

雙層 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之製備及特性研究

Preparation and Characterization of Bilayer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films

李文德

Win-Der Lee

黎明技術學院電機工程系

Department of Electrical Engineering, Lee-Ming Institute of Technology,
Taipei, 10608, Taiwan

朱健誠

Jian-Cheng Chu

國立台北科技大學材料與資源工程系

Department of Materials & Mineral Resources Engineering, National Taipei
University of Technology, Taipei, 10608, Taiwan

雷健明

Chien-Ming Lei

中國文化大學化學工程與材料工程學系奈米材料研究所

Department of Chemical & Materials Engineering and Master Program of
Nanomaterials, Chinese Culture University, Taipei, 11114, Taiwan

王錫九

Shea-Jue Wang

國立台北科技大學材料與資源工程系

Department of Materials & Mineral Resources Engineering, National Taipei
University of Technology, Taipei, 10608, Taiwan

摘要

本實驗使用直流濺鍍法製備單層與雙層 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 化合物薄膜，實驗結果顯示，藉由雙層薄膜的製程方法可以得到性質更佳的薄膜。其中，雙層 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 化合物薄膜之製備，係以 20W 作為薄膜沉積的直流濺鍍功率，並以濺鍍時直接加熱法，或濺鍍後進行退火處理法，作為本實驗比較樣品的製程區別。

由 XRD 及 SEM 觀察，我們發現單層薄膜樣品的平面繞射峰值強度訊號微弱，厚度約 40nm；雙層薄膜方面，則不論是直接加熱或退火處理者，均為 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相，厚度約 46.7nm。其中，除退火處理後的樣品繞射圖案峰值較為明顯外，經過兩次退火處理的雙層薄膜表面更存在許多缺陷，且由 UV-visible



光譜儀的量測結果，可得知這些表面缺陷造成雙層薄膜的穿透率有下降趨勢；另，由 Hall 量測儀的量測發現，本實驗所製備的薄膜樣品，以第一層直接加熱濺鍍，第二層濺鍍後退火處理的雙層薄膜具有最高的載子濃度。

關鍵詞：直流濺鍍、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相、退火、穿透率、繞射圖案

Abstract

This study examines the preparation of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films deposited by the DC-sputtering system. The properties of the films can be improved with bi-layer fabrication process. Films were prepared with one-step and two-step deposition conditions, respectively. Sputtering power of 20W was applied in this study. The films with in-situ heating and various post annealing conditions for the first and the second layer were observed by x-ray diffraction, scanning electronic microscopy, UV-visible spectrometer, and Hall measurement, etc. Either in-situ heating or post annealing of the bi-layer films with $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase show distinct intensity of diffraction pattern than the single-layer films. The thickness of the single-layer and bi-layer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films is about 40nm and the 46.7nm, respectively. However, many surface defects for bi-layer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films could be caused by twice annealing. The UV-visible spectrum shows that the defects result in decreasing the transmittance. In this study, the bi-layer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films with the first directly heated layer and the second annealed one, have the most carrier concentration by Hall measurement.

Key Words: DC-sputtering, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, annealing, transmittance, x-ray diffraction



1. 前言

GeSbTe 硫屬化合物(GST)，主要是由 III 族、IV 族、V 族元素，添加至 O、S、Se、Te、Po 等 VI 族元素後，所形成的化合物之通稱。在 1960 年，由 Stanford R. Ovshinsky 第一次提出硫屬化合物的可逆式相變化材料[1]，後 Ovshinsky 在以氧化物和硼為基底的玻璃上，添加了 Te(碲)、Ar(砷)與其他 III、IV、VI 族元素，發現具有快速的結晶與非結晶相變化行為及可逆式的轉變行為，並發現結晶相與非結晶相具有不同的折射率、電阻率等光學與電學性質[2]，因此可利用這兩種高對比的物理性質之變化，作為數位訊號的儲存媒體。

GST 化合物可利用雷射加熱的方式，使其產生結晶相與非晶相的可逆式相轉換[3]，而由於結晶相與非晶相的光學性質有所不同，因此可做為訊號的判讀，目前已被成熟地運用於光碟儲存媒體。其操作原理是將結晶相的 GST 化合物加熱至熔點，隨後快速冷卻通過玻璃轉化溫度，使 GST 化合物來不及形成結晶相，因而保留非結晶相的結構；另結晶相狀態則可使用雷射加熱法來形成[4]，並可利用雷射分辨 GST 化合物結晶相與非結晶相的不同折射率，作為數位訊號之判讀[5]。

