

质子入射锗锑碲相变材料产生的位移损伤模拟*

彭有盛¹⁾ 张岳鑫¹⁾ 游盛尧¹⁾ 肖哲明¹⁾ 余念念²⁾

1) (武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院 (材料与微电子学院)

武汉 430070)

2) (武汉理工大学物理与力学学院 武汉 430070)

摘要

锗锑碲 (germanium-antimony-tellurium, GST) 合金凭借快速可逆的晶态-非晶态相变特性、优异的热稳定性及数据保持能力, 成为相变存储器 (phase change memory, PCM) 的主流功能存储材料。随着商用卫星产业的快速发展, 复杂空间环境对相变存储器的可靠性提出严峻挑战, 其中低能质子辐照在相变材料中引发的位移损伤效应, 是影响其存储性能与服役稳定性的关键因素之一。本文采用 Geant4 模拟软件, 系统探究了三种主流 GST 合金在 1~1000 MeV 质子辐照下的位移损伤效应, 通过模拟质子在靶材中发生的弹性碰撞、非弹性碰撞等物理过程, 获取了初级离位原子 (primary knock-on atom, PKA) 的相关信息, 以及非电离能量损失 (non-ionizing energy loss, NIEL) 的数值与深度分布规律。研究发现: 1 MeV 质子产生的 NIEL 值最大, 所产生的晶格位移损伤不容忽视; 质子发生核反应的概率随能量升高而增大; 1~100 MeV 质子的 NIEL 深度分布会在射程末端形成明显的布拉格峰, 且峰位随质子能量升高逐渐向前偏移; 200~1000 MeV 质子入射后, 因库伦散射截面较小, 其布拉格峰特征不显著, NIEL 主要分布在射程前部, 且随质子能量升高呈下降趋势。引入屏蔽层后, 低能质子在 GST 层产生的非电离能量损失受屏蔽层材料与厚度的共同调控, 相同厚度下, 钨屏蔽层降低 GST 层非电离能量损失的效果优于二氧化硅屏蔽层, 当钨屏蔽层厚度达到 6 μm

时,可显著降低低能质子在 GST 层产生的位移损伤。

关键词: 锗锑碲; 相变材料; Geant4; 位移损伤; 屏蔽层

PACS: 24.10.Lx, 61.80.-x, 61.82.Fk

基金: 本研究得到中央高校基本科研业务费的资助(资助项目编号: No. 104972025KFYjc0089)。

†通信作者. E-mail: niannianyu@whut.edu.cn

第一作者. E-mail: youshengpeng@whut.edu.cn

1 引言

随着商用航天飞行器对非易失性存储器的需求日益迫切,相变存储器(phase change memory, PCM)凭借高可靠性、高存储密度、单位比特成本低廉与低功耗等突出优势,成为适配航天应用场景、极具发展潜力的下一代非易失性存储候选器件^[1]。锗锑碲合金(germanium-antimony-tellurium, GST)是 PCM 的核心功能层,它是由硫系化合物 GeTe 和 Sb₂Te₃ 二者构成的伪二元体系合金,其通式为 (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n (m、n 是正整数)。其中,Ge₂Sb₂Te₅ (m=2, n=1)、Ge₁Sb₂Te₄ (m=1, n=1)、Ge₁Sb₄Te₇ (m=1, n=2) 是最具代表性的材料,Ge₂Sb₂Te₅ 以综合性能均衡成为商用基准,Ge₁Sb₂Te₄ 以高速低功耗为优势,Ge₁Sb₄Te₇ 则具备超快相变潜力^[2]。

在空间辐射环境中,存在质子、电子、 α 粒子及各类重离子等大量高能粒子,其中质子占比超过 80%^[3]。对于近地轨道飞行器而言,其与轨道大气相互作用还会诱发产生更多质子^[4]。高能空间粒子辐照会在电子器件内部引发位移损伤,进而造成器件电学性能衰减、可靠性降低,严重时将导致永久性失效^[5]。研究表明,非电离能量损失(non-ionizing energy loss, NIEL)与粒子辐照对器件电学性能造

成的影响呈正相关，可用于评估材料的位移损伤程度^[6-8]。研究人员利用 Geant4 蒙特卡罗应用软件包^[9,10]对多种化合物半导体材料（SiGe 合金、InP、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ）^[4,11-13]的位移损伤效应进行仿真研究，发现低能质子在材料中的射程较短，更易产生较高的非电离能量损失，是影响器件性能的关键因素。

在 PCM 器件的辐照效应研究中，Vogel 等^[14]、Kanda 等^[15]及 Gasperin 等^[16]开展了一系列离子辐照实验。研究结果表明，GST 合金的晶体结构与相稳定性对位移损伤高度敏感，非电离能量损失过程是诱发其微观结构转变的核心诱因。Rao 等人^[17]进一步证实，在 10 MeV 质子辐照条件下，晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 易受位移损伤影响，进而引发化学键断裂与空位聚集现象。Zhou 等^[18]结合质子辐照实验与蒙特卡罗模拟分析发现，质子辐照会使 GST 合金的结晶激活能小幅降低、失效寿命缩短。Ali 等^[19]通过实验测试与仿真模拟验证，低能中子辐照会促使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 内部产生大量辐照诱导缺陷。然而，针对 GST 合金位移损伤效应的系统性探究仍较为匮乏，特别是低能与高能质子辐照环境下，不同伪二元比例 GST 相变材料中初级离位原子（primary knock-on atom, PKA）演变规律及 NIEL 参数的关键特征、定量关联机制尚未得到完整阐明。

本文采用蒙特卡罗计算方法，开展 1~1000 MeV 质子辐照下 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 和 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 三种相变合金的位移损伤仿真研究。结合材料内部 GeTe 与 Sb_2Te_3 组分比例差异，对比分析合金配比对初级离位原子（PKA）与非电离能量损失（NIEL）特性的影响规律，系统讨论不同能量质子辐照下相变材料中 PKA 组分类型、能量分布特征以及 NIEL 沿材料深度的空间分布规律。在此基础上，选取位移损伤较为严重的 1 MeV 质子工况，通过引入屏蔽防护结构开展针对性抗辐照优化分析。相关研究结果可为空间辐射环境下 GST 基 PCM 器件的辐照损

