

Memorie non volatili a semiconduttore su scala nanometrica basate sul cambiamento di fase: modellistica da principi primi della struttura geometrica ed elettronica del materiale a cambiamento di fase.

Assoni Stefania*
Gatti Carlo**

**Dipartimento di Elettronica e Informazione, Politecnico di Milano. E-mail: stefania.assoni@unimi.it*

***CNR-ISTM, Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari via C.Golgi 19, 20133 Milano. E-mail: c.gatti@istm.cnr.it*

(Received on January 18, 2007)

Abstract

Le memorie a cambiamento di fase (phase change memory, PCM) sono state introdotte sul finire degli anni 60 e si basano sulla transizione di fase di una lega calcogenura, tipicamente il $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST). Le due fasi, cristallina e amorfa, coinvolte nella transizione presentano valori della resistenza elettrica e delle proprietà ottiche ben differenziati. Attualmente le PCM appaiono come la soluzione più promettente, non solo per il mercato delle memorie non volatili nell'era post-Flash, ma anche come futura memoria universale in grado di coprire le applicazioni DRAM e SRAM. In questo contesto si inserisce il presente lavoro di ricerca, relativo alla modellistica da principi primi della struttura geometrica ed elettronica del materiale GST, la cui struttura, nelle due fasi di interesse tecnologico, non è ancora stata definita in modo univoco. Il lavoro si colloca all'interno di un progetto congiunto ¹ tra Politecnico di Milano, Dipartimento di Elettronica e Informazione, e CNR-ISTM, finanziato dalla Fondazione CARIPLO, e di un progetto PRIN ² che vede la cooperazione di ricercatori qualificati nel settore delle tecnologie non volatili, organizzati in quattro unità operative. A queste si affianca il determinante supporto di STMicroelectronics per la realizzazione delle strutture integrate necessarie per lo sviluppo delle attività del progetto.

Phase Change Memories (PCM) have been introduced in the late 60s and are based on the phase transition of a chalcogenide alloy, typically Ge₂Sb₂Te₅ (GST). The crystalline and amorphous phases involved in the transition, present well differentiated electric resistivity values and optical properties. Nowadays, the PCM appear as the most promising solution for data storage, not only for the market of non volatile memories in the post-Flash era, but also as future universal memories able to cover both DRAM and SRAM applications. The structure of GST, in the two phases of most relevant technological interest, has not been uniquely defined yet. The present work is thus aimed at modelling the relationships between geometrical and electronic structure of the GST from first principles. This study is part of a joined project ¹ between Politecnico di Milano, Dipartimento di Elettronica e Informazione, and CNR-ISTM, funded by Fondazione CARIPOLO, and of a PRIN project ² involving qualified researchers in the field of non-volatile technologies and exploiting the support by STMicroelectronics which will realize the integrated structures needed to develop the projected activities.

Keywords: Memorie a cambiamento di fase, calcolo ab-initio, CRYSTAL03.

SCOPO DELLA RICERCA

Le diversità sostanziali nelle proprietà elettriche e ottiche delle due fasi coinvolte nella transizione, la fase cristallina e amorfa, sono indice di significative differenze strutturali. Pertanto, la modellistica del cambiamento di fase in memorie PCM necessita di uno studio, a livello atomico, della struttura del materiale e di come questa determini le sue proprietà di trasporto. La struttura cristallografica del GST per le varie fasi non è ancora stata definita in modo univoco, malgrado sia evidente che in vista dell'impiego in celle di memoria, la comprensione della relazione tra struttura geometrica del materiale e proprietà elettriche e di legame costituisca un passo di fondamentale importanza; la modellizzazione permette di studiare le relazioni tra ipotesi strutturali e le proprietà elettriche nonché la congruenza con i pochi dati sperimentali al momento disponibili. E' stata raggiunta una descrizione geometricamente ed energeticamente più plausibile della fase cristallina

¹Fondazione CARIPOLO, progetto 2005-1245, "Memorie non volatili a semiconduttore su scala nanometrica, basate sul cambiamento di fase"

²Progetto PRIN "Memorie nanometriche non-volatili a cambiamento di fase", http://www.ricercaitaliana.it/prin/dettaglio_completo_prin-2005092299.htm

metastabile, mentre permangono grossi interrogativi per quanto riguarda la struttura geometrica ed elettronica della fase amorfa.

