

GeTe 相变薄膜的结构及光学性能研究*

田永红¹ 张敏¹ 辛霞¹ 陈储君¹ 卫芬芬² 卢红兵^{1†}

¹陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710119;

²陕西师范大学 基础实验教学中心, 陕西 西安 710062

收稿日期: 2017-12-14; 接收日期: 2018-02-08

【摘要】 相变材料可迅速地实现晶态与非晶态之间的相互转换, 在相变存储领域具有重要的应用. 本文用脉冲激光沉积(PLD)法在 Si 衬底上制备了高质量的 GeTe 相变薄膜, 并对不同温度下退火的 GeTe 薄膜进行了结构和光学反射率的表征. 实验结果表明, 室温沉积的 GeTe 薄膜为非晶态结构, 薄膜的结晶化温度约为 250 °C. 随着退火温度的增加, (202) 衍射峰位逐渐向低角方向移动, (202) 面间距逐渐增加, 这可能与退火薄膜中存在大的压应力有关. 薄膜的光学反射率测试表明我们制备薄膜的晶态和非晶态具有高的反射率对比度. 以上结果表明 PLD 法制备的 GeTe 薄膜在光学相变存储领域具有较好的应用潜能.

关键词: GeTe, 脉冲激光沉积, 相变, 光学性能

PACS: 81.07.Bc, 81.15.Fg, 81.40.Ef

1 引言

相变存储器(PCRAM), 因具有非易失性、高密度、高速擦除(~ 50 ns)、循环寿命长、耐高低温、抗电子干扰、与现有集成电路工艺相兼容等优点, 被认为是最具发展潜力的下一代非挥发性存储设备, 可广泛应用于各种通信、电子、计算机等设备的数据存储^[1]. 相变存储器是利用相变材料(多为硫系化合物)在激光或电脉冲作用下可迅速地实现晶态与非晶态之间的相互转换来存储信息的^[2,3]. 晶态和非晶态具有显著不同的光学反射率和电阻, 基于反射率不同的相变光盘(如 CD、DVD)早已商品化, 而基于电阻不同的 PCRAM 已有 Gb 级别产品问世, 部分产品也已应用到智能电表、手机存储卡等设备中. 相变材料是 PCRAM 最核心的组成部分, 最常见的相变材料有 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 、 Sb_2Te_3 和 GeTe 等等. 这些硫系化合物相变材料具有晶化速度快、功

耗低、可逆性高、相变前后反射率或电阻差别大等优点^[2-4]. 其中, GeTe 相变材料还具有结晶温度较高、数据保存时间较长、非晶的稳定性高等众多优点^[5-8].

高质量相变材料的制备是其存储应用的前提条件. 目前常用的制备 GeTe 相变材料的方法有磁控溅射^[6-8]、金属有机化学气相沉积^[9]和胶体合成法^[10]. 与上述方法相比, 脉冲激光沉积(PLD)法具有沉积速率快、试验周期短、衬底温度低、制备的薄膜平整度较好等优点. 人们可以通过控制 PLD 的生长温度、工作气压、激光能量密度和靶基距离等参数, 较好地控制制备的薄膜的特性. 因而, PLD 法特别适用于制备高质量的化合物薄膜. 但目前用 PLD 法制备相变薄膜的报道还较少^[11,12]. 本文采用 PLD 法在 Si 衬底上制备了高质量的 GeTe 相变薄膜, 并对不同温度下退火的 GeTe 薄膜的结构和光学性质进行了表征, 我们的结果表明 PLD 法制备的 GeTe 薄膜在相变存储领域具有较好的应用潜能.

* 国家自然科学基金(批准号: 11574189), 陕西省青年科技新星项目(批准号: 2016KJXX-15), 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: GK201602006, GK1301030694)资助的课题.

† hblu@snnu.edu.cn

2 实验方法

PLD 法中采用的激光波长为 248 nm, 激光脉冲周期为 20 ns, 频率为 10 Hz, 激光能量密度为 1.5 J/cm^2 . 所采用的衬底为 Si(100) 基片, 经去离子水和乙醇清洗的 Si 基片放置在基片架上. 靶材与基片的距离约为 6 cm. 沉积过程中的工作温度为室温, 工作气压约为 10^{-5} Pa . 为使制备的薄膜厚度均匀, 沉积过程中靶材和基片处于旋转模式. 激光的脉冲数量设置为 500, 对应制备的薄膜厚度约为 100 nm.

