

ZnO 掺杂对 ZnSb 相变薄膜结构和电学特性的影响

吴德振, 周细应, 邱小小, 郝艳, 刘银杰

(上海工程技术大学, 上海 201620)

摘要: **目的** 通过掺杂不同量的 ZnO 提升 ZnSb 相变薄膜的晶化温度和晶态膜电阻。**方法** 采用磁控溅射双靶共溅方式制备不同含量 ZnO 掺杂的 ZnSb 薄膜, 使用真空四探针设备原位测试薄膜电阻随温度的变化情况, 用 EDS、DSC、XRD、Raman、FESEM、UV-Vis 分别对薄膜的成分、晶化温度和熔点、掺杂薄膜的结构、薄膜厚度、表面形貌以及光学带隙进行分析。**结果** ZnO 掺杂量为 1.6% 时, ZnO 掺杂提升了薄膜的晶化温度和晶态薄膜的电阻, 并抑制了 ZnSb 晶粒的长大。薄膜的晶化温度由 253 °C 提升至 263 °C, 光学带隙由 0.37 eV 提升至 0.38 eV, 掺杂薄膜晶粒大小为 20 nm 左右, 远低于未掺杂的 50 nm。掺杂薄膜内的 O 原子更易与 Sb 结合, 过多的 ZnO 掺杂会使薄膜结晶后形成 Sb_2O_3 晶粒, 使薄膜的晶化温度下降。**结论** 低含量 ZnO 掺杂的 ZnSb 薄膜具有更高的晶化温度、更细小的 ZnSb 晶粒以及更高的膜电阻; 过量的 ZnO 掺杂使薄膜在结晶后产生分离的 Sb_2O_3 相, 恶化薄膜性能。

关键词: 相变薄膜; 电学特性; 晶化温度; 结构变化

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0347-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.040

Effect of doping ZnO on the Structure and Electrical Characteristics of ZnSb Phase Change Film

WU De-zhen, ZHOU Xi-ying, QIU Xiao-xiao, HAO Yan, LIU Yin-jie

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, china)

ABSTRACT: The work aims to increase the crystallization temperature and crystalline sheet resistance of ZnSb film by doping different amounts of ZnO. These doped ZnSb films of different ZnO content have been deposited by magnetron sputtering. The relationships between sheet resistance and temperature of films were measured by vacuum in situ four-probe device. Chemical composition, microstructure, crystallization and melting temperature, film thickness and surface morphology, and optical band gap were analyzed by using EDS, XRD, Raman, DSC, FESEM and UV-Vis. The results show, when the doped ZnO content was 1.6at%, the crystallization temperature of the film increased from 253 °C to 263 °C and the optical band gap promoted from 0.37 eV to 0.38 eV. At the same time, the grain size of doped film was about 20 nm, which was much lower than that of un-doped films. The results of structural analysis for these films showed that the element O was more easily combined with Sb. When ZnO was excessively doped, Sb_2O_3 phase would precipitate in these films, which would decrease the crystallization temperature. Doping low content of ZnO can make films result in higher crystallization temperature, finer ZnSb grains and higher sheet resistance of ZnSb films. However, excessive ZnO doping can also result in the formation of separated Sb_2O_3 phase, which deteriorate the properties of the films.

收稿日期: 2019-03-25; 修订日期: 2019-05-02

Received: 2019-03-25; Revised: 2019-05-02

作者简介: 吴德振 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WU De-zhen (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 周细应 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: zhouxiying@sues.edu.cn

Corresponding author: ZHOU Xi-ying (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: zhouxiying@sues.edu.cn

KEY WORDS: phase change film; electric characteristic; crystallization temperature; structure change

相变存储器作为新一代最具潜力的非易失性存储器,具有高速读写、存储密度大、抗辐射以及与 CMOS 兼容性好等优势^[1]。当前用于相变存储器的主流材料是以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 为代表的含 Te 合金^[2]。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 尽管晶化速度尚可(数十至数百纳秒)^[3],但晶化温度较低(170 ℃左右),晶态时电阻较低(200 nm 厚度下晶体电阻只有几十欧姆)^[4],导致器件操作电流过高,不能满足高温以及更复杂环境中的使用需求。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 中的 Te 元素具有较强的毒性。近年来,为了发展环境友好型材料,开发出了众多二元 Sb 基相变薄膜^[5]。其中, ZnSb 具有较高的载流子浓度和晶化温度等优势,其最高晶化温度能达到 250 ℃,有利于薄膜在较高温度下应用^[6],但尚有提升的空间。据报道,使用 O^[7]、N^[8] 等元素对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 掺杂改性,能有效提升薄膜的晶化温度,增大薄膜的晶态电阻。与对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜进行掺杂改性相比,目前对 ZnSb 薄膜的掺杂并系统分析的研究较少。因此,本文尝试通过掺杂 ZnO,以进一步提升薄膜的相变温度、晶态电阻,并探索 O 元素在薄膜内的存在形式及其对薄膜性能的影响,为通过 O 元素掺杂制备具有更高应用价值的相变薄膜进行指导。