伤机理研判、抗辐照结构优化及在轨可靠性提升提供基础理论依据与仿真数据支撑。

2 研究过程

2.1 物理模型的选择

本研究仿真工作基于 Geant4 11.2.2 版本蒙特卡罗软件包开展数值计算。在剖析高能粒子与靶材相互作用诱发位移损伤的过程中，核心物理机制主要涵盖弹性碰撞与非弹性碰撞两类过程，其中非弹性碰撞包含质子俘获、核反应等典型作用形式。在弹性碰撞过程中，入射高能质子与靶材晶格内部原子核发生直接碰撞，致使晶格原子脱离原有平衡晶格位置，进而生成弗伦克尔（Frenkel）缺陷对，破坏相变材料内部完整晶格结构。非弹性散射过程所生成的高能核反应产物，与弹性碰撞过程产生的初级离位原子诱发位移损伤的物理机理一致，因此统一归类为 PKA^[4,12,13]。高能 PKA 会持续与周边晶格原子发生二次弹性碰撞，诱发连锁级联碰撞效应，持续衍生生成大量弗伦克尔缺陷对、位错环及空位团簇等多类型微观缺陷^[20]。级联碰撞的作用范围与演化尺度由 PKA 初始能量直接决定，高能量等级 PKA 更易在材料内部形成纳米尺度团簇缺陷，最终加剧相变合金整体位移损伤效应。

模拟中选用的强子物理模型为 QGSP_BIC_HP 模型，该模型涵盖了弹性、非弹性散射和原子嬗变，以及中能核内级联碰撞、电离和韧致辐射等物理过程。低能条件下，电磁物理过程选用 G4ScreenedNuclearRecoil 类^[21]（屏蔽库伦散射模型），模拟反冲原子对于核阻止的本领，能有效地模拟出质子在靶材中的位移损伤。

2.2 非电离能量损失 (NIEL) 计算公式

不同种类、能量的粒子辐照靶材产生的位移损伤, 均可用 NIEL^[8]进行量化比较, 单位为 MeV·cm²/g。NIEL 的具体计算公式如^[22]:

$$\text{NIEL} = \frac{N_A}{A} \sum_i \sigma_i(E) E_{dam}(T) \quad (1)$$

式中: N_A 为阿伏伽德罗常数; A 为靶原子质量数; $\sigma_i(E)$ 为原子的反应截面; $E_{dam}(T)$ 为能量为 T 的反冲原子的位移损失能量部分。对于 $E_{dam}(T)$ 采用 Robinson 和 Akkerman^[6,7]等人修正的 Lindhard 分离函数 $Q(T)$ 可得 $E_{dam}(T)$:

$$E_{dam}(T) = TQ(T) = \frac{T}{1 + k_d g(\varepsilon_d)} \quad (2)$$

$$k_d = \frac{0.0793 \frac{2}{3} Z_2 \frac{1}{2} (A_1 + A_2)}{\left(Z_1 \frac{2}{3} + Z_2 \frac{2}{3} \right)^{\frac{3}{4}} A_1^{\frac{3}{2}} A_2^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

$$\varepsilon_d = \frac{T}{30.724 Z_1 Z_2 \sqrt{Z_1 \frac{2}{3} + Z_2 \frac{2}{3}} \left(1 + \frac{A_1}{A_2} \right)} \quad (4)$$

$$g(\varepsilon_d) = \begin{cases} \varepsilon_d + 0.40244 \varepsilon_d^{3/4} + 3.4008 \varepsilon_d^{1/6} \\ 0.742 \varepsilon_d + 1.6812 \varepsilon_d^{3/4} + 0.905658 \varepsilon_d^{1/6} \end{cases} \quad (5)$$

A_1 、 A_2 和 Z_1 、 Z_2 分别为 PKA 和靶原子的原子序数及质量数。

对于化合物材料 A_2 、 Z_2 要进行相应的处理^[12,23]:

$$A_2 = \frac{\sum_i n_i A_i}{\sum_i n_i}, Z_2 = \frac{\sum_i n_i Z_i}{\sum_i n_i} \quad (6)$$

本文选取的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 的 A_2 和 Z_2 分别为 49、118.45、50、121.05、51、122.89。

通过上述公式可将 NIEL 公式推导得^[22]:

$$\text{NIEL} = \frac{E_{dam}(T)}{\rho x} = \frac{T_{dam}(T)}{\rho n x} \quad (7)$$

式中: ρ 为靶材料密度; x 为材料厚度, $E_{dam}(T)$ 为反冲原子的非电离损伤能 $T_{dam}(T)$ 为能量为 T 的反冲原子的平均位移损失能量部分, n 为入射原子数量。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 的密度 ρ 分别为 6.14644 g/cm^3 、 6.2454 g/cm^3 、 6.3197 g/cm^3 。

2.3 仿真设置与验证

本文通过 CREME96 程序提取近地轨道空间真实质子辐照能谱, 结果表明轨道环境有效质子能量主要集中在 $1\sim 1000 \text{ MeV}$ 范围内^[24], 因此本研究仿真质子能量区间设定为 $1\sim 1000 \text{ MeV}$ 。如图 1 所示, 本文研究共采用三种模型: 薄靶模型、等射程模型以及添加屏蔽层的薄靶模型。薄靶模型即采用薄靶近似的方法, 靶材厚度取质子在 GST 合金射程的 $1/10$, 通过随机函数以面源的形式发射 10^6 个质子轰击靶材, 获取三种 GST 合金在不同质子能量下的 NIEL 值。

等射程模型即靶材厚度略大于质子在 GST 合金的射程, 确保质子能量完全耗尽, 以面源的形式发射 10^5 个质子, 获取 PKA 的种类占比、能量分布及完整的 NIEL 随深度分布规律。

相变存储器中, GST 功能层并非单独暴露于空间环境。器件单元一般包含钨 (W) 上下电极、二氧化硅 (SiO_2) 绝缘层与相变功能层等多层结构。其中, W 电极与 SiO_2 绝缘层均可对相变功能层起到辐照屏蔽作用, 可等效为天然屏蔽层。为探究屏蔽层材料种类及厚度对低能质子辐照下 GST 合金位移损伤效应的影响, 本文选取 200 nm 、 $6 \mu\text{m}$ 两种厚度的 SiO_2 与 W 作为屏蔽结构, 通过对比不同条件下的 NIEL 变化规律, 分析屏蔽层材料与厚度对屏蔽防护性能的调控作用。

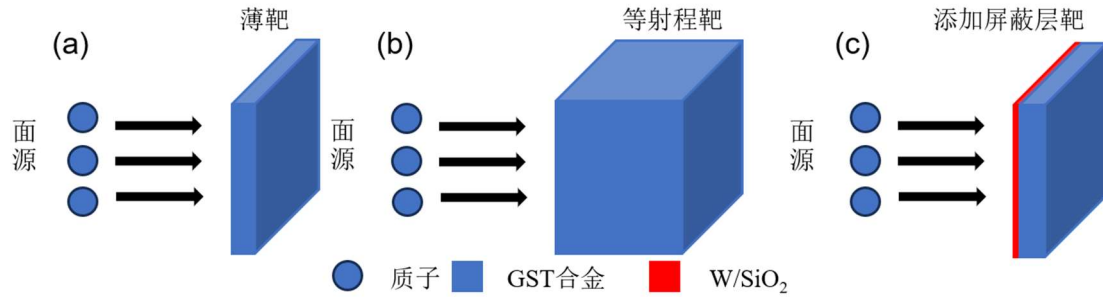


图 1 质子入射靶材示意图 (a) 薄靶模型; (b) 等射程模型; (c) 添加屏蔽层的薄靶模型

Fig. 1 Schematic diagram of proton incidence on target material:(a) Thin-target model; (b) Single-range model; (c) Thin-target model with shielding layer

