

HIỆU ỨNG “SWITCHING” VÀ ỨNG DỤNG TRONG KỸ THUẬT CỦA HỢP CHẤT $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

NGUYỄN HUY PHÚC

*Khoa Công nghệ Cơ khí, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh;
huyphuc1984@gmail.com*

Tóm tắt. Hợp chất họ Chalcogenide trong đó $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ được xem là ứng cử viên đặc biệt, được sử dụng trong các thiết bị lưu trữ thông tin, bởi chu trình lưu và xóa thông tin rất lớn ($10^6 - 10^{13}$ lần) và thời gian lưu, xóa, đọc thông tin diễn ra rất nhanh (50s), gấp 10^3 lần so với những bộ nhớ dạng flash. Đồng thời việc lưu và xóa thông tin diễn ra không yêu cầu tốn nhiều năng lượng. Hiệu ứng “switching” và hiệu ứng nhớ là hai hiệu ứng song song, rất đặc trưng của $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Quá trình chuyển trạng thái từ điện trở cao đến điện trở thấp và ngược lại dưới sự tác dụng của xung điện đã tạo tiền đề cho việc nghiên cứu và chế tạo tế bào nhớ pha (Phase Change Memory). Ứng dụng tính chất quang của hợp chất này đã có mặt trên thị trường. Đó là việc sử dụng hợp chất Ge-Sb-Te trong lớp lưu trữ thông tin của đĩa quang nhiều dạng khác nhau (CD-RW, DVD-RW, Blue-ray). Vì vậy, các nghiên cứu trong bài báo này tập trung vào tính chất điện, hiệu ứng “switching” của hợp chất $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ và ứng dụng của chúng trong công nghệ kỹ thuật.

Từ khóa. Chất bán dẫn họ Chalcogenide, bộ nhớ chuyển pha, vật liệu thông minh, đĩa quang

SWITCHING EFFECT OF $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ AND ITS APPLICATION IN MODERN TECHNOLOGY

Abstract. Thin films of materials based on chalcogenide semiconductor Ge-Sb-Te (GST) system are currently intensively studied due to their successful applications in devices of phase change memory (PCM). Such materials are particularly used in optical rewritable disks with different formats (DVD-RW, Blu-Ray) and nonvolatile memory cells of PCRAM (Phase Change Random Access Memory) type. The work of such devices is based on rapid reversible phase transitions “amorphous \leftrightarrow crystalline state”, which take place in nanovolume of material under low-energy external influences: a laser beam or an electric impulse. These phase transitions are accompanied by abrupt changes in optical and electrical properties of the materials. Despite the relatively simple phenomenology of the phenomenon, the microscopic nature of phase transitions “amorphous \leftrightarrow crystalline state” in GST thin films under external influences is now a subject of discussions.

Keywords. Chalcogenide materials, Phase change memory, Optical band gap, GST225

1. TÍNH CẤP THIẾT CỦA VIỆC NGHIÊN CỨU HỢP CHẤT GST225

Trong những thập niên gần đây, các nhà nghiên cứu khoa học đặc biệt quan tâm đến hợp chất chất bán dẫn vô định hình họ chalcogen (tên gọi tiếng anh “Chalcogenide Glassy Semiconductors”, viết tắt “CGS”), bởi những tính chất vật lý và hóa học đặc trưng của nó. Quá trình chuyển pha thuận nghịch “trạng thái vô định hình \leftrightarrow trạng thái tinh thể” của hợp chất CGS diễn ra nhanh chóng, xảy ra dưới tác động của năng lượng ngoài thấp: tia laser hoặc xung điện. Do kết cấu phân tử của CGS ở hai trạng thái vô định hình và trạng thái tinh thể hoàn toàn khác nhau, dẫn đến có sự khác biệt rất lớn trong tính chất quang học và điện. Dựa trên sự khác biệt này, hợp chất CGS đã được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị lưu trữ thông tin. Sự thành công của việc ứng dụng hợp chất này là dùng làm lớp lưu trữ dữ liệu trong đĩa quang học ghi lại nhiều lần (CD-RW, DVD-RW, Blu-Ray).

