

无机相变信息存储材料研究新进展

New Progresses in Inorganic Phase-Change Materials for Information Storage

孙华军 侯立松 魏劲松 吴谊群

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

Sun Huajun Hou Lisong Wei Jingsong Wu Yiqun

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

摘要 硫族化合物合金 GeSbTe(GST)和 AgInSbTe 等相变材料(PCM)已经在光存储技术中得到广泛的应用,用相变电存储器件作为闪存的替代产品已成为国内外研究的热点。与此同时,相变材料在一些领域也取得了新的应用。总结了近年来国内外在相变材料的存储机制、光电存储性能的改进以及新应用等方面的最新研究成果,并展望了相变材料的研究前景。

关键词 相变材料; 纳米结构; 光电存储; 改性

Abstract Phase-change chalcogenide alloys GeSbTe and AgInSbTe have been successfully used in rewritable optical discs, and researches in the phase change memory (PCM) device as substitute for flash memory is becoming a hotspot in the field of information storage. Also, new applications of phase-change materials have been developed in the related areas. Latest experimental and theoretical results on the mechanism and improvement in the optical / electrical storage properties, as well as some new applications of phase-change materials are reviewed, and their development trend is prospected.

Key words phase-change material; nanostructure; optical/electrical storage; modification

中图分类号 TP333.4

1 引言

1968年,Standford R. Ovshinsky^[1]发现了基于多组分硫族化合物薄膜的晶态-非晶态相转变的记忆开关效应,后来称之为奥弗辛斯基电子效应的存储器或相变材料(PCM)存储器。但是材料的这一性质首先在光信息存储中得到应用,Matsushita/Panasonic^[2]20世纪80年代利用这些化合物开发了相变光盘技术,20世纪90年代后期实现了4.7 Gbit DVD-RAM的商业化。在开发过程中,发现就速度和稳定性而言Ge₂Sb₂Te₅(GST)用于DVD-RAM和AgInSbTe合金用于DVD-RW性能最佳^[3]。

相变存储器是一种非易失性存储器,能够利用电流热效应改变相变薄膜电阻进行编程;晶态时的低阻

和非晶态时的高阻分别代表数据值的1和0。高阻和低阻之间的差别在3个数量级以上,与传统类型的非易失性存储器相比,相变存储器可以提供更快的编程和读取速度,支持更多的重写周期,具有更低的生产成本,非常适用于集成,作为下一代高集成度的片上非易失性存储器具有巨大的潜力,这其中研究较多的是Ge₂Sb₂Te₅。相变光盘记录是采用短的激光脉冲在GST晶态薄膜上形成非晶态记录点,非晶态和晶态对光的反射率对比使信息点读出,晶态-非晶态的可逆转变实现信息的可擦写存储。近年的研究结果表明:相变信息存储材料Ge₂Sb₂Te₅和AgInSbTe将在超分辨技术、纳米压印光刻压模板制备和纳米结构组装等方面得到应用。本文就这种半导体相变材料存储机

制、光电存储性能的改进以及新应用等方面的最新研究成果进行总结。

2 存储机制: 外场作用下的结构-性质变化

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜作为相变光盘的记录层已得到广泛的应用, 国内外对相变非易失性存储器也有大量的研究, 但对其存储机制即在外场作用下的结构-性质变化仍然没有清晰的认识。对薄膜材料的结构和存储机制存在两种看法。Nonaka 和 Yamada 的研究表明^[4,5]: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变记录层的晶态结构近似 NaCl 型, 如图 1 所示。Te 占据面心立方的顶角和面心位置, 子格位置被 Ge, Sb 随机占据, 并且有 20% 的空位,

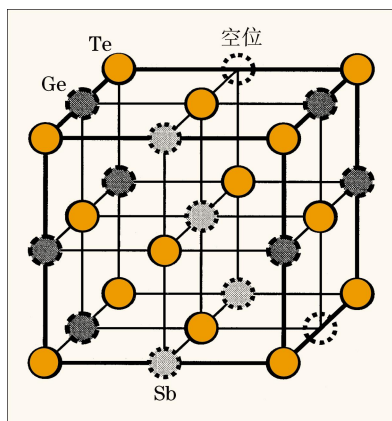


图 1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶态薄膜的 NaCl 型原子排列

空位的形成同材料的组成相关, 晶格参数为 0.602 nm, 各向同性原子位移特别大, 尤其是 Ge 和 Sb 位置。但是非晶态结构是未知的, 默认为是随机无序的岩盐结构, 层的堆垛序列为 -Sb-Te-Ge-Te-Te-Ge-Te-Sb-Te-, 稳定的 GST 晶体结构为六方相^[6], 但是激光晶化薄膜稳定结构一般认为是面心立方结

构^[7]。基于这种结构的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的快速晶化转变一般认为原因如下: 1) 在 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 相图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。

2004 年 Alexander V. 等^[8]采用 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 研究 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的结构并推测局部结构如图 2, 3 所示。1) GST 结构是扭曲的岩盐结构, 原子电荷的重新排布导致的结构扭曲变换如图 2 (a) 箭头所示。2) 在非晶化时 Ge-Te 和 Sb-Te 键的三个弱共价键 (细线所示) 断裂而三个强共价键 (粗线所示) 变短变强, 这一变化是因为 Ge 原子从晶态的八面体对称位置变成了非晶态的四面体的对称位置, 如图 3 所示。3) Ge 原子局部的伞状跳动结构变化是信息记录介质大的反射率对比度、快速响应和稳定的原因, 图 3 是激光晶化的结构转变示意图。4) 粉末衍射和同步加速辐射实验研究表明 Ge 和 Sb 占据的子格位置不是固定的, 而是位置被 Ge 和 Sb 随机占据, Te 原子占据的位置具有面心立方岩盐结构的子格, Ge 和 Sb 形成别的面心立方子格, 其余是 20% 的空位。S. Shamoto 等^[9]采用中子散射实验进一步证实 Ge 原子在非晶化过程中有大的位移。

YoungKuk Kim 等^[10]研究了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金薄膜相变过程的结构和电学性质变化, X 射线衍射 (XRD) 和扫描光电显微镜 (SPEM) 测试表明: 热处理温度大于 220 °C 时从非晶态到晶态的相转变过程中发生了相分离且表面粗糙度随温度增加而增加 (1.3 ~ 14

