

文章编号: 1000-324X(2002)06-1258-05

Ge-Sb-Te-O 相变薄膜的结晶动力学研究

顾四朋, 侯立松

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 用磁控溅射法制备了 Ge-Sb-Te 和 Ge-Sb-Te-O 相变材料薄膜, 由热处理前后薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 发现, 热处理使薄膜发生了从非晶态到晶态的相变. 通过非晶态薄膜粉末的示差扫描量热 (DSC) 实验测出不同加热速率条件下的结晶峰温度, 并计算了材料的摩尔结晶活化能、原子激活能和频率因子. 根据结晶动力学结晶活化能 E 判断得出结论: 与 Ge-Sb-Te 相比, 掺杂氧后的 Ge-Sb-Te 更容易析晶, 具有更快的结晶速率.

关键词: Ge-Sb-Te 相变薄膜; 氧掺杂; XRD; DSC; 结晶动力学

中图分类号: O 795 **文献标识码:** A

1 引言

自从七十年代 Ovshinsky 等人^[1]首次报道了 Te 基合金能够用于相变光存储以来, 许多科学家都致力于这方面的研究, 涌现了一批具有可逆光存储性能的相变材料. 作为非常有存储潜力的相变光存储介质, Ge-Sb-Te 三元系统材料得到了人们的广泛关注. 为了适应越来越快的写/擦存储速度, 如何提高相变材料的结晶速率成为了当今重要的研究课题, 其中对相变材料组分的掺杂是比较有效的手段之一. Guo-fu Zhou 等人^[2]在记录层 (Ge-Sb-Te) 中用反应溅射的方法掺杂一定量的氧 (约为 2at.%), 发现记录膜的成核速率增加, 结晶时间减少, 提高了光盘的存储速率. 然而, 对于氧掺杂后相变材料的结晶动力学的研究却未见报道, 而研究掺杂对结晶动力学的影响对于提高存储速度非常重要, 并对进一步改善相变光盘的存储性能具有一定的指导意义.

本文在非等温过程中利用 DSC (differential scanning calorimetry) 技术研究了在没有和氧掺杂情况下的 Ge-Sb-Te 结晶动力学, 发现材料的结晶活化能在氧掺杂后有一定的增大, 验证了氧掺杂能提高结晶速率.

2 实验方法

2.1 样品制备

氧掺杂 Ge-Sb-Te 薄膜样品采用射频溅射方法在室温下制备, 利用调节氧分压来控制薄膜中的氧含量. Ge-Sb-Te ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) 合金靶由日本三菱材料提供. 基板选择两面抛光的 K9 玻璃, 直径和厚度分别为 30 和 1.2mm. 由于我们得出在氧分压为 0.05Pa 时的样品热处理前

收稿日期: 2001-10-29, 收到修改稿日期: 2001-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (59832060)

作者简介: 顾四朋 (1977-), 男, 硕士研究生. E-mail: gusipeng@hotmail.com

后反射率对比度最好(另文报道), 所以本文中氧掺杂时氧分压为 0.05Pa. 溅射工艺参数列于表 1.

表 1 溅射工艺参数
Table 1 Sputtering parameters

Target	Ge-Sb-Te
Target diameter/mm	200
Substrate	K9 glass
Sputtering gas	Ar(99.999%), O ₂ (99.999%)
Sputtering gas pressure/Pa	0.6
Sputtering background pressure/Pa	$<6.0 \times 10^{-4}$
Sputtering power	150W

2.2 样品测量

利用 Rheometric Scientific DSC-SP 在不同升温速率下测量第一结晶温度峰值研究结晶动力学过程, 实验过程中通入 N₂ 进行保护. 利用 D/MAX2550V X 衍射分析仪对热处理前后薄膜的结构变化进行了测定.

3 理论基础

由 Johnson 和 Mehl 及 Avrami 提出的晶化转变动力学理论^[3], 其基本表达式为:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

x 为晶化体积分数; t 为时间; n 是与析晶反应机理有关的积分常数, 和晶体生长的维度有关; k 为有效总反应速率. 通常表达为 Arrhenian 温度关系式:

$$\ln k = \ln \nu(-E/RT) \quad (2)$$

ν 为频率因子; E 为描述整个晶化过程的活化能; R 为标准气体常数; T 为温度.

