

相变材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 X 射线辐照致变效应研究

何佩谣^{1,2} 赵越^{1,2} 刘宇¹ 王波³ 朱效立¹

1(中国科学院微电子研究所 微电子器件与集成技术重点实验室 北京 100029)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 相变材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 由于其独特的光学和电学性质,在光学记录、数据存储等方面具有广泛的应用。在航空航天、安检扫描等一些特定环境中,X射线辐照会使得相变材料发生结构和性能的变化,研究 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在 X 射线辐照下的结构变化就非常有必要。对 Si 衬底上 50 nm 厚的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜材料采用 X 射线进行不同时间的照射,并利用高分辨率 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的化学形态以及结构的变化。结果表明:随辐照时间的增加, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜材料中各元素化学状态及键合方式发生了改变,被氧化的程度也逐渐增强,表现为 GeO_2 的 XPS 峰强度增强, Sb_2O_3 、 TeO_2 分别转变为更高金属价态氧化物 Sb_2O_5 和 TeO_3 。研究还确定了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的极限照射时间为 9 h,长时间的辐照作用,使得材料表面受到严重破坏,形成大量孔洞。通过研究 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在 X 射线辐照下的结构变化,为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变材料和器件的抗辐照机制及辐射加固技术的研究提供参考。

关键词 同步辐射, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, X 射线光电子能谱, 化学键

中图分类号 TL929

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.030102

Study on X-ray irradiation induced effect of phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

HE Peiyao^{1,2} ZHAO Yue^{1,2} LIU Yu¹ WANG Bo³ ZHU Xiaoli¹

1(Key laboratory of Microelectronic Devices & Integrated Technology, Institute of Microelectronics
of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] Due to its unique optical and electrical properties, phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) has been widely used in optical recording, data storage, etc. In some specific environments, such as the space and security inspection channels, X-ray irradiation can change the structure and properties of GST. [Purpose] This study aims to investigate the X-ray irradiation induced effect of GST. [Methods] The 50 nm thick GST films sputtered on Si substrates were irradiated for different times by an X-ray source of the synchrotron radiation facility, and the changes in chemical states and structures of the films were analyzed by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). [Results] With the increasing of irradiation time, the peak intensity of GeO_2 is enhanced, and

国家自然科学基金(No.U1832217、No.61774166)资助

第一作者: 何佩谣, 女, 1995 年出生, 2018 年毕业于河南大学, 现为硕士研究生, 研究领域为微纳光学技术

通信作者: 朱效立, E-mail: zhuxiaoli@ime.ac.cn

收稿日期: 2020-11-09, 修回日期: 2020-12-24

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.U1832217, No.61774166)

First author: HE Peiyao, female, born in 1995, graduated from Henan University in 2018, master student, focusing on micro-nano optical technology

Corresponding author: ZHU Xiaoli, E-mail: zhuxiaoli@ime.ac.cn

Received date: 2020-11-09, revised date: 2020-12-24

Sb_2O_3 and TeO_2 are transformed into higher metal oxides Sb_2O_5 and TeO_3 , respectively. Which indicated the chemical states and the bonds of each element changed, and the degree of oxidation increases. After 9-h irradiation, a large number of holes can be seen on the film surface. It means that the limit of irradiation time of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is 9 h.

[Conclusions] X-ray irradiation on GST is an effective method to alter the chemical states and structures of GST, it provides a reference for the research of radiation resistance mechanism and radiation hardening technology of GST.

Key words Synchrotron radiation, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, XPS, Chemical bond

