结晶温度越高，而 Sb₂Te₃ 的含量越多，结晶温度越低。这是因为 Ge、Sb 和 Te 三种原子中，Ge 的玻璃化转变温度最高，为 477 度，而 Sb 最低为 -93 度，Te 的玻璃化转变温度 12 度[6]。通常来说，结晶温度低的材料结晶速率快但其稳定性将较差。Sb₂Te₃ 的结

晶温度低于 100 度，在室温环境下， Sb_2Te_3 非晶薄膜都处于不稳定状态，该薄膜室温下放置数天时间后就可以观测到部分晶化 [13]。GeTe 的结晶温度将近 200 度，其非晶薄膜相当稳定但结晶速率较慢不利于器件的工作速度。从应用的角度来说，相变存储材料的选取应该兼顾到稳定性和工作速率两方面的因素。图 1.2 表示了 GeTe-Sb₂Te₃ 伪二元 GST 的结晶，其中 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 结晶温度在 140 度左右（具体温度和升温速率有关），室温环境下该材料的非晶薄膜经过 8 年的时间将仍然只有百万分之一的部分晶化 [14]。同时该材料结晶速率快，8mw 激光照射下只需几十 ns 即可完成晶化，因此，目前普遍认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 存储性能最好，所以被研究得最多。

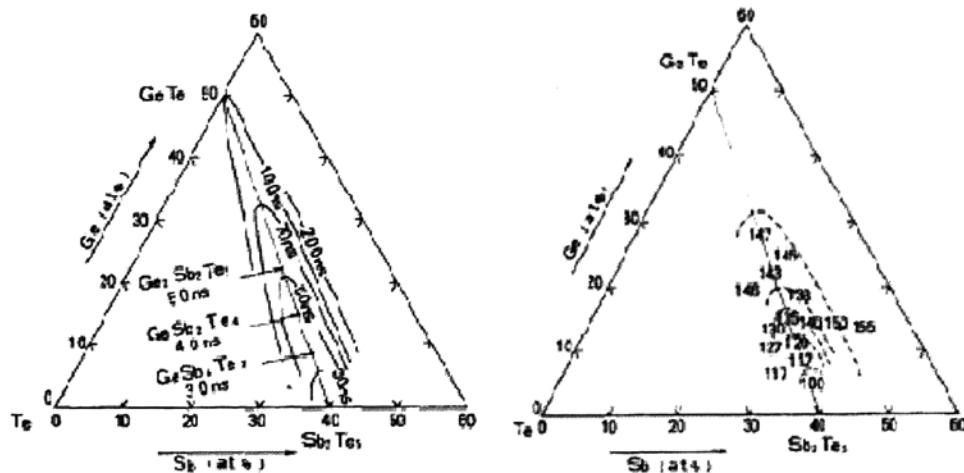


图 1.2 GeTe-Sb₂Te₃ 伪二元的结晶 [13]

左图 8mw 激光照射下 GST 的结晶时间，右 GST 的结晶温度

§ 1. 2 . 2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的相变

室温下制备的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 材料处于非晶态，其表面电阻大于 $10^6 \Omega / \text{squ}$ 。材料表现出绝缘体的性质。当温度升到 140 度左右时（具体温度和升温速率有关），变为面心立方的岩盐结构 ($\text{Fm}3\text{m}$)，相变激活能为 $2.24 \pm 0.11 \text{ eV}$ 左右 [7, 8, 14]，阻抗比无定型态下降了 3 个数量级，这时材料表现出半导体的性质；Yamada 等人的研究表明，此时 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶态结构近似 NaCl 型，其晶格常数 a 在 0.6 nm 左右 [15]。

如图1.3所示，4(a)位置全部被Te占据，4(b)位置被Ge40%，Sb40%的几率随机占据，另有20%的几率为空位。可以看出，GeSbTe体系相变记录层的晶态结构是一种面心立方结构(fcc)。这种结构使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 材料的非晶态可以在非常短的时间内晶化，主要原因如下：(1)在 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 连线上变化组成的原子不需要移动多大距离就可以被固定在晶体点阵中；(2)非晶态的GeSbTe相变记录层转变成的面心立方结构有高度的对称性，这种对称性与具有各向同性的原子分布的非晶态结构最相似，因此这种相变的完成不需要大量原子运动；(3)GeSbTe相变记录层的非晶态与其面心立方结构之间存在能量差，这种巨大的能量差就是快速晶化时的推动力。

