Условия устойчивого переключения в ячейках памяти на фазовых переходах

© А.И. Попов^{¶+}, С.М. Сальников^{+*}, Ю.В. Ануфриев^{+*}

⁺ Национальный исследовательский университет "МЭИ",

111250 Москва, Россия

* Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,

119991 Москва, Россия

(Получена 4 сентября 2014 г. Принята к печати 10 сентября 2014 г.)

Разработаны и реализованы три типа ячеек энергонезависимой памяти различных конструкций на фазовых переходах. Рассмотрено влияние конструктивных особенностей ячеек и размеров активной области на характеристики переключения и работоспособность ячеек в целом. Причины отказов ячеек анализировались путем получения серии растровых электронных изображений при послойном травлении образцов. Показано, что с точки зрения переключения в высокоомное состояние конструкция ячейки является наиболее критическим фактором. Проанализированы причины этого и сформулирован критерий для обеспечения устойчивой работы ячеек энергонезависимой памяти на фазовых переходах.

1. Введение

Интенсивное развитие энергонезависимой памяти для записи и хранения информации определяется самим развитием цивилизации. Среди устройств энергонезависимой памяти одно из ведущих мест занимает память на фазовых переходах первого рода: локальной кристаллизации аморфного материала либо аморфизации кристалла. Различия в ширине запрещенной зоны и подвижности носителей заряда в кристаллическом и аморфном состояниях вещества при постоянном химическом составе приводят к существенным различиям в оптических и электрофизических свойствах материала [1], а реверсивность фазовых переходов обеспечивает возможность многократной записи информации.

Память на фазовых переходах широко распространена в оптических дисках, использующих различия в оптических свойствах кристаллической и аморфной фаз материала. Вместе с тем величина изменений электрических свойств при фазовых переходах кристалл—аморфное тело существенно больше изменений оптических свойств. Поэтому создание энергонезависимой электронной памяти на фазовых переходах постоянно привлекает внимание разработчиков.

2. Два типа ячеек энергонезависимой электронной памяти на фазовых переходах

В 1963 г. Б.Т. Коломийцем и Э.А. Лебедевым был открыт эффект электронного переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [2], а в 1968 г. С. Овшинским — эффект переключения с памятью в этих материалах [3], обусловленный фазовым переходом (кристаллизацией) [4].

На основе этих эффектов в семидесятых годах ХХ века были созданы интегральные схемы энергонезависимой памяти первого поколения [5], ячейка в которых представляла собой сандвич-структуру металл-(пленка халькогенидного стеклообразного полупроводника толщиной ~ 1 мкм)-металл. Приложение к электродам импульса напряжения, превышающего пороговую величину, приводит к переключению ячейки из высокоомного в низкоомное состояние благодаря образованию токового канала в материале между электродами. Плотность тока в токовом канале составляет $(2-4) \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ [6], что приводит к повышению температуры, кристаллизации материала (рис. 1) и, как следствие, к запоминанию низкоомного состояния благодаря соединению электродов кристаллическим шнуром. Необходимым условием обратного переключения в высокоомное состояние является расплавление и аморфизация кристаллического шнура. Для этого параметры переключающего импульса и условия теплоотвода должны обеспечить повышение температуры кристаллического шнура выше температуры плавления Т_т кристаллической фазы (рис. 1).



Рис. 1. Температура активной области ячейки при записи низкоомного (кристаллизация), высокоомного (аморфизация) состояний и при считывании информации.