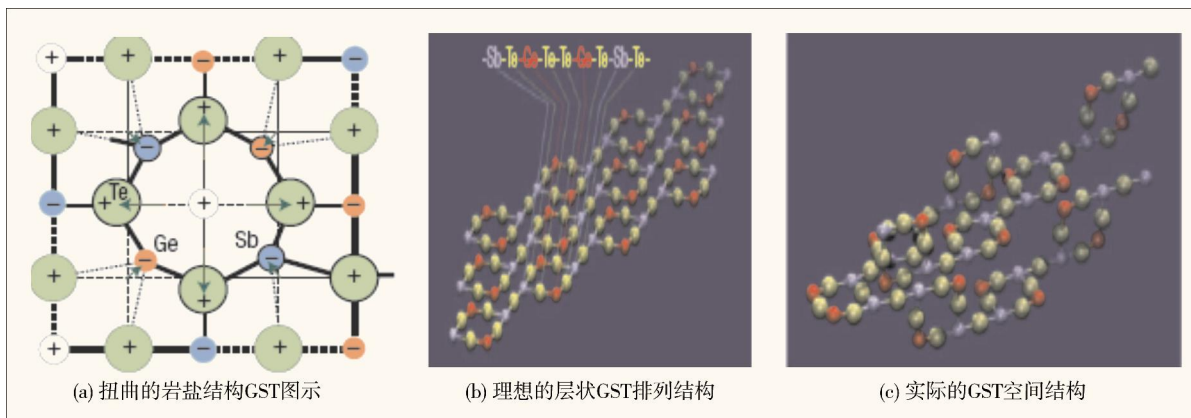


图 2 扭曲的岩盐结构的空空间结构图示

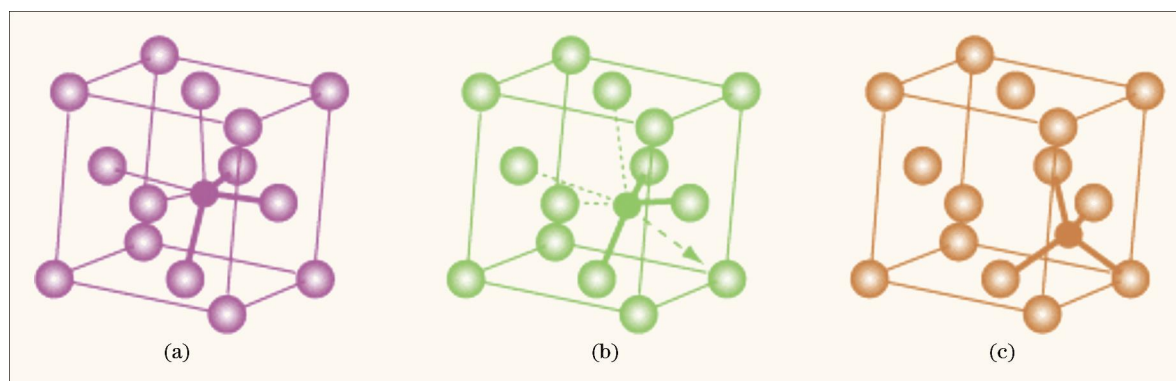


图3 Ge原子由晶态八面体对称结构(a)转换为中间光诱导态(b)最终转变为四面体对称结构的无定型态(c)的位移变化示意图(箭头指示当长而弱的Ge-Te断裂后Ge原子的受力图)^[10]

nm), 产生 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 面心立方结构, GeSb_2Te_4 斜六方结构和 Te 的六方结构, 并且电导率显著升高, 差示扫描量热仪 (DSC) 曲线确定了相转变温度为 160~170 °C, 根据 Kissinger 方程^[12] 计算出有效相变激活能为 2.5 ± 0.11 eV. Y.J.Park 等^[13] 采用透射电子显微镜 (TEM) 研究了六方 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的表面能和平衡态, 六方结构的平衡态为在主轴方向的(0001)延长形态。在 {0001}, {1 $\bar{1}$ 03} 和 { $\bar{1}$ 1 06} 面的台阶上没有断键, 具有低的表面能, 这些因素使其成为稳定的形态。

3 掺杂: 存储性能的改进

相变材料的研究与开发是相变信息存储最重要的工作。一个实用的可擦重写相变光存储材料应满足的基本要求是: 灵敏度高、相变速度快、非晶态在室温下稳定性好、较高的写/擦循环次数和擦除率, 以保证盘片的反复使用性能和使用寿命。PCM 存储器目前仍处于研发阶段, 需要解决诸如现有相变材料的改性、新型相变材料的开发、纳米尺度相变材料的结晶机制与导电机理、器件结构设计、器件中多层膜的热力学及机械性能的平衡与匹配、器件存储机制研究、减小器件操作电流的措施、器件单元性能的重复性、稳定性与失效问题、器件单元的纳米尺度化以及高密度器件芯片的制备工艺等一系列的问题, 为了满足这些要求, 最快捷可行的方案是对现有的相变材料进行掺杂改性研究, 也是近年来国内外研究的热点。

3.1 气体掺杂

在相变光存储材料中掺杂某些气体元素(例如 N_2 和 O_2), 可以明显改善相变光盘的擦除性能、室温稳定性和写/擦循环性能, 也会提高 PCM 的存储性能。

3.1.1 掺氮

赖云锋等^[14, 15]通过反应溅射的方法, 制备了 N 掺

杂的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜, 掺杂的 N 不仅束缚了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶粒的长大也提高了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶化温度, 使相转变温度由 160.33 °C 上升到 198.7 °C, 六方晶体结构相变温度上升到 376.79 °C。GST 在 DSC 曲线中没有出现六方晶体转变峰的可能原因是: 相转变是一个渐变过程, 转变中热量是缓慢释放的。而面心立方结构→六方结构转变为突变过程, 放热相对集中, 在 DSC 曲线中容易检测到放热峰 N-GST。X.S.Miao 等^[16-18]研究均表明掺杂的 N 以 GeN 的形式存在, 利用 XRD 谱线和谢乐公式计算了两种材料的平均晶粒大小, 结果表明 N 掺杂使 GST 薄膜面心立方相的平均晶粒从 9.18 nm 减小到 2.17 nm, 六方结构相的平均晶粒从 21.13 nm 减小到 14.07 nm, N 掺杂明显细化了 GST 的晶粒。由于相变存储器技术使目前“闪存”的替代升级技术, 主要用于 45 nm 以下的尺度范围^[19], 因此适当控制 GST 晶粒的长大, 使薄膜晶化后得到纳米晶薄膜, 能够降低从晶态到非晶态的编程电流, 也可降低相变光盘的激光读写功率, 使其满足纳米尺度的存储要求。由于 GeN 束缚了晶粒的长大, 也能够提高相变存储器和相变光盘的循环擦写次数, 延长相变存储器的使用寿命。

