

# Research Progress on Phase Change Mechanism of the Materials for Phase Change Storage

Di Gu<sup>1</sup>, Zhifeng Chen<sup>2</sup>, Tianle Li<sup>1</sup>, Xiaofang Wang<sup>1</sup>, Xingyuan Chen<sup>1</sup>, Xiangfu Xu<sup>1</sup>, Weiling Zhu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming Guangdong

<sup>2</sup>School of Physics and Electronic Engineering, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

Email: \*mmzhuweiling@163.com

Received: Jul. 31<sup>st</sup>, 2018; accepted: Aug. 13<sup>th</sup>, 2018; published: Aug. 20<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The mechanism study of phase change storage materials still lags behind its applied research. The mechanism of nanosecond-order phase change is related to the thermal effect. However, the mechanism of picosecond-order phase change is still unclear. It might be related to the thermal effect or electronic effect. What is more, the size and substrate of the phase change storage materials and the excitation source have a closely relationship to the phase change mechanism. There is lack of research data about the mechanism study of phase change storage materials and there are seemingly conflicting findings regarding the mechanism, and deepened researches are needed in future.

## Keywords

Phase Change Memory, Phase Change Mechanism, Thermal Effect, Electronic Effect

# 相变存储材料相变机理的研究进展

古迪<sup>1</sup>, 陈志峰<sup>2</sup>, 李天乐<sup>1</sup>, 王晓芳<sup>1</sup>, 陈星源<sup>1</sup>, 徐祥福<sup>1</sup>, 朱伟玲<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>广东石油化工学院理学院, 广东 茂名

<sup>2</sup>广州大学, 物理与电子工程学院, 广东 广州

Email: \*mmzhuweiling@163.com

收稿日期: 2018年7月31日; 录用日期: 2018年8月13日; 发布日期: 2018年8月20日

\*通讯作者。

文章引用: 古迪, 陈志峰, 李天乐, 王晓芳 陈星源 徐祥福, 朱伟玲. 相变存储材料相变机理的研究进展[J]. 应用物理, 2018, 8(8): 375-385. DOI: 10.12677/app.2018.88048

## 摘要

相变存储技术作为下一代极具竞争力的新型存储技术之一，其基础研究也蓬勃发展，但相变存储的机理研究滞后于应用研究。本文在简要介绍相变存储技术和相变机理的基础上，从纳秒级相变机理和超快(皮秒级)相变机理的角度综述了近年来相变存储材料相变机理的主要研究进展，指出了纳秒量级相变源于热效应，而皮秒量级相变可能源于热效应或电子效应，且与材料的尺寸、衬层及激发源密切相关，同时指出了超快相变机理研究中一些值得关注的问题，提出了今后的发展方向。

## 关键词

相变存储，相变机理，热效应，电子效应

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

二十一世纪被称为大数据时代。全球数据总量到 2020 年将达到 35 ZB [1] [2]。信息存储数据密度和数据流速度分别要求达到  $Tb/cm^2$  和  $Tb/s$  量级[2]。而存储密度受各种物理极限(超顺磁性、衍射极限、硅微电子技术极限)的限制越来越明显，如磁存储密度正向记录介质的极限记录密度( $150\text{ Gb}/\text{In}^2$ )趋近，存储速度和稳定性也面临着严重的挑战[1] [2] [3] [4]。因此，发展新一代超高密度、超高速和高稳定性的存储技术极具重要性和迫切性。由于材料性能是影响相变存储的速度、稳定性关键因素，因此，开发性能优良的相变材料是发展相变存储的核心课题，而有效地开发和利用新材料，归根结底要研究材料的相变机理。因此，本文拟在简要介绍相变存储技术和相变机理的基础上，阐述近年来相变存储材料相变机理的主要研究进展，总结相变机理研究中一些值得关注的问题，提出了今后的发展方向，为相变存储材料及其相变机理的研究提供一定的参考。

## 2. 相变存储技术简介

相变存储是一种新的存储技术，它是基于 S. R. Ovshinsky 在 1968 年提出的 Ovshinsky 效应[5]。一定条件的光(或电)脉冲可使材料在晶态(高反射、低电阻)和非晶态(低反射、高电阻)之间发生可逆转变，从而实现数字信息 0 和 1 的读写与擦除。可分为相变光存储(相变光盘 PCD)和相变电存储(相变存储器 PCRAM)两类。PCD 早已实现产业化，取得了巨大的商业价值[4]。PCRAM 仍处于试验、试产、试用阶段。PCRAM 具有单元尺寸小、寿命长、速度快、稳定、低耗和可嵌入功能强等潜在优点，被认为是取代闪存，成为下一代非易失性存储技术的最佳方案之一[4]。PCRAM 样品的试验结果显示：相变存储密度(以至容量和传输速度)、耐读写能力等都有待提高。因此，相变存储技术的研究与应用还具有较大的提升空间。

相变存储的材料体系可分为两大类：一类是传统相变材料——硫系化合物(包含硫系元素：如 S、Se、Te)，如 Te-Ge、Te-Sn、Sb-Te、Ge-Sb-Te、Sb-Se、Sb-Se-Bi、In-Ag-Sb-Te，其中 Ge-Sb-Te，尤其  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  是被研究得最充分、应用最成熟的相变材料。另一类是不含硫系元素的相变材料，主要是无 Te 的 Sb 基二元材料，属环境友好的快速相变材料。如：Ge-Sb、Si-Sb、Ga-Sb、Mg-Sb、Sn-Sb、Al-Sb 等。