[¶] E-mail: popovai2009@gmail.com

первого поколения реализуется достаточно легко. При высоте и диаметре кристаллического шнура 1 мкм площадь двух его оснований, контактирующих с металлическими электродами, равна 1.57 мкм², а площадь боковой поверхности, контактирующей с халькогенидным сплавом, составляет 3.14 мкм². При этом коэффициенты теплопроводности металлов, $\sim 100\,\text{Bt/}(\text{m}\cdot\text{K})$ [7], и халькогенидных сплавов, $\sim 0.4 \, \text{Bt}/(\text{M} \cdot \text{K})[8]$, различаются более чем на 2 порядка величины. Следовательно, через боковую поверхность канала уходит всего лишь $\sim 1\%$ выделяемого в нем тепла, а 99% теплоотвода обеспечивается через металлические электроды. В таких условиях распределение температуры по длине канала резко неоднородно. Ее значение в середине канала может превысить температуру плавления кристаллической фазы, что приведет к переходу центральной части канала в расплав. При этом короткий задний фронт переключающего импульса обеспечивает быстрое охлаждение и аморфизацию расплава.

Производство интегральных схем первого поколения энергонезависимой памяти на фазовых переходах было прекращено из-за их недостаточной надежности, причины которой становятся понятными из анализа рассмотренных выше процессов и заключаются в неполной аморфизации кристаллического шнура. Это может приводить к спонтанной кристаллизации аморфизированной области и самопроизвольному переключению ячейки в низкоомное состояние.

Структура ячеек энергонезависимой памяти второго поколения также представляет собой сандвич металл- \langle халькогенидный сплав, как правило, Ge₂Sb₂Te₅, или GST225 \rangle -металл. Однако толщина пленки халькогенидного сплава не превышает 200 нм, а размер одного электрода (как правило, нижнего) в несколько раз меньше размера второго [9].

Благодаря этому при подаче импульса, переводящего прибор в высокоомное состояние, наибольшая плотность тока, а следовательно, максимальный разогрев, расплавление кристаллической фазы и ее последующая аморфизация происходят в области, непосредственно прилегающей к малому контакту. Данная конструкция обеспечивает существенное увеличение надежности хранения информации за счет того, что фазовый переход происходит не в двумерной области (в шнуре), а в трехмерной наноразмерной области (в объеме). Вместе с тем непосредственный контакт области фазовых переходов с металлическим электродом, обладающим высокой теплопроводностью, обусловливает более жесткие требования к конструкции ячеек, с тем чтобы фазовые переходы реализовывались при разумных мощностях импульсов, так как рост их мощности приводит к резкому снижению времени жизни ячеек [10] и к возрастанию времени переключения прибора в высокоомное состояние [11].

В настоящей работе рассмотрено влияние конструктивных особенностей на работу ячеек памяти на фазовых переходах.

3. Изготовление и конструкции ячеек памяти на фазовых переходах

Изготовление ячеек памяти осуществлялось на установках Quanta 3D и Helios компании FEI, представляющих собой растровый электронный микроскоп с приставкой-анализатором Bruker для спектрального анализа химического состава, совмещенный с ионной колонной и инжекционной газовой системой. Они позволяют осуществлять локальное осаждение металлов (в настоящей работе платины) и диэлектрических пленок (в настоящей работе TEOS, т.е. C₈H₂₀O₄Si, и TMCTS, т.е. C₄H₁₆O₄Si₄), а также проводить их локальное и селективное травление. Тонкие пленки халькогенидного сплава Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) изготавливались методом термического напыления в вакууме. В качестве подложек использовались оксидированные пластины монокристаллического кремния. Толщина слоя диоксида кремния составляла 224 нм. Для контроля внутренней структуры получаемых ячеек непосредственно после их изготовления, а также для анализа изменений в ячейках, произошедших в результате их функционирования, использовался метод кросс-секций, заключающийся в получении серии растровых электронных изображений при послойном травлении исследуемой области.

С использованием указанного оборудования были изготовлены ячейки трех типов, различающихся конструкцией и размерами активной области (рис. 2).

Ячейки типа 1: в этих ячейках активная область прибора сформирована в поре, вытравленной в диэлектрике (TEOS) диаметром 220 нм, высотой 300 нм и имеющей цилиндрическую форму. Расстояние между электродами (толщина пленки GST225) составляет 550 нм, а площадь контакта с нижним электродом — 0.038 мкм².

