

# Sn 掺杂对 $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$ 相变薄膜结晶行为的影响

杜玲玲, 周细应, 李晓, 周文华, 范志君

(上海工程技术大学, 上海 201620)

**摘要:** **目的** 通过掺杂不同含量的 Sn, 提升  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜的结晶温度、热稳定性和相转变速度, 得到一种环境友好型无 Te 相变薄膜材料。**方法** 利用三靶磁控共溅射的方式制备掺 Sn 的  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜, 并采用真空四探针测试系统, 得到电阻-温度数据以及不同升温速率下的电阻数据, 从而通过 Kissinger 和 Arrhenius 公式计算出结晶激活能和十年数据保持力。分别使用 EDS、XRD、AFM 对相变薄膜的成分、结构、表面形貌进行分析。**结果** Sn 掺杂为 2% (原子数分数) 时, 结晶温度由 199 °C 增至 219 °C, 结晶激活能由 3.879 eV 增至 4.390 eV, 十年数据保持力由 122 °C 增至 144 °C, 具有良好的晶态/非晶态热稳定性; 晶粒尺寸减小至 20 nm, 产生了更多的晶界, 这有助于增强电子散射, 从而产生更高的电阻。Sn 掺杂使薄膜的结晶机制由形核型为主转化为生长型为主, 有利于提高其相转变速度。**结论** 少量 Sn 掺杂的  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜具有较高的结晶温度、较大的结晶激活能、更高的电阻和良好的十年数据保持力; 过量的 Sn 掺杂使  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜晶粒尺寸变大, 不利于薄膜性能的优化。

**关键词:** 相变薄膜; 电学特性; 结晶温度; 十年数据保持力; 结晶行为; 表面形貌

**中图分类号:** TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0169-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.017

## Effects of Sn Doping on Crystallization Behavior of $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$ Phase Change Films

DU Ling-ling, ZHOU Xi-ying, LI Xiao, ZHOU Wen-hua, FAN Zhi-jun

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

**ABSTRACT:** To improve the crystallization temperature, thermal stability and phase transition velocity of  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  phase change films by doping different contents of Sn. Finally, an environmentally friendly Te free phase change films was obtained.  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  phase change films doped with Sn were prepared by three-target magnetron sputtering method, and resistor-temperature data and resistance data at different temperature rates were obtained by vacuum four-probe test system, so as to calculate 10-year data retention force and crystallization activation energy by Arrhenius formula and Kissinger formula. The composition, structure and surface morphology of the films were analyzed by EDS, XRD and AFM. When the Sn doping was 2at%, the change of resistance with temperature was analyzed, the crystallization temperature increased from 199 °C to 219 °C, the crystallization activation energy increased from 3.879 eV to 4.390 eV, and the data retention force increased from 122 °C to 144 °C for ten

收稿日期: 2020-12-08; 修订日期: 2021-04-01

Received: 2020-12-08; Revised: 2021-04-01

作者简介: 杜玲玲 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新材料与表面工程。

**Biography:** DU Ling-ling (1994—), Female, Master, Research focus: new materials and surface engineering.

通讯作者: 周细应 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为新材料与表面工程。

**Corresponding author:** ZHOU Xi-ying (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: new materials and surface engineering.

引文格式: 杜玲玲, 周细应, 李晓, 等. Sn 掺杂对  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜结晶行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 169-175.

DU Ling-ling, ZHOU Xi-ying, LI Xiao, et al. Effects of Sn doping on crystallization behavior of  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  phase change films[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 169-175.

years, showing good crystalline/amorphous thermal stability; The microstructure before and after annealing is analyzed, and the grain size is reduced to 20 nm, which produces more grain boundaries, which is helpful to enhance electron scattering and thus produce higher resistance; By analyzing the surface morphology, the Sn doping makes the crystallization mechanism of the thin film mainly transform from the nucleating type to the growing type, which is conducive to improving the phase transition speed. A small amount of Sn doped  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  phase change films has a higher crystallization temperature, greater crystallization activation energy, higher resistance and good ten-year data retention; Excessive Sn doping makes the grain size of  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  phase change films larger, which is not conducive to the optimization of the properties of  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  films.

**KEY WORDS:** phase change films; electrical characteristics; crystallization temperature; 10-year data retention; crystallization behavior; surface morphology

近几十年来,相变存储器(PCM)由于生产成本低、操作速度快、非易失性、可循环性好等优异性能而备受关注<sup>[1]</sup>。然而,PCM 仍然存在运行速度和功耗等问题。其中,相变薄膜材料极大地影响着 PCM 的性能。在众多的相变材料中,最具代表性的是形核主导的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) 材料,但 GST 在高密度数字存储中商业应用的主要障碍是热稳定性差(结晶温度  $\theta_c$  为 165 °C,十年数据保持力  $\theta_{ten}$  为 85 °C)<sup>[2]</sup>。此外,Te 元素熔点低,高温下容易挥发扩散,导致成分漂移,还会产生相偏析<sup>[3]</sup>。因此,环境友好无 Te 富 Sb 的  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜材料被提出,其具有数据保持力良好、体积变化率较小、价格便宜等优势<sup>[4]</sup>。