对于非等温过程, 升温速率恒定为 $\alpha = dT/dt$, 研究不同升温速率的结晶峰值的变化. 温度升高函数为:

$$T = T_0 + \alpha t \quad (3)$$

T_0 为起始温度; t 为时间; T 为经过时间 t 后的温度.

由 (1)(3) 可得 x 的表达式:

$$x = 1 - \exp\{-[k(T - T_0)/\alpha]^n\} \quad (4)$$

对 (4) 式两边取二次对数后得:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k(T - T_0) - n \ln \alpha \quad (5)$$

应用于非等温结晶过程, k 由 Arrhenian 温度表达式表达, 则 (5) 式表示为:

$$[-\ln(1-x)]^{1/n} = \frac{\nu E}{R\alpha} \int_{E/R_0}^{\infty} \frac{\exp-(E/RT)}{E/RT} d(E/RT) \quad (6)$$

(6) 式有不同的表达方法, 我们用 Chen 的方程^[4]来计算结晶活化能 E : 在一系列升温速率下, 晶化体积分数 x 固定 (在放热峰值时为定值 x^p), T 取值为 T_p (结晶峰温度):

$$\ln(T_p^2/\alpha) = \ln(E/R) - \ln \nu + \frac{E}{R} \frac{1}{T_p} \quad (7)$$

因此:

$$\frac{d\ln(T_p^2/\alpha)}{d(1/T_p)} \Big|_{x=x_p} = \frac{E}{R} \quad (8)$$

(7) 式即为等温 JMA(Johnson-Mehl-Avrami) 公式在非等温条件下的推广形式, 称之为修正 JMA 方程. 由推导过程可知, 基本表达式(1)的假设为单位体积内的晶核形成速率和晶体生长速率符合温度的 Arrhenius 表达式, 以及 $E/RT > 20^{[3]}$, 这些对均匀成核的 Ge-Sb-Te 相变材料是符合的.

由 (7)(8) 可得: $\ln T_p^2/\alpha$ 对 $1/T_p$ 作图是斜率为 E/R 截距为 $\ln(E/R) - \ln \nu$ 的直线, 由此可求出结晶活化能 E 及频率因子 ν .

4 实验结果和讨论

4.1 结构变化

热处理前后薄膜 X 射线衍射 (XRD) 如图 1 所示. 1(a) 为热处理前沉积态薄膜的 XRD 图, 表明沉积态薄膜是非晶态. 1(b) 为薄膜在 275°C 真空热处理后的 XRD 图, 发现各个薄

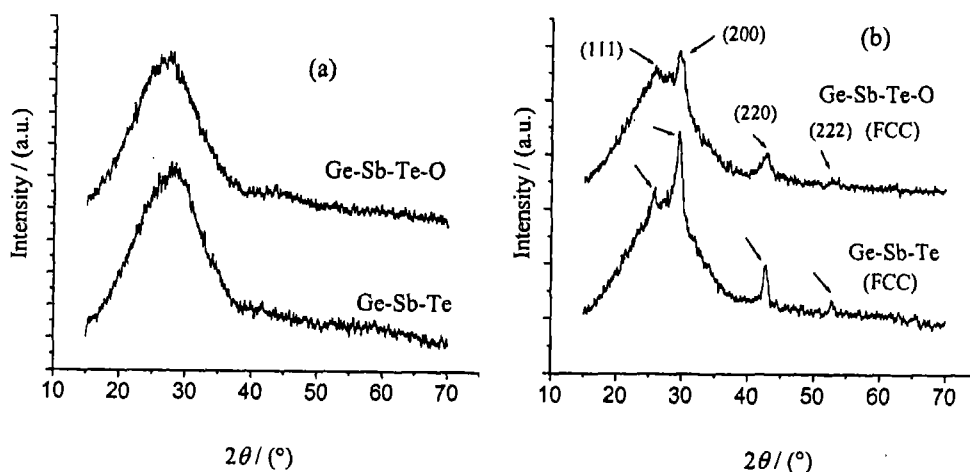


图 1 沉积态薄膜材料在热处理前 (a) 和热处理后 (b) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of the film materials in (a) as-deposited and (b) heat-treated states