本文通过薄靶模型将质子轰击硅所得的 NIEL 与 Bai^[11]、Jun^[25]等人的数据进行对比, 数据基本吻合, 如图 2 (a) 所示。该结果表明, 仿真的物理模型与模拟方法可靠有效, 可用于 1~1000 MeV 质子辐照下 GST 合金的位移损伤研究。结果的差异可能是由于本文仿真引入了屏蔽库伦散射和 Lindhard 理论修正, 使得在低能情况下获取的 NIEL 值略高于文献数据。通过 SRIM^[26]软件获取不同能量质子在 GST 合金中的射程, 如图 2 (b) 所示, 从图中可知三种 GST 合金中相同能量质子的射程几乎一致, 故取同等厚度进行 NIEL 的比较。图 2 (c)、(d) 模拟了 Ge₂Sb₂Te₅、Ge₁Sb₂Te₄、Ge₁Sb₄Te₇、GeTe 及 Sb₂Te₃ 的 NIEL 随入射质子能量的分布, 结果表明三种 GST 合金的 NIEL 值位于 Sb₂Te₃ 和 GeTe 之间, 随着 GeTe 占比下降, Sb₂Te₃ 占比上升, NIEL 值呈下降的趋势。这是因为相比于 Sb₂Te₃, GeTe 的平均原子序数更低, 质子与靶原子的碰撞能量传递效率更高, 位移损伤对应的非电离能量损失更强。

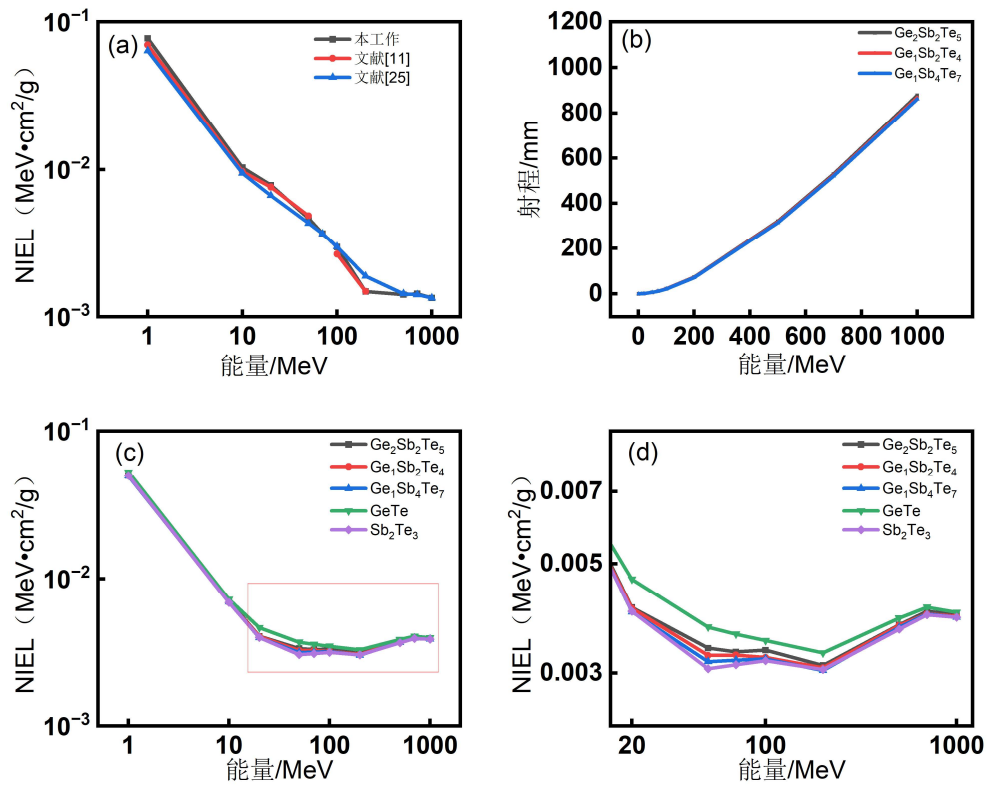


图 2 质子在 Si、GST 合金的非电离能量损失值及射程 (a) Si 的非电离能量损失; (b) GST 合金的射程; (c) GST 合金的非电离能量损失; (d) 图 2 (c) 中 20-1000 MeV 范围放大

Fig. 2 The value of NIEL and ranges of protons in Si and GST alloy:(a) NIEL of Si; (b) Range of protons in GST alloy; (c) NIEL of GST alloy; (d) Magnified view of Fig. 2(c) for 20-1000 MeV