$\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  材料虽然结晶温度高,但是以形核主导结晶机制的相变薄膜,且基于  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  材料的器件抗疲劳特性不是很好<sup>[5]</sup>。为了在保持  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  材料优异的热稳定性的基础上,进一步提高其相变速度,需要选择一种合适的掺杂剂。研究表明,在 Ge-Sb-Te 材料中掺杂 Sn 元素,可以加速相变<sup>[6]</sup>。从键能的角度来看,键能的大小会影响结晶速率,键能越小,结晶速率越快<sup>[7]</sup>。又由于 Si 的熔点较高,Sn 的熔点较低,因此 Sn 可以用作掺杂改性剂来改善  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜材料的性能。通过分析,在  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  ( $x < 20\text{at}\%$ ) 材料退火结晶后,随着 Si 含量的提高,Si 几乎不会改变 Sb 金属的原有结构,而只是得到越来越弱的衍射峰强度和越来越大的半高宽,即 Si 没有使 Sb 晶体结构发生变化,而是明显减小了晶粒尺寸。最后,得出  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜具备较适合的结晶温度和热稳定性。为了进一步提高  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  相变薄膜材料的性能,本文选择了少量 Sn (原子数分数小于 10%) 掺杂  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  材料,并使用 X 射线能谱仪(EDS)、真空四探针测试系统(R-T)、X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对其进行了系统的研究,分析了 Sn 掺杂对  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  材料结晶温度、热稳定性、表面形貌和结晶行为的影响。

## 1 试验

以 Sn、Si、Sb 三种纯度为 99.999% 的靶材,采

用三靶共溅射的方式,在室温条件下沉积了未掺杂和不同含量 Sn 掺杂的  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  材料。沉积时间设为 4 min,厚度约为 297 nm,如图 1 所示。本底真空度小于  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa,溅射气压为 1.0 Pa,氩气流量为 35 mL/min。Si 靶、Sb 靶的功率分别固定为 50 W 和 20 W,改变 Sn 靶的直流功率,范围为 8~12 W。衬底选用 1.5 cm×1.5 cm 的聚丙烯、单晶硅片以及普通载玻片。

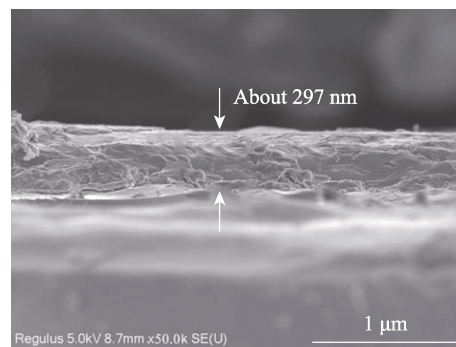


图 1  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  相变薄膜的厚度  
Fig.1 Thickness of  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  phase change films

使用日本日立公司生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜上配备的能谱仪,通过面扫描的方式,得到样品元素组成,见表 1。温度范围从室温到 250 °C,升温速率设为 15 °C/min。通过 PSAIC V4P-50 原位真空四探针测试系统,获得了加热过程中电阻随温度的变化规律,从而得到材料的结晶温度。在不同的升温速率(5、10、15 °C/min)下,得到不同的结晶温度,用结晶动力学中的 Kissinger 方程非等温法拟合直线,得到结晶激活能,以此表征相变材料的晶态热稳定性。取小于  $\theta_c$  的 4 个温度点,观察时效电阻与时间的关系,然后根据 Arrhenius 公式拟合直线得到十年数据保持力( $\theta_{ten}$ ),以此表征相变材料的非晶态热稳定性。除此之外,使用 Rigaku D/Max-2550 PC 型 X 射线衍射仪分析未掺杂和掺杂不同含量 Sn 材料的晶体结构和晶粒尺寸,仪器使用 Cu 靶的  $K\alpha$  光源辐射,扫描步长为 0.02°,扫描范围为 20°~60°。最后,采用 AFM 在半接触模式下观察薄膜退火前后以及不同退

火时间下的表面形貌。

表 1 溅射工艺参数和对应的样品组分

Tab.1 Sputtering process parameters and corresponding sample components

| Sputtering power/W |    |    | Component  |
|--------------------|----|----|--|
| Si                 | Sb | Sn |  |
| 50                 | 20 | 0  | $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$                   |
| 50                 | 20 | 8  | $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$ |
| 50                 | 20 | 10 | $\text{Sn}_4(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{96}$ |
| 50                 | 20 | 12 | $\text{Sn}_9(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{91}$ |

