相变存储器材料研究

吴良才*, 宋志棠*, 周夕淋, 饶峰, 封松林

中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050

*联系人, 吴良才, E-mail: wuliangcai@mail.sim.ac.cn; 宋志棠, E-mail: ztsong@mail.sim.ac.cn

收稿日期: 2016-04-21; 接受日期: 2016-07-18; 网络出版日期: 2016-09-06

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA09020402)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2011CBA00607, 2011CBA00602)和国家自然科学基金(编号: 61076121)资助项目

摘要 作为下一代最具竞争力的新型存储技术之一, 相变存储技术近十多年来得到突飞猛进的发展, 相关产品已经问世并实现量产. 伴随着相变存储技术本身的发展, 与其相关的基础研究也是近年来信息、材料等相关领域的研究热点. 基于硫系化合物材料的相变存储介质是相变存储器的基础和核心, 相变材料的性能决定相变存储器的性能. 本文简要介绍了相变存储器的产业化动态、总结了常用GeSbTe相变材料及其机理的主要理论研究结果、分析了传统GeSbTe相变材料的C掺杂改性及其相变机理.

关键词 相变存储器, GeSbTe, 相变机理, C掺杂

PACS: 71.20.Nr, 68.60.-p, 62.25.-g, 63.50.Lm

1 引言

Ovshinsky^[1]最早在1968年发现了硫系化合物材料具有“有序-无序”可逆转变现象, 并指出利用这种现象可实现信息的存储. 随后经过30多年的研究, 硫系化合物薄膜在光存储领域实现了商品化, 广泛应用在CD-RW, DVD-RW, DVD-RAM和蓝光相变光盘. 硫系化合物材料发生相变时不仅具有光学反射率的显著变化, 同时也伴随着巨大的电导率变化, 因而这类材料在半导体存储器领域也具有广阔的应用潜力^[2,3]. 早在1970年, Energy Conversion Devices (ECD)公司发表了与Intel的Gordon Moore合作研究成果, 研制出世界上第一块存储容量为256 bits的相变存储器(Phase Change

Random Access Memory, PCRAM)器件^[4]. 但是由于当时半导体行业工艺水平有限, 不但存储容量小, 而且器件的操作电压和电流都比较大, 无法实现其商品化应用. 近年来随着微电子工艺水平的飞速发展, 特别是纳米技术的出现, 使PCRAM这种诞生已久的半导体存储器获得了新的发展契机. 进入21世纪以后, 随着集成电路特征尺寸缩小至180 nm以下, 主流的Flash, DRAM等半导体存储技术逐渐发展到各自的物理极限, 与此同时, 一系列具有快速相变能力的硫系化合物材料(如GeSbTe, AgInSbTe等)被发现, 相变存储器在被发明几十年后终于迎来了飞速发展期.

相变存储器技术作为最具潜力的下一代非易失性半导体存储技术之一, 不但在工业界得到高度重视

引用格式: 吴良才, 宋志棠, 周夕淋, 等. 相变存储器材料研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 107309

Wu L C, Song Z T, Zhou X L, et al. Study of phase change materials for phase change random access memory (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 107309, doi: 10.1360/SSPMA2016-00216

并投入了大量的人力、物力和财力进行研发,而且随着产业化的推进,相变存储器在学术界也受到广泛关注,与其相关的基础研究成为当前的热点领域之一^[5-7].相变存储器中最为核心的是以硫系化合物为基础的相变材料.作为相变存储器的存储介质,相变材料性能的优劣直接关系到器件性能.本文简要介绍传统的GeSbTe相变材料及其相变机理的主要理论研究结果;针对GeSbTe相变材料存在的热稳定性、存储密度、器件操作功耗和可靠性等问题,主要介绍了最具实用价值的C掺杂的GeSbTe相变材料及其机理分析.

