

图 2.1 是 PLD 法的装置示意图。其原理简单的说，就是用近紫外波长激光束打在靶材上，产生等离子体然后在基片上沉积成膜。主要包括如下几个过程：

1) 激光与靶材相互作用产生等离子体。激光与靶材相互作用过程对所沉积薄膜的成分组织结构和均匀性影响至关重要。因此该主题也是薄膜沉积过程的重要基础问题，引起了人们的广泛关注。Roger Kelly 和 Antonio Miotello 总结了激光照射靶材产生喷溅行为的几种主要机制，并用数学公式和物理模型做了简单描述[11]。对激光照射后靶材表面形貌的研究也在一定程度上说明了这种描述的合理性。而这种喷溅行为正是脉冲激光薄膜沉积过程中液滴产生的直接原因。但如何用统一的模型来描述这个过程和从根本上避免这个现象，还需要进一步的研究。另外，激光的功率直接影响了沉积速率。S.Amoroso 通过对等离子体在空间的飞行时间（time of flight）的直接观测[12]，经过分析给出了激光作用后粒子的动能和产率与激光功率密度之间的定性关系（当激光功率密度较低时，二者随其增长很快，而当激光功率增加到一定的值时二者的增长不是很明显）。

2) 等离子体向基片方向发射。这个过程中，等离子体的能量、粒子束飞行速度、激光束对等离子体的进一步作用都对薄膜的沉积及质量有很大影响。1992 年 Wilks.S.C 就已预言在激光产生的高密度的等离子体区域存在着巨大的磁场，到 2002 年，这个猜想被 M.Tatarakis 证实[13]。从而为通过附加磁场或电场改变等离子体羽辉提供了理论的基础。另外，M ozegowski 等人通过利用不同波长的激光束进行实验发现了等离子体对不同波长激光的选择吸收这一现象。结果表明短波激光所激发的等离子体对长波激光是强烈吸收的。这一结论对于研究采用多束激光，以提高激光照射靶材后的粒子产率或所激发的等离子体云中粒子的离化率，都有着重要的指导意义。

3) 等离子体在基片上生长成膜。对于 PLD 方法来说，激光参数、环境气压、基片温度和基片表面质量对薄膜的生长都会产生很大影响。PLD 法沉积薄膜过程中产生的等离子由于能量较高 ($>10\text{eV}$)，与基片吸附后仍然有很大的活性，可以与环境气氛充分反应，较好地解决了溅射法沉积氧化物薄膜的局部缺氧问题。另一方面，沉积在基片上的粒子在一个较短的时间内在基片上的可移动性仍很强，这有利于提高所沉积薄膜的厚度和成分的均匀性。但由于在不同

的空间方向等离子体羽辉中的粒子速率也不尽相同，因此粒子的能量和数量的分布也不均匀。这也是难以沉积大面积均匀薄膜的一个重要的原因。另外，在薄膜的生长过程中自溅射的影响也不可忽视。A.Zenkevitch 等通过对 Al 薄膜的法沉积过程的研究，给出了包括自溅射影响因子的薄膜生长速度的计算公式 [14]：

$$d = R_0 \cdot [1 - \gamma_{Au} \cdot N_z \pi r^2(n)]n$$

其中 γ_{Au} 为的自溅射影响因子(对于不同的激光参数和靶材有不同的数值),n 为激光脉冲数,r 为形核半径, N_z 为形核率。

§ 2.1.2 脉冲激光沉积法的优缺点

与其他薄膜制备方法如溅射、CVD、热蒸发等相比较，PLD 具有以下几方面优点：

- 1) 薄膜组份容易控制。一般情况下，膜与靶可以保持一致的成份；
- 2) 生长过程中可原位引入多种气体。PLD 允许在制膜时原位引入一系列的活性或惰性气体，甚至它们的混合物，称之为气氛气体 (Ambient gas)。气氛气体的压强可达 1 Torr 甚至更高，这点是任何其他技术难以比拟的。事实上，气氛气体的引入对于提高薄膜质量具有重要意义。
- 3) 蒸发物离子、原子能量高。PLD 所产生的蒸发物中离子能量高达 10—1000eV，中性原子的能量也可达 1.10ev，如此高的能量位于其他技术前列，这大大降低了薄膜结晶所需的衬底温度，使得 PLD 技术能与半导体工艺兼容。
- 4) 可制薄膜种类多。特别是对于一般成膜技术难以处理的高熔点材料有很大优势。实际上，几乎所有材料都可以用 PLD 法方便地制成薄膜，除非该种材料是紫外透明的。表 2.1 给出了各种制膜方法可制材料的情况，可以看出，PLD 有最大的普适性。
- 5) 污染小。由于激光与靶相互作用所产生的羽辉在向衬底输运过程中受到局限，因此蒸发物对整个沉积腔的污染要小的多，因而对后继成膜的污染也相应地减轻。
- 6) 真空室的压力、衬底—靶距离、衬底温度等沉积参数相互独立可调。

7) 容易制备多层膜和异质结。若将单靶换成多靶，就可直接沉积多层膜。

	PLD	CVD	IB AD	IB D	IVD	LAC VD	MOC VD	MBE	PEC VD	S	TE
半导体	√			√		√	√	√	√		
硼化物	√	√	√							√	
碳化物	√	√						√		√	
氮化物	√	√	√		√					√	√
氧化物	√	√	√		√					√	√
氟化物	√	√	√		√			√		√	
硅化物	√					√	√		√	√	√
硫化物	√									√	

表 2.1 各种制膜技术所制备的薄膜种类

PLD 方法存在的不足：

(1) 表面颗粒物问题。激光照射靶材后容易产生未完全离化的分子或原子团，甚至微小的液滴，后者沉积在基片上形成表面缺陷，对薄膜的质量和性能产生不良的影响。脉冲激光沉积的薄膜表面存在着大小不一的颗粒，而商业应用要求大颗粒少于 $1 \text{ 个}/\text{cm}^2$ ，这是该技术目前难以商业化的主要原因之一。采用合适大小的激光能量强度、靶基距离、基片旋转法或能过滤慢速大质量粒子的斩波器等可起到光滑表面的作用。另有文献报道[15]，采用粒子束放电辅助能够筛选沉积到基片的粒子取向，增加薄膜表面的光滑度。同时，人们在现有的薄膜沉积设备上作了不少的改进性的研究，提出了一些方法和思路。这些方法从实质上来讲可以分为两种：一是从源头上减少液滴的产生；二是在粒子飞行过程中减少液滴在基片上的沉积。P.K.Schenck 等提出了 PLD 法沉积薄膜过程中减少液滴的各种方法[16]。不过这些方法在减少沉积薄膜的颗粒物上都有一定的效果的同时，也牺牲了 PLD 技术的其他一些优点。如机械速度选择法，mask 遮挡法和偏轴沉积法等都会大大降低薄膜的沉积速率，而采用液态靶材的

方法又使 PLD 的使用范围受到极大的限制。

(2) 所制薄膜面积小。由于其淀积的角分布窄，镀膜的范围小，薄膜尺寸小，一般为 $1\text{-}2\text{cm}^2$ ，典型尺寸是 $1\times 1\text{ cm}^2$ ，超出此范围薄膜就会不均匀。不过，目前已有报道用 PLD 制备了直径达 15cm 的相当均匀的 YBCO 薄膜。华中科技大学的王又青等人设计的激光圆形扫描和激光复合扫沉积薄脉方式，也得到了均匀性优于 98%，直径大于 5cm 的大面积薄膜[17]。