3 结果与讨论

3.1 质子在 GST 合金中产生 PKA 的能谱与占比

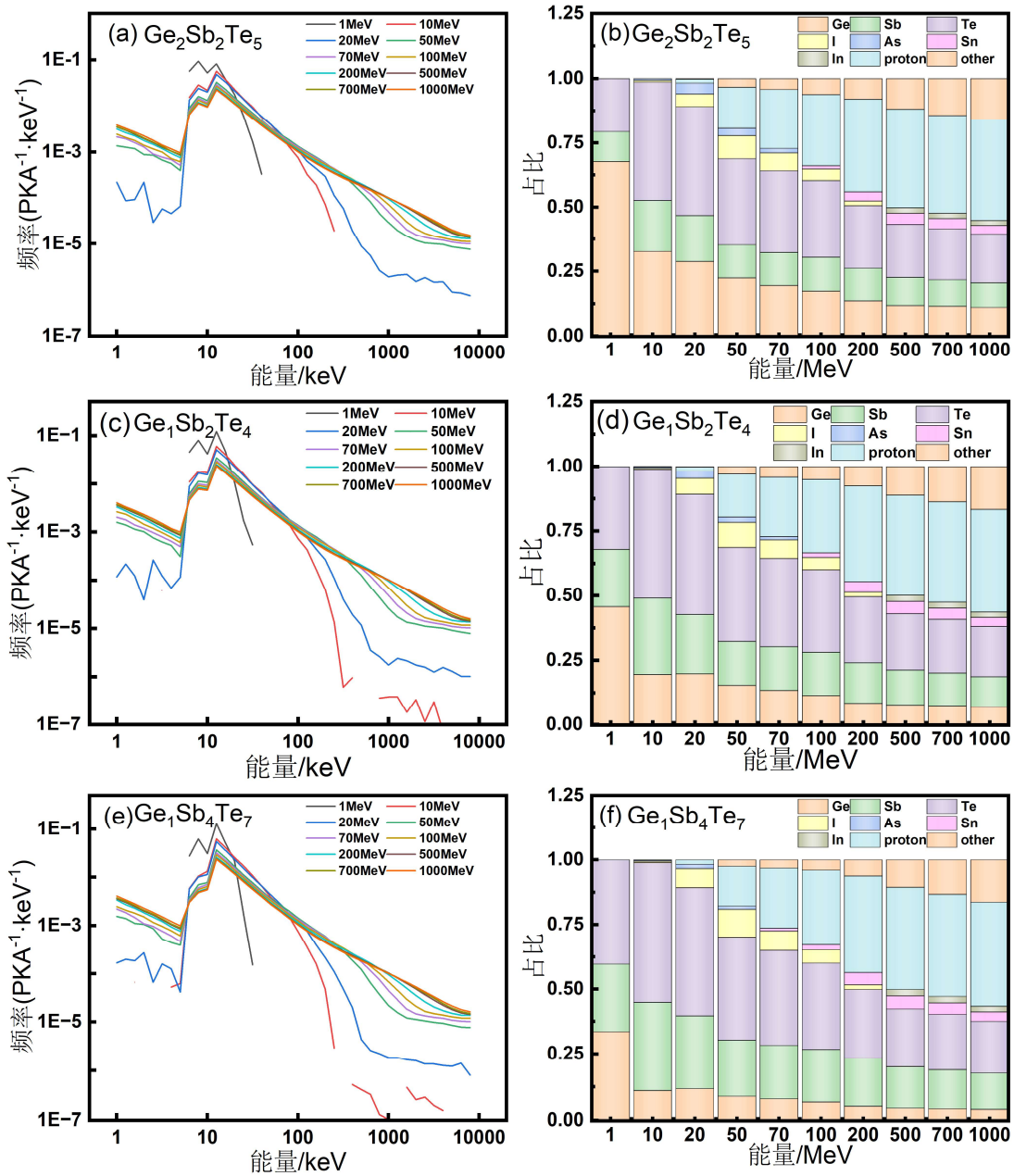


图 3 PKA 能量分布与种类占比 (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ PKA 能谱; (b) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ PKA 占比; (c) $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ PKA 能谱; (d) $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ PKA 占比; (e) $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 能谱; (f) $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ PKA 占比;

Fig. 3 Energy distribution and species proportion of PKA:(a) PKA energy spectrum of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; (b) PKA species proportion of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; (c) PKA energy spectrum of

Ge₁Sb₂Te₄; (d) PKA species proportion of Ge₁Sb₂Te₄; (e) PKA energy spectrum of Ge₁Sb₄Te₇; (f) PKA species proportion of Ge₁Sb₄Te₇

本文通过等射程模型获取了入射质子在三种 GST 合金中 PKA 的能量以及种类信息。排除了电子、gamma 等对 NIEL 无显著贡献的粒子，仅分析质子数或中子数大于等于 1 的 PKA，得到 PKA 在 1 keV~10 MeV 能量范围的能谱图与 PKA 占比图，如图 3 所示。图 3 (a)、图 3 (c) 和图 3 (e) 分别为三种 GST 合金 PKA 的能谱图，纵轴代表其能量分布概率密度。可以看出相同能量质子在三种 GST 合金的能谱图较为类似，总体分布向低能段 1~10 keV 以及高能段 100 keV~10 MeV 扩张，随着质子能量的上升高/低能段的概率上升。

从图 3 (c) 和图 3 (e) 可看出 10 MeV 曲线存在断点，断开部分为质子的能量分布，说明 Ge₁Sb₂Te₄ 和 Ge₁Sb₄Te₇ 在 10 MeV 时 PKA 中出现极少部分次级质子，这可能是由于 Sb₂Te₃ 组分占比提升，核反应截面增大，非弹性散射概率提升，使非弹性散射产生的次级质子能量分布更广。随着质子能量的增加，非弹性散射反应几率逐渐增大，取代弹性散射过程占据主体地位^[13]，核反应 PKA 占比不断上升能谱分布更广，相较于 1 MeV 的能量区间频率有所下降。

图 3 (b)、图 3 (d) 和图 3 (f) 为不同能量质子在 GST 合金中产生的 PKA 占比图，纵轴代表某元素 PKA 与 PKA 总数的比例。在 1 MeV 低能段，质子在 GST 合金中只发生弹性碰撞与库伦散射，无强子过程。此时 Ge、Te、Sb PKA 均为弹性碰撞产物，Ge 相较于 Te、Sb 更容易被质子碰撞出晶格点位置产生 Ge PKA，这是由于 Ge 原子核电荷数与原子质量低于 Sb、Te，质子与低核电荷数、低质量原子核碰撞时能量传递效率更高，更易克服原子离位阈值，从而导致 Ge PKA 产出占比更高。随着能量升高质子与靶材原子碰撞时核反应 PKA 种类高达几十种，

且 Ge、Sb、Te PKA 不完全由弹性碰撞产生，可通过 (p,n)、(p,2n)、(p,pn)、复合核裂变或散裂反应等反应仅改变中子数或使其进入激发态 (Ge₇₀[1215.540]、Sb₁₁₈[31.260]、Te₁₂₁[293.974]等)。这些 PKA 仍属于 Ge、Sb、Te PKA，此时核反应 PKA 主要是质子、Ge 同位素、Sb 同位素、Te 同位素等。在 500 MeV 及以上时，此时次级质子占比超过了其他三个靶原子的占比，说明随着能量的升高质子在 GST 合金内发生的级联碰撞会更加剧烈，核反应产生了超过半数的 PKA。这与文献[7]报道的趋势类似，且 GST 合金受到高能质子辐照时更易发生核反应产生次级质子。

综上所述，随着质子能量的增加，非弹性碰撞概率增加，逐渐取代弹性碰撞，成为质子与 GST 合金相互作用的主要方式。不同能量区间的 PKA 在组成、占比和能量分布上呈现显著差异：低能 (1 MeV) 以 Ge、Sb、Te PKA 为主要构成，高能 (500 MeV~1000 MeV) 以次级质子占比最高。这种差异直接影响位移损伤的起始与演化过程，为后续分析 GST 合金的 NIEL 和辐照损伤机制提供 PKA 层面的关键依据。