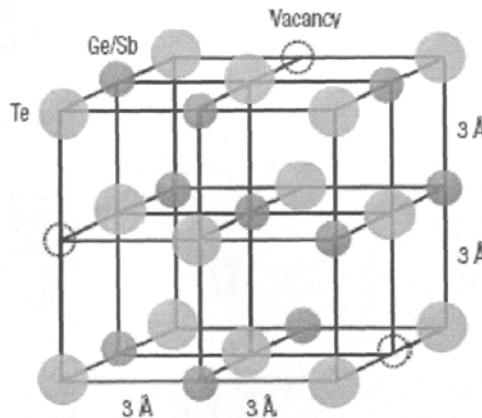


图 1.3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 fcc 结构示意图[17]

由于 GST 由非晶向 fcc 结构的转变过程会直接影响到 PCM 的擦写速度，所以倍受人们的关注，同时也是我们研究工作的着重点之一。本文将在后面的章节再作详细的讨论。

继续升温到 310 度左右时（该温度与升温速率有关）， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 从面心立方结构过渡到六角结构 (P3m)，晶格常数 $a=4.200 \pm 0.002\text{\AA}$, $c=17.272 \pm 0.019\text{\AA}$ 。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 由 fcc 至 hex 的激活能为 $3.64 \pm 0.19\text{eV}$ [7]，阻抗又下降 2 个数量级。此时材料表现出金属的性能。关于 GST 由 fcc 向 hex 结构的转变过程，Zhimei Sun 等人提出[16]，在 fcc 结构和 hex 结构中 Ge—Te, Sb—Te 键键长几乎相等，所以 GST 从 fcc 结构和 hex 结构应该没有大的原子移动。fcc 结构的(111)方向

和 hex 的结构的(0001)方向的原子结构非常相似。如图 1.4 所示，其下半部分是一样的，其上半部分如果 fcc 结构从(111)方向转变为(210)方向，结构就与 hex 完全吻合。因此 GST 从 fcc 结构到 hex 结构不是原子扩散型转变，而是部分结构发生晶向转变。也正是由于这种类型转变导致 GST 能够较容易地从 fcc 结构转变到 hex 结构。

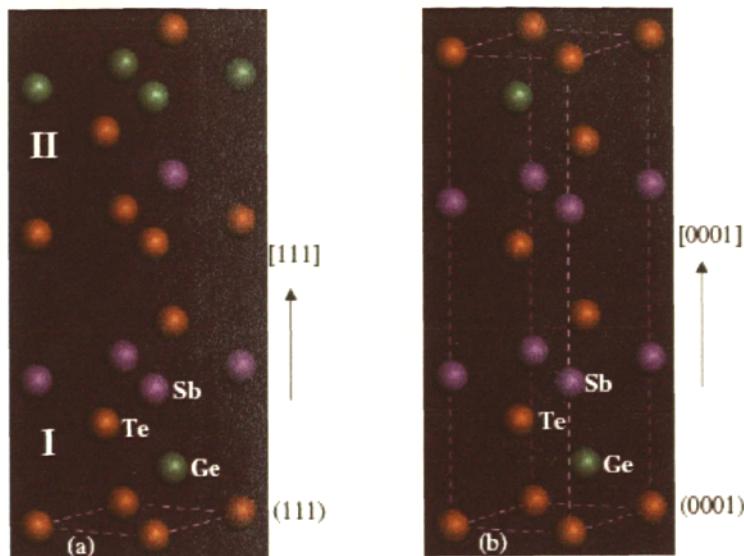


图 1.4 GST 的 fcc 结构和 hex 结构示意图[16]

另外，如果要实现从晶态到非晶态的反转，可将材料升温至熔点（618 度）以上，原子在液态情况下处于随机分布的状态。这时候将材料冷却，如果冷却的速度较慢，原子将会重新排列形成晶态。但如果冷却的速度足够快（对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 来说要求大于 10^9K/s ），则原子还来不及重新排列即被冻结，材料回到了非晶态。图 1.5 表示 GST 的相转变过程[17]。