Hiện nay, các nghiên cứu tập trung cho việc ứng dụng CGS vào công nghệ chế tạo tế bào lưu trữ thông tin PC-RAM (Phase Change Random Assess Memory). Trong số đó, hợp chất Ge-Te-Sb (viết tắt GST) được ứng dụng rộng rãi nhất vì trạng thái của hợp chất này ổn định trong một thời gian dài, không

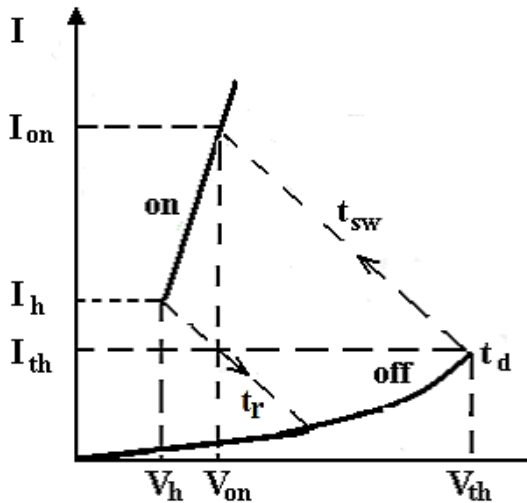
thay đổi ở điều kiện thường (nhiệt độ phòng), và thời gian chuyển đổi trạng thái rất ngắn (20-150ns) [1]. Trong họ GST, hợp chất $\text{Ge}_2\text{Te}_2\text{Sb}_5$ (viết tắt GST225) được nghiên cứu nhiều nhất. Hợp chất GST225 được tổng hợp từ hai hợp chất GeTe và Sb_3Te_2 . Ở hợp chất GST225, quan sát được rõ ràng hiện tượng “switching” [2]. Trong đời sống kỹ thuật, các công ty ở Nhật, cụ thể là Sam Sung đã bắt đầu áp dụng hiệu ứng “switching” trong việc sản xuất các thiết bị lưu trữ thông tin và đưa ra sử dụng trên thị trường công nghệ.

Do đó, việc hiểu rõ bản chất của hiệu ứng “switching” và quá trình vật lý diễn ra khi lưu trữ thông tin trong tế bào nhớ PCM hợp chất GST225 là điều cần thiết. Đó cũng là tính cấp thiết của đề tài này.

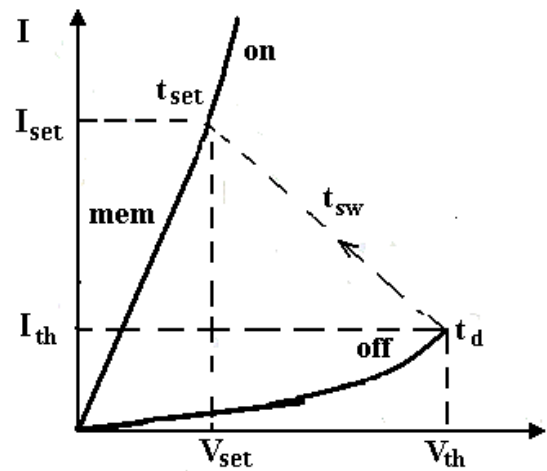
2. HIỆU ỨNG “SWITCHING” VÀ HIỆU ỨNG NHỚ CỦA HỢP CHẤT CGS

Hiệu ứng “switching” của CGS thể hiện ở sự thay đổi giá trị điện trở của vật chất một cách đột ngột từ trạng thái điện trở lớn (*trạng thái đóng - off state*) tới trạng thái điện trở nhỏ (*trạng thái mở - on state*) tại một giá trị hiệu điện thế nhất định. Giá trị hiệu điện thế này gọi là ngưỡng điện áp (*threshold voltage - V_{th}*).