2 相变存储器产业化进程

随着半导体工艺水平的提高和微纳米加工工艺的发展,同时基于早期在光存储领域积累的相变材料研发基础和对相变存储技术的深入理解,相变存储器产业化研发在最近十多年突飞猛进.1999年,一家名为Ovonyx的半导体存储技术公司成立,发表了PCRAM的研究论文^[8].2000年2月,Intel和Ovonyx签署合作和许可协议,标志着PCRAM研发时代的到来.2001年国际上开始了PCRAM的工程化研究,以Ovonyx和Intel为代表的两大集团开启了相变存储器产业化的可行性验证,并在2002年发布了第一块基于0.18 μm 标准互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)工艺、容量为4 Mb的PCRAM测试芯片^[9].2004年Samsung宣布成功研制出64 Mb PCRAM芯片,工艺制程也是0.18 μm (https://en.wikipedia.org/wiki/Phase-change_memory).2006年Samsung开发出在90 nm工艺节点下制造的512 Mb PCRAM芯片,采用二极管作为选通器件,将单元面积缩小到0.047 μm^2 ,相当于5.8 F^{2[10]}.2008年Numonyx向客户提供PCRAM原型样片;2009年,Intel展示了三维堆叠的高密度PCRAM试验芯片,为替代NAND Flash给出了解决方案^[11].2010年Numonyx成功发布128 Mbit Omneo PCRAM系列相变存储芯片(<http://www.computerworld.com/article/2517403/data-center/numonyx-announces-phase-change-memory-for-consumer-devices.html>),与此同时Samsung发布首款多芯片封装512 Mbit PCRAM相变存储颗粒(http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1173661).2011年,Samsung展示了在58 nm工艺

节点下的1 Gbit PCRAM芯片,同时首次实现全集成的20 nm节点的PCRAM器件^[12];2012年,Samsung在国际固态电路会议上报道了8 Gbit的PCRAM芯片,工艺制程则进一步达到20 nm.2012年底,美光量产了面向手机的相变内存,使用45 nm工艺,为1 Gb PCRAM+512 Mb LPDDR2的多芯片封装方式 (<http://www.tomshardware.com/news/micron-pcm-phase-change-memory,16330.html>).2015年7月,Intel和美光联合发布基于硫系化合物材料的3D Xpoint技术^[13],并声称“这种技术是存储技术30年以来的最大突破”,这种技术要比现有的基于NAND的固态硬盘(Solid State Drive, SSD)快1000倍以上.

中国在相变存储器方面的相关研究始于2002年前后,发展也非常迅速.比较有代表性的研究机构有中国科学院上海微系统与信息技术研究所、中国科学院上海光学精密机械研究所和华中科技大学、复旦大学、上海交通大学、北京航空航天大学、南京大学、北京工业大学、吉林大学、同济大学、宁波大学等.中国科学院上海微系统与信息技术研究所从关键相变材料及其单元器件结构的研究入手,同时结合芯片制造的单项和集成工艺进行电路的模块化设计与试验芯片的制造,开展了PCRAM工程化应用的大量探索.2011年,中国科学院上海微系统与信息技术研究所联合中芯国际集成电路制造有限公司等单位研制出中国第一块具有自主知识产权的8 Mbit PCRAM芯片,可实现读、写、擦的存储器全部功能.目前正在开发相关产品.

3 相变存储器材料及其相变机理研究

在相变存储材料方面,目前的研究主要集中在硫系化合物材料.目前报道的可用于PCRAM的硫系化合物主要包括GeSbTe、SbTe和GeTe 3种材料体系.这些材料体系具有各自的优势,可以满足不同的存储器应用需求.相对而言,GeSbTe是研究最多、最为成熟的相变材料体系^[14-16].GeSbTe体系主要包括Ge₂Sb₂Te₅(GST),Ge₁Sb₄Te₇,Ge₁Sb₂Te₄等,其中GST材料是当前被认可的广泛使用的综合性能最佳的最具竞争力的相变存储器材料.为了最大限度地利用相变存储器的优势和潜力,研究人员一直尝试对GST材料进行改性以进一步提升其性能,同时也在不断地探索各种类型的

新型相变材料. 虽然报道了多种新型合金材料并进行了大量的实验和理论研究, 并且这些材料在结构上都具有多晶态和非晶态, 但是作为PCRAM实际应用而言, 并不是所有的具有多晶态和非晶态的材料都能作为存储介质应用于PCRAM. 可用于PCRAM的材料不仅要求其非晶相和晶相在电性能上具有明显差异, 而且其速度特别是结晶速度要快, 从多晶态转变到非晶态所需的功耗要低, 此外, 在擦写循环次数、数据保持能力、可微缩性、可靠性等方面均有严格要求, 才能应用于PCRAM以实现高速、低功耗、高稳定、高可靠和高密度存储.