§ 2.2 利用 PLD 方法制备 GST 薄膜

§ 2.2.1 实验设备

我们使用的激光器为：法国 Quantel Q.A 公司，型号 Brillant B 激光器；沉积系统为：沈阳科友真空技术研究所生产的 PLD 450B 球型激光沉积镀膜设备。整个系统包括真空室、靶组件、衬底加热台、工作气体，抽真空系统、控制柜等组件，其中，镀膜腔有带自转和公转电机的靶托。真空系统包括一级抽真空的机械泵和二级抽真空的分子泵，真空调度可 10^{-6}Pa 。控制柜包括复合真空度计、气体注入流量显示器、靶托自转和公转控制面板、衬底加热自转控制电源、总电源控制面板和分子泵控制面板。

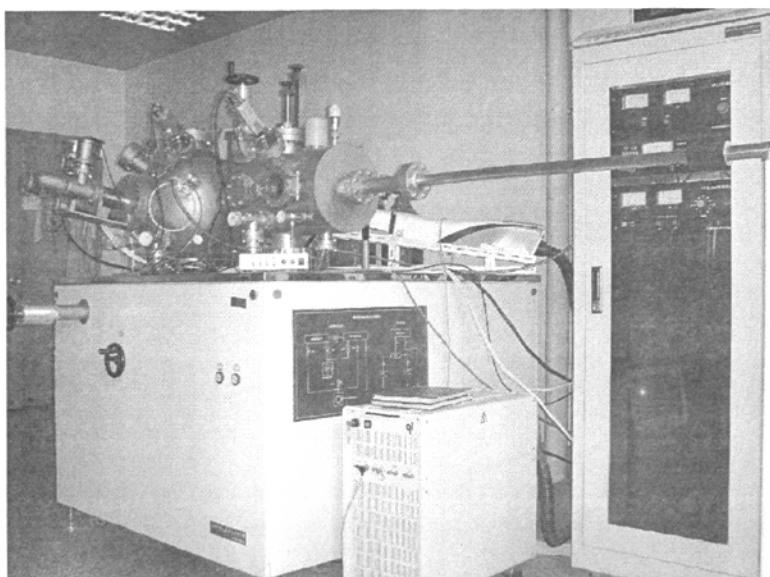


图 2.2 本文主要使用的 PLD 系统实物图

在本论文中薄膜的结构特征用 X-ray diffraction (XRD, D/Max-RB) 来分析, atomic force microscope (AFM, Nano IV, Veeco company) 来观察薄膜的表面形貌, 采用 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCALab, MK-II) 进行元素成分分析, 四端法测量薄膜表面电阻率, 而材料的力学谱通过 PJ-II 型音频力学谱仪获得。

§ 2.2.2 利用 PLD 制备出的 GST 薄膜性能分析

本章的镀膜都是在 Si 单晶衬底上进行, 靶材均为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金。

应用如下参数制备出一批 GST 样品: 本底真空 5×10^{-4} , 工作气氛为氩气 Ar, 气氛气压 0.4Pa, 激光能量 160mJ/Pluse, 5Hz. 衬底未加热。

图 2.3 为制备出样品 AFM 图, 由图可以看出制备的样品均匀、致密, 表面相当平整, 起伏程度在 10nm 以下的薄膜。

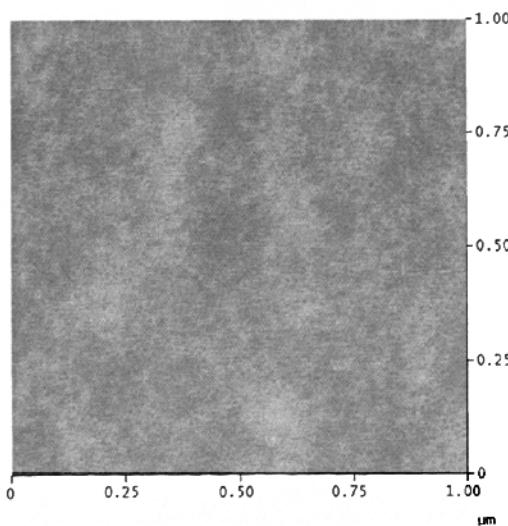


图 2.3 用 PLD 方法制备出的 GST 样品退火前的 AFM 图

图 2.4a) 为该样品的 XRD 图, 可以看到 XRD 上在 29 度和 48 度附近有两个非晶包, 和其它应用不同技术制备的 GST 结果一致 [18-20]。由图 2.4a) 的结果可以得出, 新制备出的 (as deposited) GST 薄膜样品处于无定形状态。

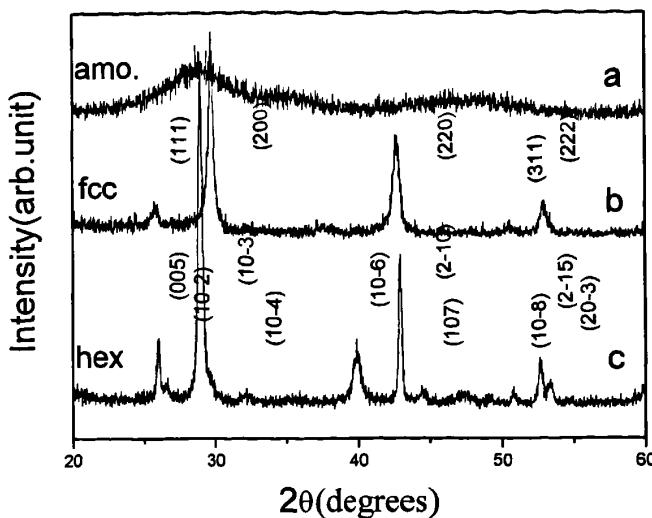


图 2.4 GST 样品的 XRD 图 a) 退火前; b) 200°C 退火 1 小时;
c) 400°C 退火 1 小时

将材料在 200°C 退火 1 小时, 退火过程中通氩气作保护气体, 得到的 XRD 图如图 2.4b) 所示。

各峰的 2θ 值: 25.700、29.680、42.600、50.440、52.880、61.640; d 值分别为 3.464, 3.007, 2.121, 1.807, 1.730, 1.503 可得 $\sin^2 \theta$ 为 0.049461489339, 0.065597795392, 0.13195145644, 0.181557042632, 0.198256819849, 0.26249500867。 $\sin^2 \theta$ 之比和面心立方的 3: 4: 8: 11: 12: 16 十分相近。此样品晶体结构属于面心立方点阵(fcc)。

按 θ 角由小到大, 各峰分别为 (111), (200), (220), (311), (222), (400) 晶格参数 a 可这样计算 [21]:

$$\text{因为 } d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{ 故 } a = d_{HKL} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

由此得 a 等于 6.012 Å。和其它研究者报道的 6.027 Å [18], 0.602 nm, [19] 0.599 nm [20] 吻合。

图 2.4 c) 是将样品放在 400°C 环境下退火后测得的 XRD 结果 (退火过程中同样通入了氩气作保护气体), 详细分析可以得出此时样品属于 hex 结构。晶