硫屬化合物也可利用其結晶相與非結晶相的不同電性，作為相變化記憶體之運用原理。相變化記憶體屬於非揮發性(non-volatile)記憶體，當中斷電源後依然可以保有記憶資料，並且具備低電壓、高反應速度與高達 10^{12} 次重覆讀寫等優點[6]。相變化記憶體的操作原理，是利用施加電壓於 GST 化合物時，其傳導電荷行進的 Traps 位能會隨之下降[7-8]，故當外加電壓達到門檻(Threshold)電壓後，就會形成電流，並利用此電流所產生的熱能，使非結晶相轉變成結晶相；或使結晶相加熱

至熔點後，快速冷卻形成非晶相。之後再利用 GST 化合物結晶相與非結晶相不同的電阻率特性，來判別 0、1 的數位訊號。

本實驗之所以使用雙層膜製程，除了希望經由兩次的熱處理，提升薄膜的結晶性質外；還希望第一層薄膜的結晶性質與相結構，可以與第二層的薄膜有所差異，並利用此差異性，可在光學性質與電學性質的未來技術發展與產業應用上，有更多的可能性。

2. 實驗方法

本實驗使用直流濺鍍法沉積 GST 化合物薄膜，其中，實驗所用之真空濺鍍機系統，是由高敦科技公司所組裝。根據本研究團隊之前的實驗結果[9]，我們在製備本實驗薄膜樣品時，係採用 DC 20W 作為直流濺鍍功率，且第一層與第二層的薄膜濺鍍時間均為 1 分鐘，並以 a)第一層薄膜退火溫度 150°C，第二層薄膜退火溫度 200°C；b)第一層薄膜直接加熱 150°C 濺鍍，第二層薄膜退火溫度 200°C；c)第一層薄膜直接加熱 150°C 濺鍍，第二層薄膜直接加熱 200°C 濺鍍，作為 3 種不同的雙層薄膜製程之比較。

另，本實驗單層薄膜樣品的濺鍍時間為 2 分鐘，並分別以 100°C、150°C、200°C 作為 3 種不同的熱處理溫度。此外，實驗所採用之濺鍍靶材為大小 2 吋、厚度 3mm、純度 99.9wt % 的 Ge₂Sb₂Te₅ 化合物靶材。

本實驗使用厚度 525μm、結晶取向 <100> 的 P 型矽作為基板材料，並觀察在濺鍍功率下，GST 薄膜的沉積厚度、表面形態。觀察薄膜厚度的實驗儀器，係採用 Hitachi 公司所生產，型號 S-4300SE/NSEM 的 SEM。

有關本實驗 GST 化合物沉積薄膜的



光學性質之研究觀察，是將所製備的沉積薄膜，附著於 1 平方公分的載玻片基底上，並經由 PerkinElmer 公司所生產，型號 LAMBDA900 的紫外光/可見光 分光光譜儀進行薄膜穿透率等光學性質的量測分析。而電性量測方面，則是使用 Keithley 2400，並以四點探針法進行沉積薄膜的片電阻之量測分析。

3. 結果與討論

在 20W 的直流濺鍍功率作用下，圖 3.1 的 SEM 照片顯示，單層 GST 沉積薄膜經由 100°C (圖 3.1 a)、150°C (圖 3.1 b)、200°C (圖 3.1 c) 的熱處理後，其表面形貌彼此間並無太大的差異性存在。然而由圖 3.3 的 XRD 量測、表 3.4 的片電阻量測數據顯示，隨著退火溫度的增加，GST 沉積薄膜的結晶性愈佳，因而有面電阻值隨之降低的趨勢存在。而由圖 3.2 的單層 GST 薄膜的 SEM 剖面圖可知，在 20W 的直流濺鍍功率作用下，薄膜厚度約為 40nm。