3.1 GST相变机理研究

近十年来学术界对GST材料的非晶态与晶态结构、电学性能和可逆相变机理等进行了大量研究. 虽然工业界已经将GST作为相变存储器的存储介质实现了产品应用, 但是对于GST为何在纳秒甚至皮秒量级的时间内实现非晶态和晶态的可逆相变仍然未有统一的结论. 主要原因是非晶态GST中原子排列是无序的, 传统晶体学的理论和结构研究方法已不适用, 因而对GST的非晶态很难获得一个清晰的认识, 更不能得到可逆相变过程中微观结构的变化. 为了揭示GST等相变材料的相变机理, 近年来世界各地的科学家结合先进的高分辨电子显微分析表征手段和理论模拟计算进行了大量深入的研究, 提出了一系列相变机理及理论模型, 其中著名的理论有Ge原子伞状跳跃(Umbrella-Flip)理论、多元环理论、共振键(Resonant Bonding)理论等.

(1) Umbrella-Flip 理论. Umbrella-Flip 理论是Kolobov等人^[17]通过对GST材料的扩展X射线吸收精细结构谱(Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS)的实验结果进行分析总结出来的, 是相对较早的一种针对GST材料快速相变机理的解释. 通过对EXAFS实验结果的研究, 发现在GST晶体结构中, Ge原子处于以Te原子构成的八面体的中心位置, 其与Te原子相连接的6个键分为3个强键和3个弱键, 在非晶化过程中, 弱键更容易被打断, 同时在强键的拉动作用下, Ge原子进入以Te原子构成的四面体中心位置, 如图1所示. Umbrella-Flip理论认为GST材料的无序化过程不需要经历熔化-淬火过程, 只是通过Ge原子在八面体结构和四面体结构间的来回跳跃, 就可以实现

非晶化和晶化的可逆相变过程, Umbrella-Flip理论较好地解释了GST材料的快速相变和低功耗特性.

修正的伞状跳跃理论. 在X射线精细结构吸收谱的基础上, Krbal等人^[18]通过第一性原理计算, 发现快速淬火的非晶态GST材料中只有30%的Ge原子处于四面体中心位置, 而大多数的Ge原子虽然其平均配位数也是4却更倾向于构成缺陷八面体的结构单元. 这一模拟结果与伞状跳跃理论所得出的相变模型相矛盾, 并指出伞状跳跃理论所使用的EXAFS实验过分依赖于键长信息, 并没有给出决定空间构型的另一个关键参数——键角信息. 通过更能反映特定原子三维空间构型的X射线近边吸收结构(X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES)实验, 并与理论模拟结果对比发现非晶态GST材料中Ge原子主要采用3种构型方式: 四面体构型、三棱锥构型(缺陷八面体构型)和六配位严重扭曲的八面体构型, 如图2所示. 进一步研究发现非晶态GST中4配位的Ge原子主要采取四面体和缺陷八面体两种构型, 相变过程中不仅会发生伞状跳跃, 还会发生共振键断裂构成缺陷八面体的过程. 这一理论修正补充了伞状跳跃理论, 为解释快速相变机理提供了更好的模型.

(2) 多元环理论. 伞状跳跃理论及其修正理论都是基于X射线精细结构谱的实验结果得到的, 从微观上阐明GST材料在相变过程中不发生大规模的原子迁移, 只发生部分原子的局部移动. 2006年, Kohara等人^[19]结合逆蒙特卡罗分析(Remote Monte Carlo, RMC)和高能同步辐射X射线衍射实验结果在更大尺度上提出了多元环理论. 如图3(a)所示, 非晶态GST材料中存在许多偶元环. 在结晶过程中, 通过原子的小范围调整, 含较多原子的偶元环(8元环、10元环)通过原子成键变成

图1 (网络版彩图) Umbrella-Flip理论模型^[17], (a)和(b)分别为晶态和非晶态GST中Ge原子周边局域结构示意图

Figure 1 (Color online) Umbrella-Flip theoretical model^[17], local structure of GST around Ge atoms in the crystalline (a) and amorphous (b) states.