格常数 $a=4.190\text{\AA}$, $c=1.698\text{ \AA}$ 和其它文献报道的 $a=0.42\text{ \AA}$, $c=16.96\text{ \AA}$ [18]以及 $a=0.4216\text{nm}$, $c=1.7174\text{nm}$ 较为一致[20]。

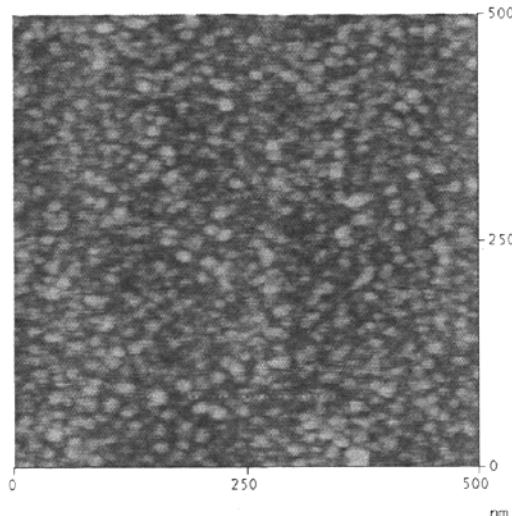


图 2.5 图 2.4b 样品所对应的 AFM 图

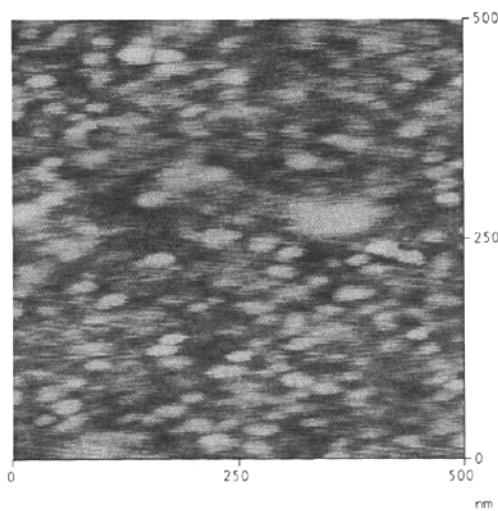


图 2.6 图 2.4c 样品所对应的 AFM 结果

图 2.5 和图 2.6 分别是图 2.4b 图 2.4c 样品所对应的 AFM, 由图可以看出 hex 结构的 GST 颗粒比 fcc 结构的略大。但整体来说, GST 的颗粒都比较较小, 在 10–30nm 之间。

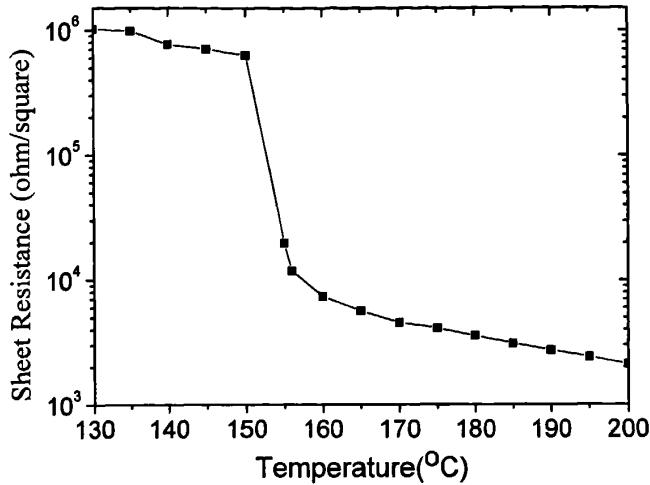


图 2.7 GST 的温度 – 表面电阻关系图, 升温速率 1k/min

取同批次的另一片样品用四端法作电学性能测试, 以 1K/Min 的速率升温至 200 度如图 2.7 所示。可以看到, GST 的表面电阻起始时在 10^6ohm/squ. 左右。随着温度提升, 样品的电阻有缓慢的降低, 到 150°C 时电阻突降至 10^3 数量级。继续升温, 材料电阻降低的较为平滑。图 2.7 说明此样品的结晶发生在 150°C , 和其它研究者报道的相当吻合 [18–20]。

本节的实验结果说明, PLD 也是制备 GST 薄膜适当的方法之一。使用该方法制备出来的 GST 薄膜样品, 其无论是其结构、表面形貌, 微结构还是电学性能及相变温度都和其它方法制备出的样品相当一致。

§ 2.3 脉冲激光能量对制备出的 GST 薄膜结晶性能的影响

在使用 PLD 技术制备 GST 薄膜的过程中我们发现制备过程中采用的激光能量较明显地影响了 GST 薄膜结晶性能。本节主要对此进行分析讨论。

样品制备： $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 靶材，单晶 Si 衬底，本底真空 5×10^{-4} ，工作气氛为氩气 Ar，气氛气压 1.0Pa，脉冲激光频率均为 10Hz，利用不同能量（58, 100, 140, 190mJ/Pulse）制备出四片样品（分别命名为样品 a, b, c, d）。样品的厚度均为 120nm 左右。

结果与分析：

将每片样品切成 3 块，分别用来作 XRD 测试，变温电阻测试和等温电阻测试。

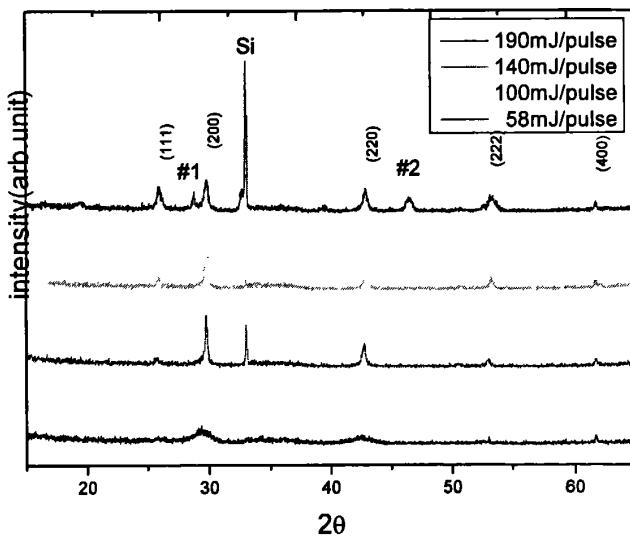


图 2.8 样品在 200°C 下退火 2 小时后测得 XRD 结果

200°C 下退火 2 小时后，对获得的样品进行 X 射线衍射分析得到的结果如图 2.8 所示。由图可见在较低激光能量制备的样品 a 的峰最不尖锐，都有些类似于非晶态。而高能量制备的样品 d 的出现了几个杂相峰，(111)峰和(200)峰前后各有一个，(220)和(222)峰之间有一个，分别称其为杂相峰 1, 2。如

果将这些峰和 hex 结构 GST 的 XRD 图相比较可以看到，杂相峰 1 和 hex 结构 GST 的(10-3)峰，而杂相峰 2 和 (107) 位置相当靠近。

通过衍射谱线形分析来测定微晶大小。应用到 Scherrer 公式[21]