Bo Liu 等^[20]通过离子注入对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜进行了掺杂, 研究表明可根据三态变化实现三阶存储, 如图 4 所示。并且通过对 N-GST 薄膜不同热处理温度下的电阻测量发现电阻出现了两个平台, 从而验证了三阶相变存储的可能性。YoungKuk Kim^[21]等研究了 N 掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的电阻和热稳定性变化发现: 氮位于立方结构的内部, 导致一定程度的晶化温度和电阻增加, 随着掺杂量的增加, 过量氮聚集在晶界, 但这并不会使晶化温度和电阻进一步的增加; 过饱和的氮使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 不同于亚稳相面心立方结构而产生扭

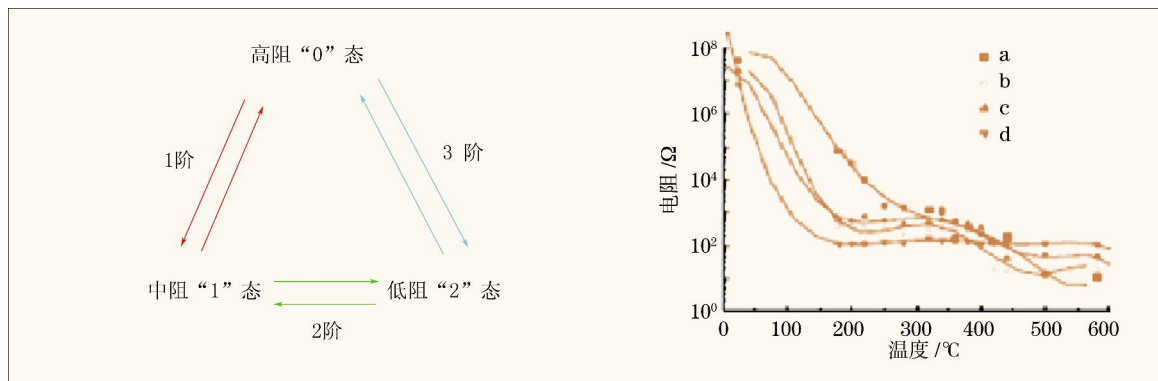


图4 氮掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 C-RAM 三阶存储(a)和电阻温度特性(b)示意图。
a, b, c, d 离子注入量依次为 $0, 6.44 \times 10^{15}, 1.93 \times 10^{16}, 4.51 \times 10^{16}$ 。

曲, X射线吸收光谱显示氮以 GeN 和 N_2 的状态稳定存在, 并且不随掺杂量和相变过程而变化。

能否采用相变材料的非晶态-面心立方态-六方态之间的转变实现三阶信息存储, Dongau Chiang 等^[22]研究表明在低的热速率作用下 GST 相变薄膜由面心立方结构到六方结构的转变, 但在激光高加热速率 (10^{10} °C/min) 作用下不会有这一转变, 刘波等^[23]采用 $\text{ZnS-SiO}(25 \text{ nm})/\text{GST}(100 \text{ nm})/\text{ZnS-SiO}(110 \text{ nm})$ 的光盘结构在不同初始化功率和转速条件下初始化光盘, 然后用 3M 胶带拉掉上面的覆盖层, 通过对初始化后的 GST 薄膜的 XRD 测试证实: 在激光作用下没有六方结构的衍射峰。进一步说明了激光作用下不会出现面心立方结构向六方结构的转变。

3.1.2 掺氧

对于氧是如何影响相变薄膜的结构和光电性能有两种不同的解释: 一种模型认为氧位于相变薄膜晶格的空位位置使晶格参数增加, 导致光、电物理性能的改变^[18, 24]; 另一种认为产生了分相 $\text{GeO}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 TeO_2 并且它们位于晶界^[25, 26]。因为氧原子远小于 Ge, Sb, Te 原子 (Ge, Sb, Te 和 O 的原子半径分别为: $0.139 \text{ nm}, 0.138 \text{ nm}, 0.143 \text{ nm}, 0.073 \text{ nm}$), 掺入的氧原子不能取代它们在 Ge-Sb-Te 晶格中的位置; 又由于 Ge-Sb-Te 四面体的空隙 (体积为 $1.11 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$) 太小, 氧原子 (体积为 $1.63 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$) 也不能完全挤入 Ge-Sb-Te 四面体中, 因此氧掺杂导致晶胞的扭曲和晶格常数的增大, 从而改变了晶格的内部势能, 使得弱约束的电子轨道的形状和尺寸发生变化, 因而引起物理常数的较大变化。在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 中掺入原子数分数为 2.0% 的氧, 使成核率增加, 完全结晶时间缩短, 并且改善了红光写/擦循环性能。但如掺氧的

原子数分数高于 2.0%, 由于氧原子在结晶过程中发生重排, 成核率下降, 完全结晶时间变长^[27]。

C. Rivera-Rodríguez 等^[28]研究发现氧掺杂的 GST 相变薄膜由于发生相分离, 使激光诱导晶化和成核时间增加而不是一突变过程, 采用调制激光脉宽诱导晶化发现 O-GST 在晶化过程反射率是一渐变过程, 如图 5 所示, 这就有可能通过调制激光脉宽实现多级存储。