Nella presente ricerca si è focalizzata l'attenzione sulla lega $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, utilizzando tecniche di calcolo da principi primi, all'interno di un approccio periodico a supercella. Si è adottato il programma di calcolo CRYSTAL03, che permette di effettuare conti ab-initio con hamiltoniani di tipo funzionale densità. L'attività in corso prevede di chiarire la struttura geometrica, elettronica e di legame delle fasi cristallina stabile (trigonale) e metastabile (tipo NaCl), valutando in quest'ultima l'effetto sulla distorsione dei legami e sul grado di disordine strutturale indotto dalla presenza e locazione delle vacanze nel sottoreticolo Ge/Sb. Si vogliono definire relazioni tra la struttura geometrica delle leghe calcogenure e le proprietà elettriche e di legame; si intendono inoltre formulare delle ipotesi quali-quantitative sui cammini e sui relativi meccanismi di riarrangiamento geometrico ed elettronico associati alle transizioni di fase d'interesse applicativo. La struttura geometrica dell'amorfo viene inoltre investigata, prendendo in considerazione i risultati di geometria a corto raggio che diventano via via disponibili in letteratura, grazie all'impiego di svariate tecniche, tra cui in particolare la diffrazione elastica ed anelastica di fasci di raggi X di elevata brillantezza (luce di sincrotrone).

I calcoli di ottimizzazione di geometria ab-initio effettuati per le diverse fasi del materiale in esame, necessitano tempi di calcolo dell'ordine di 10^7 secondi, utilizzando personal computer di ultima generazione e da qui la necessità di ricorrere alle risorse di supercalcolo offerte dal CILEA.

FASE CRISTALLINA

Nella sua fase cristallina, il composto intermetallico $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ può essere descritto dal punto di vista strutturale come un impaccamento cubico compatto (strati : ...ABCABC...) di atomi di Ge, Sb, Te ed eventualmente Vacanze (V) [1].

Il GST presenta due fasi cristalline: una fase cubica metastabile con periodicità a 6 strati e una fase esagonale stabile con periodicità a 9 strati. La fase cristallina metastabile e la fase cristallina esagonale stabile presentano entrambe strati di Te e di Ge/Sb. Le principali differenze riguardano il fatto che la fase stabile ha coppie di strati di Te adiacenti, mentre nella fase metastabile gli strati di Te e Ge/Sb si alternano; inoltre solo la fase metastabile contiene vacanze. In figura 1 sono riportate le celle rappresentative delle fasi cristalline metastabile (a) e stabile (b). [1]