将制备的薄膜在管式炉中于真空环境下退火, 保护气氛为 Ar 气, 退火温度分别为 225、250、275、300、325、350、375 °C. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观测薄膜的表面形貌, 采用 X 射线衍射 (XRD) 分析薄膜的晶体结构, 采用分光光度计测量薄膜的光学反射率.

3 结果和讨论

3.1 SEM 形貌分析

PLD 法中薄膜表面的微颗粒将使薄膜表面变得不平整, 这不利于存储器件的制备, 也会降低存储器件的稳定性, 因而要尽量避免薄膜表面微颗粒的沉积. 为了观察薄膜的表面形貌, 我们首先对薄膜样品进行了 SEM 表征, 如图 1 所示. 薄膜表面的微颗粒相对较少, 这表明我们采用 PLD 法制备的薄膜具有相对平整的表面.

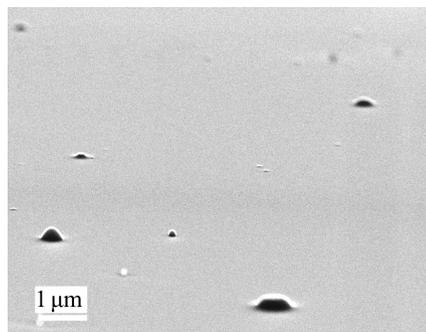


图 1 GeTe 相变薄膜的 SEM 图

3.2 XRD 结果分析

室温下直接制备的 GeTe 薄膜呈现非晶态结构. 为使薄膜结晶, 我们将 GeTe 薄膜在真空环境下退火, 不同温度退火的薄膜的 XRD 图如图 2(a) 所示. 结果表明: 退火温度在 225 °C 及以下时, XRD 图谱中没有观察到明显的衍射峰, 说明退火温度 ≤ 225 °C 时, 薄膜仍为非晶态. 当退火温度升高到 250 °C 时, XRD 图谱中出现五个明显的衍射峰, 2θ 位置大约在 26.22° 、 30.06° 、 43.37° 、 51.24° 和 53.83° , 分别对应三角晶系 GeTe 的 (021)、(202)、(220)、(006) 和 (042) 晶面衍射. 上述结果表明退火温度为 250 °C 时, 薄膜已处于结晶态. 随着退火温度的逐渐升高, 各个衍射峰的强度均逐渐增加, 这表明薄膜的结晶度也随退火温度的增加而增大. 当温度达到 375 °C 时, 各个衍射峰对应的峰值强度达到最大值. 在五个衍射峰中, (202) 晶面衍射峰相对强度最大. 我们进一步将此衍射峰进行了放大, 如图 2(b) 所示. 由图中我们可以观察到, 随着退火温度从 250 °C 增加到 375 °C, 一方面 (202) 衍射峰强度逐渐增加, 另一方面, (202) 衍射峰位明显地向左偏移, 即 2θ 角度向低角方向移动.

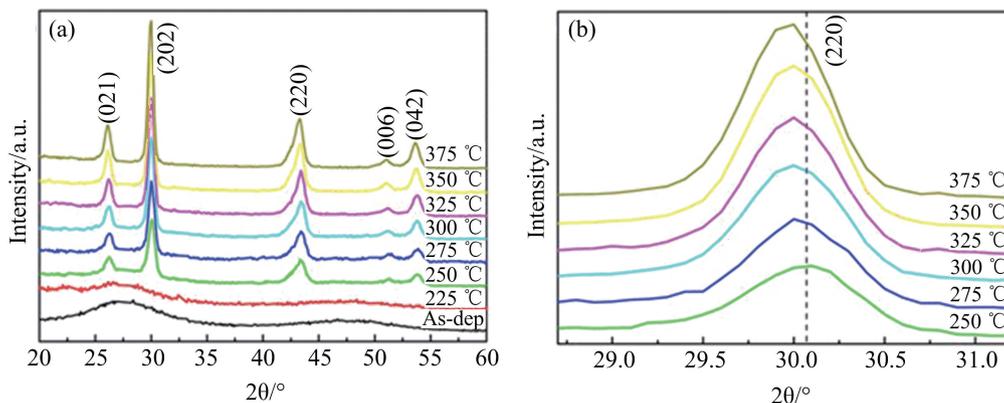


图 2 (a) GeTe 薄膜在不同退火温度下的 XRD 图; (b) (202) 衍射峰的放大图像

图 3(a)进一步显示了(202)衍射峰的 2θ 角度及面间距 $[d_{(202)}]$ 随退火温度的变化曲线.由图可以看出,随着退火温度从 250 °C 增加到 375 °C 时,(202)衍射峰的 2θ 角度逐渐减小.退火温度在 250、275、300、325、350、375 °C 时,对应的 2θ 角度分别为 30.064、30.021、30.002、29.996、29.993、29.968°.根据面间距 d 与衍射角 θ 的关系式:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