Ячейки типа 2 имеют планарную конструкцию. Зазор между электродами формируется путем локального травления платиновой дорожки. Ширина зазора составляет 75 нм. Активная область имеет форму прямоугольного параллелепипеда с основанием 50×235 нм, а площадь контактов составляет 0.023 мкм². В качестве диэлектрика использован TMCTS.

Ячейки типа 3 имеют специальную конструкцию нижнего электрода, сформированного по Spacer-технологии, представляющей собой осаждение тонких пленок на сильно наклоненные поверхности. Это позволяет получить планарные размеры существенно меньше технологической нормы. Область контакта нижнего электрода с GST225 имеет размеры 50×20 нм, а расстояние между электродами (толщина пленки GST225) составляет 140 нм. Площадь контакта с нижним электродом составляет 0.001 мкм². В качестве диэлектрика использован TEOS.

4. Электрические характеристики ячеек памяти

Для измерения вольт-амперных характеристик подсоединение к контактным площадкам ячеек осуществляType 1 cell

Me

GST





Рис. 2. Схематические изображения конструкций, микрофотографии и направления теплоотвода в трех типах ячеек.

лось непосредственно в вакуумной камере установки для изготовления ячеек с помощью системы высокоточных микроманипуляторов Kleindieknanotechnic (см. рис. 2, внизу, в центре).

Ячейки всех исследованных конструкций показали стабильное переключение из высокоомного состояния в низкоомное. Пороговая напряженность электрического поля лежала в пределах $(1-4) \cdot 10^5$ В/см, ток при переключении возрастал на 2–3 порядка величины, после чего наступало запоминание низкоомного состояния. Динамическое сопротивление в низкоомном состоянии, определенное из вольт-амперных характеристик, составляло ~ 4.7, ~ 3, ~ 100 кОм для ячеек типов 1, 2, 3 соответственно. Типичная вольт-амперная характеристика приведена на рис. 3.

Для обратного переключения ячеек из низкоомного в высокоомное состояние первоначально в работе использовались прямоугольные импульсы длительностью 20 нс с фронтами 5 нс и амплитудой 5 В. Однако при таких параметрах импульсов в ячейках типов 1 и 2 переключения из низкоомного в высокоомное состояние не наблюдалось, а увеличение амплитуды импульса до 11 В привело к потере работоспособности ячеек. Для выяс-



Рис. 3. Вольт-амперная характеристика переключения в ячейке типа 1.



Рис. 4. Вольт-контрастное изображение кросс-секции рабочей области ячеек типов 1 (*a*) и 2 (*b*) после их отказов.

нения причин выхода из строя ячеек типов 1 и 2 внутренняя структура последних была исследована методом кросс-секций. Исследования показали, что увеличение напряжения, а следовательно, и мощности импульса в случае ячеек типа 1 привело к разрушению нижнего платинового электрода в месте его контакта с активной областью GST (рис. 4, a), а в случае ячеек типа 2 — к разрушению как платиновых электродов, так и пленки халькогенидного сплава (рис. 4, b).

В ячейках типа 3 при подаче импульса с амплитудой 10 В происходит переключение из низкоомного состояния в высокоомное. Таким образом, в отличие от предыдущих конструкций, в ячейках данного типа реализуется процесс аморфизации кристаллической фазы в рабочей области, что обеспечивает возможность записи и перезаписи информации. Рассмотрим различия в условиях теплоотвода, реализуемых в ячейках трех типов.