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (简称 GST) 是一种硫系相变材料, 在红外光纤、红外窗口、光伏设备和数据存储等方面具有广泛的应用^[1-3]。GST 通常具有晶态和非晶态两种状态, 在不同状态下表现出可区分的材料特性, 因此提供了区分逻辑状态所需的对比度。在光、电等作用下, 这种特性变得更加明显。可逆切换时, 电学和光学性质在这些状态之间的显著差异可以存储数据^[4]。最早利用非晶态到晶态的相变过程进行信息存储的想法可追溯到 19 世纪 60 年代, 当时 Ovshinsky^[5]提出了基于多组分硫族化物的非晶态和晶态性质变化的存储开关。19 世纪 90 年代, 相变材料已经在数据存储应用中获得了广泛的商业化, 当时松下推出了数字多功能磁盘随机存取存储器^[6]。尽管当前闪存是非易失性存储设备的领先技术, 但下一代存储器在保持高耐用性、高可扩展性、低成本和高稳定性的同时, 还要求更高的写入和擦除速度。随着光刻技术的发展和硫族化物化合物的发现, GST 逐渐成为电子非易失性存储设备的重要存储材料, 并展现了广阔的发展前景^[4]。然而在太空环境、X 射线安检扫描和高能粒子辐照等辐照环境下, GST 材料及其器件的应用受到了一定的限制。因此, 研究 GST 在同步 X 射线辐照下所导致的 GST 的化学形态以及结构的变化, 有助于对 GST 材料局部分子结构的理解, 深入研究 GST 的抗辐照机制, 以及提高 GST 材料的性能。

本文将 GST 材料放置在同步辐射 X 射线源下进行一定时长的照射, 研究了其表面状态和化学形态的改变。通过高分辨率 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 对照射后的 GST 薄膜的元素化学态以及 Ge、Sb、Te 三种元素在辐照作用下的组分变化情况进行了分析。根据原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 测试结果确定了薄膜的极限照射时间, 并对薄膜表面粗糙度变化进行了研究。

1 实验

采用磁控溅射设备 (ULVAC ACS-4000-C4) 在表面干净的硅衬底上沉积一层 50 nm 厚的 GST 合金薄膜, 其溅射功率为 30 W, 气体流速在标准状况下

为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (standard cubic centimeter per minute, sccm)。然后将沉积上 GST 薄膜的硅片切成长宽均小于 1 cm 的碎片, 并保留几片不做任何处理, 其余的在北京同步辐射中心 1B3A X 射线光刻站同步辐射光源下照射, 出射线为 3~5 keV 的 X 射线, 其特征能量为 4.5 keV, 光子数为 $2.1 \times 10^{13} \text{ s}/0.1\% \text{ bandwidth}$, 光束大小为 $12 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 保证了每个样品完全被辐照, 便于后续测试与分析。照射时长分别为 20 min、2 h、4 h、9 h。随后将这些样片拿去做 XPS 测试, 本实验使用的是 ESCALAB 250Xi 型号的 X 射线光电子能谱仪, 以检查表面化学状态, 分析化学键合特性。XPS 测量是在真空系统中进行的, 使用单色化 Al K_α (1 486.6 eV) X 射线源进行分析, 采用磁透镜模式, 通过能为 30 eV, 分析区域为 $500 \mu\text{m}$, 能量步长 0.05 eV。并通过原子力显微镜 (Bruker MultiMode 8) 对 GST 薄膜的表面形貌和粗糙度进行了表征。

2 结果和讨论

2.1 元素组分分析

每个元素都有其独特的结合能, 因此可根据 XPS 谱图识别并确定表面中元素的种类和浓度。GST 的元素组成是在减去 Shirley 型背景并考虑到 Scofield 的相应光电离截面和光谱仪的透射函数后, 从 XPS 光谱中的峰面积计算所得^[7]。同时还要考虑相对原子灵敏度因子 (S), 元素 x 的原子浓度 C_x 由式 (1) 给出:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (1)$$

式中: I_i 和 S_i 分别为合金中第 i 个元素的峰面积及灵敏度因子, Ge、Sb、Te 三种元素的灵敏度因子分别为 0.37、4.8、5.4^[8]。计算出来的各原子浓度百分比如表 1 所示。

由表 1 可知, 一开始 Ge、Sb、Te 三种元素并不满足 2:2:5 的关系, Ge 相对于 Sb 含量较高, 是因为 Ge 更容易氧化^[9]。各元素也会向表面扩散, 伴随着辐照的进行, 表层各元素组分有所改变, 但是 Sb 所占

比重是一直增加的。同时可以发现,在辐照作用下,总体来说Ge和Te两种元素是相互抑制的,此消彼长。Te在辐照的前4 h,含量变化很小,却在辐照9 h之后急剧下降,发生该现象原因在文章后面进行了讨论。

