

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/198623 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 5/02 (2006.01) *H01L 45/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/083195
- (22) 国际申请日: 2021 年 3 月 26 日 (26.03.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110312530.X 2021年3月24日 (24.03.2021) CN
- (71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。
- (72) 发明人: 程晓敏(CHENG, Xiaomin); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学, Hubei 430074 (CN)。曾运韬(ZENG, Yuntao); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学, Hubei 430074 (CN)。缪向水(MIAO, Xiangshui); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学, Hubei 430074 (CN)。
- (74) 代理人: 武汉华之喻知识产权代理有限公司 (WUHAN HUAZHIYU INTELLECTUAL

PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国湖北省武汉市东湖高新区佳园路 2 号高科大厦 7028, Hubei 430074 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) **Title:** Sb_2Te_3 PHASE-CHANGE MATERIAL BASED ON OXYGEN DOPING, PHASE-CHANGE MEMORY, AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料、相变存储器及制备方法

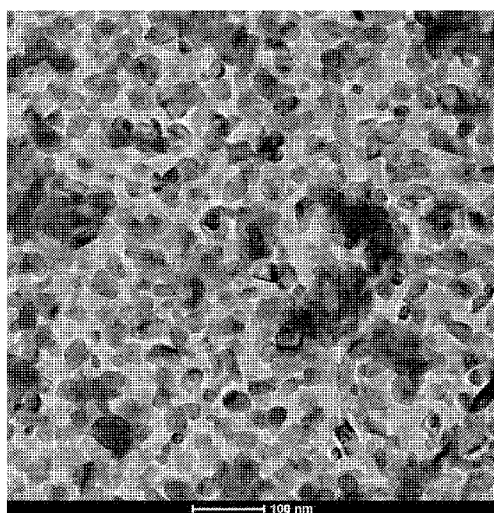


图 3

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the technical field of micro-nano electronics. Provided are an Sb_2Te_3 phase-change material based on oxygen doping, a phase-change memory, and a preparation method, which implement a method for comprehensive regulation and control over the microstructure of Sb_2Te_3 and device characteristics, and the application of the method by using a simple doping process. A "shell-core" microstructure is formed in an Sb_2Te_3 phase-change layer, wherein an amorphous "shell-layer" grain boundary having low thermal conductivity acts as an heterogeneous interface, and same physically isolates phase-changed grains, which are also known as a "core" portion, and achieves a thermal resistance effect, such that electric heating utilization efficiency is improved, and RESET power consumption is reduced. The amorphous shell-layer grain boundary blocks atomic migration of Sb_2Te_3 grains in a phase-change process, thereby improving the reliability of a device and increasing the number of cyclic erase times thereof. In addition, a doped element is bonded to an element of a phase-change material of the core portion, such that the amorphous stability of the phase-change material can be effectively improved. In a comprehensive perspective, the overall performance of the device can be improved in all aspects.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要： 本发明提供一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料、相变存储器及制备方法，属于微纳电子技术领域，其采用简单的掺杂工艺实现对 Sb_2Te_3 的微观结构及器件特性进行全面调控的方法及其应用，在 Sb_2Te_3 相变层中形成"壳-核"微观结构，其中，非晶低热导率的"壳层"晶界起到类似于异质界面的作用，对发生相变的晶粒也即"核"部进行物理隔断，并起到热阻作用，改善电热利用效率，降低RESET功耗。其中，非晶壳层晶界阻隔 Sb_2Te_3 晶粒在相变过程中的原子迁移，提高器件的可靠性及循环擦写次数。同时，掺杂元素与核部相变材料元素成键，可有效提高相变材料的非晶稳定性，以上方面综合作用，从而全方位地改善器件的综合性能。

基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料、相变存储器及制备方法

【技术领域】

本发明属于微纳电子技术领域，更具体地，涉及一种基于氧掺杂 Sb_2Te_3 的“壳-核”结构相变材料及相变存储器。

【背景技术】

在当今电子技术以及信息产业飞速发展的时代，随着数据的爆炸式增长，人们对非易失性存储器的性能要求也越来越高。相变存储器（PCM）凭借其集成度高、响应速度快、循环寿命长和低功耗等优点被国际半导体工业协会认为最有可能取代闪存和动态存储器而成为未来主流存储器。

相变存储器的基本原理是用电脉冲信号作用于存储单元上，使相变材料在非晶态与晶态之间发生可逆相变来实现“0”和“1”的存储。在单元上施加一个窄脉宽、高幅值的电脉冲对其进行 RESET 操作，晶态相变存储材料熔化快冷转变为非晶无序态，从而实现从低阻态“0”到高阻态“1”的快速阻变。反之，在相变单元上施加一个宽脉宽、低幅值的电脉冲对其进行 SET 操作，非晶态相变存储材料经历一个类退火过程结晶，返回低阻态，实现“1”擦写回“0”。

相变材料性能的优化是提升相变存储器性能的关键，而相变材料的微观结构决定着其宏观特性。研究发现，相变存储器的可靠性和循环擦写特性主要与相变材料在反复升温降温过程中的内部原子迁移机制有关。相变存储器的功耗不仅与相变材料的熔点有关，还与器件内部涉及产热及散热过程的电热利用效率密切相关。相变存储器的数据保持时间主要由相变层材料的非晶稳定性决定。

Sb_2Te_3 是近年来受到广泛关注的相变材料，其晶化温度低且具有生长主导型晶化过程，晶化速度快，因此，基于 Sb_2Te_3 的相变存储器件具有 SET 速度快的特点。但是，其非晶稳定性较差，器件的数据保持时间需要进一步提升。

目前，对 Sb_2Te_3 相变材料的主要性能优化手段是掺杂。通过在 Sb_2Te_3 相变材料中引入其他元素形成不同的微观结构，改变相变材料的局域特性从而改善

相变存储器件的性能。已有的 Sb_2Te_3 掺杂对其性能的改善机制主要是，掺杂元素（如 Ti、Sc、Y 等）在 Sb_2Te_3 中形成一定的局域晶体结构，如八面体结构等，局域调控 Sb_2Te_3 的晶化过程，提高 Sb_2Te_3 材料的非晶稳定性及器件的数据保持时间。掺杂工艺简单，但难以实现对材料微观结构的精确调控，在器件高阻稳定性得到改善的同时会一定程度上牺牲晶化速度，很难实现器件性能的全面提升。另外，在 Sb_2Te_3 中插入异质层或不同相变材料形成类超晶格结构，通过对异质界面或超晶格界面的调控也可实现相变材料及器件性能的优化。然而，异质结构及类超晶格结构的制备工艺较复杂，另一种材料的选择条件较严苛，且器件特性对异质或类超晶格/ Sb_2Te_3 界面的结构特性及工艺参数尤其敏感，不利于大规模商业化生产。

因此，需要开发一种新型的改性 Sb_2Te_3 的方法，以实现对其微观结构的精确、灵敏、简单地调控，从而使其能作为商业化的相变存储材料应用。

【发明内容】

针对现有技术的缺陷，本发明的目的在于，提供一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料、相变存储器及制备方法，通过氧掺杂，在 Sb_2Te_3 相变层中形成“壳-核”（Core-shell, cs）微观结构，壳层起到热阻作用，改善电热利用效率，降低 RESET 功耗；壳层还能阻止核内元素的原子迁移，提高器件的可靠性；此外，掺杂元素与核部相变材料元素成键，可有效提高核部相变材料的非晶稳定性，最终全方位地实现改善器件的综合性能。

按照本发明一个方面，提供一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其化学式为： $\text{O}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ，其中，O 为氧元素，x 代表氧元素在整个化学组成中的原子百分比， $0 < x < 40\%$ 。

进一步的，氧原子与 Sb_2Te_3 中的元素原子结合形成无序氧化物，包裹在 Sb_2Te_3 周围，将 Sb_2Te_3 分隔成多个岛状，形成壳核结构，其中，壳部是氧原子与 Sb_2Te_3 中的元素原子结合形成无序氧化物，核部为 Sb_2Te_3 晶粒。

进一步的，部分氧元素进入 Sb_2Te_3 晶粒中，用于提高 Sb_2Te_3 的非晶稳定性。

进一步的， $\text{O}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 材料中，通过控制 O 的掺入量来控制所述 Sb_2Te_3

中非晶氧化物晶界的性质从而调控 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料的电化学性质，电化学性质包括高低阻态电阻、晶化温度，O-Sb₂Te₃ 相变存储材料是指 O_x(Sb₂Te₃)_{1-x} 材料，其中，0<x<40%。

进一步的，氧原子与 Sb₂Te₃ 中 Sb 原子结合形成无序氧化物，并集中在 Sb₂Te₃ 晶粒周围形成非晶晶界。

进一步的，无序氧化物为氧原子与 Sb₂Te₃ 中 Sb 原子结合形成的无序氧化物具有熔点较高，热导率较低，性能稳定的特点，所述熔点高是指大于 Sb₂Te₃ 的熔点（890K）；所述热导率较低是指热导率接近 10⁻³ 量级，几乎隔热；所述性能稳定是指结构稳定，不易分解不易熔化。

进一步的，氧化物晶界在相变过程中起到提高电热效率、阻止原子迁移的作用，同时用于提高相变层非晶状态的电阻值，改善 Sb₂Te₃ 材料的非晶稳定性。

在以上发明构思中，采用简单的掺杂工艺即能实现对 Sb₂Te₃ 的微观结构及器件特性进行全面调控的方法及其应用，在 Sb₂Te₃ 相变层中形成“壳-核”微观结构，其中非晶低热导率的“壳层”晶界起到类似于异质界面的作用，对发生相变的晶粒（即为“核”部）进行物理隔断，并起到热阻作用，改善电热利用效率，降低 RESET 功耗，此外，非晶壳层晶界阻隔 Sb₂Te₃ 晶粒在相变过程中的原子迁移，提高器件的可靠性及循环擦写次数；同时，掺杂元素与相变材料元素成键，可有效提高相变材料的非晶稳定性；从而全方位地改善器件的综合性能。