### 3. 相变机理研究的进展情况

目前的 PCD 和 PCRAM 都建立在纳秒光(电)脉冲技术上, 相变机理是基于传统的热效应模型(加热 - 溶化 - 相变) [6] [7] [8]。为进一步提高存储速度, 人们在 1990 年前后就已关注超快相变存储技术 [9]-[18]。超快相变存储须采用超快脉冲(皮秒至飞秒级)诱导相变, 实现超快读写与擦除。初步研究发现: 超快相变不仅可实现快速存储, 而且可抑制热扩散而缩小记录点, 从而提高存储密度, 数据传输率可能超过 1 Tbit/s [11]。此外, 超快相变可望实现超快光 - 电混合数据存储 [19], 体现了 PCD 和 PCRAM 技术的有机融合。可见超快相变存储的前景十分诱人。由于超快脉冲的激发下, 大量电子瞬间从价带激发到导带, 可能诱导材料晶格软化而实现非热相变 [20], 所以研究超快相变机理, 除开考察热效应, 还要考察电子效应(非热效应)的贡献。

#### 3.1. 相变机理的研究方法

相变机理研究的核心是相变过程的研究。研究相变过程, 可从两个方面入手, 一方面静态研究, 既考察相变前后材料的微观结构的变化, 也就是分析晶态和非晶态微观结构的区别, 从而分析相变的机理。另一方面是观测相变动力学过程, 这是分析相变机理的直接有效办法。

从研究手段而言, 相变过程的研究包括实验研究和理论研究。目前的实验研究最常用手段有各类电镜(AFM, STM, SEM, TEM) [21] [22] [23], 以及各类光谱(EXAFS, XRD, Raman, CPS) [6] [24] [25] 等手段。实验研究从结晶动力学的角度直接观察相变的过程和相变前后的形态, 得到了一系列重要的物理参数, 如成核率, 生长速率, 以及各过程的活化能, 以及晶态、非晶态的结构特征参数等。这些参数一方面为晶化的数值模拟提供了依据, 另一方面可以把宏观现象与微观机制联系起来, 成为检验微观相变模型正确性的重要参考。

就理论研究而言, 最常见的是运用第一原理计算进行微观结构模拟 [26] [27] [28] [29] 和相变动力学模拟 [30]。微观结构性质(如成键特点)及电子性质(如能带特点)的计算可分析与晶态与非晶态性质上重大差别的原因。相变动力学模拟则可探究相变的动态过程, 可详细分析相变的热效应或非热效应(电子效应)机制。

实验研究直接观察相变的全程, 目前用得较广泛。不过, 由于实际相变过程中存在多种影响因素, 加上相变过程都是快速变化的, 所以对实验设备及条件控制的要求较高。相反, 理论研究可以重复设置多种条件进行模拟, 便于实施变量控制, 有利于研究单个因素对相变的影响, 在超快过程的动力学研究上更显优势, 但理论方法常与实际有一定的距离。因此, 相变机理的研究, 宜多种方法配合使用, 相互引证, 才能得出令人满意的结果。

#### 3.2. 纳秒级相变机理研究进展

关于纳秒量级的相变机理, 目前已有不少的成果。主要是对 GeSbTe 的热致相变机理的研究。GeSbTe 类材料有六方(Hex)稳态晶格结构和面心立方(Fcc)亚稳态晶相 [31] [32] [33]。实际应用中, 相变就在 Fcc 相与非晶相间转换 [6] [33] [34]。亚稳晶相与非晶相的结构如图 1 所示。

相变材料以纳秒级的速度发生快速变化的机理一直是人们研究的热点。Yamada [34] 早在 1991 年就使用透射电子显微镜、差示扫描量热法、X 射线和电子衍射的方法进行研究, 指出 GeSbTe 高结晶速度是归因于: 1) 伪二元系统结晶时成分没有相分离; 2) Fcc 的高对称性结构的容易快速过渡到非晶结构; 3) Fcc 与非晶结构的较大的能量差异加快非晶态向晶态转变。

尽管亚稳态的 Fcc 架构早已提出 [31] [32], 明确了 Te 原子占据面心位置和顶角位置(图 1(a)), 但 Ge、Sb 以及 20% 的空位的排布规律还不清楚。2004 年, Kolobov 等 [6] 利用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS) 谱研究了  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  在结晶前后的共价键变化情况。他们认为晶态时, Ge 原子按八面体结构排列, 而在

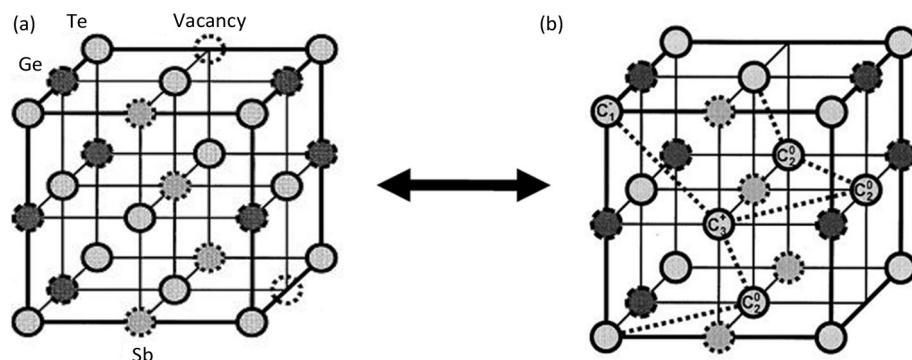
非晶态时, Ge 原子按四面体结构排列。GeSbTe 材料的非晶化过程只需要让六个 Ge-Te 键中的三个弱键断开, 然后 Ge 发生一个伞状跳跃(umbrella-flip)的过程, 即从八面体中心快速转移到四面体中心, 便完成从晶态向非晶变化的过程(图 2)。结晶的过程则与此相反。

Kolobov 工作[6]首次阐述了 GST 材料的精细结构, 揭示了晶态、非晶态结构的相似性和相变的易发性, 是 GST 相变机理研究的一次重要突破。其结论与后来的中子粉末衍射[35]、高分辨的 TEM 实验[36]结果, 以及 Wuttig [26]研究小组的从头算方法所得的结果相吻合。