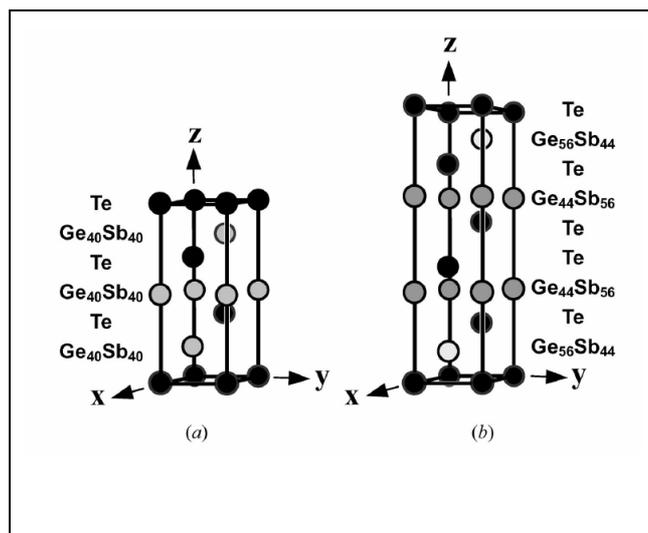


Fig. 1

La transizione, sfruttata per il funzionamento delle memorie a transizione di fase, coinvolge esclusivamente gli stati metastabile ed amorfo. Il fatto che il GST cubico possa essere facilmente trasformato nella struttura esagonale stabile (con un calore di transizione sperimentale, da misure DSC, pari a 18 meV/atomo [2]) indica l'assenza di un riarrangiamento sostanziale nella locazione degli atomi della cella durante tale processo. Ne consegue una similarità tra le due fasi cristalline e quindi l'utilità di studiare anche la struttura esagonale, nonostante non sia direttamente coinvolta nella transizione di interesse applicativo. Un confronto tra le fasi, metastabile e stabile permette altresì di valutare l'influenza di importanti variazioni strutturali tra le due geometrie, quali la presenza o meno di vacanze ed il diverso periodo e sequenza di impaccamento. Un secondo motivo, tale da giustificare un'indagine strutturale approfondita della fase stabile, risiede nel fatto che se ne conosce la struttura a livello sperimentale, con un dettaglio significativamente maggiore rispetto alle altre fasi. Verificata su una struttura nota l'attendibilità del metodo d'indagine teorico adottato, si può ipotizzare che il metodo abbia buone capacità predittive per fasi dello stesso materiale con strutture meno definite. L'affidabilità del metodo può essere monitorata in modo qualitativo attraverso il confronto tra dato sperimentale e previsione teorica dell'ordine di stabilità delle diverse strutture plausibili. Da un punto di vista più quantitativo, si possono confrontare le distanze di legame, quando disponibili

sperimentalmente con una certa accuratezza per una data fase e i calori di transizione tra due fasi.

Fase Cristallina Stabile

Nel caso della *fase stabile*, si sono effettuati calcoli ab-initio per ottenere un ordine di stabilità per 3 diverse ipotesi di stacking, proposte nel corso degli anni sulla base di svariate misure sperimentali. [1,3-4]. I diversi impaccamenti si differenziano per l'ordine in cui gli atomi di Te, Sb e Ge si alternano in cella sui piani (0001). I 3 stacking vengono in seguito così schematizzati:

- a- Te-Ge-Te-Sb-Te-Te-Sb-Te-Ge [3]
- b- Te-Sb-Te-Ge-Te-Te-Ge-Te-Sb [4]
- c- Te-Sb/Ge-Te-Sb/Ge-Te-Te-Sb/Ge-Te-Sb/Ge. [1]

L'ottimizzazione di geometria delle 3 diverse ipotesi strutturali indica come più stabile lo stacking di tipo *c* in accordo con le più recenti misure sperimentali (Matsunaga et al. 2004 [1]). Le distanze di legame sono altresì in ottimo accordo con i valori sperimentali presenti in letteratura. [1]. Si noti che le stime teoriche più recenti, pubblicate da Sun et al. [5] nel corso del 2006 su una rivista prestigiosa quale il Physical Review Letters predicono come più stabile lo stacking di tipo *a* con valori di distanze medie di legame e deviazioni standard riportati in tabella 1.

Legame	<i>Stacking C</i>		<i>Misure Sperimentali [1]</i>		<i>Stacking A Sun et al. [5]</i>	
	distanza / Å	Dev. Standard	distanza / Å	Dev. Standard	distanza / Å	Dev. Standard
Te-Ge	3,04	0,173	3,03	0,103	3,05	0,027
Te-Sb	3,04	0,119	3,04	0,102	3,09	0,033
Te-Te	3,72	/	3,75	/	3,51	/

Tabella 1

A differenza del lavoro di Sun [5], il nostro approccio teorico è in grado di riprodurre i dati sperimentali per la fase stabile, *sia in termini di sequenza di impaccamento* (stacking energeticamente favorito), che di *struttura geometrica locale* (distanze di legame e deviazioni standard).