按照本发明的另一个方面，还提供一种基于氧掺杂的 Sb₂Te₃ 相变材料的相变存储器，其包括底电极、隔离层、相变存储材料薄膜层和顶电极，其中，所述相变存储材料薄膜层材质为如上所述的基于氧掺杂的 Sb₂Te₃ 相变材料。

按照本发明的第三个方面，还提供一种如上所述方法，采用磁控溅射法、化学气相沉积法、原子层沉积法、电镀法或电子束蒸发法制备。

进一步的，具体的磁控溅射方法为以下三种中的任意一种：

- (1) Sb 靶和 Te 靶在有氧环境下共溅射；
- (2) Sb₂Te₃ 靶在有氧环境下溅射；

(3) O 掺杂后的 Sb_2Te_3 合金靶溅射。

总体而言，通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比，具有以下有益效果：

与现有技术中未经氧化物晶界非晶组织调控的 Sb_2Te_3 相变存储材料相比，本发明的“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变材料中，O 原子与 Sb 原子结合形成无序氧化物，分布在相变材料 Sb_2Te_3 晶粒周围形成非晶氧化物晶界，将相变材料 Sb_2Te_3 分隔成一个个体积较小的“相变岛”，形成表皮是绝热高阻的氧化物，里层是 Sb_2Te_3 的“壳-核”结构。局部无序态以及相变核区域的缩小提高了相变层非晶状态的电阻值，改善了 Sb_2Te_3 材料的非晶稳定性。另外，“壳-核”异质结构的存在在三维结构上限制了“壳-核”结构里层原子由于外加电操作引起的长程迁移，从而提高存储器件的整体循环特性，并有效抑制了器件的阻值漂移，改善了器件阻值稳定性。此外，壳层材料的绝热特性及壳层对相变晶粒的包裹结构，使得相变过程中热量能更集中在晶粒内部，减少热量的散失，从而提高了相变过程的电热效率，有效减小器件的 reset 功耗。

【附图说明】

图 1 是本发明实施例经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜与纯 Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜原位方阻与退火温度的实时关系曲线，其中升温速率为 $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，其中，ST 代表纯 Sb_2Te_3 相变存储材料，OST 代表“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料。

图 2 是本发明实施例中经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜与纯 Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜 XRD 表征对比图，其中，每条曲线处对应的温度表示相应薄膜的退火处理温度，其中，ST 代表纯 Sb_2Te_3 相变存储材料，OST 代表“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料。

图 3 是经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜的 in plane-TEM 微观分析图，其中，晶态样品在 300°C 下退火 10min。由图可知，样品微观呈现均匀的异质结构。

图 4 是经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料薄

膜的 HRTEM 微观分析图, 其中, 晶态样品在 300°C 下退火 10min。图中, 较长的实线箭头所示是“核”结构晶体部分, 较短的虚线箭头所示为“壳”结构非晶体部分, 右侧图中的矩形方框表示为对应部分的傅里叶转换图。由图可知, 样品中晶粒被随机分布的非晶组织包裹。

图 5 是经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料薄膜的 EDX 元素分布图, 图 5(a) 为取样区域明场图象, 图 5(b) 为 Sb 元素分布图象, 图 5(c) 为 Te 元素分布图象。由图可知, Sb 元素和 Te 元素分布不完全重合, 有包裹现象。

图 6 是经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料薄膜的 X 射线光电子能谱图, 其中, 晶态样品在 300°C 下退火 10min, 并且表面经过 Ar⁺ 处理以去除表面氧化污染层, 图 6(a) 为 Sb 元素能谱图, 图 6(b) 为 Te 元素能谱图, 图中衍射峰对应相应的化学键。

图 7 是本发明中利用第一性原理计算得到的 O 原子含量依次为 5%、10%、20% 的非晶态 O-Sb-Te 相变材料的超胞模型, 图 7(a) 表示掺杂 5% 的非晶态超胞模型, 图 7(b) 表示掺杂 10% 的非晶态超胞模型, 图 7(c) 表示掺杂 20% 的非晶态超胞模型。由图可知, O 原子倾向于和 Sb 原子结合成键。随着 O 原子浓度的增加, O-Sb 结合物质增加, 并形成对 Sb₂Te₃ 晶粒的包裹结构。

图 8 是本发明中利用第一性原理计算得到的不同温度下简化“壳-核”结构对里层 (“核”内部) 原子运动的影响, 其中, 曲线 line1 对应纯 Sb₂Te₃ 常规相变材料 (PCM) 在高温 (550K) 下的原子运动情况模拟结果, 曲线 2 对应纯 Sb₂Te₃ 常规相变材料 (PCM) 在低温 (300K) 下的原子运动情况模拟结果, 曲线 3 对应 O-Sb₂Te₃ 所代表的“壳-核”结构相变材料 (cs-PCM) 在高温 (550K) 下的原子运动情况模拟结果, 曲线 4 对应 O-Sb₂Te₃ 所代表的“壳-核”结构相变材料 (cs-PCM) 在低温 (300K) 下的原子运动情况模拟结果。由图可知, “壳”层可以有效抑制里层“核”内原子的运动, 且对温度的敏感程度明显降低。

图 9 是本发明实施例中利用第一性原理计算得到的简化“壳-核”结构对里层 (“核”内部) 不同区域原子运动的影响, 曲线 1 和曲线 3 对应里层 “核” 相变材

料靠近壳层区域原子运动情况模拟结果，曲线 2 对应里层“核”相变材料中间区域原子运动情况模拟结果。其中，插图简化后的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 三维包裹结构模型，区域 1 和区域 3 对应里层“核”相变材料靠近“壳”层区域原子，区域 2 对应里层“核”相变材料中间区域原子。由图可知，中间区域原子运动比靠近壳层区域原子更剧烈。

图 10 是本发明中利用 COMSOL 仿真得到的简化“壳-核”结构对热扩散的阻挡作用示意图。由图可知，热量主要集中于里层 Sb-Te 相变材料区域。

图 11 是以经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料为功能层的相变存储单元结构的示意图。其中，1 为顶电极，2 为具有“壳-核”结构的相变材料，3 为绝热绝缘 SiO₂ 层，4 为底电极。

图 12 至图 15 是以经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料为功能层的相变存储单元与未掺杂 Sb₂Te₃ 相变存储单元的电学性能测试对比图，图 12 是器件 I-V 性能对比图，图 13 是器件 RESET 性能对比图，图 14 是器件阻漂性能对比图，图 15 是形成“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料为功能层的相变存储器件（cs-OST）循环性能图。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明提供了一种采用简单的掺杂工艺即可实现对 Sb₂Te₃ 的微观结构及器件特性进行全面调控的材料及其存储器，涉及采用氧掺杂工艺，利用非晶氧化物组织对 Sb₂Te₃ 相变材料进行调控，形成独特的“壳-核”结构，缩小其相变区域并阻挡原子长程迁移以及热扩散，从而改进 Sb₂Te₃ 相变存储器性能。具体的，在 Sb₂Te₃ 相变层中形成“壳-核”微观结构，其中非晶低热导率的“壳层”晶界起到类似于异质界面的作用，对发生相变的晶粒（也称为“核”）进行物理隔断，并起到热阻作用，改善电热利用效率，降低 RESET 功耗；非晶壳层晶界阻隔 Sb₂Te₃ 晶粒在相变过程中的原子迁移，提高器件的可靠性及循环擦写次数；同时，掺

杂元素与相变材料元素成键，可有效提高相变材料的非晶稳定性，以上综合作用，从而能全方位地改善器件的综合性能。

更具体的，本发明的通过非晶组织调控形成的“壳-核”结构相变存储材料（csPCM）中，将 O 引入 Sb_2Te_3 相变存储材料中得到的，其化学组成通式为 $\text{O}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ，其中 x 代表 O 元素的原子百分比，较佳的 x 取值范围为 $0 < x < 40\%$ 。通过调整制备时通入氧气(O_2)的流量，可以调控 x 的取值。所述的“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储材料中，掺入的 O 原子与 Sb 原子结合形成无序氧化物，分布在相变材料晶界周围将相变材料分隔成一个个体积较小的“相变岛”，形成表皮（或称为“壳”）是绝热高阻的氧化物，里层（或称为“核”部）是 Sb_2Te_3 相变材料的“壳-核”结构。优选的，“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料厚度为 50 nm～300 nm。

本发明中，采用原位薄膜方阻随退火温度实时变化曲线测量的所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料的厚度为 50 nm 左右。用于 STEM 和 EDX 微观分析以及 X 射线光电子能谱表征的所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料厚度大约 100 nm，在 300°C 退火 10 min 得到晶态样品，其中，用于 XPS 表征的所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料表面经 Ar^+ 处理以去除表面污染氧化层。所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料高阻态是低阻态的 10^4 倍。所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料相变温度较纯 Sb_2Te_3 得到大幅提高。所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料 STEM 观察到： Sb_2Te_3 晶粒被随机分布的非晶组织隔成一个个纳米尺寸的“相变岛”，形成表皮（“壳”）的是绝热高阻的氧化物，形成里层（“核”部）的是 Sb_2Te_3 相变材料，各个部分的成分通过 EDX 表征加以验证。所述“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料 XPS 表征说明掺入的 O 原子主要和 Sb 原子成键。第一性原理计算观察到“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储材料中 O-Sb 结构的形成，并随着 O 原子浓度增加而呈现包裹趋势。简化“壳-核”结构三维包裹结构建立物理模型，通过模拟计算观察到外层“壳”结构可以抑制里层“核”内原子的运动。同时电热仿真观察到“壳-核”结构可以有效阻挡相变过程中的热扩散。