5. Тепловые процессы в ячейках памяти при переключении в высокоомное состояние

При подаче переключающего импульса происходит джоулев разогрев активной области ячейки и при-

мыкающего к ней электрода. Для анализа тепловых процессов определим размеры разогреваемых областей при аморфизации в ячейках различных конструкций. В случае ячейки типа 1 активную область ячейки можно представить в виде цилиндра, заполняющего пору в диэлектрике. При этом диаметр цилиндра был принят равным диаметру поры (220 нм), высота — толщине диэлектрика (220 нм). В ячейках типа 2 активная область между планарными электродами представляет собой параллелепипед с размерами 50 × 235 × 75 нм. Для ячеек типа 3 размер нижнего электрода существенно меньше размера верхнего электрода и активную область ячейки можно представить в виде полусферы, "накрывающей" нижний электрод. При этом ее диаметр был принят несколько бо́льшим диагонали сечения нижнего электрода (60 нм). Таким образом, объем активной области составляет 8.4 · 10⁶, 0.9 · 10⁶, 0.06 · 10⁶ нм³ для ячеек типа 1, 2 и 3 соответственно.

Выделяющееся в активной области ячейки тепло может быть оценено по формуле

$$Q^a = I^2 R t, (1)$$

где *I* — ток переключающего импульса, *R* — сопротивление ячейки в низкоомном состоянии (эти два параметра определяются из вольт-амперной характеристики), *t* — длительность переключающего импульса (20 нс). Для трех исследованных типов ячеек выделенное тепло составляет

$$Q_1^a = (10^{-3})^2 \cdot 4.7 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-9} = 9.4 \cdot 10^{-11} \,\mathrm{Дж}, \quad (2)$$

$$Q_2^a = (10^{-3})^2 \cdot 3 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-9} = 6 \cdot 10^{-11} \,\mathrm{Дж}, \quad (3)$$

$$Q_3^a = (10^{-4})^2 \cdot 100 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-11} \,\mathrm{Дж}, \quad (4)$$

что соответствует мощностям $P_1^a = 4.7 \cdot 10^{-3}$, $P_2^a = 3 \cdot 10^{-3}$, $P_3^a = 1 \cdot 10^{-3}$ Вт. С учетом объема активной области средняя плотность тепловой энергии, выделяемой в активной области ячеек,

$$\xi = Q^a / V^a, \tag{5}$$

будет равна $\xi_1 = 1.1 \cdot 10^{-17}$, $\xi_2 = 6.7 \cdot 10^{-17}$, $\xi_3 = 33.3 \cdot 10^{-17} \,\text{Дж/нм}^3$.

Как видно из приведенных данных, различия в количестве тепла, выделяемого при прохождении переключающего импульса в активной области, для всех типов ячеек лежат в пределах одного порядка величины. В то же время средние плотности тепловой энергии различаются более чем порядок величины в зависимости от конструкции ячеек.

Вторым источником разогрева активной области ячейки может являться нагрев примыкающей к активной области части электродов [9]. Расчет количества тепла, выделяемого в этих областях при тех же параметрах переключающего импульса для используемых в настоящей работе конструкций ячеек, дал значения в диапазоне $10^{-13}-10^{-14}$ Дж. (Удельное сопротивление платины принималось равным 0.107 Ом · мм²/м). Поскольку



Рис. 5. Зависимость площади сечения электродов *S*, через которые осуществляется теплоотвод, от координаты *x* в направлении температурного градиента.

эти величины на 3 порядка меньше теплоты, выделяемой в активной области ячеек, нагрев электродов в дальнейшем не учитывался.

Рассеяние выделяемой в активной области ячейки тепловой энергии может происходить через диэлектрик, через халькогенидный сплав и через металлический электрод, контактирующий с активной областью. Коэффициент теплопроводности металлических электродов (платины) более чем в 200 раз превосходит коэффициент теплопроводности GST (см. выше) и диэлектрика на основе оксида кремния. Оценка теплоотвода от активной области ячеек показывает, что через боковые поверхности активной области во всех ячейках отводится 1.0-1.3% тепла. Поэтому в дальнейших расчетах теплоотвод через боковые поверхности и через GST и верхний электрод (в ячейках типов 1 и 3) не учитывался и считалось, что отвод тепла от области максимального разогрева осуществляется через нижний электрод (в ячейках типов 1 и 3) либо через два электрода в планарных ячейках типа 2. На рис. 2 справа стрелками указаны направления рассеяния тепловой энергии от активных областей ячеек. В этих направлениях возникает температурный градиент от границы (активная область GST)-электрод вглубь электрода и осуществляется отвод выделяемой тепловой энергии. Интенсивность теплоотвода зависит от площади сечения электрода и от изменения этой площади с координатой в направлении температурного градиента. На рис. 5 для трех конструкций ячеек построены зависимости площади сечения электродов, через которые осуществляется теплоотвод, от координаты в направлении температурного градиента. За нуль принята граница активной области GST с электродом.