表1 GST合金各原子浓度百分比(%)
Table 1 Percentage of each atomic concentration of GST alloy (%)

辐照时间 Irradiation time	Ge	Sb	Te
0 min	37.4	7.0	55.6
20 min	21.5	9.6	68.9
2 h	32.1	12.7	55.2
4 h	28.1	18.8	53.1
9 h	47.8	38.7	13.5

2.2 不同辐照时间下的XPS分析

XPS是一种表面分析技术,其中约65%的信号来自薄膜最外层的3 nm处。高分辨率的XPS是检查材料化学成分和电子结构变化的最有效方法之一,XPS数据的分析是基于所研究的核能级的结合能对各种化学元素氧化态依赖性。对于共价键合的固体,给定原子的核能级XPS峰的位置(或结合能)由于其配位或电荷密度的变化以及被一个或者多个具有不同电负性或电荷状态相邻原子取代,从而导致相对于正常位置的偏移。也就是说,原子化学环境的任何变化都将直接反映在其核心能级的结合能上^[10]。合金的XPS谱图由两种物质组成:一种是来自表面的氧化物质,另一种是来自合金表面下方的金属物质^[11]。

图1为Ge、Sb、Te三种元素XPS谱图。图1(a)代表的是Ge $2p_{3/2}$ 的X射线光电子能谱,一般,Ge $2p_{3/2}$ 的Ge-Ge和GeO的峰位置分别为1 217 eV和1 221.2 eV^[12]。图1(a)中在1 217 eV处无峰存在,则说明没有Ge-Ge同极键合峰,Ge原子不与Ge原子结合。Ge-Te的峰位是1 218.4 eV^[13],但辐照之后便消失了。GeO₂的峰位存在于1 919.9~1 220.6 eV^[14],未辐照时材料表面是存在GeO₂的,但其强度比较小。随辐照的进行,Ge被氧化成GeO₂程度增强。且随着辐照时间的进行,峰位逐渐向右移动,倾向于形成GeO。直到辐照4 h之后才出现GeO,因为GeO是不稳定的,其峰值相对于GeO₂也较低。

Sb $3d_{3/2}$ 在537.4 eV^[12]和538 eV^[15]处存在Sb-Sb同极键。Sb $3d_{3/2}$ 的XPS谱图如图1(b)所示,在辐照之前,表明Sb-Sb键存在。随着辐照时间的增加,该峰位强度变弱、消失并伴随着更高结合能的峰位逐渐增强。已知Ge、Sb和Te三种元素的电负性分别

为2.01、2.05和2.1^[16],所以位于538 eV和539.5 eV之间的峰代表的可能是Sb-Te键,因为与更高电负性的元素结合会导致结合能增加。539.5 eV^[17]和539.8 eV^[18]处的峰代表的是Sb的三价氧化物Sb₂O₃。Sb₂O₄峰值对应的是540 eV,而Sb₂O₅的峰位于540.2 eV和540.4 eV^[18]。随着辐照时间的增加,Sb原子的价电子数减小,氧化程度增强,由Sb³⁺变成Sb⁵⁺,并最终稳定在一个范围内,可能与材料本身及空气中的氧原子有关。

图1(c)是Te $3d_{5/2}$ XPS图,未辐照时,Te $3d_{5/2}$ 在572.4 eV处存在一峰,对应的是Ge-Te键^[19]。Te $3d_{5/2}$ 的Te同极峰Te-Te的峰位为572.8 eV^[11]和573.2 eV^[20]。辐照20 min后峰位向右移动,Te-Te键开始出现,Te由与Ge结合转变为与Te结合,因为Te元素的电负性大于Ge的电负性。位于574 eV处的代表的是Te的一种金属键^[21],该峰强度随辐照时间的变化不大。初始状态时,Te在576 eV处被氧化成TeO₂^[22]。TeO₃形成于576.6 eV^[23]和576.9 eV^[9]处。20 min后峰位向右移动,开始出现TeO₃,代表Te的氧化程度开始增高。其峰值向右移动是因为Te元素在辐照下外层的电子数变小,原子核对核外电子的束缚能增强。Te $3d_{3/2}$ 的Te金属键位于582.6 eV处及583~584 eV之间^[21]。由图1(d)可知,在整个辐照过程中,Te金属键始终存在,但其峰位的移动表明电荷环境发生了一定的改变。峰位右移,电子的结合能增加,价电子数相应减少。Te的氧化物键Te-O位于586~587 eV之间^[21],峰位随着辐照时间增加,整体向右移动,表明Te氧化能力得到了增强。