1 实验

使用沈科仪 FJL560D2 型磁控溅射设备进行实验。采用双靶共溅方式制备不同含量 ZnO 掺杂的 ZnSb 薄膜。薄膜在室温下沉积,靶材成分为 ZnO、ZnSb,纯度为 99.99%。将 ZnO 靶材装在射频溅射靶位, ZnSb 靶材装在直流溅射靶位,衬底选用普通载玻片和硅片。抽真空至溅射腔室气压达到 4×10^{-4} Pa 后,以 40 mL/min 的气体流速向腔室内通入高纯氩气,并通过调整高真空插板阀,使溅射腔室气压达到 1 Pa,之后打开溅射电源起辉。正式溅射制膜前,先调至所需溅射功率预溅射 8 min,随后调整衬底至溅射位,在室温下溅射 4 min。

使用日本日立 SU8010 场发射电子显微镜自带的能谱仪,采用面扫描的方式测试薄膜成分,结果见表 1,其中 Ar 流量为 40 mL/min,背景压强为 5×10^{-4} Pa。通过观察薄膜断面获得薄膜厚度为 150~200 nm,如图 1 所示。

使用原位加热真空四探针设备测试薄膜电阻,获得不同温度下薄膜电阻的变化情况。将沉积态掺杂薄膜材料刮下,置于差示量热扫描仪中,对材料的相变温度点进行精确测试。对不同含量 ZnO 掺杂的 ZnSb 薄膜,分别进行 240、380 ℃保温 5 min 真空退火,退火后,随炉冷却至室温,取出。使用日本岛津

表 1 不同含量 ZnO 掺杂 ZnSb 薄膜的制备条件与成分
Tab.1 Preparation conditions and chemical composition of different contents of ZnO Doped ZnSb films

Power/W		Composition/at%	
ZnO	ZnSb	ZnO	ZnSb
0	50	0	100
3	50	1.6	98.4
5	50	2.9	97.1
8	50	4.4	95.6
10	50	5.2	94.8

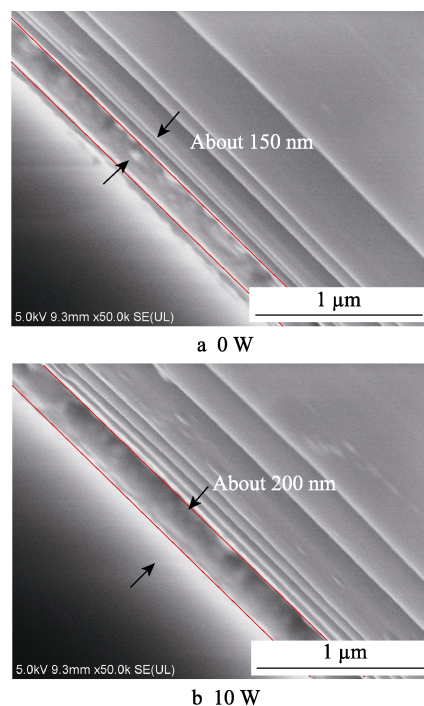


图 1 不同 ZnO 靶溅射功率下薄膜的厚度
Fig.1 Thickness doped ZnSb films in different ZnO target sputtering power