图2 (网络版彩图) (a) 非晶GST模型中的3种配位结构的XANES谱的模拟结果; (b) 实验获得的XANES与模拟结果的对比, 其中Average表示所有Ge原子近边结构谱的平均结果^[18]

Figure 2 (Color online) (a) Simulated XANES spectra for the three main configurations found in the computer generated amorphous GST model; (b) comparison of the experimental spectra with the simulated XANES spectra of characteristic configurations, “Average” refers to an averaged spectrum taken over all Ge sites ^[18].

图3 (网络版彩图)多元环理论. GST (a)和GeTe (b)从晶态到液态和非晶态再到晶态的示意图^[19], 红色的键表示Ge—Ge同质键

Figure 3 (Color online) Schematic presentation for the mechanism of ring transformation in crystal-liquid-amorphous phase change and amorphous-crystal phase change in GST (a) and GeTe (b). The red colored bond represents the Ge—Ge homopolar bond ^[19].

4元环和6元环, 形成晶态GST. 但是对于GeTe材料, 由于Ge—Ge同质键的存在, 其非晶态中除了偶元环外还有很多奇元环, 如图3(b)所示. GeTe晶态主要由4元环构成, 没有空位, GeTe的结晶过程除了原子位置的调整, 还需要大量的断键过程. 多元环理论很好地解释了GST在快速相变过程中空位所起的作用以及GeTe

比GST相变速度慢的原因. Akola等人^[20]通过密度泛函理论计算验证了4, 6元环结果, 同时发现GST非晶相中也有少量的奇元环. Hegedüs等人^[21]后来进一步研究了结晶过程中4元环的演化过程, 认为4元环是形成长程序的关键结构单元.

(3) 共振键理论. Lencer等人^[22]、Anbarasu等人^[23]和Shportko等人^[24]为了解释相变材料在相变前后的巨大差异, 提出了一种共振键(Resonant Bonding)理论. 2008年, 他们通过测量非相变材料AgInTe₂和相变材料Ge₁Sb₂Te₄的红外反射谱, 发现非相变材料AgInTe₂在结晶前后的红外反射谱几乎相同, 而晶态Ge₁Sb₂Te₄的红外反射谱在反射强度、极值以及极值间隔等都比非晶态的小. 在测量介电常数后发现相变材料结晶后光学介电常数降低了50%–70%, 表明相变材料在结晶前后原子极化形式发生了很大变化. 这种差异是由于非晶态和晶态相变材料中原子的不同成键形式导致的, 非晶态中各原子以共价键的形式结合, 电子局域化程度高, 结合力强; 晶态中各原子以共振键的形式结合, 单一、半满的p轨道电子同时在左右两侧形成两个不饱和和共振键, 如图4所示. 正是由于相变材料在非晶态和晶态时成键形式的不同, 使相变材料在相变前后的介电常数变化很大, 从而导致其在相变前后性能发生巨大变化.

图4 (网络版彩图)共振键理论: Sb中共振键形成示意图^[24], (a)和(c)为Sb未形成共振键时的示意图; (b)为Sb形成共振键时的示意图

Figure 4 (Color online) Resonant bonding theory [24]: Schematic diagram demonstrating the origin of resonant bonding for Sb. (a), (c) The resonance bonding for Sb has not formed; (b) the resonance bonding for Sb has formed.

除了以上介绍的几种模型, Sun等人^[25,26]在GST相变机理的研究方面也做了大量工作, 在*Physical Review Letters*上发表了多篇论文. 他们通过理论计算认为亚稳态GST由具有岩盐对称的重复单元构成, 立方结构对称性导致空位高度有序且呈层状排列, 快速相变的原因是由于非晶以及亚稳相局域结构具有相似性. 此外由于2, 3配位的Te原子的聚集导致了在熔融以及非晶GST中Te原子周围存在较多的孔洞, 孔洞和Te原子在快速可逆相变过程中起重要作用. Liu等人^[27]和Li等人^[28]也对GST的相变机理做了很多研究, 发表了相关文章. 此外, 国内外还有很多研究者提出了多种相变机理方面的解释, 这些理论都在一定程度上解释了传统相变材料GST快速相变的微观机制. 虽然都只涉及GeSbTe和GeTe两种材料体系, 但是由于SbTe, GeSbTe, GeTe 3种材料在结构上的相似性, 对其他材料体系的快速相变机理的研究也有非常重要的启发. 然而由于GST等相变材料非晶结构的复杂性, 有关相变机理的研究还远远没有达到完善的地步, 还需要相关研究人员进行持续不断的探索.