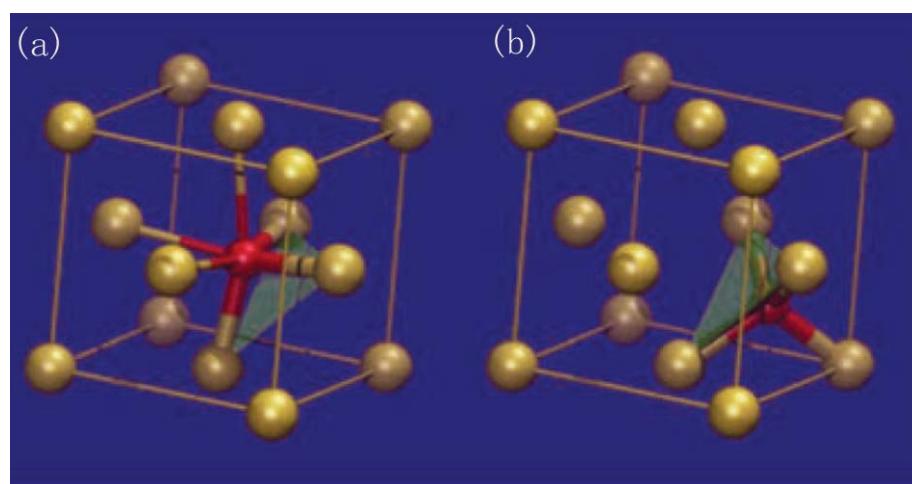
不过, 与 Kolobov 所提出来的观点[6]不一样的说法也是有的。例如, Z. Sun 等[27]认为  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的亚稳态不是 Fcc 结构, 而是由-Te-Ge-Te-Sb-Te-和-Te-Sb-Te-Ge-层重复堆积而成, 两重复单元层之间靠着键能较弱的 Te-Te 键连接的 rocksalt 结构。这种分歧有待继续探讨, 但两者存在共同点: 都认为非晶态和亚稳态的晶胞结构相似度高, 从而使相变材料的具有纳秒量级的快速相变。后来 Z. Sun 等还在 rocksalt 结构的基础上讨论了相变的有序溶化过程和液态结构, 为快速相变提供了理论依据[28] [29]。

另外, GST 材料结晶过程中存在空位扩散的现象, 从非晶结构到六方结构密度提高 8%左右[37]。Z. Sun 等也计算了空位效应, 认为大空位的形成在快速相变中至关重要[38]。但 P. Jóvári 等却提供异议, 认为大空位的形成与物理直觉和实验事实不符[39]。

可见, 人们对基于热效应的纳秒级相变机理的认识仍不清楚, 并且有争论。因此对 GST 及新型相变



**Figure 1.** Atomic structure of (a) the Fcc crystalline and (b) the amorphous of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [33]  
**图 1.**  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的(a) Fcc 晶相与(b)非晶相结构[33]



**Figure 2.** Fragments of the local structure of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  around Ge atoms in (a) the crystalline and (b) amorphous states [6]  
**图 2.**  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  的(a) Fcc 和(b)非晶态原子的配位精细结构[6]

材料的相变机理仍需深入研究。

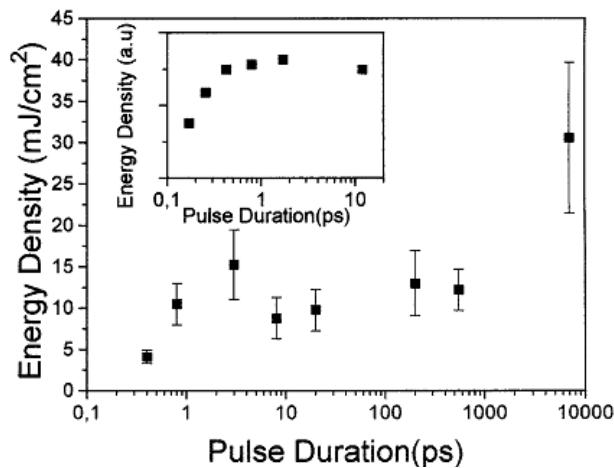
### 3.3. 超快(皮秒级)相变机理研究进展

关于超快相变机理研究, 目前的研究主要集中于 GeSb 和 GeSbTe 系列的研究。

对于 Ge-Sb 系列, Siegel 等人早在二十世纪九十年代就开始对该系列的超快相变动力学进行一系列的研究, 认为 Ge-Sb 在皮秒和飞秒激光的诱导除开热致相变[9] [10] [40] [41]外, 可产生非热相变[42] [43] [44] [45]。1996 年 J. Solis 等对脉冲宽度为 170 fs~8 ns 的脉冲激光的激发  $\text{Ge}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$  的效果进行了观测。发现当脉宽小于 800 fs 时,  $\text{Ge}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$  晶化阈值随着脉冲宽度的减小而减小(图 3)。从而认为晶化过程与脉冲激光所激发的高密度的电子空穴等离子体(电子效应)有关。这是首次提出  $\text{Ge}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$  相变过程的电子效应[42]。1998 年 K. Sokolowski-Tinten, 给出了  $\text{Ge}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$  超快晶化的时间分辩空间信息图像, 显示了 1 ps 之内的非热超快相变(图 4(a)和图 4(b)), 作为电子效应的直接证据[43]。2001 年, Callan, J. P. 等测量飞秒反射率瞬态谱, 讨论材料结构的变化, 也出现了不同于普通熔化态(10 ps delay)的无序相, 表明材料经历了一个超快(200 fs delay)非热相变[44]。2009 年, Dmitry 等通过光谱学实验与从头算分子动力学相结合的方法进一步给出 GeSb 的非热相变的证据[45]。