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

这里 β_{hkl} 表示的是衍射线的半高宽； $\lambda=1.5406\text{nm}$ ； D_{hkl} 代表的是反射面 (hkl) 垂直方向的晶粒尺度，求得各个晶面的 D_{hkl} 为

激光能量	D_{200}/nm	D_{220}/nm	D_{222}/nm	D_{400}/nm
#1(E=190 mJ/脉冲)	0.723	0.968	0.660	3.980
#2(E=140 mJ/脉冲)	5.911	2.831	4.785	5.703
#3(E=100 mJ/脉冲)	3.942	4.604	4.792	9.979
#4(E= 58 mJ/脉冲)	2.729	2.833	2.250	6.655

表 4.1 不同激光能量下制备的样品各方向上的晶粒尺寸

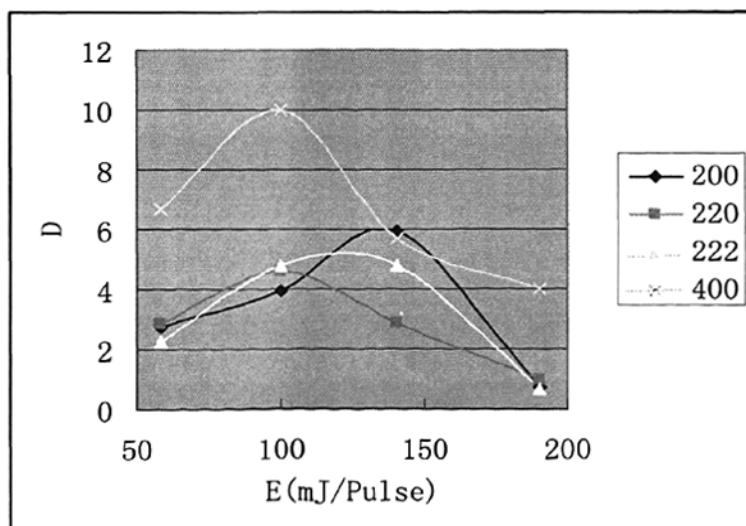


图 2.9 不同能量制备样品各晶向 D_{hkl} 的变化情况

由图 2.9 是不同能量制备的薄膜样品中不同晶面的晶粒大小，可以看出各个样品在不同晶向上的 $D_{hk\ell}$ 在 140mJ/脉冲和 100mJ/脉冲附近有一峰值，微晶大小最大。而当激光能量增大或减小时，微晶大小有变小的趋势。

图 2.10 为样品薄膜表面电阻率随温度改变的变化情况，从图中可以看出，相比以 190mJ/脉冲制备的样品，以 140mJ/脉冲的激光能量制备的样品从非晶态到面心立方态的相变温度更低；而以 100mJ/脉冲和 58mJ/脉冲能量制备的样品的相变温度相比 140mJ/脉冲的样品的结晶温度又有所上升，所以可能在 140mJ/脉冲的能量附近制备的样品结晶温度最低。

图 2.11 为样品薄膜在 200 摄氏度恒温下随时间变化表面电阻率的变化，从图中可以看到，随着脉冲激光能量的降低，结晶速率先是上升，在 140mJ/脉冲附近达到峰值，而继续降低以后，结晶速率又有下降趋势，所以可能在 140mJ/脉冲的能量附近制备的样品具有结晶速率的峰值。下面将对此进行讨论。

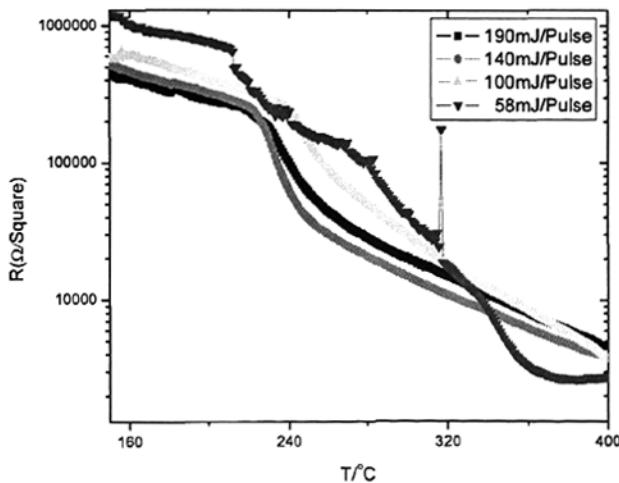


图 2.10 表面电阻率随温度变化图

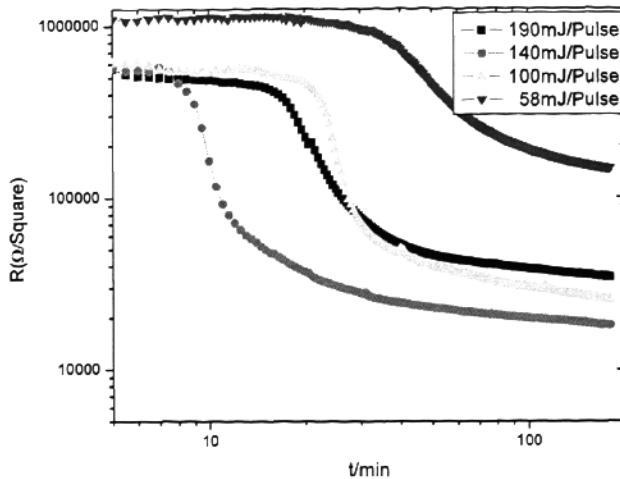


图 2.11 等温情况下表面电阻率随时间变化图

综上所述，可以看到样品的结晶温度和结晶速率并不是随着脉冲激光功率的变化而单调变化，而是在 140mJ/脉冲附近有一个峰值，如图 2.12 所示，而 XRD 结果也表明在此能量附近制备的样品其结晶颗粒也较大。究其原因，考虑到 PLD 技术的特点，当激光能量很大时(190mJ/脉冲)，形成的等离子体将具有较高的内能，当这些等离子体飞到温度较低的基板上以后，可能仍然有部分的内能使其形成 hex 微晶，同时在 XRD 上出现一些杂相。而当激光能量很小时，可能由于靶材的烧灼不完全（见本章前一节 PLD 技术的不足），从而导致有微量的颗粒被打出附着在基板上。这样一来，根据文献[22]的报道，GST 的结晶离不开原子的扩散运动，这些颗粒的存在可能阻碍了原子的运动。在 GST 结晶的时候，抑止了晶粒的生长，从而导致材料的结晶温度升高结晶速率下降，另一方面的影响就是，由于这些颗粒的挤压，GST 的晶粒变得较小。

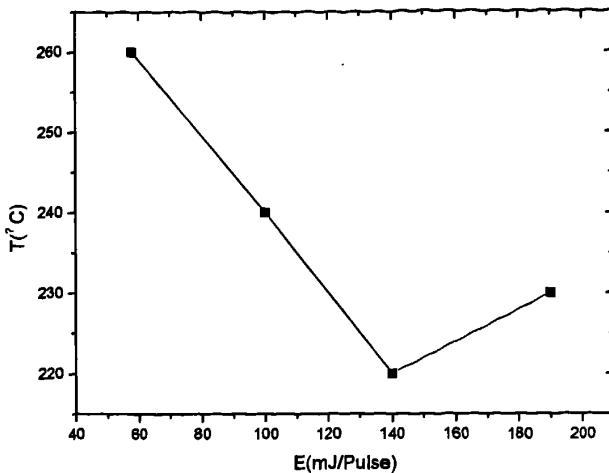


图 2.12 结晶温度随激光能量变化图

因此，在使用 PLD 技术制备 GST 薄膜时应该注意激光能量的选取。从实验的结果分析来看，在压强为 1Pa 的 Ar 气环境下，进行 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜材料的 PLD 沉积的最佳条件是激光能量在 140mJ/脉冲(10 脉冲/秒)左右进行。当激光能量高于或低于 140 mJ/脉冲的时候，都容易导致所制备 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶速率的降低和结晶温度的提高，进而影响到材料的相变存储性能。