为进一步研究Ge、Sb和Te三种元素氧化过程,对O 1s XPS谱图进行了分析。如图2所示,从O 1s能谱中可以看出峰面积变化不大。从先前的研究中可知,Ge与O结合形成的GeO₂峰位位于531.2 eV、531.7 eV和532.1 eV处^[24-26]。而Sb₂O₃和TeO₂分别位于529.8 eV^[25]和530.6 eV^[27]。初始状态时,存在GeO₂、Sb₂O₃和TeO₂三种键合物,与前面的研究结果相照应。随辐照时间的增加,峰位向右移动,金属氧化程度增强,20 min后开始形成Sb₂O₅和TeO₃,是低价金属与高价金属氧化物的混合体。由图2可知,四价Ge始终存在于整个过程中,Ge是三种金属中最容易氧化的。XPS谱图中,Ge、Sb和Te可分别和氧结合成键,这种氧结合是一些物理和化学原因所诱导的。Sb₂O₃中的氧可归因于晶格中的氧,TeO₂、TeO₃中的氧来自于吸附氧,而GeO₂中的氧来自于羟基氧,Sb₂O₅中的氧是吸附于水中的氧,材料自身和外界环境的影响形成了不同的成键特征^[28]。

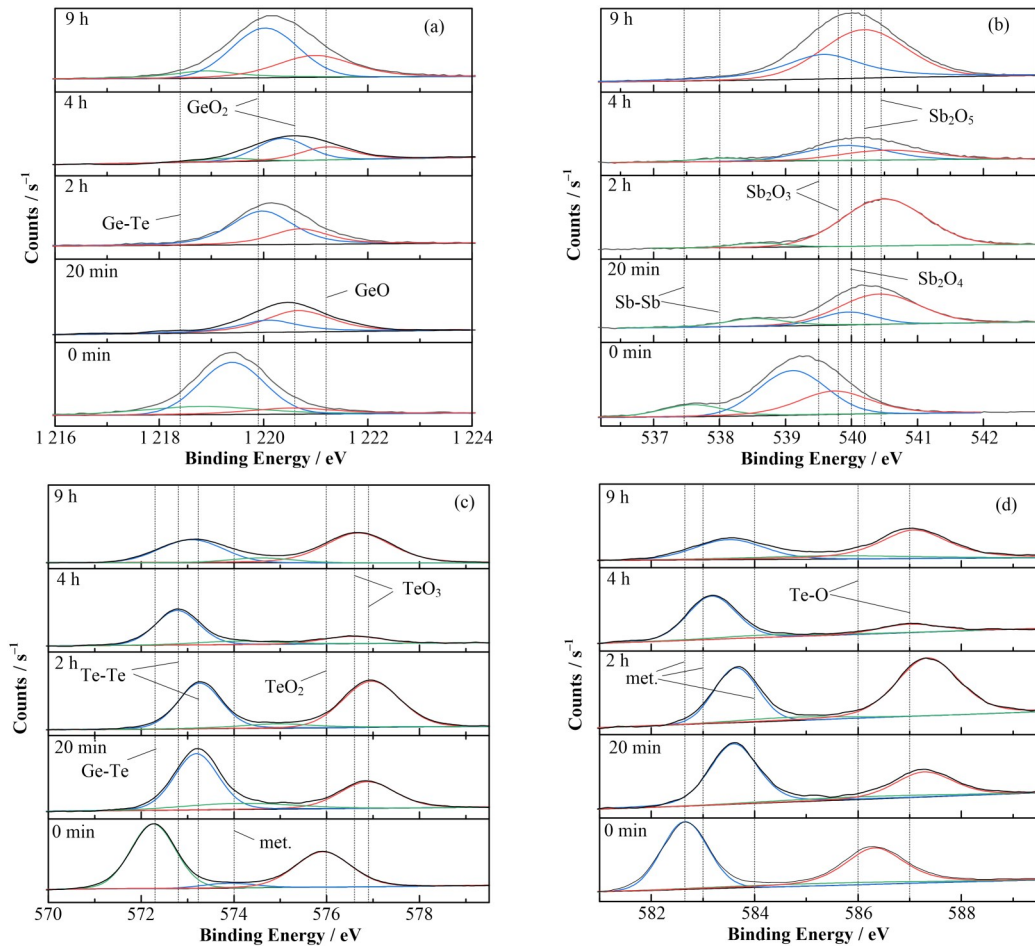


图1 Ge、Sb、Te元素XPS谱图 (a) Ge 2p_{3/2}, (b) Sb 3d_{3/2}, (c) Te 3d_{5/2}, (d) Te 3d_{3/2}
Fig.1 XPS spectra of Ge, Sb and Te (a) Ge 2p_{3/2}, (b) Sb 3d_{3/2}, (c) Te 3d_{5/2}, (d) Te 3d_{3/2}