对于 GeSbTe 系列, 2001 年开始, T. Ohta [11]、Siegel [12]、Q. F. Wang [13] [14] [15], 黄素梅[16] [17]、Konishi [18]、干福熹[2] [19] [46]、李贤斌[30] [47]、M. Hada [48]、K. V. Mitrofanov [49]、A. Mendoza-Galvan [50]、S. Senkader [51]、赖天树[52]、M. J. Shu [53]、Kolobov [54] 等在 Ge-Sb-Te 材料的超快相变动力学机理的研究方面已取得阶段性的成果, 但也存在争论。其中, Wang, Q. F. 等[14]观察到在波长为 800 nm, 脉宽为 130 fs 的激光脉冲作用下, 100 nm 厚的沉积态  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  薄膜反射率能够在 1 ps 内上升, 如图 4(c) 和图 4(d) 所示。这是首次在实验上给出 Ge-Sb-Te 体系中的非热晶化的动力学过程。作者认为引起非热晶化的原因是飞秒激光产生的致密等离子体导致晶格失稳而造成的结构重组(电子效应)。

Zhang, G. J. 等[46]人直接观测了飞秒脉冲激发非晶态  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜后的载流子演化过程, 他们也认为晶化源于电子效应。X. B. Li [30] [47] 则通过第一性原理分子动力学模拟了  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  在超快激光作用下的结构演变过程(图 5), 作为光激发条件下非热晶化的依据。



**Figure 3.** Energy density crystallization threshold of the GeSb films versus pulse duration. The inset shows the evolution obtained in an additional set of measurements with pulse durations in the range from 170 fs to 1 ps [42]

图 3. GeSb 薄膜的结晶能量密度阈值与脉冲宽度的关系。内插图显示了对脉宽为从 170 fs 至 1 ps 激光的激发效果进行补充测量的结果, 当脉宽小于 800 fs 时,  $\text{Ge}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$  晶化阈值随着脉冲宽度的减小而减小[42]

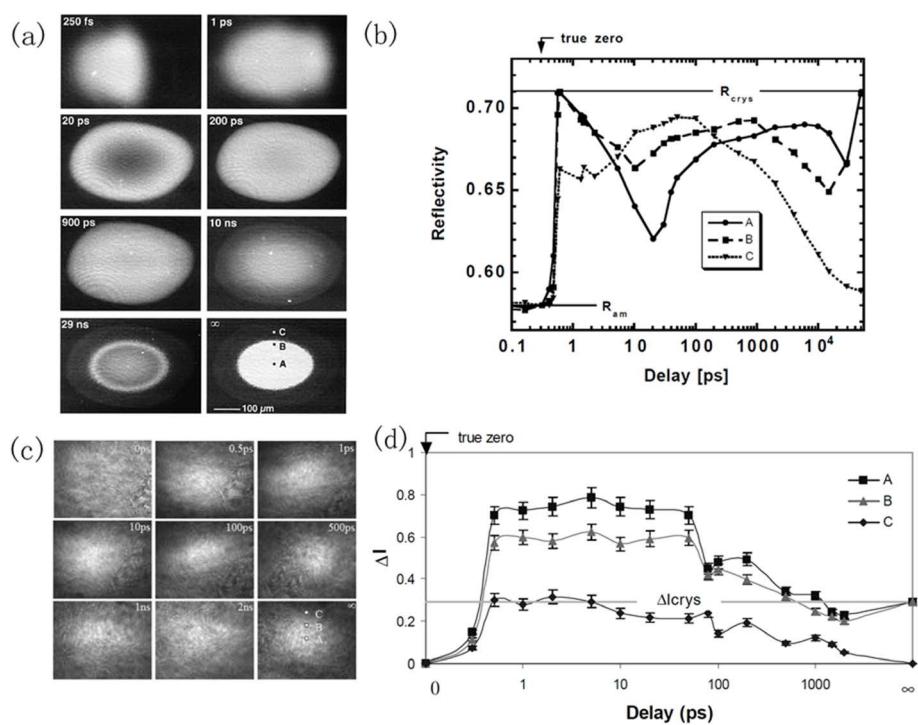
Hada 等[48]进一步给出非晶化源于电子效应的实验依据，具体讨论了非热相变的过程，指出 1 ps 之内为稳定的电子激发，随后 20 ps 之内出现 Ge 原子的位移。K. V. Mitrofanov 等[49]观测到光激发  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  晶体之后几个皮秒内的非热相变。

与非热相变不同的研究结果也有不少，如 Mendoza [50] 和 Senkader [51] 分别从实验和理论上分析了温度感应相变特性，认为相变归因于热效应。赖天树[52]认为 Auger 复合导致的热效应可能是超快激光诱导相变发生的主要机制。M. J. Shu [53] 通过泵浦 - 探测技术，研究了较低强度的光激发效应，提出的 Ge-Sb-Te 晶化机理源于热效应，而非晶化机理则源于电子效应。A. V. Kolobov [54] 从化学的观点出发，指出热效应和非热效应均来源于同一机制，即与共用电子对相关的过渡态。最近，Sahu, S. [55] 等运用飞秒脉冲系列实现了低功率的快速相变，解释为过渡态的反复激发。

我国在研究皮秒、飞秒激光诱导的超快相变机理的研究中虽然有了良好的开端[2] [15] [16] [17] [19] [30] [46] [47] [50]，但从研究的深度和广度均有较大的提升空间。