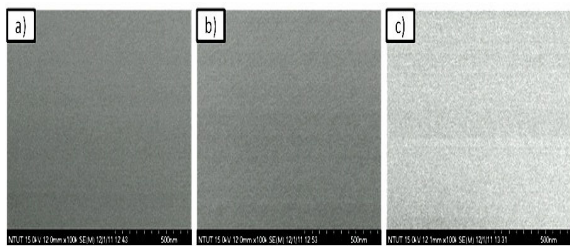


圖 3.1 不同退火溫度下，單層 GST 薄膜的 SEM 比較圖。a) 退火 100°C； b) 退火 150°C； c) 退火 200°C。

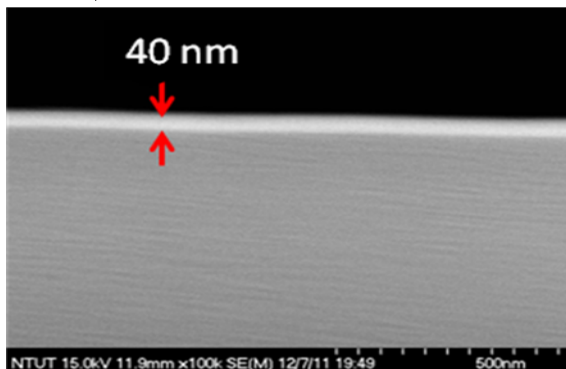


圖 3.2 單層 GST 薄膜的 SEM 剖面圖。

另，圖 3.3 為單層 GST 薄膜在退火溫度分別為 100°C、150°C、200°C 的作用下，所得到的 XRD 實驗數據比較圖。由圖可知，單層 GST 薄膜的平面繞射峰值訊號強度並不明顯，雖在熱處理溫度達 150°C、200°C 時，表現出具有微弱的結晶平面強度訊號，顯示 GST 薄膜開始形成結晶狀態，但結晶度不佳，並非 GeSbTe 化合物的穩定結構相。經由 X-ray 繞射軟體(Jade)分析，此退火熱處理過後所形成的結晶相，係屬於類似 Ge₂Sb₂Te₅ 的 FCC 結構相。

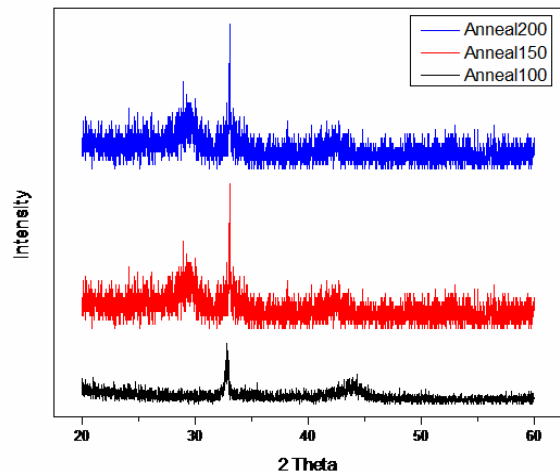


圖 3.3 單層 GST 薄膜的 XRD 比較圖，其退火溫度分別為 100°C、150°C、200°C。

當熱處理溫度由 100°C 往上增加至 150°C、200°C 時，GST 薄膜的結晶性質也隨著溫度的增加而變佳，因此薄膜的片電阻值也如表 3.4 的量測數據所顯示，由 100°C 時的 $1.02 \times 10^8 \Omega/\square$ ，逐步降低至 200°C 時的 $3.56 \times 10^5 \Omega/\square$ 。

表 3.4 單層 GST 薄膜片電阻值

	Anneal 100	Anneal 150	Anneal 200
sheet resistance (Ω/\square)	1.02×10^8	5.64×10^6	3.56×10^5



另外，由圖 3.5 的 SEM 照片，在比較兩次退火處理 (圖 3.5a)、直接加熱後退火處理(圖 3.5b)、兩次直接加熱處理(圖 3.5c) 的 GST 薄膜試片表面形貌後，可發現三者之間有著相當大的差異性存在。其中，直接加熱後再進行退火處理的薄膜試片表面較為緻密；而經由兩次退火處理後的薄膜試片，則明顯有較多的表面缺陷。推測其成因，有可能是因為第一層薄膜在 1 次退火處理時，於其表面產生了結構相的變化，並在第二層薄膜進行 2 次退火處理時，釋放出熱應力，因而使得上層(第二層)薄膜出現許多的表面缺陷。如圖 3.6，雙層 GST 膜的 SEM 剖面圖所示，雙層 GST 的薄膜厚度為 46.7 nm，與本實驗的單層 GST 薄膜相比，雙層薄膜的膜厚增加約 6.7nm。推測其成因，可能是因為直接加熱濺鍍時，系統會提供額外動能，使得薄膜的濺鍍速率得以加快，並導致此項厚度的差異出現。