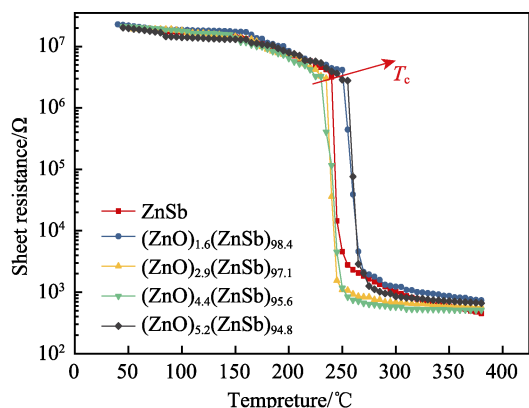
UV3600 型紫外分光光度计,对载玻片上 380 ℃退火的薄膜与沉积态薄膜进行不同波段光的透过率测试,透过光的波长范围为 400~2000 nm。使用 FESEM 对 380 ℃+5 min 退火态薄膜的晶粒大小进行观察。在不破坏试样的前提下,使用荷兰 X-pert-PRO 型号的 X 射线衍射仪和英国 RenishawinVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪,对薄膜内物相的变化和元素的键合情况进行分析。Raman 测试范围为 30~800 cm^{-1} ,选择波长为 325 nm 的光源。

2 结果与讨论

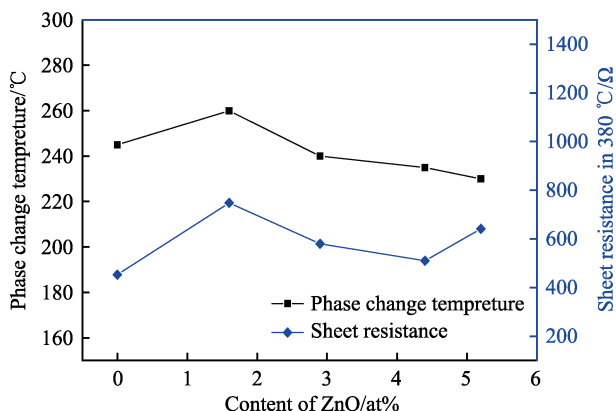
2.1 ZnO 掺杂对 ZnSb 相变薄膜电学特性的影响

从图 2a 可以看出,不同含量 ZnO 掺杂的 ZnSb

薄膜, 沉积态时都具有 $10^7 \Omega$ 以上的电阻, 薄膜电阻会随着温度的升高而降低, 达到相变温度时, 薄膜电阻会有一个断崖式的跃变。所制薄膜相变前后的电阻比值均能达到 $10^3 \sim 10^4$ 。薄膜加热至 380°C 时, 不同含量 ZnO 掺杂薄膜的电阻变化情况如图 2b 所示, ZnO 掺杂量在 1%~2% (原子数分数) 时, 薄膜的电阻值较大。由图 2b 可知, 薄膜结晶温度呈现出先增后减的变化趋势, 在 ZnO 掺杂量约为 1.6% 时达到最大值 260°C 。值得注意的是, ZnSb 薄膜在相变完成后, 薄膜电阻随着温度的提升会有较为明显的下降趋势, 而经过 ZnO 掺杂及相变后的薄膜电阻随温度变化相对较稳定。本次实验制备的 ZnO 掺杂量在 1.6% 左右时, 薄膜具有较高的晶态薄膜电阻和较高的晶化温度。



a 薄膜的电阻温度特性



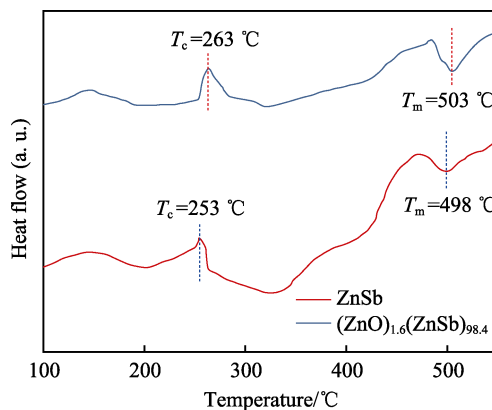
b 晶化温度和380 °C薄膜电阻与ZnO含量的关系

图 2 不同 ZnO 含量掺杂薄膜的电学特性

Fig.2 Electrical characteristics of films doped by different ZnO content: (a) sheet resistances as a function of temperature for films, (b) relationship between ZnO content and crystallization temperature and sheet resistance at 380°C

为了更精确地确定 ZnO 掺杂量为 1.6% 时薄膜材料的相变温度点, 对取样后的材料进行 DSC 测试, 结果如图 3 所示。曲线中出现的 T_c 峰和 T_m 峰分别对应材料的结晶过程和熔化过程。从图 3 可以得知, 未掺杂 ZnSb 及 ZnO 掺杂量为 1.6% 时材料的结晶温度点分别是 253°C 、 263°C , 熔点分别是 498°C 、 502°C 。ZnO 加入后, ZnSb 材料的结晶点提升了 10°C , 熔点提升了 5°C 。结晶温度与原位测试薄膜电阻值相