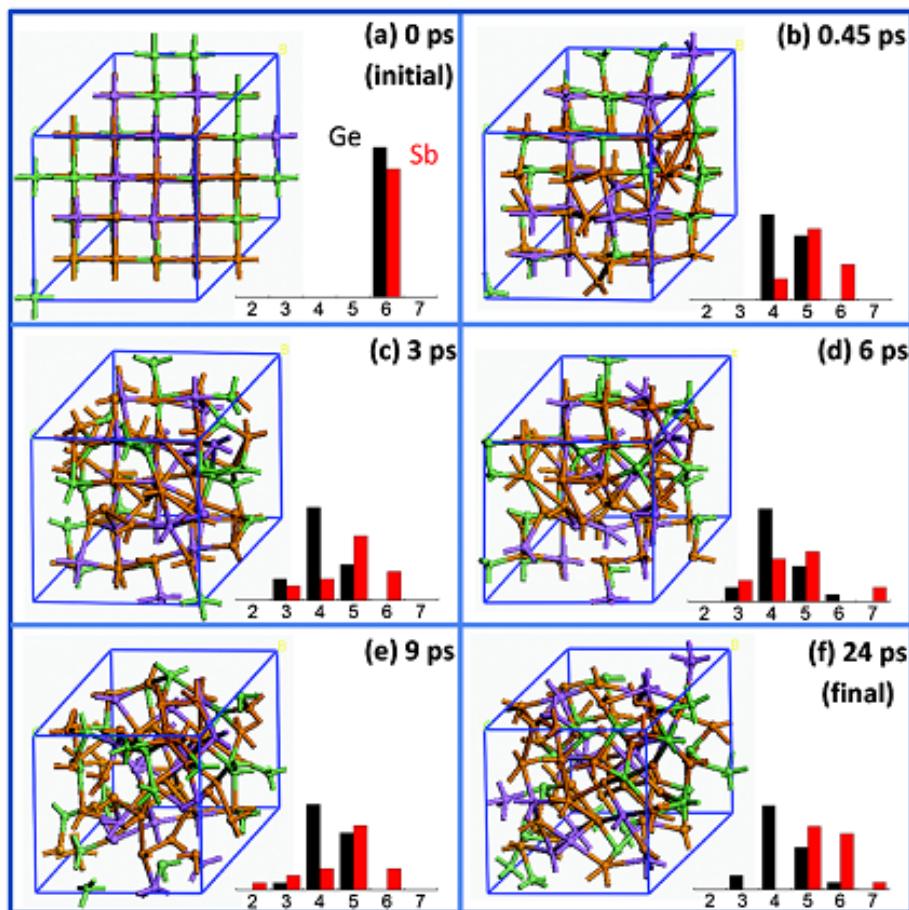
### 3.4. 超快相变机理研究中一些值得关注的问题

综合目前的文献报道，对于超快相变机理研究集中的两个体系：Ge-Sb、Ge-Sb-Te。存在一些值得关注的问题：



**Figure 4.** (a) Pictures of an amorphous GeSb surface at different times after exposure to the pump pulse (pump fluence  $45 \text{ mJ/cm}^2$ ); (b) Reflectivity as a function of delay time measured at three different locations (marked as A, B, and C in the last frame of Figure 4(a)) [43]; (c) Pictures of sample surface at as deposited background at different delay after exposure to the pump pulse (mean pump fluence  $30 \text{ mJ/cm}^2$ ); (d) Reflective intensity change as a function of delay time measured at three different fluencies (marked in the last frame of Figure 4(c)) [14]

**图 4.** (a) 波长为 620 nm，脉宽为 150 fs，能量密度  $45 \text{ mJ/cm}^2$  的脉冲激光照射后非晶 GeSb 表面的时间演变图象；(b) 对应图(a)中 A、B、C 三点的反射率随时间的变化情况，其中 1 ps 之内出现明显的非热相变[43]；(c) 波长为 800 nm，脉宽为 130 fs，能量密度  $30 \text{ mJ/cm}^2$  的脉冲激光照射 100 nm 厚的沉积态  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  薄膜表面的时间演变图象；(d) 对应图(c)中 A、B、C 三点的反射率随时间的变化情况，其中 1 ps 之内出现明显的非热相变[14]



**Figure 5.** Snapshots of a representative structural evolution with 9% excitation at 700 K. Green (light gray), purple (dark gray), and orange (medium gray) balls are Ge, Sb, and Te atoms. Histograms show the time evolution of the Ge and Sb coordination numbers (CNs) [30]

**图5.**  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  在超快激光作用下的结构演变过程(各图右边的直方图反映 Ge 和 Sb 的配位数变化) [30]

1) Ge-Sb 体系的超快相变源于非热效应, 但还缺乏普遍性的数据与分析

Siege 等人认为富 Sb 的 Ge-Sb (如  $\text{Ge}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$ 、 $\text{Ge}_{0.06}\text{Sb}_{0.94}$  等) 在皮秒和飞秒脉冲激发下可产生非热相变 [6] [42] [43] [44] [45]。但这是是否为普遍性结论? 有待继续探讨。

2) Ge-Sb-Te 体系有时显示非热相变, 有时显示热致相变, 有待深入研究

a) 成分配比不同, 相变机制可能相同, 也可能不同。Q. F. Wang 等发现, 衬底相同的前提下, 100 nm  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  和  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  在 100 fs 激光脉冲作用下都发生热致相变, 而 100 nm  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  在 130fs 的激光脉冲作用下发生非热相变 [14] [15]。

b) 同一配比, 样品结构(相变层和衬底的厚度)不同, 相变机制可能不同。S. M. Huang 等发现, 在 108 fs 激光作用下, 样品结构 A 中的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  层产生非热相变 [16], 而样品结构 B 中  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  层产生热致相变 [12]。样品结构对 Ge-Sb-Te 超快相变机理的影响未见分析。其中样品结构 A 和 B 分别为:

A: air/ZnS-SiO<sub>2</sub> (10 nm)/ $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (80 nm)/ZnS-SiO<sub>2</sub> (80 nm)/polycarbonate (0.6 mm);