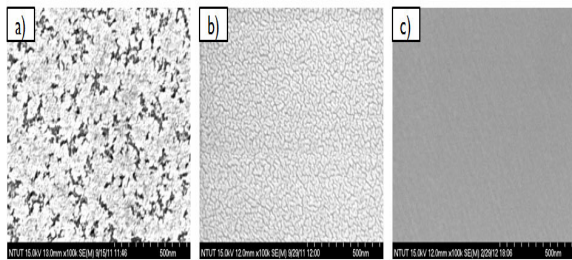


圖 3.5 雙層 GST 膜 SEM 圖。a) 第一層薄膜退火 150°C 第二層薄膜退火 200°C；b) 第一層薄膜直接加熱 150°C 濺鍍，第二層薄膜退火 200°C；c) 第一層薄膜直接加熱 150°C 濺鍍，第二層薄膜直接加熱 200°C 濺鍍。

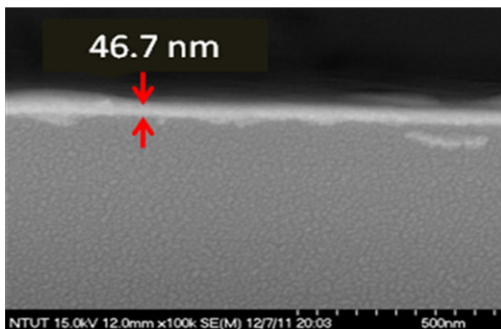


圖 3.6 雙層 GST 膜之 SEM 剖面圖。

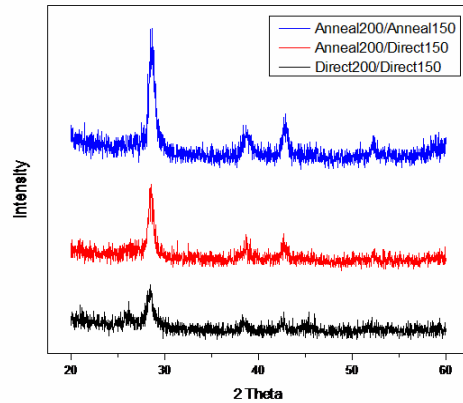


圖 3.7 雙層 GST 膜 XRD 圖。a) 第一層薄膜退火 150°C 第二層薄膜退火 200°C；b) 第一層薄膜直接加熱 150°C 濺鍍，第二層薄膜退火 200°C；c) 第一層薄膜直接加熱 150°C 濺鍍，第二層薄膜直接加熱 200°C 濺鍍。

由單層薄膜的 XRD(圖 3.3)與雙層薄膜的 XRD(圖 3.7)作比較分析，可以發現 GST 雙層薄膜的繞射峰值強度訊號較為明顯，這也說明了，在我們的薄膜沉積製程中所得到的雙層薄膜，與單層薄膜相比，具有較為完整的結晶相結構。

GST 相變材料在約 160°C 時會產生第 1 次相變化，由非晶相結構轉變為 FCC 結晶相結構；而當溫度繼續升高至約 280°C 時，會產生第 2 次的相變化，並由 FCC 結晶相結構轉變為 HCP 的結晶相結構[10]。根據此一現象，重整並分析本實驗所得數據後發現，單層薄膜樣品在分別經 100°C、150°C、200°C 的熱處理後，其所獲得的結晶度不佳，多為 FCC 的相結構；而在適當的雙層 GST 薄膜製程參數下，則有機會在未達 280°C 的高溫條件下，即可獲得 HCP 的結晶相結構。