本发明一个实施例中相变存储单元依次包括底电极、隔离层、相变存储材料薄膜层、顶电极。所述相变存储材料薄膜层材质为本发明所述的通过非晶组织进行调控的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变材料，其被填充在直径为 250 nm、深度为 100 nm 的小孔中。所述底电极材质为 TiN。所述隔离层材质为 SiO₂。所述顶电极材质为金属 Pt。

本发明提供了一种用于相变存储器的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变材料的制备方法，制备方法包括磁控溅射法、化学气相沉积、原子层沉积法、电镀法、电子束蒸发法等。其中，磁控溅射法制备最为灵活，可以采用 Sb 靶和 Te 靶在有氧氛围下共溅射，也可以采用 Sb₂Te₃ 靶在有氧环境下溅射，还可以采用 O-Sb₂Te₃ 合金靶溅射。这些方法都能按照化学通式的配比制备本发明的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料。

本发明的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料以及器件制备工艺成熟，易于实现与现有微电子工艺技术的兼容。形成的独特的“壳-核”结构缩小了相变区域大小，抑制了原子迁移以及阻挡了热扩散。本发明的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变存储器件相较于纯 Sb₂Te₃ 相变存储器件直流 set 操作电流减小一个数量级，reset 功耗降低超过 95%，阻值漂移明显降低，循环特性得到大幅改善。

为了更加详细的阐述本发明方法，下面结合更加具体的实施例进一步详细说明。

实施例 1

本实施例中制备的用于相变存储器件的 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料化学通式为(ST)_{1-x}O_x，其中 ST 代表 Sb₂Te₃，本实施例中 x=0.1。

O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料采用磁控溅射法制得；制备时通入高纯氩气作为溅射气体，并通入少量氧气提供有氧氛围，溅射气压为 0.5Pa，Sb₂Te₃ 靶采用交流电源，电源功率为 60W。具体制备工艺包括以下步骤：

1. 选取尺寸为 1 cm×1 cm 的 SiO₂/Si (100) 基片，清洗表面、背面，去除灰尘颗粒、有机和无机杂质。

- a) 将 SiO₂/Si (100) 基片放置在丙酮溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分

钟，去离子水冲洗。

b) 将丙酮处理后的基片在乙醇溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗，高纯 N_2 气吹干表面和背面，得到待溅射基片。

2. 采用交流电源溅射方法制备 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料

a) 放置好 Sb₂Te₃ 合金靶材，其纯度达到 99.99%（原子百分比），将其本底真空抽至 10^{-4} Pa。

b) 使用高纯 Ar 气作为溅射气体，并通入少量 O₂ 气，将溅射气压调节至 0.5 Pa，靶材和基片距离为 120 mm。

c) 设定功率为 60W。

d) 将空基托旋转到 Sb₂Te₃ 靶上方，对 Sb₂Te₃ 靶材进行 10 min 预溅射，清洁靶材表面。

e) 预溅射完成后，将待溅射基片旋转到 Sb₂Te₃ 靶上方，开启挡板，依照预定的溅射时间，溅射不同厚度的 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料。溅射时间为 3 min 时，制备的薄膜厚度为 50 nm 左右，用于原位薄膜方阻随退火温度实时变化曲线测量。溅射时间为 6 min 时，制备的薄膜厚度为 100 nm 左右，用于 XRD 表征。

对比例 1

本对比例 1 中制备纯 Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料。

纯 Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料采用磁控溅射法制得；制备时通入高纯氩气作为溅射气体，溅射气压为 0.5 Pa，Sb₂Te₃ 靶采用交流电源，电源功率为 60W。具体制备工艺包括以下步骤：

1. 选取尺寸为 1 cm×1 cm 的 SiO₂/Si(100) 基片，清洗表面、背面，去除灰尘颗粒、有机和无机杂质。

a. 将 SiO₂/Si(100) 基片放置在丙酮溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗。

b. 将丙酮处理后的基片在乙醇溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗，高纯 N_2 气吹干表面和背面，得到待溅射基片。

2. 采用交流电源溅射方法制备纯 Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料

a. 放置好 Sb_2Te_3 合金靶材，其纯度达到 99.99%（原子百分比），将其本底真空抽至 10^{-4} Pa。

b. 使用高纯 Ar 气作为溅射气体，将溅射气压调节至 0.5 Pa，靶材和基片距离为 120 mm。

c. 设定功率为 60W。

d. 将空基托旋转到 Sb_2Te_3 靶上方，对 Sb_2Te_3 靶材进行 10 min 预溅射，清洁靶材表面。

e. 预溅射完成后，将待溅射基片旋转到 Sb_2Te_3 靶上方，开启挡板，依照预定的溅射时间，溅射不同厚度的 Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料。溅射时间为 3 min 时，制备的薄膜厚度为 50 nm 左右，用于原位薄膜方阻随退火温度实时变化曲线测量。溅射时间为 6 min 时，制备的薄膜厚度为 100 nm 左右，用于 XRD 表征。

将上述实施例 1 和对比例 1 中的 O- Sb_2Te_3 、纯 Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料进行测试。图 1 是本发明实施例经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜与纯 Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜原位方阻与退火温度的实时关系曲线，其中，升温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ，ST 代表纯 Sb_2Te_3 相变存储材料，OST 代表“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料。对比可知，“壳-核”结构的形成提高了材料非晶态的电阻值，且非晶态阻值与晶态阻值之间的窗口增大，相变温度大幅提高至 250°C ，非晶稳定性得到明显改善。

图 2 是经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜（图中缩写为 OST）与纯 Sb_2Te_3 （图中缩写为 ST）相变存储材料薄膜 XRD 表征对比图。图中，方块对应 Sb-Te 物质衍射峰，倒三角对应 Sb-O 物质衍射峰。200°C 退火后，“壳-核”结构 Sb_2Te_3 相变存储材料薄膜除了基底峰之外没有其他衍射峰，处于非晶状态。然而，200°C 退火温度下的纯 ST 薄膜呈现明显的多晶衍射峰图，说明“壳-核”结构的形成提高了材料体系的非晶稳定性，与薄膜原位 R-T 关系曲线图相吻合。同时 300°C 退火温度下“壳-核”结构 Sb_2Te_3 相变存储材料薄

膜谱图中出现强度较弱的 Sb-O 物质的衍射峰，印证了壳层 Sb-O 氧化物的存在。

实施例 2

本实施例中制备的用于相变存储器件的 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料化学通式为(ST)_{1-x}O_x，其中 ST 代表 Sb₂Te₃，本实施例中 x=0.1。

O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料采用磁控溅射法制得。制备时通入高纯氩气作为溅射气体，并通入少量氧气提供有氧氛围，溅射气压为 0.5Pa，Sb₂Te₃ 靶采用交流电源，电源功率为 60W。具体制备工艺包括以下步骤：

1. 选取尺寸为 1 cm×1 cm 的 SiO₂/Si (100) 基片，清洗表面、背面，去除灰尘颗粒、有机和无机杂质。

a) 将 SiO₂/Si (100) 基片放置在丙酮溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗。

b) 将丙酮处理后的基片在乙醇溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗，高纯 N₂ 气吹干表面和背面，得到待溅射基片。

2. 采用交流电源溅射方法制备 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料

a) 放置好 Sb₂Te₃ 合金靶材，其纯度达到 99.99% (原子百分比)，将其本底真空抽至 10⁻⁴ Pa。

b) 使用高纯 Ar 气作为溅射气体，并通入少量 O₂ 气，将溅射气压调节至 0.5 Pa，靶材和基片距离为 120 mm。

c) 设定功率为 60W。

d) 将空基托旋转到 Sb₂Te₃ 靶上方，对 Sb₂Te₃ 靶材进行 10 min 预溅射，清洁靶材表面。

e) 预溅射完成后，将待溅射基片旋转到 Sb₂Te₃ 靶上方，开启挡板，依照预定的溅射时间，溅射不同厚度的 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料。溅射时间为 6 min 时，制备的薄膜厚度为 100 nm 左右，用于 TEM、HRTEM、EDX 微观分析以及 X 射线光电子能谱表征。

将本实施例中的 O-Sb₂Te 相变存储薄膜材料进行测试。

图 3 本发明实施例的经过晶界工程调控过后形成“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相

变存储材料薄膜的 in plane-TEM 微观分析图。沉积态样品在 300°C 下退火 10min。可以发现样品微观呈现均匀的异质结构。

图 4 是本实施例中“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料薄膜的 HRTEM 微观分析图，其中，沉积态样品在 300°C 下退火 10min。图中，较长的实线箭头所示是“核”结构晶体部分，较短的虚线箭头所示为“壳”结构非晶体部分，右侧图中的矩形方框表示为对应部分的傅里叶转换图。由图发现，晶粒被随机分布的非晶组织包裹，分隔成一个个纳米尺寸的“晶体岛”，形成“壳”是低热导低电导的非晶物质，里层“核”为晶体的“壳-核”结构。

图 5 是本实施例中“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料薄膜的 EDX 元素分布图，图 5(a)为取样区域明场图象，图 5(b)为 Sb 元素分布图象，图 5(c)为 Te 元素分布图象。由图可知，Sb 元素和 Te 元素分布不完全重合，有包裹现象。