B: air/ZnS-SiO<sub>2</sub> (100 nm)/ $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (35 nm)/ZnS-SiO<sub>2</sub> (120 nm)/polycarbonate (0.6 mm)。

c) 同一配比, 衬底厚度不同, 材料发生相变的情况不同。Q. F. Wang 等发现样品结构 C 中, 厚度大于

50 nm 的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  在 100 fs 激光照射下发生可逆相变[15]，而 S. M. Huang 等发现样品结构 D 中，厚度大于 50 nm 的  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  在 108 fs 激光下不能非晶化[17]。矛盾有待澄清。其中样品结构 C 和 D 分别为：

C: air/ZnS-SiO<sub>2</sub> (92 nm)/ $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (>50 nm)/ZnS-SiO<sub>2</sub> (120 nm)/polycarbonate (0.6 mm);

D: air/ZnS-SiO<sub>2</sub> (10 nm)/ $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (>50 nm)/ZnS-SiO<sub>2</sub> (80 nm)/polycarbonate (0.6 mm)。

从 a) b) c) 可看出，Ge-Sb-Te 体系与 Ge-Sb 体系一样，超快相变机理与成分配比、薄膜厚度及辐射源性质密切相关，相关的研究还很不充分，甚至有矛盾与争论，因而有待深入探讨。

## 4. 结语

纳秒级相变机理的研究，主要集中于 Ge-Sb-Te 系列，从不同的角度观测晶态、非晶态结构的相似性和相变的易发性的原因，目前仍有争论。同时，亦不断拓展研究的范围，如 Ge-Sb-Te 的掺杂、多层结构，或对其他材料的纳秒级相变机理的研究。皮秒级超快相变的研究，主要集中于 Ge-Sb、Ge-Sb-Te 系列。其中 Ge-Sb 是人们最早关注的具有高速相变存储潜力的非热相变材料，但在薄膜结构和激发源依赖上，非热相变还缺乏普遍成立的证据。而 Ge-Sb-Te 系列的超快相变机理同样是数据缺乏，结论不清晰，需继续探讨。从目前研究结果看，相变的热效应总是存在的，而电子效应是否存在，存在的时间和方式，以及对相变所起的作用，则是超快相变研究最终要解决的问题。未来通过实验与理论相结合的办法对 Ge-Sb、Ge-Sb-Te 这些典型材料的相变动力学机理的系统性研究，可望为这两类材料的超快相变存储的研究与应用提供进一步的依据，同时就超快相变机理的研究方法进行一定的探索和推广。

## 基金项目

国家自然科学基金(61475195)，广东省自然科学基金(2015A030313873)，广东省高等教育“创新强校工程”专项(2016KTSCX087)。

## 参考文献

- [1] 国家信息中心. 第三届大容量光存储技术研讨会暨中国大数据光存储产业联盟发起大会在京召开院士建议：“大数据光存储研发与应用”急需上升为国家战略[J]. 中国信息界, 2014(5): 93-94.
- [2] 干福熹, 王阳. 突破光学衍射极限, 发展纳米光学和光子学[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 57-65.
- [3] Hamann, H.F., Martin, Y.C. and Wickramasinghe, H.K. (2004) Thermally Assisted Recording beyond Traditional Limits. *Applied Physics Letters*, **84**, 810-812. <https://doi.org/10.1063/1.1644924>
- [4] 宋志棠, 刘波, 封松林. 纳米相变存储技术研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2008, 14(1): 14-18.
- [5] Ovshinsky, S.R. (1968) Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures. *Physical Review Letters*, **21**, 1450-1453. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1450>
- [6] Kolobov, A.V., Fons, P., Frenkel, A.I., Ankudinov, A.L., Tominaga, J. and Uruga, T. (2004) Understanding the Phase-Change Mechanism of Rewritable Optical Media. *Nature Materials*, **3**, 703-708. <https://doi.org/10.1038/nmat1215>
- [7] Hegedüs, J. and Elliott, S.R. (2008) Microscopic Origin of the Fast Crystallization Ability of Ge-Sb-Te Phase-Change Memory Materials. *Nature Materials*, **7**, 399-405. <https://doi.org/10.1038/nmat2157>
- [8] 翟凤潇, 梁广飞, 王阳, 吴谊群. 纳秒单脉冲激光诱导 AgInSbTe 薄膜的相变特性[J]. 光学学报, 2012, 32(6): 316-320.
- [9] Afonso, C.N. and Solis, J.C.F. (1992) Ultrafast Reversible Phase Change in Ge0.1Sb0.9 Films for Erasable Optical Storage. *Applied Physics Letters*, **60**, 3123-3126. <https://doi.org/10.1063/1.106772>
- [10] Morilla, M.C., Solís, J. and Afonso, C.N. (1997) Phase Change Cycling for Erasable Optical Storage Driven by Ultra-short Laser Pulses. *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, L1015-L1018. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L1015>
- [11] Ohta T. (2001) Phase-Change Optical Memory Promotes the DVD Optical Disk. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **3**, 609-626.
- [12] Siegel, J., Schropp, A., Solis, J., Afonso, C.N. and Wuttig, M. (2004) Rewritable Phase-Change Optical Recording in

- Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films Induced by Picosecond Laser Pulses. *Applied Physics Letters*, **84**, 2250-2252. <https://doi.org/10.1063/1.1689756>
- [13] Wang, Q.F., Shi, L.P., Wang, Z.B., Lan, B., Yi, K.J., Hong, M.H., et al. (2003) Ultrafast Phase Transitions in Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> Films Induced by Femtosecond Laser Beam. *Optical Data Storage 2003 International Society for Optics and Photonics*, **5069**, 165-173. <https://doi.org/10.1117/12.532649>
- [14] Vijaya Kumar, B.V.K., Wang, Q., Kobori, H., Shi, L., Huang, S., Miao, X., et al. (2004) Phase Transformation of Ge<sub>1</sub>Sb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> Films Induced by Single Femtosecond Pulse. *Optical Data Storage 2004 International Society for Optics and Photonics*, **5380**, 403. <https://doi.org/10.1117/12.557108>
- [15] Wang, Q.F. (2005) Ultrafast Dynamics and Phase Changes in Phase Change Materials Triggered by Femtosecond Laser. PHD Thesis, National University of Singapore, Singapore.
- [16] Huang, S.M., Sun, Z., Jin, C.X., Zhu, H.B., Yao, Y., Chen, Y.W., et al. (2006) Phase Transformations Induced in Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> Films by Single Femtosecond Pulses. *Materials Science and Engineering: B*, **131**, 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.040>
- [17] Huang, S.M., Sun, Z., Jin, C.X., Huang, S.Y. and Chen, Y.W. (2006) Phase Changes in Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> Films Induced by Single Femtosecond Laser Pulse Irradiation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**, s226-s231. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60180-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60180-5)
- [18] Konishi, M., Santo, H., Hongo, Y., Tajima, K., Hosoi, M. and Saiki, T. (2010) Ultrafast Amorphization in Ge<sub>10</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>13</sub> Thin Film Induced by Single Femtosecond Laser Pulse. *Applied Optics*, **49**, 3470-3473. <https://doi.org/10.1364/AO.49.003470>
- [19] Zhai, F., Zuo, F., Huang, H., Wang, Y., Lai, T., Wu, Y., et al. (2010) Optical-Electrical Properties of AgInSbTe Phase Change Thin Films under Single Picosecond Laser Pulse Irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 889-892. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.031>
- [20] Van Vechten, J.A., Tsu, R. and Saris, F.W. (1979) Nonthermal Pulsed Laser Annealing of Si; Plasma Annealing. *Physics Letters A*, **74**, 422-426. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(79\)90242-1](https://doi.org/10.1016/0375-9601(79)90242-1)
- [21] Privitera, S., Bongiorno, C., Rimini, E. and Zonca, R. (2004) Crystal Nucleation and Growth Processes in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Applied Physics Letters*, **84**, 4448-4450. <https://doi.org/10.1063/1.1759063>
- [22] Kalb, J., Spaepen, F. and Wuttig, M. (2004) Atomic Force Microscopy Measurements of Crystal Nucleation and Growth Rates in Thin Films of Amorphous Te Alloys. *Applied Physics Letters*, **84**, 5240-5242. <https://doi.org/10.1063/1.1764591>
- [23] Kooi, B.J., Groot, W.M.G. and De Hosson, J.T.M. (2004) *In Situ* Transmission Electron Microscopy Study of the Crystallization of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Journal of Applied Physics*, **95**, 924-932. <https://doi.org/10.1063/1.1636259>
- [24] Tominaga, J. and Atoda, N. (1999) Study of the Crystallization of GeSbTe Films by Raman Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, L322-L323.
- [25] Först, M., Dekorsy, T., Trappe, C., Laurenzis, M., Kurz, H. and Béchevet, B. (2000) Phase Change in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films Investigated by Coherent Phonon Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **77**, 1964-1966. <https://doi.org/10.1063/1.1312861>
- [26] Wehnic, W., Pamungkas, A., Detemple, R., Steimer, C., Blügel, S. and Wuttig, M. (2005) Unravelling the Interplay of Local Structure and Physical Properties in Phase-Change Materials. *Nature Materials*, **5**, 56-62. <https://doi.org/10.1038/nmat1539>
- [27] Sun, Z., Zhou, J. and Ahuja, R. (2006) Structure of Phase Change Materials for Data Storage. *Physical Review Letters*, **96**, Article ID: 055507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.055507>
- [28] Sun, Z., Zhou, J. and Ahuja, R. (2007) Unique Melting Behavior in Phase-Change Materials for Rewritable Data Storage. *Physical Review Letters*, **98**, Article ID: 055505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.055505>
- [29] Sun, Z., Zhou, J., Blomqvist, A., Xu, L. and Ahuja, R. (2008) Local Structure of Liquid Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> for Rewritable Data Storage Use. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, Article ID: 205102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/20/205102>
- [30] Li, X.B., Liu, X.Q., Liu, X., Han, D., Zhang, Z., Han, X.D., et al. (2011) Role of Electronic Excitation in the Amorphization of Ge-Sb-Te Alloys. *Physical Review Letters*, **107**, Article ID: 015501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.015501>
- [31] Yamada, N. and Matsunaga, T. (2000) Structure of Laser-Crystallized Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2+x</sub>Te<sub>5</sub> Sputtered Thin Films for Use in Optical Memory. *Journal of Applied Physics*, **88**, 7020-7028. <https://doi.org/10.1063/1.1314323>
- [32] Nonaka, T., Ohbayashi, G., Toriumi, Y., Mori, Y. and Hashimoto, H. (2000) Crystal Structure of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Meta-Stable Phase. *Thin Solid Films*, **370**, 258-261. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01090-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01090-1)
- [33] Pirovano, A., Lacaita, A.L., Benvenuti, A., Pellizzer, F. and Bez, R. (2004) Electronic Switching in Phase-Change