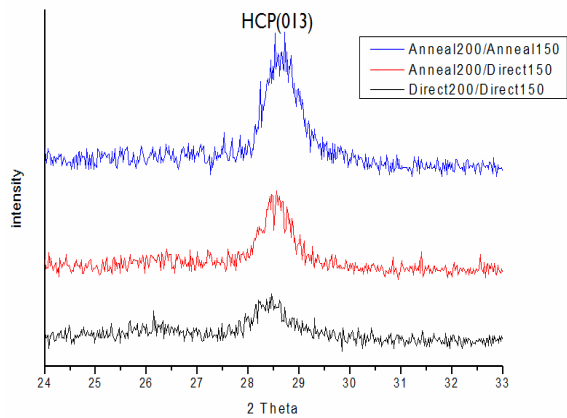


圖 3.8 雙層 GST 膜之 XRD 圖。

隨著相結構由非晶相轉變為結晶相，材料的電性與光學性質也會產生相當大的變化；其中，結晶相片電阻值遠較非結晶相來得小[11]。如圖 3.7 的 XRD 可以發現，兩次退火處理後的薄膜樣品，其平面繞射強度較兩次直接加熱者來得明顯，因此結晶性質亦較佳。換言之，如表 3.9 所示，本實驗所製備的雙層 GST 薄膜樣品，片電阻值最低的是第一層退火 150°C、第二層退火 200°C 者，其值為 $1.78 \times 10^6 \Omega/\square$ ；而片電阻值最高的，則是第一層直接加熱 150°C 濺鍍、第二層直接加熱 200°C 濺鍍者，其值為 $1.92 \times 10^8 \Omega/\square$ 。

與圖 3.4 單層薄膜的片電阻值比較後，我們發現雙層薄膜的結晶性質雖較佳，但片電阻值卻未有明顯改善之處，究其原因，如圖 3.5 的 SEM 照片所顯示，應是來自於雙層薄膜製程所引進之表面缺陷所造成的影響，並因而造成雙層薄膜的結晶性質雖然有所改善，但片電阻值卻未呈現明顯降低的情形發生。

表 3.9 雙層 GST 膜之片電阻值比較

	Anneal200/Anneal150	Anneal200/Direct150	Direct200/Direct150
sheet resistance (Ω/\square)	1.78×10^6	5.09×10^6	1.92×10^8

隨著溫度提高，缺陷密度減少，GST 薄膜由 FCC 相轉變成為 HCP 相的載子濃度會有些許的提升[12]，所以由 Hall 量測儀的量測(如表 3.10)，兩次退火處理與直接加熱後退火處理的製程方式，雖均可使樣品的載子濃度上升，但因為缺陷的產生而使得載子濃度有些許的差異存在；另由表 3.10 的數據顯示，兩次退火處理與直接加熱後退火處理的不同薄膜製程方式，其載子遷移率也會有所差異存在。其原因由圖 3.2 的 SEM 照片觀察推論，可能是肇因於不同熱處理的薄膜表面缺陷所造成的影響，並因而導致表面平均自由徑大幅下降，使得兩次退火處理薄膜樣品的遷移率低於直接加熱後退火處理的樣品。

表 3.10 雙層 GST 薄膜載子濃度與遷移率比較

	Anneal200/Anneal150	Anneal200/Direct150	Direct200/Direct150
carrier Concentration (cm^{-3})	1.302E19	2.11E19	1.95E17
mobility (cm^2/Vs)	68.3014	104.742	148.032



GeSbTe 化合物在不同溫度下，會有不同的穿透率變化。在非晶狀態時的 GeSbTe 化合物具有較高的穿透率，隨著退火溫度的升高，相結構也慢慢轉變為結晶相，因而使得穿透率隨之下降 [2]。根據 UV-Visible 的光譜儀量測，可看出在三種不同的製程條件下，以兩層都是直接加熱方式所製備之薄膜樣品的穿透率最高，而經退火處理的薄膜樣品之穿透率較低。由圖 3.7 的雙層膜 XRD 圖可知，經過兩次退火處理後的薄膜樣品結晶相較為完整，因此也導致了穿透率的下降。另外，因為兩次退火處理後的薄膜樣品具有較多的表面缺陷，故當光線通過這些薄膜表面缺陷時，被吸收或反射的機率也隨之增加，應該也是導致穿透率下降的原因之一。

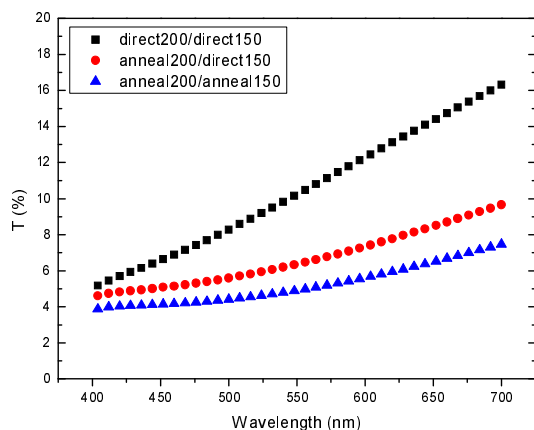


圖 3.11 雙層 GST 膜之穿透率比較圖

4. 結論

由本實驗的研究結果可以發現，在濺鍍 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜時，單層的 GST 薄膜與雙層的 GST 薄膜，除分別有 FCC 與 HCP 的不同相結構差異外；也會影響薄膜樣品的表面形貌，如缺陷的出現，並因而造成薄膜樣品在電性與光學性質的很大影響。另外，在相同的製程溫度下，雙層薄膜製程所得到的樣品結晶性質雖較單層薄膜製

程為佳，但其結晶相的改善並沒有完全反映在片電阻值的改善上，其原因應是退火處理所引進的表面缺陷所造成，而透過直接加熱處理雖可減少表面缺陷發生，卻又會造成結晶性質受影響。除此之外，本實驗結果也發現，隨著製程方式的不同，薄膜樣品的載子濃度也會隨著改變，因此若能透過直接加熱與退火處理的參數設計，則 GST 雙層薄膜製程的實用性可望實現。

5. 誌謝

感謝台北科技大學光電所提供 Hall 量測儀等研究設備及對本實驗的大力協助。

參考文獻

1. Standford R. Ovshinsky, "Reversible electrical switching phenomena in disordered structures", *Physical Review Letters*, vol.21, No.20, 1968, pp.1450-1453.
2. E. Morales-Sánchez, E.F. Prokhorov, J. González-Hernández, A. Mendoza-Galván, "Structural electric and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe", *Thin Solid Films*, vol.471, 2005, pp.243-247.
3. Ryoichi Imanaka, Yukinori Okazaki, Tetsuo Saimi, Ichiro Kawamura, Takeo Ohta, Seiji Nishino, "PD(Powerfull optical disk system) for multimedia", *Japan Journal Apply Physics*, vol.35, 1996, pp.490-494.
4. Matthias Wuttig, Noboru Yamada, "Phase-change materials for rewriteable data storage", *Nature Materials*, vol.6, 2007, pp.824-832.
5. E.García-García, A. Mendoza-Galván, Y. Vorobiev, E. Morales-Sánchez,



- J.González-Hernández, G.Martínez, B.S.Chao, "Optical properties of Ge:Sb:Te ternary alloys", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol.17, no.4, 1999, pp.1805-1810.
6. Kinam Kim, S.Y. Lee, "Memory technology in the future", *Microelectronic Engineering*, vol.84, 2007, pp.1976-1981.
 7. Daniele Lelmini, Yuegang Zhang, "Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices", *Journal of Applied Physics*, vol.102, 2007, pp.054517-1-054517-13.
 8. Daniele Lelmini, Yuegang Zhang, "Evidence for trap-limited transport in the subthreshold conduction regime of chalcogenide glasses", *Applied Physics Letters*, vol.90, 2007, pp.192102-1-092102-3.
 9. 王聖茶, <GeSbTe 硫屬化合物之微結構對太陽能電池的效率研究>, 國立台北科技大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2010。
 10. Naohiko Kato*, Ichiro Konomi, Yoshiki Seno, Tomoyoshi Motohiro," In situ X-ray diffraction study of crystallization process of GeSbTe thin films during heat treatment", *Applied Surface Science*, vol.244, 2005, pp.281-284.
 11. E.Morales-Sánchez, E.F.Prokhorov, J.González-Hernández, A.Mendoza-Galván,"Structural electrical and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe", *Thin Solid Films*, vol.471, 2005, pp.243-247.
 12. Ho-Ki Lyeo, David G. Cahill, Bong-Sub Lee, John R. Abelson, Min-Ho Kwon, "Thermal conductivity of phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ", *Applied Physics Letters*, vol.89, 2006, pp.151904-1-151904-3.