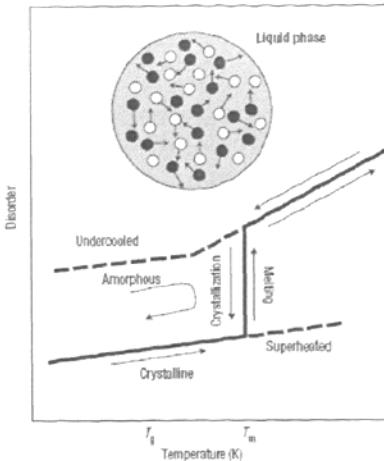


图 1.5 GST 的相变过程[17]

另外值得注意的是，人们发现[18-21]，初始制备出的 GST 非晶薄膜和经过熔融急冷方法反转重新获得的非晶薄膜，结晶温度等性能上有所不同，后者的结晶温度一般较低。其原因 Min Soo Youm 等人认为[21]，熔融急冷获的非晶薄膜中仍然存在 hex 结构的颗粒，这些颗粒在材料后来的晶化过程中起了一种晶核作用，加速了材料的结晶。

§ 1. 2 . 3 PRAM 相变随机存储器原型及其工作原理

PRAM 相变随机存储器是一个两端的薄膜器件，在相变型存储材料两面加上电极，这里通常采用 W、TiW、TiN 以及 TiAlN 等作为电极，这样一个单元就构成了存储器的位元（bits）。它利用电流加热的方式实现材料的相变。图 1.6 是 PRAM 的一个原型。

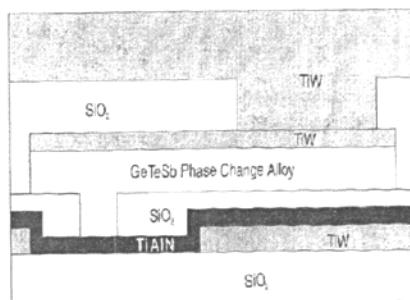


图 1.6 PRAM 的一个原型[22]

PRAM 的操作过程如图 1.7 所示：写操作（晶态—非晶态）的进行可以采用在晶态存储材料上加瞬时大功率电流，短时间将材料升温至熔点以上，使材料熔融并急冷的方法来实现。擦操作（非晶态—晶态）是通过在非晶态材料上加一个中等大小的电流，使材料升温，这个温度高于材料的结晶温度而低于熔点。材料从无定形态变化到晶态。读操作是通过加一低功率的电压在材料上，判断材料的阻态来实现。

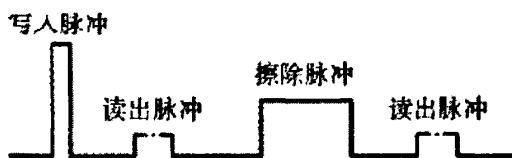


图 1.7 PRAM 操作通过脉冲电流来实现的 [6]

I-V 特性如图 1.8 所示， V_t 是 PRAM 的阀值电压，执行读操作时工作电压必须低于这个值，读出来的电阻值由材料的晶态或非晶态可有两种情况， 10^3 或 10^5 ，两者相差 100 倍以上，具有较大的噪音容量。

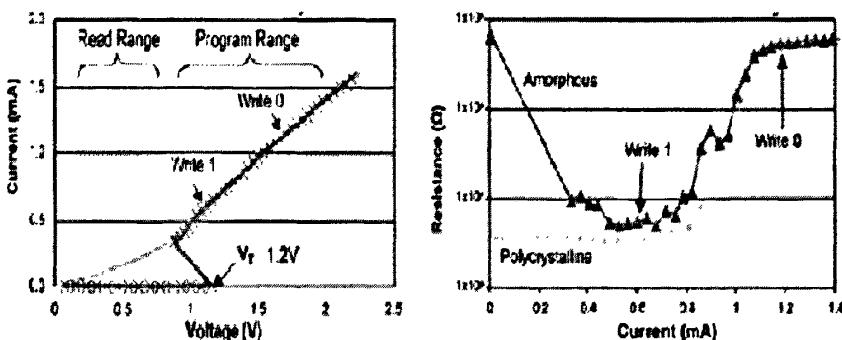


图 1.8 PRAM 的 I-V 特性[22]