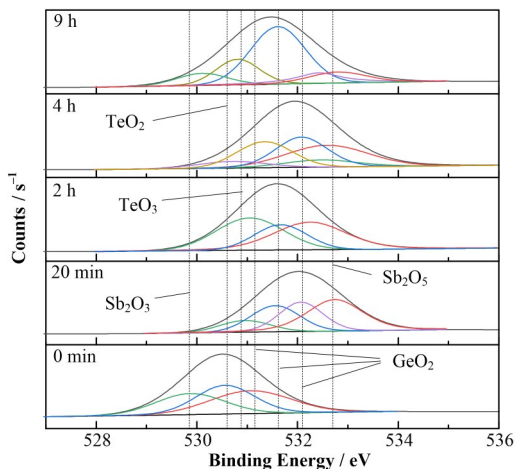


图2 O 1s XPS谱图
Fig.2 XPS spectra of O 1s

2.3 AFM与表面粗糙度

在1 μm 的范围内, 设置512 $\times$ 512像素, 测量了不同辐照时间下的AFM图像, 如图3所示, 可以看出在照射20 min后, 表面不再光滑, 变得粗糙起来。

开始出现晶粒, 其大小可达50 nm。薄膜在同步辐射作用下, GST表面形貌会发生变化, 出现一定程度的结晶。照射2 h后, 与20 min相比晶粒细化, 粗糙度降低, 又变得平滑。粗糙度的变化表明GST表面的状态发生了一定程度的改变。

当照射更长时间直至达到9 h后, GST表面出现较大块状晶粒, 同时伴随着大量孔洞, 可知GST薄膜受到严重的破坏, 如图4所示。因为长时间的高能量照射, 薄膜表面发生变性, 大量损耗, 达到了承受极限。由前面的分析知, Te元素百分比在前4 h保持相对稳定, 然而在辐照9 h急剧下降, 这可能与薄膜表面受到的破坏有关, Te优先损失。

根据最能描述系统的信息类型, 可以使用不同的粗糙度参数。由于平均粗糙度 R_a 不能令人满意地解决表面可能的不均匀性, 因此使用均方根表面粗糙度 R_q 可以更好地理解溅射的效果。 R_q 具有统计意义, 因为它描述了围绕高斯高度分布的数据点的平均值的分布。实际上, 由于不可避免地存在缺陷, 许多表面表现出高斯高度分布, R_q 很好地描述了它们