- Memories. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **51**, 452-459. <https://doi.org/10.1109/TED.2003.823243>
- [34] Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N. and Takao, M. (1991) Rapid-Phase Transitions of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Pseudobinary Amorphous Thin Films for an Optical Disk Memory. *Journal of Applied Physics*, **69**, 2849-2856. <https://doi.org/10.1063/1.348620>
- [35] Shamoto, S., Yamada, N., Matsunaga, T., Proffen, T., Richardson, J.W., Chung, J.H., et al. (2005) Large Displacement of Germanium Atoms in Crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Applied Physics Letters*, **86**, Article ID: 081904. <https://doi.org/10.1063/1.1861976>
- [36] Kim, E.T., Lee, J.Y. and Kim, Y.T. (2007) Investigation of the Structural Transformation Behavior of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Thin Films Using High Resolution Electron Microscopy. *Applied Physics Letters*, **91**, Article ID: 101909. <https://doi.org/10.1063/1.2783478>
- [37] Njoroge, W.K., Wöltgens, H.-W. and Wuttig, M. (2002) Density Changes upon Crystallization of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2.04</sub>Te<sub>4.74</sub> Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **20**, 230-233. <https://doi.org/10.1116/1.1430249>
- [38] Sun, Z., Zhou, J., Blomqvist, A., Johansson, B. and Ahuja, R. (2009) Formation of Large Voids in the Amorphous Phase-Change Memory Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Alloy. *Physical Review Letters*, **102**, Article ID: 075504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.075504>
- [39] Jovari, P., Kaban, I., Kohara, S. and Takata, M. (2010) Comment on “Formation of Large Voids in the Amorphous Phase-Change Memory Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Alloy”. *Physical Review Letters*, **104**, Article ID: 019601.
- [40] Siegel, J., Afonso, C.N. and Solis, J. (1999) Dynamics of Ultrafast Reversible Phase Transitions in GeSb Films Triggered by Picosecond Laser Pulses. *Applied Physics Letters*, **75**, 3102-3104. <https://doi.org/10.1063/1.125244>
- [41] Eising, G., Van Damme, T. and Kooi, B.J. (2014) Unraveling Crystal Growth in GeSb Phase-Change Films in between the Glass-Transition and Melting Temperatures. *Crystal Growth & Design*, **14**, 3392-3397. <https://doi.org/10.1021/cg500347g>
- [42] Solis, J., Afonso, C.N., Hyde, S.C.W., Barry, N.P. and French, P.M.W. (1996) Existence of Electronic Excitation Enhanced Crystallization in GeSb Amorphous Thin Films upon Ultrashort Laser Pulse Irradiation. *Physical Review Letters*, **76**, 2519. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2519>
- [43] Sokolowski-Tinten, K., Solis, J., Bialkowski, J., Siegel, J., Afonso, C.N. and Von der Linde, D. (1998) Dynamics of Ultrafast Phase Changes in Amorphous GeSb Films. *Physical Review Letters*, **81**, 3679. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3679>
- [44] Callan, J.P., Kim, A.M., Roeser, C.A., Mazur, E., Solis, J., Siegel, J., et al. (2001) Ultrafast Laser-Induced Phase Transitions in Amorphous GeSb Films. *Physical Review Letters*, **86**, 3650-3653. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3650>
- [45] Shakhvorostov, D., Nistor, R.A., Krusin-Elbaum, L., Martyna, G.J., Newns, D.M., Elmegreen, B.G., et al. (2009) Evidence for Electronic Gap-Driven Metal-Semiconductor Transition in Phase-Change Materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106**, 10907-10911. <https://doi.org/10.1073/pnas.0812942106>
- [46] Zhang, G., Gan, F., Lysenko, S. and Liu, H. (2007) Observation of Ultrafast Carrier Dynamics in Amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films Induced by Femtosecond Laser Pulses. *Journal of Applied Physics*, **101**, Article ID: 033127. <https://doi.org/10.1063/1.2435819>
- [47] Li, X.B., Liu, X.Q., Han, X.D. and Zhang, S.B. (2012) Role of Electronic Excitation in Phase-Change Memory Materials: A Brief Review. *Physica Status Solidi (B)*, **249**, 1861-1866. <https://doi.org/10.1002/pssb.201200380>
- [48] Hada, M., Oba, W., Kuwahara, M., Katayama, I., Saiki, T., Takeda, J., et al. (2015) Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Revealing the Nonthermal Dynamics of Near-UV Photoexcitation-Induced Amorphization in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 13530. <https://doi.org/10.1038/srep13530>
- [49] Mitrofanov, K.V., Fons, P., Makino, K., Terashima, R., Shimada, T., Kolobov, A.V., et al. (2016) Sub-Nanometre Resolution of Atomic Motion during Electronic Excitation in Phase-Change Materials. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 20633. <https://doi.org/10.1038/srep20633>
- [50] Mendoza-Galvan, A. and Gonzalez-Hernandez, J. (2000) Drude-Like Behavior of Ge:Sb:Te Alloys in the Infrared. *Journal of Applied Physics*, **87**, 760-765. <https://doi.org/10.1063/1.371937>
- [51] Senkader, S. and Wright, C.D. (2004) Models for Phase-Change of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> in Optical and Electrical Memory Devices. *Journal of Applied Physics*, **95**, 504-511. <https://doi.org/10.1063/1.1633984>
- [52] 左方圆, 阳王, 吴谊群, 赖天树. Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 非晶薄膜中超快载流子动力学的飞秒分辨反射光谱研究[J]. 物理学报, 2009, 58(10): 7250-7255.
- [53] Shu, M.J., Chatzakis, I., Kuo, Y., Zalden, P. and Lindenberg, A.M. (2013) Ultrafast Sub-Threshold Photo-Induced Re-

- sponse in Crystalline and Amorphous GeSbTe Thin Films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 201903.  
<https://doi.org/10.1063/1.4807731>
- [54] Kolobov, A.V., Fons, P. and Tominaga, J. (2015) Understanding Phase-Change Memory Alloys from a Chemical Perspective. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 13698. <https://doi.org/10.1038/srep13698>
- [55] Sahu, S., Sharma, R., Adarsh, K.V. and Manivannan, A. (2018) Ultrafast and Low-Power Crystallization in  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  and  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  Thin Films Using Femtosecond Laser Pulses. *Applied Optics*, **57**, 178.  
<https://doi.org/10.1364/AO.57.000178>

---

**Hans 汉斯**

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱：[app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)