近, 薄膜电阻发生开始快速转变时的温度相近。未掺杂及 ZnO 掺杂 ZnSb 材料的熔点都比文献报道的 GST 材料的熔点 (620°C 左右) 低^[9], 晶化温度也比 N 掺杂 $\text{Zn}_{15}\text{Sb}_{85}$ 的晶化温度 (227°C) 高^[10]。较低的熔点和更高的晶化温度有利于降低器件的功耗。

图 3 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜的 DSC 曲线。Fig.3 DSC curve of $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ film

为了更深入理解 ZnO 掺杂对薄膜电阻的影响, 将沉积于玻璃基底并经过 380°C 真空退火 5 min 后的 ZnSb 和 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜与未退火的薄膜进行光透过率测试, 测试光波长为 $400 \sim 2000 \text{ nm}$, 利用 Tauc 公式可以分析薄膜的光学带隙^[10], 公式为:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2} (h\nu - E_{\text{OP}}) \quad (1)$$

式中: $B^{1/2}$ 为常数; $h\nu$ 为光子能量; α 为光吸收系数, 可以通过测试薄膜的光透过率 T , 根据公式 $\alpha = -(1/d) \ln T$ 求出, 其中 d 为薄膜厚度。可以看出, 令 $\alpha = 0$ 时得到的截距 E_{OP} 就是禁带宽度的大小, 结果如图 4 所示。图 4a 为沉积态与退火后两种薄膜的光透过率曲线。利用公式 (1) 计算可以得到图 4b 中四条关系曲线, 经过拟合后, 让拟合线与横坐标相交即可得到薄膜的光学带隙值。ZnSb 和 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜退火前的光学带隙分别为 0.37 、 0.38 eV , 退火后的光学带隙分别为 -0.35 、 -0.23 eV 。可以看出, 退火后薄膜的光学带隙在负值区域, 材料呈现出导体的特性。ZnO 掺杂与未掺杂相比, 沉积态时薄膜带隙提高了 0.01 eV , 退火后提高了 0.12 eV , 带隙值的增大意味着载流子更不容易从禁带进入导带, 材料的电阻率增大, 与从图 2b 中膜电阻变化曲线得到的结果相同。

2.2 ZnO 掺杂对 ZnSb 相变薄膜结构的影响

为了研究薄膜结晶过程中结构的变化, 分析薄膜结构与其性能的内在关系, 选取 ZnO 掺杂量为 0%、1.6%、5.2% 的薄膜分别进行 240°C 、 380°C 真空退火 5 min 处理, 并使用 X 射线衍射仪测试分析。图 5 为不同含量 ZnO 掺杂 ZnSb 薄膜的 XRD 图谱。

图 5a 为 ZnSb 薄膜沉积态与不同温度下退火后的 X 射线衍射图。沉积态薄膜没有衍射峰, 为非晶态; 240°C 退火 5 min 后, 出现了疑似 ZnSb 相 (121) 和

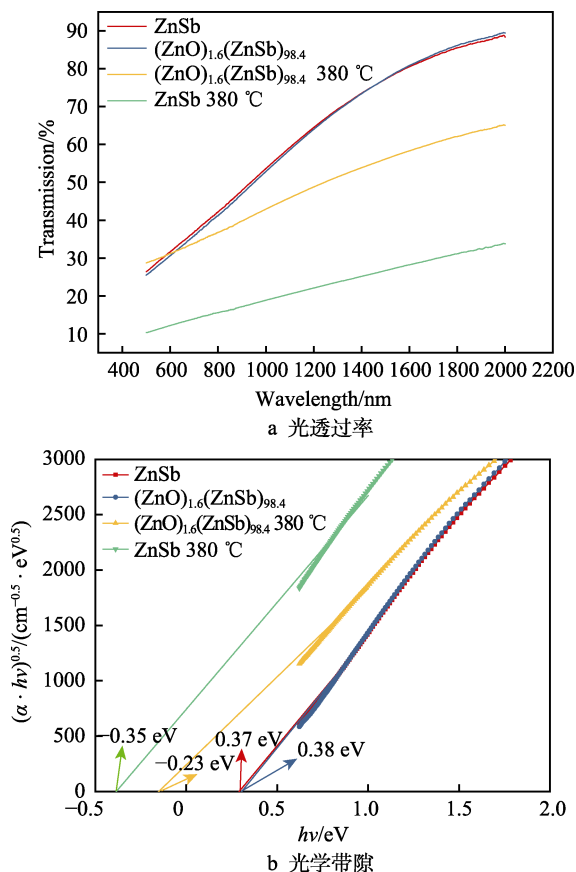


图4 ZnSb 与 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜的光透过率与带隙值
Fig.4 Light transmittance and optical bandgap of ZnSb and $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ films:
(a) light transmittance, (b) optical bandgap

