

制备条件对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜电学性能的影响*

夏吉林 刘波[†] 宋志棠 封松林

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所 半导体功能薄膜工程技术研究中心, 上海 200050)

摘要: 研究了磁控溅射制备 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜时, 制备条件诸如功率、气压等对薄膜性能的影响. 主要通过测量薄膜方块电阻随退火温度的变化情况, 探索 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的成长机理. 实验结果表明, 不同溅射功率下制备的薄膜经不同温度退火后方块电阻没有明显的区别, 而随着溅射气压的上升, 薄膜方块电阻随退火温度的增加, 下降的速率增加, 意味着由面心立方结构转变为六方结构所需的结晶温度降低.

关键词: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; 电学性能; 制备条件; 相变

PACC: 7360L; 9160H

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0155-03

1 引言

相变材料的研究, 始于二十世纪二、三十年代. 目前, 随着非挥发性相变存储器概念的提出和研究的需要, 相变材料的研究逐渐成为热点. 相变材料具有非晶和多晶两种结构. 多晶态电阻较低, 非晶态电阻高, 而这两种结构可以通过电流操作实现可逆互变. 相变存储器正是基于这种原理提出的一种电可擦写非挥发性存储器, 它也被认为最有可能替代目前的闪存技术, 成为下一代存储技术^[1,2].

作为相变存储器的关键部分, 相变材料的性能尤为重要. 目前, 相变材料主要是硫系化合物合金材料. 如二元材料体系: InSb , InSe , Sb_2Te_3 等; 三元材料体系: GeSbTe , InSbTe 等; 四元材料体系: AgInSbTe , $(\text{GeSn})\text{SbTe}$, $\text{GeSb}(\text{SeTe})$ 等^[3]. 其中, GeSbTe 体系被认为是最成熟的材料体系, 而 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 是目前公认的最适合的相变材料. 因此, 本文用磁控溅射的方法, 制备 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜, 重点研究了制备条件对于薄膜电学性能的影响.

2 实验

在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上用射频磁控溅射法沉积 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜. 衬底硅片使用常规方法清洗. 薄膜沉积速率通过使用台阶仪测量厚度除以溅射时间得到. 在常温下沉积薄膜, 本底真空低于 5×10^{-4} Pa. 溅射功率从 100W 变化到 300W, 而沉积气压由

0.1Pa 变化到 0.8Pa. 膜厚为 100nm. 薄膜样品经由 N_2 气氛下, 不同温度退火 1min 后, 用四探针测量其方块电阻, 而其相应的晶体结构由 X 射线衍射仪 (XRD) 测定.

3 结果与讨论

图 1 给出了沉积速率随溅射功率的变化情况. 此时的溅射气压为 0.1Pa. 从图中可以看出, 溅射功率为 100W 时, 沉积速率为 14nm/min, 而溅射功率增加到 200W 后, 沉积速率也增加到 30nm/min. 相应地, 300W 时速率为 42nm/min. 可见, 大功率直接导致沉积速率的增加.

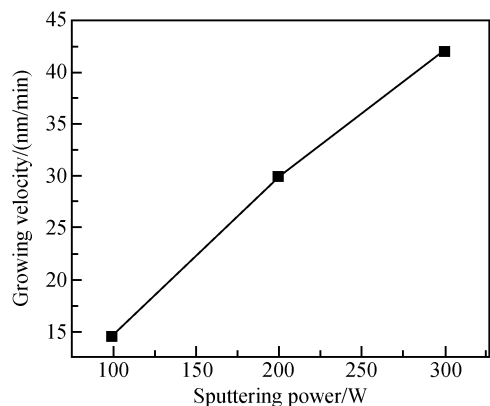


图 1 溅射气压为 0.1Pa 时沉积速率随功率变化曲线
Fig.1 Dependence of deposition rate on sputtering power The sputtering pressure is 0.1Pa.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB302700), 中国科学院 (批准号: Y2005027), 上海市科委 (批准号: 05JC14076, 0552nm043, AM0517, 06QA14060, 06XD14025, 0652nm003, 06DZ22017, 04ZR14154) 资助项目