代入 θ 值,经过计算,可得到对应的(202)晶面的面间距 $d_{(202)}$.计算结果表明随着退火温度的逐渐升高, $d_{(202)}$ 的值从 0.2970 nm 逐渐增加到了 0.2980 nm.查阅三角晶系 GeTe 的标准 PDF 卡片(JCPDS No. 47-1079),其(202)衍射峰的标准 2θ 角度为

29.847°,对应的标准 $d_{(202)}$ 为 0.2991 nm,这表明随退火温度的升高,虽然薄膜的 $d_{(202)}$ 值逐渐增加,但所有样品的 $d_{(202)}$ 值均比标准值小.这种面间距随退火温度变化的现象还少见文献报道.我们认为这可能是由于退火薄膜中存在压应力造成的.一般而言,相变薄膜在相变转化温度时具有最大的应力^[13],因为此时薄膜由非晶逐渐转变为晶态,非晶和结晶态由于密度不同会在薄膜中引入较大的应力.因而,在相变结晶温度 250 °C 时,薄膜中的压应力最大,压应力将导致晶面间距减小,此时薄膜的 $d_{(202)}$ 具有最小值 0.2970 nm.随着退火温度的增加,薄膜中的压应力也逐渐减小,因而 $d_{(202)}$ 也逐渐增大,当退火温度为 375 °C 时, $d_{(202)}$ 值增大到 0.2980 nm.

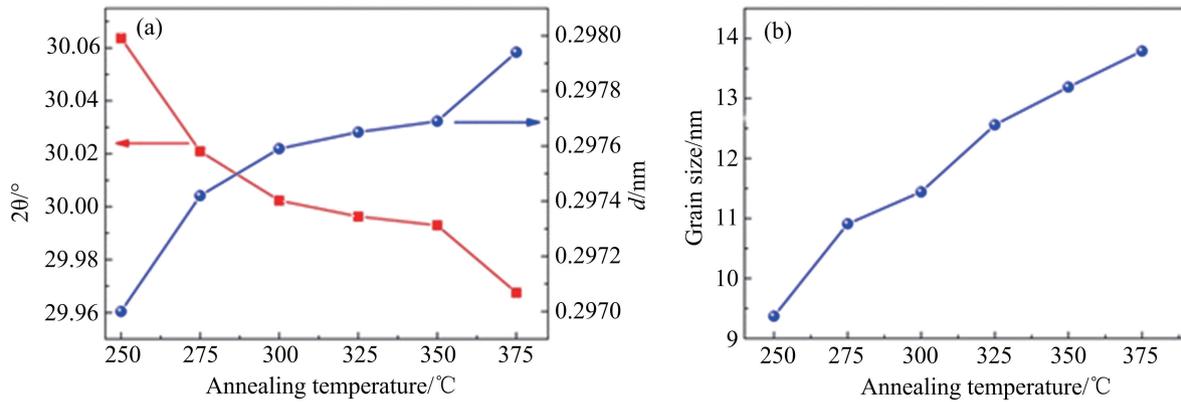


图 3 (a)GeTe 相变薄膜(202)晶面的 2θ 位置及 $d_{(202)}$ 面间距随退火温度的变化图;

(b)GeTe 相变薄膜晶粒尺寸随退火温度的变化图

伴随着薄膜的结晶和退火温度的增加,薄膜的晶粒尺寸会发生变化.薄膜的晶粒尺寸可通过谢乐公式来评估计算:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

其中, $k=0.89$ 为谢乐常数, β 为衍射峰的半高宽, $\lambda=0.154056$ nm 为 X 射线波长, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm).采用上述公式,我们计算了基于(202)衍射峰的平均晶粒尺寸大小,结果如图 3(b)所示.由图 3(b)可知,随退火温度从 250 °C 升高到 375 °C, D 在持续增大,从 9.37 nm 增大到 13.79 nm.这种晶粒尺寸随退火温度增加的现象也符合先前的报道^[14].这主要是由于随着退火温度的增加,晶粒不断获得能量进行扩散迁移,从而使得晶粒不断长大.