(210)晶面的衍射峰; 380 °C退火后, ZnSb 相的衍射峰增加到了 5 个, 新出现了(200)、(211)、(142)晶面衍射峰, 同时 240 °C出现的(121)和(210)晶面的衍射峰得到了增强, 说明部分 ZnSb 相的晶粒已经形核并长大。图 5b 是 ZnO 掺杂量为 1.6%时 ZnSb 薄膜各状态下的 X 射线衍射图, 可知 240 °C退火后, 薄膜的结晶状况依旧很差, 几乎没有衍射峰出现, 仅仅出现了一个疑似 ZnSb 相(211)晶面的峰, 说明该薄膜具有较好的非晶态热稳定性; 将薄膜进行 380 °C退火后, 出现了与 ZnSb 薄膜相同的峰, 同样未找到其他物相的峰, 多余的 O、Zn 原子的存在形式无法判断。图 5c 为 ZnO 掺杂量提高到 5.2%后, 不同退火条件下薄膜结构发生变化的情况。240 °C退火 5 min 后, $2\theta=26^\circ$ 附近出现了一个衍射峰。将薄膜再次进行 380 °C退火后, 出现了 Zn_4Sb_3 和 Sb_2O_3 两种物相的峰^[11], 未出现 ZnO 的衍射峰^[12]。原 240 °C退火薄膜的峰是 Zn_4Sb_3 相(113)晶面的衍射峰, 在更高温度退火后, 薄膜强度得到了提升。对比图 5a、b、c 中 380 °C退火后的衍射峰发现, ZnO 掺杂量为 5.2%的薄膜产生的物相结晶峰较强, 说明高 ZnO 掺杂薄膜的非晶态热稳定性较差, 相同退火条件下, 晶粒发生了较快的生长。ZnO 掺杂量提高后, 原 ZnSb 相发生了变化, 分化出了 Zn_4Sb_3 和 Sb_2O_3 两种物相, 这种“相分离”现

象的出现很可能与薄膜电阻随温度特性的变化有直接关系^[13]。虽然 Sb 元素的电负性比 Zn 高, 但 Sb_2O_3 物相的产生在一定程度上说明, 本次制备的 ZnO 掺杂 ZnSb 薄膜内 O 原子更易与 Sb 原子结合。