Tại thời điểm ban đầu, CGS ở trạng thái điện trở lớn, trạng thái đóng (điện trở suất có giá trị $\sim 10^5 \Omega.cm$). Đường đặc trưng phụ thuộc giữa (I,V) là tuyến tính, theo định luật Ohm. Khi hiệu điện thế đặt vào CGS tạo ra một điện trường có giá trị $\sim 10^4 V/cm$, thì sự phụ thuộc tuyến tính trên chuyển thành phụ thuộc theo dạng hàm mũ (hình 1, nhánh *off state*) [3]. Khi giá trị điện thế đạt ngưỡng điện áp $V_{th} \sim 10^5 V/cm$, sau một khoảng thời gian trễ (*delay time - t_d*) rất nhỏ, khoảng vài chục micro giây, diễn ra sự chuyển đổi giá trị điện trở của CGS đến trạng thái điện trở nhỏ (hình 1, mũi tên đứt, hướng về *on state*). Thời gian chuyển đổi (*switching time - t_{sw}*) rất nhỏ so với thời gian trễ, khoảng vài chục nano giây ($t_{sw} \ll t_d$) [3]. Giá trị cường độ dòng điện của trạng thái điện trở cao tại ngưỡng điện áp $I_{th} \sim 70 \mu A$ tăng nhanh, đến giá trị $I_{on} \sim 550 \mu A$ của trạng thái điện trở thấp [3]. Tại trạng thái mở (*on state*), giá trị điện trở của CGS giảm rất nhiều, $\sim 10^5 \div 10^6$ lần. Điện trở suất của CGS lúc này có giá trị khoảng $\sim 1 \Omega.cm$ [3].



Hình 1. Hiệu ứng “Switching” [4]



Hình 2. Hiệu ứng nhớ [4]

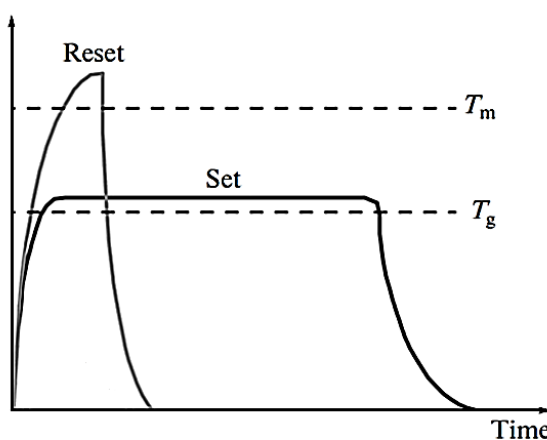
Trong trường hợp, ngay sau khi chuyển trạng thái, cường độ dòng điện của trạng thái mở tiếp tục giảm, đến giá trị $I_h \sim 150 \mu A$ tương ứng với hiệu điện thế giữ (*holding voltage*) $V_h \sim 10^2 V/cm$, lúc này diễn ra sự chuyển đổi nghịch đảo. Điện trở của CGS chuyển từ trạng thái điện trở thấp sang trạng thái điện trở lớn, trong khoảng thời gian phục hồi (*restore time*) t_r nhỏ (vài chục micro giây) [3] (hình 1). Vì vậy, trong thực nghiệm, đường đặc trưng (I,V) có dạng hình chữ S. Do tính chất thuận nghịch của các trạng thái, các tài liệu tiếng Anh thường gọi hiệu ứng “switching” là hiệu ứng thuận nghịch.

Trong trường hợp ngược lại, ngay sau khi chuyển sang trạng thái mở, nếu hiệu điện thế V_{set} và cường độ dòng điện I_{set} qua CGS được duy trì không đổi trong một khoảng thời gian t_{set} nhất định, khi đó, trạng thái mở vẫn sẽ được giữ nguyên sau khi ngắt hiệu điện thế (hoặc giảm dần về giá trị 0). Hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng nhớ (hình 2). Các giá trị của $V_{set} \approx V_{on}$, $I_{set} \approx I_{on}$ và t_{set} phụ thuộc vào từng loại hợp

chất họ GCS, trong kỹ thuật có tên gọi lần lượt là hiệu điện thế, cường độ dòng điện và thời gian lưu (ghi) thông tin.

