UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Luděk HROMÁDKO

UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ katedra obecné a anorganické chemie

AMORFNÍ A KRYSTALICKÉ TELLURIDY PRO OPTICKÉ A ELEKTRONICKÉ PAMĚTI

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Luděk Hromádko

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Miloslav Frumar, DrSc.

2007

UNIVERSITY OF PARDUBICE FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

AMORPHOUS AND CRYSTALLINE TELLURIDES FOR OPTICAL AND ELECTRONIC MEMORIES

THESIS

AUTHOR: Luděk Hromádko SUPERVISOR: prof. Ing.Miloslav Frumar, DrSc.

2007

Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická Katedra obecné a anorganické chemie Akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Luděk HROMÁDKO
Studijní program:	M2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor:	Materiálové inženýrství

Název tématu:

Amorfní a krystalické telluridy pro optické a elektronické paměti

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární údaje o čistých i dotovaných telluridech Sb a Bi.

2. Připravte objemové vzorky krystalů systému Sb-Te a Bi-Te

3. Metodou laserové ablace, vakuovým napařováním a metodou "flash evaporation" připravte jejich tenké vrstvy.

4. Určete základní fyzikální parametry připravených vzorků.

5. Diskutujte a zhodnoťte výsledky.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování diplomové práce: Seznam odborné literatury:

tištěná

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Miloslav Frumar, DrSc. Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: Termín odevzdání diplomové práce: 19. února 2007 11. května 2007

L.S.

1. Autort of. Ing. Petr Mikulášek, CSc děkan

V Pardubicích dne 20. března 2007



Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11.05. 2007

Luděk Hromádko

Děkuji

prof. Ing. M. Frumarovi, DrSc. za zadání zajímavého tématu diplomové práce a odborné vedení, Ing. M. Vlčkovi, CSc. za strukturní analýzu EDX a snímky z elektronového skenovacího mikroskopu, RNDr. Snejane Bakardjieve, Ph.D. za snímky z HR-TEM, Ing. M. Hrdličkovi za pomoc při experimentálním vypracování diplomové práce, Ing. M. Pavlištovi Ph.D. za přípravu vrstev metodou PLD, doc. Ing. L. Benešovi, CSc. za rentgenovou difrakční analýzu a Ing. P. Košťálovi za termickou analýzu, paní Nečasové za trpělivost při řešení administrativních problémů a panu Horálkovi za všeobecnou technickou podporu.

1. Obsah

1.	Obsah	7		
2.	Souhrn	9		
3.	Úvod			
4.	4. Teorie			
	4.1. Amorfní a krystalické telluridy pro optické a elektronické paměti			
	4.2. Hnací síla fázové transformace			
	4.2.1. Nukleace a růst			
	4.3. Způsoby zápisu a čtení informací v PCM			
	4.3.1. Optický zápis a čtení informací v PCM			
	4.3.2. Elektrický zápis a čtení informací v PCM			
	4.3.3. Paměti s více úrovněmi záznamu a čtení (Multi-level PCM)			
	4.4. Požadavky na materiály pro PCM			
	4.5. Materiály využívané pro PCM			
	4.5.1. Systém Si-Sb-Te			
	4.5.2. Systém Ge-Sb-Te dopovaný kyslíkem			
	4.5.3. Systém Ge-In-Sb-Te (GIST) dopovaný dusíkem			
	4.5.4. Systém Sb-Te			
	4.5.4.1. Strukturní vlastnosti tenkých vrstev Sb-Te			
	4.5.5. Systém Bi-Te			
	4.6. Příprava tenkých vrstev			
	4.6.1. Pulzní laserová depozice			
	4.6.2. Vakuové napařování			
	4.6.3. Flash napařování (mžikové napařování)			
5.	Experimentální část			
	5.1. Příprava studovaných materiálů a vzorků			
	5.1.1. Výchozí suroviny			
	5.1.2. Cištění skla			
	5.1.3. Syntéza vzorků			
	5.1.4. Mletí a výroba lisovaných tablet			
	5.1.5. Příprava tenkých vrstev			
	5.1.5.1. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním			
	5.1.5.2. Příprava tenkých vrstev metodou pulzní laserové depozice	e 38		
	5.1.5.3. Příprava tenkých vrstev metodou Flash evaporation			
	5.2. Zpracování připravených vzorků			
	5.2.1. Uchovávání vzorků			
	5.2.2. Expozice tenkych vrstev laserem			
	5.2.3. Termicke zakrystalovani tenkych vrstev			
	5.3. Pouzite experimentalni metody			
	5.3.1. Mereni opticke reflektivity a propustnosti			
	5.3.2. Diferenchi skenovaci kalorimetrie (DSC)			
	5.3.5. EDA IIIIKIOanalyza			
	5.5.4. Iviereni elektrickeno ouporu van der Pauwovou metodou			
	5.3.5. Kenigenova diirakcii analyza			
	5.5.0. Stanoveni opučkých konstant			
	5.2.8 UD TEM (Ligh Desolution Transmission Electron Missesser			
6	J.J.o. IN-TEM (IIIgH RESOLUTION TRANSITISSION ELECTION MICROSCOPY Výsladky a diskusa	/)		
υ.	v ysicuky a uiskuse			

6.	1. Analýza chemického složení objemových vzorků a tenkých vrstev me	todou EDX 45
6.	2. XRD analýza objemových vzorků a tenkých vrstev	
6.	.3. Studium tenkých vrstev metodou AFM	
6.	.4. Studium tenkých vrstev metodou HR-TEM	
6.	.5. Plošný elektrický odpor tenkých vrstev	
6.	.6. Termické vlastnosti tenkých vrstev	
6.	.7. Optické vlastnosti tenkých vrstev v oblasti UV-VIS-IR	
6.	8. Expozice tenkých vrstev laserem	
7.	Obrázky	
8.	Závěr	
9.	Seznam zkratek	
10.	Seznam použité literatury	

2. Souhrn

Předmětem diplomové práce byla příprava objemových vzorků a tenkých vrstev ze systému Sb-Te a Bi-Te. Byly připraveny objemové vzorky o složení Sb₈₀Te₂₀, Sb₇₀Te₃₀, Sb₆₅Te₃₅, Sb_{56,5}Te_{43,5}, Sb₄₆Te₅₄, Bi₄₇Te₅₃ a Bi₅₃Te₄₇. Z XRD analýzy vyplývá, že připravené vzorky byly polykrystalické.

Z objemových vzorků byly mletím a následným lisováním připraveny tablety, které byly použity jako terče pro pulzní laserovou depozici.

Ze získaných objemových vzorků byly připraveny tenké vrstvy metodou vakuového napařování, mžikového (Flash) napařování a pulzní laserové depozice. Připravené tenké vrstvy byly analyzovány na elektronovém mikroskopu s EDAX analyzátorem, byly zkoumány jejich optické vlastnosti (optická propusnost, optická reflektivita, optická šířka zakázaného pásu). Byly měřeny elektrické vlastnosti připravených tenkých vrstev a jejich teplotní závislosti van der Pauwovou technikou.

Bylo zjištěno, že metodou vakuového napařování, mžikového napařování a pulsní laserové depozice, s následující kondenzací par na studenou podložku, lze připravit amorfní vrstvy systému Sb-Te. Připravené tenké vrstvy při zahřátí krystalizují ($T_c = 80-150^{\circ}C$), se stoupajícím obsahem antimonu se zvyšuje teplota krystalizace.

Krystalizace je doprovázena poklesem plošného elektrického odporu vrstev o 2,5 až 3,5 řádu. Hodnoty plošného elektrického odporu amorfních tenkých vrstev byly 10^6 - 10^8 Ω/sqr., po krystalizaci 10^1 - 10^3 Ω/sqr..

Krystalizace může být dosaženo i expozicí vrstev intenzivními pulzy laserového záření ($\lambda = 1064$ nm, E = 16 mJ). Exponované body byly pozorovány na optickém mikroskopu a pořízeny jejich snímky.

Metodou spektrální elipsometrie byly určeny spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu připravených tenkých vrstev. Změřené hodnoty indexu lomu a extikčního koeficientu jsou vysoké a nemění se příliš se změnou obsahu antimonu. Z naměřených spektrálních závislostí optické propustnoti a reflektivity krystalické a amorfní fáze byly metodou podle Tauce určeny hodnoty optické šířky zakázaného pásu. V amorfních tenkých vrstvách je optická šířka zakázaného pásu vyšší (kolem 0,3-0,4 eV), v krystalických tenkých vrstvách nižší (0,05-0,25 eV). Optická šířka zakázaného pásu se zvyšuje s klesajícím obsahem antimonu.

Z výsledků práce vyplývá, že připravené vrstvy mohou být použity jako aktivní části optických a elektrických netěkavých pamětí vysoké hustoty.

Summary

The aim of this diploma thesis is synthesis of bulk samples and preparation of thin films of Sb-Te and Bi-Te binary compounds. The bulk samples with composition of $Sb_{80}Te_{20}$, $Sb_{70}Te_{30}$, $Sb_{65}Te_{35}$, $Sb_{56.5}Te_{43.5}$, $Sb_{46}Te_{54}$, $Bi_{47}Te_{53}$ and $Bi_{53}Te_{47}$ were prepared. XRD analysis revealed the polycrystalline state of all prepared samples.

The bulk materials were milled and pressed into the form of tablets. The prepared tablets were used as targets for pulsed laser deposition technique.

Thin films were prepared from bulk samples by thermal vacuum evaporation, flash evaporation and pulsed laser evaporation techniques. Thin films were studied by SEM microscope with EDAX analyzer. Also optical properties (transmission, reflectivity, optical band gap energy) were studied as well as the temperature dependence of electrical properties of thin films.

The amorphous Sb-Te thin films were prepared by thermal vacuum evaporation, flash evaporation and pulsed laser deposition techniques. The prepared thin films crystallized at temperature ($T_c = 80 - 150$ °C) and the temperature of crystallization is shifted to the higher values with increasing content of Sb in the system.

The change from amorphous to crystalline state of thin films is also showed in the decrease of a sheet resistance of thin films in 2.5 - 3.5 order of magnitude. Amorphous thin films possess the value of sheet resistance 10^6 - $10^8 \Omega/sqr.$, while after the crystallization $10^1 - 10^3 \Omega/sqr.$

The crystallization of thin films was also achieved by intensive pulsed laser exposure ($\lambda = 1064$ nm, E = 16 mJ). The exposed spots were studied by optical microscopy and their pictures were taken.

Spectral ellipsometry allowed the determining of the dispersion of index of refraction and extinction coefficient of prepared thin films. The measured values of index of refraction and extinction coefficient are high and do not change with Sb content significantly. The optical band gap energy of amorphous and crystalline thin films was calculated by Tauc's extrapolation from known transmission and reflectivity spectra of studied films. The optical band energy is approximately 0.3 - 0.4 eV in amorphous film, energy gap in crystalline film is approximately 0.05-0.25 eV. Energy gap increases with decreasing content of antimony.

As shown in this work, films can be used as an active part of optical and electrical non-volatile memories with high density.