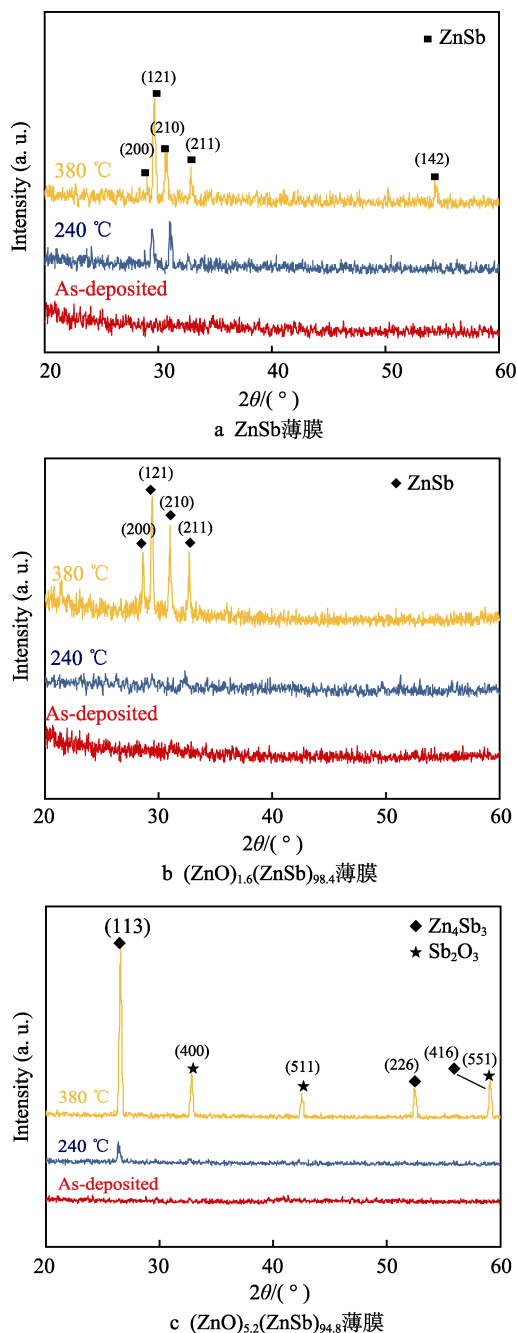


图5 不同含量 ZnO 掺杂 ZnSb 薄膜不同温度退火后的 X 射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction pattern of different content ZnO doped ZnSb film annealed at different temperature: (a) ZnSb film, (b) $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ film, (c) $(\text{ZnO})_{5.2}(\text{ZnSb})_{94.8}$ film

为了验证上述结论, 选取 ZnO 掺杂量为 1.6%的薄膜进行拉曼分析, 选用波长为 325 nm 的激光光源, 扫描范围为 $30\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 和 $30\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 。图 6 是薄膜沉积态与 240 °C退火后的拉曼谱线图。

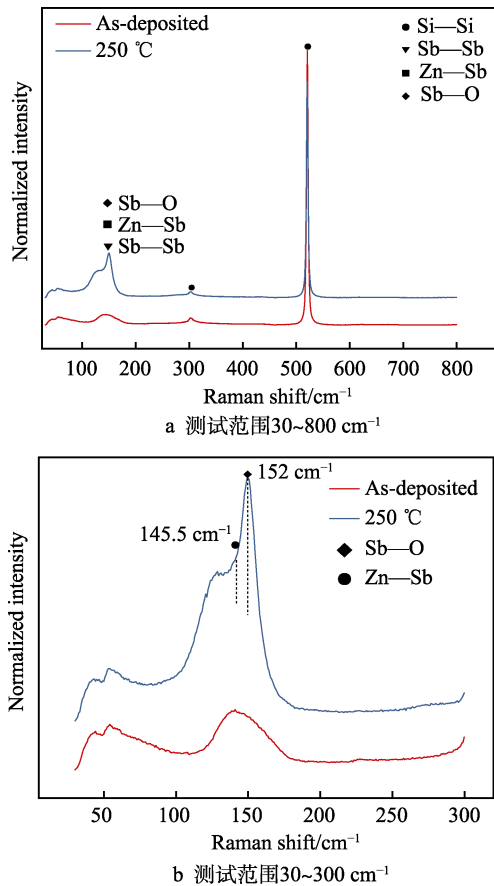


图 6 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜拉曼光谱
Fig.6 Raman spectra of $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$:
(a) 30~800 cm^{-1} , (b) 30~300 cm^{-1}

图 6a 为扫描范围为 30~800 cm^{-1} 的谱线图, 可以看到, 薄膜在沉积态时有四处凸起的拉曼峰, 其中 520 cm^{-1} 附近的峰很强, 300 cm^{-1} 附近的峰在薄膜退火前后没有发生改变, 可以判断为硅片基底 Si—Si 键的拉曼峰。120~170 cm^{-1} 处的峰在 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火后强度增大, 并且在 150 cm^{-1} 附近产生了一个较为尖锐的凸出峰。由于薄膜内主要含有 Zn、O、Sb 三种元素, Zn—O 键的振动峰主要在 100、440、578 cm^{-1} 处附近^[14], Zn—Sb、Sb—Sb、Sb—O 键在 150 cm^{-1} 处都有可能存在振动峰。调整测试范围后, 对薄膜峰位发生变化的区域再次扫描后得到图 6b 所示谱线。退火后产生的尖锐峰位在 152 cm^{-1} 附近, Sb—Sb 与 Sb—O 键在此处均存在振动峰^[15-16], 但 Zn—Sb 键的振动峰主要在 105 cm^{-1} 和 140~145 cm^{-1} 附近^[17], 故排除 Zn—Sb 键。由于 ZnO 掺杂 ZnSb 薄膜会带来更多的 Zn 原子, Zn 原子在 ZnSb 薄膜内会抑制 Sb—Sb 键的形成^[18]。因此 150 cm^{-1} 处可以判断是 Sb—O 的振动峰, 采用 ZnO 掺杂 ZnSb 的薄膜, O 元素更易与 Sb 结合形成 Sb 的氧化物, 大量 ZnO 的加入不利于薄膜相变后形成单一的稳定相, 会极大降低薄膜的相变温度点。