## 2 结果及分析

### 2.1 Sn 掺杂对 $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$ 相变薄膜电学特性的影响

在室温到 250 °C 范围内, 电阻随温度的变化如

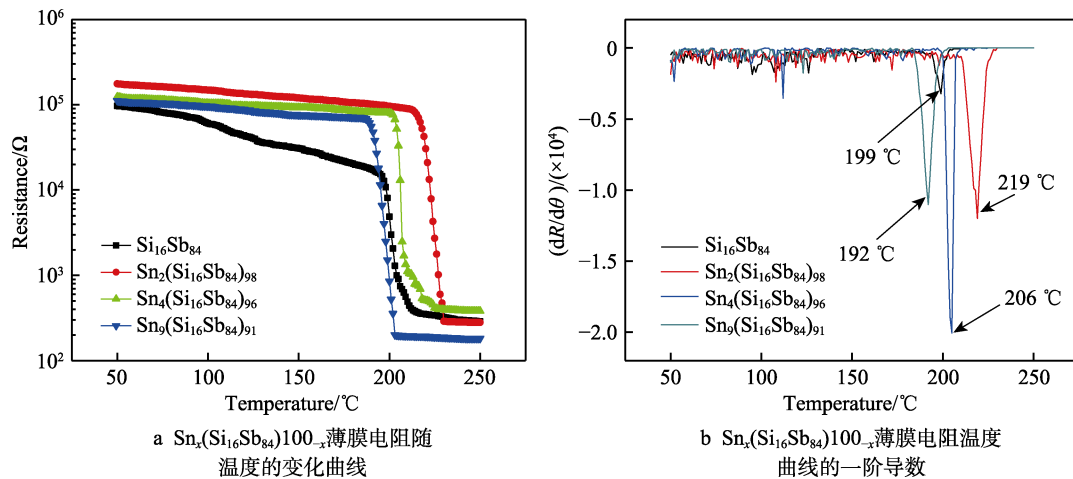


图 2 未掺杂和不同含量 Sn 掺杂薄膜的电学特性

Fig.2 Electrical properties of undoped and different Sn-doped films: a) change curve of  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  film resistance with temperature; b) first derivative of  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  film resistance temperature curve

改变加热速率 ( $d\theta/dt$ ), 利用原位真空四探针测试系统得到  $\theta_c$ , 结晶激活能 ( $E_a$ ) 由 Kissinger 公式 (式(1)) 计算<sup>[9]</sup>:

$$\ln\left(\frac{d\theta}{dt} / \theta_c^2\right) = -\frac{E_a}{k_B \theta_c} + C \quad (1)$$

式中:  $k_B$  为玻尔兹曼常数。由 Kissinger 方程得到的  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  组分的  $E_a$  如图 3 所示。 $E_a$  从  $\text{Sn}_9(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{91}$  材料的 3.415 eV 增加到  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  材料的 4.390 eV。在图 3 中,  $E_a$  的变化趋势与  $\theta_c$  密切相关,  $E_a$  和  $\theta_c$  都随 Sn 含量的降低而增大。此外,  $E_a$  和  $\theta_c$  越高, 相变材料的热稳定性越好, 即  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  相变材料更加适合高数据保持能力的 PCM 的应用。然而, 过高的  $\theta_c$  也可能意味着结晶速率低和 PCM 功率消耗大。因此, 研究新材料时, 需要在较高的  $E_a$  和结晶速度之间进行权衡, 选择合

图 2a 所示, 非晶态的电阻值达到了  $10^5 \Omega$ , 且高阻与低阻的差异约 3 个数量级, 符合相变存储器件的要求。在加热段, 所有相变材料的电阻都随着温度的升高而减小, 并在结晶温度 ( $\theta_c$ ) 处急剧下降, 这是由于材料内部载流子密度急剧增加<sup>[8]</sup>。掺 Sn 量增大, 非晶态电阻也随之增大。根据焦耳热方程  $Q=I^2Rt$  ( $Q$  为热能,  $I$  为电流,  $R$  为电阻,  $t$  为时间<sup>[1]</sup>), 较高的电阻有利于减少 RESET 电流, 从而进一步减小器件功耗。图 2b 为通过求解与电阻-温度对应的导数 ( $dR/d\theta$ ) 得到的结晶温度, 可以看出,  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  材料的  $\theta_c$  在 199 °C 左右。掺杂 Sn 后,  $\theta_c$  改变,  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$ 、 $\text{Sn}_4(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{96}$  和  $\text{Sn}_9(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{91}$  分别为 219、206、192 °C, 均优于 GST, 证明它们都能应用于室温较高的工作环境。通常,  $\theta_c$  可以粗略地判断材料非晶态的热稳定性, 更好的非晶态热稳定性意味着 Sn 的掺杂抑制了 Sb 的结晶。另外, 随着 Sn 含量的增加, 结晶温度有降低的趋势, 因此少量的 Sn 掺杂就可以得到结晶温度较高的相变存储薄膜。