3. Úvod

Potenciální aplikační možnosti ternárních telluridů jako netěkavých "nonvolatile" pamětí jsou předmětem výzkumu již od 60. let minulého století [1]. Objev tzv. prahového spínání (threshold switching) a paměťového spínání (memory switching) u amorfních tenkých vrstev na bázi Te, Ge, As vedl k prvním Ovshinského průmyslovým patentům v roce 1971 [1].

V současnosti jsou tenké vrstvy materiálů na bázi Ge-Sb-Te úspěšně využívány v optických discích pro vysokohustotní záznam dat (DVD, HD-DVD, blue-ray disc), dosahována je běžně kapacita 25GB/vrstvu/disk.

V současnosti jsou také intenzivně zkoumány možnosti aplikovat materiály na bázi ternárních telluridů v elektronických pamětech (typu FLASH nebo i RAM) [ovonyx], přičemž by měli přinést vyšší hustotu záznamu (možnost tzv. "multi-level recording"), při nižší energetické náročnosti. Výzkum materiálů vhodných pro tyto účely je také částečně řešen na naší katedře, která se podílí na mezinárodním projektu "CAMELS" (ChAlcogenide MEmory for multi-Level Storage) společně s pracovišti v Itálii, Lichtenštejnsku a Německu.

Také tato práce je malým příspěvkem k celosvětovému úsilí. Zabývá se přípravou a studiem objemových vzorků a z nich připravených tenkých vrstev systému Sb-Te a Bi-Te.

V práci jsou zkoumány termické, optické a elektrické vlastnosti připravených tenkých vrstev a diskutováno jejich využití jako aktivní části elektrických a optických netěkavých pamětí.

4. Teorie

4.1. Amorfní a krystalické telluridy pro optické a elektronické paměti

V 60. letech 20. století S. R. Ovshinsky [1] navrhnul využití odlišných elektrických a optických vlastností krystalického a amorfního stavu tzv. "phase-change memories" (PCM) multi-komponentních chalkogenidů pro ukládání dat. Tento nápad dal podnět k mnoha aplikacím pro paměti využívající multi-komponentní chalkogenidy.

Jako "phase-change materials" se označují materiály, které mohou existovat ve dvou nebo více stabilních nebo metastabilních fázích (např. metastabilní amorfní a stabilní krystalický stav). Tyto stavy musí mít dostatečný rozdíl v hodnotách některé ze svých fyzikálních vlastností (např. optická reflektivita, elektrický odpor apod.). Tyto paměti nepotřebují stálé napájení elektrickým proudem, jedná se tedy o netěkavé paměti (non-volatile memories).

4.2. Hnací síla fázové transformace

Hnací silou fázové transformace je rozdíl energií ΔG obou fází. Rychlost fázové transformace závisí na velikosti energetické bariery, kterou musí systém překonat, aby fázová transformace proběhla (Obr. 1).



 ΔG závisí na volné entalpii H, entropii S a teplotě T vztahem

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{1}$$

4.2.1. Nukleace a růst

Většina fázových přechodů v pevných látkách probíhá tak, že se vytváří nejprve zárodky nové fáze, jejich počet postupně roste a současně roste i jejich velikost. Nukleace může probíhat buď jako homogenní nebo heterogenní. U heterogenní nukleace vznikají zárodky (nuklea) na energeticky výhodných místech (povrchy, příměsi, nečistoty apod.).

Při procesu homogenní nukleace budeme předpokládat, že vnikající zárodek je kulového tvaru a velikost jeho objemu V a povrchu A je pouze funkcí jeho poloměru r. Změnu volné enthalpie spojenou se vznikem zárodku nové fáze můžeme zapsat takto

$$\Delta G = \Delta G_V V + \gamma A \tag{2}$$

kde ΔG_V je změna volné energie vztažená na jednotku objemu a γ povrchová energie. Pro kulovou části můžeme výraz rozepsat takto

 $\Delta G = \Delta G_V \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 + \gamma \cdot 4\pi r^2$

Obr. 2 Závislost změny Gibbsovy
energie
$$\Delta G$$
 na velikosti zárodku r. [3]

Obr.

radius of nucleus (arb. units)

 $r_{\rm c}$

(3)

Z grafu (obr. 2) je patrné, že do tzv. kritické velikosti zárodku r_c Gibbsova energie roste. Při překročení kritické velikosti zárodku začne energie klesat a další růst nuklea probíhá spontánně.

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \tag{4}$$

L		
	•	

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \tag{5}$$

Záporné znamínko v rovnici (4) reflektuje fakt, že jenom záporné hodnoty ΔG_V vedou k fázové transformaci. ΔG_C reprezentuje energetickou bariéru (aktivační energii), při jejímž překročení probíhá růst nuklea samovolně. Teplotní fluktuace neustále způsobují formování a rozklad zárodků podkritických velikostí, což vede k rovnovážné distribuci velikosti nukleí:

$$N(r) = N_0 e^{\frac{\Delta G_{total}(r)}{k_B T}},$$
(6)

kde N(r) je počet nukleí s poloměrem r, N₀ je počet všech transformovatelných částic, k_B je Boltzmannova konstanta. Počet částic N_C, které dosáhnou kritické velikosti r_C je pak dán vztahem :

$$N_C = N_0 e^{\frac{\Delta G_C}{k_B T}} \tag{7}$$

Je-li částice kritické velikosti obklopena N_S atomy, pak frekvence ν' , se kterou mohou přecházet rozhraním je dána vztahem:

$$\nu' = N_S \nu \, e^{\frac{-\Delta G_D}{k_B T}},\tag{8}$$

kde ν je frekvence mřížkových vibrací a ΔG_D je aktivační volná entalpie přechodů přes fázové rozhraní. Potom rychlost nukleace **v** je dána vztahem :

$$\mathbf{v} = N_0 N_s \mathbf{v} \mathbf{e}^{\frac{-(\Delta G_C + \Delta G_D)}{k_B T}}$$
(9)

Hodnota ΔG_D je teplotně téměř nezávislá, ale ΔG_C na teplotě závisí značně [4]. Závislost rychlosti nukleace na teplotě proto prochází maximem Obr. 3.

Obr. 3 Závislost rychlosti nukleace na teplotě. Při teplotě T_0 je rychlost nukleace maximální. T_m je teplota tání krystalů. [3]



Poloha a výška maxima závisí na teplotě tání, molární enthalpii tání, povrchovém napětí a aktivační energii.

Současně se vznikem nukleí probíhá jejich růst. Rychlost růstu zárodků ovlivňují dva pochody, transport hmoty přes vzniklé fázové rozhraní a transport hmoty k tomuto rozhraní. První pochod se uskutečňuje tepelně aktivovanými přechody atomů přes fázové rozhraní. Druhý proces se uskutečňuje většinou difusí atomů k tomuto rozhraní a je významný zvláště tehdy, když se zárodek svým složením liší od původní fáze. Nejpomalejší z obou dějů pak určuje výslednou rychlost růstu krystalů. Schematické znázornění teplotní závislosti rychlosti růstu je zobrazeno na Obr. 4.



Přítomnost poruch nebo cizí fáze (stěny nádoby a jejich narušení, nečistoty, poruchy mřížky, vnitřní a vnější povrch) mohou usnadňovat vznik zárodků a sloužit tak jako

krystalizační centra. Ve svém důsledku může vést ke snížení hodnoty energetické bariéry ΔG_C a tedy i k uskutečnění nukleace. Nukleace pak neprobíhá jako náhodný proces v celém objemu látky, ale v blízkosti těchto nehomogenit zvaných **nukleační centra** [4].

Pochody nukleace a růstu nových fází při fázových přeměnách lze často stěží oddělit. Pro vyjádření celkové rychlosti fázových přechodů (nukleace i růstu) jsou často užívány i empirické rovnice [4]. Objemový podíl fáze, α , transformovaný za čas *t* při izotermních podmínkách lze vyjádřit empirickým vztahem (Avrami-Johnson-Mehl-Erofeev):

$$\alpha = 1 - e^{-(K t)^{n}}, \qquad (10)$$

kde K je rychlostní konstanta a n je bezrozměrný Avramiho exponent. Hodnoty konstant K a n pro nějaký konkrétní systém mohou být určeny linearizací vztahu (10).

K souhrnnému popisu časové a teplotní závislosti fázových transformací lze užít tzv., TTT diagramu, což je závislost čas (Time) – teplota (Temperature) – stupeň transformace (Transformation).



TTT diagram (Obr. 5) je časová závislost objemovému podílu krystalické fáze při dané teplotě. T* označuje kritickou teplotu, kterou je nutné při přípravě amorfních fází chlazením taveniny rychle překonat.

17

4.3. Způsoby zápisu a čtení informací v PCM

Existují dva nejpoužívanější způsoby zápisu informací v PCM materiálu. Prvním je optický zápis při němž je využíván laserový paprsek. Druhým je elektronický zápis, kdy se pro zápis informací do paměťové buňky využívá pulz elektrického proudu.

4.3.1. Optický zápis a čtení informací v PCM

Základní princip optického záznamu informace do "phase-change" materiálů: intenzivní laserový pulz roztaví záznamový materiál, ten je následovně ochlazen v amorfní stav. Zaznamenané body jsou tak amorfní oblasti uprostřed krystalického pozadí. Amorfní stav má nižší reflektivitu než krystalický. Vymazání zapsané informace se provede zahřátím oblasti laserem na teplotu dostatečnou k iniciování krystalizace.





Pro správnou funkci aktivní vrstvy musí být na médiu naneseny další pomocné vrstvy, které mají různé funkce.

Obr. 7 Uspořádání vrstev na přepisovatelných nosičích CD-RW a DVD-RAM/DVD-RW. DVD má přibližně poloviční průměr bodu a vzdálenost mezi jednotlivými stopami proti CD. [5]



Uspořádání vrstev přepisovatelných CD a DVD nosičů (obr. 7) je podobné. Vrstvy jsou naneseny na substrát, kterým je polykarbonát. Aktivní vrstva "phase-change" materiálu je zdola i shora obklopena vrstvou ZnS-SiO₂, která má funkci dielektrika a odvádí teplo z vrstvy, což je důležité k rychlému ochlazení oblasti při amorfizaci. Krajní reflexní vrstva odráží prošlé záření a je tvořena vrstvou Al nebo Al+Cr.

4.3.2. Elektrický zápis a čtení informací v PCM

Další typ pamětí využívá rozdíl elektrického odporu mezi krystalickým a amorfním stavem materiálu aktivní vrstvy. K zahřátí materiálu aktivní vrstvy se využívá pulzu elektrického proudu. Průchod elektrického pulzu způsobí lokální zahřátí aktivní vrstvy. Při aplikaci pulzu s elektrickým proudem dostatečným na zahřátí materiálu vrstvy nad teplotu tání T_m a jeho rychlého ochlazení pod kritickou teplotu přejde materiál do amorfního stavu s vysokým elektrickým odporem. K uvedení materiálu do krystalického stavu se použije takový pulz elektrického proudu, který materiál zahřeje nad teplotu skelné transformace T_g na dobu potřebnou k zakrystalování materiálu.