3.2 不同能量质子轰击 GST 的位移损伤分析

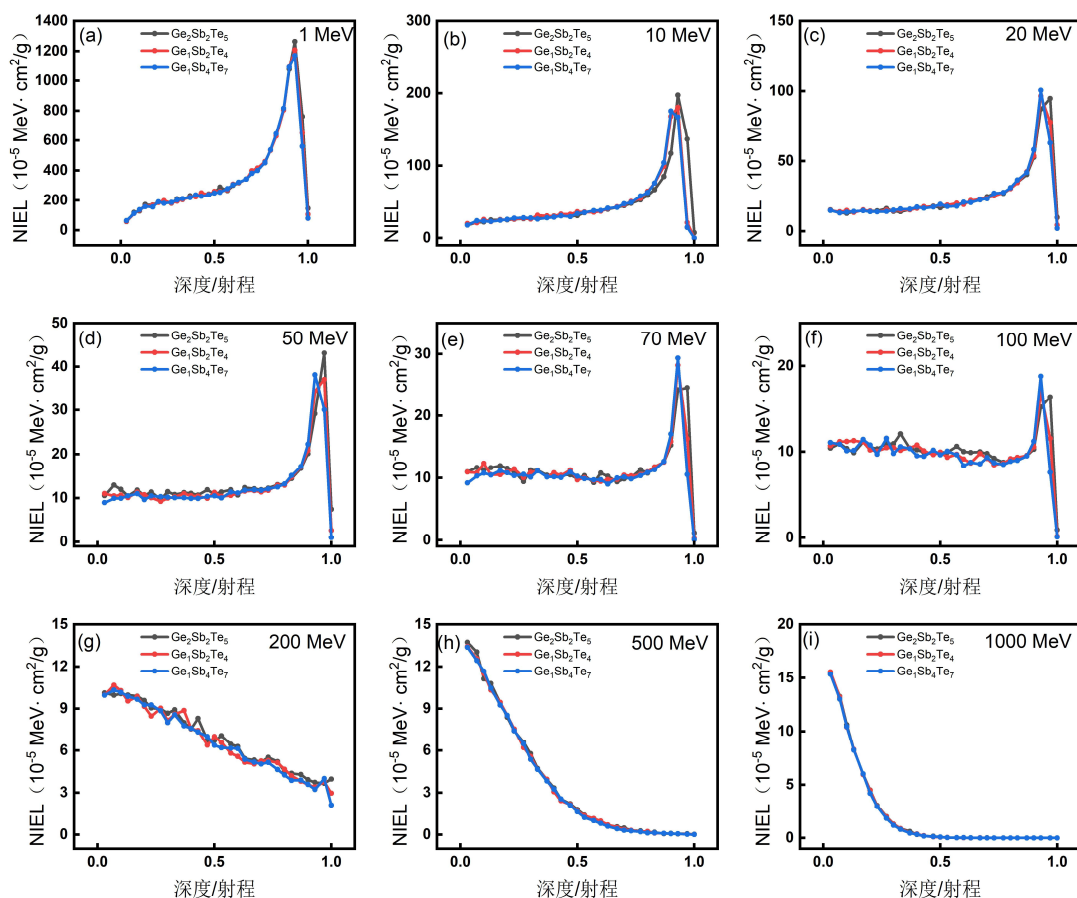


图 4 1~1000 MeV 质子在 GST 合金中的 NIEL 随深度的分布图 (a) 1 MeV 质子;
 (b) 10 MeV 质子; (c) 20 MeV 质子; (d) 50 MeV 质子; (e) 70 MeV 质子;
 (f) 100 MeV 质子; (g) 200 MeV 质子; (h) 500 MeV 质子; (i) 1000 MeV 质
 子

Fig. 4 Distribution of NIEL of 1~1000MeV Protons in GST alloy as a function of
 Depth:(a) 1 MeV proton; (b) 10 MeV proton; (c) 20 MeV proton; (d) 50 MeV proton;
 (e) 70 MeV proton; (f) 100 MeV proton; (g) 200 MeV proton; (h) 500 MeV proton; (i)
 1000 MeV proton

基于上述对质子入射 GST 合金的 PKA 信息, 进一步探究 PKA 在 GST 合金
 中的 NIEL 值与入射深度的关联。按质子射程划分成 30 个等距的区间, 得到不

同能量质子在三种 GST 合金中产生 NIEL 的深度分布趋势，如图 4 所示。由于 700 MeV 趋势类似未展示。三种 GST 合金的 NIEL 分布趋势类似，说明 GeTe 和 Sb₂Te₃ 的占比对 NIEL 的深度分布影响较小。质子能量为 1~100 MeV 时，NIEL 随深度的增加缓慢上升，在射程末端急剧升高达到最大值后，有一个巨大的回落，形成明显的布拉格峰^[4,11,13]，如图 4 中 (a) - (f) 所示。原因在于入射质子的能量损失与质子动能是反比关系，接近射程末端，质子动能非常小而库伦弹性散射发生的概率急剧升高使得非电离能量损失最大。比较相同深度占比（质子入射深度与射程的比值）处的 NIEL 值，发现 NIEL 值随质子能量的增加而减小，而后再逐渐趋于稳定。推论可知，对于相同厚度的薄靶，1 MeV 质子产生的 NIEL 值远高于 10~1000 MeV 质子产生的 NIEL 值。由于低能质子以弹性库伦散射为主，能量主要沉积于靶材内部，产生的 PKA 对位移损伤的贡献更显著；而高能质子能量传递路径更分散，位移损伤效率降低，进一步说明在相变存储器抗辐射加固设计中，低能质子诱发的位移损伤不容忽视。

质子能量为 200~1000 MeV 时，分布曲线呈现出另一种形状，NIEL 随着深度的增加而缓慢下降，布拉格峰不明显，如图 4 中 (g) - (i) 所示。这是由于高能质子入射过程中，在射程前端产生大量核反应 PKA，贡献了大量的损伤能，导致趋势改变^[13]；同时，高能粒子的纵向射程歧离加剧，进一步驱动能量沉积区间向材料近表面偏移。故随着入射质子能量上升，布拉格峰位置由射程末端逐步向表层迁移，损伤富集区域随之前移。