3.3 光学反射率表征

在相变存储器中,薄膜的光学反射率是一个重要的参数.非晶态薄膜的光学反射率低,晶态薄膜的光学反射率高,通过对薄膜存储单元光学反射率的评判,即可获知存储单元是处于晶态还是非晶态.图 4(a)为 GeTe 相变薄膜的光学反射率随退火温度的关系图.由图可知,室温沉积的非晶态薄膜具有较低的光学反射率.当退火温度为 225 °C 时,薄膜的反射率与室温沉积薄膜的反射率非常类似,表明 225 °C 下退火的薄膜仍为非晶态,这与 XRD 结果是一致的.当退火温度达到 250 °C 时,薄膜开始结晶,其反射率有明显增大.在退火温度从 250 °C 逐渐升高到 350 °C 的过程中,薄膜的结晶度越来越高,晶粒尺寸也越来越大,薄膜变得更加紧密,其反射率整体增大.特别是退火温度为 350 °C 时,反射率在测量的波长范围内均达到最大值,其值在 63% ~ 74% 之间.

但我们观察到当温度进一步升高到 375 °C 时,薄膜的反射率却明显下降至 54% ~ 63% 之间.我们也对 375 °C 退火的薄膜成分进行了分析,发现存在 Te 元

素比率减小的现象,这是由于部分 Te 元素扩散至表面并蒸发掉的缘故.这种表面成分的蒸发导致了薄膜反射率的下降.

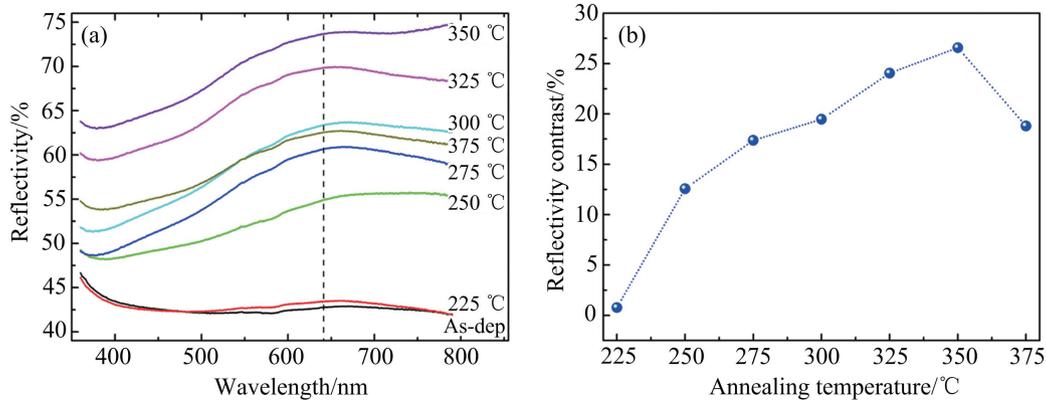


图 4 (a)不同退火温度下 GeTe 薄膜的反射率;(b)激发波长为 650 nm 时 GeTe 薄膜的反射率对比度随退火温度的变化图

在光学相变存储应用中,反射率对比度(C)是一个比光学反射率更重要的参数.为获得高的信噪比,就需要相变薄膜晶态和非晶态的反射率对比度比较高^[5].反射率对比度的定义如下式:

$$C = 2 \times \left| \frac{R_f - R_a}{R_f + R_a} \right| \quad (3)$$

式中 R_f 和 R_a 分别为室温沉积薄膜(非晶)和退火薄膜的反射率.根据上式,我们计算了波长为 650 nm 时,反射率对比度随退火温度变化的结果,如图 4(b)所示.由图可知,退火温度从 250 °C 逐渐升高到 350 °C 的过程中,反射率对比度从 12.6% 逐渐增加至 26.6%.进一步增加退火温度至 375 °C 时,反射率对比度下降至 18.8%.根据光学存储应用标准,相变薄膜的反射率对比度大于 6% 时即可识别出对应的存储态(0 或 1),而当反射率对比度大于 15% 时,此相变薄膜就具有较好的商业应用潜能^[15].由以上分析可知,我们采用 PLD 法制备的 GeTe 相变薄膜具

有较高的反射率对比度,因而在光学相变存储领域具有较好的应用潜能.