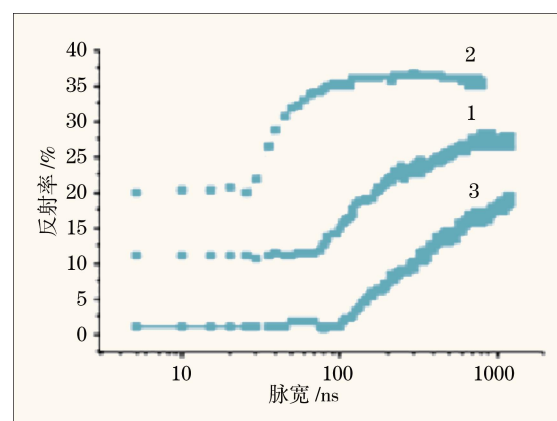


图5 氧掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜反射率和激光脉宽之间的关系。氧含量:(1) 0%, (2) 2.9%, (3) 16.4%

L.P. Shi 等^[29]采用不同激光强度静态测试相变可擦写光盘在部分晶化时产生多级反射率, 提出了光强调制多级存储的思路, 并且分析了多级反射率产生的原因是部分晶化和相变薄膜的尺寸效应。

3.2 金属掺杂

掺杂金属能够改变相变薄膜的晶化温度和晶化速率, 改善薄膜的光/电性能以满足特定的需求。文献报道的掺杂金属主要有: Ag, Sn, V, Ti, Bi, Fe, Zn, In,

Si 等。

3.2.1 掺 Ag

Ge-Sb-Te 光盘材料中掺杂少量 Ag,能提高调制度,有利于降低写入功率,提高写/擦循环次数。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶活化能随 Ag 掺杂浓度增大而增大,从而提高了薄膜晶化速率,同时面心结构向六方结构转变温度提高到 450 °C 以上,提高了光盘的稳定性。在 Ag 掺杂原子数分数为 4 % 左右时 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜具有最大的反射率对比度和较高的结晶活化能 (2.70 eV),用这种材料不但能进行红光相变 (650 nm) 光存储,也能进行蓝光相变 (405 nm) 光存储^[27]。

3.2.2 掺 Sn

虽然 Sn 是一种低熔点金属,适量的掺杂也可改善 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的光存储性能。掺入的 Sn 原子数分数在 4 % 左右可获得结晶活化能的最大值 (2.95 eV), Sn 原子数分数为 2.5 % 左右反射率对比度最大。更有意思的是,光波长为 405 nm 时反射率对比度最大 (40%),说明掺杂 Sn 对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的蓝光光存储性能的改进效果更佳^[30]。Rie Kojima 等^[31]将 Sn 掺入别的 Ge-Sb-Te 相变材料同样发现结晶活化能增大,晶化速率增加,XRD 图谱分析 Ge-Sn-Sb-Te 晶态以面心立方单相形式存在。组成为 $\text{Ge}_{2.7}\text{Sn}_{1.3}\text{Sb}_2\text{Te}_7$ 的相变记录层,厚度为 6 nm 时激光诱导晶化时间可达 50 ns,信噪比可达 50 dB,有望作为多层存储的记录层。

3.2.3 掺 V/Ti

为了满足一定条件下的使用要求,有时需要降低相变材料的结晶速度。在 Ag-In-Sb-Te 系统中掺杂 V, Ti 等对适当降低结晶速度能起到良好的效果。In-Ag-Sb-Te 相变光盘在 7 m/s 的线速度下有较高的擦除性,但在 1.4 m/s 的低线速度下擦除性较差,而在掺杂了原子数分数为 0.5 % 的 Ti 和 V 后在 1.4 m/s 的低线速度下可实现直接重写记录,而且表现出较好的可擦除性。掺杂 Ti 的作用是通过减少 AgSbTe_2 晶相的形成降低结晶分数,掺杂 V 的作用则是阻止 Ag-Te 相生成,从而降低结晶速率。结果是在光盘线速度为 1.4 m/s,读出功率 1.0 mW 条件下,写擦循环达到 1000 次后,抖动仍然小于 40 ns^[32,33]。

3.2.4 掺 Fe, Zn, Bi

Liqui Men 等^[34]为了改进 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 记录层的读出信号的稳定性,从提高 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶化温度和晶化活化能的角度出发,通过掺杂 Fe, Zn, Bi 对其光学性质、热力学特性、超分辨性能对比研究发现,读出稳定性和超分辨性能都能有显著提高,如表 1 所示。

表 1 掺杂金属 Fe, Zn, Bi 对相变记录膜热力学和光学参数的影响

		0	Fe	Zn	Bi
晶化活化能(E_a)	单层	2.51	1.52	5.46	1.00
	多层	2.98	3.42	2.96	1.49
晶化温度(T_c)	单层	433	483	542	431
	多层	444	504	552	434
光学常数		n	减小	减小	减小
		k	减小	减小	增加

注: Fe, Zn 掺杂能使读出寿命显著增加, Zn 掺杂还能使信号的读出灵敏度、超分辨性能大大提高。

其中单层: Glass/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (20 nm), 多层: Glass/ ZnS-SiO_2 (100 nm)/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ - M (20 nm)/ ZnS-SiO_2 (20 nm), M 代表 Fe, Zn, Bi; 0 代表无掺杂, 加热速率: 20 K/min, 热处理温度为 573 K, 加热 2 min。K. Wang 等^[35]认为, Bi 和 Sn 的掺杂使晶化温度降低, 产生超快的再结晶是由于弱键 (Bi-Te 和 Sn-Te) 代替了强键 (Sb-Te 和 Ge-Te), 产生高的光学对比度是由于晶态和非晶态的密度变化引起的。

3.2.5 掺 In

K. Wang 等^[36]对原子数分数为 3% In 掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的研究表明: 相转变温度 (150 °C)、相结构和晶格参数未发生变化, 晶化后伴随有小量的 In_2Te_3 晶体相, 说明发生相的分离, 导致晶化速率减小, 晶态和非晶态的光学对比度在 400~1000 nm 范围内大于 24%。

3.2.6 掺 Si

Y. Ling 等^[37]采用 Si 掺杂 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 由于硅原子半径 (0.148 nm) 接近于 Ge 原子半径 (0.152 nm), 填充了非晶态的缺陷, 使带宽增加, 添加的 Si 也减小了别的原子的扩散, 使 GeTe 和 Sb_2Te_3 在非晶态难以成簇而转变为各自的晶体相, 导致晶化能的增大, 提高了相变薄膜的热稳定性, 过量的掺杂 Si 导致 GST 薄膜的相变晶化能减小。