Obr. 9 Časový průběh teploty při programování PCM buňky proudovými pulsy. [6]





Uspořádání vrstev v paměťové PCM buňce pro elektronický zápis (obr. 10) se skládá z aktivní vrstvy PCM, izolačních vrstev SiO₂ a vrstev TiW a TiAlN, které mají funkci elektrod.

4.3.3. Paměti s více úrovněmi záznamu a čtení (Multi-level PCM)

Záznam informací ve více úrovních je jednou z metod zvýšení kapacity záznamových médií a pamětí se záznamem na principu fázových změn. "Multi-level" zápis je možné aplikovat u optických disků více metodami. Ohta [7]

Elektrický záznam informací ve více úrovních využívá schopnosti chalkogenidových materiálů existovat ve více stabilních mezistupních mezi čistě amorfní a krystalickou strukturou Obr. 9 [8].



Obr. 11 Schématické znázornění postupné transformace amorfní fáze v krystalickou [9].

Jednotlivé mezistupně se liší svými fyzikálními vlastnosti, při aplikaci tenkých vrstev Ge₂Sb₂Te₅ mají jednotlivé stupně odlišný elektrický odpor (Obr. 11).



Obr. 12 Závislost elektrického odporu vrstvy na programovacím proudu. Programování prováděno desetkrát pro každou hodnotu programovacího proudu [9].

V roce 1997 představil [10] koncept (OUM - Ovonic Unified Memory) pamětí s 16 úrovněmi pro záznam informací (Obr. 12). Záznamovým médiem OUM pamětí byla tenká vrstva Ge₂Sb₂Te₅.

4.4. Požadavky na materiály pro PCM

Jedním z požadavků kladených na materiál aktivní vrstvy je stabilita v amorfním stavu, aby informace vydržely zaznamenány až 10 let. To znamená, že jejich aktivační energie krystalizace musí být dostatečně vysoká.

Z hlediska možnosti záznamu musí materiál snadno tvořit sklo a mít nízkou teplotu tání.

Pro snadnou čitelnost dat je důležitý dostatečně velký rozdíl vlastností mezi amorfním a krystalickým stavem materiálu, tj. pro optické paměti rozdíl reflektivity a pro elektrické paměti rozdíl elektrického odporu (aspoň 3 řády).

Aby bylo možné na datový nosič zapisovat data vysokou rychlostí, je nutné, aby přechody mezi amorfní a krystalickou fází probíhaly velmi rychle (desítky nanosekund) (Obr. 13). Rychlost fázových transformací je ovlivňována hnacími silami.





4.5. Materiály využívané pro PCM

Skupina materiálů zkoumaných pro jejich potenciální využití v PCM se neustále rozrůstá. Aplikačně vhodnými se ukázaly materiály na bázi GeTe-Sb₂Te₃ (GST) hlavně

Ge₂Sb₂Te₅ používaný v DVD-RAM, Ag-In-Sb-Te (AIST) používaný pro DVD-RW a GeSbTe (GeST) využívaný v blue-ray discích [12]

Tyto materiály jsou vhodné pro dostatečně velké rozdíly optických (reflektivita) a elektrických (elektrický odpor) vlastností jejich amorfního a krystalického stavu. Využívané materiály jsou charakteristické vysokou krystalizační rychlostí (čas transformace desítky ns), umožňující vysokou rychlost zápisu a přepisu informace. Dalším nezbytným aplikačním požadavkem je velmi vysoký počet cyklů mezi amorfním a krystalickým stavem (přepisu informací). U uvedených materiálů byla prokázána schopnost projít cyklem zápis/výmaz více než 1000krát, pro Ge₂Sb₂Te₅ byla publikována schopnost projít 10¹³ cyklů [6].

4.5.1. Systém Si-Sb-Te

V práci [13] je zkoumána závislost dopování materiálů založených na Sb-Te křemíkem na jejich vlastnosti a potenciální využití v elektronických pamětích. Aktivní vrstva PCM buňky byla připravena naprašováním současně z tří terčů s jednotlivými prvky na substrát, kterým byl SiO₂/Si (100).



Připravené tenké vrstvy byly zkoumány DSC termickou analýzou a XRD analýzou. XRD analýza (Obr. 15) byla prováděna na vrstvách temperovaných při 300°C po dobu 3 minut v inertní Ar atmosféře. Všechny píky na difraktogramu odpovídají sloučenině Sb₂Te₃, což dokazuje, že hlavní fáze krystalické tenké vrstvy Si-Sb-Te je tvořena Sb₂Te₃.





Si_{8.3}Sb_{45.8}Te_{45.8}

Podle (Obr. 16) vyplývá, že se zvyšující koncentrací Si stoupá teplota krystalizace. Zároveň s rostoucí koncentrací Si se zvyšuje elektrický odpor krystalického stavu a je vyšší než u vrstvy Ge-Sb-Te. Tenké vrstvy Si-Sb-Te mají vyšší krystalizační teplotu a nižší teplotu tání než vrstvy Ge-Sb-Te. Tenké vrstvy Si-Sb-Te mají vyšší elektrický odpor krystalické fáze, což přispívá ke snížení zapisovacího proudu elektrického pulzu a větší poměr mezi elektrickým odporem amorfního a krystalického stavu.

4.5.2. Systém Ge-Sb-Te dopovaný kyslíkem

V práci [14] je studována struktura kyslíkem dopovaných tenkých vrstev systému Ge-Sb-Te. Tenké vrstvy byly připraveny magnetronovým naprašováním z terče $GeSb_2Te_4$. Vrstvy byly připraveny v atmostéře Argonu při různých poměrech O₂/Ar o tloušť ce 100 – 200 nm na substrát, kterým byly skla a Si. **Obr. 17** Difraktogramy připravených vrstev $GeSb_2Te_4$ s at.% kyslíku temperovaných při teplotě 473K. Vertikální čáry označují difrakční linie fáze Sb_2Te_3 . Nad 15 at.% O_2 se objevuje fáze Te. [14]





Z grafu (Obr. 18) je patrné, že při koncentraci kyslíku 3 at.% je rychlost nukleace minimální, nad 8 at.% kyslíku je rychlost nukleace vyšší než u tenké vrstvy bez kyslíku.

4.5.3. Systém Ge-In-Sb-Te (GIST) dopovaný dusíkem

Vliv dopování tenkých vrstev GIST dusíkem na jejich vlastnosti je zkoumán v práci [15]. Vlivem dopování důsíkem vznikají ve vrstvě nukleační centra ze kterých může růst krystalická fáze. Zatímco v tenké vrstvě dopované dusíkem roste krystalická fáze od hranice mezi krystalickou a amorfní oblastí do středu amorfní oblasti, v tenké vrstvě dopované dusíkem roste krystalická fáze i zevnitř amorfní oblasti na precipitátech tvořených GeN_x (Obr. 19b).

Obr. 19 Rozdíl mezi růstem krystalické fáze v dopované a nedopované vrstvě. a) Růst krystalické fáze v nedopované vrstvě b) Růst krystalické fáze v dopované vrstvě. [15]



1

N₂/Ar flow ratio (%)

4

Obr. 20 Závislost CET (čas potřevný na kompletní vymazání bodu) na obsahu dusíku vyjádřeného jako poměr N₂/Ar.[15]

Z (obr. 20) je patrné, že při poměru 3% N₂/Ar je čas rekrystalizace o 30% rychlejší. Podle [15] přítomný dusík reaguje s germaniem za vzniku GeN_x, který funguje jako nukleační centrum.

V práci [16] je ke zrychlení rekrystalizace použita vrstva GeN_x podle uvedeného schématu (Obr. 21). Tato vrstva přispívá ke zvýšení počtu precipitátů, které fungují jako nukleační centra heterogenní nukleace (kap. 4.2.1).

Obr. 21 Schématické uspořádání vrstev použitých v práci [16]. Aktivní vrstva je z obou stran obklopena vrstvou GeN_x .

PC substrate (0.6 mm)
Resin
Al alloy (133 nm)
ZnS-SiO ₂ (14 nm)
GeN _x (10 nm)
GeInSbTe-(N)x (16 nm)
GeNx (13 nm)
ZnS-SiO ₂ (64 nm)
PC substrate (0.6 mm)
Laser beam

4.5.4. Systém Sb-Te

V systému Sb-Te vzniká jediná kongruentně tající sloučenina Sb₂Te₃, jejíž teplota tání je 621,5°C. Nacházejí se zde dvě oblasti tvorby tuhých roztoků proměnného složení, v oblasti mezi 18-37 at.% a mezi 41-55 at.% telluru.



Obr. 22 T-x diagram systému Sb-Te [17]

Stavový diagram je také prezentován v práci [18] obr. 14, tento stavový diagram se jen málo liší od stavového T-x diagramu uváděném na obr. 22.

Obr. 23 T-x diagram systému Sb-Te [18]



Tellurid antimonitý má hexagonální strukturu s prostorovou grupou C₃₃ s parametry a = 0,424 nm, c = 2,909 nm. V této sloučenině se může rozpouštět 3-5 at.% antimonu a 2-3 at.% nadstechiometrického množství telluru. Maximální teplota tání není při složení Sb₂Te₃, ale při složení 40,4 at.% Sb a 59,6 at.% Te. Syntéza se provádí v zatavené evakuované ampuli přímou syntézou z prvků. Vlastnosti monokrystalického Sb₂Te₃, $\Delta G = -10,25$ kJ/mol, $\Delta H = -$ 11,966 kJ/mol a $\Delta S = 0,586$ kJ/mol pro teplotu kolem 400°C. Tellurid antimonitý je děrový polovodič. Je to degenerovaný polovodič, tj. koncentrace volných nositelů proudu je vysoká a v některých aspektech se chová jako polokov. Optická šířka zakázaného pásu je podle [19] 0,21 eV.

Aby bylo možné vysvětlit vysokou rychlost krystalizace materiálů založených na systému Sb-Te, je věnována velká pozornost studiu struktury objemových vzorků a tenkých vrstev v amorfním stavu tohoto systémů.

Struktura tenkých vrstev systému Sb-Te připravených magnetronovým naprašováním je studována v práci [20].



Fig. 3. Atomic arrangement of (a) #1: Sb₆₄Te₃₆, (b) #2: Sb₇₂Te₂₈, and (c) #3: Sb₇₆Te₂₄ alloy viewed along (2110) direction inferred from calculated crystallographic parameter like inter-planar distance, angle and lattice parameter.

Obr. 24 Uspořádání atomů v β -fázi systému Sb-Te zkoumané metodou HR-TEM a RTG difrakční analýzou. [20]. V této práci je β -fáze nazývána δ -fází. Na obrázku jsou uvedeny vzdálenosti krystalových rovin.

4.5.4.1. Strukturní vlastnosti tenkých vrstev Sb-Te

Rentgenová difrakční analýza XRD Sb-Te (Obr. 25) filmů s tloušťkou mezi 150 – 250 nm v závislostí na teplotě [21].