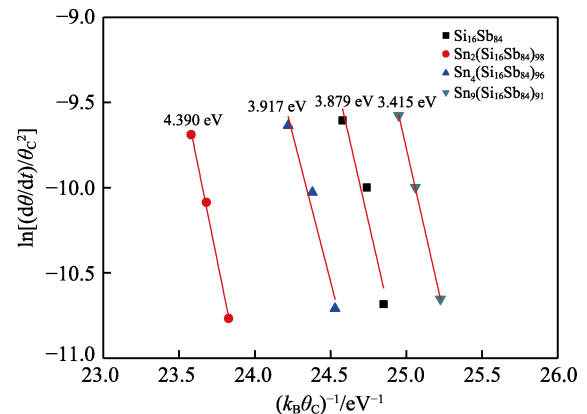


图 3  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  薄膜的 Kissinger 计算拟合  
Fig.3 The Kissinger's plots of  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  films

适的  $\theta_c$  来实现合理的编程功率。由于  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  材料具有简单的二进制特性, 所以调整 Sn 含量, 可

以精确、方便地达到所需的结晶温度、熔点和活化能。

$\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  薄膜在等温退火过程中的归一化电阻随时间的变化如图 4 所示。在特定的低于  $\theta_c$  的等温温度下, 将电阻达到其初始值 1/2 所用的时间规定为失效时间<sup>[10]</sup>。在等温结晶过程中, 可以看到典型的反 S 型生长曲线, 包括孕育期、稳态成核、生长和粗化<sup>[11]</sup>。对于每个样品, 选择 4 个低于  $\theta_c$  的等温温度。如图 4a 所示,  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜在 195 °C 退火温度

下的失效时间为 176 s。相对较低的退火温度 185、180 °C 下, 失效时间分别增加到 698、1416 s。较低的等温温度会导致较长的失效时间, 是因为需要更多的时间来积累成核和晶粒生长所需的能量<sup>[12]</sup>。其余不同含量 Sn 掺杂的材料也有类似的变化趋势。其中,  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  薄膜 200 °C 退火的失效时间为 1582 s, 长于 180 °C 退火的  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜。可见, Sn 掺杂大大提高了数据的保存时间。

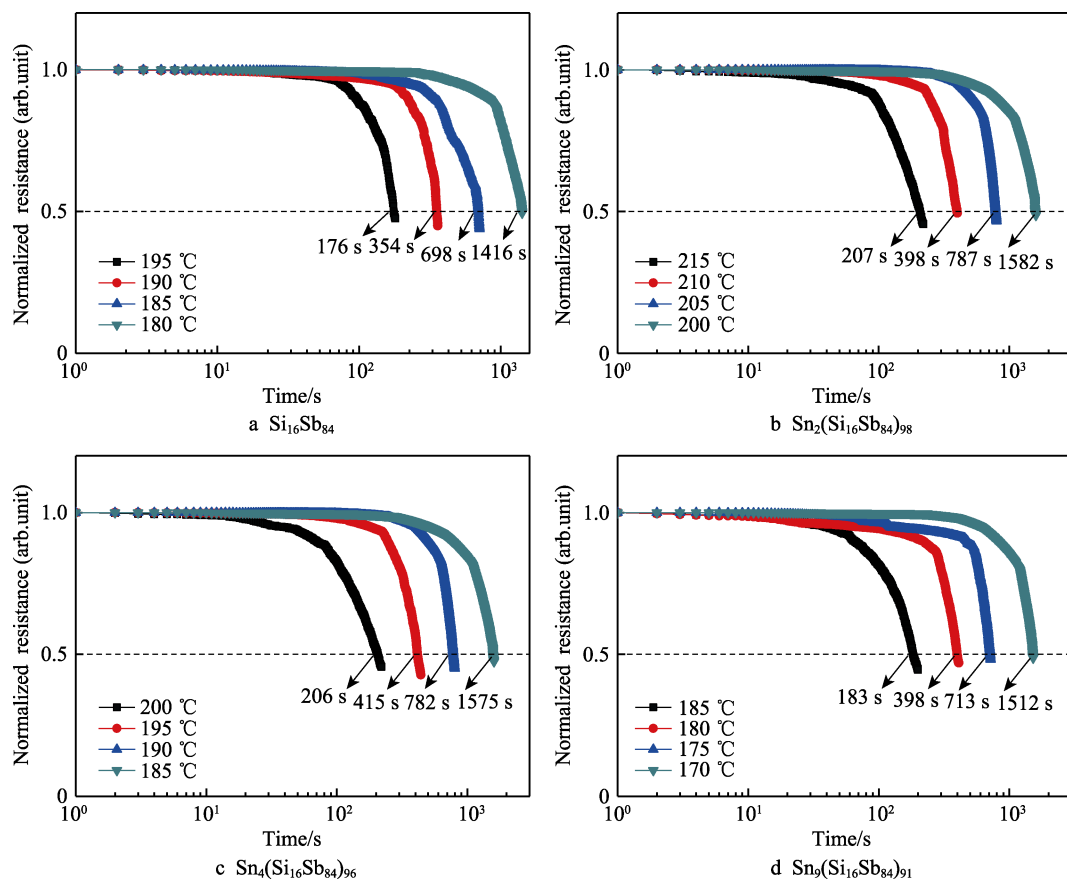


图 4  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  薄膜材料在不同温度下的归一化电阻与退火时间的关系