3.2 C掺杂GST材料及其相变机理

如前所述, GST相变材料是到目前为止使用和研究最广泛的相变材料, 并已经实现了产品应用, 但是由于其较低的热稳定性和数据保持能力以及RESET电流较大使相变存储器在汽车电子等领域的应用受到限制. 为了改善传统的GST材料在热稳定性及功耗等方面的不足, 研究人员对GST材料进行了大量的掺杂改性研究用以提升GST的性能^[29-31]. 实验和理论计算表明, 在众多的掺杂改性研究中, 碳(C)原子的掺杂能够大大提高薄膜的结晶温度和结晶激活能, 有效提升

薄膜的非晶态和立方晶体(FCC)结构的热稳定性, 同时C掺杂GST (GSTC)相变薄膜材料相较于GST材料展现了较好与SiO₂衬底间的黏附特性、较小的晶化过程中的密度变化、较小的薄膜表面粗糙度以及较小的晶粒尺寸, 目前C掺杂被认为是一种十分有效地提高薄膜热稳定性和器件可靠性的掺杂方式^[32,33], 可以实现PCRAM产品应用. GSTC薄膜中的大多数C原子存在于随机分布在晶核周围的非晶团簇中, 限制了晶粒的生长; 另一部分C原子处于晶粒内部, 倾向于替代Te原子或作为间隙原子. GSTC材料中形成的稳定C—C链严重扰乱了Ge—Te原子网络结构, 使四面体Ge原子的比重大大增加, Ge—Te键的平均键长明显缩短, 导致了更好的非晶态稳定性. 由于掺C的GST材料的晶粒尺寸小, 电导率和热导率低, 从而减少了相应器件RESET过程的热量散失, 降低了器件的操作功耗.

采用GST合金靶和C单质靶磁控共溅射的方法在SiO₂/Si衬底上沉积了GSTC材料薄膜, 并在相同条件下制备GST材料作为对照. GSTC材料中C的原子百分比含量约为1.6%, 2.4%和2.9%(记为GSTC 1.6%, GSTC 2.4%和GSTC 2.9%). GST和不同C含量的GSTC薄膜方块电阻随温度变化的*R-T*曲线如图5所示. 由图5可以看出初始时所有GSTC的薄膜均处于高阻状态, 并且随着C组分含量的增加, 高阻态电阻也逐渐增加, 意味着薄膜材料中的结构无序度的增加, 薄膜结构变得更加无序时, 会将非局域的电子态转变为局域态, 导致更强的电子散射, 因而获得更高的电阻率. 从图5中可以看出薄膜的方块电阻随温度的升高而逐渐降低, 当温度升至结晶温度附近时电阻迅速下降, 对应薄膜从非晶态到多晶的面心立方(FCC)结构的相变过程. 由图5可以得到GST, GSTC 1.3%, GSTC 2.4%和GSTC 2.9%薄膜的结晶温度分别为179.4°C, 193.3°C, 209.5°C, 237.9°C. 由此可见, 薄膜的结晶温度随C掺入量的增加而增大, 预示着GST材料掺入C后非晶态的稳定性提高, 这将有效改进GSTC器件的数据保持能力.

图6给出了反映不同C含量的GSTC薄膜的数据保持能力拟合曲线, 可以看出GST, GSTC 1.3%, GSTC 2.4%和GSTC 2.9%材料的10年数据保持温度分别为89°C, 115°C, 139°C和145°C. 随着C原子含量的增加GSTC材料的10年数据保持温度也逐渐增加, GSTC材料中掺入的C原子大大提升了薄膜的数据保持能力. 一般的商业应用对10年数据保持温度的要求为85°C,

图5 (网络版彩图) GSTC薄膜方阻随温度变化曲线
Figure 5 (Color online) Temperature dependent sheet resistance of GSTC films.

图6 (网络版彩图)通过拟合得到的GSTC相变材料的10年数据保持温度
Figure 6 (Color online) The extrapolated fitted line showing the 10th data retention temperature of GSTC films [32].