Obr. 25 *XRD analýza filmů v závislosti na teplotě temperace.*

Vrstvy byly připraveny vakuovým napařováním z bulku Sb₇₀Te₃₀, připraveného syntézou z čistých prvků zahříváním v křemenné ampuli při 850°C po dobu 2 hodin. Poté byl vzorek rychle zchlazen ve studené vodě.

Obr. 26 XRD analýza filmů Te zahřívané na 200°C po dobu 10 minut. Vložený graf ukazuje objemový podíl krystalického antimonu ve vrstvě o složení $Sb_{81}Te_{19}$, který se stoupající teplotou rozpouští v $Sb_{2n}Te_3$. [21]



Teplotní závislost optické reflektivity (obr. 27) tenkých vrstev Sb-Te o tloušť ce 150 - 250 nm připravené vakuovým napařováním. [21]

Obr. 27 Závislost optické reflektivity tenkých vrstev Sb-Te na teplotě. Byla použita laserová dioda o vlnové délce λ 650 nm. Vložený graf ukazuje onset teploty krystalizace v závislosti na poměru Sb/Te. [21]



Odpor na čtverec R_S tenkých vrstev v závislosti na teplotě měřen van de Pauwovou metodou (čtyř-bodová metoda). Vzorky byly zahřívány rychlostí 5°C/min. Vrstvy byly deponovány na skle [21].

Obr. 28 Závislost plošného odporu R_s na teplotě. [21]



Termická analýza DSC Sb-Te tenkých vrstev (obr. 29) [21].





4.5.5. Systém Bi-Te

V systému Bi-Te existuje jediná kongruentně tající sloučenina Bi_2Te_3 s teplotou tání 586°C, maximální bod tání není při tomto složení, ale při 59,8 at.% Te a 40,2 at.% Bi, to znamená, že jde o bertholid. V systému Bi-Te jsou čtyři oblasti tvorby tuhých roztoků. Fáze α pro oblast složení 0-30 at.% Te, fáze β o složení 32,6-37,6 at.% Te, fáze γ se složením 46,1-55,6 at.% Te a fáze δ o složení 59,8-60,2 at.% Te.

Obr. 30 *T-x* diagram systému Bi-Te [18]



V systému vznikají inkongruentně tající sloučeniny Bi_7Te_3 , Bi_2Te , Bi_4Te_3 , BiTe, Bi_6Te_7 a Bi_4Te_5 (Obr. 30).

Monokrystalický Bi_2Te_3 má hexagonální strukturu s následujícími parametry: a = 0,437 nm, c = 0,3042 nm, c/a = 6,96.



Obr. 31 Stavový T-x diagram systému Bi-Te [17]

Stavové diagramy z práce [17] a [18] se od sebe výrazně neliší.

Bi₂Te₃ má následující termochemické vlastnosti, $\Delta H = -20,42$ kJ/mol a, $\Delta S = -6,99$ kJ/mol při 400°C Eg = 0,13 – 0,19 eV.

4.6. Příprava tenkých vrstev

Jak bylo popsáno výše, materiál je v datových nosičích aplikován ve formě tenké vrstvy. Tyto tenké vrstvy mohou být na substrát nanášeny několika způsoby. Mezi nejběžnější patří vakuové napařování, mžikové (flash) napařování, naprašování, magnetronové naprašování, CVD depozice a pulzní laserová depozice (PLD). Komerčně je k přípravě optických disků využíváno magnetronové naprašování. Dále jsou podrobněji popsány metody, které jsou v této práci použity.

4.6.1. Pulzní laserová depozice

Pulzní laserová depozice, (laserová ablace), využívá vysokoenergetický, krátkovlný puls z plynového excimerového laseru k vypaření materiálu. Může také využívat intenzivní pulsy IR, VIS nebo UV záření.



Při absorpci energie povrchem materiálu dojde k přeměně energie fotonů na energii tepelnou, chemickou, elektronovou a dokonce i na mechanickou. Záření zvyšuje lokální teplotu terčíku materiálu, který se vypařuje ve vakuové komoře. Teplota povrchu může být velmi vysoká. Teplota, při níž dochází k vypařování mnoha kovů a oxidů, často přesahuje 3000 K. Chalkogenidy jsou obecně těkavější a teplota jejich povrchu by měla být nižší. Působení intenzivního laserového pulsu ultrafialového excimerového laseru (F₂, ArF, KrF, XeCl, XeF) má za následek atomizaci a vypaření materiálu. Ve vzniklém plazmatu lze nalézt atomy, molekuly, ionty, elektrony, klastry. Tyto částice jsou postupně nanášeny na vhodný substrát. Proces PLD může být ovlivňován úpravou parametrů laseru (vlnová délka a intenzita použitého záření, frekvence pulsů, složení a tlak okolní atmosféry).

Vysoká energie pulsů excimerového laseru umožňuje vypařování nejen chalkogenidových skel, ale i kovů, diamantu, karbidů, silicidů, tvrdých nitridů, atd. [22]

4.6.2. Vakuové napařování

Standardním způsobem přípravy amorfních chalkogenidových vrstev je metoda vakuového napařování. Při této metodě se materiál v lodičce z vhodného materiálu zahřívá nad teplotu tání. Energie potřebná pro vypaření materiálu z lodičky může být dodána odporovým záhřevem, bombardováním elektrony, osvětlením laserem. Vzniklé páry pak kondenzují prudkým ochlazením na chladné podložce. Vzniklá tenká vrstva je složena z nízkomolekulárních fragmentů a atomů, které jsou náhodně uspořádány. Vakuovým napařování lze připravit amorfní vrstvy látek, které samy tvoří sklo i látek, u kterých nelze taveninu ochladit tak rychle, aby vzniklo sklo. Tenké vrstvy mohou být jednosložkové i vícesložkové ve formě tuhých roztoků i sloučenin [23].

Z termodynamického hlediska jsou tenké amorfní vrstvy stejně jako objemová skla v metastabilním (nerovnovážném) stavu. Mají tedy snahu přejít na stabilnější krystalickou formu.



4.6.3. Flash napařování (mžikové napařování)

Flash napařování je technika vakuové napařování rozdílná v tom, že lodička je zahřívána a materiál je do ní transportován postupně vibračním zařízením ve formě jemného prášku. Dostane-li se materiál do lodičky je v celém objemu okamžitě odpařen a nedochází tak k separaci materiálu vlivem rozdílného bodu varu. Tato metoda je zvláště vhodná pro multi-komponentní materiály, které není možné připravit klasickými metodami.



Obr. 34 Schéma zařízení pro mžikové vakuového napařování [24].

5. Experimentální část

5.1. Příprava studovaných materiálů a vzorků

5.1.1. Výchozí suroviny

Studované materiály byly připravena z prvků polovodičové čistoty:

Antimon	-	čistý antimon	vyrobený v	Výzkumný	ústav ko	vů o	čistotě 99,9999%
---------	---	---------------	------------	----------	----------	------	------------------

- Bismut čistý bismut vyrobený v VÚK Čisté kovy, s.r.o., o čistotě 99,999%
- Tellur čistý tellur vyrobený v KOCH-LIGHT laboraties LTD o čistotě 99,999%

5.1.2. Čištění skla

Křemenné ampule pro syntézu a podložní mikroskopická skla, používaná jako substrát, byly čištěny následujícím způsobem:

Čištění křemenných ampulí:

- 1. 24 h smáčeno v lučavce královské,
- 2. opláchnutí redestilovanou vodou,
- 3. dočištění ultrazvukem v redestilované vodě 15 minut,
- 4. opláchnutí redestilovanou vodou,
- 5. vysušení v sušárně KCW 65 (150°C) 2 hodiny.

Čištění podložních skel:

- 1. 24 h smáčeno v lučavce královské,
- 2. opláchnutí destilovanou vodou,
- 3. čištění v horké vodě se saponátem,
- 4. opláchnutí redestilovanou vodou,
- 5. opláchnutí izopropylalkoholem a osušení odstředěním,
5.1.3. Syntéza vzorků

Vzorky byly připravovány přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty (kap 1.1.1.). Jednotlivé komponenty byly navažovány v příslušných molárních poměrech do vyčištěných křemenných ampulí. Ampule byly evakuovány a zataveny při tlaku ~ 1.10^{-3} Pa (měřeno Penningovým vakuometrem firmy Laboratechnik Ilmenau).

Syntéza vzorků byla prováděna tavením při teplotě 750°C po dobu 24 hodin v trubkové elektrické peci, kterou bylo po dobu syntézy kýváno. Teplota v peci byla během procesu tavení kontrolována termočlánkem Cu-Ko. Chlazení vzorků bylo prováděno volným chladnutím ampule na vzduchu.

5.1.4. Mletí a výroba lisovaných tablet

Z objemových vzorků (Kap 5.1.3), které byly připraveny syntézou, bylo naváženo 10g matriálu. Materiál byl mlet v achátovém mikromlýnku Pulverisette 0 po dobu 10 minut při amplitudě vibrací 1,5 mm. Práškový matriál by podle manuálu výrobce měl mít přibližně, za těchto podmínek hrubost 20-50µm. Umletý materiál byl stlačován po dobu asi 10 minut v hydraulickém lisu tlakem přibližně 10 MPa. Vyrobené tablety měly průměr 25 mm a tloušťku přibližně 7 mm.

5.1.5. Příprava tenkých vrstev

5.1.5.1. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním

Tenké vrstvy byly připraveny vakuovým napařováním připravených objemových vzorků, rozdrcených na hrubozrnný prášek, z křemenné lodičky na čistá mikroskopická skla. Vrstvy byly napařovány rychlostí kolem 1,0 nm/s, při zbytkovém tlaku ~ 2.10⁻⁴Pa. K napařování bylo použito napařovacího zařízení UP 858 (Laboratorní přístroje Praha).

Během napařování byla kontinuálně měřena tloušťka vznikající vrstvy pomocí digitálního přístroje na měření tloušťky (MIKI - FFV, typ MSV - 1843). Přístroj pracuje na principu změny frekvence kmitů křemenného krystalu (metoda dynamického vážení [25]) při napařování s rostoucí tloušťkou vrstvy o předpokládané výsledné měrné hustotě, vypočtené z molárních měrných hustot jednotlivých prvků a jejich procentního molárního zastoupení v sloučenině.

5.1.5.2. Příprava tenkých vrstev metodou pulzní laserové depozice

Tenké vrstvy byly připraveny metodou pulzní laserové depozice (KrF eximerový laser, $\lambda = 248$ nm, 200mJ/puls, o frekvenci 20 Hz. Jako terč pro přípravu vrstev metodou PLD byly použity tablety (5.1.4). Depozice probíhala za tlaku ~2.10⁻⁴ Pa. Vzdálenost terče od substrátu byla 5 cm, jako substrát byla užita čistá mikroskopická skla, Al fólii, Si(111) a substráty pro měření van der Pauwovou metodou (Obr. 37).