4 结 论

本文通过 PLD 法在 Si 衬底上制备了高质量的 GeTe 相变薄膜.我们将 GeTe 薄膜在不同的温度下退火,并对其结构和光学反射率进行了表征.实验结果表明,室温沉积的 GeTe 薄膜为非晶态结构;当退火温度升高到 250 °C 时,GeTe 薄膜开始结晶.随着退火温度的增加,(202)衍射峰位逐渐向低角方向移动, $d_{(202)}$ 面间距逐渐增加,这可能与退火薄膜中存在大的压应力有关.薄膜的光学反射率测试表明我们制备薄膜的晶态和非晶态具有高的反射率对比度.以上结果表明 PLD 法制备的 GeTe 薄膜在光学相变存储领域具有较好的应用潜能.

参 考 文 献

- [1] C. Z. Wang, J. W. Zhai, X. Yao, *Mater. Rev. A*, **23** (2009), 96.
- [2] T. Gwon, T. Eon, S. Yoo, C. Yoo, E. S. Park, S. Kim, M. S. Kim, I. Buchanan, M. C. Xiao, S. Ivanov, C. S. Hwang, *Chem. Mater.*, **29** (2017), 8065.
- [3] J. Zhang, R. Huang, L. Shi, L. Wang, F. F. Wei, T. Kong, G. S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013), 063104.
- [4] M. Wuttig, N. Yamada, *Nature Mater.*, **6** (2007), 824.
- [5] J. Tominaga, Y. Saito, K. Mitrofanov, N. Lnoue, P. Fons, A. V. Kolobov, H. Nakamura, N. Miyata, *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017), 1702243.
- [6] A. A. E. Adama, X. M. Chengb, H. H. Abuelhassana, X. S. Miao, *Solid State Commun.*, **259** (2017), 19.
- [7] L. Xu, Y. Li, N. N. Yu, Y. P. Zhong, X. S. Miao, *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015), 031904.
- [8] C. Ko, Y. M. Lee, H. J. Shin, M. C. Jung, M. Han, K. Kim,

- J. C. Park, S. A. Song, H. S. Jeong, *Eur. Phys. J. B*, **66** (2008), 171.
- [9] P. D. Szkutnik, M. Aoukar, V. Todorova, L. Angélics, B. Pelissier, D. Jourde, P. Michallon, C. Vallée, P. Noé, *J. Appl. Phys.*, **121** (2017), 105301.
- [10] I. U. Arachchige, R. Soriano, C. D. Malliakas, S. A. Ivanov, M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011), 2737.
- [11] F. Tong, J. H. Hao, Z. P. Chen, G. Y. Gao, X. S. Miao, *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011), 081908.
- [12] J. Gutwirth, T. Wágner, P. Němec, S. O. Kasap, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008), 497.
- [13] I. M. Park, J. K. Jung, S. O. Ryu, K. J. Choi, B. G. Yu, Y. B. Park, S. M. Han, Y. C. Joo, *Thin Solid Films*, **517** (2008), 848.
- [14] M. Ahmadipour, M. F. Ain, Z. A. Ahmad, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28** (2017), 12458.
- [15] M. Xu, S. J. Wei, S. Wu, F. Pei, J. Li, S. Y. Wang, L. Y. Chen, Y. Jia, *J. Korean Phys. Soc.*, **53** (2008), 2265.

Structure and Optical Properties of GeTe Phase-change Films

TIAN Yonghong¹ ZHANG Min¹ XIN Xia¹
CHEN Chujun¹ WEI Fenfen² LU Hongbing^{1†}

¹ School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;

² Basic Experimental Teaching Center, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

Received date: 2017-12-14; accepted date: 2018-02-08

【Abstract】 Phase-change materials have important applications in the field of phase-change storage, due to their rapid and reversible transformations between the disordered amorphous and ordered crystalline states. In this paper, high quality GeTe phase-change films were prepared on Si substrates by pulsed laser deposition (PLD), and the structure and optical properties of the GeTe films annealed at different temperatures were characterized. X-ray diffraction results showed that the GeTe films deposited at room temperature were amorphous, and the crystallization temperature of the films was about 250 °C. With the increase of annealing temperature, the 2θ position of (202) peaks shifted to the low angle direction, and the (202) lattice plane distance increased gradually, which may be related to the large compressive stress in the crystallized films. Optical reflectivity measurements revealed that the GeTe films possessed a high reflectivity contrast between the crystalline and amorphous states. The above results suggest that the PLD-deposited GeTe films have a good potential for application in optical data storage.

Keywords: GeTe, Pulsed laser deposition, Phase-change, Optical properties

PACS: 81.07.Bc, 81.15.Fg, 81.40.Ef

[†] Project Supported by National Natural Science Foundation of China (No 11574189), the Science and Technology Program of Shaanxi Province (No 2016KJXX-15), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos GK201602006 and GK1301030694).