4 新的应用

4.1 近场超分辨技术

近场超分辨技术 (Super-resolution Near-field Structure, Super-RENS) 是近年来发展起来的一种可以实现超衍射极限信息点记录和读取的光存储技术, 它是在记录层的上面加上一层非线性光学薄膜, 聚焦光斑通过此特殊薄膜后直径有效地减小至衍射极限

以下,并在近场距离内作用于记录层上,进行近场光学记录,成为近年研究的热点,是目前最有实用化前景的光子纳米存储技术之一。

M.Kuwahara 等^[38]发现:Super-RENS 中 AgInSbTe (或 GeSbTe)的热效应起着很关键的作用。光盘转速低读出阈值也低,转速高读出阈值也高,读出阈值和转速有着线性依赖关系,超分辨读出和相变材料的熔化而导致的非线性反射率的变化有关^[39,40]。J. Tominaga 等^[41]认为超分辨的读出是由于 AgInSbTe、GeSbTe 等硫系化合物的铁电效应引起的。H.Kim 等^[42]研究了三层结构 (ZnS-SiO₂/GeSbTe/ZnS-SiO₂), (ZnS-SiO₂/PtO_x/ZnS-SiO₂)以及五层结构 (ZnS-SiO₂/GeSbTe/ZnS-SiO₂/PtO_x/ZnS-SiO₂)的只读超分辨结构光盘,发现带有相变层的三层结构具有很好的超分辨读出效果。采用红光(波长 659 nm, NA=0.6, 读出衍射极限 274 nm)可以读出 114 nm 的记录点,记录点尺寸为 150 nm 时讯号噪声比(CNR)超过 40 dB,采用五层结构 Super-RENS 的 CNR 还要略高。若采用蓝光单盘容量可达 75 Gbit, 采用三层 PtO_x 的 CNR 只有 10 dB。Inoh Hwang^[42]认为超分辨现象可能来自相变材料而不是 PtO_x, Sb-Te 共晶体系中 Sb 的含量决定晶化速度,以上实验结论说明相变材料在今后的超分辨技术中将得到重要的应用。

4.2 非易失性存储器件

相变型存储器是一种新兴的半导体存储器,具有非易失性、循环寿命长(>10¹³次)、元件尺寸小、功耗低、可多级存储、高速读取、抗辐照(抗总剂量的能力大于 1 Mrad)、耐高低温(-55~125 °C)、抗振动、抗电子干扰和制造工艺简单(能和现在的集成电路工艺很好地相匹配)等优点。PCM 被认为最有可能取代目前的 SRAM, DRAM 和 FLASH 等当今主流产品而成为未来存储器主流产品和最先成为商用产品的下一代半导体存储器件。为此,半导体行业实力最强的 Ovonyx, Intel, Samsung, STMicro electronics, Hitachi 和 British Aero space 等公司都致力于 PCM 存储器的研发。目前,用于 PCM 的相变合金材料主要有 GeSbTe, GeTeAsSi, GeTe, GeTeBi, GeSb(Cu, Ag), GeTeAs, InTe, AsSbTe, SeSbTe, PbGeSb, GeSbTeN, GeSbTeSn, AgInSbTe, GeSbTeO, AsTeAg, AuSbTe 和 AuInTe 等,而 GeSbTe 系合金则是大家公认的、研究最多的、最为成熟的相变材料。目前 PCM 存储器的关键相变材料主要以 Ge₂Sb₂Te₅ 为主,原因在于 Ge₂Sb₂Te₅ 相变材料的研究已经有 20 多年的时间,其基本性能已被产

业界所掌握,并且这种相变材料早在 1996 年之前已被成功地应用于可擦重写相变光盘中,之后又在容量更大的第二代、第三代可擦重写相变光盘中得到广泛应用,制备工艺非常成熟,并且这种材料也具有很好的电学性能,从目前的研究状况来讲,可以满足 PCM 存储器的要求;再者目前从事 PCM 研究的机构基本是国外的几家大公司,他们的研究重点都集中在 PCM 存储器的制备工艺和实现市场化的可行性等方面,而对于相变材料本身性能的研究相对要少得多,2003 年底 2004 年初出现了许多以前没有预料到的技术难题,于是各大公司又对相变材料本身的研究重新重视起来,开始尝试 GeSbTe 相变材料的掺杂改性或是研究开发其他新型相变材料^[43]。

4.3 制备母盘的的 PTM 技术

相变材料在能量高斯分布的聚焦激光束的高温区(顶端)发生相变以及发生相变的微区边缘的再结晶,使其可以得到突破光衍射极限的光刻点,加之相变材料晶态和非晶态在湿法刻蚀和等离子体刻蚀中具有速率差异使其可以组装微/纳米尺度的结构,且操作简单、成本低廉成为其应用的又一个研究热点。

传统的 DVD-ROM 母盘刻录采用了基于有机光刻胶(Organic Photoresist)的光记录模式,这是一种典型的微细光刻技术。由于母盘的记录符尺寸必须小于相应的 ROM 光盘的记录符尺寸,在 DVD-ROM 母盘刻录中采用了蓝紫色激光器和较高的数值孔径(0.8~0.9)。对于 BD-ROM 的母盘刻录而言,要求最小的记录符小于 150 nm,这对传统的激光束母盘刻录方法提出了极大的挑战。利用无机光刻胶(Inorganic Photoresist)的热记录原理进行母盘刻录成为一个研究热点,PTM (Phase Transition Mastering)就是一种典型的基于热记录模式的母盘刻录技术。它利用高斯分布的聚焦激光束的高温区(顶端)将引起相变材料的相变反应,转为晶态的部分材料形成记录符。因此 PTM 母盘刻录可以获得比聚焦激光斑点更小的记录符。图 6 给出了 PTM 母盘刻录的示意图。可以看出,激光波长同样为 405 nm 的情况下,PTM 母盘刻录所得到的记录符尺寸显著小于传统 DVD 母盘刻录所得到的记录符尺寸。采用 PTM 母盘刻录技术的另一突出优点在于简化 BD-ROM 的母盘刻录步骤。索尼公司提供的资料显示,PTM 母盘刻录仅需要 5 个步骤,而传统的 DVD-ROM 母盘刻录需要 12 个步骤,这将大大降低 BD-ROM 光盘生产的成本^[44]。