图 6 是本实施例中“壳-核”结构的 O-Sb₂Te₃ 相变存储材料薄膜的 X 射线光电子能谱图，其中，沉积态样品在 300°C 下退火 10min，并且表面经过 Ar⁺处理以去除表面氧化污染层，图 6(a)为 Sb 元素能谱图，图 6(b)为 Te 元素能谱图，图中衍射峰对应相应的化学键。通过元素分布表征结果说明 Sb 元素除了分布在 Te 元素分布区域形成 Sb-Te 化合物外，还在 Te 元素外围分布，结合 Sb 原子和 Te 原子的成键状态可以说明，通过引入 O 原子形成了“壳”是低热导低电导的 Sb₂O₃ 氧化物，里层“核”是传统 Sb-Te 相变材料的“壳-核”结构相变存储材料。

实施例 3

本实施例利用 Materials Studio 软件对 O 元素掺入浓度分别为 5%、10%和 20%的 Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料进行建模，利用第一性原理对三个模型进行随机化，熔化，淬火过程的模拟仿真得到 O 元素掺入浓度分别为 5%、10%和 20%的 OST 相变存储薄膜材料的非晶模型，结果如图 7 所示。利用 Materials Studio 软件对简化的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 以及纯 Sb₂Te₃ 进行建模，利用第一性原理模拟不同温度下“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 模型和纯 Sb₂Te₃ 的原子运动以及同一温度下“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 模型中中间区域原子和靠近壳层区域原子的运动情况，通过数据处理形成直观图象，图 8 是本发明中利用第一性原理计算得到的不同温

度下简化“壳-核”结构对里层（“核”内部）原子运动的影响，其中，曲线 1 对应纯 Sb_2Te_3 常规相变材料（PCM）在高温（550K）下的原子运动情况模拟结果，曲线 2 对应纯 Sb_2Te_3 常规相变材料（PCM）在低温（300K）下的原子运动情况模拟结果，曲线 3 对应 O- Sb_2Te_3 所代表的“壳-核”结构相变材料（cs-PCM）在高温（550K）下的原子运动情况模拟结果，曲线 4 对应 O- Sb_2Te_3 所代表的“壳-核”结构相变材料（cs-PCM）在低温（300K）下的原子运动情况模拟结果。图 9 是本发明实施例中利用第一性原理计算得到的简化“壳-核”结构对里层（“核”内部）不同区域原子运动的影响，曲线 1 和曲线 3 对应里层“核”相变材料靠近壳层区域原子运动情况模拟结果，曲线 2 对应里层“核”相变材料中间区域原子运动情况模拟结果。其中，插图简化后的“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 三维包裹结构模型，区域 1 和区域 3 对应里层“核”相变材料靠近“壳”层区域原子，区域 2 对应里层“核”相变材料中间区域原子。

图 7 是本发明实施例中 O 元素掺入浓度分别为 5%、10%和 20%的 OST 相变存储薄膜材料的非晶模型，可以发现掺入的 O 原子倾向于和 Sb 原子结合成键。随着 O 原子浓度的增加，O-Sb 结合物质增加并且在晶胞边界随机出现。当 O 原子浓度为 20%的时候，边界处 Sb-O 结合物质连接形成对里层 Sb-Te 物质的包裹结构，即“壳”是低热导低电导的 Sb-O 氧化物，里层“核”是传统 Sb-Te 相变材料的“壳-核”结构。

对“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 三维包裹结构进行简化，得到如图 9 中的插图，研究被限制方向(Z 方向)原子的运动可以反映并推测三维方向上的限制对里层“核”Sb-Te 原子运动的影响。图 8 是分别在低温和高温下“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 模型和纯 Sb_2Te_3 的 Z 方向原子运动对比图。曲线 1 对应纯 Sb_2Te_3 常规相变材料（PCM）在高温（550K）下的原子运动情况模拟结果，曲线 2 对应纯 Sb_2Te_3 常规相变材料（PCM）在低温（300K）下的原子运动情况模拟结果，曲线 3 对应 O- Sb_2Te_3 所代表的“壳-核”结构相变材料（cs-PCM）在高温（550K）下的原子运动情况模拟结果，曲线 4 对应 O- Sb_2Te_3 所代表的“壳-核”结构相变材料（cs-PCM）在低温（300K）下的原子运动情况模拟结果。可以看出壳层可以有效抑制里层

“核”内原子的运动，且对温度的敏感程度明显降低，即温度增加原子运动剧烈程度变化较纯 Sb_2Te_3 有明显减小。图 9 是同一温度下里层“核”相变材料中间区域原子和靠近壳层区域原子的运动情况对比图，其中曲线 1 和曲线 3 对应里层“核”相变材料靠近壳层区域原子运动情况模拟结果，曲线 2 对应里层“核”相变材料中间区域原子运动情况模拟结果。可以看出中间区域原子运动比靠近壳层区域原子更剧烈。通过第一性原理计算模拟仿真，可以发现“壳-核”结构可以有效抑制靠近氧化物界面的原子的运动，对里层“核”中心区域原子运动的影响有限。即“壳-核”结构可以抑制里层“核”内材料原子的长程迁移，但不影响里层“核”内材料原子在壳内区域的相互运动。

图 10 是简化的“壳-核”结构利用 COMSOL 软件得到的热仿真图，可以发现电流操作时，热量主要集中于核部 Sb-Te 相变材料区域，说明“壳-核”结构的壳层对热扩散有明显的阻挡作用，有效提高了相变过程中的电热利用效率。

实施例 4

本实施例中采用“壳-核”结构的 $\text{O-Sb}_2\text{Te}_3$ 相变存储薄膜材料作为相变层材料制备存储器件，其中“壳-核”结构 $\text{O-Sb}_2\text{Te}_3$ 相变层采用磁控溅射法制得。制备时通入高纯氩气作为溅射气体，并通入少量氧气提供有氧氛围，溅射气压为 0.5Pa ， Sb_2Te_3 靶采用交流电源，电源功率为 60W 。具体制备工艺包括以下步骤：

1. 选取尺寸为 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片，清洗表面、背面，去除灰尘颗粒、有机和无机杂质。

a) 将 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片放置在丙酮溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗。

b) 将丙酮处理后的基片在乙醇溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗，高纯 N_2 气吹干表面和背面，得到待溅射基片。

2. 采用直流电源溅射方法制备 100nm TiN 下电极。

3. 采用化学气相沉积法在步骤 2 中的 TiN 下电极上沉积 100nm SiO_2 绝缘层。

4. 通过电子束光刻刻蚀等工艺在步骤 3 中的 SiO_2 绝缘层形成深度为 100

nm、直径为 250 nm 的通孔。

5. 通过光刻工艺形成存储阵列。

6. 采用交流电源溅射方法在步骤 4 中形成的通孔内填充 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料

a) 放置好 Sb₂Te₃ 合金靶材，其纯度达到 99.99%（原子百分比），将其本底真空抽至 10⁻⁴ Pa。

b) 使用高纯 Ar 气作为溅射气体，并通入少量 O₂ 气，将溅射气压调节至 0.5 Pa，靶材和基片距离为 120 mm。

c) 设定功率为 60W。

d) 将空基托旋转到 Sb₂Te₃ 靶上方，对 Sb₂Te₃ 靶材进行 10 min 预溅射，清洁靶材表面。

e) 预溅射完成后，将待溅射基片旋转到 Sb₂Te₃ 靶上方，开启挡板，依照预定的溅射时间，溅射不同厚度的 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料。溅射时间为 6 min 时，制备的相变层厚度为 100 nm 左右。

7. 采用直流电源溅射方法制备 100 nm Pt 上电极，得到完整的基于“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变层的相变存储器件阵列。

对比例 4

本对比例中使用纯 Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料作为相变层制备纯 Sb₂Te₃ 存储器件。

1. 选取尺寸为 1 cm×1 cm 的 SiO₂/Si（100）基片，清洗表面、背面，去除灰尘颗粒、有机和无机杂质。

a) 将 SiO₂/Si（100）基片放置在丙酮溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗。

b) 将丙酮处理后的基片在乙醇溶液中用 40W 功率的超声振动 10 分钟，去离子水冲洗，高纯 N₂ 气吹干表面和背面，得到待溅射基片。

2. 采用直流电源溅射方法制备 100 nm TiN 下电极。

3. 采用化学气相沉积法在步骤 2 中的 TiN 下电极上沉积 100 nm SiO₂ 绝缘

层。

4. 通过电子束光刻刻蚀等工艺在步骤 3 中的 SiO_2 绝缘层形成深度为 100 nm、直径为 250 nm 的通孔。

5. 通过光刻工艺形成存储阵列。

6. 采用交流电源溅射方法在步骤 4 中形成的通孔内采用磁控溅射填充纯 Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料

7. 采用直流电源溅射方法制备 100 nm Pt 上电极，得到完整的基于 Sb_2Te_3 相变层的相变存储器件阵列。

将上述实施例 4 和对比例 4 中的分别基于“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储器和纯 Sb_2Te_3 相变存储器件进行电学特性测试。

图 11 是本实施例中以“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储材料为功能层的相变存储单元结构的示意图，由图可知，其中，1 为顶电极，2 为具有“壳-核”结构的相变材料，3 为绝热绝缘 SiO_2 层，4 为底电极。

图 12 至图 15 是以“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 相变存储材料为功能层的相变存储单元与未掺杂 Sb_2Te_3 相变存储单元的电学性能测试对比图，图 12 是器件 I-V 性能对比图，图 13 是器件 RESET 性能对比图，图 14 是器件阻漂性能对比图，图 15 是“壳-核”结构的 O- Sb_2Te_3 器件循环性能图。