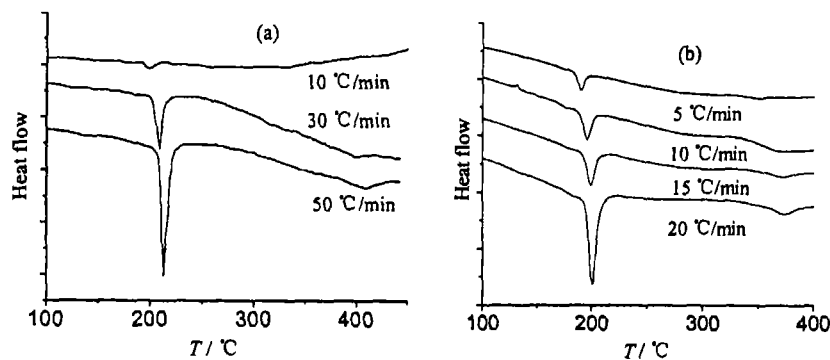


图 2 Ge-Sb-Te 和 Ge-Sb-Te-O 薄膜材料不同加热速率下 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of film materials at different heating rates

(a) Ge-Sb-Te; (b) Ge-Sb-Te-O

膜热处理后有明显的晶态 Ge-Sb-Te FCC 结构衍射峰出现. 说明经过热处理薄膜发生了由非晶态到晶态的相变. Ge-Sb-Te-O 样品没有发现氧化物的存在, 估计是氧含量过小, 在 XRD 图上没有显示出来. 而我们通过光谱分析发现 (另文报道), Ge-Sb-Te-O 样品的反射率对比度比 Ge-Sb-Te 要大 7% 左右, 说明其潜在光存储性能更好, 更适合用作相变光存储介质.

4.2 DSC 实验结果

图 2 给出了不同升温速率下非晶态薄膜粉末的 DSC 分析. DSC 曲线上结晶峰的出现证明了非晶 Ge-Sb-Te-O 和 Ge-Sb-Te 样品的热致相变过程. 由 (8) 式作出样品 $\ln T_p^2 \sim 1/T_p$ 的关系图, 见图 3.

表 2 给出了不同升温速率下两个样品的晶化温度. 由此可以看出, 结晶温度随着加热速率的增加而增加.

由公式 $Y = A + B \times X$ 替代由理论分析中 (7) 式进行线性模拟, 得出模拟结果见于表 3 (其中 A 代表 $\ln(E/R) - \ln \nu$, B 代表 E/R , A error、 B error 分别代表 A 、 B 的线性模拟误差).

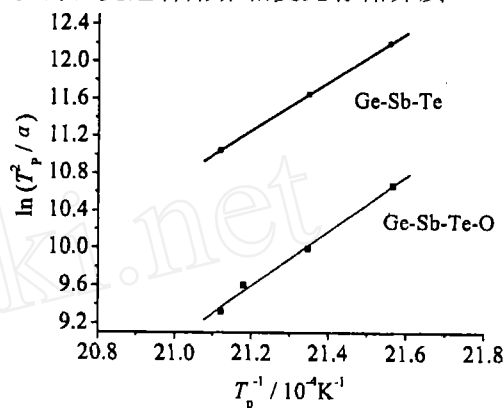


图 3 Ge-Sb-Te-O 和 Ge-Sb-Te 薄膜材料的 $\ln T_p^2 \sim 1/T_p$ 关系图

Fig. 3 Plot of $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs $1/T_p$ of Ge-Sb-Te-O and Ge-Sb-Te film materials

表 2 不同升温速率下 Ge-Sb-Te-O 和 Ge-Sb-Te 薄膜材料的结晶峰温度

Table 2 Crystallization temperature of the Ge-Sb-Te-O and Ge-Sb-Te film materials obtained from DSC measurements

	Scanning rate/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	5	10	15	20
	Peak crystallization temperature/ $^{\circ}\text{C}$	190.21	195.45	199.15	200.45
Ge-Sb-Te	Scanning rate/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	10	30	50	
	Peak crystallization temperature/ $^{\circ}\text{C}$	197.16	206.61	212.00	