Fig.4 Normalized resistance of  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  films as a function of annealing time at various temperatures

对于失效时间与  $1/(k_B T)$  的关系图, 由于其热激活性质符合线性 Arrhenius 关系, 可描述为<sup>[13]</sup>:

$$t = \tau \exp(E_a / (k_B T)) \quad (2)$$

式中:  $t$  为失效时间;  $\tau$ 、 $E_a$ 、 $k_B$ 、 $T$  分别为取决于材料特性的指数前因子、结晶活化能、玻尔兹曼常数和材料的热力学温度。将图 4 得到的不同温度对应的失效时间通过式(2)拟合直线, 得到图 5。由图 5 可知,  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$ 、 $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$ 、 $\text{Sn}_4(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{96}$  和  $\text{Sn}_9(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{91}$  材料的十年数据保持寿命分别为 122、144、127、112 °C, 均高于 GST 材料 (85 °C) 的十年数据保持力。结合图 3 的结晶活化能,  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  材料具有更好的非晶态可靠性, 可以满足高温下数据存储的应用。

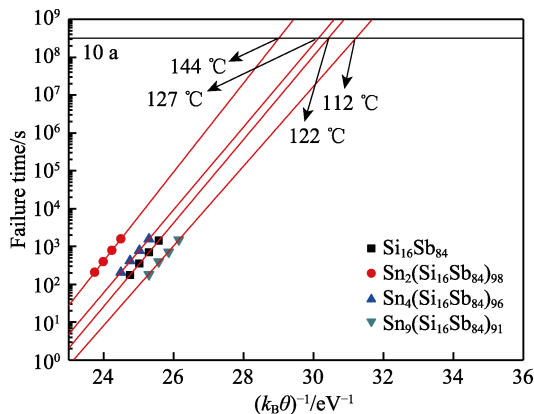


图 5  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  薄膜材料失效时间与温度倒数的关系  
Fig.5 Plots of failure time as a function of reciprocal temperature for  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  films



2.2 Sn 掺杂对  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜微观结构的影响

在 250 °C 下,未掺杂和不同含量 Sn 掺杂  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜的 XRD 衍射图见图 6。 $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜中,在 Sb 相 28.7°和 42.5°处可以看到一个强的衍射峰(012)和一个弱的衍射峰(110),说明由于 Sb 材料热稳定性差,退火后形成了 Sb 晶粒,并无和 Si 相关的物相变化。因此,根据研究<sup>[14]</sup>可以推断出,在 Si 掺杂量小于 20%时,  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  材料的晶粒生长主要依靠 Sb,

而 Si 主要以非晶态的形式抑制晶粒的长大。原始沉积的样品均无衍射峰,说明原始沉积态处于非晶态结构,这与图 2a 的结果一致。与 6a 不同,如图 6b—d 所示,在 250 °C 退火后的 Sn 掺杂相变材料中,都存在最强的特征峰 SbSn(101),其次是特征峰 Si(111)和 Sb(100),最小的特征峰(101)属于 Sn 相。对比未掺杂的样品,随着 Sn 含量的增大,产生了更多的物相<sup>[15]</sup>,物相特征峰的强度逐渐变大,但无新峰的出现和消失。退火后,材料中均观察到有新的衍射峰产生,证明 Sn 掺杂后产生了新的相,且主峰都在 30°左右。