§ 2.4 本章总结

脉冲激光沉积的方法作为薄膜制备较为成熟的技术之一，在 GST 薄膜制备上却鲜见其他研究者使用。本章主要研究了用于相变存储薄膜制备的可行性及合适的参数。结果表明：

- 1) 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，表明 PLD 法同样可制备质量合格的 GST 薄膜，和其它方法制备出来的薄膜相比，并没有明显的差别。
- 2) 研究了制备激光能量对薄膜结构及电性能影响，发现激光能量对薄膜的结晶速率、相纯度、结晶温度等都有很大影响，是一关键参数。在我们

的实验表明 140mJ 左右制备的 GST 薄膜具有最快的结晶速率、低的结晶温度。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杂相微晶有关。

本章参考文献

- [1] Chao-Te Lie, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **42**, 1026 (2003).
- [2] E. Morales-Sanchez and E. F. Prokhorov, J. Appl. Phys. **91**, 698 (2002).
- [3] 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)
- [4] E. Morales-Sanchez and E. F. Prokhorov, Thin Solid Films **471**, 243 (2005).
- [5] Ran-Young Kim, Ho-Gi Kim, and Soon-Gil Yoon Appl. Phys. Lett. **89**, 102107 (2006).
- [6] M. S. Kim, Mater. Charact. **56**, 245 (2006).
- [7] X. D. Wu *et al*, Appl. Phys. Lett, **51**, 861 (1987).
- [8] D. Soy, S.B.Krupanidhi, Appl. Phys. Lett, **61**, 2057(1992).
- [9] A. C. Tam, W. P. Leng, D. Krajnovich, J. Appl. Phys., **69**, 2072(1991).
- [10] G. L. Doll *et al*, Phys. Rev, **B43**, 6816(1991).
- [11] Roger Kelly et al, Pulsed Laser Deposition of Thin Films.New York:Wiley, **55**(1994)
- [12] S. Amoruso, Appl. Surf. Sci, **127**, 614(1998)
- [13] M. Tatarakis, Watts I, Nature, **415**, 280(2002)
- [14] Zenkevitch A, Chenvallier J, Khabelashvili I, Thin Solid Films, **311**, 119(1997)
- [15] Norton D P, Science, **274**, 755(1996)
- [16] Schenck P K, Vaudin M D, Bonnell D W *et al*. Appl Surf Sci, **127**, 655(1998)
- [17] Wang Y Q *et al*, SPIE, **3862**, 493(1999)
- [18] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **87**, 4130(2000)
- [19] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno, R. Zonca, A. Pirovano, and R. Bez, J. Appl. Phys. **94**, 4409 (2003).
- [20] T. Zhang *et.al.*, Chin.Phys.Lett. **21**, 741(2004)
- [21] 杨于兴, 漆睿, 《x射线衍射分析》, 上海交大出版社 (1994)
- [22] M.Chen, K.R.Rubin and R.W.Barton, Appl.Phys.Lett. **49**, 502 (1986)

第三章 Cu掺杂 GST 的电性能及热稳定性研究

掺杂的方法是人们改进材料性能常用的手段之一。人们发现，对相变存储材料掺杂后，其电性能、热稳定性都有较明显的改变[1-6]。因此，在PRAM的应用中，人们希望通过掺杂改善材料的性能，使PRAM更稳定、更高速、更节能。比如说，锡、铋就被用来提高GST的相变速度[1, 2]。而氧、氮、硅掺杂等方法被用降低PRAM的写电流[3, 4, 7]，而Cu掺杂尚未见报道，在本章，我们将讨论金属铜的掺杂的对GST薄膜性能的影响。

§ 3.1 引言

在PRAM所有的候选材料中， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 因为其快速的结晶速率、合适的相变温度等原因目前被认为是最优的，也是被研究得最多的材料。不过人们发现用 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 制作的PRAM原型其写电流达到1mA以上[3, 4, 7]。写电流过大最直接的结果就是器件的功耗过高，另外对器件的可靠性，热干扰方面也会产生很多不利的因素。PRAM要走向商业化，要成为人们工作和日常生活中所用的器件之一，写电流过大的问题必须得以解决。

追溯PRAM写电流过大的成因首先需要理解PRAM写操作的原理。

PRAM的写操作实际上就是相变存储材料由晶态反转到非晶的过程。这个过程其实就是一个玻璃化过程[8-11]。具体操作为将晶态的固体材料升温至熔点以上，材料由固体变为熔体（液态）。液态下的材料，原子处于随机的无序状态。液体一般有两条途径实现固化：如果降温速率足够慢，以致液体有足够的时问形成晶化中心（形核），然后沿着晶体和液体的接触面向外生长，就得到了晶体。但是如果降温速率很快（快冷），即系统没有足够的时间形核或生长。那么在熔点温度 T_m 以下的液体可能采取沿着从较高温度平滑地延续的V(T)曲线降温，在 T_m 和 T_g （玻璃化温度）的温度区间内，相应的液体称为过冷液体（supercooling liquid），如果冷却的速度足够的快，以致在晶化形成前，它的温度已降到低于玻璃化转变温度 T_g ，那么过冷液体就固化为玻璃态（长程无序，即非晶态）。事实上，任何材料都可以通过上述的方法变成玻璃态，只不过要求的快冷速度不

同而已，对于GST来说冷却的速率必须大于 10^9K/s 才能达到玻璃化的目的。

PRAM的写操作其实就将材料升温到熔点以上然后快冷以形成高阻的非晶态，温度的提升是通过给材料通电流(利用其自身电阻)加热来实现。由于晶态GST的电阻较低，将其升温时，根据焦耳定律 $Q=I^2Rt$ (Q为产生的热量，I电流强度，R是电阻，t时间)，要产生相当的热量使材料熔化所需的电流将会较大。而如果薄膜自身电阻较高，则使用的电流较小。因而要降低写电流，只有一定程度上增加材料在晶态时的电阻率。

掺杂是人们改进材料性能常用的手段，氮掺杂和氧掺杂首先被提出来降低PRAM的写电流。2004年Samsung公司报道了使用 0.24nm-CMOS 技术制备的氮掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ PRAM原型测试结果。该原型的写电流为 0.8mA ，写操作的时间为 50ns ，并且表现出了 2×10^9 次以上的抗疲劳性[8]。自2005年复旦和上海交大合作研究小组陆续报道了Si掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的电学行为[4]，发现Si掺杂同样可以降低PRAM的写电流。另外，上海微系统所报道了Ag掺杂的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的情况，发现4.5%的Ag掺杂后， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的写电流从原来的 1.4mA 降至 0.25mA [12]。