[†] 通信作者. Email: lb73sd@yahoo.com.cn

2005-12-02 收到, 2005-12-23 定稿

图 2 是溅射气压为 0.1Pa, 溅射功率为 300W 时, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜经不同温度退火后的 XRD 图. 从图中可见, 沉积态的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜为非晶态, 而 250°C 退火 1min 后, 薄膜开始结晶, 呈现面心立方结构. 当退火温度上升到 400°C 以上时, 薄膜由面心立方转变为六方结构. 由此可见, 面心立方是一种亚稳态结构, 而六方晶态结构相对比较稳定. 这可以用 Yamada^[4,5] 提出的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 结构模型来解释. 图 3 是其描述的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 面心立方结构模型. 如图, Te 占据特定的位置 a, 而 Ge 和 Sb 原子占据位置 b, 不足的由空穴填充. 因此, 这种空穴位置的存在以及键的不饱和性直接导致了面心立方结构的不稳定性. 而六方结构是一种层状结构, 每一层只包含一种元素, 然后一层层的 Ge, Sb, Te 堆砌起来形成如同 -Ge-Sb-Te-Ge-Sb-Te-六方晶格结构. 没有空位缺陷的存在, 结构自然比较稳定.

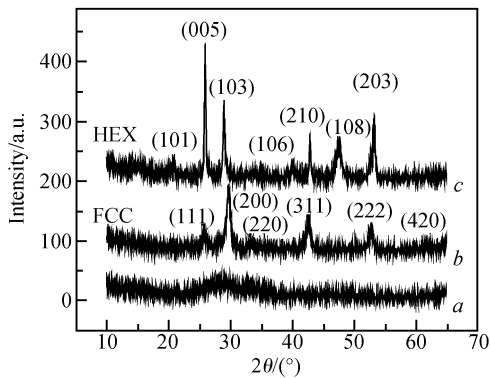


图 2 不同温度退火后薄膜 XRD 结构图谱 a: 未退火; b: 250°C; c: 400°C
Fig.2 XRD patterns of films a: As deposited; b: 250°C annealed; c: 400°C annealed

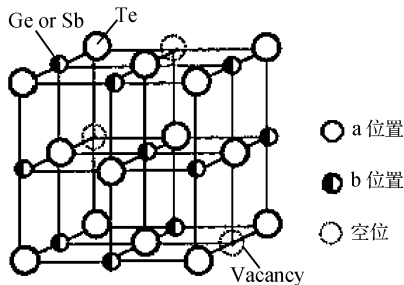


图 3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜 FCC 结构模型
Fig.3 FCC structure model of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film

结构与电学性能是紧密联系的. 薄膜的方块电阻直接反映了薄膜的晶体结构. 在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 三种结构中, 非晶态方块电阻最高, 这是由于原子分布的杂乱无章严重阻碍了载流子的运动. 面心立方和六方晶态两种结构中, 面心立方结构方块电阻高, 这是

由于面心立方结构中键不饱和, 对作为载流子的电子有很大的束缚作用.

图 4 和图 5 分别是在不同气压和功率下制备的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜方块电阻随退火温度的变化情况. 由图可见, 溅射气压为 0.1Pa 时, 退火温度只有达到 400°C 以上时, 薄膜的方块电阻才下降到一个较为稳定的数值, 相应地, 晶体结构才由面心立方转变为六方晶态. 而溅射气压增大时, 方块电阻随退火温度增加, 下降的要快得多. 也就是说, 薄膜的晶体结构由面心立方结构转变为六方晶态的相变温度降低了很多. 这对于器件的性能是有极大影响的. 因为如果是用作单级存储器, 只利用其中两个结构间的相互可逆转换存储和擦写数据, 一般会利用较为稳定的非晶态和六方晶态. 非晶态的高电阻作为逻辑电路中的关, 相应地, 六方晶态的低电阻作为开. 这时, 就可以通过增加溅射气压, 降低六方晶态结晶温度, 这样, 所需的热量少, 也就意味着所需能量少, 可以降低擦写电流. 而降低擦写电流, 正是目前相变存储器制备中面临的最大的一个问题. 值得注意的是, 并不是溅射气压越高, 六方晶态结晶温度就越低, 如图 4 中, 溅射气压为 0.8Pa 时这种变化已基本趋于饱和. 另一方面, 如果器件用作多级存储, 就需要多个电阻来一次表示逻辑的 0, 1, 2 和 3 等, 因此, 电阻率的变化要较为缓和, 此时, 降低溅射气压, 可以大大降低电阻随退火温度上升而下降的趋势, 有利于实现多级存储.