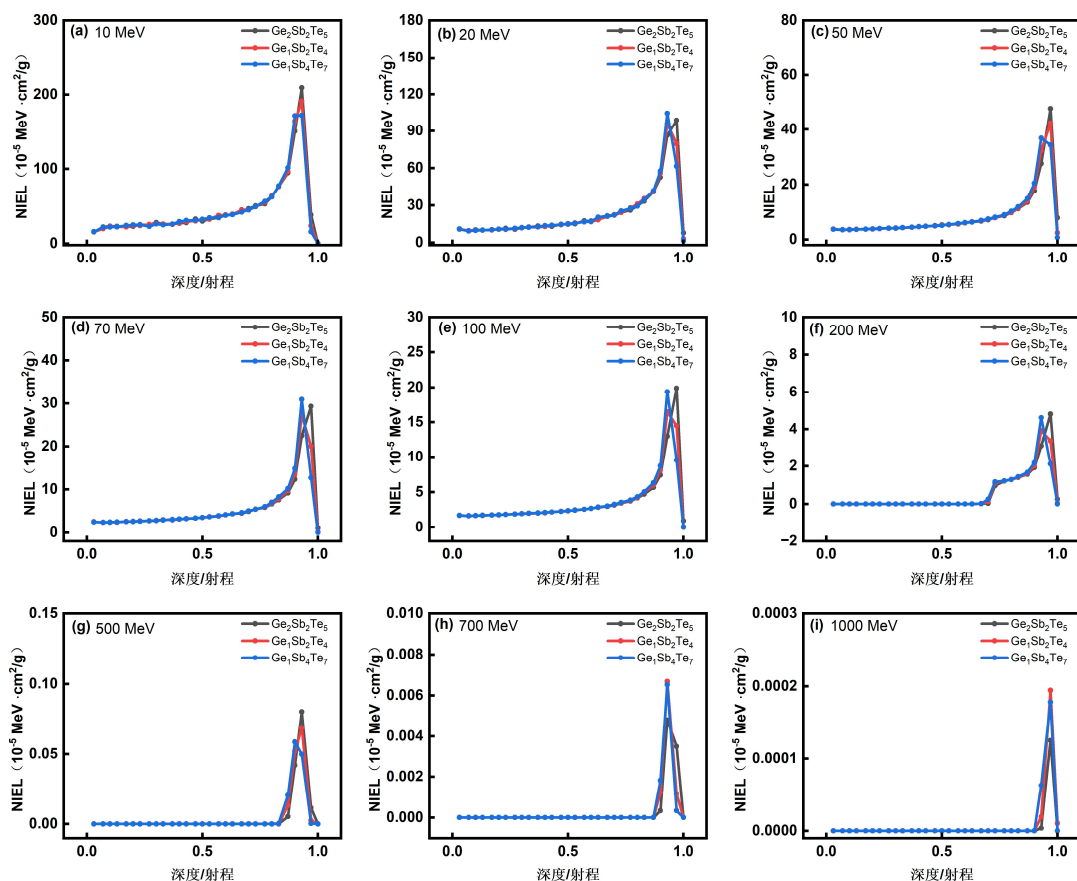


图 5 仅库伦散射模型的 NIEL 随深度的分布图 (a) 10 MeV 质子; (b) 20 MeV 质子; (c) 50 MeV 质子; (d) 70 MeV 质子; (e) 100 MeV 质子; (f) 200 MeV 质子; (g) 500 MeV 质子; (h) 700 MeV 质子; (i) 1000 MeV 质子;

Fig. 5 Depth-dependent distribution of NIEL for only Coulomb scattering model:(a) 10 MeV proton; (b) 20 MeV proton; (c) 50 MeV proton; (d) 70 MeV proton; (e) 100 MeV proton; (f) 200 MeV proton; (g) 500 MeV proton;(h) 700 MeV proton; (i) 1000 MeV proton

为揭示低/高能质子的 NIEL 值随深度分布的差异, 通过仅库伦散射模型来获取 NIEL 值与深度的关系, 如图 5 所示。由于 1 MeV 的质子产生的非电离能量损失绝大多数由库伦散射提供, 故不再展示, 如图 4 (a)。在低能情况下, 库伦散射产生的 NIEL 占绝大部分, 故布拉格峰明显, 如图 5 (a) - (e) 所示。这与

文献[7]、文献[13]报道的结论是相同的。

较高能质子（200~1000 MeV）库伦散射的贡献随着能量升高而下降，如图 5 (f) - (i) 所示。说明此时的强子物理模型对应的核反应截面显著上升，由强子过程贡献的 NIEL 占据主导地位。值得注意的是，在靶材前端，NIEL 值几乎由非弹性碰撞产生的 PKA 所贡献，而通过库伦散射机制产生的 PKA 较少，贡献的 NIEL 急剧衰减，其占比可忽略不计。入射质子在向靶材内部贯穿的过程中，通过弹性散射与非弹性散射协同作用产生 PKA，但多数高能质子在射程前端通过强子过程发生能量沉积与核相互作用，无法抵达射程末端，仅有少量质子能够在历经多轮级联碰撞并沉积大部分能量后，入射至靶材末端区域。说明高能质子更易在表面发生核反应，导致绝大多数高能质子在浅层区域完成能量沉积与核相互作用，仅少量粒子经多级能量耗散后到达靶材深部，进而使库伦散射主导的布拉格峰被强子过程的 NIEL 分布掩盖，宏观表现不显著。

综上，随着质子能量升高，强子过程愈发显著，非弹性碰撞产生的 PKA 数目随质子能量增加逐渐开始占主导地位，这与图 3 (b)、图 3 (d) 和图 3 (f) 中出现 PKA 种类分布产生差异相互对应，核反应 PKA 主要在材料表面产生。

3.3 不同屏蔽层对 GST 层中非电离能量损失的影响

为明确添加 W 或 SiO₂ 屏蔽层时质子在 GST 层中产生的 NIEL 影响规律，通过添加屏蔽层的薄靶模型，获取质子在 GST 层产生的 NIEL 值，如图 6 (a)-(c) 所示。由于高能质子射程过大，对薄靶模型的 NIEL 影响较小，因此仅考虑 1~100 MeV 质子的情况。图 6 给出了不同厚度的 W 和 SiO₂ 屏蔽层对质子在三种 GST 合金中产生的 NIEL 随质子能量的变化曲线。当屏蔽层为 200 nm 时，在低能情

况下库伦弹性散射的反应截面高，质子在屏蔽层中引发库伦弹性散射等物理过程时，沉积部分能量并撞出 PKA。该 PKA 与质子共同入射至 GST 层后，使 GST 层内产生的非电离能量损失增大，说明当屏蔽层较薄时，无法有效防护。

当屏蔽层厚度为 6 μm 时，不同屏蔽层材料对 GST 层中 NIEL 的影响表现出显著差异。屏蔽层为 SiO_2 时，GST 层的 NIEL 值升高。原因是低能质子穿过 SiO_2 层进入 GST 层时仍具有较高的动能，同时质子在屏蔽层中通过库伦散射产生大量 PKA，两者的协同作用使得 NIEL 值上升。与之相反，6 μm 的 W 屏蔽层可显著降低 1 MeV 质子在 GST 层中的 NIEL。原因是 W 的高原子序数与高密度特性，使其内部的核阻止本领显著增强，绝大多数低能质子在 W 层中通过弹性散射完成能量沉积并滞留，仅少量低能质子与 PKA 穿透至 GST 层，有效抑制了位移损伤的产生，实现对 GST 层的防护。