表 3 线性模拟结果

Table 3 Linear regression for data

	A	A error	B	B error
Ge-Sb-Te	-44.02548	0.05874	2.60764	0.00275
Ge-Sb-Te-O	-49.10368	3.59579	2.76886	0.06874

由表 3 分别求出样品的结晶活化能 E 及频率因子 ν , Ge-Sb-Te: 摩尔结晶活化能 E 为 $2.17 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 误差为 $2.29 \times 10^2 \text{ J/mol}$; 原子激活能为 2.25 eV , 误差为 0.002 eV ; 频率因子 ν 为 $3.78 \times 10^{23} \text{ min}^{-1}$, 误差为 $2.16 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$. Ge-Sb-Te-O: 摩尔结晶活化能 E 为 $2.30 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 误差为 $5.72 \times 10^3 \text{ J/mol}$; 原子激活能为 2.39 eV , 误差为 0.059 eV ; 频率因子 ν 为 $5.84 \times 10^{25} \text{ min}^{-1}$, 误差为 $1.57 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$.

根据析晶动力学结晶活化能 E 判据可知: 非晶态处于能量较高的亚稳态, 晶态则是能量较低的稳定态, 结晶活化能越大, 非晶态积聚的势能越大, 产生的析晶倾向就越大, 因

此结晶活化能越大越容易析晶^[5]. 由此我们由上面计算出的结晶活化能得出结论为掺杂氧后的 Ge-Sb-Te 相变材料更容易析晶, 这与 Guo-fu Zhou 等人^[2]的实验结果是一致的. 因此 Ge-Sb-Te-O 相变材料具有更高的结晶速率, 能进一步改善 Ge-Sb-Te 相变材料的存储速率.

5 结论

通过磁控溅射制备的 Ge-Sb-Te 和 Ge-Sb-Te-O 相变薄膜材料的 X 射线衍射 (XRD) 发现, 经过热处理后薄膜发生了从非晶态到晶态的相变. 由不同升温速率下非晶态薄膜粉末的差热 (DSC) 分析发现, 结晶温度随着加热速率的增加而增加, 并计算出了材料的摩尔结晶活化能、原子激活能和频率因子分别为: (Ge-Sb-Te) $2.17 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、 2.25 eV 及 $3.78 \times 10^{23} \text{ min}^{-1}$, (Ge-Sb-Te-O) $2.30 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、 2.39 eV 、 $5.84 \times 10^{25} \text{ min}^{-1}$. 根据析晶动力学结晶活化能 E 判据得出结论为掺杂氧后的 Ge-Sb-Te 相变材料更容易析晶, 与 Ge-Sb-Te 相比, Ge-Sb-Te-O 相变材料具有更快的结晶速率.

致谢 实验过程中得到了刘波博士和曹国喜博士的大力协助, 特提出感谢.

参考文献

- [1] Ovshinsky S R. *J. Non-Crystalline Solids*, 1970, **2**: 99–106.
- [2] Zhou Guo-Fu, Bernardus A. J. Jacobs. *Jpn. J. Appl. Phys*, 1999, **38** (3B): 1625–1628.
- [3] Yinnon H, Uhlmann D R. *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, **54**: 253–275.
- [4] Chen H S. *J. Non-Crystalline Solids*, 1978, **27**: 257–263.
- [5] Zhao Xiujuan, Sakka S. *J. Non-Crystalline Solids*, 1987, **95&96**: 253–275.

Crystallization Kinetics of Ge-Sb-Te-O Phase-Change Thin Films

GU Si-Peng, HOU Li-Song

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

Abstract: Ge-Sb-Te and Ge-Sb-Te-O thin films were prepared by RF-sputtering. XRD spectra of the films in as-deposited and heat-treated states show that the films changed from amorphous to crystalline states due to heat-treatment. By using DSC data of the amorphous film materials, measuring the peak temperature of crystallization at different heating rates, the activation energies and frequency factors were calculated. The experimental results show that sample Ge-Sb-Te-O has a higher value of activation energy than sample Ge-Sb-Te, so oxygen-doping can improve the crystallization rate of Ge-Sb-Te phase-change material.

Key words Ge-Sb-Te phase-change films; oxygen-doping; XRD; DSC; crystallization kinetics