晶态薄膜晶粒的大小也是影响膜电阻的因素之一。可以通过薄膜材料的 X 射线衍射图谱反映的信息, 利用谢乐公式估算薄膜的晶粒大小 D 。公式如下:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

其中, λ 、 β 、 θ 分别是入射 X 射线波长 (实验采用 Cu 靶, 波长 $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$)、衍射峰的半高宽、衍射峰的布拉格角。退火后 ZnSb 和 ZnO 掺杂 1.6% 的 ZnSb 薄膜的 XRD 图谱如图 7 所示。在相同的退火条件下, 微量 ZnO 掺杂后, 薄膜衍射峰的强度明显变低, 宽度略有增大, 表明掺杂薄膜的晶粒更小。计算发现, ZnSb 薄膜的平均晶粒大小为 51.3 nm, $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜则为 20 nm 左右。

从薄膜 380 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5 min 后表面的 SEM 图像 (图 8)

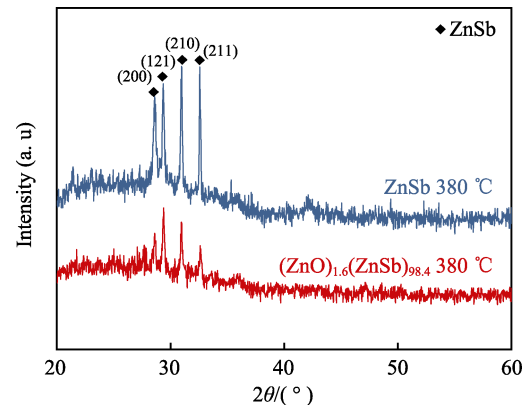


图 7 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 和 ZnSb 薄膜
380 $^{\circ}\text{C}$ 退火后 XRD 谱图
Fig.7 XRD patterns of $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ and
ZnSb films annealed at 380 $^{\circ}\text{C}$

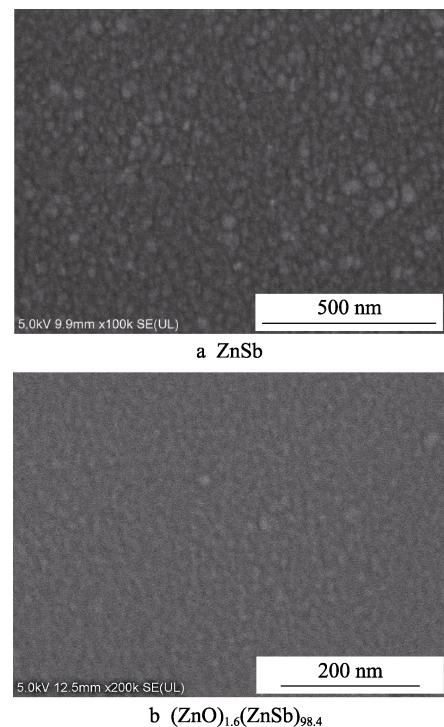


图 8 ZnSb 和 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜
380 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5 min 后的 SEM 图
Fig.8 SEM image of ZnSb and $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ films an-
nealed at 380 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min: (a) ZnSb, (b) $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$

也能看出相同结果。图 8a 为 ZnSb 薄膜放大 10 万倍后的图像, 晶粒大小在 50 nm 左右; 图 8b 是将 $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜放大 20 万倍的图像, 可以看出晶粒大小在 20 nm 左右, 与计算结果相近。少量 ZnO 的引入抑制了 ZnSb 晶粒的生长。细晶粒不仅仅有利于提高薄膜的电阻, 也有助于相变存储器件的微型化。

3 结论

1) 掺杂少量 ZnO 有利于提升薄膜的晶化温度和晶态电阻, $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜的晶化温度达到了 263 °C, 比未掺杂的 ZnSb 薄膜高 10 °C。

2) XRD 和 Raman 分析结果表明, ZnO 掺杂的 ZnSb 薄膜, O 原子更易与 Sb 结合成键, 当 ZnO 掺杂量过高时, 不利于结晶后的薄膜形成单一的 ZnSb 相, 并产生分离的 Sb_2O_3 相, 极不利于薄膜的稳定性。