图 12 是器件 I-V 特性对比图，明显地，两者都发生了相转变，操作阈值电流 I_{th} 分别为 1.64 μA 和 12 μA ，可知，以“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元操作电流减小一个数量级。

图 13 是器件的 R-V 测试图，反映的是器件 RESET 性能，以“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元在 10 ns 宽的脉冲操作下能成功 reset。另外，两个器件高低阻值比均大于 10^2 ，有利于提高器件的抗干扰能力；比较相同操作脉冲宽度下的两个器件，如图 13 中虚线所示，以传统 Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元在 10 ns 脉宽下 reset 电压达到 2.8 V，相较于以“壳-核”结构 O- Sb_2Te_3 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元的

0.95 V 有 3 到 4 倍的差异。用欧姆定律计算功耗 $E = \frac{U_{RESET}^2}{R_{SET}} t$ ，结果如下表所示：

表 1. 器件 reset 功耗比较

	U_{RESET}	R_{SET}	t	Energy
ST 器件	2.8 V	9673.322746 ohm	10 ns	8.105 PJ
OST 器件	0.95 V	26941.8068 ohm	10 ns	0.335 PJ

可知，以“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元具有较低的功耗，可以解决紧凑三维堆叠阵列中的散热问题，为三维存储提供了一种可能的材料体系。

图 14 是器件电阻漂移的测量和比较图。电阻漂移可以通过带时间的幂次方程 (1) 进行描述：

$$R = R_0 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\alpha \quad (1)$$

其中，R 是测试电阻，R₀ 和 τ_0 是取决于材料初始状态的常数。指数因子 α 是电阻漂移系数，它表示阻值漂移速度。 α 的值越高表示漂移越快。对于无序硫族化物材料，漂移指数 α 与温度无关，并且仅随初始电阻值而增加。如图 14 所示，以“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元的漂移指数 $\alpha = 0.005$ ，相较于以传统 Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元 $\alpha = 0.03$ 有很大的改善，同时插图中的数据离散柱形图也说明前者阻值更稳定，波动更小。

图 15 是以“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变存储薄膜材料为功能层的相变存储单元循环特性的测试结果，在认定标准为高低阻值差异大于 10 倍的情况下，重复施加 set 脉冲(上升沿 600 ns, 1us, 下降沿 600 ns; 2.5V)和 reset 脉冲(上升沿 8ns, 50ns, 下降沿 8ns; 2.8V)，器件 Cycle 次数可以达到 10⁸ 数量级别。

与现有技术中未经非晶组织调控的 Sb₂Te₃ 相变存储材料相比，本发明的“壳-核”结构 O-Sb₂Te₃ 相变材料中，溅射氛围内的 O 原子与 Sb 原子结合形成非晶氧

化物，分布在相变材料 SbTe 晶粒周围形成晶界，将相变材料 Sb_2Te_3 分隔成一个个体积较小的“相变岛”，其中，形成表皮“壳”层的是低热导低电导的氧化物，里层“核”内的是相变材料 Sb_2Te_3 的“壳-核”结构。局部无序态提高了相变材料非晶状态的电阻值，改善了 Sb_2Te_3 材料的非晶稳定性。另外，“壳-核”异质结构的存在在三维结构上限制了“壳-核”结构里层“核”内原子由于外加电操作引起的长程迁移，从而提高存储器件的整体循环特性以及阻值漂移特性。“壳”层氧化物材料的低热导特性对减小器件 RESET 功耗也效果显著。

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1. 一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于，其化学式为： $\text{O}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ，其中，O 为氧元素，x 代表氧元素在整个化学组成中的原子百分比， $0 < x < 40\%$ 。

2、如权利要求 1 所述的一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于，氧原子与 Sb_2Te_3 中的元素原子结合形成无序氧化物，包裹在 Sb_2Te_3 周围，将 Sb_2Te_3 分隔成多个岛状，形成壳-核结构，其中，壳部是氧原子与 Sb_2Te_3 中的元素原子结合形成无序氧化物，核部为 Sb_2Te_3 晶粒。

3. 如权利要求 2 所述的一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于，部分氧元素进入 Sb_2Te_3 晶粒中，用于提高 Sb_2Te_3 的非晶稳定性。

4. 如权利要求 3 所述的一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于， $\text{O}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 材料中，通过控制 O 的掺入量来控制所述 Sb_2Te_3 中非晶氧化物晶界的性质从而调控 O- Sb_2Te_3 相变存储材料的电化学性质，电化学性质包括高低阻态电阻、晶化温度，O- Sb_2Te_3 相变存储材料是指 $\text{O}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 材料，其中， $0 < x < 40\%$ 。

5. 如权利要求 4 所述的一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于，氧原子与 Sb_2Te_3 中 Sb 原子结合形成无序氧化物，并集中在 Sb_2Te_3 晶粒周围形成非晶晶界。

6. 如权利要求 5 所述的一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于，无序氧化物为氧原子与 Sb_2Te_3 中 Sb 原子结合形成的无序氧化物，具有熔点较高、热导率较低的特点，所述熔点高是指比 Sb_2Te_3 熔点高 20~30K，所述热导率较低是指热导率接近 10^{-3} 量级，接近完全隔热程度。

7. 如权利要求 6 所述的一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料，其特征在于，氧化物晶界在相变过程中起到提高电热效率、阻止原子迁移的作用，同时用于提高相变层非晶状态的电阻值，改善 Sb_2Te_3 材料的非晶稳定性。

8. 一种基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料的相变存储器，其特征在于，其包括

底电极、隔离层、相变存储材料薄膜层和顶电极，其中，所述相变存储材料薄膜层材质为如权利要求 1-4 之一所述的基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料。

9. 制备如权利要求 1-7 之一所述的基于氧掺杂的 Sb_2Te_3 相变材料的方法，其特征在于，采用磁控溅射法、化学气相沉积法、原子层沉积法、电镀法或电子束蒸发法制备。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，具体的磁控溅射方法为以下三种中的任意一种：

- (1) Sb 靶和 Te 靶在有氧环境下共溅射；
- (2) Sb_2Te_3 靶在有氧环境下溅射；
- (3) O 掺杂后的 Sb_2Te_3 合金靶溅射。