Как видно из рисунка, площадь сечения теплоотвода на границе GST-электрод для ячеек типов 1 и 2 более чем на порядок величины превышает площадь сечения теплоотвода ячейки типа 3. Кроме того, если площадь сечения теплоотвода с увеличением координаты в направлении температурного градиента для первых двух конструкций ячеек достаточно быстро возрастает, то в конструкции ячейки типа 3 она остается постоянной на протяжении 300 нм, что также снижает интенсивность теплоотвода.

Закон теплопроводности Фурье между двумя гранями (плоскостями) может быть записан в виде

$$P = \frac{-\varkappa S\Delta T}{l},\tag{6}$$

где P — мощность тепловых потерь, \varkappa — коэффициент теплопроводности (для платины \varkappa = 70 Вт/м · K), S — площадь, через которую осуществляется перенос тепловой энергии, l — расстояние между гранями, ΔT — температурный градиент между гранями. Если рассматривать в качестве таких тел объемы приконтактных областей с единичным шагом 10 нм, то при сохранении одной и той же величины температурного градиента мощность переноса тепловой энергии будет в общем виде повторять кривые рис. 5 и на границе проводник—активная область будет равна:

$$P_1 = \frac{-70 \cdot 3.8 \cdot 10^{-14} \Delta T}{10^{-8}} = -26.6 \cdot 10^{-5} \Delta T \,\mathrm{Br}, \quad (7)$$

$$P_2 = \frac{-70 \cdot 1.17 \cdot 10^{-14} \Delta T \cdot 2}{10^{-8}} = -16.4 \cdot 10^{-5} \Delta T \,\mathrm{Br}, \quad (8)$$

$$P_3 = \frac{-70 \cdot 0.6 \cdot 10^{-14} \Delta T}{10^{-8}} = -0.7 \cdot 10^{-5} \Delta T \text{ Bt.}$$
(9)

Отсюда видно, что мощность теплоотвода конструкции типа 3 по сравнению с другими почти на 2 порядка меньше.

В работе [12] было проведено моделирование распределения температуры при переключении в высокоомное состояние в ячейке памяти (на основе GST) с размерами, близкими к используемым в настоящей работе (диаметр 150 нм, толщина пленки GST до 100 нм). Если использовать полученные в указанной работе температуру GST на границе с нижним электродом 1000 К и температуру электрода на расстоянии 10 нм от границы 800 К, то количественно мощность теплоотвода для трех типов ячеек равна: $P_1 = 53.2 \cdot 10^{-3}$, $P_2 = 32.8 \cdot 10^{-3}$, $P_3 = 1.4 \cdot 10^{-3}$ BT.

Количество теплоты, которое может быть отведено от активной области за время аморфизирующего импульса (20 нс),

$$Q^{\rm out} = P \cdot t, \tag{10}$$

равно $Q_1^{\text{out}} = 106.4 \cdot 10^{-11}, \quad Q_2^{\text{out}} = 65.6 \cdot 10^{-11}, \quad Q_3^{\text{out}} = 2.8 \cdot 10^{-11} \,\text{Дж.}$

Как следует из приведенных данных, ячейки типа 3 обеспечивают максимальную плотность тепловой энергии, выделяемой в активной области ячеек, что должно обеспечивать максимальные разогрев и температуру



Рис. 6. Зависимости количества теплоты, выделяющейся в активной области ячейки, и теплоты, которая может быть отведена из активной области ячейки за время импульса, от площади контакта электрода с активной областью.