3) 使用 FESEM 观察退火薄膜的晶粒可以发现, 少量 ZnO 掺杂能有效抑制 ZnSb 晶粒的生长, 380 °C 退火 5 min 后, $(\text{ZnO})_{1.6}(\text{ZnSb})_{98.4}$ 薄膜晶粒大小在 20 nm 左右, 远小于 ZnSb 薄膜的 50 nm, 利用谢乐公式对退火后薄膜的 XRD 图谱进行计算, 能得到相似的结论。因此 ZnO 掺杂量在 1.6% 时, 薄膜具有更高的晶化温度和薄膜电阻, 且应用于存储器件的潜力更高。

参考文献:

- [1] 尹琦瑒, 陈冷. 相变存储材料的研究进展和应用前景[J]. 新材料产业, 2016(7): 56-62.
YIN Qi-xun, CHEN Leng. Research progress and application prospects of phase change materials[J]. New materials industry, 2016(7): 56-62.
- [2] LIU Bo. Raman spectra and XPS studies of phase changes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film[J]. Chinese physics, 2004, 13(11): 1947.
- [3] SUTOU Y, KAMADA T, SUMIYA M, et al. Crystallization process and thermal stability of $\text{Ge}_1\text{Cu}_2\text{Te}_3$ amorphous thin films for use as phase change materials[J]. Acta materialia, 2012, 60(3): 872-880.
- [4] WANG G, NIE Q, SHEN X, et al. Phase change behaviors of Zn-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films[J]. Applied physics letters, 2012, 101(5): 824.
- [5] HU Yi-feng, et al. O-doped Sb materials for improved thermal stability and high-speed phase change memory application[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 696(1): 150-154.
- [6] ZHENG Z H, PING F, LIU P J, et al. Enhanced thermoelectric properties of mixed zinc antimonide thin films via phase optimization[J]. Applied surface science, 2014, 292(3): 823-827.
- [7] LIU B, SONG Z, ZHANG T, et al. Effect of O-implantation on the structure and resistance of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film[J]. Applied surface science, 2005, 242(1-2): 62-69.
- [8] LAI Y, QIAO B, FENG J, et al. Nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films for nonvolatile memory[J]. Journal of electronic materials, 2005, 34(2): 176-181.
- [9] LACAITA A L. Phase change memories: State-of-the-art, challenges and perspectives[J]. Solid state electronics, 2006, 50(1): 24-31.
- [10] ZHU X Q, HU Y, XUE J, et al. N-doped $\text{Zn}_{15}\text{Sb}_{85}$ phase-change materials for higher thermal stability and lower power consumption[J]. Journal of materials science materials in electronics, 2014, 25(7): 2943-2947.
- [11] 魏守强, 张瑜, 赵佳新. ZnO 的电化学制备及银修饰对其光催化的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 9-11.
WEI Shou-qiang, ZHANG Yu, ZHAO Jia-xin. Effect of electrochemical preparation and silver modification of ZnO on its photocatalysis [J]. Surface technology, 2018, 47(8): 9-11.
- [12] 徐芸芸, 张韬, 李争鸣. $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 共掺杂 ZnO 薄膜的研究[J]. 表面技术, 2011, 40(6): 62-64.
XU Yun-yun, ZHANG Tao, LI Zheng-ming. Research on $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ -doped ZnO thin film[J]. Surface technology, 2011, 40(6): 62-64.
- [13] LI C, WANG G, QI D, et al. Suppression for an intermediate phase in ZnSb films by NiO-doping[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 8644.
- [14] HJIRI M, AIDA M S, LEMINE O M, et al. Study of defects in Li-doped ZnO thin films[J]. Materials science in semiconductor processing, 2019, 89(1): 149-153.
- [15] SITTHICHAI S, THONGTEM T, THONGTEM S, et al. One-step synthesis of Zn_4Sb_3 nanocrystals and Zn_4Sb_3 -ZnSb composites[J]. Superlattices and microstructures, 2013, 64(1): 433-438.
- [16] LI G, LIN X, LIU S, et al. Sb content dependent thermoelectric properties of the p-type ZnO:Sb films fabricated by oxidation method[J]. Applied surface science, 2018, 439(1): 82-87.
- [17] WANG G, LI C, SHI D, et al. Laser-induced metastable phase in crystalline phase-change films by confocal raman spectrometer[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2018, 205(1): 551-556.
- [18] 王国祥. 新型 Sb-Te 基薄膜制备与相变性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
WANG Guo-xiang. Research on the preparation and phase-change properties of novel Sb-Te based films[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2014.