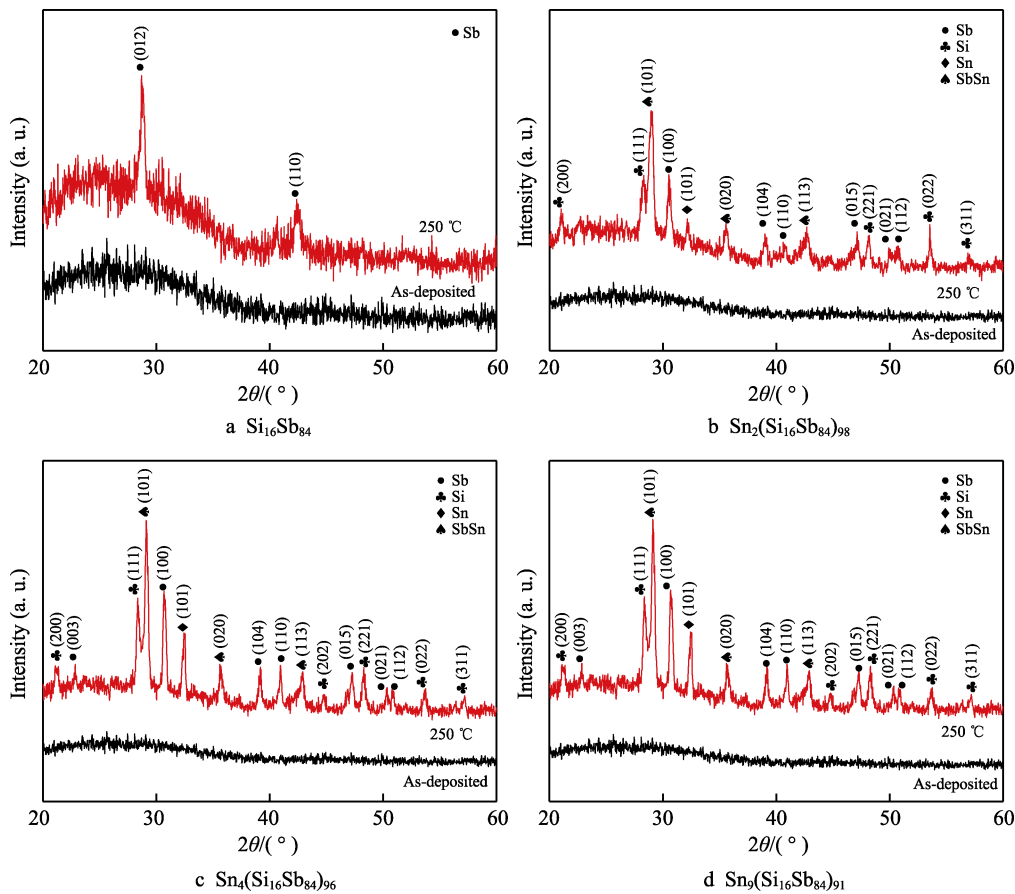


图 6  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  薄膜沉积态和 250 °C 下退火 3 min 的 X 射线衍射图谱  
Fig.6 Deposition state of  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  films and X-ray diffraction pattern annealed for 3 min at 250 °C

在相同的退火温度 (250 °C) 下,退火后薄膜的晶粒尺寸采用 Scherrer 方程<sup>[16]</sup>计算, 见式(3)。

$$D_{hkl} = \frac{0.943\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{3}$$

式中:  $\lambda$  为 X 射线波长 (本 XRD 实验采用  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ );  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为衍射角。计算结果见表 2。Sn 含量增加,晶粒尺寸也随之增大<sup>[17]</sup>。其中, 2% Sn 掺杂的  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜的晶粒尺寸最小, 为 20 nm, 且其晶粒尺寸小于  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  材料本身。晶粒尺寸的减小可以产生更多的晶界, 这有助于增强电子散射, 从而获得更高的电阻<sup>[18]</sup>。这一结果从结构上解释了掺 Sn 后薄膜电阻的增加。

表 2  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  薄膜材料的半高宽和晶粒大小  
Tab.2 FWHM and grain size of  $\text{Sn}_x(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{100-x}$  films

| Composition                                      | FWHM/(°) | 2 $\theta$ /(°) | Grain size/nm |
|--|----------|-----------------|---------------|
| $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$                   | 0.378    | 28.76           | 21            |
| $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$ | 0.397    | 28.95           | 20            |
| $\text{Sn}_4(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{96}$ | 0.298    | 29.10           | 27            |
| $\text{Sn}_9(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{91}$ | 0.288    | 29.09           | 28            |

2.3 Sn 掺杂对  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  相变薄膜表面形貌的影响

非晶-晶态转变过程中, 往往伴随着诱导应力的产

生,导致膜表面粗糙度的改变<sup>[15]</sup>。因此,相变材料的表面粗糙度对 PCM 的电极-膜界面<sup>[19]</sup>的质量会产生显著影响,研究薄膜的表面形貌是有必要的。 $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$ 和 $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$ 薄膜结晶前后的 AFM 图像如图 7 所示。图 7a 中, $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$ 薄膜材料沉积态表面有毛刺状形貌,而通过退火处理,该形貌消失。因此,称此形

貌为非晶态形貌<sup>[20]</sup>。退火后,随着样品表面有卵状形貌的产生,表面起伏高度由 12.9 nm 增至 15.6 nm。结合 XRD 分析可知,退火热处理有助于颗粒的长大,颗粒长大伴随着新晶粒的形成,故推断此薄膜是以形核为主的结晶机制<sup>[21]</sup>。