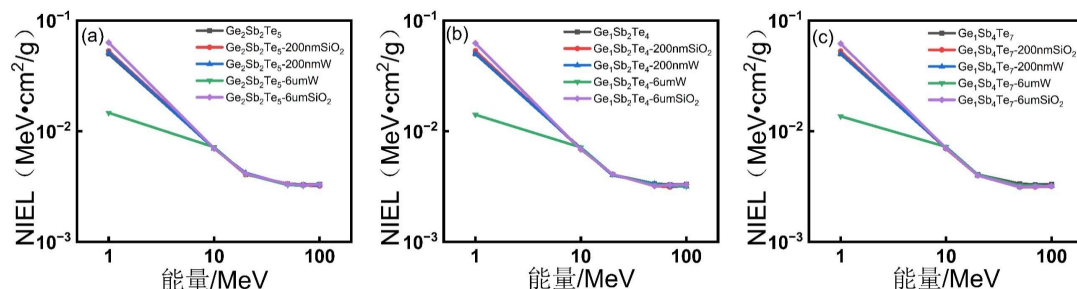


图 6 1~100 MeV 质子经屏蔽层后 GST 层的非电离能量损失值比较 (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$;
(b) $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$; (c) $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$

Fig. 6 Comparison of the value of NIEL in GST layers after 1~100 MeV proton transmission through the shielding layer:(a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; (b) $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$; (c) $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$

4 结 论

本文采用蒙特卡罗模拟方法，研究了 1~1000 MeV 质子在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 三种合金中引发的位移损伤效应。结合 NIEL 值随质子能

量的演化规律，进一步分析了 PKA 能谱、各成分占比及 NIEL 的深度分布特征，阐释了伪二元 GST 合金中 GeTe 与 Sb₂Te₃ 占比变化导致 NIEL 值改变的内在原因。研究表明，1 MeV 质子产生的 NIEL 值最大，高于其他能量质子所产生的晶格位移损伤。

GST 合金成分占比与质子能量共同影响位移损伤的程度与特征。在 Ge₂Sb₂Te₅、Ge₁Sb₂Te₄、Ge₁Sb₄Te₇ 合金体系中，随 GeTe 占比降低、Sb₂Te₃ 占比升高，NIEL 值呈现下降趋势；质子能量越高，其发生核反应的占比越高，PKA 的种类也越丰富，且 Ge₂Sb₂Te₅ 产生次级质子所需的能量较 Ge₁Sb₂Te₄、Ge₁Sb₄Te₇ 高出约 10 MeV。低能条件下弹性碰撞占主导作用，高能条件下质子发生核反应的概率则逐步提升并占据主导地位。

质子能量对 NIEL 深度分布特征具有显著调控作用，且不同能量区间呈现差异化规律。1~100 MeV 质子辐照 GST 合金时，相同相对深度处的 NIEL 值随质子能量升高而减小，且均会在质子射程末端形成布拉格峰；在 200~1000 MeV 质子辐照条件下，NIEL 的分布随质子能量升高逐渐向射程前部偏移，因库伦散射截面相对较小，布拉格峰并不明显。

屏蔽层材料与厚度可调控 GST 合金抗质子辐照性能，且不同屏蔽材料防护能力差异显著。在屏蔽层厚度相同的条件下，低能质子辐照时，钨屏蔽层降低 GST 层非电离能量损失的效果优于二氧化硅屏蔽层，体现出不同材料的质子屏蔽能力存在显著差异；当钨屏蔽层厚度增至 6 μm 时，大部分入射低能质子的能量会沉积于屏蔽层内部，可有效降低传递至 GST 层的非电离能量损失，进而显著提升 GST 合金对低能质子的抗辐照性能。基于本文研究基础，未来可进一步结合分子动力学模拟与器件级辐照实验，深入探究辐致缺陷的演化动力学及其对 PCM 器

件可靠性（如疲劳寿命、电阻漂移）的影响机制，为航天级 PCM 器件的抗辐照加固提供更完整的理论依据。

参考文献

- [1] Syed G S, Le Gallo M, Sebastian A 2025 *Chem. Rev.* **125** 5163
- [2] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824
- [3] Ma Y, Zhang P J, Xu X L, Chen X, Yi X H 2023 *Microelectron.* **53** 272 (in Chinese)
[马羽, 张培健, 徐学良, 陈仙, 易孝辉 2023 微电子学 **53** 272]
- [4] Xing T, Liu S H, Wang X, Wang C, Zhou J Y, Zhang X M, Chen W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 162401(in Chinese) [邢天, 刘书焕, 王炫, 王超, 周俊焯, 张锡民, 陈伟 2025 物理学报 **74** 162401]
- [5] Srour J R, Palko J W 2013 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60** 1740
- [6] Robinson M T, Torrens I M 1974 *Phys. Rev. B* **9** 500
- [7] Akkerman A, Barak J 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **260** 529
- [8] Jun I 2001 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48** 162
- [9] Allison J, Amako K, Apostolakis J, Araujo H, Arce Dubois P, Asai M, Barrand G, Capra R, Chauvie S, Chytrcek R, Cirrone G A P, Cooperman G, Cosmo G, Cuttone G, Daquino G G, Donszelmann M, Dressel M, Folger G, Foppiano F, Generowicz J, Grichine V, Guatelli S, Gumplinger P, Heikkinen A, Hrivnacova I, Howard A, Incerti S, Ivanchenko V, Johnson T, Jones F, Koi T, Kokoulin R, Kossov M, Kurashige H, Lara V, Larsson S, Lei F, Link O, Longo F, Maire M, Mantero A, Mascialino B, McLaren I, Mendez Lorenzo P, Minamimoto K, Murakami K, Nieminen P, Pandola L, Parlati S, Peralta L, Perl J, Pfeiffer A, Pia M G, Ribon A,

Rodrigues P, Russo G, Sadilov S, Santin G, Sasaki T, Smith D, Starkov N, Tanaka S, Tcherniaev E, Tomé B, Trindade A, Truscott P, Urban L, Verderi M, Walkden A, Wellisch J P, Williams D C, Wright D, Yoshida H 2006 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **53** 27