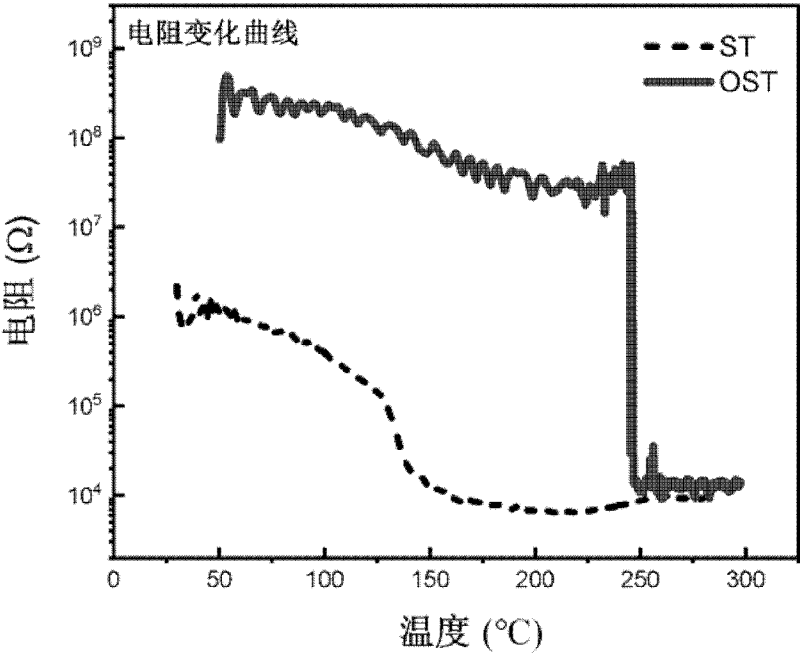


图 1

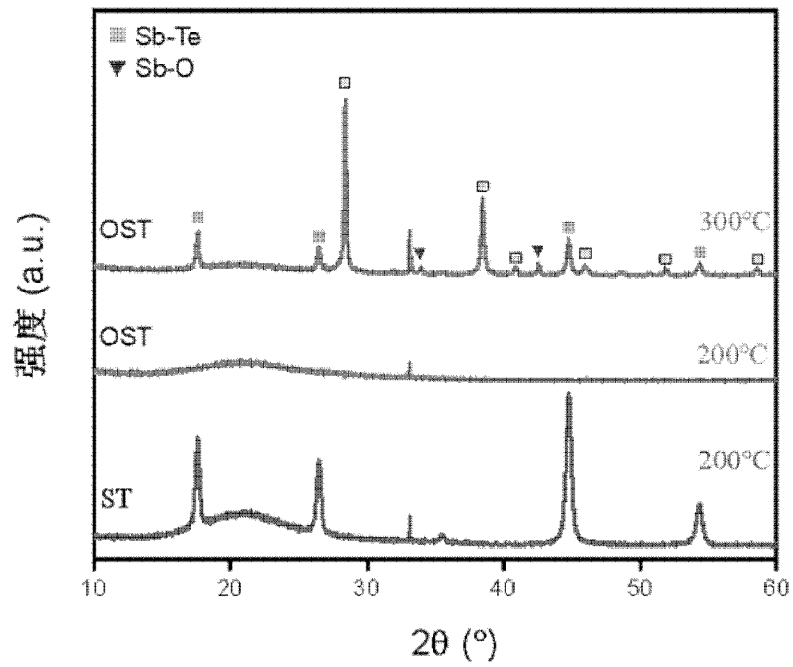


图 2

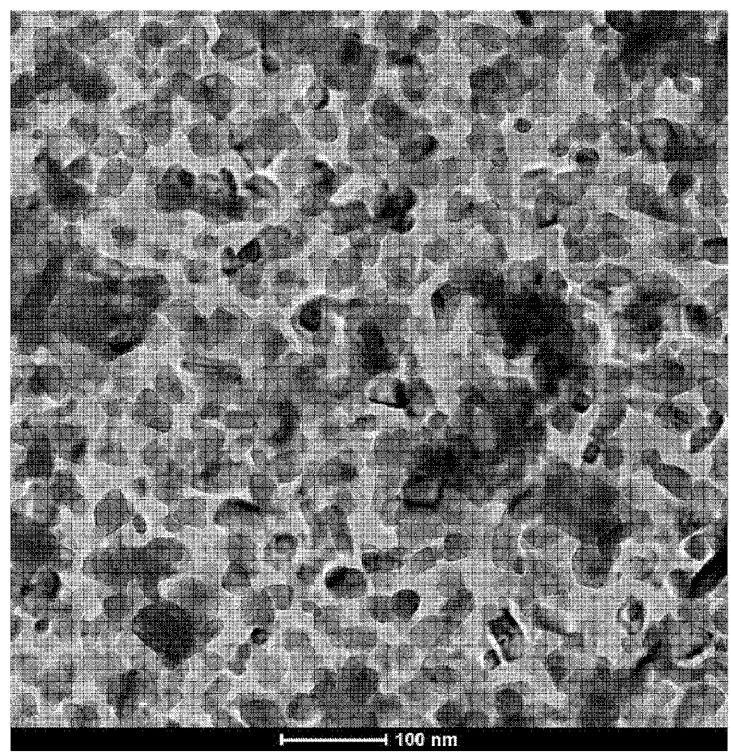


图 3

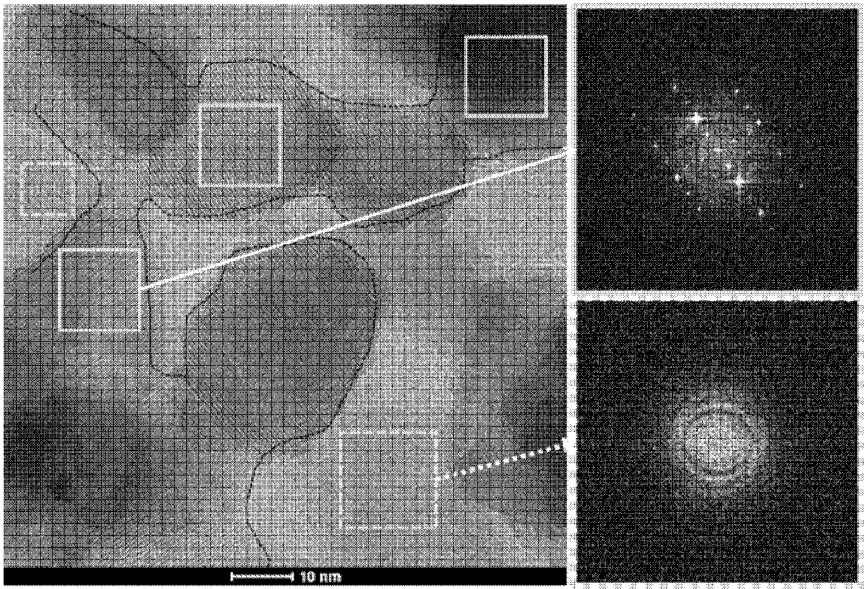


图 4

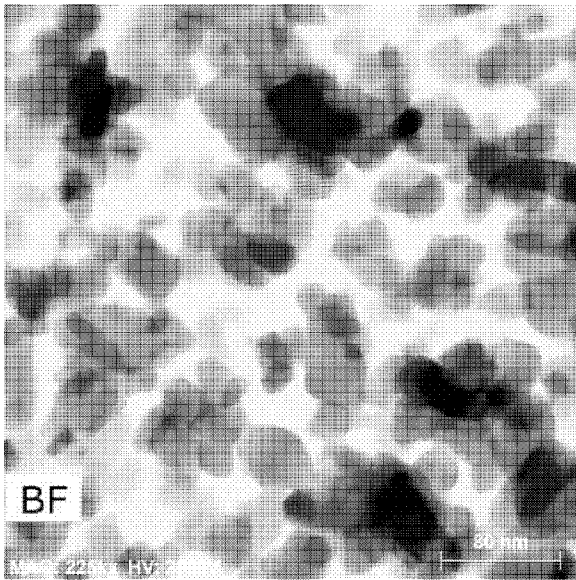


图 5 (a)

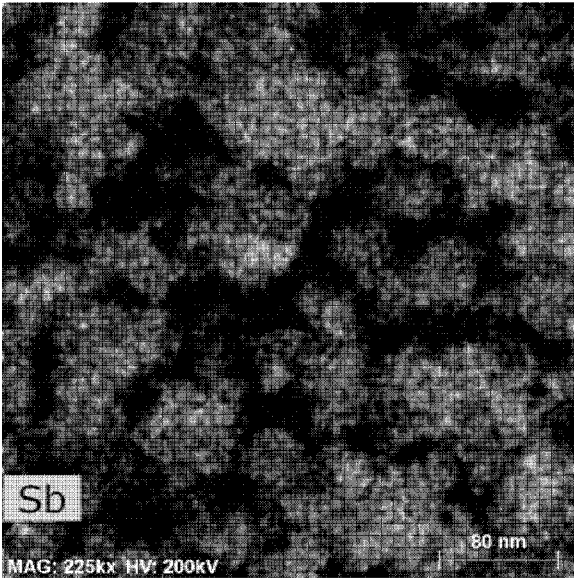


图 5 (b)

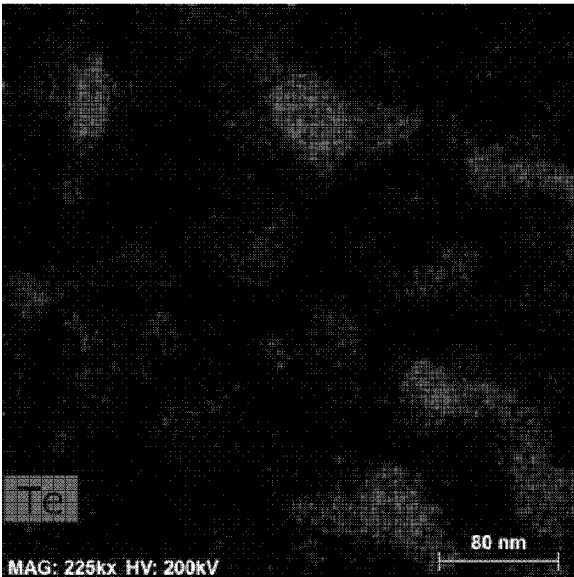


图 5 (c)

图 5

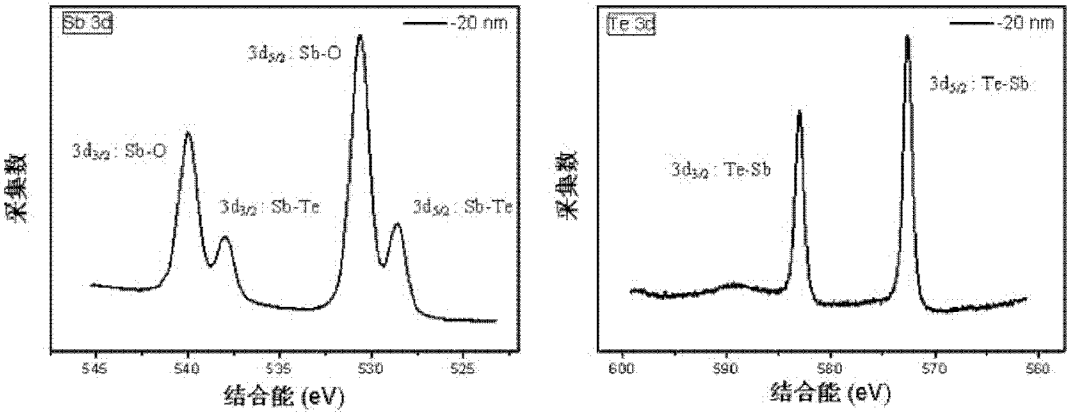


图 6 (a)

图 6 (b)

图 6

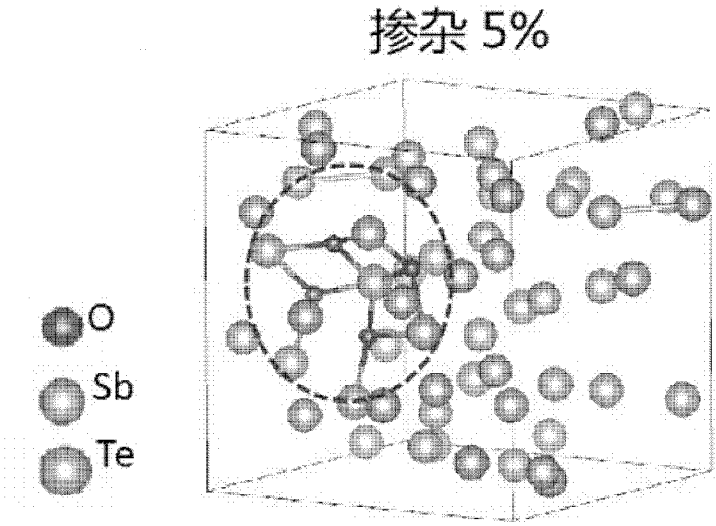


图 7(a)