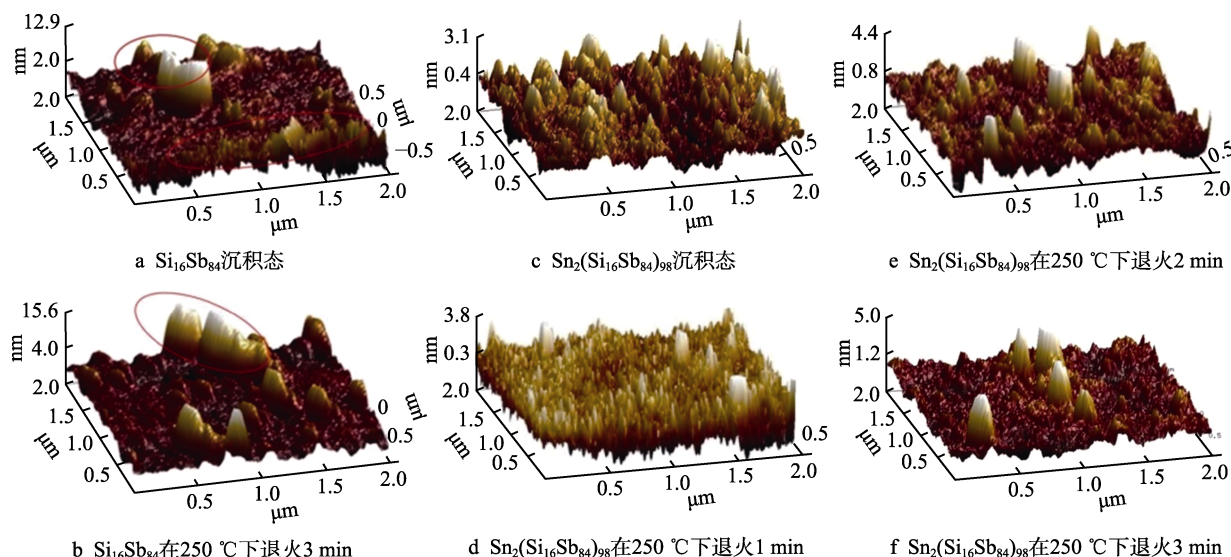


图 7  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$ 、 $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  薄膜材料沉积态和退火态的三维形貌

Fig.7 The three-dimensional topography of  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  and  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  thin film materials

in the deposited and annealed states: a)  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  as deposited; b)  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  annealed at 250 °C for 3 min; c)  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  as deposited; d)  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  annealed at 250 °C for 1 min; e)  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  annealed at 250 °C for 2 min; f)  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  annealed at 250 °C for 3 min

研究表明, $\text{Si}$ 以非晶态形式促进新晶粒的生长<sup>[22]</sup>。对比图 7a 和图 7e,掺杂  $\text{Sn}$  后,材料的表面形貌变得比较光滑,薄膜的均方根表面粗糙度(RMS)分别为 3.56 nm 和 1.27 nm。在 250 °C 退火 3 min 后,由于颗粒的生长, $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  材料的 RMS 增加到 8.85 nm。相比之下,退火后, $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  薄膜的粗糙度略有增加,只增加了 2.03 nm。颗粒尺寸和应力相对变小,表明  $\text{Sn}$  掺杂降低了晶粒的生长速率<sup>[23]</sup>。这一结果也证实了  $\text{Sn}$  的加入抑制了薄膜的晶化,提升了热稳定性,与图 5 中 XRD 分析结果相同。从图 7d—f 可知,随着退火时间的延长,表面颗粒有生长的现象,但无新颗粒的产生,说明  $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  薄膜材料是以生长型为主的结晶机制<sup>[24]</sup>。可见,少量的  $\text{Sn}$  掺杂使得  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜材料的结晶机制发生改变,由形核型转变为生长型。研究表明<sup>[25]</sup>,生长型结晶机制的材料晶化速度更快,意味着相变速度更快,满足 PCM 高速存储的发展要求。

### 3 结论

1) 少量  $\text{Sn}$  掺杂改善了  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  相变薄膜的热稳定性,其中 2%  $\text{Sn}$  掺杂时,性能最优。 $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  薄膜的晶化温度达到了 219 °C,比未掺杂的  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$

薄膜提高了 97 °C,结晶激活能和十年数据保持力分别达到了 4.390 eV 和 144 °C, $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  薄膜的晶态/非晶态热稳定性大大提高。

2) 添加  $\text{Sn}$  元素改变了  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  相变薄膜的结晶机制,使其由形核型结晶转变为生长型结晶,有利于提高其相转变速度。

3) 在掺  $\text{Sn}$  的  $\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84}$  相变薄膜中, $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  表面粗糙度和晶粒尺寸最小,分别为 1.27 nm、20 nm,这有利于提高器件电极与薄膜的质量。因此, $\text{Sn}_2(\text{Si}_{16}\text{Sb}_{84})_{98}$  薄膜是具有高稳定性和高速相变特性的 PCM 的理想候选材料。

### 参考文献:

- [1] HU Yi-feng, ZHU Xiao-qin, ZOU Hua, 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: 150-154.
- [2] GUO Tian-qi, SONG San-nian, LI Le, et al. The ultrafast phase-change memory with high-thermal stability based on SiC-doped antimony[J]. Scripta materialia, 2017, 129: 56-60.
- [3] HU Yi-feng, ZHU Xiao-qin, ZOU Hua, et al. Improved