[10] Allison J, Amako K, Apostolakis J, Arce P, Asai M, Aso T, Bagli E, Bagulya A, Banerjee S, Barrand G, Beck B R, Bogdanov A G, Brandt D, Brown J M C, Burkhardt H, Canal P, Cano-Ott D, Chauvie S, Cho K, Cirrone G A P, Cooperman G, Cortés-Giraldo M A, Cosmo G, Cuttone G, Depaola G, Desorgher L, Dong X, Dotti A, Elvira V D, Folger G, Francis Z, Galoyan A, Garnier L, Gayer M, Genser K L, Grichine V M, Guatelli S, Guèye P, Gumplinger P, Howard A S, Hřivnáčová I, Hwang S, Incerti S, Ivanchenko A, Ivanchenko V N, Jones F W, Jun S Y, Kaitaniemi P, Karakatsanis N, Karamitros M, Kelsey M, Kimura A, Koi T, Kurashige H, Lechner A, Lee S B, Longo F, Maire M, Mancusi D, Mantero A, Mendoza E, Morgan B, Murakami K, Nikitina T, Pandola L, Paprocki P, Perl J, Petrović I, Pia M G, Pokorski W, Quesada J M, Raine M, Reis M A, Ribon A, Ristić Fira A, Romano F, Russo G, Santin G, Sasaki T, Sawkey D, Shin J I, Strakovsky I, Taborda A, Tanaka S, Tomé B, Toshito T, Tran H N, Truscott P R, Urban L, Uzhinsky V, Verbeke J M, Verderi M, Wendt B L, Wenzel H, Wright D H, Wright D M, Yamashita T, Yarba J, Yoshida H. 2016 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **835** 186

[11] Bai Y R, Li P, He H, Liu F, Li W, He C H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 052401(in Chinese)[白雨蓉, 李培, 何欢, 刘方, 李薇, 贺朝会 2024 *物理学报* **73** 052401]

- [12] Yang W T, Wu Y C, Xu R M, Shi G, Ning T, Wang B, Liu H, Guo Z J, Yu S L, Wu L S 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 232402 (in Chinese) [杨卫涛, 武艺琛, 许睿明, 时光, 宁提, 王斌, 刘欢, 郭仲杰, 喻松林, 吴龙胜 2024 物理学报 **73** 232402]
- [13] He H, Bai Y R, Tian S, Liu F, Zang H, Liu W B, Li P, He C H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 052402 (in Chinese) [何欢, 白雨蓉, 田赏, 刘方, 臧航, 柳文波, 李培, 贺朝会 2024 物理学报 **73** 052402]
- [14] Vogel T, Zintler A, Kaiser N, Guillaume N, Lefèvre G, Lederer M, Serra AL, Piros E, Kim T, Schreyer P, Winkler R, Nasiou D, Revello Olivo R, Ali T, Lehninger D, Arzumanov A, Charpin-Nicolle C, Bourgeois G, Grenouillet L, Cyrille MC, Navarro G, Seidel K, Kämpfe T, Petzold S, Trautmann C, Molina-Luna L, Alff L 2022 *ACS Nano* **16** 14463
- [15] Kanda N, Thakur A, Singh F, Singh A P 2016 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **374** 221
- [16] Gasperin A, Paccagnella A, Schwank J R, Vizkelethy G, Ottogalli F, Pellizzer F 2008 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55** 3189
- [17] Rao K, Wang Y H, Liu F R, Ali Z, Ma Q L, Wang F Y, Ma Y Q 2024 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **71** 1300
- [18] Zhou D, Wu L C, Guo Q, Peng C, He C F, Song Z T, Rao F, Li Y D, Xi S B 2013 *J. Alloys Compd.* **575** 229
- [19] Ali Z, Liu F R, Wang Y H, Rasool H G, Wang F Y, Li T 2025 *Vacuum* **233** 113983
- [20] He H, Zhao J L, Byggmästar J, He R, Nordlund K, He C H, Djurabekova F 2024 *Acta Mater.* **276** 120087

- [21] Mendenhall M H, Weller R A 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **227** 420
- [22] Ye E L, Lai Y F, Shen C X, Hou Y J, Nan H J 2025 *Radiat. Phys. Chem.* **228** 112417
- [23] Jun I, Kim W, Evans R 2009 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **56** 3229
- [24] Tylka A J, Adams J H, Boberg P R, Brownstein B, Dietrich W F, Flueckiger E O, Petersen E L, Shea M A, Smart D F, Smith E C 1997 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **44** 2150
- [25] Jun I, Xapsos M A, Messenger S R, Burke E A, Walters R J, Summers G P, Jordan T 2003 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **50** 1924
- [26] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P 2010 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **268** 1818

Simulation of displacement damage induced by proton irradiation in germanium–antimony– tellurium phase change materials*

Peng Yousheng¹⁾ Zhang Yuexin¹⁾ You Shengyao¹⁾ Xiao Zheming¹⁾ Yu Niannian^{2)†}

1) (International School of Materials Science and Engineering (School of Materials and Microelectronics), Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

2) (School of Physics and Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract

Germanium-antimony-tellurium (GST) alloys have emerged as dominant functional storage materials for phase change memory (PCM) due to their reversible crystalline-amorphous phase transition, outstanding thermal stability and reliable data retention capability. Driven by the booming development of the commercial satellite industry, PCM devices are confronted with severe reliability threats originating from space radiation environments. Specifically, the displacement damage effect induced by proton irradiation has been regarded as a critical factor deteriorating the storage performance and long-term service stability of phase-change materials. In this work, Geant4 Monte Carlo simulation was adopted to systematically explore the displacement damage effects of three typical GST alloys under proton irradiation in the energy range of 1~1000 MeV. Physical interactions including elastic and inelastic collisions between incident protons and target materials were numerically simulated, and key parameters of primary knock-on atoms (PKAs), the magnitude of non-ionizing energy loss (NIEL) and its in-depth distribution characteristics were quantitatively obtained. The simulation results demonstrate that 1 MeV protons yield the maximum NIEL, leading to non-negligible lattice displacement damage within GST materials. The nuclear reaction probability of incident protons increases monotonically with the elevation of proton energy. For protons with energies of 1~100 MeV,

distinct Bragg peaks can be observed at the terminal range in NIEL depth distributions, and the peak positions gradually shift forward as proton energy increases. In contrast, protons with energies of 200~1000 MeV exhibit unremarkable Bragg features due to the reduced Coulomb scattering cross-section. In this energy interval, NIEL is primarily concentrated in the front range and declines with the increase of proton energy. Furthermore, the introduction of shielding layers can effectively modulate the NIEL deposition induced by low-energy protons in GST layers through the synergistic effects of shielding material species and layer thickness. At identical thicknesses, tungsten (W) shielding layers possess a superior NIEL mitigation capability compared to silicon dioxide (SiO₂). Notably, a 6 μm-thick tungsten shielding layer can significantly suppress the proton-induced displacement damage in GST alloys.

Keywords : Germanium-antimony-tellurium; Phase change materials; Geant4; Displacement damage; Shielding layer

PACS: 24.10.Lx,61.80.-x,61.82.Fk

* This work was financially supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 104972025KFYjc0089).

† Corresponding author.E-mail: niannianyu@whut.edu.cn

The first author.E-mail: youshengpeng@whut.edu.cn