Fase Cristallina Metastabile

La *struttura metastabile* è di tipo NaCl con un periodo a 6 strati, ed è difettiva con i siti *Cl* completamente occupati da atomi di Te e i siti *Na* occupati da Sb, Ge e vacanze. Si hanno percentuali di occupazione

simili per gli atomi di Ge e Sb con circa il 20% di siti vacanti e stechiometria $\text{Ge}_{0.4}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_1$.

La struttura geometrica della fase metastabile è tuttora ampiamente dibattuta. Sono stati effettuati calcoli ab-initio di ottimizzazione di geometria per diversi stacking,

- a- Te-Ge-Te-Sb-Te-V-Te-Sb-Te-Ge
- b- Te-Sb-Te-Ge-Te-V-Te-Ge-Te-Sb
- c- Te-Ge-Te-Sb-Te-Te-Ge-Te-V-Te-Sb
- d- Te-Ge/Sb-Te-Ge/Sb-Te-V-Te-Ge/Sb-Te-Ge/Sb

utilizzando due possibili celle elementari, una in accordo a quanto proposto da Sun et al. [5] (schematizzata in figura 3a, per lo stacking d), e una supercella $5 \times 3 \times 1$ (rappresentata in figura 3b, per lo stacking misto). Entrambe rispettano la stechiometria del sistema e comprendono 27 atomi per gli stacking a, b, c, e per la cella a stacking misto $5 \times 3 \times 1$, e 54 atomi per lo stacking di tipo d.

Si ottengono come più stabili gli stacking **a** e **d**, con differenze di energia trascurabili tra i due. Si è effettuato un calcolo di ottimizzazione di geometria anche per una cella a simmetria cubica con layer a composizione mista in Ge, Sb e Vacanze.

Misure sperimentali recenti hanno proposto una struttura a strati misti in Ge, Sb e Vacanze come schematizzato in figura 2. [6,1]

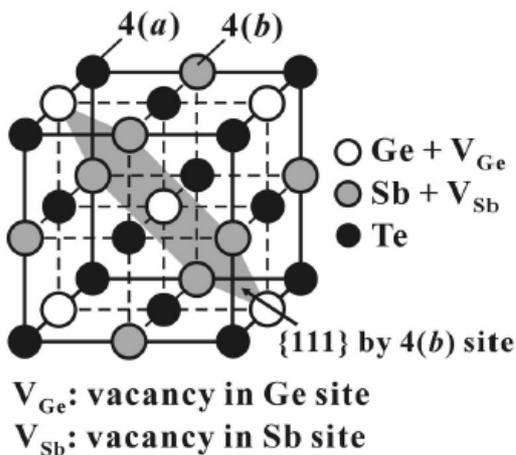


Fig. 2

Si ottengono, per la cella a strati misti in Ge, Sb e vacanze valori di distanze di legame e deviazioni standard in buon accordo con le misure sperimentali [7]; il dato di energia totale del sistema però non è direttamente confrontabile con quelli ottenuti per gli stacking a–d poiché la cella ha forma diversa come evidenziato in figura 3a e figura 3b.

Stacking D

(Sun et al.)