由图 1.8 可以看出 PRAM 的擦电流（材料由非晶到晶态）在 0.4—0.8mA 之间，而写电流（材料由晶态到非晶态）高达 1.0mA 以上。虽然这个数值在具体的器件中随着相变材料及电极的选取等情况会有些差异，但整体说来，PRAM 的

工作电流特别是写电流过大是实际应用中人们遇到的问题之一。而通过掺杂的方法提高材料在 hex 结构时的电阻率，可以一定程度上降低其写电流[23-26]。2006 年，日立和瑞萨科技开发了一种氧掺杂的 GeSbTe 制造的相变薄膜，成功地以更低的功耗需求制造出了原型存储元件。在使用 1.5V 电源电压时，这些存储元件仅需要 $100\mu\text{A}$ 的编程电流。但是，元件的结构决定了相变薄膜中的热量容易通过接线柱丧失。这造成了复位期间温度只能缓慢上升，因此很难进一步降低功耗。后来，该公司开发出了一种采用新配置的元件技术，同时实现了低功耗工作和制造的稳定性。新开发的技术使用了一种在相变薄膜和接线柱之间形成超薄 Ta_2O_5 界面层的元件结构。这个 Ta_2O_5 的界面层可以防止热量通过接线柱散发，因此，相变薄膜的温度得以迅速提升，并可利用更小的功率达到熔点。

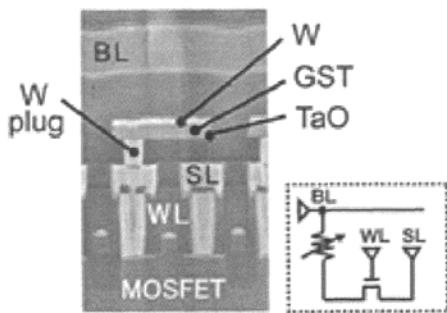


图 1.9 日立和瑞萨科技开发出来的 PRAM 原型

此外值得一提的是，据 Min Soo Youm 等人的报道[21]，薄膜初次反转的阈值电压高于后面反转的阈值电压（薄膜初始状态为非晶），如图 1.10 所示。其原因是因为反转后非晶薄膜中存在 hex 结构的颗粒，加速了后面的晶化过程。图 1.10 同时反映了，只有选取合适的电压，材料才能发生反转。电压过低，材料温度达不到熔点，过高的话又会影响材料的冷却速率，都无法实现材料由晶态至非晶态的相变。

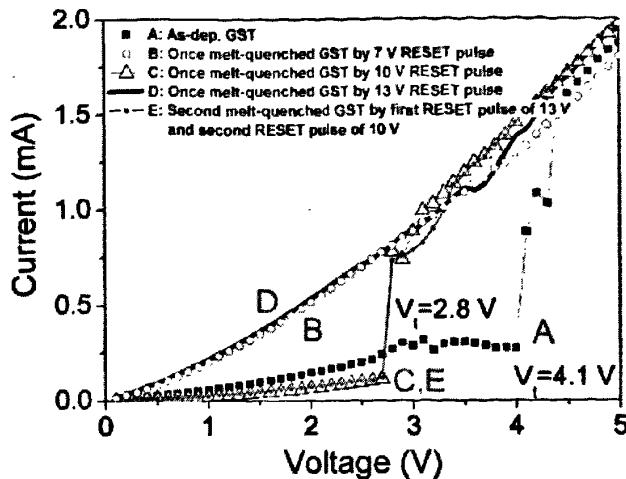


FIG. 1. *I-V* characteristics of the edge contact type PRAM cells. curve A: as-deposited amorphous GST. curve B: once melt-quenched GST by 7 V RESET pulse. curve C: once melt-quenched GST by 10 V RESET pulse. curve D: once melt-quenched GST left in partially crystalline state by 13 V RESET pulse, and curve E: second melt-quenched GST by first RESET pulse of 13 V and second RESET pulse of 10 V.