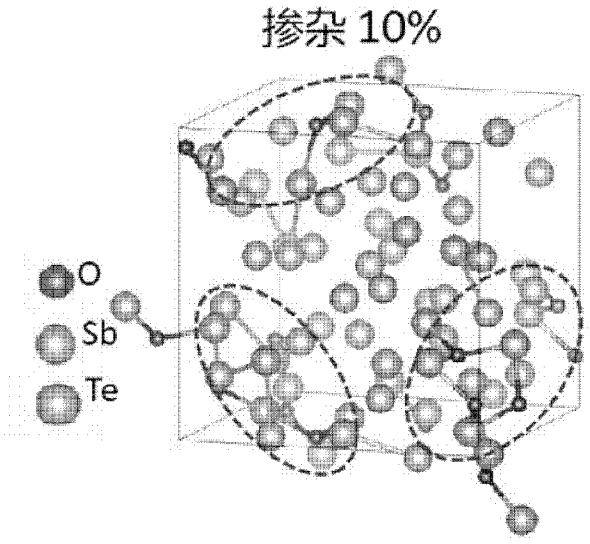


图 7(b)

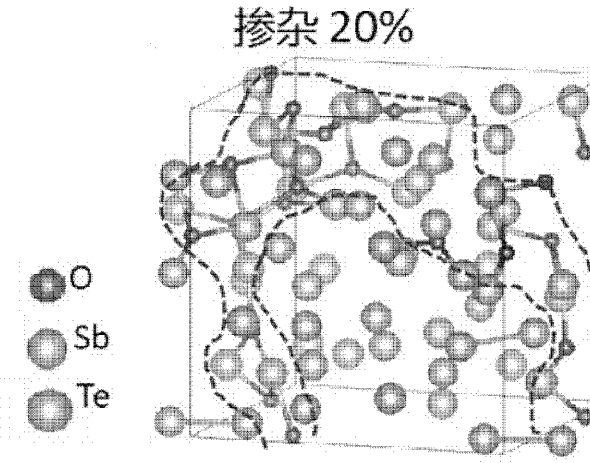


图 7(c)