a: 8.527 Å

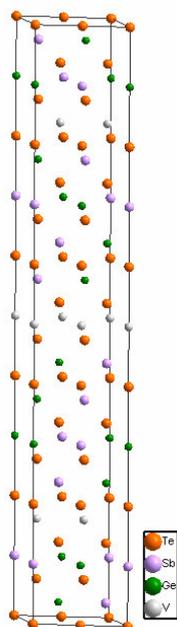
b: 4.263 Å

c: 55.215 Å

$\alpha = 90.0$

$\beta = 90.0$

$\gamma = 120.0$



Stacking Misto, Cella 5x3x1

a: 21.317 Å

b: 12.792 Å

c: 4.2633 Å

$\alpha = 60.0$ $\beta = 60.0$ $\gamma = 60.0$

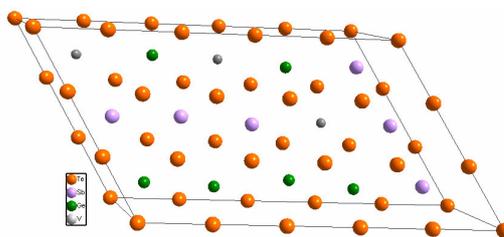


Fig. 3a

Fig. 3b

Wüttig et al. (2006) [8] hanno effettuato calcoli ab-initio di ottimizzazione di geometria, al fine di determinare la struttura geometrica della fase metastabile, approssimando la corretta stechiometria $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ con il sistema più semplice $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$; questo sistema può essere descritto con una semplice cella cubica di tipo NaCl con vacanze di Ge nei siti Na. Richiede pertanto celle contenenti un numero di atomi nettamente

inferiore a quello utilizzato da noi. Kolobov et al. (2004) [7] hanno ottenuto da misure EXAFS per la fase metastabile, una struttura rocksalt altamente distorta caratterizzata dalla presenza di 3 legami corti e 3 legami lunghi Te-Ge e Te-Sb.

Si riportano in tabella 2 e 3 valori di distanze medie di legame e relative deviazioni standard ottenute dal nostro calcolo ab-initio, poste a confronto con i risultati sperimentali disponibili e coi valori ottenuti da calcoli ab-initio presenti in letteratura.

Legame	<i>Stacking Misto</i>		<i>Misure Sperimentali [7]</i>	
	distanza / Å	Dev. Standard	distanza / Å	Dev. Standard
Te-Ge	2,85	0,047	2,83	0,01
	3,21	0,047	3,20	
Te-Sb	2,93	0,043	2,91	0,01
	3,10	0,045	3,20	

Tabella 2

Legame	<i>Stacking A Sun et al. [7]</i>		<i>Wuttig et al. [8]</i>	
	distanza / Å	Dev. Standard	distanza / Å	Dev. Standard
Te-Ge	2,99	/	2,86	/
	3,03	/		/
Te-Sb	3,02	/	3,00	/
	3,21	/		/

Tabella 3

Le vacanze nel sottoreticolo Ge/Sb facilitano la distorsione della struttura tipo NaCl. Se un atomo di Ge/Sb ha una o più vacanze come secondi vicini si osserva, in fase di ottimizzazione di geometria, una suddivisione dei 6 legami Ge/Sb-Te (inizialmente uguali) in 3 legami corti e 3 legami lunghi. In assenza della vacanza, tale distorsione non si verifica o è di minore entità. Le vacanze, facilitando il rilassamento, permettono il raggiungimento di una configurazione ad energia minore. I legami Ge-Te presentano una distorsione locale maggiore dei legami Sb-Te.

L'analisi dei dati riportati in tabella 3 mostra che il modello di Wüttig [8] non permette una riproduzione corretta dei parametri geometrici, in particolare lo splitting significativo delle distanze di legame Te/Ge e

Te/Sb. La diversa stechiometria e la conseguente non corretta distribuzione delle vacanze impedisce il corretto operare del meccanismo di splitting indotto dalle vacanze. L'approccio di Sun [5] porta ad un ordine energetico tra le diverse opzioni di stacking considerate diverso da quanto trovato sperimentalmente. La configurazione geometrica della struttura di minima energia predetta da Sun non permette il meccanismo di rilassamento geometrico indotto dalle vacanze, in particolare per i legami Te-Ge. L'approccio da noi proposto per lo stacking misto prevede distanze di legame Ge-Te e Ge-Sb molto prossime ai valori sperimentali.