图 1.10 经过熔融快冷获得的非晶薄膜有着较低的阈值电压[21]

PRAM 的保持特性：非挥发性存储器一般要求在正常工作温度下数据至少能保持 10 年以上。研究表明 [27-30]，PRAM 在 110-130°C 环境下能保持 10 年以上，如图 1.11 所示。

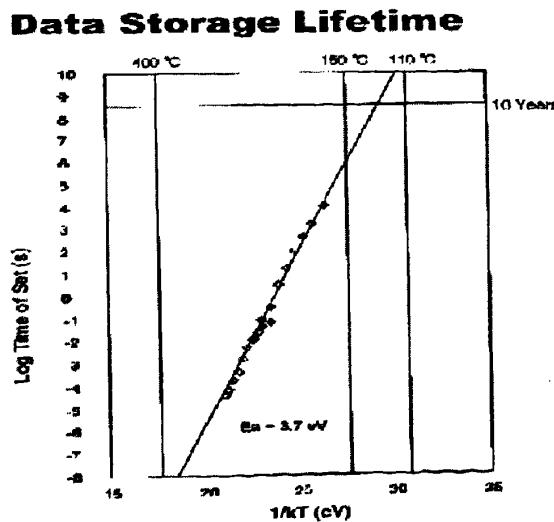


图 1.11 PRAM 的保持特性

图 1.12 所示的是 PRAM 的抗疲劳特性, 这里所示的 PRAM 抗疲劳性大于 10^{13} , 而相变存储器的抗疲劳性在 10^9 – 10^{13} 之间均有报道 [28–31]。不过, 如果应用 PRAM 代替 FLASH 制作 U 盘, 因为 U 盘的擦写次数不会太多, 其抗疲劳性将不是很大问题。

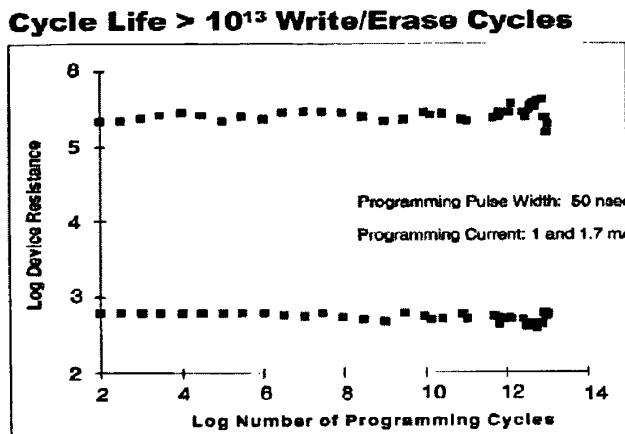


图 1.11 PRAM 的疲劳特性

§ 1.3 本论文的研究目的及内容

尽管相变存储器的研究可以追溯到 40 年前, 但是, 从发表的论文情况来看, 早期的研究成果相当少, 且主要集中在光存储器方面。目前已有的关于相变电存储器成果大多是最近几年才发表的。虽然在这一领域已迅速取得了大量的成果, 但仍然存在不少的问题值得去探索。

当前, GST 的制备大多的采用磁控溅射 [32–34]、热蒸发 [35]、化学汽相沉积 [36] 等方法。脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 作为一种常用的薄膜制备方法, 有其身的优势 [37–41], 而在 GST 等相变薄膜的制备上较少见其它研究者使用, 本文第二章讨论了该技术的特点、和其它沉积技术比较起来的优缺点并分析了该技术用于 GST 制备的可行性及合适的制备参数。

写电流过大一直是 PRAM 面临的一个最大问题, 过大写电流带来的后果不仅仅是 PRAM 功耗过高, 它同时将引起器件的可靠性, 热干扰等其它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。因此, 氧、氮、硅掺杂

等方法被用降低 PRAM 的写电流，而在本文的第三章，将研究通过金属铜掺杂的对材料性能的影响，发现同样可以起到类似的作用。

材料的相变是相变存储技术的基础。弄清其中的规律不仅有助于材料的选取、器件的模拟及工艺参数的确定，其本身又具有重要的学术价值。本文的第四、五章都将围绕这方面的问题。

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 DSC[42]、光学性质测试[14, 43–45]或者电镜观测[46–48]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 。在本文的第四章，将使用电学测量的方法得到 JMAK 结晶参数。和其它方法相比它的好处在于，将 JMAK 系数和材料的电性能联系在一起，有利于 PRAM 器件的模拟和应用。