Hiệu ứng “switching” xảy ra có liên quan với quá trình chuyển đổi cấu trúc phân tử từ trạng thái vô định hình sang trạng thái kết tinh (hoặc ngược lại) của GCS [2,3]. Cần lưu ý rằng, quá trình chuyển đổi nghịch đảo từ trạng thái mở sang đóng trong hình 1 xảy ra không do biến đổi trạng thái của vật chất, mà đơn thuần do sự thay đổi trạng thái hoạt động của các electron từ vùng năng lượng dẫn điện sang vùng năng lượng hóa trị (hoặc ngược lại) [2,3,4].

Trạng thái vô định hình của CGS là trạng thái dễ dàng bị thay đổi dưới tác dụng nhiệt. Ở nhiệt độ phòng, thời gian để quá trình kết tinh của CGS diễn ra là rất lâu [2]. Tuy nhiên, nếu CGS được làm nóng tới nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ kết tinh T_g một chút, thì quá trình kết tinh sẽ xảy ra trong một thời gian rất ngắn. Vì vậy, để chuyển trạng thái của CGS từ trạng thái vô định hình sang trạng thái kết tinh (quá trình lưu), cần nung nóng GCS đến nhiệt độ T_g (đối với GST225, $T_g \sim 200^\circ\text{C}$ [2,3]), giữ CGS ở nhiệt độ này trong một khoảng thời gian nhất định t_{set} đủ cho quá trình kết tinh diễn ra, sau đó từ từ làm lạnh. Khoảng thời gian này tùy thuộc vào từng loại hợp chất, đối với GST225, $t_{set} \sim 100\text{ns}$.



Hình 3. Biểu đồ thể hiện sự phụ thuộc nhiệt độ vào thời gian của quá trình xóa (reset) và lưu (set) thông tin [3].

Để chuyển đổi trạng thái của GCS quay về trạng thái vô định hình (quá trình xóa), cần nung nóng CGS trên nhiệt độ nóng chảy T_m và nhanh chóng làm lạnh (thời gian làm lạnh t_{reset} rất ngắn $\sim 10\div 20\text{ns}$) (hình 3). Nhiệt độ T_m của GST225 khoảng 600°C [2,3]. Trong trường hợp này, các phân tử CGS không có đủ thời gian để kết tinh và vẫn giữ trạng thái vô định hình.

Quá trình chuyển đổi từ một hợp chất vô định hình sang hợp chất kết tinh cũng có thể thực hiện bằng cách nung nóng vùng hoạt động bằng một xung ánh sáng và được thực hiện lần đầu tiên trong nghiên cứu [3]. Cho đến nay, các nghiên cứu cho thấy, chuyển đổi trạng thái của CGS chỉ xảy ra dưới tác nhân là xung điện hoặc xung ánh sáng.

3. ỨNG DỤNG TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ TRONG KỸ THUẬT LƯU TRỮ THÔNG TIN – TẾ BÀO NHỚ PCM

3.1. Giới thiệu bộ nhớ chuyển pha

Hiện nay, PCM đang bắt đầu được sử dụng vào các ứng dụng bộ nhớ điện tử và bắt đầu thay thế bộ nhớ flash dựa vào silic trong một số loại điện thoại thông minh. Các thiết bị logic và bộ nhớ nhỏ nhất dựa trên silic có kích thước khoảng 20 nm - mỏng hơn sợi tóc khoảng 4000 lần - và được chế tạo theo các lớp. Khi các thiết bị được chế tạo ngày càng nhỏ hơn để tăng số lượng thiết bị trên một chip, dẫn đến những khoảng trống giữa các lớp sẽ trở nên quá nhỏ, do đó các điện tử được trữ ở một số vùng của các thiết bị bộ nhớ flash sẽ thoát ra khỏi thiết bị, và mất dữ liệu. Các thiết bị PCM có thể khắc phục được hạn chế về thu nhỏ kích thước. Các thiết bị PCM gần đây được chứng minh thực hiện logic trong bộ nhớ nhưng vẫn tồn tại các hạn chế, như chúng không thực hiện được các tính toán ở tốc độ tương tự như tốc độ của silic và chúng bộc lộ sự thiếu ổn định trong pha khởi động vô định hình [5].