Si riportano in tabella 4 i valori sperimentali e calcolati di calore di transizione tra le fasi stabile e metastabile. Si osserva che il valore calcolato è in buon accordo col dato sperimentale, a differenza del dato presente in letteratura, [5] anch'esso ricavato da calcoli ab-initio.

	meV/atom
Sperimentale [2]	15,31
Calcolato	18,65
Sun et al. [5]	-10,00

Tabella 4

FASE AMORFA

Lo studio della struttura e delle proprietà del materiale, nella *fase amorfa* è tuttora in corso e rappresenta sicuramente la sfida scientificamente più ardua all'interno del presente progetto di ricerca.

Si sono valutate diverse ipotesi di costruzione di una cella in grado di riprodurre la geometria e le proprietà del GST sperimentali. I dati disponibili derivano da misure di tipo EXAFS [7] che rivelano esclusivamente la struttura locale del materiale nella prima sfera di coordinazione. Si hanno quindi informazioni relative alle distanze di legame coi primi vicini e al numero di coordinazione medio di una data specie. La simulazione ab-initio dovrebbe invece portare a informazioni sulla struttura tridimensionale a medio-lungo raggio della fase amorfa.

Kolobov [7] descrive la transizione metastabile-amorfo in termini di un flipping ad ombrello degli atomi di Ge, che passano da un sito ottaedrico ad un sito tetraedrico della struttura originaria tipo rocksalt.

Wuttig [8] modella l'amorfo in termini di una struttura tipo spinello con stechiometria $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$. La struttura spinello prevede occupazioni

atomiche univoche e non permette nè la presenza di siti a occupazione mista, nè la presenza di vacanze. Inoltre obbliga a considerare una stechiometria diversa da quella del GST sperimentale.

Matsunaga, [9], ha proposto recentemente un meccanismo per la transizione amorfo-metastabile che prevede la trasformazione di anelli di grandi dimensioni (8, 10, 12) in anelli più piccoli, sempre a numero pari di atomi (4, 6), caratteristici di una struttura tipo NaCl.

Nel tentativo di riprodurre le diverse ipotesi di struttura per l'amorfo disponibili in letteratura, si sono mostrati in maniera inevitabile limiti e pregi dei modelli proposti.

La struttura a spinello non è in grado di rappresentare la corretta stechiometria del sistema in studio, presenta intrinseche caratteristiche di rigidità strutturale, quindi è inadatta a modellizzare il fenomeno di drift della resistenza rilevato sperimentalmente per il materiale in fase amorfa; inoltre non riproduce in maniera adeguata i numeri di coordinazione medi sperimentali delle specie presenti in cella. Le distanze di legame Ge-Te e Sb-Te dovrebbero decrescere nel corso della transizione metastabile-amorfo, ma si osserva che le distanze Sb-Te crescono per una struttura tipo spinello.

Abbiamo pertanto condotto lo studio della fase amorfa procedendo secondo queste ipotesi strutturali di partenza:

1. Seguendo l'ipotesi formulata da Sun [5] per l'amorfo, si procede incrementando lungo c il lato della cella metastabile in modo tale da riprodurre volume e quindi densità (ponderale) sperimentali. Si allontanano, quindi tra loro lungo c building blocks di composizione $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ separando i piani Te-Te con vacanza interposta. Si ipotizza che la transizione metastabile-amorfo avvenga per indebolimento delle interazioni tra unità strutturali. Ad ottimizzazione avvenuta non si osserva accordo col dato sperimentale [7] né per quanto riguarda i valori di distanze di legame né per i numeri di coordinazione medi degli atomi in cella.
2. A partire dalla cella metastabile a layer misti in Ge, Sb e Vacanze si sono costruite celle con percentuali crescenti di atomi di Ge in configurazione tetraedrica, configurazione assunta a seguito di flipping da siti ottaedrici a siti a coordinazione 4. In seguito a procedura di ottimizzazione di geometria, si ottengono strutture

caratterizzate da valori di lunghezze di legame e numeri medi di coordinazione, per le varie specie presenti in cella coerenti coi dati sperimentali ottenuti da Kolobov [7] (v. tabella 5).