GSTC 1.3%, GSTC 2.4%和GSTC 2.9%材料可以大大满足实际应用中PCRAM器件数据保持能力的要求。

利用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了C掺杂GST材料的相变机理。通过理论计算获得的GST和GSTC材料的熔融-淬火非晶结构分别如图7(a)和(b)所示^[33]。发现GSTC模型中的大部分C原子以C—Ge, C—Te和C—C键的形式存在, 其中C—C链状形式为最有可能的结构; 同时还有部分C原子出现在C=C双键中, 表现为三角形结构的 sp^2 形式。需要注意的是, 在C链中观察到的C=C双键(如图中虚线环形标注)是在熔融-淬火过程中形成的, 并且在液态(1200 K)的分子动力学仿真过程中也保持稳定。包含强化化学键的稳定

C链的存在是使GSTC材料表现出更大的原子网络刚度的一个重要因素, 这使GSTC材料具有更高的非晶态热稳定性^[33]。在薄膜结晶过程中, 材料中的大部分C链很有可能从晶粒中偏析出来, 以团簇的形式聚集在晶粒边界处。由第一性原理计算获得的非晶模型的原子配位数如表1所示, 与a-GST模型相比, a-GSTC模型中Ge, Sb, Te原子的配位数都降低了, 这可能是由于材料中部分Ge和Te原子与掺入的C原子形成了C—Ge和C—Te键的缘故, 增强了a-GSTC的共价特性^[34]。表1的最右侧一列数据给出了图7(a)和(b)中所示的非晶相4配位环状结构的数量, 并注明了其中作为薄膜成核位置的ABAB环(A为Ge或Sb原子, B为Te原子)的情况。从中可以发现4配位环状结构的数量在a-GSTC模型中明显减少了, 相应的ABAB环也受到抑制。这主要是由于材料结构中C—C链相连的C—Ge/Te键阻断了ABAB环的空间连续性, 如图7(b)所示, 从而阻碍了材料晶化时的成核和生长过程。

此外, 通过理论计算获得的分对关联函数(Partial Pair Correlation Function, PPCF)和键角分布曲线(Bond Angle Distribution, BAD)进一步研究了材料非晶模型的局部原子结构。a-GST和a-GSTC模型的PPCF关系以及各原子周围的BAD曲线分别如图7(c)和(d)所示。从表1中的数据可以发现, a-GSTC模型中Ge—Te键的平均键长相比于a-GST模型缩短了0.08 Å。同时在a-GSTC模型中, 以Ge原子为中心的BAD曲线的峰位朝着更大角度的四面体位置(109.5°)偏移, 说明C原子的掺入显著增加了四面体Ge原子的比重。由于四面体结构的Ge—Te键的键长小于八面体结构中的值, 因此薄膜中四面体位Ge原子浓度的增加将减小Ge—Te键的平均键长。a-GSTC模型中四面体Ge原子含量的增加还有可能延缓材料的结晶过程, 因为C原子的存在可能会限制四面体位置上的Ge原子向八面体结构的转变^[35]。从图7(c)和(d)中还可以看到, C原子掺杂对Sb—Te键的PPCF关系和以Sb为中心的BAD曲线的影响几乎可以忽略: a-GSTC模型中Sb—Te键的平均键长仅减小了0.01 Å, Sb原子的BAD峰位也稳定在90°附近。另外, 使用Bader电荷分析方法估算了模型中原子的平均电荷数, 结果如表1所示。从表中的分析结果可以看到, Te和C元素的电荷均为负值, 意味着材料中的C原子倾向于占据结构中的阴离子位(Te位置)而不是阳离子位(Ge或Sb位置), 即薄膜中掺入的C原子可能

图7 (网络版彩图)非晶GST薄膜(a)和非晶GSTC薄膜(b)在室温下的结构模型; (c) 非晶GST和GSTC薄膜中Ge—Te和Sb—Te键的PPCF曲线; (d) 非晶GST和GSTC薄膜中各原子周围的BAD曲线^[33]

Figure 7 (Color online) Structures model of amorphous GST (a) and GSTC (b) at room temperature; (c) the partial pair correlation functions (PPCF) of Ge—Te and Sb—Te in amorphous GST and GSTC; (d) the bond angle distribution (BAD) around the atoms in amorphous GST and GSTC^[33].