图 7

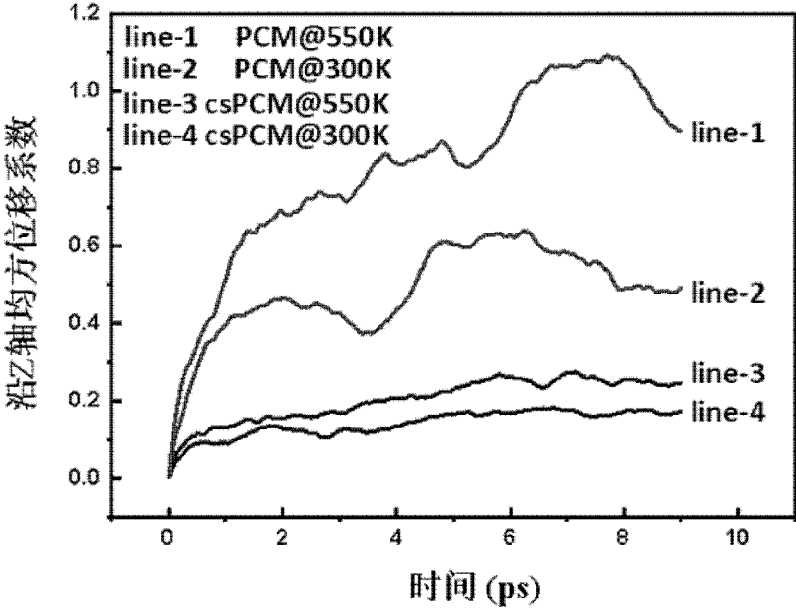


图 8

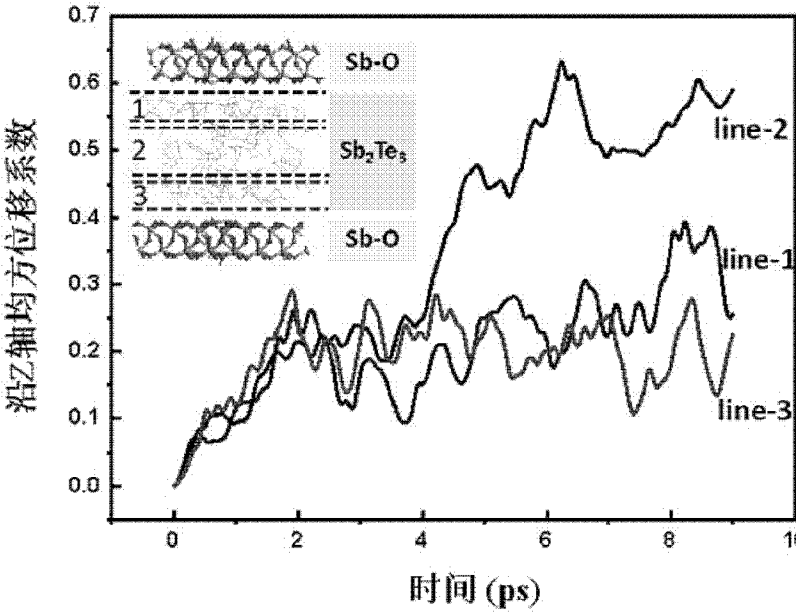


图 9

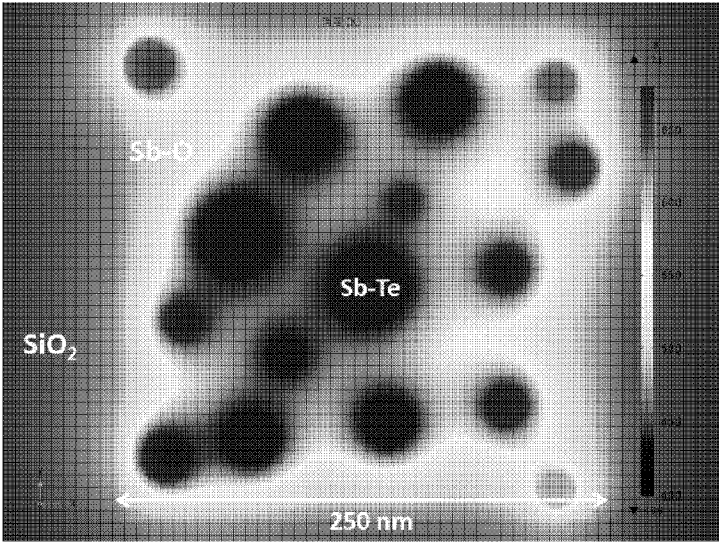


图 10

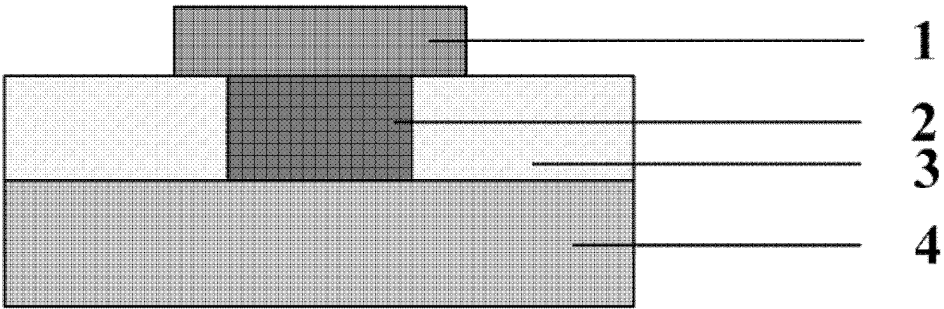


图 11

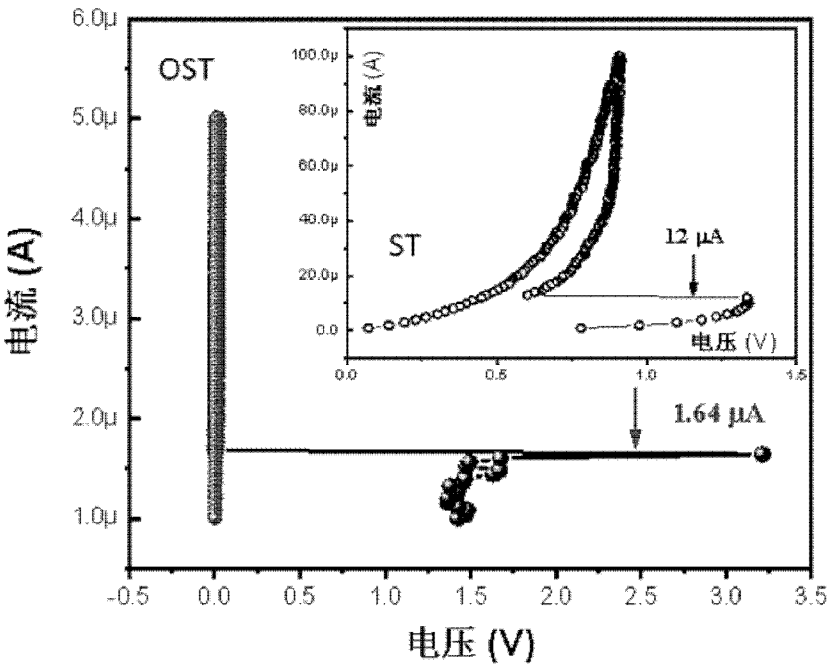


图 12

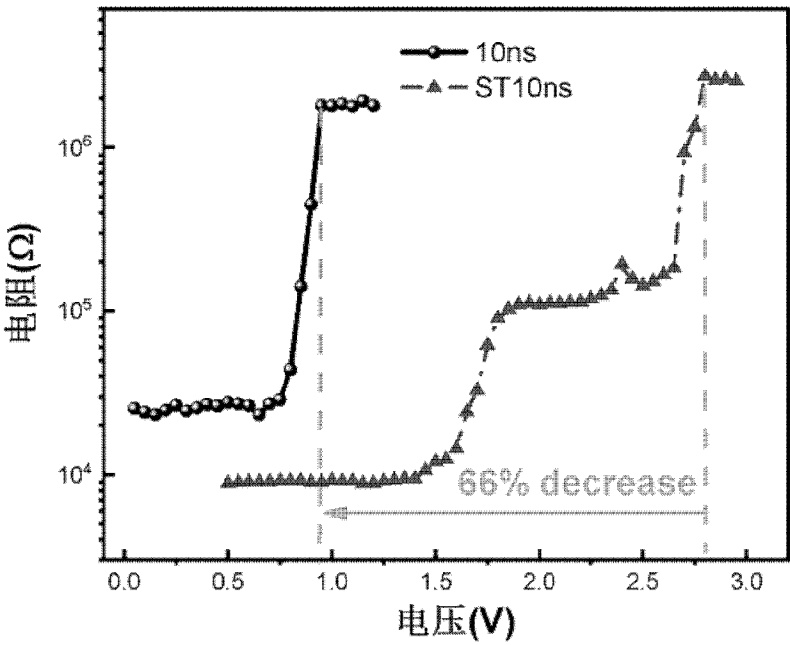


图 13

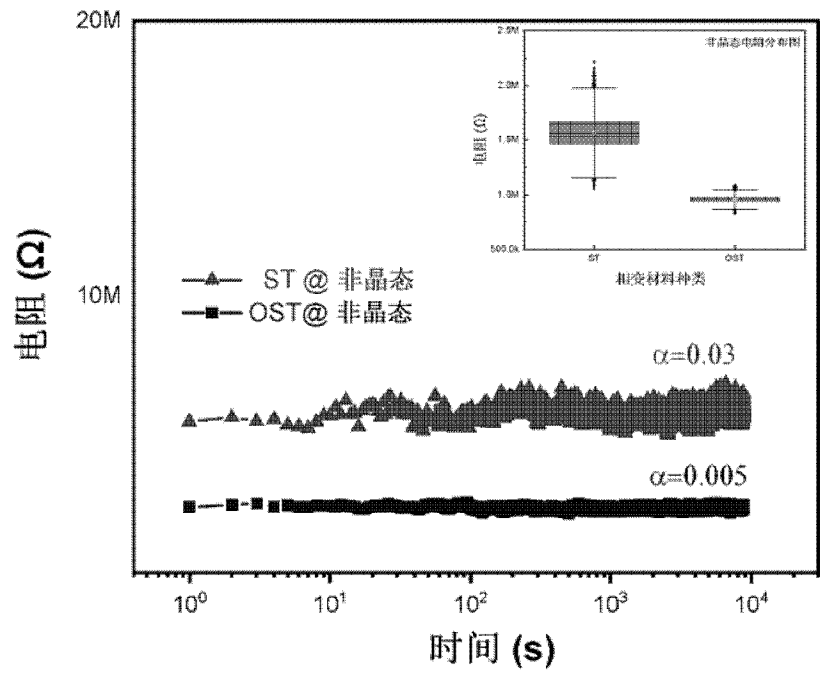


图 14

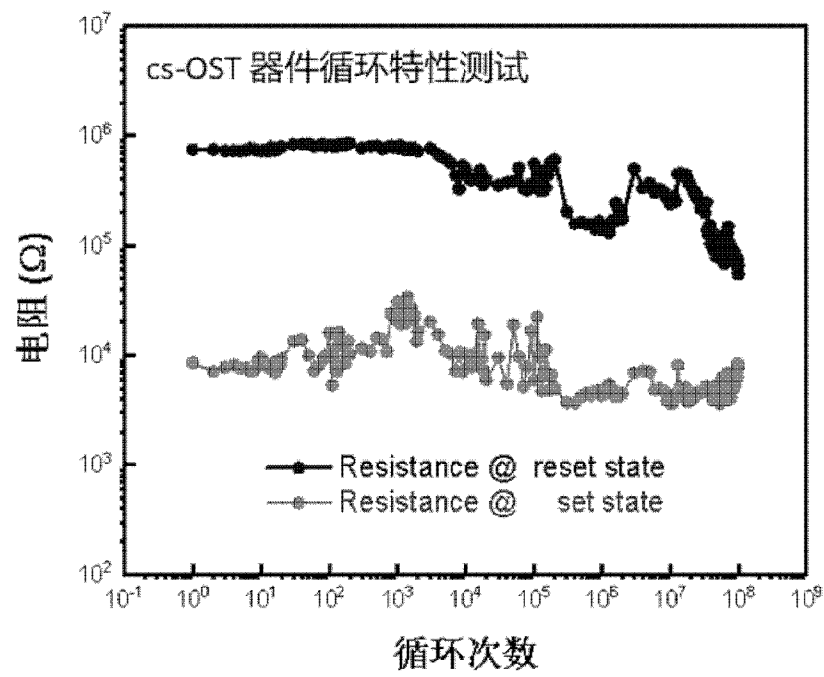


图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 5/02(2006.01)i; H01L 45/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

SIPOABS; DWPI; CNABS; CNTXT; CNKI: 氧, 碲, 锑, sb2te3, 氧掺杂, 相变, 存储, 储存, 贮存, 记忆, 内存, oxygen, tellurium, telluride, antimony, doped, phase change, storage, memory, recording medium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113072915 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 July 2021 (2021-07-06) claims 1-10, description, paragraphs [0038]-[0133], and figures 1-15	1-10
Y	CN 101615655 A (SHANGHAI INSTITUTE OF MICROSYSTEM AND INFORMATION TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 30 December 2009 (2009-12-30) description, page 5, line 8 to page 7, third line from the end, and figures 1-7	1-10
Y	CN 1252152 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 03 May 2000 (2000-05-03) description, page 6, line 1 to page 8, line 27, and figures 2-8	1-10
A	CN 102800807 A (TONGJI UNIVERSITY) 28 November 2012 (2012-11-28) entire document	1-10
A	Yin, Y et al. "Oxygen-doped Sb ₂ Te ₃ for high-performance phase-change memory" <i>APPLIED SURFACE SCIENCE</i> , Vol. 349, 15 September 2015 (2015-09-15), ISSN: 0169-4332, pages 230-234	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2021

Date of mailing of the international search report

29 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/083195

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113072915	A	06 July 2021	None			
CN	101615655	A	30 December 2009	CN	101615655	B	05 September 2012
CN	1252152	A	03 May 2000	CA	2280842	A1	17 June 1999
				KR	100586875	B1	07 June 2006
				EP	0960419	A2	01 December 1999
				DE	69837037	T2	18 October 2007
				KR	20000070932	A	25 November 2000
				JP	2001511288	A	07 August 2001
				US	6040066	A	21 March 2000
				EP	0960419	B1	07 February 2007
				MY	120355	A	31 October 2005
				DE	69837037	D1	22 March 2007
				CA	2280842	C	24 July 2007
				WO	9930317	A3	12 August 1999
				TW	407271	B	01 October 2000
				CN	1143288	C	24 March 2004
				WO	9930317	A2	17 June 1999
CN	102800807	A	28 November 2012	CN	102800807	B	17 September 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/083195

A. 主题的分类

C09K 5/02 (2006.01) i; H01L 45/00 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C09K; H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

SIPOABS; DWPI; CNABS; CNTXT; CNKI: 氧, 碲, 锑, Sb₂Te₃, 氧掺杂, 相变, 存储, 储存, 贮存, 记忆, 内存, oxygen, tellurium, telluride, antimony, doped, phase change, storage, memory, recording medium

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 113072915 A (华中科技大学) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 权利要求1-10, 说明书第[0038]-[0133]段, 图1-15	1-10
Y	CN 101615655 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2009年12月30日 (2009 - 12 - 30) 说明书第5页第8行至第7页倒数第3行, 图1-7	1-10
Y	CN 1252152 A (皇家飞利浦电子有限公司) 2000年5月3日 (2000 - 05 - 03) 说明书第6页第1行至第8页第27行, 图2-8	1-10
A	CN 102800807 A (同济大学) 2012年11月28日 (2012 - 11 - 28) 全文	1-10
A	Yin, Y等. "Oxygen-doped Sb ₂ Te ₃ for high-performance phase-change memory" APPLIED SURFACE SCIENCE, 第349卷, 2015年9月15日 (2015 - 09 - 15), ISSN: 0169-4332, 第230-234页	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布但在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年12月22日

国际检索报告邮寄日期

2021年12月29日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

授权官员

张月

电话号码 62411671

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/083195

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113072915	A	2021年7月6日	无			
CN	101615655	A	2009年12月30日	CN	101615655	B	2012年9月5日
CN	1252152	A	2000年5月3日	CA	2280842	A1	1999年6月17日
				KR	100586875	B1	2006年6月7日
				EP	0960419	A2	1999年12月1日
				DE	69837037	T2	2007年10月18日
				KR	20000070932	A	2000年11月25日
				JP	2001511288	A	2001年8月7日
				US	6040066	A	2000年3月21日
				EP	0960419	B1	2007年2月7日
				MY	120355	A	2005年10月31日
				DE	69837037	D1	2007年3月22日
				CA	2280842	C	2007年7月24日
				WO	9930317	A3	1999年8月12日
				TW	407271	B	2000年10月1日
				CN	1143288	C	2004年3月24日
				WO	9930317	A2	1999年6月17日
CN	102800807	A	2012年11月28日	CN	102800807	B	2014年9月17日