另一方面，热稳定性是GST的一个极为重要的参数。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的结晶温度在 150°C 左右，在一些高温的工作环境下，用它来作PRAM其保持特性将是一不小的问题。

在本工作中，我们希望通过Cu掺杂来达到降低写电流并提高其热稳定性的目的。

§ 3.2 实验过程

使用脉冲激光沉积法，在Si(100)衬底上制备了，纯的以及铜掺杂的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜。沉积时激光能量 160 毫焦/脉冲，衬底的温度为室温。工作气氛为氩气，本底真空 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，工作时的气氯气压 0.4Pa 。制备出的样品厚度均为 120nm 左右，样品的掺杂量通过XPS确定(ESCALab, MK-II)，如表3.1所示。样品的电学性能通过四探针方法测得表面电阻和退火温度之间关系。退火时升温速率为 1°C/min 。为了防止样品的氧化，退火过程中通过入了氩气作为保护气体。晶体结构分析由XRD结果获得(D/MAXRB, Cu- k_α)。

specimen	A	B	C
Cu concentration	0	5.1%	10.3%

表 3.1 各样品的 Cu 掺杂量

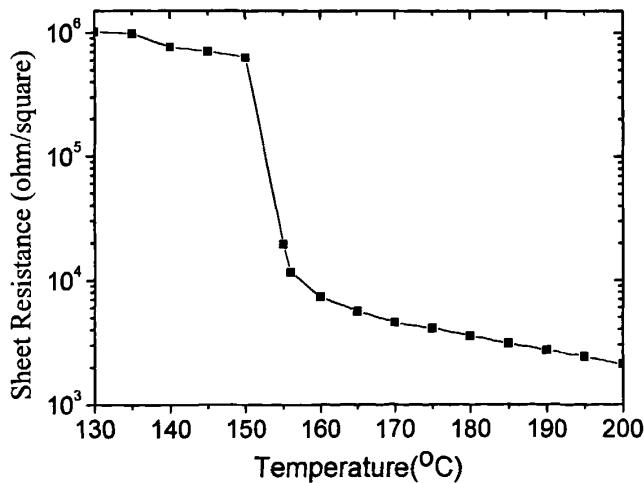
§ 3.3 结果与分析

XRD结果显示，所有刚沉积的薄膜样品均为非晶。它们的表面电阻率在 10^6 Ohm/square以上。体电阻率可以通过如下公式计算：

$$\rho = R_{sheet} \cdot t$$

这里 R_{sheet} 是表面电阻（薄层电阻）， t 薄膜厚度。由此可以得出样品的体电阻 $>12 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

对于未掺杂的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ （样品 A），图 3.1 显示了其电阻率随温度变化的关系图。起始阶段，表面电阻随温度的增加缓慢下降，在 150°C 左右，薄膜的电阻突然下到 10^3 数量级。接下来，表面电阻随温度的增加又是缓慢下降。

图 3.1 未掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的电阻温度曲线

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的表面电阻在 150°C 左右的突变与其在此温度附近发生非晶到晶

态的相变有关[13-15]。根据经典的自由电子理论， ρ 与电子的平均自由程 λ 成反比[16]。由于非晶态薄膜的结构缺陷密度较高，原子排列没有规则，电子的平均自由程很小， ρ 很大。薄膜退火晶化以后，缺陷密度降低，原子排序有序化，电子迁移时受到的散射率降低，平均自由程变大， ρ 减小。继续升温时薄膜电阻的降低与薄膜晶粒的长大有关。因为在多晶薄膜中，电子的迁移会受到晶面的散射，如果晶粒直径为D，那么电子在平均自由程 λ 内将受到 λ/D 次散射，从而导致参与导电的有效电子密度降低，引起电阻率降低。具体表达式为[17]：

$$\rho = \rho_0 T_c^{(-\lambda/D)}$$

这里 ρ_0 是体材料的电阻率， T_c 是晶界对电子的穿透系数，它随D的变化很小。由上式可以看出D越大，薄膜的电阻率越小。

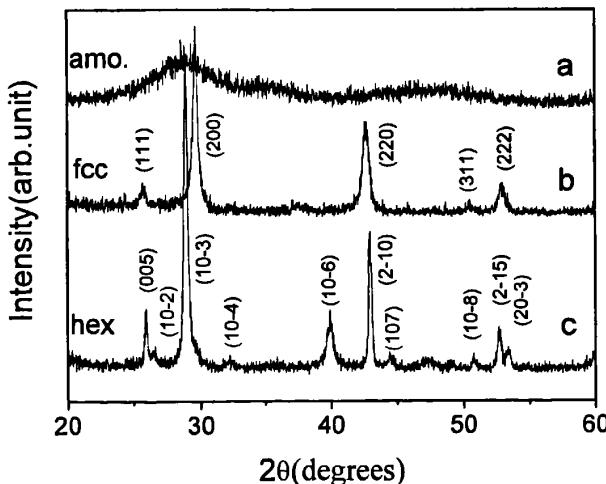


图 3.2 未掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 XRD 测试结果。a) 刚制备出的样品 b) 200°C 退火一个小时 c) 400°C 下退火一个小时。结果显示它们分别处于非晶，面心立方以及六角结构。支持了 GST 表面电阻在 150°C 左右发生的突变与非晶到晶态的相变有关这一理论。

XRD 结果如图 3.2 所示，a) 是刚制备出的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 样品的结果，XRD 图显示只有两个非晶包，没有明显的衍射峰，材料处于无定形状态。b) 是样品在

200°C 退火一个小时的结果。可以看到此时样品呈面心立方(fcc)的多晶结构。支持了 GST 表面电阻在 150°C 左右发生的突变与非晶到晶态的相变有关这一理论。c) 是样品在 400°C 下退火一个小时的结果，结果表明材料由面心立方结构(fcc) 变成了六角结构(hex)。

上述的实验结果和 Friedrich 等人的报道一致[13-15]。

Cu掺杂 GST 的结果如图 3.3, 图 3.4 以及图 3.5 所示。

图 3.3 是样品电阻温度变化曲线，升温速率一样为 1K/min。可以看到随着铜掺杂浓度的加大，GST 的相变温度增加。不掺杂的样品 A 结晶温度 150 度左右，5.1%掺杂的样品 B 结晶温度 165 度，而掺杂 10.3%的样品 C 结晶温度 175 度。

图 3.3 同时显示结晶后，样品 C 的电阻率高于样品 B，同时两者的电阻都高于样品 A，这就意味者掺铜将有助于提高 GST 晶态时的电阻，从而可以进一步降低 PRAM 的写电流。

将样品 B 和样品 C 在 200 度退火 1 小时后，XRD 测试的结果如图 3.4 所示。结果显示无论是样品 B 还是样品 C，原有的 GST 衍射峰不变，呈 fcc 结构，但在 33 度附近都出现了一新的衍射峰，说明掺铜后有新的晶粒形成。其衍射峰的半高宽较大，说明此时的该晶粒较小。