另一方面，材料的内耗（Internal friction）对固体微结构和缺陷的具有高度敏感性[49–51]，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。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。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，和原有的表征方法相比，它不需将材料从衬底剥离（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），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）。而遗憾的是，到今天为止，我们未见任何有关 GST 内耗的报道。本文第五章将介绍此方法用于 GST 研究的可行性及一些初步的结果。

第六章是结论部分，总结了本文的研究并对下一步工作作了一下展望。

本章参考文献

- [1] Lai S K ,ISSCC **4**,3126, (2002).
- [2] W.Reohr *et al*, Circuits and Devices Magazine, **18**, 17 (2002).
- [3] B.Hyot *et al*, Jpn.J.Appl.Phys. **42**, 3438(2003).
- [4] R. Kojima and N.Yamada, Jpn.J.Appl.Phys.**40**, 5930(2001).
- [5] D. S. Suh *et al*, Appl. Phys. Lett. **90**, 023101 (2007).
- [6] 封松林等, 微纳电子技术 **4**, 1 (2004) .
- [7] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **87**, 4130 (2000).
- [8] D. Z. Hu, X. M. Lu, J. S. Zhu and F. Yan J. Appl. Phys. **102**, 113507 (2007)
- [9] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno, R. Zonca, A. Pirovano, and R. Bez, J. Appl. Phys. **94**, 4409 (2003).
- [10] Kuwahara M, Shima T, Fons P (Fons, Paul), Fukaya T, and Tominaga J , J. Appl. Phys. **100**, 043106 (2006).
- [11] Ziegler S and Wuttig M, J. Appl. Phys. **99**, 064907 (2006).
- [12] Bhatnagar PK, Mongia G and Mathur PC, OPTICAL ENGINEERING **11** 3274 (2003).
- [13] Noboru Yamada, Eiji Ohno, Kenichi Nishiuchi, Nobuo Akahira and Masatoshi Takao J. Appl. Phys. **69**, 2849 (1991).
- [14] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **89**, 3168 (2001).
- [15] Noboru Yamada and Toshiyuki Matsunaga J. Appl. Phys. **88**, 7020 (2000).
- [16] Zhimei Sun, Jian Zhou, and Rajeev Ahuja, Phys. Rev. Lett. **96**, 055507 (2006).
- [17] Matthias Wuttig and Noboru Yamada, nature materials **6**, 824 (2007).
- [18] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. Van Es-Spiekman, and B. A. J. Jacob, J. Appl. Phys. **78**, 4906 (1995).
- [19] J. Park, M. R. Kim, W. S. Choi, H. Seo, and C. Yeon, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **38**, 4775 (1999).
- [20] P. K. Khulbe, E. M. Wright, and M. Mansuripur, J. Appl. Phys. **88**, 3926 (2000).

- [21] Min Soo Youm, Yong Tae Kim and Man Young Sung, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 083508 (2007)
- [22] Jonathan D. Maimon, Kenneth K. Hunt, Laura Burcin, and John Rodgers, *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, **50**, 1878 (2003)
- [23] Horii H., Park J.H., Yi J.H., Kuh B.J. and Ha Y.H., *IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS* **E87C**, 1673 (2004)
- [24] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3044 (2004).
- [25] Y. Kim, U. Hwang, Y. Cho, H. M. Park, M. H. Cho, P. Cho, and J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 021908 (2007).
- [26] 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).
- [27] M. Libera and M.Chen, *MRS Bulletin*, **15(4)**, 40 (1990)
- [28] Lai S and Lowrey T, *IEEE IEDM Tech. Dig*, 803(2001).
- [29] Maimon J, Spall E, Quinn R *et. al.*, *ISSCC*, 2289(2001)
- [30] K. Kim *et. al.*, *Semiconductor R&D center* **9**, 28 (2001).
- [31] A.L.Lacaita, *Solid state Electronics* **50**, 24 (2006).
- [32] Chao-Te Lie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **42**, 1026 (2003).
- [33] E. Morales-Sanchez and E. F. Prokhorov, *J. Appl. Phys.* **91**, 698 (2002).
- [34] M.-C. Jung, Y. M. Lee, H.-D. Kim, M. G. Kim, H. J. Shin, K. H. Kim , S. A. Song, H. S. Jeong, C. H. Ko and M. Han, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 083514(2007)
- [35] E. Morales-Sanchez and E. F. Prokhorov, *Thin Solid Films* **471**, 243 (2005).
- [36] Ran-Young Kim, Ho-Gi Kim, and Soon-Gil Yoon *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102107 (2006).
- [37] M. S. Kim, *Mater. Charact.* **56**, 245 (2006).
- [38] X. D.Wu *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 861 (1987).
- [39] D. Soy, S.B.Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2057(1992).
- [40] A. C. Tam, W. P. Leng, D. Krajnovich, *J. Appl. Phys.*, **69**, 2072(1991).
- [41] G. L. Doll *et al*, *Phys. Rev.*, **B43**, 6816(1991).
- [42] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, *J. Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991)