Tuy nhiên, các nhà nghiên cứu Cambridge và Singapo cho thấy, bằng cách thực hiện quy trình hoạt động logic ngược lại - bắt đầu từ pha tinh thể và sau đó làm tan chảy PCM trong các tế bào để thực hiện các hoạt động logic - vật liệu vừa ổn định hơn vừa có khả năng thực hiện các tính toán nhanh hơn. Việc chuyển đổi nội tại, hay kết tinh, tốc độ của PCM hiện tại là khoảng 10 nano giây, làm cho chúng thích hợp để thay thế bộ nhớ flash. Bằng cách tăng tốc độ hơn nữa, dưới 1 nano giây [6], PCM có thể thay thế bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên động (DRAM) của máy tính.

Trong một hệ thống dựa vào silic, thông tin được di chuyển xung quanh, dẫn tới sự tốn kém cả thời gian và năng lượng. Nhưng sử dụng các thiết bị logic PCM, thông tin vẫn tồn tại ở nơi nó được tạo ra, mức khoảng 2 nm [6]. Không giống như bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên RAM, PCM không bị mất dữ liệu khi không có nguồn điện (lưu trữ vĩnh viễn).

3.2. Nguyên lý hoạt động của bộ nhớ PCM

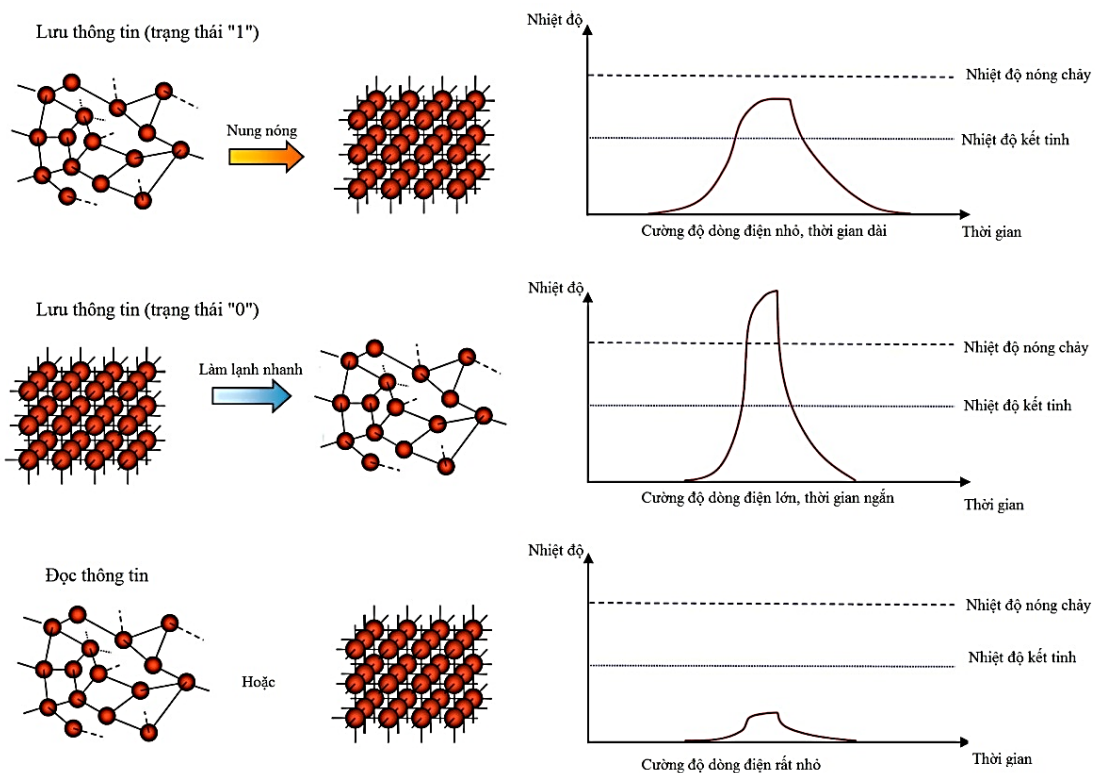
Các thành phần cấu thành PCM tồn tại ở 2 trạng thái cơ bản gồm: dạng vô định hình (khả năng dẫn điện kém) và dạng tinh thể (khả năng dẫn điện tốt). Hai trạng thái vật lý khác nhau này gây ra khác biệt lớn về điện trở và đây là cơ sở để "đọc" chúng ra các bit 0 hoặc 1. Chính đặc điểm dựa trên trạng thái này mà chúng được gọi là bộ nhớ chuyển đổi pha.