вещества активной области. Вместе с тем теплоотвод от активной области (величина потерь тепловой энергии) в данной конструкции ячейки существенно ниже, чем в других типах конструкций ячеек. На рис. 6 представлены зависимости количества теплоты, выделяющейся в активной области ячейки за период действия аморфизирующего импульса, и количества теплоты, которая может быть отведена от активной области ячейки за тот же период, от площади контакта электрода с активной областью ячейки.

Из рисунка видно, что для конструкций ячеек типов 1 и 2 величина отведенной теплоты в несколько раз превышает количество теплоты, выделяющейся в активной области ячейки, что препятствует подъему температуры активной области до величин, превышающих температуру плавления кристаллической фазы. В результате отсутствует переключение ячейки из низкоомного в высокоомное состояние. Баланс выделяемой и отводимой энергий соблюдается только для конструкции ячеек типа 3. Благодаря этому выделяемое и удерживаемое в активной области количество тепловой энергии оказывается достаточным для обеспечения плавления кристаллической фазы с последующей аморфизацией и перехода ячейки в высокоомное состояние.

6. Заключение

Проведенные исследования ячеек памяти на фазовых переходах показали, что переключение из высокоомного в низкоомное состояние устойчиво наблюдается в ячейках всех исследованных конструкций. Для переключения из низкоомного в высокоомное состояние конструкция ячейки является критическим фактором, и при этом существенно влияние объема активной области ячейки и величины теплоотвода через металлические электроды. Предложена конструкция ячейки, учитывающая перечисленные факторы и обеспечивающая устойчивые переключения в высокоомное и низкоомное состояния.

Список литературы

- A. Kolobov, J. Tominaga. Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena [Springer Series in Materials Science (2012) v. 164].
- [2] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. Радиотехника и электроника, 8, 2097 (1963).
- [3] S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., 21 (20), 1450 (1968).
- [4] S.R. Ovshinsky. J. Non-Cryst. Sol., 2, 99 (1970).
- [5] A. Popov. Phys. Status Solidi B, 246 (8), 1837 (2009).
- [6] А.А. Айвазов, Б.Г. Будагян, С.П. Вихров, А.И. Попов. Неупорядоченные полупроводники (М., Изд-во МЭИ, 1995).
- [7] Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. Справочник термодинамических величин (Атомиздат, 1971).
- [8] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник (М., Наука, 1978).
- [9] A.I. Popov. *Disordered Semiconductors* (Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2012).
- [10] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. ФТП, 46 (5), 588 (2012).
- [11] S. Kostylev. J. Optoelectron. Adv. Mater., 11 (12), 1972 (2009).
- [12] D.L. Kencke, I.V. Karpov, B.G. Johnson, S.J. Lee, D.C. Kau, S.J. Hudgens, J.P. Reifenberg, S.D. Savransky, J. Zhang, M.D. Giles, G. Spadini. *IEDM Tech. Dig.* (Dec. 2007) p. 323.

Редактор Л.В. Шаронова

Conditions of stable switch in the phase transition memory cells

A.I. Popov⁺, S.M. Salnikov^{+*}, Y.V. Anufriev^{+*}

⁺ National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 111250 Moscow, Russia
^{*} Institute of Nanotechnology of Microelectronics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract Three types of non-volatile memory cells on phase transitions with different designs have been developed and realized. The influence of desing features and sizes of the cell active region on the switching characteristics and operability of cells in general are considered. Causes of failure of cells were analyzed by taking a series of scanning electron images of the samples at their layerwise etching. It is shown that in terms of cell desing the most critical step is the switching to high resistance state. Analysis of the causes of this is done and criterion to ensure stable operation of the nonvolatile memory cells on phase transitions is formulated.