5.1.5.3. Příprava tenkých vrstev metodou Flash evaporation

Byly připraveny tenké vrstvy metodou Flash evaporation. Prášek materiálu byl připraven mletím na achátovém vibračním mlýnku Pulverisette 0, 15 s při amplitudě 1,5 mm poté 45 s při amplitudě 1 mm. Dále byl prášek proset přes síto s otvory o průměru 0,5 mm. Bylo naváženo vždy cca 3 g prášku. Depozice probíhala za těchto podmínek: lodička byla žhavena elektrickým proudem 12 A, tlak byl ~ 2.10^{-4} Pa. Rychlost depozice byla udržována mezi 0,5 – 2.0 nm.s⁻¹. Schéma viz (Obr. 34).

5.2. Zpracování připravených vzorků

5.2.1. Uchovávání vzorků

Připravené objemové vzorky i tenké vrstvy byly uchovávány při pokojové teplotě v zatmaveném exsikátoru pro zajištění bezprašného, suchého a temného prostředí.

5.2.2. Expozice tenkých vrstev laserem

Připravené tenké vrstvy byly exponovány laserem a studováno jejich připradné využití k zápisu informací. Expozice probíhala za těchto podmínek: vlnová délka paprsku $\lambda = 1064$ nm, doba pulzu t = 5 ns, absolutní energie záření byla různá E = 15 - 127 mJ, Ar(g) atmosféra.

5.2.3. Termické zakrystalování tenkých vrstev

Tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování byly termicky zakrystalované pod inertním plynem Ar(g), při teplotě 150°C po dobu 1 hodiny.

5.3. Použité experimentální metody

5.3.1. Měření optické reflektivity a propustnosti

Optická reflektivita a propustnost tenkých vrstev byla měřena v oblasti 300-2000 nm na UV / VIS / NIR spektrofotometru JASCO model V–570. Referenčním vzorkem při měření reflektivity byl hliníkový film připravený napařením na sklo. Referenčním vzorkem pro měření optické propustnosti bylo čisté substrát (kap. 1.1.2.).

5.3.2. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Termální analýza tenkých vrstev byla provedena na přístroji DSC Perkin-Elmer Pyris 1. Přístroj pracuje metodou kompenzování výkonu. Měření byla prováděna v rozmezí teplot 30-600°C rychlostí 10°C/min se vzorky o hmotnosti přibližně 1 mg tlakově uzavřených v hliníkových mikrokapslích. Naměřené křivky byly korigovány odečtením základní křivky získané měřením s prázdnými mikrokapslemi. Termogramy byly zpracovány softwarem Pyris.

5.3.3. EDX mikroanalýza

Rentgenová mikroanalýza byla provedena na SLCHPL, skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-5500LV s rentgenovým energiově disperzním (EDX) mikroanalyzátorem IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10). Tloušťka vrstvy, která je analyzována, lze odečíst z nomogramu (Obr. 35), pokud známe hustotu analyzovaného materiálu a energii urychlených elektronů.

Obr. 35 Nomogram pro určení hloubky penetrace urychlených elektronů při EDX analýze pro přístroj uvedený výše (kap. 1.3.5.). E_0 [keV] je energie urychlených elektronů, R [µm] je hloubka penetrace elektronů, D [g/cm³] je hustota analyzovaného matriálu. Pokud známe D a E_0 a proložíme je přímkou, pak tato přímka protíná v nomogramu stupnici R, na které lze odečíst hloubku průniku urychlených elektronů do materiálu.



5.3.4. Měření elektrického odporu van der Pauwovou metodou

Teploty fázových transformací a rozdíl odporu amorfních a krystalických fází studovaných vrstev byly určovány z teplotní závislosti čtvercového odporu vrstvy (sheet resistance) měřením pomocí čtyřbodové sondy metodou publikovanou van der Pauwem [26].

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

Obr. 36 Schématické znázornění zapojení obvodu pro van der Pauwovu metodu [27].



Teplota v těsné blízkosti měřeného vzorku byla měřena termočlánkem NiCr-Cr. Stejnosměrný proud I_{12} je příváděn na kontakty 1 a 2 a potenciálový spád U_{43} je měřen na kontaktech 3 a 4.

Následně je proud I_{14} o stejné hodnotě přiváděn na kontakty 1 a 4 a potenciálový spád U_{23} je měřen na kontaktech 2 a 3. Z I_{12} a U_{43} lze určit hodnotu R_A (11) a z hodnot I_{14} a U_{23} lze určit hodnotu R_B (12).

$$R_A = \frac{U_{43}}{I_{12}} \tag{11}$$

$$R_B = \frac{U_{23}}{I_{14}} \tag{12}$$

Vztah mezi hodnotami odporu R_A, R_B a R_S vyjadřuje vztah (3)

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_S}\right) = 1$$
(13)

Hodnotu R_s ze vztahu (3) nelze vyjádřit analyticky a je nutné použít numerický iterační postup popsaný v [28]

Z odporu na čtverec R_S je možno určit specifický odpor ze vztahu (4)

$$\rho = R_s.d , \qquad (14)$$

kde d je tloušťka vrstvy.



Obr. 37 Substrát s napařenýmy zlatýmy kontakty (tloušťka vrstvy zlata ~ 200 nm) (vlevo) a s napařenou vrstvou a vodiči nakontaktovanými disperzí elementárního stříbra v polymeru (vpravo).

5.3.5. Rentgenová difrakční analýza

Přítomnost krystalické fáze v bulkových vzorcích (prášková forma) a vrstvách (na skleněném substrátu) byla zjišťována rentgenovou difrakční analýzou na rentgenovém difraktometru D8 - Advance s měděnou anodou. Měření bylo prováděno v rozsahu úhlu $2\theta = 5-65^{\circ}$ v krocích 0,020° trvajících 10 sekund.

5.3.6. Stanovení optických konstant

Tloušťky vrstev, spektrální závislosti indexu lomu *n* a extinčního koeficientu *k* byly určeny metodou spektroskopické elipsometrie s proměným úhlem (variable angel spectroscopic ellipsometry). Princip metody spočívá v změně polarizace lineární či elipticky polarizovanéno světla způsobené odrazem od studovaného materiálu. [29]. Měření bylo provedeno na přístroji J.A.Woollam VASE, naměřená data byla zpracována pomocí software WVASE32. Měření bylo provedeno v rozmezí vlnových délek 300 až 2300 nm při úhlech 65° , 70° a 75° .

Vztah mezi indexem lomu *n* a extinčním koeficientu *k* je možné vyjádřit vztahem (5) pro komplexní index lomu \tilde{n}

$$\tilde{n} = n - ik \tag{15}$$

Vztah mezi absorpčním koeficientem α a extinčním koeficiem k je možné vyjádřit dle vztahu vztahu (16).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{16}$$

Spektrální závislosti absorpčního koeficientu α byly vypočítány z naměřených spektrálních závislostí optické propustnosti *T*, reflektivity *R* a ze známé tloušťky vrstvy *d* dle vztahu (17) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\left(1 - R\right)^2}{T} \tag{17}$$

5.3.7. AFM (Atomic Force Microscopy)

Někdy je tato metoda označována také jako "Scanning Force Microscope". V obou případech je název odvozen ze skutečnosti, že sonda mikroskopu je v přímém kontaktu se zkoumaným povrchem, takže její poloha je určována silami působícími mezi atomy hrotu a povrchu vzorku.

Trojrozměrný obraz povrchu je vytvářen vyhodnocováním polohy velmi ostrého hrotu uchyceného na výkyvném velmi ohybném rameni při jeho pohybu po povrchu vzorku pod velmi malou konstantní přítlačnou silou (řádově 10⁻⁹ N, což je srovnatelné s přitažlivou silou mezi dvěma atomy neonu v těsné blízkosti).





5.3.8. HR-TEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

HR-TEM je zařízení pracující na principu transmisního elektronového mikroskopu, které dokáže zobrazit krystalovou strukturu materiálu v atomovém rozlišení. Je to vhodná metoda pro studium struktury kovů a polovodičů. Zatím nejlepší dosažené rozlišení je 0,5 Å.

Příprava vrstev pro snímání v HR-TEM:

- expozice vrstev laserem $\lambda = 1064$ nm, E = 10 15 mJ, bod o průměru d = 1 cm
- seškrábání exponované části tenké vrstvy žiletkou do třecí misky, mletí v třecí misce,
 drcení v ethanolu pomocí ultrazvuku
- nabrání suspenze na kovovou síťku
- vysušení
- vložení materiálu i se síťkou do přístroje

6. Výsledky a diskuse

V předložené diplomové práci jsme se zabývali zpracováním literatury, přípravou objemových vzorků (Tab. 1), tenkých vrstev systému Sb-Te, Bi-Te (Tab. 3, 4 a 6) a charakterizací jejich strukturních a fyzikálních vlastností.

Byly synthetizovány objemové vzorky připravené podle (Kap. 5.1.3) Připravné objemové vzorky byly dále použity k přípravě tenkých vrstev metodami vakuového napařování, mžikového napařování (flash evaporation) a pulsní laserové depozice (PLD). Struktura byla zkoumána metodou roentgenové difrakční analýzy (XRD), složení bylo ověřeno metodou EDX (Energy Dispersive X-Ray analysis). Jako substráty pro připravené tenké vrstvy byla použita podložní mikroskopická skla, Si (111), podložní mikroskopická skla s vrstvou Au (Obr. 37) a Al fólie. U deponovaných vrstev bylo ověřeno složení metodou EDX, struktura metodou XRD. Byly měřeny optické a fyzikální konstanty elipsometricky a pomocí UV-VIS-IČ spektroskopie. U vybraných vrstev byly pořízeny snímky pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), některé vzorky tenkých vrstev byly zkrystalizovány laserovým paprskem a zakrystalizované oblasti byly studovány pomocí transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). Vzorky tenkých vrstev byly termicky zkrystalizovány a tyto krystalické vrstvy byly charakterizovány XRD, elipsometricky a pomocí UV-VIS-IČ spektroskopie. U tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice (PLD) a mžikového napařování (flash evaporation), byla změřena závislost plošného odporu na teplotě od pokojové teploty do cca 350°C van der Pauwovou metodou při jejich pozvolném zahřívání. Deponované tenké vrstvy byly škrabány a analyzovány metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

Byly připraveny objemové vzorky o složeních (Tab. 1). Všechny vzorky byly při vizuální kontrole lesklé, krystalické, což potvrzuje i provedené měření XRD (obr. 39, 40, 41, 42), kovově stříbrné barvy.

číslo vzorku	složení			colkom (g)	
		Sb	Bi	Те	ceikein (g)
B1LH	Sb ₈₀ Te ₂₀	63,3919	-	16,6081	80
B2LH	Sb ₈₀ Te ₂₀	63,3919	-	16,6081	80
B3LH	Sb ₇₀ Te ₃₀	27,6028	-	12,3972	40
B4LH	Sb ₆₅ Te ₃₅	25,5707	-	14,4293	40
B5LH	Sb _{56,5} Te _{43,5}	22,1381	-	17,8619	40
B6LH	Sb ₄₆ Te ₅₄	17,9355	-	22,0645	40
B7LH	Bi ₄₇ Te ₅₃	-	23,6892	16,3108	40
B8LH	Bi ₅₃ Te ₄₇	-	25,9494	14,0506	40

Tab. 1 Navážky jednotlivých prvků k synthéze objemových vzorků.

6.1. Analýza chemického složení objemových vzorků a tenkých vrstev metodou EDX

Naměřené chemické složení objemových vzorků (Tab. 2) se od teoretického mírně liší ačkoliv byly navážky k syntéze prováděny s vysokou pečlivostí a přesností na čtyři desetiná místa. Rozdíl od teoretického složení může být způsoben nepřesností metody analýzy.

× / 1		složení analyzované metodou EDX (at.%)					
znaceni vzorku		Sb	Bi	Те			
B1LH	Sb ₈₀ Te ₂₀	82,8	-	17,2			
B2LH	Sb ₈₀ Te ₂₀	82,8	-	17,2			
B3LH	Sb ₇₀ Te ₃₀	72,7	-	27,3			
B4LH	Sb ₆₅ Te ₃₅	67,5	-	32,5			
B5LH	Sb56,5Te43,5	55,6	-	44,4			
B6LH	Sb ₄₆ Te ₅₄	42,5	-	57,5			
B7LH	Bi ₄₇ Te ₅₃	-	44,0	56,0			
B8LH	Bi ₅₃ Te ₄₇	_	52,9	47,1			

Tab.2 Chemické složení objemových vzorků analyzované metodou EDX

Z výsledků vyplývá, že při přípravě vrstvev metodou vakuového napařování dochází k výrazné změně ve složení vrstvy proti složení výchozího objemového vzorku (Tab. 3). Z tohoto důvodu nebyly vrstvy připravované touto technikou dále studovány.

značení vrstvy	složení objemových vzorků	značení objemových vzorků	složení vrstvy	Sb (at.%)	Te (at.%)
EVA1LH	Sh To	Р11 П	teoretické	80,0	20,0
EVAILI	$50_{80}1e_{20}$	DILI	měřené EDX	83,9	16,1
EVA2LH	Sb ₇₀ Te ₃₀	B3LH	teoretické	70,0	30,0
			měřené EDX	32,1	67,9
EVA3LH	Sh. Te.	B4I H	teoretické	65,0	35,0
EVAJLI	50651035	D+LII	měřené EDX	63,5	36,5
EVA4LH	Sb _{56,5} Te _{43,5}	B5LH	teoretické	56,5	43,5
			měřené EDX	52,8	47,2

Tab. 3 Tenké vrstvy připravené metodou vakuového napařování.

Byly připraveny tenké vrstvy (Tab. 4) i metodou mžikového napařování. Vzhledem k tomu, že je tato technika na našem pracovišti poměrně nová, nepodařilo se připravit všechny vrstvy o stejné tloušťce.

Tab. 4 Tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování.

označení vzorku	složení výchozího objemového vzorku	tloušťka [nm]
FL10JP	$Sb_{46}Te_{54}$	261
FL19JP	$\mathrm{Sb}_{46}\mathrm{Te}_{54}$	142
FL11JP	Sb _{56.5} Te _{43.5}	82.4
FL12JP	Sb _{56.5} Te _{43.5}	121.9
FL7JP	Sb ₆₅ Te ₃₅	384
FL8JP	Sb ₆₅ Te ₃₅	178
FL9JP	Sb ₇₀ Te ₃₀	180
FL17JP	Sb ₈₀ Te ₂₀	100

Měřením chemického složení metodou EDX bylo prokázáno, že při přípravě tenkých vrstev metodou mžikového napařování dochází jen k minimálnímu změně složení od složení výchozího objemového vzorku (Tab. 5).

_		chemické složení změřené metodou El				
označení vzorku	složení objemového vzorku	Sb (at.%)	Te (at.%)			
FL10JP	$Sb_{46}Te_{54}$	44,9	55,1			
FL11JP	Sb _{56.5} Te _{43.5}	60,7	39,3			
FL12JP	Sb _{56.5} Te _{43.5}	58,3	41,7			
FL8JP	Sb ₆₅ Te ₃₅	68,0	32,0			
FL9JP	$Sb_{70}Te_{30}$	72,5	27,5			
FL17JP	$Sb_{80}Te_{20}$	86,9	13,1			
		Bi (at.%)	Te (at.%)			
FL15JP	Bi ₄₇ Te ₅₃	49,3	50,7			
FL16JP	Bi ₅₃ Te ₄₇	55,1	44,9			

Tab. 5 Složení tenkých vrstvev připravených mžikovým napařováním.

Z analýzy chemického složení metodou EDX vyplývá, že při přípravě tenkých vrstev metodou pulzní laserové depozice se složení vrstev liší jen málo od složení výchozích objemových vzorků. Vrstvy jsou ochuzené o tellur (cca o 1-2 at.%).

Tab. 6 Chemické složení tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice.

		chemické složení změřené metodou EDX		
označení vzorku	složení objemových vzorků	Sb (at.%)	Te (at.%)	
647a	Sb ₄₆ Te ₅₄	47,2	52,8	
654a	Sb _{56.5} Te _{43.5}	57,8	42,2	
652a	Sb _{56.5} Te _{43.5}	58,6	41,4	
660a	Sb ₆₅ Te ₃₅	65,8	34,2	
663a	Sb ₇₀ Te ₃₀	72,6	26,4	
669a	Sb ₈₀ Te ₂₀	81,4	18,6	
		Bi (at.%)	Te (at.%)	
677a	Bi ₄₇ Te ₅₃	50,7	49,3	
694a	Bi ₅₃ Te ₄₇	53,0	47,0	

6.2. XRD analýza objemových vzorků a tenkých vrstev

Z difraktogramu (Obr. 39) je patrné, že vzorky Sb₈₀Te₂₀ chlazené po syntheze rychle ve studené vodě a Sb₈₀Te₂₀ chlazený po syntheze volně na vzduchu jsou identické a jejich struktura tudíž nezávisí na způsobu chlazení. Vzorky obsahují linie Sb₂Te₃ a malé množství další fáze, kterou bude nutné identifikovat. Mohla by to být krystalická fáze Sb₇Te, která byla přítomna ve vrstvě Sb_{56,5}Te_{43,5} FL11JP (Obr. 135). Tato fáze by podle rozvnovážného fázového diagramu neměla být ve vzorcích přítomna, její složení přibližně odpovídá eutektickému složení v rovnovážném fázovém diagramu (Obr. 22). Není vyloučené, že při rychlé nerovnovážné krystalizaci tato fáze přesto vzniká.

Z difraktogramů tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním je patrné, že všechny vrstvy ze systému Sb-Te byly amorfní kromě vrstvy FL10JP o složení Sb₄₆Te₅₄, která byla částečně krystalická. To mohlo být způsobeno delším časovým odstupem mezi přípravou vrstvy a měřením XRD analýzy. Proto byla tato vrstva připravena znovu (jako vrstva FL19JP) a měřena bezprostředně po depozici. Tato vrstva již byla podle difraktogramu amorfní (Obr. 43). Obě vrstvy ze systému Bi-Te tj. FL15JP a FL16JP byly krystalické.

Z difraktogramů tenkých vrstev připravených metodou pulsní laserové depozice je patrné, že všechny vrstvy ze systému Sb-Te byly amorfní (Obr. 98). Obě vrstvy ze systému Bi-Te tj. byly krystalické (Obr. 99).

6.3. Studium tenkých vrstev metodou AFM

Reliéf vzorku vrstvy Sb₈₀Te₂₀ EVA1LH byl zkoumán metodou AFM (Kap. 5.3.7). Na (Obr. 123) je zobrazena amorfní část tenké vrstvy. Na (Obr. 124 a 125) je zobrazena krystalická část tenké vrstvy.

6.4. Studium tenkých vrstev metodou HR-TEM

Na snímcích získaných měřením tenkých drcených filmů jsou vidět jednotlivé atomové roviny (Obr. 120). Na některých snímcích je patrno několik různě orientovaných atomových rovin z čehož vyplývá, že film je polykrystalický. Z toho, že jednotlivé domény jsou různě orientovány, lze usuzovat na krystalizaci mechanismem homogenní nukleace. Pokud by proces krystalizace probíhal mechanismem heterogenní nukleace, byl by řízen rychlostí růstu, krystaly by byly orientovány jedním směrem nebo od středu vzniklého krystalu. Krystalizace řízená růstem krystalů není ale vyloučena (Obr. 111-113).

6.5. Plošný elektrický odpor tenkých vrstev

Amorfní a krystalický stav studovaných materiálů mají různou elektrickou vodivost, přičemž elektrický odpor krystalů je nižší než odpovídá elektrickému odporu amorfních látek. Vyšší odpor amorfních látek je jevem obecným a je důsledkem menšího uspořádání struktury než fáze krystalické.

Krystalizace vzorků je doprovázena prudkým poklesem elektrického odporu a tento začátek, který odpovídá teplotě fázového přechodu lze určit nejen z křivek DSC, ale i

z měření elektrického odporu viz (Obr. 95). U všech vrstev ze systému Sb-Te se při fázové přeměně měnil elektrický odpor o 2,5 - 3,5 řádu s počáteční teplotou transformace 80 - 150° C (Obr. 44 – 49, 92 – 97). Vrstvy ze systému Bi-Te byly krystalické již po napaření (Obr. 100) a fázový přechod tudíž nebyl patrný.

Sb	Te	d [nm]	vzorek	depozice	T_1	T _c	T_2
46	54	329	648	PLD	120	134,2	148,5
56,5	43,5	180	653	PLD	148	155,5	163
65	35	189,9	660	PLD	153,5	158,7	164
70	30	165,3	665	PLD	157	161,0	165
80	20	203	673	PLD	168	170,0	172

Tab. 7 Teploty fázových přechodů zjištěné metodou van der Pauwovou

 T_1 je teplota začátku krystalizace tzv. "onset", T_c je teplota krystalizace, T_2 je teplota konce krystalizace tzv. "offset".

6.6. Termické vlastnosti tenkých vrstev

Z naměřených termogramů byly vyhodnoceny teploty fázové transformace (Tab. 8) a porovnány s hodnotami získaných metodou VDP na vzorcích, kterýmy byly škrábané tenké vrstvy. Hodnoty získané z DSC analýzy jsou o cca $20 - 25^{\circ}$ C vyšší. To může být způsobeno rozdílnou rychlostí zahřívání (DSC – 10° C/min., VDP – 2° C/min.). Je patrné, že teplota fázové transformace roste s rostoucím obsahem antimonu. V některých pracích byly nalezeny teploty začátku krystalizace T₁ ještě vyšší než je uvedeno v (Tab. 8) a to pro rychlosti zahřívání až 100K/min. V tenkých vrstvách využívaných pro optické a elektrické paměti jsou rychlosti zahřívání a chlazení vyšší a dosahují $10^9 - 10^{11}$ K/s.

Hodnota T_C je důležitá pro stabilitu zápisu neboť samovolnou krystalizací může dojít k výmazu (ztrátě) dat.

Sb	Te	d [nm]	vzorek	metoda	T_1	T _C	T_2
16 51	220		VDP	93.5	96.8	100.0	
40	54	529	1121951	DSC	97.9	111.9	127.1
56.5	13.5	180	FI 12ID	VDP	98.0 100.0	102.0	
50.5	50.5 45.5	160	TL12JF	DSC	121.4	134.4	149.8
65	65 25	180.0	EI 7 ID	VDP	101.0	104.0	107.0
05 55	109.9	1 1.7 51	DSC	126.9	135.4	144.4	
70 30	165.3	FL8JP	VDP	100.0	101.5	103.0	
			DSC	111.1	132.9	146.6	
80 20	20	20 203	FL17JP	VDP	108.0	115.5	123.0
	20			DSC	129.1	141.9	151.2

Tab. 8 Srovnání teplot fázové transformace při měření diferenční skenovací kalorimetrií (DSC) a van der Pauwovou metodou (VDP).

6.7. Optické vlastnosti tenkých vrstev v oblasti UV-VIS-IR

Z měření optické propusnosti vyplývá, že všechny připravené tenké vrstevy jsou ve viditelné oblasti nepropustné a jejich propusnost začíná nad vlnovou délkou 1000 nm.

Reflektivita studovaných tenkých vrstev je vysoká, což odpovídá tomu faktu, že studované látky jsou degenerované polovodiče nebo mají kovovou nebo polokovovou vodivost. Reflektivita v souladu s očekáváním stoupá s nadbytečným obsahem antimonu. Optická propusnost amorfních vrstev (Obr. 58, 61) je vyšší, amorfní vrstvy se chovají jako polovodiče s nízkou hodnotou zakázaného pásu.

Výsledky měření optické reflektivity a propusnosti jsou v některých případeh zkresleny přítomností interferenčních jevů.

Ze závislost $\sqrt{hv.\alpha}$, kde *h* je Planckova konstanta, *v* vlnová frekvence záření, na energii záření *hv* byla pro $\sqrt{hv.\alpha} = 0$ určena hodnota šířky zakázaného pásu (Obr. 78 – 87). Hodnoty optických šířek zakázaného pásu jednotlivých vzorků jsou uvedeny v (Tab. 9).

složení	označení vzorku	$E_g^{opt.}$ [eV] amorfní stav	$E_g^{opt.}$ [eV] krystalický stav
Sb ₈₀ Te ₂₀	FL17JP	0,29	0,05
Sb ₇₀ Te ₃₀	FL9JP	0,35	0,02
Sb ₆₅ Te ₃₅	FL8JP	0,40	0,10
Sb _{56,5} Te _{43,5}	FL12JP	0,43	0,19
$\mathrm{Sb}_{46}\mathrm{Te}_{54}$	FL19JP	0,41	0,25

Tab. 9 Hodnoty optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev.

Z naměřených hodnot je patrné, že se stoupajícím obsahem antimonu klesá hodnota optické šířky zakázaného pásu amorfní i krystalické fáze.

Metodou spektrální elipsometrie s proměnným úhlem odrazu byla změřena spektra v široké oblasti vlnových délek a z nich vypočteny spektrální závislosti absorpčního koeficientu a indexu lomu (Obr. 103-108). Díky vysoké hodnotě reflektivity jsou naměřené indexy lomu také vysoké. Hodnota indexu lomu dosahuje vysoké hodnoty (až 5,5) a závisí jen málo na obsahu antimonu ve vrstvě.

Ze spektrální závislosti absorpčního koeficientu byla určena hodnota optické šířky zakázaného pásu, která se pohybuje pro amorfní vzorky kolem 0,5 eV (Obr. 78, 80, 82, 84, 86), pro vrstvy krystalické je tato hodnota kolem 0,1 – 0,2 eV (Obr. 79, 81, 83, 85, 87).

6.8. Expozice tenkých vrstev laserem

Krystalizaci vrstev lze indukovat působením laserového záření, přičemž podle intenzity a doby expozice lze získat vrstvy částečně krystalické (Obr. 116), tak vrstvy amorfní, které odpovídají kratší době expozice. Při vyšších úrovních expozice dochází k zpětné amorfizaci vrstev a k následné ablaci, jak je patrno z (Obr. 130-132). Na levé straně obr. 130 je část, která je neexponovaná, se stoupající intenzitou expozice se podíl krystalické fáze zvětšuje. Při ještě vyšší intenzitě expozice prošlého záření dochází k zpětné amorfizaci (tavení) vrstvy, jak odpovídá pravé dolní části obr. 133. Při dalším zvyšování intenzity záření pak dochází k odpaření (ablaci) části vrstvy jak je patrné z (Obr. 132, 133). 7. Obrázky



Obr. 39 Difraktogram objemových vzorků $Sb_{80}Te_{20}$ volně chlazeného na vzduchu a rychle chlazeného ve studené vodě.



Obr. 40 Difraktogram objemových vzorků Sb₇₀Te₃₀ a Sb₆₅Te₃₅ s difrakčními liniemi antimonu a Sb₂Te₃.



Obr. 41 Difraktogram objemových vzorků Sb_{56,5}Te_{43,5} a Sb₄₆Te₅₄.



Obr. 42 Difraktogram objemových vzorků Bi₄₇Te₅₃ a Bi₅₃Te₄₇.



Obr. 43 *Difraktogramy tenkých vrstev připravených mžikovým (flash) napařováním.*



Obr. 44 Závislost plošného odporu na teplotě vrstvy Sb₄₆Te₅₄ FL10JP.



Obr. 45 Teplotní závislost plošného odporu vzorku Sb₄₆Te₅₄ FL19JP



Obr. 46 Závislost plošného odporu na teplotě vrstvy o složení Sb_{56,5}Te_{43,5} FL12JP.



Obr. 47 Teplotní závislost plošného odporu vzorku FL8JP Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 48 Teplotní závislost plošného odporu vzorku FL9JP Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 49 Teplotní závislost plošného odporu vzorku FL17JP Sb₈₀Te₂₀.



Obr. 50 *DSC termogram vzorku Sb*₄₆*Te*₅₄ *FL10JP*.



Obr. 51 *DSC termogram vzorku FL19JP Sb*₄₆*Te*₅₄.



Obr. 52 DSC termogram vzorku Sb_{56,5}Te_{43,5} FL12JP



Obr. 53 DSC termogram vzorku FL7JP Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 54 DSC termogram vzorku FL9JP Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 55 DSC termogram vzorku FL17JP Sb₈₀Te₂₀.



Obr. 56 Optická propustnost krystalických tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním



Obr. 57 *Optická reflektivita krystalických tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním*



Obr. 58 Optická propustnost amorfních tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 59 *Optická propustnost krystalických tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.*



Obr. 60 *Optická reflektivita krystalických tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.*



Obr. 61 Optická propustnost amorfních tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 62 Optická propustnost amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₄₆Te₅₄ FL19JP o tloušťce 142 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 63 Optická reflektivita amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₄₆Te₅₄ FL19 o tloušť ce 142 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 64 Optická propustnost amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb_{56,5}Te_{43,5} FL12JP o tloušťce 84 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 65 Optická reflektivita amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb_{56,5}Te_{43,5} FL12JP o tloušťce 84 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 66 Optická propustnost amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₆₅Te₃₅ FL8JP o tloušťce 178 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 67 *Optická reflektivita amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb*₆₅*Te*₃₅ *FL8JP o tloušťce 178 nm připraveném mžikovým napařováním.*



Obr. 68 Optická propustnost amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₇₀Te₃₀ FL9JP o tloušťce 167 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 69 Optická reflektivita amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₇₀Te₃₀ FL9JP o tloušťce 167 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 70 Optická propustnost amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₈₀Te₂₀ FL17JP o tloušťce 100 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr. 71 Optická reflektivita amorfní vs. krystalické tenké vrstvy Sb₈₀Te₂₀ FL17JP o tloušťce 100 nm připravené mžikovým napařováním.



Obr.

72 Závislost absorbčního koeficientu na energii záření amorfních tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 73 Závislost absorbčního koeficientu na energii záření krystalických tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 74 Závislost absorbčního koeficientu na energii záření amorfních tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 75 Závislost absorbčního koeficientu na energii záření krystalických tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 76 Optická reflektivita tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 77 Optická reflektivita tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 78 $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv amorfní tenké vrstvy FL19JP Sb₄₆Te₅₄.


Obr. 79 $(\alpha h v)^{1/2}$ vs. h v krystalické tenké vrstvy FL19JP Sb₄₆Te₅₄.



Obr. 80 $(\alpha h \nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ amorfní tenké vrstvy FL12JP Sb_{56,5}Te_{43,5}.



Obr. 81 $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv krystalické tenké vrstvy FL12JP Sb_{56,5}Te_{43,5}.



Obr. 82 $(\alpha h v)^{1/2}$ vs. h v amorfní tenké vrstvy FL8JP Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 83 $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv krystalické tenké vrstvy FL8JP Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 84 $(\alpha h v)^{1/2}$ vs. h v amorfní tenké vrstvy FL9JP Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 85 $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv krystalické tenké vrstvy FL9JP Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 86 $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv amorfní tenké vrstvy FL17JP Sb₈₀Te₂₀.



Obr. 87 $(\alpha h v)^{1/2}$ vs. h v krystalické tenké vrstvy FL17JP Sb₈₀Te₂₀.



Obr. 88 Optická propustnost tenkých vrstev připravených mžikovým napařováním.



Obr. 89 Optická reflektivita tenkých vrstev připravených pulsní laserovou depozicí.



Obr. 90 Optická reflektivita tenkých vrstev připravených pulsní laserovou depozicí.



Obr. 91 Optická reflektivita tenkých vrstev připravených pulsní laserovou depozicí.



Obr. 92 Teplotní závislost plošného odporu tenké vrstvy připravné pulzní laserovou depozicí *Sb*₄₆*Te*₅₄.



Obr. 93 *Teplotní závislost plošného odporu tenké vrstvy připravné pulzní laserovou depozicí Sb*_{56,5}*Te*_{43,5}*.*



Obr. 94 *Teplotní závislost plošného odporu tenké vrstvy připravné pulzní laserovou depozicí Sb*₆₅*Te*₃₅*.*



Obr. 95 *Teplotní závislost plošného odporu tenké vrstvy připravné pulzní laserovou depozicí Sb*₇₀*Te*₃₀*.*



Obr. 96 Teplotní závislost plošného odporu tenkých vrstev připravených pulsní laserovou depozicí Bi_xTe_{1-x} .



Obr. 97 *Teplotní závislost plošného odporu tenké vrstvy připravné pulzní laserovou depozicí Sb*₈₀*Te*₂₀*.*



Obr. 98 Difraktogram tenkých vrstev připravených pulsní laserovou depozicí systému Sb-Te.



Obr. 99 Difraktogram tenkých vrstev připravených pulsní laserovou depozicí systému Bi-Te.



Obr. 100 Difraktogram tenkých vrstev systému Bi-Te připravených mžikovým napařováním.



Obr. 101 *Spektrální závislost indexu lomu n tenkých vrstev připravených mžikovým (flash) napařováním.*



Obr. 102 *Spektrální závislost indexu lomu n tenkých vrstev připravených mžikovým (flash) napařováním.*



Obr. 103 *Spektrální závislost extinkčního koeficintu k tenkých vrstev připravených mžikovým (flash) napařováním.*



Obr. 104 *Spektrální závislost extinkčního koeficintu k tenkých vrstev připravených mžikovým (flash) napařováním.*



Obr. 105 *Spektrální závislost indexu lomu n tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice (PLD).*



Obr. 106 Spektrální závislost indexu lomu n tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice (PLD).