Để lưu trữ dữ liệu nhị phân 0 và 1 (còn được gọi là bit) trên một ô nhớ của PCM, một dòng điện có cường độ mạnh được đặt cho chạy qua thiết bị. Khi đó, 0 có thể được lập trình để ghi vào pha vô định hình và 1 được ghi vào pha tinh thể hoặc ngược lại.

Để đọc dữ liệu, một dòng điện có cường độ thấp được đặt cho chạy qua thiết bị.

3.3. Quá trình vật lý diễn ra khi lưu trữ thông tin trong tế bào nhớ PCM

Mô hình thể hiện quá trình lưu, đọc và xóa thông tin của một tế bào PCM được thể hiện (hình 4). Để cho hợp chất GST225 trong tế bào PCM chuyển từ trạng thái kết tinh sang trạng thái vô định hình cần làm nóng bởi một xung điện có độ dài không quá 100ns. Tốc độ làm lạnh



Hình 4. Quá trình lưu trữ thông tin trong tế bào PCM [7].

tế bào PCM phải thật nhanh để có thể thu được trạng thái vô định hình. Khi đó điện trở của tế bào PCM ở trạng thái vô định hình có giá trị khoảng $1\text{M}\Omega$ (rất lớn), tương ứng với giá trị “0”.

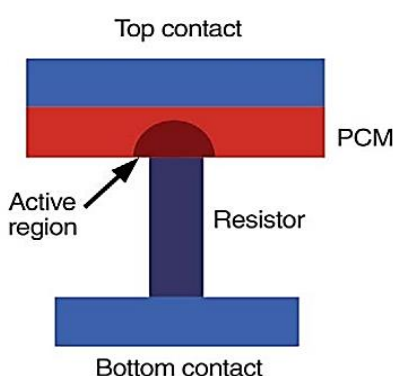
Để có thể trở lại trạng thái tinh thể ban đầu, nghĩa là lưu trữ dữ liệu dưới dạng giá trị “1”, cần phải sử dụng một xung điện nhỏ hơn về độ lớn nhưng dài hơn về thời gian tác dụng. Khi đó vùng có dòng điện chạy qua sẽ được làm nóng đến nhiệt độ kết tinh T_g . Quá trình kết tinh diễn ra trong thời gian không quá 100ns. Tại trạng thái này điện trở của tế bào PCM có giá trị khoảng $1\text{K}\Omega$ (nhỏ).

Quá trình lưu và xóa thông tin trong tế bào PCM dựa trên hiệu ứng “switching” và hiệu ứng nhớ. Đó là sự chuyển đổi thuận nghịch nhanh chóng giữa 2 trạng thái dẫn đến sự thay đổi từ điện trở lớn sang điện trở nhỏ dưới sự tác dụng của dòng điện.

Để đọc thông tin đã được ghi cần sử dụng dòng điện khoảng 50-100mA. Thời gian đọc thông tin là 50ns [7].

3.4. Cấu tạo tế bào PCM

Cấu tạo của tế bào PCM rất quan trọng. Cần có kích thước nhỏ và cách nhiệt tốt để giảm sự mất mát nhiệt và tiêu hao năng lượng khi làm nóng, nghĩa là làm giảm một cách đáng kể giá trị của dòng điện di chuyển trong tế bào.