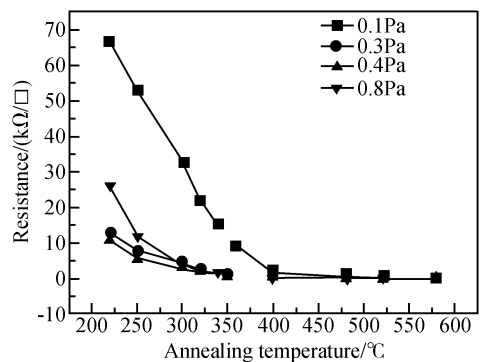


图 4 不同气压时薄膜方块电阻与退火温度的关系. 溅射功率为 200W.
Fig.4 Dependence of sheet resistance on annealing temperature at different deposition pressures. The sputtering power is 200W.

气压对薄膜电阻性能的影响, 可以解释如下: 气压增大时, 溅射出的原子数目增加, 薄膜生长得比较致密, 有一定的压应力存在. 而经由退火处理后, 应力有所释放, 这个力促使了原子的移动结晶, 因而所需结合能较低, 即意味着较低的结晶温度. 其具体机理有待于进一步研究.

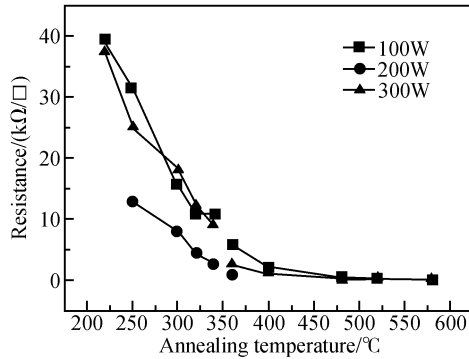


图5 不同功率时薄膜方块电阻与退火温度的关系 溅射气压为 0.3Pa.

Fig.5 Dependence of sheet resistance on annealing temperature at different deposition powers The sputtering pressure is 0.3Pa.

图5是不同溅射功率对于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜方块电阻随退火温度变化情况的影响.可以看出,功率对于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的性能没有显著的影响.也就是说, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜两个相变温度,即由非晶到面心立方,再由面心立方到六方晶态,都没有随溅射功率的不同有太大变化.溅射功率只是影响薄膜的沉积速率.

4 结论

研究表明,用射频磁控溅射沉积 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜时,溅射功率直接影响沉积速率,功率越大,速率越快.溅射功率对薄膜的结构及电学性能没有明显影响.而溅射气压对于薄膜的结构性能有重大的影响.气压越高,薄膜的方块电阻随退火温度上升,下降的速率越快.也就是薄膜由面心立方转变为六方晶态的结晶温度越低,意味着面心立方结构越不稳定.这种气压对结晶温度的影响,可以针对制备单级或多级存储器的要求,具体利用.

参考文献

- [1] Lai S, Lowrey T. OUM-A 180nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded application. IEDM Tech Digest, 2001; 803
- [2] Ahn S J, Song Y J, Jeong C W, et al. Highly manufacturable high density phase change memory of 64Mb and beyond. IEDM Tech Digest, 2004; 907
- [3] <http://www.ovonyx.com/technology.pdf>
- [4] Yamada N, Ohno E, Nishiuchi K, et al. Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. J Appl Phys, 1991, 69; 2849
- [5] Yamada N, Matsunaga T. Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory. J Appl Phys, 2000, 88; 7020

Influence of Deposition Parameters on Electrical Properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films*

Xia Jilin, Liu Bo[†], Song Zhitang, and Feng Songlin

(Research Center of Functional Semiconductor Film Engineering Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The influence of deposition parameters such as sputtering power and pressure during sputtering on the electrical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is investigated. Through measuring the square resistances changing with different annealing temperatures, the deposition mechanism is researched. The results indicate that the sputtering power does not influence the square resistance distinctly, but with the sputtering pressure increasing, the resistance decreases with annealing temperature much more quickly, which means that the crystallization temperature for phase-change from face-centered-cubic to hexagonal structure decreases with the increasing of sputtering pressure.

Key words: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; electrical properties; deposition parameters; phase change

PACC: 7360L; 9160H

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0155-03

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB302700), the Chinese Academy of Sciences (No. Y2005027), and the Science and Technology Council of Shanghai (Nos. 05JC14076, 0552nm043, AM0517, 06QA14060, 06XD14025, 0652nm003, 06DZ22017, 04ZR14154)

[†] Corresponding author. Email: lb73sd@yahoo.com.cn

Received 2 December 2005, revised manuscript received 23 December 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics