

Středoškolská odborná činnost 2007/2008
Obor 03 – Chemie

**Optické a elektrické vlastnosti tenké vrstvy $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$
pro netěkavé paměti**

Autor:

Soňa Boháčová, 8.ročník
Gymnázium Dašická 1083
Pardubice 53009

Vedoucí práce:

Prof. Ing.Miloslav Frumar DrSc.
Katedra obecné a anorganické chemie a
Výzkumné centrum LC523
Fakulta chemicko-technologická Univerzita
Pardubice

Prohlašuji, že použité prameny uvádím v seznamu použité literatury, a že citace jsou v textu řádně označeny.

Anotace

Práce se zabývá zkoumáním vlastností tenké vrstvy materiálu $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ z hlediska jeho možného použití pro optické a elektronické paměti. Elektrický odpor amorfni vrstvy byl měřen pomocí van der Pauwovy metody za postupného zvyšování teploty a byla určena teplota fázové přeměny na krystalickou fázi. Dále byla měřena optická reflektivita obou fází. Porovnání zjištěných hodnot s dnes používaným materiálem naznačuje vhodnost použití zkoumaného materiálu pro elektronické paměti. Je však nutné podrobnější zkoumání rychlosti fázové změny a reprodukovatelnosti hodnot při větším počtu cyklů fázových přeměn.

Obsah

Anotace	3
Poděkování	5
Seznam použitých zkratk	6
1. Úvod	7
2. Teoretická část:	
2.1 Optické paměti	8
2.2 Elektronické paměti	10
3. Experimentální výzkum vrstvy:	
3.1 Příprava vrstvy	12
3.2 Měření elektrického odporu van der Pauwovou metodou	14
3.3 Měření optické reflektivity	15
3.4 Výsledky	16
3.5 Diskuze a závěr	20
Použitá literatura	21

Poděkování

Práce byla zpracována díky finanční podpoře Grantové Agentury České republiky v rámci projektu GA 203/05/0524. Poděkování patří Výzkumnému centru LC523 Univerzity Pardubice a projektu Evropské unie CAMELS, zvláště pak Martinu Hrdličkovi a Janu Přikrylovi z katedry anorganické chemie.

Seznam použitých zkratek

CAMELS	chalcogenide memory for multi-level storage
VHS	video home system
CD	compact disc
DVD	digital versatile disc
RAM	random access memory
CD-R	compact disc recordable
DVD-R	digital versatile disc recordable
HD-DVD	hard disc
$\Delta R_{\text{opt.}}$	rozdíl optických reflektivit amorfnní a krystalické fáze
R_s	plošný odpor
BD-RW	blue-ray disc rewritable

1 Úvod

Rozvoj informačních technologií v druhé polovině 20. století s sebou přinesl potřebu zaznamenávat a uchovávat data. Dříve používané magnetické paměti jako je disketa a VHS kazeta byly nahrazeny CD a DVD disky, které patří mezi optické paměti. Jejich hlavní výhodou je, že opětovné čtení dat nezhoršuje kvalitu záznamu narozdíl od magnetických pamětí. Další rozšířený druh pamětí představují elektronické paměti typu RAM a FLASH.

Dnes se jak pro optické, tak pro elektronické paměti používají materiály na bázi teluridů, z nichž nejlepší vlastnosti byly doposud objeveny u vrstvy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Požadavek vyšší kapacity, vyšší stability, vyšší rychlosti zápisu a možnosti data opakovaně přepisovat vede k hledání nových materiálů vhodných pro optické a elektronické paměti [1].

Hledání nových materiálů mě zaujalo, a tak jsem využila příležitosti účastnit se experimentálního výzkumu prací s vrstvou o složení $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$.

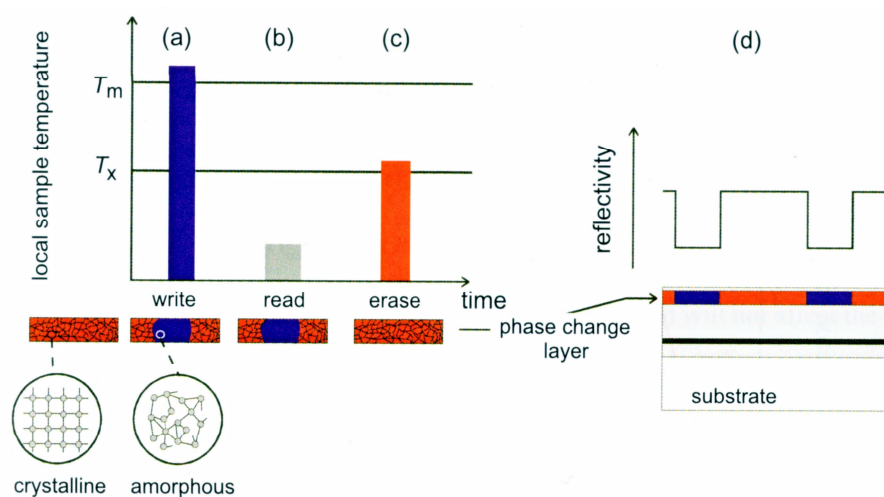
2 Teoretická část

2.1 Optické paměti

Optické paměti využívají pro zápis, čtení a případné přepisování dat laserový paprsek, který rozpozná data kódovaná ve dvojkové soustavě podle rozdílné optické reflektivity.

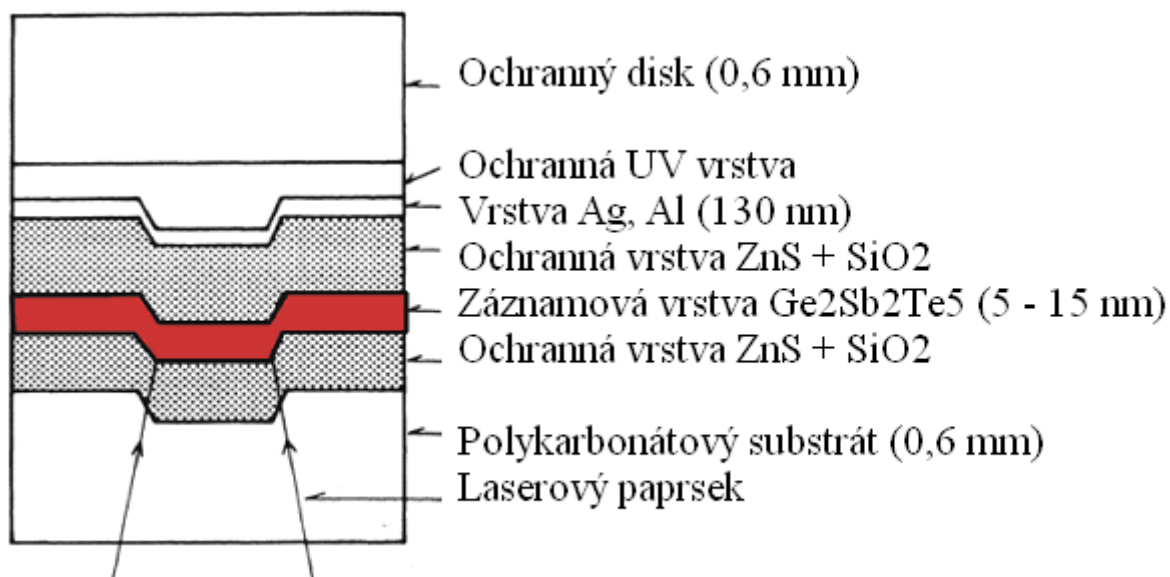
Nejrozšířenější optické paměti představuje CD-R a DVD-R s možností jednoho zápisu. Záznamová vrstva je tvořena organickým barvivem, které se při zápisu dat v místě působení paprsku odpaří.

Přepisovatelná média využívají materiály na bázi teluridů, kde při zápisu dochází k přeměně krystalické fáze na amorfni. Rozdílná optická reflektivita těchto dvou fází umožňuje čtení informace. [2, 3]



Obr.1 – Princip ukládání dat u přepisovatelných disků [3]

a) Při zápisu informace je krystalická vrstva působením intenzivního pulsu laserového paprsku místně roztavena. (T_m – teplota tání). Rychlé zchlazení odvodem tepla do okolního materiálu zabraňuje zpětné rekrytalizaci a místo zápisu zůstává amorfni. b) Pro čtení je intenzita paprsku nižší, aby nedocházelo k nežádoucímu ovlivnění záznamu. c) Při přepisu musí být intenzita paprsku dostatečná k ohřátí amorfniho záznamu na teplotu, při níž dojde k rekrytalizaci. (T_x – teplota krystalizace) d) Amorfni místa zápisu mají nižší reflektivitu než krystalické okolí.



Obr.2 - Schématické zobrazení příčného řezu DVD diskem

Záznamová vrstva (červená) je chráněna nevodivou izolační vrstvou ZnS + SiO₂. Reflektor (odrazivá vrstva kovu Ag, Al, Au) zvyšuje účinnost laserového paprsku. Mechanickou pevnost zajišťují dva polykarbonátové disky (u CD disků je pouze jeden polykarbonátový disk dvojnásobné tloušťky) [5].

Tabulka 1: Přehled základních formátů optických disků [4]

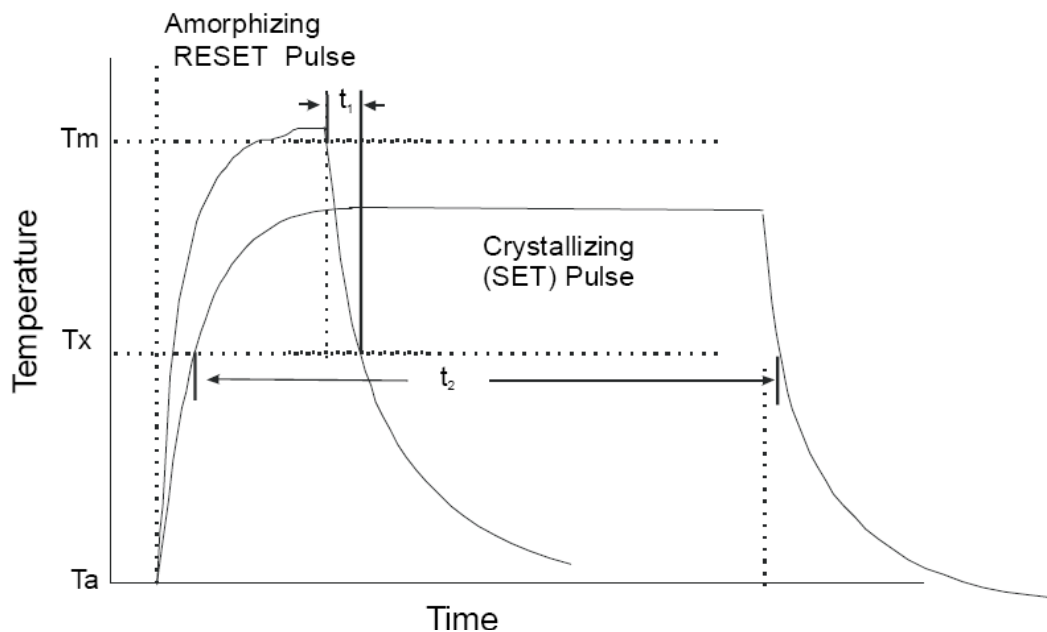
Parametr	Jednotka	CD	DVD		Blu-ray			HD-DVD	
Počet vrstev	-	1	1	2	1	2	4	1	2
Kapacita	GB	0,7	4,5	8	25	50	100	15	30
Maximální kapacita	GB	0,87	15,9		100			30	
Vlnová délka laseru	nm	790	650		405			405	
Hloubka záznamové vrstvy	mm	-	0,6		0,1			0,6	
Přenosová rychlost	Mbps	0,15 – 7,8	1,38 – 22,1		36 - 216			-	

2.2 Elektronické paměti

V informačních technologiích se dnes používají elektronické paměti typu RAM a FLASH, které jsou tvořeny křemíkovými obvody.

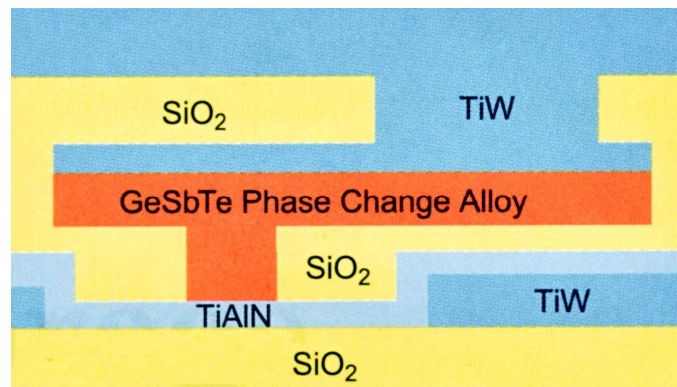
Nový typ elektronických pamětí PRAM (phase-change random access memory) využívá stejné materiály jako optické přepisovatelné disky, avšak pro zápis a čtení informace je klíčový podíl elektrického odporu amorfni a krystalické fáze záznamového média. Jejich výhoda spočívá v jednodušším výrobním procesu, větší paměťové kapacitě a tedy nižší energetické náročnosti provozu [3, 6].

Na rozdíl od optických pamětí, kde se informace zapisuje laserovým paprskem, jsou elektronické paměti programovány pulsem elektrického proudu.



Obr.3 - Princip programování elektronické paměti [5]

Amorfizace záznamového materiálu probíhá krátkým pulsem o vysoké intenzitě, při němž je dosaženo teploty tání (T_m), delším pulsem nižší intenzity je dosaženo teploty krystalizace (T_x)



Obr.4 - Schématický průřez paměťovou buňkou [3]

Buňka je tvořena spodní a horní elektrodou (TiAlN, TiW), které kontaktují záznamové médium (GeSbTe). Funkci izolátoru mezi buňkami plní vrstvy SiO₂. Paměťový čip se skládá z vysokého počtu izolovaných buněk, který určuje kapacitu paměti.

3 Experimentální výzkum vrstvy $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$

Předmětem práce bylo zkoumání fyzikálních vlastností vrstvy $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ s ohledem na její možné využití pro elektronické a optické paměti. Studované vlastnosti vrstvy $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ byly porovnávány s vrstvami materiálu $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, jehož vlastnosti byly doposud shledány nejvýhodnějšími. Hodnoty pro vrstvu $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ byly naměřeny na stejném pracovišti.

3.1 Příprava vrstvy

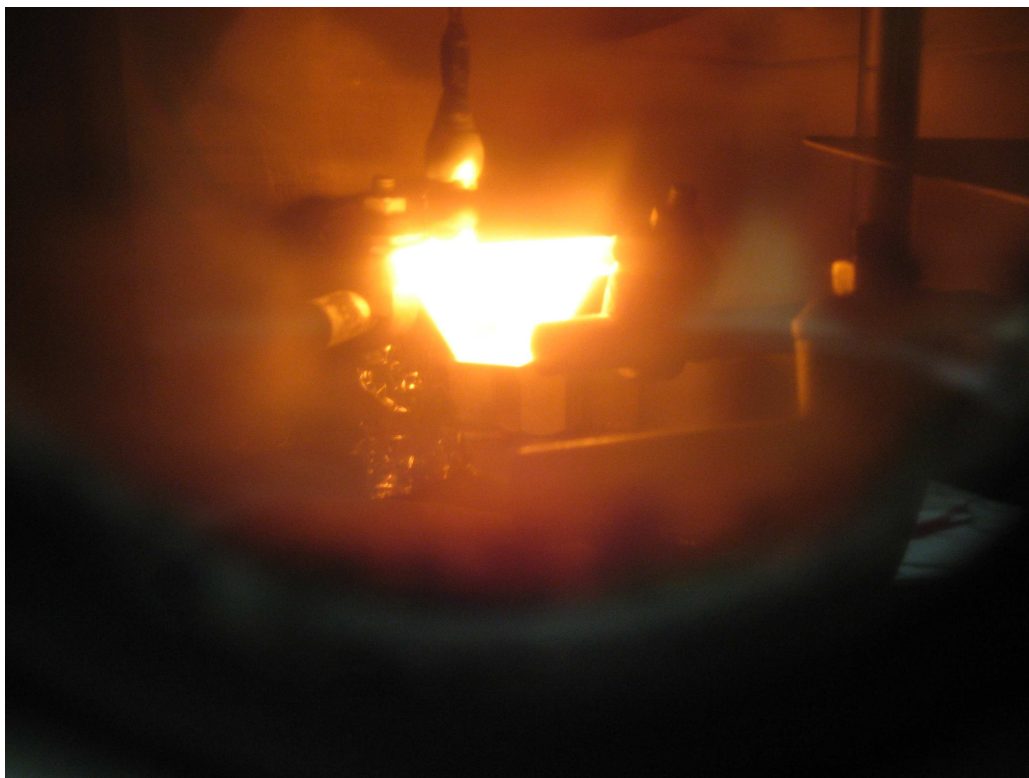
Výchozí materiál $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ byl připraven navážením předem vypočteného množství prvků o vysoké čistotě s přesností na 10^{-4} g do křemenné ampule. Po evakuaci (podtlak 10^{-3} Pa) a zatavení byla ampule vložena do kývací pece, kde při teplotě 750°C probíhala syntéza po dobu 24 hodin. Po ukončení syntézy byla ampule rychle zchlazena ponořením do studené vody. Vznikl polykrystalický materiál kovově černé barvy.

Tenká vrstva materiálu byla připravena metodou mžikového napařování. Před depozicí byl výchozí materiál namlet v achátovém mlýnku a proset přes sítko. Napařování probíhá ve vakuové aparatuře při tlaku $2 \cdot 10^{-4}$ Pa.



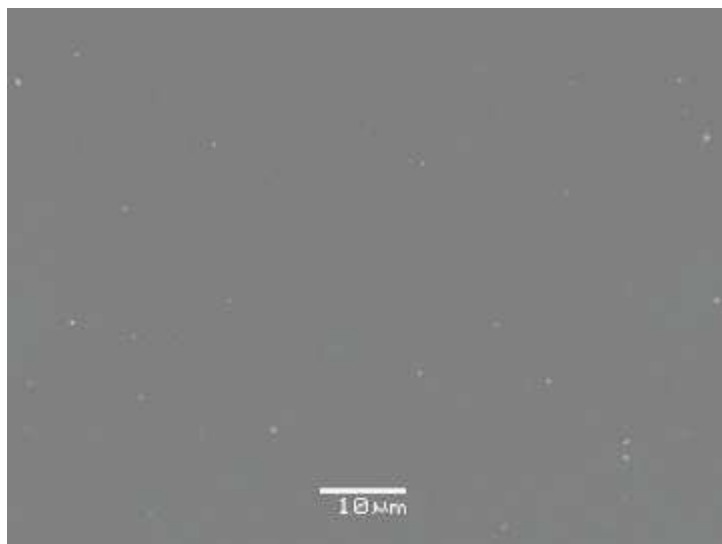
Obrázek 5: Vakuová napařovací aparatura

Pomocí vibračního zařízení je materiál dávkován do rozžhavené molybdenové lodičky, kde dochází k okamžitému odpaření.



Obrázek 6: Rozžhavená molybdenová lodička

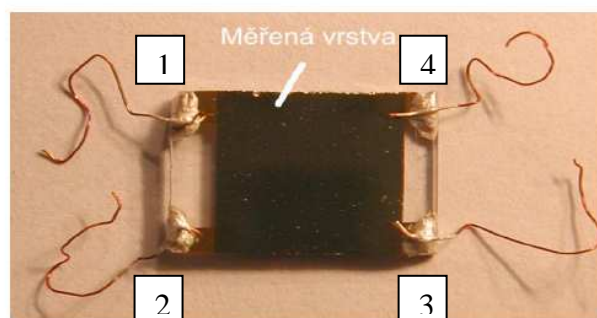
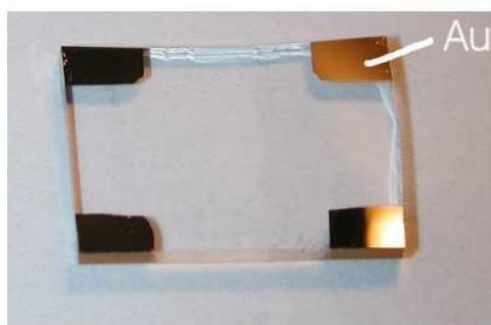
Vzniklé páry kondenzují na předem vyčištěných mikroskopických sklíčkách uchycených na pohybujících se planetách, které jsou umístěny nad lodičkou. Tloušťka a rychlost depozice vrstvy je měřena pomocí změny frekvence vibrace monokrystalické křemenné destičky. Výsledná amorfní vrstva měla tloušťku 75 nm. Složení vrstev bylo ověřeno metodou energo-disperzní rentgenové analýzy (EDAX). Povrch vrstvy byl snímkován rastrovacím elektronovým mikroskopem.



Obrázek 7 – Snímek povrchu amorfnní vrstvy $Sb_{80}Se_{20}$

3.2 Měření elektrického odporu van der Pauwovou metodou

Pro použitelnost materiálu pro elektronické paměti je důležitý podíl elektrického odporu amorfnní a krystalické fáze. Tento podíl se určuje měřením elektrického odporu za postupného zvyšování teploty van der Pauwovou metodou, která se běžně používá v polovodičovém průmyslu. Měření probíhá na tenké vrstvě materiálu se čtyřmi malými kontakty v rozích. Nejdříve prochází proud kontakty 1, 2 a na kontaktech 4, 3 je měřeno napětí. Poté proud prochází kontakty 2, 3 a napětí se měří na kontaktech 1, 4. Podle Ohmova zákona se určí odpory R_1 a R_2 . Vyřešením rovnice: $\exp(-\pi R_1/R_s) + \exp(-\pi R_2/R_s) = 1$ dostaneme plošný odpor R_s .



Obrázek 8 – Příprava vrstvy pro měření metodou van der Pauw

Příprava vrstvy k měření van der Pauwovou metodou spočívá v depozici vrstvy na sklíčko s předem připravenými zlatými kontakty v rozích (obr.8 vlevo), které jsou kontaktovány pomocí stříbrné pasty a měděných drátků (obr.8 vpravo) k měřicí sondě.

Měřicí aparatura byla sestavena z trubkové pece se zasunutým křemenným prstem, který umožňuje umístění měřicí sondy do ochranné inertní atmosféry (Ar plyn).

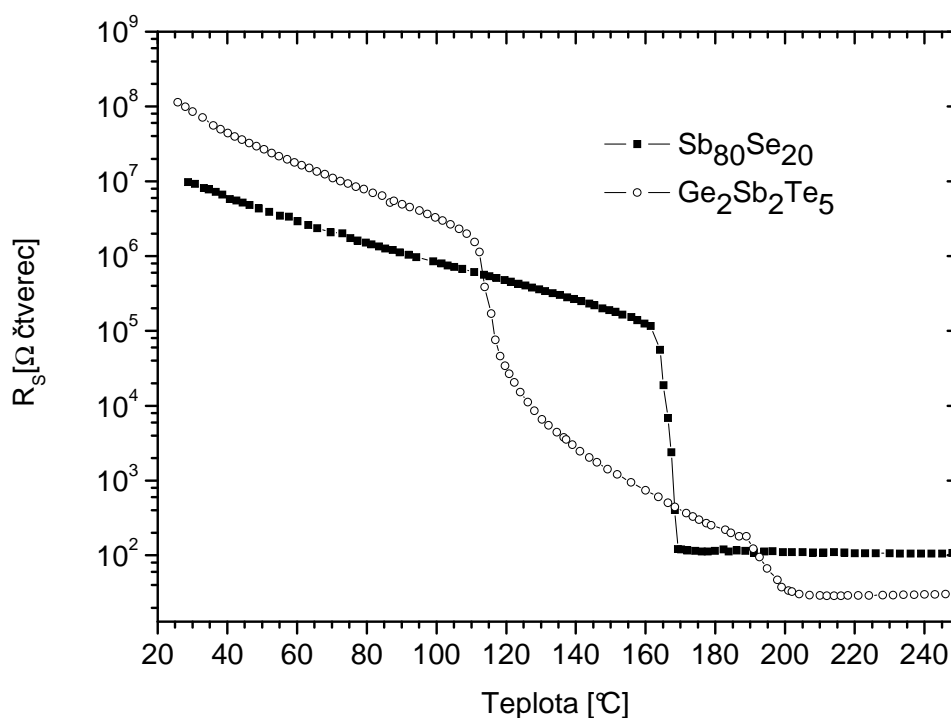
Měření probíhá od pokojové teploty, se zvyšující se teplotou dochází ke snižování elektrického odporu amorfnní vrstvy. Po dosažení teploty krystalizace dojde k fázové přeměně vrstvy a k skokovému snížení odporu vrstvy.