- [43] N. Ohshima, J. Appl. Phys. **79**, 8357 (1996)
- [44] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, Sang J. Kim, and S. Y. Kim, J. Appl. Phys. **86**, 774 (1999)
- [45] G. Ruitenberg, A. K. Petford-Long, and R. C. Doole, J. Appl. Phys. **92**, 3116 (2002)
- [46] S. Privitera, C. Bongiorno, E. Rimini, and R. Zonca, Appl. Phys. Lett. **84**, 4448 (2004)
- [47] J. Kalb, F. Spaepen, and M. Wuttig, Appl. Phys. Lett. **84**, 5240 (2004)
- [48] J. A. Kalb, C. Y. Wen, and Frans Spaepen, H. Dieker, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **98**, 054902 (2005)
- [49] A. S. Nowick and B.S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York and London (1972)
- [50] 冯端等,《金属物理学—金属力学性质》(第三卷)科学出版社(1999)
- [51] Tetsu Ichitsubo, Eiichiro Matsubara, Satoshi Kai and Masahiko Hirao, Acta Materialia **52**, 423 (2004)

第二章 GST薄膜的脉冲激光沉积技术制备

GST 薄膜的制备，早期使用的也是目前使用最多的方法是磁控溅射法 [1-3]，2005 年以后相继有研究者使用热蒸发 [4]、化学汽相沉积（MOCVD） [5] 等方法制备了 GST 薄膜。而脉冲激光沉积法（Pulsed Laser Deposition, PLD）作为一种常用的薄膜制备方法，有其自身的优势 [6-10]，但在 GST 等相变薄膜的制备上较少见报道。本章在讨论了该技术的特点、及其用于 GST 制备的可行性的基础上，进行了 PLD 法制备 GST 薄膜的研究。在成功制备的 GST 薄膜的基础上，讨论了制备参数特别是激光脉冲激光能量对制备出来的 GST 薄膜性能的影响，并分析了其原因。

§ 2.1 脉冲激光沉积技术简介

§ 2.1.1 脉冲激光沉积技术的基本原理

自从 80 年代末 PLD 法在高温氧化物超导薄膜的研制上获得巨大成功之后，已在铁电体、生物陶瓷、铁氧体、半导体和耐磨材料等薄膜的制备中得到了广泛应用 [6-10]。目前，PLD 被公认是世界上制备薄膜的最好方法之一。

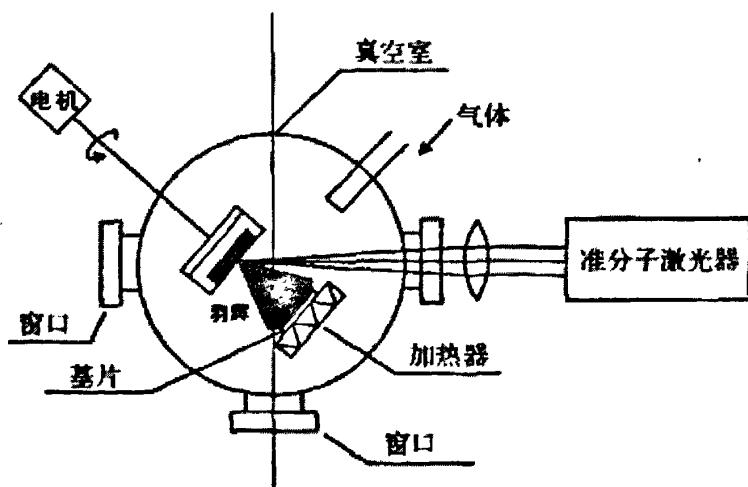


图 2.1 PLD 系统设备图