表1 理论计算得到非晶GST和GSTC薄膜的结构参数, 最右侧括号中的数据为薄膜中ABAB环的数量

Table 1 Structural Properties of Amorphous GST and GSTC acquired by theoretical calculation, the data in the right-most brackets are the number of ABAB rings in the film

Materials	Coordination numbers (Average charge)				Bond lengths (Å)		4-fold rings
	C	Ge	Sb	Te	Ge—Te	Sb—Te	
a-GST	—	4.26 (0.26)	3.57 (0.32)	2.87 (−0.23)	2.76	2.92	8 (5)
a-GSTC	2.60 (−0.40)	4.16 (0.47)	3.52 (0.49)	2.67 (−0.16)	2.68	2.91	5 (0)

会取代a-GSTC中的部分Te原子. 综上所述, 包含C—C链的C元素打乱了材料中Ge—Te原子网络组织, 显著改变了薄膜的非晶相结构, 从而影响了器件的性能.

4 结论

本文简要介绍了相变存储器的研究现状, 针对典型GST材料相变机理的主要理论研究结果进行了总结. 由于GST非晶态结构的复杂性, 对其相变机理的认识在现阶段还难以达到统一, 大多数理论解释还缺少直接的实验证据. 尽管如此, 这不会影响PCRAM作为新一代最具竞争力的存储技术之一. GST已经是产

业界和学术界普遍认可的综合性能最优的相变存储器材料, PCRAM产品已经在某些领域获得应用并实现了大容量存储, 相信在不久的将来会得到广泛应用. 在众多的掺杂改性中, C掺杂是目前最为有效的掺杂方式, 可以进一步提升GST相变材料及其器件的性能, 有望实现高可靠PCRAM应用. 本文简要分析了常用的GST材料的研究状况, 没有涉及文献报道的其他新型高性能相变材料. 此外, 包括PCRAM在内的新型存储技术还涉及介质材料、电极材料、器件结构、芯片设计、制造工艺以及模型模拟等多方面的科学技术问题, 在这些方面以及小尺寸高密度存储等方面还有很多有意义的工作值得深入研究.