Legame	<i>Kolobov et al. (2004) [7]</i>		<i>Wuttig et al. (2006) [8]</i>		<i>100 % Ge Td con flipping</i>	
	distanza / Å	Dev. Standard	distanza / Å	Dev. Standard	distanza / Å	Dev. Standard
Te-Ge	2,61	0,01	2,81	/	2,67	0,037
Te-Sb	2,85	0,01	3,10	/	2,99	0,073

Tabella 5

Lo studio delle proprietà elettroniche, ed in particolare delle densità degli stati (DOS) totali, rivela d'altra parte l'assenza del gap tra stati di valenza e conduzione o comunque la diminuzione del gap passando da fase metastabile ad amorfa. E' noto, da misure sperimentali, che la fase metastabile presenta una conducibilità maggiore della fase amorfa corrispondente, quindi si dovrebbe osservare un incremento dell'ampiezza del gap nel corso del processo di amorfizzazione.

3. Abbiamo pertanto costruito, sempre a partire dalla cella metastabile a strati misti in Ge, Sb e vacanze, una cella rappresentativa della fase amorfa, caratterizzata dalla presenza di atomi di Ge con intorno tetraedrico senza però ottemperare al meccanismo di flipping. Si vogliono seguire le indicazioni del recente studio di Matsunaga, [9], dove si ipotizza che la transizione amorfo-metastabile avvenga senza coinvolgere la rottura di legami Ge-Te o Ge-Sb come previsto, invece dal meccanismo di flipping proposto da Kolobov [7]. Si ottengono anche in questo caso strutture con numeri di coordinazione medi e valori delle distanze di legame compatibili col dato sperimentale. L'indagine delle DOS rileva però l'incremento del gap tra stati di valenza e stati di conduzione, in accordo alle caratteristiche di resistività delle fasi amorse e cristalline.

I risultati ad oggi ottenuti sono stati presentati al *Kick-off Meeting* tenutosi al Dipartimento di Elettronica e Informazione del Politecnico di Milano in data 6 Marzo 2006, e durante i successivi incontri effettuati ad Agrate Brianza, nella sede della STMicroelectronics, il 7 Luglio 2006 ed al Dipartimento di Elettronica e Informazione del Politecnico di Milano in data 31 Ottobre 2006.

References

- [1] Matsunaga, T., Yamada, N., Kubota, Y., Acta Cryst. B60, 685-691, (2004).
- [2] Kalb, J., Spaepen, F., Wuttig, M. J., Appl. Phys. 93, 2389-2393, (2003).
- [3] Kooi, B. J. J., De Hosson, T.M., J. Appl. Phys. 92, 3583, (2002).
- [4] Petrov, I. I., Imanov, R. M., Pinsker, Z. G., Sov. Phys. Crystallogr. 13, 339, (1968).
- [5] Sun, Z., Zhou, J., Ahuja, R., Phys. Rev. Lett. 96, 055507, (2006).
- [6] Park, Y.J., Lee, J. Y., Youm, M. S., Kim, Y. T., Lee, H. S. J. Appl. Phys. 97, 093506 (2005).
- [7] Kolobov, A. V., Fons, P., Frenkel, A. I., Ankudinov, A. L., Tominaga, J., Uruga, T. Nature Mater. 3, 702-708, (2004).
- [8] Welnic, W., Pamungkas, A., Detemple, R., Steimer, C., Blugel, S., Wuttig, M. Nature Mater. 5, 56-62, (2006).
- [9] Kohara, S., Kato, K., Kimura, S., Tanaka, H., Usuki, T., Suzuya, K., Tanaka, H., Matsunaga, T., Yamada, N. Appl. Phys. Lett. 89, 201910, (2006).