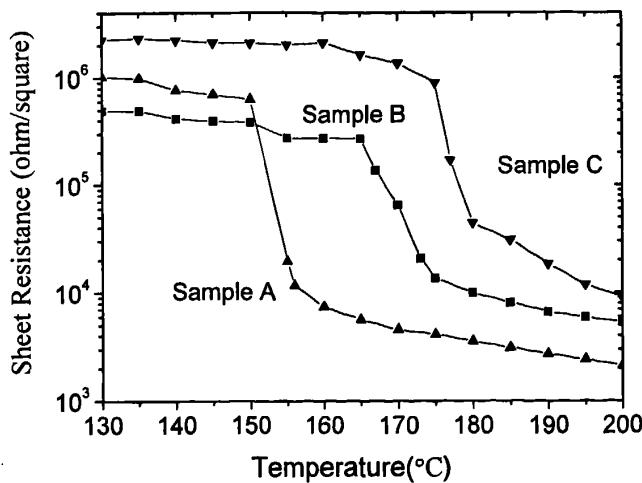


图 3.3 样品的温度电阻关系图。结果表明，随着铜掺杂的浓度加大，GST 的相变温度增加，晶化后的电阻变大。

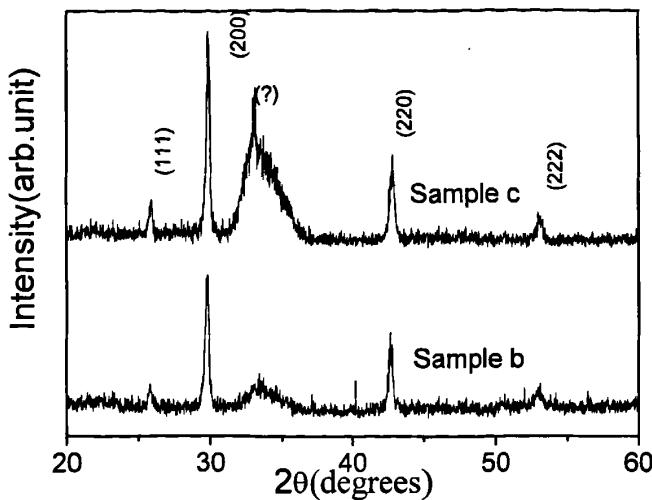


图 3.4 样品 B 和样品 C 在 200 度氩气环境下退火 1 小时后的 XRD 测试结果。由图可以看到，GST 原有的衍射峰保持不变，但两样品在 33 度附近均出现了一个新的衍射峰。

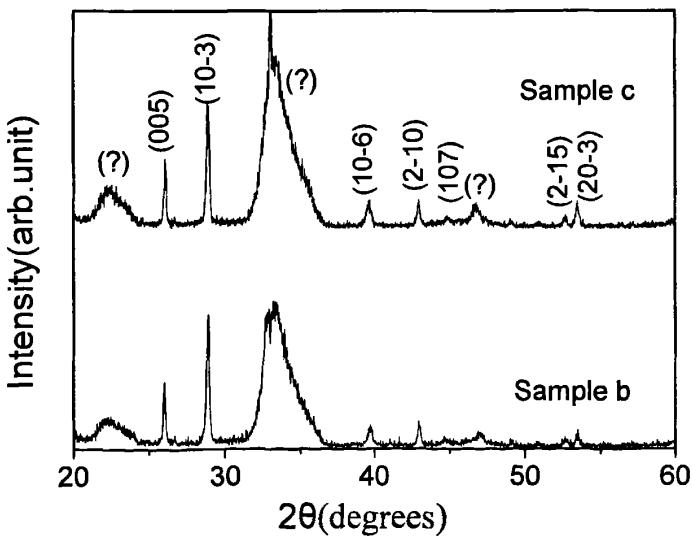


图 3.5 样品 B 和样品 C 在 400 度环境下退火 1 小时后的 XRD 测试结果。由图可以看到，GST 原有的衍射峰保持不变，33 度附近的杂相峰变得更为尖锐，同时在 22 度和 47 度附近又出现了两个新的杂相峰。

进一步将样品 B 和样 C 放置在 400 度的环境下退火 1 小时后，测得的 XRD 结果如图 3.5 所示。结果表明，掺杂后样品原有的 GST 衍射峰不变，呈 hex 结构。将图 3.5 和图 3.4 相比较可以看到，33 度附近的杂相峰图 3.5 的相对较为尖锐，说明经过更高温度的退火后，该峰相对应的晶粒得以长大。另外图 3.5 在 22, 47 度两位置上又出现了两个额外的衍射峰。

关于铜掺杂 GST 后出现新的杂相峰这一现象，文献[18]也有类似报道。只不过该文献所选择的材料为铜掺杂 Sb₂Te₃。从目前观测到的实验现象来看，铜掺入 GST 以后较容易生成新的化合物。比如 Cu₂Sb, Cu₁₁Sb₃, Cu_{3.3}Sb, Cu₅Sb, 以及 Cu₄Te₃, Cu_xTe (这里 x=1, 2, 1.4, 1.8 等)。将我们的 XRD 结果和文献[19]CuTe 的 XRD 结果相比较，可以发现三个所谓 XRD 杂相峰的位置和正交晶系 CuTe 的 (011), (101) 以及 (112) 较为接近(图 3.6)。

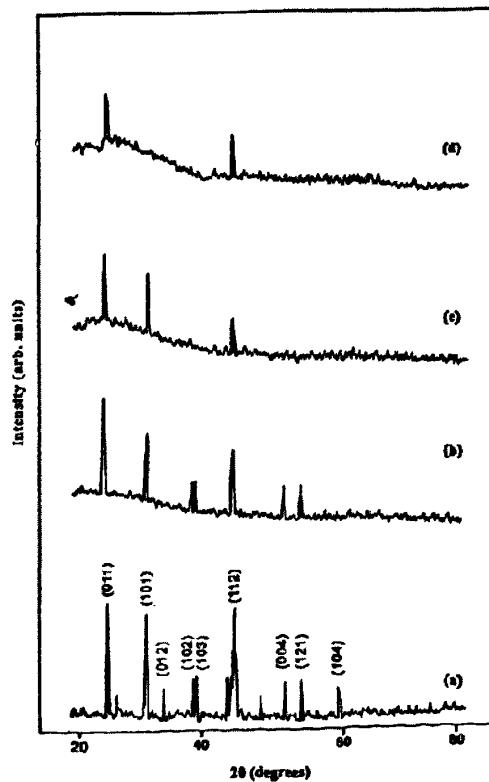


Figure 1 XRD patterns of CuTe: (a) bulk; (b) 200 nm film;
(c) 150 nm film; (d) 50 nm film.