参考文献

- 1 Ovshinsky S R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1450–1453
- 2 Jedema F. Phase-change materials: Designing optical media of the future. *Nat Mater*, 2007, 6: 90–91
- 3 Yamada N, Ohno E, Nishiuchi K, et al. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J Appl Phys*, 1991, 69: 2849–2856
- 4 Neale R G, Nelson D L, Moore G E. Amorphous semiconductors part I: Nonvolatile and reprogrammable, read-mostly memory is here. *Electronics*, 1790, 43: 56–60
- 5 Wuttig M. Phase-change materials: Towards a universal memory? *Nat Mater*, 2005, 4: 265–266
- 6 Atwood G. Engineering: Phase-change materials for electronic memories. *Science*, 2008, 321: 210–211
- 7 Raoux S, Burr G W, Breitwisch M J, et al. Phase-change random access memory: A scalable technology. *IBM J Res Dev*, 2008, 52: 465–479
- 8 Tyson S, Wicker G, Lowrey T, et al. Nonvolatile, high density, high performance phase-change memory. *Aerosp Conf Proc*, 2000, 5: 385–390
- 9 Zhou W. Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication. Berlin: Springer, 2013
- 10 Oh J H, Park J H, Lim Y S, et al. Full integration of highly manufacturable 512 Mb PRAM based on 90 nm technology. In: Proceedings of 2006 International Electron Devices Meeting. New York: IEEE, 2006. 515–518
- 11 Kau D, Tang S, Karprov I V, et al. A stackable cross point phase change memory. In: Proceedings of 2009 International Electron Devices Meeting. New York: IEEE, 2009. 571–574
- 12 Kang M J, Park T J, Kwon Y W, et al. PRAM cell technology and characterization in 20 nm node size. In: Proceedings of 2011 International Electron Devices Meeting. New York: IEEE, 2011
- 13 Zhang G B, Yu H Y. Development of three-dimensional memory (3D-M). In: Proceedings of 2016 International Workshop on Information Storage/10th International Symposium on Optical Storage. Bellingham: SPIE, 2016
- 14 Bunton G V, Day S C M, Quilliam R M, et al. The preparation and electrical properties of thin chalcogenide semiconductor films. *J Non-Crystalline Solids*, 1971, 6: 251–273
- 15 Wuttig M, Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nat Mater*, 2007, 6: 824–832
- 16 Raoux S, Ielmini D. Phase change materials and their application to nonvolatile memories. *Chem Rev*, 2010, 110: 240–267
- 17 Kolobov A V, Fons P, Frenkel A I, et al. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nat Mater*, 2004, 3: 703–708
- 18 Krbal M, Kolobov A V, Fons P, et al. Intrinsic complexity of the melt-quenched amorphous Ge₂Sb₂Te₅ memory alloy. *Phys Rev B*, 2011, 83: 054203
- 19 Kohara S, Kato K, Kimura S, et al. Structural basis for the fast phase change of Ge₂Sb₂Te₅: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 201910
- 20 Akola J, Jones R O. Structural phase transitions on the nanoscale: The crucial pattern in the phase-change materials Ge₂Sb₂Te₅ and GeTe. *Phys Rev B*, 2007, 76: 235201
- 21 Hegedüs J, Elliott S R. Microscopic origin of the fast crystallization ability of Ge-Sb-Te phase-change memory materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 399–405
- 22 Lencer D, Salinga M, Grabowski B, et al. A map for phase-change materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 972–977
- 23 Anbarasu M, Wuttig M. Understanding the structure and properties of phase change materials for data storage applications. *J Indian Inst Sci*, 2011, 91: 259–274
- 24 Shportko K, Kremers S, Woda M, et al. Resonant bonding in crystalline phase-change materials. *Nat Mater*, 2008, 7: 653–658
- 25 Sun Z, Zhou J, Ahuja R. Structure of phase change materials for data storage. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 055507
- 26 Sun Z, Zhou J, Blomqvist A, et al. Formation of large voids in the amorphous phase-change memory Ge₂Sb₂Te₅ alloy. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 075504
- 27 Liu X Q, Li X B, Zhang L, et al. New structural picture of the Ge₂Sb₂Te₅ phase-change alloy. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 025501
- 28 Li X B, Liu X Q, Liu X, et al. Role of electronic excitation in the amorphization of Ge-Sb-Te alloys. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 015501
- 29 Jung M C, Lee Y M, Kim H D, et al. Ge nitride formation in N-doped amorphous Ge₂Sb₂Te₅. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 083514
- 30 Prasai B, Chen G, Drabold D A. Direct *ab initio* molecular dynamic study of ultrafast phase change in Ag-alloyed Ge₂Sb₂Te₅. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 041907. arXiv: 1211.3383
- 31 Vinod E M, Ramesh K, Sangunni K S. Structural transition and enhanced phase transition properties of Se doped Ge₂Sb₂Te₅ alloys. *Sci Rep*, 2015, 5: 8050
- 32 Zhou W, Wu L, Zhou X, et al. High thermal stability and low density variation of carbon-doped Ge₂Sb₂Te₅ for phase-change memory application. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 243113

- 33 Zhou X, Xia M, Rao F, et al. Understanding phase-change behaviors of carbon-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for phase-change memory application. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 14207–14214
- 34 Cho E, Youn Y, Han S. Enhanced amorphous stability of carbon-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: *Ab initio* investigation. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 183501
- 35 Borisenko K B, Chen Y, Cockayne D J H, et al. Understanding atomic structures of amorphous C-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change memory materials. *Acta Mater*, 2011, 59: 4335–4342

Study of phase change materials for phase change random access memory

WU LiangCai^{*}, SONG ZhiTang^{*}, ZHOU XiLin, RAO Feng & FENG SongLin

State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Micro-system and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Phase change memory technology, which is regarded as one of the most promising candidates for the next generation non-volatile memory technology, has achieved rapid development in the past ten years. Meanwhile, related products based on this technology have been put into the market and mass production has come true. With the development of phase change memory technology, the fundamental research has become a hot topic in the fields of information, materials, and so on. Phase change storage medium based on chalcogenide is the basis and core of phase change memory. The performance of phase change memory is determined by phase change material's performance. In this paper, the industrialization status of phase change memory are briefly introduced firstly, then the research progress of the commonly used GeSbTe phase change materials and the main phase transition mechanism is summarized. Finally, the C doping modification of the traditional GeSbTe and the phase change mechanism of C-doped GeSbTe materials is analyzed.

phase change memory, GeSbTe , phase change mechanism, C doping

PACS: 71.20.Nr, 68.60.-p, 62.25.-g, 63.50.Lm

doi: [10.1360/SSPMA2016-00216](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00216)