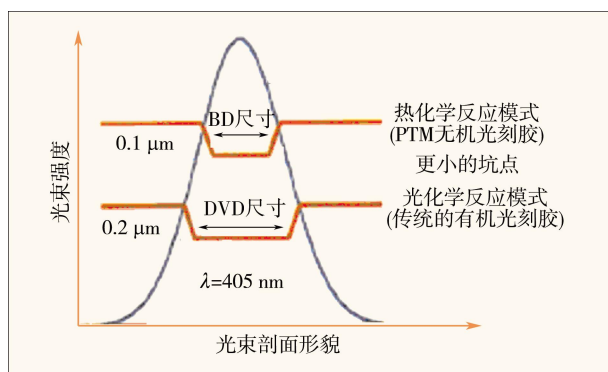


图 6 PTM 母盘刻录的原理图

4.4 微/纳米结构组装

相变材料的相变特性和刻蚀选择性使其在微/纳米结构组装方面成为又一个研究热点, K.Y. Yang 等^[45]研究了采用紫外压印纳米光刻方法制备相变材料压印模板。点的尺度为从 200 nm~2 μm, 如图 7 所示。说明相变材料能够被垂直的反应离子刻蚀, 具有很好的刻蚀选择性和微/纳米尺度结构的组装和集成。

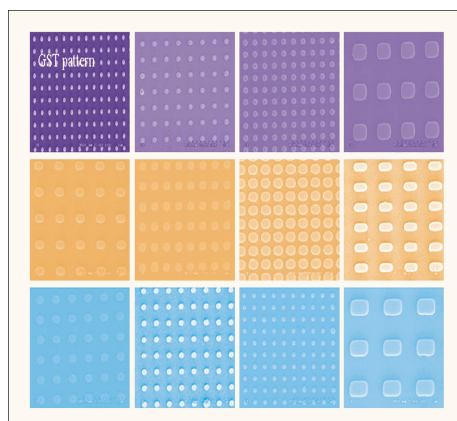


图 7 紫外纳米压印光刻在 GST 薄膜上获得的扫描电子显微镜(SEM)图形

S.M. Yoon 等^[46]采用高密度等离子体刻蚀系统研究了不同晶体状态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜分别在 Ar/Cl_2 和 Ar/CHF_3 气氛下刻蚀速率的差异: Ar/Cl_2 气氛下非晶态刻蚀速率明显大于晶态, 而在 Ar/CHF_3 气氛下非晶态薄膜的刻蚀速度略大于晶态, 对于晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在 SiO_2 基底和 Ar/Cl_2 气氛中有很好的刻蚀选择性, 而在 TiN 基底上刻蚀选择性较差; 在 Ar/CHF_3 气氛中对两种基底刻蚀选择性则恰好相反, 并且刻蚀后薄膜的成分变化很小可以忽略, 相变材料这种优良选择性刻蚀为相变存储器(PCRAM)的加工和集成提供了很好

的条件。S.M. Yoon 等^[47]在随后的实验中进一步优化刻蚀条件, 获得了几十纳米尺度的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的点和线图, 如图 8 所示。

Y. Lin 等^[48]采用波长为 800 nm 的飞秒激光通过

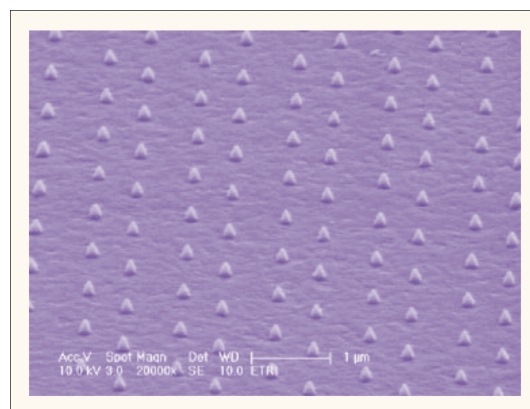


图 8 等离子体刻蚀 GST 的纳米点 SEM 图

微透镜阵列辐照 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 相变薄膜, 使作用点发生从非晶态到晶态的变化, 然后利用非晶态和晶态在 NaOH 中腐蚀速率差异将样品在碱液选择性刻蚀出大量最小尺度约 50 nm 的纳米结构。图 9 为激光功率为 200 mW 不同激光脉宽下组装的纳米结构点阵。这种结构变化规律被解释为相变材料的多光子吸收和超短飞秒激光脉宽作用的结果。

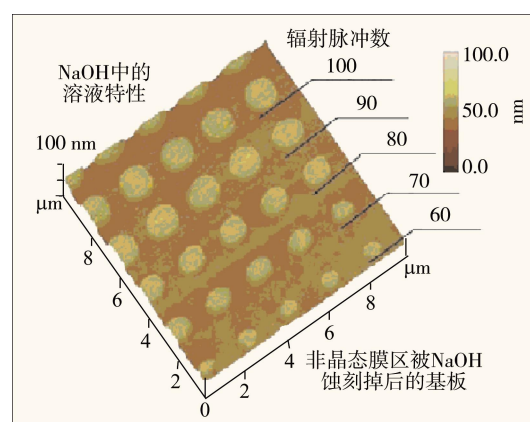


图 9 GST 薄膜在不同激光脉宽组装的纳米结构阵列的原子力显微镜(AFM)图

Toshimichi 等^[49]采用如图 10(b)所示的膜层结构和激光波长为 405 nm, 数值孔径为 0.65 的写入装置在 DVD-RW 盘片上写入数据, 利用 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶态和非晶态在 NaOH 溶液中的选择性腐蚀同样获得了如图 10(a)所示的纳米点结构。