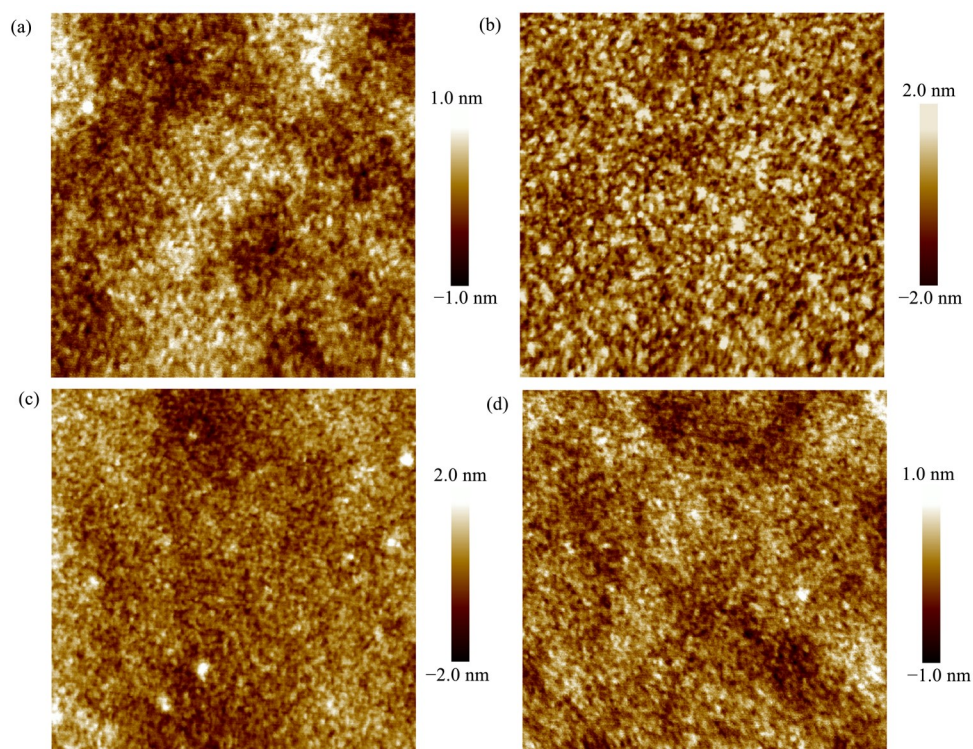


图3 GST在不同辐照时间下的AFM图像 (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 2 h, (d) 4 h
Fig.3 AFM images of GST at different irradiation times (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 2 h, (d) 4 h

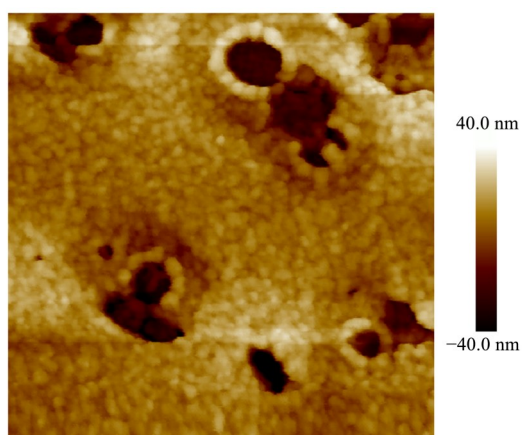


图4 GST辐照9 h后AFM图像
Fig.4 AFM image of GST after 9-h irradiation

的粗糙度^[29]。图5为不同辐照时间后薄膜表面的粗糙度变化的条形图。可以观察到,辐照20 min后,均方根粗糙度 R_q 达到最大为0.695 nm,之后表面逐渐趋于平滑,这与前面AFM表面形貌图像结果相对应。而在9 h后测量到的粗糙度高达10.4 nm,因为此时薄膜表面在长时间高能量作用下受到破坏,形成了大量孔洞。

根据前面AFM的测试结果,可以分析不同化学键在某一辐照时刻半高宽增加问题。在图1(a)中 GeO_2 峰在辐照9 h后,半高宽变化较大,这可能与

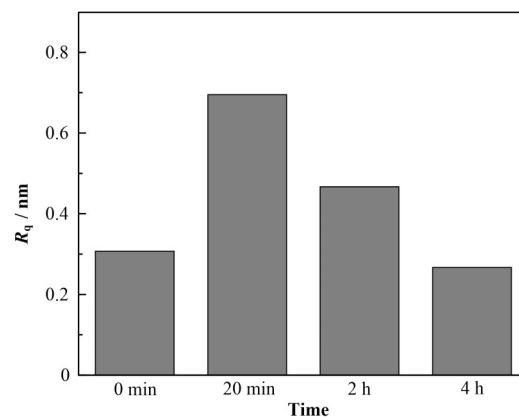


图5 GST在不同辐照时间的粗糙度变化
Fig.5 Roughness changes of GST at different irradiation times