Obr. 107 *Spektrální závislost extinkčního koeficientu k tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice (PLD)*



Obr. 108 Spektrální závislost extinkčního koeficientu k tenkých vrstev připravených metodou pulzní laserové depozice (PLD)



Obr. 109 *Laueogram laserem exponované tenké vrstvy připravené vakuovým napařováním Sb*₈₀*Te*₂₀ *EVA1LH* (*Tab.* 2).



Obr. 110 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy $Sb_{80}Te_{20}$ EVA1LH. Na obrázku jsou patrné krystalické domény o velikosti cca 2 – 6 nm. Jak lze soudit z na snímku patrných různě orientovaných krystalových rovin. Ze snímku je patrné, že krystalická fáze obsahuje velké množství strukturních defektů, jako jsou dislokace, deformace krystalových rovin.



Obr. 111 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA1LH Sb₈₀Te₂₀



Obr. 112 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA1LH Sb₈₀Te₂₀.



Obr. 113 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA1LH Sb₈₀Te₂₀.



Obr. 114 Laueogram tenké vrstvy Sb₇₀Te₃₀ EVA2LH (Tab. 2). Snímek z HR-TEM.



Obr. 115 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA2LH Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 116 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA2LH Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 117 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy $Sb_{70}Te_{30}$ (EVA2LH). Na obrázku jsou patrné krystalická fáze. Jak lze soudit z na snímku patrných krystalových rovin. Ze snímku je patrné, že krystalická fáze obsahuje velké množství strukturních defektů, jako jsou dislokace, deformace krystalových rovin (šipka označuje vzniklou dislokaci).



Obr. 118 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA2LH Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 119 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA2LH Sb₇₀Te₃₀.



Obr. 120 Laueogram laserem exponované tenké vrstvy Sb₆₅Te₃₅ EVA3LH.







Obr. 123 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA3LH Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 124 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA3LH Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 125 Laueogram laserem exponované tenké vrstvy EVA4LH Sb_{56,5}Te_{43,5}.



Obr. 126 Snímek z HR-TEM tenké vrstvy EVA4LH Sb_{56,5}Te_{43,5}.



Obr. 127 Snímek povrchu tenké vrstvy Sb₈₀Te₂₀ EVA1LH metodou AFM.



Obr. 128 Snímek povrchu tenké vrstvy Sb₈₀Te₂₀ EVA1LH metodou AFM.



Obr. 129 Snímek povrchu tenké vrstvy Sb₈₀Te₂₀ EVA1LH metodou AFM.



Obr. 130 Snímek z optického mikroskopu laserem exponované tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování FL8JP o složení Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 131 Snímek z optického mikroskopu laserem exponované tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování FL8JP o složení Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 132 Snímek z optického mikroskopu laserem exponované tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování FL8JP o složení Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 133 Snímek z optického mikroskopu laserem exponované tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování FL8JP o složení Sb₆₅Te₃₅.



Obr. 134 *Termicky zakrystalované tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování.*



Obr. 135 *Termicky zakrystalované tenké vrstvy připravené metodou mžikového napařování.*

8. Závěr

V diplomové práci byla zpracována rozsáhlá literatura zabývající se fázovými změnami a jejich využitím pro zápis informací.

Byla připravena řada vzorků systému Sb-Te a Bi-Te. Metodami vakuového napařování, mžikového napařování a pulzní laserovou depozicí byly připraveny jejich tenké vrstvy a studovány jejich elektrické vlastnosti a teplotní závislosti jejich elektrické vodivosti.

Ze studia difrakčních jevů usuzováno na strukturu připravených objemových vzorků i tenkých amorfních a krystalických vrstev. Elipsometrickou metodou byly určovány základní fyzikální vlastnosti jednotlivých vzorků a usuzováno na jejich potenciálních aplikacích pro přípravu optických a elektrických pamětí.

Práce otevřela řadu problémů, které budou dále studovány, částečně i v rámci evropského programu "CAMELS", který se zabývá přípravou víceúrovňových paměťových elementů.

9. Seznam zkratek

CAMELS	- Chalcogenides memories for multi level storage		
CD	- Compact Disc		
CD-RW	- Rewritable Compact Disc		
DSC	- Diferenční skenovací kalorimetrie		
DVD	- Digital Versatile Disc		
DVD-RW	- Rewritable Digital Versatile Disc		
EDX	- Energy Dispersive X-ray Analysis		
FIR	- far inrfared region		
fcc	- face centred cubic (plošně centrovaná kubická mřížka)		
FT-IR	- Fourier transformation infrared		
hcp	- hexagonal close packed (hexagonální mřížka s těsným uspořádáním)		
HD-DVD	- High Density Digital Versatile Disc		
IČ	- infračervená oblast záření		
IR	- Infrared		
MID	- middle inrfared region		
NIR	- near inrfared region		
OUM	- Ovonic Unified Memory		
РСМ	- Phase change memories		
PLD	- Pulsní laserová depozice		
RTG	- Rentgenovo záření		
SLCHPL	- Společná laboratoř chemie pevných látek		
ÚKKI	- Ústav kovů a korozního inženýrství		
UV	- ultrafilalová oblast záření		
VIS	-viditelná oblast záření		
VDP	-van der Pauw		
XRD	- Rentgenová difrakční analýza		

10.Seznam použité literatury

- 1. Feinleib, J., de Neufville, J., Moss, S.C., Ovshinsky, S.R., Appl. Phys. Lett., 18, 254 (1971)
- Ohta, T., Ovshinsky, S.R.: *Phase-Change Optical Storage Media* in Kolobov, A.V.(editor), *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, Wiley-VCH (2003)
- 3. Wuttig, M,: *Rewritable DVDsBased on Phase Change Materials* in Waser, R. (editor), Nanoelectronics and Information Technology, Wiley-VCH (2003)
- 4. Frumar M., Chemie pevných látek I.
- 5. Yeh, Hsieh, and Shieh, A method to enhance the data transfer rate of eutectic Sb-Te phase-change recording media *J. Appl. Phys. 98*, 023102 (2005)
- 6. OUM Ovonyx
- 7. Ohta, T., Nishiuchi, K., Jpn. J. Appl. Phys., 9, 770 (2000)
- 8. Ovshinsky, Stanford R., Pashmakov, B.; *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 803(HH1.1; (2004)
- 9. www.ovonyx.com
- 10. Ovshinsky, S.R., Proc. 9th Symp. on Phase Change Recording, PCOS1997, (1997)
- H.J. Borg, P.W.M. Blom, B.A.J. Jacobs, B. Tieke, A.E. Wilson, I.P.D. Ubbens, and G.F. Zhou, *Joint International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage* 1999
 Koloa, Hawaii July 1999, SPIE Vol. 3864, page 191
- 12. Toshiyuki Matsunaga, *Why is high-speed phase change possible in DVD and Blue-ray recording media?*
- 13. Jie Feng, Yin ZHANG, Baowei Qiao, Yanfei Cai, Yinyin Lin, Tingao Tang, Bingchu Cai, and Bomy Chen, Semiconductor science and technology 21 (8): 1073-1076 aug 2006
- 14. J. González-Hernández , P. Herrera-Fierro , B. Chao , Yu. Kovalenko , E. Morales-Sánchez , E. Prokhorov, *THIN SOLID FILMS* 503 (1-2): 13-17 MAY 1 2006
- 15. T.-T. Yeh et al., Thin Solid Films 488 (2005) 211-216
- 16. Yeh, Hsieh, and Shieh J. Appl. Phys. 98, 023102 (2005)
- 17. Čižikov, D.M., Tellur a telluridy
- 18. Feutelais, Y., Lgendre, B., Termochimica Acta, 314 (1998)
- 19. Tichý, L., et al.; Phys. Stat. Sol. 20, (1974), 725
- 20. C. W. SUN et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 12 (2006)
- 21. E. Prokhorov, et al., Crystallization mechanism in Sb:Te thin .lms, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007),
- 22. Nemec, P., Frumar, ; Journal of Non-Crystalline Solids; 299,1013; (2002)
- 23. Handbook of Thin Films, Institute of Physics Publishery (1995)
- 24. Přikryl, J., FCHT, Univerzita Pardubice (2007)
- 25. Eckertová, L.: Fyzika tenkých vrstev, SNTL, Praha 1973
- 26. L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall e_ectof disc farbitrary shape , Phillips Res. Rep. 13, 1 (1958)
- 27. Njoroge Phase Change Optical Recording Preparation and X-ray Characterization of GeSbTe and AgInSbTe films
- 28. http://www.eeel.nist.gov/812/meas.htm
- 29. H. G. Tompkins and W. A. McGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, Wiley, New York (1999)
- 30. Šulcová, P., Beneš, L., Experimentální metody v anorganické chemii, Univerzita Pardubice (2002)

FORMULÁŘ PRO ZPŘÍSTUPNĚNÍ PRÁCE V ELEKTRONICKÉ FORMĚ – ČESKY

Typ dokumentu	diplomová práce			
Autor	Hromádko, Luděk			
E-mail adresa autora	ludahromadko@seznam.cz			
URN				
Název závěrečné práce	Amorfní a krystalické telluridy pro optické a elektronické paměti			
Stupeň studia	magisterské			
Katedra	Katedra obecné a anorganické chemie			
Vedoucí práce, školitelé	prof. Ing. Miloslav Frumar, DrSc., vedoucí práce			
Klíčová slova	"Phase-change materials" tenké vrstvy tellur antimon bismut			
Datum obhajoby	2007-06-04			
Označení rozsahu zpřístupnění	 1/ souhlasím se zveřejněním celé práce 2/ souhlasím se zveřejněním celé práce až od data 3/ souhlasím se zveřejněním pouze souboru 		Datum: Podpis autora:	
Abstrakt	Předmětem diplomové práce byla příprava objemových vzorků ze systému Sb-Te a Bi-Te. Objemové vzorky byly charakterizovány XRD analýzou. Byly připraveny vzorky o složení Sb ₈₀ Te ₂₀ , Sb ₇₀ Te ₃₀ , Sb ₆₅ Te ₃₅ , Sb _{56,5} Te _{43,5} , Sb ₄₆ Te ₅₄ , Bi ₄₇ Te ₅₃ a Bi ₅₃ Te ₄₇ . Z XRD analýzy vyplývá, že připravené vzorky byly polykrystalické. Z objemových vzorků byly mletím a následným lisováním připraveny tablety, které byly použity jako terče pro pulzní laserovou depozici. Ze získaných objemových vzorků byly připraveny tenké vrstvy metodou vakuového napařování, mžikového (Flash) napařování a pulzní laserové depozice. Připravené tenké vrstvy byly analyzovány na elektronovém mikroskopu s EDAX analyzátorem, byly zkoumány			
Název souboru	diplprace.pdf	Velikost souboru		