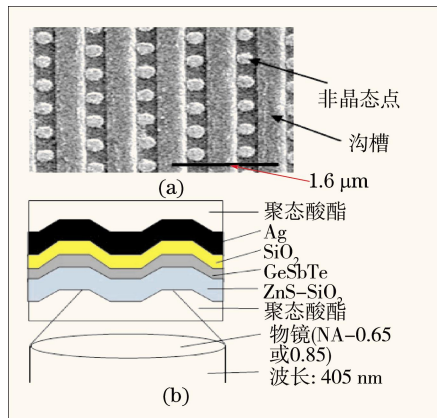


图 10 利用相变材料选择性刻蚀组装纳米点的 SEM 图

5 展望

相变存储材料作为一种性能优异的材料成为国内外研究的热点,但目前对于相变材料晶态/非晶态

的结构、掺杂物的形态、掺杂改性的内在本质、对激光和脉冲电流晶化的快速响应、空位及扭曲的面心立方结构和物理性能之间的内在联系以及亚稳态稳定存在的本质还没有一个很清晰的认识,对于这一优异的半导体材料的应用也在不断的研究之中,这需要科研人员对相变材料性能和应用进行精细的研究和开发。

收稿日期:2007-12-11

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2007CB935402)、国家自然科学基金(50502036 和 60644002)资助项目。

作者简介:孙华军(1975-),男,陕西人,博士研究生,主要从事光电子薄膜材料的研究。

E-mail:shj888@tom.com

导师简介:侯立松(1944-),男,研究员,博士生导师,主要从事信息光电子材料和技术的研究。

E-mail:lisongh@mail.shenc.ac.cn

— 参考文献 —

- 1 Standford R.Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures [J]. *Phys Rev. Lett.*, 1968, **21**(20):1450~1453
- 2 T. Ohta. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk [J]. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2001, **3**(3): 609~626
- 3 Alexander V. Kolobov. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors [M]. Berlin:Wiley-VCH, 2003: 310~326
- 4 Toshihisa Nonaka, Gentaro Ohbayashi, Yoshigaru Toriumi *et al.*. Crystal structure of GeTe and Ge₂Te₂Te₅ meta-stable phase[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **370**(2000):258~261
- 5 Noboru Yamada, Toshiyuki Matsunaga. Structure of laser-crystallized Ge₂Sb₂+xTe₅ sputtered thin films for use in optical memory[J]. *Jpn. J.Appl. Phys.*, 2000, **88**(12):7020~7028
- 6 I. I. Petrov, R.M. Imamov, Z.G. Pinsker. Electronographic determination of the structures of Ge₂Sb₂Te₅ and GeSb₄Te₇ [J]. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1968, **13**:339~344
- 7 Gonzalez-Hernandez J, Lopez-Cruz E, Yanez-Limon M. *et al.* Free carrier absorption in the Ge:Sb:Te system [J]. *Solid State. Commun.*, 1995, **95**:593~596
- 8 Alexander V.Kolobov, Paul Fons, Anatoly I. Frenkel *et al.*. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media [J]. *Nat. Mater.*, 2004, **3**(10):703~708
- 9 S. Shamoto, N. Yamada, T. Matsunaga *et al.*. Large displacement of germanium atoms in crystalline Ge₂Sb₂Te₅ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(8):081904~081906
- 10 Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Junji Tominaga *et al.*. Why phase-change media are fast and stable: a new approach to an old problem[J]. *Jpn. J.Appl. Phys.*, 2005, **44**(5B):3345~3349
- 11 YoungKuk Kim, S. A. Park, J. H. Baeck *et al.*. Phase separation of a Ge₂Sb₂Te₅ alloy in the transition from an amorphous structure to crystalline structures[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, **24**(4):926~933
- 12 Homer E. Kissenger. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)*, 1956, **57**(4):217~221
- 13 Yu Jin Park, Jeong Yong Lee, Yong Tae Kim. Surface energy and the equilibrium shape of hexagonal structured Ge₂Sb₂Te₅ grain[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(20):201905
- 14 赖云锋, 冯洁, 乔保卫等. 氮掺杂 Ge₂Sb₂Te₅ 相变存储器的多态存储功能[J]. *物理学报*, 2006, **55**(8):4347~4352

- 15 Lai Yunfeng, Qiao Baowei, Feng Jie *et al.*. Nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films for nonvolatile memory [J] *J. Electron. Mater.*, 2005, **34**(2):176~181
- 16 X.S. Miao, T.C. Chong, L. P. Shi *et al.*. Properties and reactive sputtering parameters of GeN film for high-density phase-change optical disk[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(3B):1581~1584
- 17 R. Kojima, T. Kouzaki, T. Matsunaga *et al.*. Quantitative study of nitrogen doping effect on cyclability of Ge-Sb-Te phase-change optical disks [C]. *SPIE*, 1998, **3401**:14~23
- 18 Tae Hee Jeong, Myong R.Kim, Hun Seo *et al.*. Crystal structure and microstructure of nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Film[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(5A):2775~2779
- 19 S. Lai. Status of the phase change memory and its future [C]. *IEDM '03 Technical Digest*, 2003, 255
- 20 Bo Liu, Ting Zhang, Jilin Xia *et al.*. Nitrogen-implanted $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film used as multilevel storage media for phase change random access memory[J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2004, **19**(6):61~64
- 21 Young Kuk Kim, Uk Hwang, Yong Jai Cho *et al.*. Change in electrical resistance and thermal stability of nitrogen incorporated $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(2):021908
- 22 Dongau Chiang, Tzuan Reng Jeng, Der Ray Huang *et al.*. Kinetic crystallization behavior of phase-change medium [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3B):1649~1651
- 23 刘波, 阮昊, 干福熹. 激光致溅射沉积 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶行为研究[J]. *无机材料学报*, 2002, **17**(3):637~640
- 24 Tae Hee Jeong, Hun Seo, Kwang Lyul Lee *et al.*. Study of oxygen-doped GeSbTe film and its effect as an interface layer on the recording properties in the blue wavelength [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(3B):1609~1612
- 25 Atsushi Ebina, Masao Hirasaka, Kenji Nakatani. Oxygen doping effect on Ge-Sb-Te phase change optical disks[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, **17**(6):3463~3466
- 26 Ayo Takase, G0 Fujinawa, Atsushi Ebina *et al.*. Crystal structure of oxygen/nitrogen-doped GeSbTe phase-change media: investigation using grazing incidence X-ray diffraction[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(4A):2189~2190
- 27 顾四朋. 掺杂(O_2 , Sn, Ag)Ge-Sb-Te 相变薄膜的制备和性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 54~56
- 28 C. Rivera-Rodríguez, E. Prokhorov, Yu. Kovalenko *et al.*. Study of laser crystallization and recording properties of oxygen doped Ge: Sb: Te films[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**(1-4):545~549
- 29 Lu Ping Shi, Tow Chong Chong, Pik Kee *et al.*. Study of the multi-level reflection modulation recording for phase change optical disks[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(2B):733~736
- 30 顾四朋, 侯立松, 赵启涛等. 掺 Sn 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变存储薄膜的光学性质[J]. *光学学报*, 2004, **24**(6):735~738
- 31 Rie Kojima, Noboru Yamada. Acceleration of crystallization speed by Sn addition to Ge-Sb-Te phase-change recording material[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(10):5930~5937
- 32 Tokuhiko Handa, Junji Tominaga, Susunu Haratani *et al.*. In-Ag-Te-Sb phase change recording media at compact disk linear velocity[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(11B):5226~5229
- 33 Sang Y.Kim, Sang J.Kim, Hun Seo *et al.*. Complex refractive indices of GeSbTe-alloy thin films: effect of nitrogen doping and wavelength dependence[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3B):1713~1714
- 34 Liqiu Men, Junji Tominaga, Hiroshi Fuji *et al.*. The effects of metal-doped GeSbTe films on light scattering-mode super-resolution near-field structure (Super-RENS)[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(3B):1629~1633
- 35 K. Wang, C. Steimer, D. Wamwang *et al.*. Influence of doping upon the phase change characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. *Micro. Technol.*, 2007, **13**:203~206
- 36 K. Wang, C. Steamer, D. Wamwangi *et al.*. Effect of indium doping on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films for phase-change optical storage[J]. *Appl. Phys. A*, 2005, **80**:1611~1616
- 37 Y. Ling, Y. Y.Lin, Bw Qiao *et al.*. Effects of Si doping on phase transition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films by in situ resistance measurements[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(12):349~351
- 38 M.Kuwahara, T.Shima, A.Kolobov *et al.*. Thermal origin of readout mechanism of light-scattering super-resolution near-field structure disk[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(1AB):8~10
- 39 Yon D., Kim H., Hwang I. Super resolution read only memory disc using super-resolution near-field structure technology[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(7B):4945~4948
- 40 H.K. Kim, I. Hwang, J. H. Kim. Phase change super resolution near field structure ROM [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(5B):3605~3608
- 41 J. Tominaga, T. Shima, M. Kuwahara *et al.*. Ferroelectric catastrophe: beyondnanometre-scale optical resolution[J].