- thermal stability of Sb materials by  $\text{SiO}_2$  doping for ultra-fast phase change memory application[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 727: 986-990.
- [4] VERMA A K, MODAK P, SVANE A, et al. Atomic structure and electronic properties of the  $\text{Si}_x\text{Sb}_{100-x}$  phase-change memory material[J]. Physical review B, 2011, 83(13): 134205.
- [5] HUANG Huan, LI Si-mian, ZHAI Feng-xiao, et al. Pico-second laser pulse-driven crystallization behavior of SiSb phase change memory thin films[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 128(3): 405-409.
- [6] BAI N, LIU F R, HAN X X, et al. Effect of the Sn dopant on the crystallization of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films induced by an excimer laser[J]. Optics & laser technology, 2015, 74: 11-15.
- [7] SINGH J, SINGH G, KAURA A, et al. Electronic and thermoelectric properties of layered Sn- and Pb-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  alloys using first principle calculations[J]. Journal of electronic materials, 2016, 45(6): 2950-2956.
- [8] 吴德振, 周细应, 邱小小, 等. ZnO 掺杂对 ZnSb 相变薄膜结构和电学特性的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 347-352.
- WU De-zhen, ZHOU Xi-ying, QIU Xiao-xiao, et al. Effect of doping ZnO on the structure and electrical characteristics of ZnSb phase change film[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 347-352.
- [9] ZHENG Qian-qian, GUO Tian-qi, CHEN Liang-liang, et al. Effect of copper doping on the crystallization behavior of  $\text{TiSbTe}$  for fast-speed phase change memory[J]. Materials letters, 2019, 241: 148-151.
- [10] MATSUNAGA T, KOJIMA R, YAMADA N, et al. ChemInform abstract: Structural features of  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ , an intermetallic compound in the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  homologous series[J]. ChemInform, 2008, 39(50): 255-259.
- [11] 许静波. 关于相变材料  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜或超晶格的制备和物性研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.
- XU Jing-bo. Preparation and physical properties studies of phase change material  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  film and superlattice [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2019.
- [12] CHANG C C, CHANG P C, KAO K F, et al. C-Sb materials as candidate for phase-change memory[J]. IEEE transactions on magnetics, 2011, 47(3): 645-648.
- [13] ZHU Xiao-qin, HU Yi-feng, ZOU Hua, et al. Si/Sb superlattice-like thin films for ultrafast and low power phase change memory application[J]. Scripta materialia, 2016, 121: 66-69.
- [14] 宋志棠. 相变存储器[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 90-91.
- SONG Zhi-tang. Phase change memory[M]. Beijing: Science Press, 2010: 90-91.
- [15] KIM J H, PARK J H, KO D H. Effect of selenium doping on the crystallization behaviors of GeSb for phase-change memory applications[J]. Thin solid films, 2018, 653: 173-178.
- [16] HU Yi-feng, YOU Hai-peng, ZHU Xiao-qin, et al. Superlattice-like GeTe/Sb thin film for ultra-high speed phase change memory applications[J]. Journal of non-crystalline solids, 2017, 457: 141-144.
- [17] COUGHLIN T. Crossing the chasm to new solid-state storage architectures[J]. IEEE consumer electronics magazine, 2016, 5(1): 133-142.
- [18] KIM J H, BYEON D S, KO D H, et al. Physical and electrical characteristics of  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{100-x}$  films for use as phase-change materials[J]. Thin solid films, 2018, 659: 1-6.
- [19] ZHANG Jian-hao, ZOU Hua, HU Yi-feng, et al. Improvement of thermal stability of antimony film by cerium addition for phase change memory application[J]. Journal of materials science: Materials in electronics, 2018, 29(19): 17003-17007.
- [20] ȚĂLU Ș, BRAMOWICZ M, KULESZA S, et al. Microstructure and micromorphology of ZnO thin films: Case study on Al doping and annealing effects[J]. Superlattices and microstructures, 2016, 93: 109-121.
- [21] 李鹏飞, 陈俊芳, 符斯列. 气压对离子源增强磁控溅射制备氮化铝薄膜的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 137-143.
- LI Peng-fei, CHEN Jun-fang, FU Si-lie. Effects of pressure on aluminum nitride thin films deposited by ion source assisted magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 137-143.
- [22] SARWAT S G. Materials science and engineering of phase change random access memory[J]. Materials science and technology, 2017, 33(16): 1890-1906.
- [23] LANKHORST M H R, KETELAARS B W S M M, WOLTERS R A M. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips[J]. Nature materials, 2005, 4(4): 347-352.
- [24] 陈晖, 周细应. 磁控溅射  $\text{SiN}_x$  薄膜的表面动态演化行为[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 23-26.
- CHEN Hui, ZHOU Xi-ying. Surface dynamic evolution of  $\text{SiN}_x$  thin film deposited by magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2012, 41(1): 23-26.
- [25] ZHANG Zhong-hua, GU Yi-feng, SONG San-nian, et al. Investigation of Al-Sb-Se alloy for long data retention and low power consumption phase change memory application[J]. Journal of applied physics, 2014, 116(7): 074304.