Hình 5. Cấu tạo cơ bản của một tế bào PCM [8].

Mẫu tế bào PCM thường được cấu tạo từ một transistor và một resistor (hình 4). Resistor được cấu tạo bởi một lớp GST225 được đặt giữa lớp trên là kim loại và lớp dưới điện cực. Điện trở của tế bào PCM phụ thuộc vào trạng thái của lớp GST225 (vô định hình hoặc kết tinh). Để duy trì các trạng thái trên không cần phải tốn năng lượng, vì vậy bộ nhớ pha được xem là bộ nhớ không phụ thuộc vào năng lượng. Khi đó việc chuyển đổi trạng thái đồng nghĩa với quá trình lưu và xóa thông tin được diễn ra dưới sự nung nóng hợp chất GST đến một nhiệt độ nhất định dưới sự tác dụng của dòng điện.

Khi có dòng điện với thời gian tương tác 50-100ns chạy trong tế bào PCM, hiện tượng đổi pha xảy ra trong một vùng nhất định. Vùng này nằm gần với điện cực phía dưới, thường được gọi là điện cực làm nóng. Hình dạng và kích thước của điện cực làm nóng này được lựa chọn để hạn chế vùng mà dòng điện chạy qua, giảm sự mất mát về nhiệt. Phần còn lại của lớp GST225 nằm giữa vùng lập trình và điện cực phía trên với mục đích tạo sự tiếp xúc đồng thời có tác dụng như một lớp cách nhiệt giữa vùng lập trình và điện cực ở phía trên. Như đã biết GST225 dẫn nhiệt rất kém, độ dẫn nhiệt thậm chí nhỏ hơn SiO_2 . Transistor có tác dụng như một công tắc thay đổi dòng điện chạy qua tế bào PCM trong quá trình lưu trữ, xóa hoặc đọc thông tin.

4. KẾT LUẬN

Hiệu ứng “switching” và hiệu ứng nhớ là hai hiệu ứng song song, rất đặc biệt của GST225. Quá trình chuyển từ trạng thái từ điện trở cao đến điện trở thấp và ngược lại dưới sự tác dụng của dòng điện đã tạo tiền đề cho việc nghiên cứu và chế tạo tế bào nhớ PCM. Một hướng phát triển trong tương lai của việc nghiên cứu và ứng dụng GST225 vào trong kỹ thuật là thêm một số nguyên tố đồng vị với một trong các nguyên tố chính của GST225. Mục đích thêm các nguyên tố đồng vị vào nhằm làm tốt hơn các hằng số phản quang và điện, để thông tin có thể được lưu trữ trong một thời gian dài hơn, quá trình đọc thông tin không xảy ra sự thay đổi trạng thái và thời gian chuyển đổi giữa các trạng thái nhanh hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, Rapid phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J. Appl. Phys.* 69, 2849 (1991).
- [2]. S. R. Ovshinsky, Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys. Rev. Lett.* 21, 1450 (1968).
- [3]. S. R. Ovshinsky, Reversible structural transformations in amorphous semiconductors for memory and logic. *J. NonCryst. Sol.* 2, 99 (1970).
- [4]. N. A. Bogoslovskiy and K. D. Tsendin, Physics of switching and memory effects in chalcogenide glassy semiconductors. *J. Semiconductors*, Volume 46, Issue 5, pp 559–590 (2012).
- [5]. R. Krishnamurthy. First Volume Production Phase Change Memory by Micron, Chipworks. 23 May (2013).
- [6]. P. Clarke Samsung moves phase-change memory to production, *EETimes*. 22 September (2009).
- [7]. T. Kato, K. Tanaka, Electronic properties of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films. *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 44, p. 7340 (2005).
- [8]. I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, et al., Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements. *J. Appl. Phys.* V. 87, p. 4130 (2000).

Ngày nhận bài: 04/01/2017

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2017