GST薄膜此时受到的破坏有关, GeO_2 键所受影响较大。图1(b)中 Sb_2O_5 峰的半高宽在辐照2 h后展宽,而此时薄膜表面的粗糙度开始下降, Sb_2O_5 的变化更加敏感。图1(c)中Te-Te键对应的半高宽在辐照9 h后,同样增大,与长时间的辐照作用Te的破坏有明显关系。

3 结语

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在同步辐射X射线源下辐照不同的时间后,三种元素所占比例有所改变,而且具有明

显的规律。Ge元素最容易氧化,Sb元素所占百分比随着辐照时间的增加而增加,而Ge和Te两种元素是相互抑制的,此消彼长,Te元素含量在辐照9 h后急剧下降。XPS谱图表明,随着辐照时间的增加,Ge、Sb、Te三种元素的氧化程度逐渐增强,由低价态向高价态发生转变,形成了更高价态的氧化物,此结果从O 1s谱图中也得到了很好的印证。AFM图像表明在照射20 min后出现了晶粒,粗糙度增加,9 h后薄膜达到同步辐射的耐受极限,表面出现大量孔洞,结构受到了破坏。该研究结果有助于深入理解GST可能的结构变化、预测辐照环境下可能的电学特性变化及其存储特性的转变,并为GST的抗辐照机制及辐射加固技术的研究提供了一定的参考。

致谢 感谢中国科学院微电子研究所微电子器件与集成技术重点实验室的谢常青老师在实验上的指导与帮助,感谢北京同步辐射装置1B3A束线在X射线辐照实验中的帮助。

参考文献

- Kumar S, Singh D, Thangaraj R. XPS study of thermally evaporated Ge-Sb-Te amorphous thin films[J]. AIP Conference Proceedings, 2011, **1393**(1): 141. DOI: 10.1063/1.3653649.
- Lencer D, Salinga M, Wuttig M. Design rules for phase-change materials in data storage applications[J]. Advanced Materials, 2011, **23**(18): 2030 - 2058. DOI: 10.1002/adma.201004255.
- Kolobov A V, Fons P, Frenkel A I, *et al.* Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media [J]. Nature Materials, 2004, **3**(10): 703 - 708. DOI: 10.1038/nmat1215.
- Guo P F, Sarangan A, Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators[J]. Applied Sciences, 2019, **9**(3): 530. DOI: 10.3390/app9030530.
- Ovshinsky S R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures disordered materials [J]. Physical Review Letters, 1968, **21**(20): 1450. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1450.
- Kolobov A V. Around the phase-change cycle[J]. Nature Materials, 2008, **7**(5): 351 - 353. DOI: 10.1038/nmat2171.
- Zhang Z, Pan J S, Fang L W W, *et al.* Temperature-dependent phase separation during annealing of Ge₂Sb₂Te₃ thin films in vacuum[J]. Applied Surface Science, 2012, **258**(16): 6075 - 6079. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.005.
- Kumar S, Singh D, Thangaraj R. Electronic structure and optical band gap of silver photo-diffused Ge₂Sb₂Te₃ thin film[J]. Applied Surface Science, 2013, **273**: 437 - 443. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.059.
- Zhang Z, Pan J S, Foo Y L, *et al.* Effective method for preparation of oxide-free Ge₂Sb₂Te₃ surface: an X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Applied Surface Science, 2010, **256**(24): 7696 - 7699. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.06.039.
- Kovalskiy A, Jain H, Mitkova M. Evolution of chemical structure during silver photodiffusion into chalcogenide glass thin films[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, **355**(37 - 42): 1924 - 1929. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.021.
- Shin M J, Choi D J, Kang M J, *et al.* Chemical bonding characteristics of Ge₂Sb₂Te₃ for thin films[J]. Journal-Korean Physical Society, 2004, **44**(1): 10 - 13.
- Lim W S, Cho S J, Lee H Y. Change in local atomic and chemical bonding structures of Ge₂Sb₂Te₃ alloys by isothermal heat treatment[J]. Thin Solid Films, 2008, **516**(18): 6536 - 6540. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.02.051.
- Kang S K, Oh J S, Park B J, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic study of Ge₂Sb₂Te₃ etched by fluorocarbon inductively coupled plasmas[J]. Applied Physics Letters, 2008, **93**(4): 043126. DOI: 10.1063/1.2967468.
- Yashina L V, Kobeleva S P, Shatalova T B, *et al.* XPS study of fresh and oxidized GeTe and (Ge,Sn)Te surface [J]. Solid State Ionics, 2001, **141 - 142**: 513 - 522. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00785-8.
- Liu W K. Preparation of InSb substrates for molecular beam epitaxy[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1995, **13**(4): 1539. DOI: 10.1116/1.588184.
- Zhong M, Song Z T, Liu B, *et al.* Oxidant addition effect on Ge₂Sb₂Te₃ phase change film chemical mechanical polishing[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, **155**(11): H929. DOI: 10.1149/1.2979146.
- Benvenutti E V, Gushikem Y, Vasquez A, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and mössbauer spectroscopy study of iron(III) and antimony(V) oxides grafted onto a silica gel surface[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991, (19): 1325 - 1327. DOI: 10.1039/c39910001325.
- Delobel R, Baussart H, Leroy J M, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study of uranium and antimony mixed metal-oxide catalysts[J]. Journal of the

- Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1983, **79**(4): 879. DOI: 10.1039/f19837900879.
- 19 Fan T, Liu F R, Li W Q, *et al.* The crystallization behavior of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films induced by a multi-pulsed nanosecond laser[J]. Semiconductor Science and Technology, 2017, **32**(9): 095003. DOI: 10.1088/1361-6641/aa7c4e.
- 20 Ricco A J, White H S, Wrighton M S. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic study of the CdTe surface resulting from various surface pretreatments: correlation of photoelectrochemical and capacitance-potential behavior with surface chemical composition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1984, **2**(2): 910 - 915. DOI: 10.1116/1.572547.
- 21 Cheng H Y, Jong C A, Chung R J, *et al.* Wet etching of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films and switching properties of resultant phase change memory cells[J]. Semiconductor Science and Technology, 2005, **20**(20): 1111 - 1115. DOI: 10.1088/0268-1242/20/11/002.
- 22 Sun T S, Buchner S P, Byer N E. Oxide and interface properties of anodic films on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1980, **17**(5): 1067 - 1073. DOI: 10.1116/1.570592.
- 23 Sartz W E, Wynne K J, Hercules D M. X-ray photoelectron spectroscopic investigation of Group VIA elements[J]. Analytical Chemistry, 1971, **43**(13): 1884 - 1887. DOI: 10.1021/ac60307a044.
- 24 Barr T L, Mohsenian M, Chen L M. XPS valence band studies of the bonding chemistry of germanium oxides and related systems[J]. Applied Surface Science, 1991, **51**(1 - 2): 71 - 87. DOI: 10.1016/0169-4332(91)90063-P.
- 25 Wagner C D, Zatko D A, Raymond R H. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis[J]. Analytical Chemistry, 1980, **52**(9): 1445 - 1451. DOI: 10.1021/ac50059a017.
- 26 Pola J, Fajgar R, Bastl Z, *et al.* Chemical vapour deposition of reactive organogermanium films by laser-induced decomposition of tetramethoxygermane[J]. Journal of Materials Chemistry, 1992, **2**(9): 961. DOI: 10.1039/jm9920200961.
- 27 Garbassi F, Bart J C J, Petri G. XPS study of tellurium - niobium and tellurium - tantalum oxide systems[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1981, **22**(2): 95 - 107. DOI: 10.1016/0368-2048(81)80019-9.
- 28 Sutthiumporn K, Kawi S. Promotional effect of alkaline earth over $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ catalyst for CO_2 reforming of CH_4 : role of surface oxygen species on H_2 production and carbon suppression[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(22): 14435 - 14446. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.022.
- 29 Innocenti M, Cattarin S, Loglio F, *et al.* Ternary cadmium and zinc sulfides: composition, morphology and photoelectrochemistry[J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(8): 1327 - 1337. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.08.032.