3.3 Měření optické reflektivity

Pro použitelnost materiálu pro optické paměti je důležitý rozdíl optické reflektivity amorfnní a krystalické fáze. Měření bylo provedeno na dvoupráskovém spektrofotometru JASCO V-570, vybaveného nástavcem pro měření reflektivity pod úhlem blízkým 90° v rozsahu vlnových délek 300 nm až 2000 nm. Referenčním vzorkem bylo hliníkové zrcátko. Měřena byla nejprve amorfnní vrstva, poté krystalická vrstva, která byla připravena temperací při teplotě 180°C po dobu 1 hodiny v inertní atmosféře.

3.4 Výsledky

Metodou mžikového napařování byla připravena amorfnní vrstva $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ o tloušťce 75 nm. Z výsledků EDAX analýzy vyplývá, že složení vrstvy bylo blízké výchozímu materiálu. Poměr Sb:Se byl 80,878:19,122. Ze snímku povrchu vrstvy je patrné, že vrstva je homogenní s přítomností malého počtu prachových částic. Měřením van der Pauwovou metodou byla zjištěna teplota fázové přeměny amorfnní vrstvy na krystalickou.



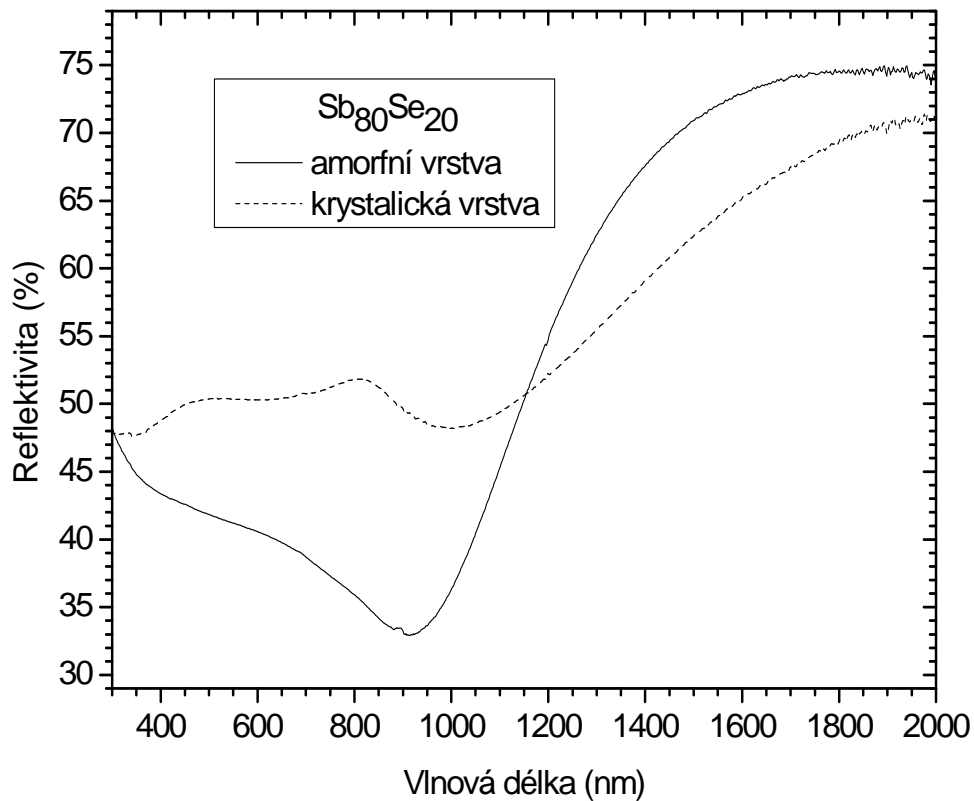
Graf 1: Závislost elektrického odporu na teplotě pro vrstvu $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Vrstva	t_c [$^{\circ}\text{C}$]	R_{s0}/R_{sA}	ΔR_{opt} [%]
$\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$	167,5	$1,02 \cdot 10^3$	5,563
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	116	$2,26 \cdot 10^2$	8,197
	196	5	nestanoveno

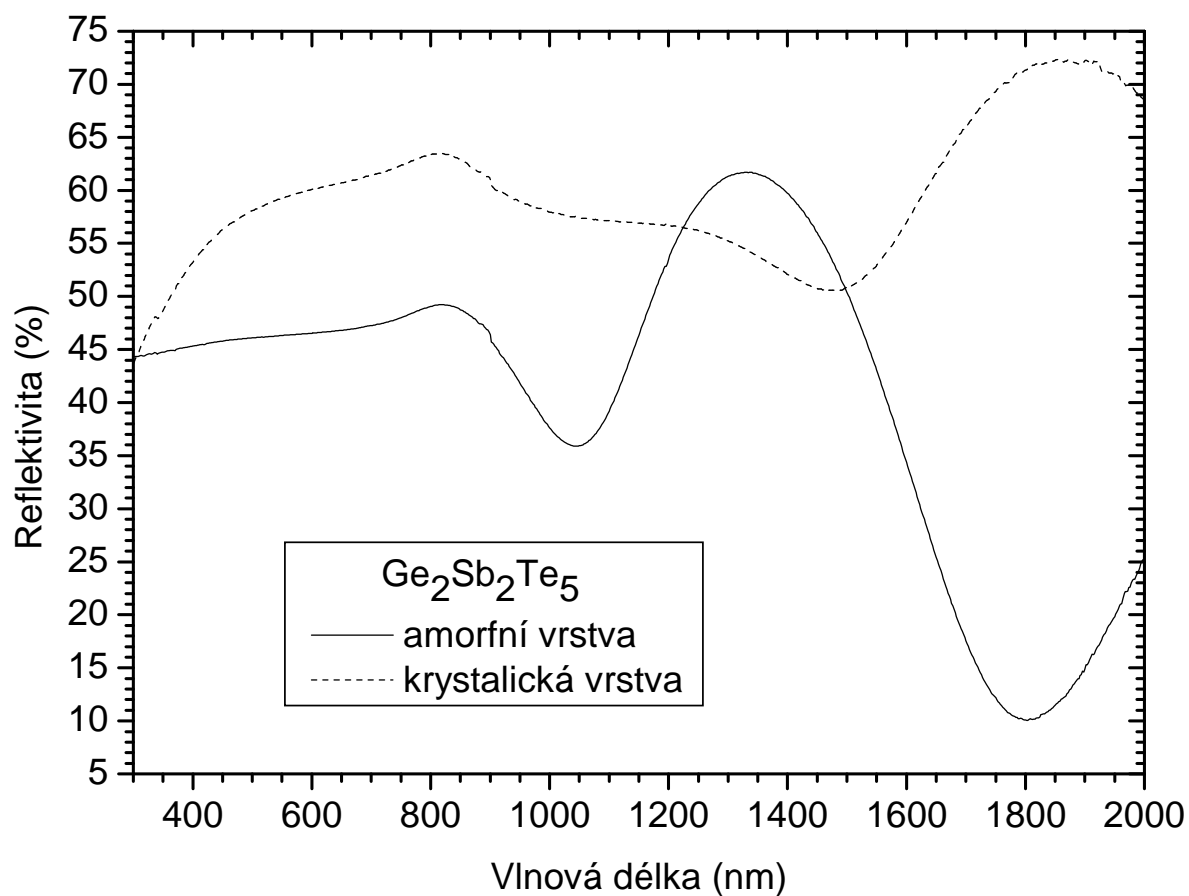
Tabulka 2: teploty fázových přeměn a hodnoty elektrických odporů amorfnních a krystalických fází.

V porovnání s prvním fázovým přechodem vrstvy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ má vrstva $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ větší podíl elektrického odporu fázového přechodu, který probíhá při vyšší teplotě. Obě charakteristiky naznačují vhodnost použití materiálu $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$

pro elektronické paměti. Na křivce elektrického odporu $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ zobrazené na grafu je patrný druhý fázový přechod při teplotě 196°C , při němž dochází k přeměně krystalické kubické fáze na krystalickou hexagonální fázi. Podíl elektrických odporů odpovídající druhé fázové přeměně je malý, a proto se v pamětech nevyužívá.

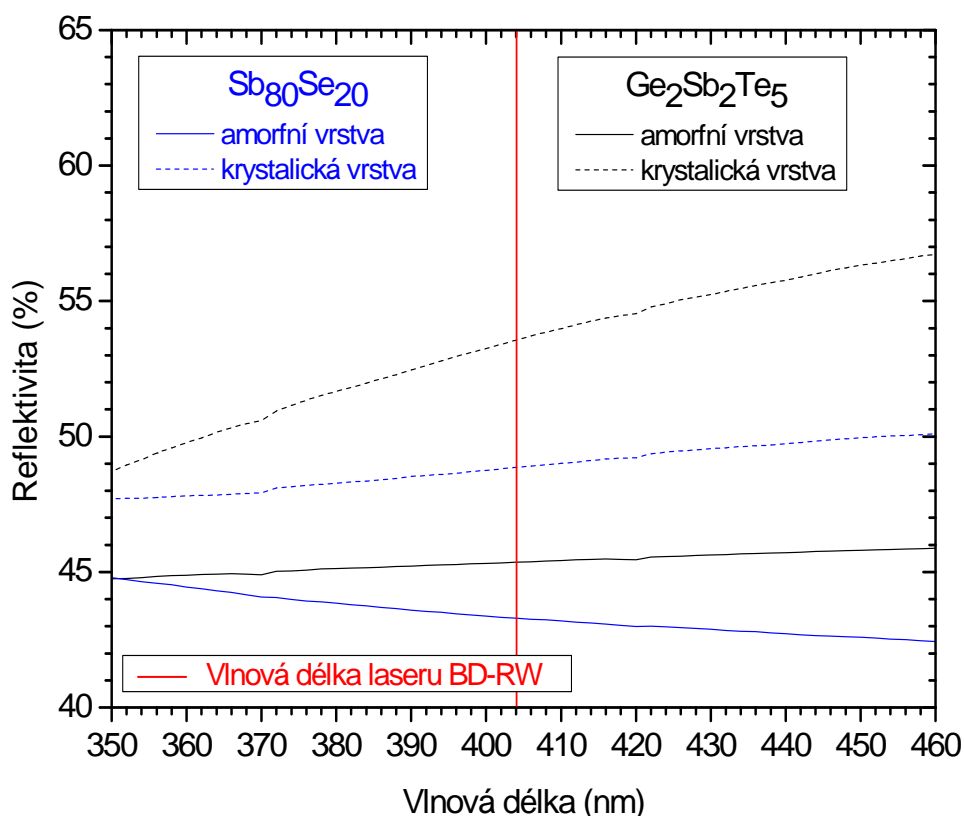


Graf 2: Spektrální závislost optické reflektivity vrstvy $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$.



Graf 3: Spektrální závislost optické reflektivity vrstvy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Z obou obrázků je patrné, že optická reflektivita amorfnní vrstvy je nižší než krystalické vrstvy. Pro vlnové délky nad 800 nm je patrné interferenční zvlnění z důvodu interference paprsku odraženého od rozhraní vzduch-vrstva a paprsku vrstva-podložní sklo.



Graf 4: Vyhodnocení rozdílu optických reflektivit vrstev pro vlnovou délku 405 nm.

Z obou obrázků je patrné, že optická reflektivita amorfnní vrstvy je nižší než u krystalické vrstvy.

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty rozdílu optické reflektivity amorfnních a krystalických vrstev (ΔR_{opt}) vyhodnocených pro vlnovou délku 405 nm (vlnová délka laseru používaného pro BD-RW). Vyhodnocení přibližuje Graf 4. Hodnota ΔR_{opt} pro vrstvu Sb₈₀Se₂₀ je nižší než pro vrstvu Ge₂Sb₂Te₅, což znamená, že materiál Sb₈₀Se₂₀ je pro optické paměti méně vhodný.

3.5 Diskuze a závěr

Metodou mžikového napařování se podařilo připravit homogenní amorfni vrstvy $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$. Měřením závislosti elektrického odporu na teplotě van der Pauwovou metodou byly určeny hodnoty elektrického odporu amorfni a krystalické fáze a teploty fázového přechodu.

Při porovnání získaných výsledků s literaturou byla u vrstvy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ naměřena nižší teplota fázového přechodu vlivem menší tloušťky vrstvy [7]. (Teplota fázové přeměny 150°C uvedená v článku byla naměřena u vrstvy o tloušťce 80nm připravené metodou magnetronového napařování.) Odchylka mohla být také způsobena příliš rychlým průběhem napařování tenké vrstvy a ne zcela rovnoměrným dávkováním materiálu pomocí vibračního zařízení.

Ve srovnání s vrstvou $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ má vrstva $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ větší podíl elektrického odporu obou fází a fázový přechod probíhá při teplotě $167,5^\circ\text{C}$ (hodnota vyšší o $51,5^\circ\text{C}$). Toto porovnání naznačuje vhodnost použití materiálu $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ pro elektronické paměti. Je však nezbytné podrobnější zkoumání zahrnující studium kinetiky krystalizace a reprodukovatelnosti hodnot při větším počtu cyklů amorfizace-krystalizace.

Měřením optické reflektivity bylo zjištěno, že materiál $\text{Sb}_{80}\text{Se}_{20}$ je díky nižší hodnotě ΔR_{opt} méně vhodný pro optické paměti než materiál $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Práce přispěla malým dílem k řešení projektu 6. rámcového programu EU „CAMELS“ (chalcogenide memory for multi-level storage) řešeného v mezinárodní spolupráci na katedře Obecné a anorganické chemie Univerzity Pardubice.

Použitá literatura

- [1] *Wikipedia* [online]. [cit. 2007-11-15]. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Non-volatile_memory.
- [2] MILSTER, T.D. *The Optics Encyclopedia*. Wiley-VCH, 2004, 1.sv.
- [3] WUTTIG, M. *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH, 2003.
- [4] HARVALÍK, J. *Záznam a čtení dat z datových nosičů optickou cestou*. [bakalářská práce]. České Budějovice: Jihočeská Univerzita. Pedagogická fakulta. 2006.
- [5] FRUMAR, J. *Phase change memory materials - structure, properties and application*. [přednáška]. Solid State Chemistry konference 24.-29. září 2006. Pardubice.
- [6] *Ovonic Unified Memory* [online]. [cit. 2007-12-9]. URL: <http://ovonyx.com/technology/technology.pdf>.
- [7] LAI, Y. - QIAO, B. *Journal of Electronic Materials*; Springer Boston, 2005, sv.34, č.2, 176 s., ISSN 0361-5235.