图 3.6 文献[21]报道的正交相 CuTe 的 XRD 衍射结果

不过，和文献[18]一样，我们不能仅凭 XRD 结果肯定样品 B 和 C 中铜的化合物相。其原因有二。第一，Cu 和 Sb 以及 Te 之间能够形成的化合物众多，每种化合物又有众多的晶相，仅铜和碲的化合物其晶相就达 40 种之多，许多衍射峰的位置十分靠近甚至重叠，很难分辨。第二，据文献[20]报道，在不同的温区，铜和碲所形成的化合物并不相同，在 100°C 仅有 CuTe 产生，250°C 退火以后观测到了 Cu_{1.4}Te 和 CuTe 的混合相，400°C 后又观测到了 Cu_{1.8}Te, Cu_{3.18}Te₂, Cu₄Te₃。这就意味着不同的衍射峰可能属于不同的晶相。改变退火温度以后，可能又有新的衍射峰生成。上述两方面的原因导致我们无法对图 3.4 和图 3.5 的杂相峰作一个肯定的判定。

上面的结果说明，铜掺杂以后，形成了一种或多种新的化合物。新化合物的形成将降低晶态材料的有序程度，增加材料的结构缺陷密度，对自由电子产生额外的散射，降低它的平均自由程，使得材料的电阻率得以提高，从而可以进一步降低 PRAM 的写电流。

Cu掺杂对 GST 晶化的影响：

关于掺杂对 GST 热稳定性的影响，人们发现锡和铋的掺杂将降低 GST 的结晶温度[1, 2]。而硅，硫，氧，氮，银以及本章所探讨的铜掺杂都将提高 GST 的结晶温度[3-7]。

上面所说的各种掺杂元素，除了 Ag 和 Cu 以外，其余都属于 IVA, VA 或 VIA 元素，也就是说它们和 GST 中一种原子同族。这些原子的掺入 GST 以后，有的能够替代其同族原子占据格点，有的却不能。所以它们对 GST 相变温度影响的机理并不完全相同。

锡，铋以及硫这三种原子和锗，锑以及碲，价态和原子半径都比较相近。目前一般认为锡，铋以及硫掺杂属于替代式。掺杂原子分别替代锗，锑以及碲进入 fcc/hex 结构[1, 2, 6]。通常认为，材料的晶化激活能和它平均键能有关[1, 6]。一般来说，平均键能越大材料的晶化激活能越大，晶化温度越高。由于 Bi-Te 的键能为 55.5 ± 2.7 Kcal/mol，而 Sb-Te 的键能为 66.3 ± 0.9 Kcal/mol[1]，Bi 替代 Sb 后材料的平均键能降低，从而进一步降低了材料的结晶温度。类似可以分析硫和锡掺杂对 GST 晶化温度的影响，只是硫掺杂后平均键能增加，锡掺杂后键能降低。

氧和氮虽然分别与碲和锑同族，但其原子半径差异较大。碲原子半径 0.143nm 氧 0.060nm，锑原子半径 0.138nm 氮原子 0.071nm。在电负性上，他们的差异也比较大，氧 3.44 碲 2.1，氮 3.04 锑 2.05[21]，所以通常认为氧和氮不大可能替代碲和锑。关于此类原子掺杂后对 GST 热稳定性影响的机理，文献[7]认为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），其进入的形式为：夹在 GST 的间隙之中，形成一种变形的 fcc 结构。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相变激活能，提高了相变温度。另有文献[23]报道，氮掺杂以后容易和锗形成 GeNx。如氮掺杂属于此类情况，那么它对 GST 相变温度影响的机理将和本章所讨论的铜掺杂较为类似，我们在下一段落再进行讨论。值得一提的是，文献[3, 23]认为，对于氮和氧掺杂来说，上述的两种情况可能同时存在。文献[23]根据对 N 掺杂 GST 的阻抗测试和 X 射线吸收光谱的结果推断，N 掺杂首先进入 GST 的晶粒，但随着 N 掺杂浓度加大，多余的氮原子将选择进入 GST 的晶界。

众所周知，材料的晶化通常伴随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。这正是 GeTe 在所有的 Ge_{1-x}Te_x ($0 \leq x \leq 0.6$) 中晶化速率最高的原因[24]。这样一来，如果材料在掺杂以后另外形成了一种新的化合物，这种化合物必然对材料晶化过程中的原子传播过程起阻碍作用，使得材料的晶化激活能增加，晶化温度提高。

因此，可以概括性的说，掺杂后 GST 相变性能的变化主要和杂质原子的状态有关。杂质原子可能有如下几种状态：1) 进入 GST 晶格并替代 GST 中原有某一原子，例如锡，铋掺杂；2) 进入 GST 晶格，不替代 GST 中原有原子而是以共价的形式夹在 GST 原子间隙中；3) 不进入 GST 晶格而是形成新的化合物。有时材料的掺杂可能处于几种情况同时存在的状况，如 N 掺杂。这三种情况中，通常来说掺杂产生新的化合物（情况 3）因为会阻碍晶化过程中原子扩散，所以会导致材料晶化温度和晶化激活能增加。1 情况主要取决于替代后平均键能的影响。平均键能增加则晶化温度提升，反之则降低。至于 2 应该考虑到它对于晶格对称性的影响。如果对称性降低则晶化温度提升。

我们的实验表明，铜掺入 GST 以后，形成了新的化合物。根据前面的分析，

新的化合物将使得材料晶化温度和晶化激活能增加。另外，还需分析 Cu 掺杂后是否有情况 1 和 2 存在，及其对材料晶化的影响。

XRD 结果显示 Cu 掺杂后，GST 原有的 fcc 结构并未受到明显的影响。铜进入 GST 的 fcc 晶格有两种可能，一是替代锗或锑原子，二是处于原有的 GST 各原子之间。

Cu 是 IB 族元素，其价态通常为 +1 或者 +2 价，Ge 是 IVA 族，Sb 是 VA 族，Te 是 VIA 族。锗的电负性 2.01，锑 2.05，碲 2.1。GST 中原子之间为共价键，极性上，锗和锑都是正价，碲是负价。考虑到价态方面的原因，作者认为，铜替代碲的可能性较小。如果替代锗或锑形成 Cu-Te 键，根据原子之间电负性差值越大两原子间的键能越大这一理论[25]，由于铜电负性 1.90，Te 与 Cu 之间的电负性差值大于 Te 与 Ge 以及 Te 与 Sb，所以如果 Cu 替代 Ge 或 Sb，原子之间的键能增加，进一步导致晶化激活能增加。

铜进入 GST 的 FCC 晶格另一可能的形式就是处于原有的 GST 各原子之间。但是一个原子要处于原有的 GST 各原子之间而不造成晶格畸变，其半径就不能过大，否则 GST 原子之间的间隙将容纳不下该原子。可以以如下方式估算。

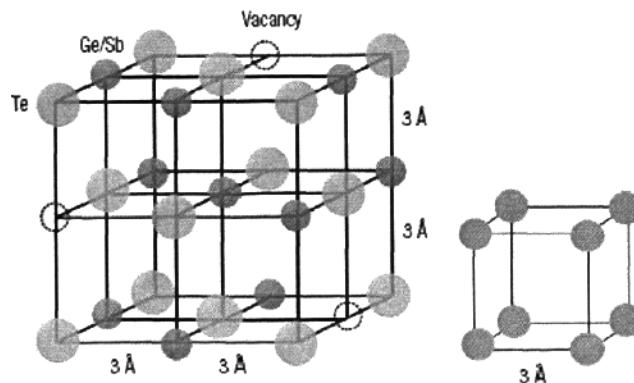


图 3.6 面心立方结构的 GST 示意图[11]

取 fcc 晶格的一个立方单元如图 3.7 所示，假定掺杂原子位于该单元的体心。该单元的四根对角线上的一端 4 (a) 位置必有一个碲原子。另一端 4 (b) 位置的原子可能为锗或者是锑，也有可能为空位。为锗或锑的几率都是 40%，为空位的几率为 20%。4 (b) 位置全为空位的概率为 0.16%，在此不计算这种