- Nanotechnology*, 2004, **15**:411~415
- 42 I. Hwang. Phase change materials in super-RENS disk[J]. *IEEE Transactions On Magnetics*, 2005, **41**(2):1001
- 43 封松林, 宋志棠, 刘波等. 硫系化合物随机存储器研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2004, (4):39~46
- 44 胡华. BD 光盘的物理格式及关键技术(I)[J]. *记录媒体技术*, 2006, (7&8):43~49
- 45 K.Y. Yang, S.H. Hong, D.K. Kim *et al.*. Patterning of Ge₂Sb₂Te₅ phase change material using UV nano-imprint lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, **84**:1~4
- 46 S.M. Yoon, N.Y. Lee, S.O. Ryu. Etching characteristics of Ge₂Sb₂Te₅ using high-density helicon plasma for the nonvolatile phase-change memory applications[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(27):869~872
- 47 S.M. Yoon, K.J. Choi, Y.S. Park. Dry etching of Ge₂Sb₂Te₅ thin films into nanosized patterns using TiN hard mask[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(40):1080~1083
- 48 Y. Lin, M.H. Hong, T.C. Chong. Ultrafast-laser-induced parallel phase-change nanolithography[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(4):041108
- 49 Toshimichi Shintani, Yumiko Anzai, Hiroyuki Minemura *et al.*. Nanosize fabrication using etching of phase-change recording films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(4):639~641

2008 高精度几何量光电测量与校准技术 研讨会通知

2008 年 5 月 29 日 ~ 6 月 1 日 中国·西安

近代光学、电子学技术的进步推动了量测量技术向着高精度、高效率的方向迅速发展。各种精密光学测量技术、仪器以及方法在工业生产、国防科技、仪器仪表等方面有着广泛的应用。随着武器系统及武器装备不断向高精度发展,国防领域更加迫切需要几何量测量与校准技术的研发应用。为了进一步促进国防科研单位和计量测试单位的紧密合作,提高我国几何量测量技术水平,在应用和研发单位的强烈需求下,中国宇航学会光电技术专业委员会特组织“2008 年高精度几何量光电测量与校准技术”研讨会。

届时组委会将邀请清华大学金国藩院士、天津大学叶声华院士担任大会主席,出席会议并分别就“现代光学与光电测试仪器现状与发展动向”、“几何量自动测量与分选”作特邀专家报告。另外组委会还将邀请来自哈尔滨工业大学、北京理工大学、南京理工大学、深圳大学、西安应用光学研究所、北京航天计量测试技术研究所、北京长城计量测试技术研究所、北京自动化控制设备研究所、长春光机所、成都光电所等单位的 20 余位一线技术专家及学术带头人到会作特约报告。为了得到更好的收益,专家在作报告的同时,还将现场解决代表提出的问题并进行讨论。

这是精密光学几何量测量技术领域学术精英与工程专家汇聚的一次盛会,您将与专家、学者面对面交流探讨关键技术、互通资讯、交流成果,诚挚邀请从事本领域科研及技术应用研究的专家、学者、工程技术人员届时参会!会议同期将举办精密光学测量仪器及设备的产品展示。

会议主席: 金国藩院士 叶声华院士

主办单位: 中国宇航学会光电技术专业委员会

承办单位: 中国航天科工集团第三研究院第八三五八研究所

协办单位: 北京自动化控制设备研究所

西安应用光学研究所

北京航天计量测试技术研究所

北京长城计量测试技术研究所

哈尔滨工业大学超精密光电仪器工程研究所

清华大学精密仪器与机械学系

通信地址:天津市南开区 225 信箱 32 分箱,300192 电子信箱:wudi@cnoenet.com,office9info@vip.sina.com

秘书处负责人:赵雪燕 联系电话:022-23009869 秘书处联系人:李瑾/吴迪/刘艳 联系电话:022-23669275,022-23009708

编辑部联系人:黄霏 联系电话:022-23009840