

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

CHALKOGENIDY,
MATERIÁLY PRO PAMĚTI SE ZMĚNOU FÁZE
A VODIVOSTI

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Ing. Miroslav Bartoš

Vedoucí práce: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

2012

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

**CHALCOGENIDES,
MATERIALS FOR PHASE CHANGE MEMORIES
AND CONDUCTIVE BRIDGE MEMORIES**

DISSERTATION

AUTHOR: Ing. Miroslav Bartoš

SUPERVISOR: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

2012

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 29. 2. 2012

Miroslav Bartoš

Poděkování:

Děkuji prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, CSc. za odborné vedení této práce, Ing. Janu Gutwirtovi PhD. a Ing. Silvě Válkové za spolupráci, jejíž výsledkem je nejen tato práce, ale i řada odborných výstupů. Dále děkuji všem kolegům, kteří vypomohli ať už činem nebo radou a Univerzitě Pardubice, která mi umožnila studium mnou zvoleného oboru. Děkuji také celé mé rodině a přítelkyni za hmotnou i nehmotnou podporu v průběhu studia a také všem skvělým lidem, které jsem měl možnost poznat během svého působení na univerzitě.

Souhrn

Hlavním cílem této disertační práce bylo studium amorfních chalkogenidů, které by mohly být potenciálně využity v průmyslu pro přípravu elektricky spínaných nanopamětí.

Tato práce se zabývá dvěma systémy. První z nich je $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$, který byl odvozen z materiálu $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ v současnosti hojně využívaného v průmyslu pro výrobu pamětí založených na principu fázové změny. K jeho studiu bylo přistoupeno na základě předpokládané vyšší tepelné stability v porovnání s $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Druhý je pak materiál o složení $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$, kde $x = 0$ a 6, který by se po dotaci stříbrem mohl uplatnit jako pevný elektrolyt v pamětech založených na změně vodivosti, kde byla předpokladem rovněž vysoká tepelná stabilita a možnost snadné difúze stříbrných kationtů.

V obou případech byly z materiálů připraveny tenké vrstvy, $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ metodou magnetronového naprašování pro různé depoziční podmínky a $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ metodou pulzní laserové depozice. Připravené vrstvy byly charakterizovány a dále studovány jejich fyzikálně chemické vlastnosti.

U amorfních vrstev o složení $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ byly hlavním předmětem studia elektrické a optické vlastnosti materiálu v závislosti na depozičních podmínkách (tlak pracovního plynu, výkon, depoziční úhel) a jejich změna po převedení materiálu z amorfního na krystalický. U amorfních vrstev o složení $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ bylo hlavním cílem studovat fotoindukované rozpouštění a difúzi stříbra do připravených tenkých vrstev metodou spektrální elipsometrie. Studium elektrických vlastností materiálu $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ bude v návaznosti na tuto práci sloužit jako téma pro další disertační práce.

Všechny připravené vrstvy byly amorfní, což bylo potvrzeno metodou rentgenové difrakční analýzy a stejná metoda byla použita i pro identifikaci krystalických fází zakrystalovaného $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$. Všechny studované vrstvy po krystalizaci obsahovaly hexagonální Te a v některých difraktogramech bylo možné identifikovat i hexagonální $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Metoda UV-Vis-NIR spektroskopie přinesla informaci o posunech krátkovlnné absorpční hrany v závislosti na tloušťce vzorku v systému $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ a v závislosti na složení v systému $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$.

Elektrické vlastnosti systému $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ byly změřeny metodou Van der Pawa. Hodnota plošného elektrického odporu během krystalizace poklesla o dva až tři řády, což je hodnota dostatečná pro využití v pamětech. Výsledky získané měřením vlastností materiálu

$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ byly porovnány s modelovým materiálem $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Spektrální elipsometrie poskytla informace o tloušťkách vrstev, povrchové hrubosti a především o hodnotách indexu lomu. Díky studiu indexu lomu byla zjištěna gradace indexu lomu ve vrstvách $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$, z níž je možné získat odhad o koncentračním profilu stříbra v tenké vrstvě po fotoindukovaném rozpouštění a difúzi stříbra v závislosti na době expozice a na množství použitého stříbra. Výsledky na vzorcích o složení $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ byly vzájemně porovnány a vysloven závěr o vlivu Ga na sledované vlastnosti. Nahrazení části germania galliem má za následek zvýšení indexu lomu materiálu a posun krátkovlnné absorpční hrany k delším vlnovým délkám.

Klíčová slova: chalkogenidová skla, amorfni polovodiče, tenké vrstvy, paměti, iontové vodiče, optické vlastnosti, elektrické vlastnosti

Summary

The main aim of this PhD thesis was to study of amorphous chalcogenides, which might be potentially used in industry to manufacture nanomemories which are switched on and off by electrical pulses.

This work deals with two systems. The first of them is $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$, which was derived from the material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, which is frequently used to manufacture phase change memories in industry nowadays. $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ was chosen due to its presumptive higher thermal stability, when compared to $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. The second system is $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$, where $x = 0$ and 6 , which, after silver doping, might be used as a solid electrolyte in programmable metallization cell memories. This system was chosen for his high thermal stability and the possibility of easy silver doping.

In both cases, thin films were prepared from the mentioned materials. Thin films with the composition $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ were prepared under various conditions by RF magnetron sputtering and the thin films of composition $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ were prepared by pulsed laser deposition. The prepared thin films were characterized and their other physico-chemical properties were studied.

The main subject of the research in the case of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ was the study of electrical and optical properties in dependence on the deposition conditions (pressure, power, deposition angle) and the change of properties after the phase change. The main subject of the research in the case of $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ was the study of photo-induced diffusion and dissolution processes of silver into prepared amorphous thin films, using spectral ellipsometry. The study of electrical properties of the material $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ will be the subject of the next PhD thesis.

The amorphous state of all the prepared thin films was proved by an X-Ray diffraction analysis and the same method was used to identify crystalline phases after crystallization. All crystalline thin films contained hexagonal tellurium and in some of the diffractograms, it was possible to identify a hexagonal $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase as well.

UV-Vis-NIR spectroscopy gives us information about the shifts of short wavelength cut-off edges, in dependence of thickness in the case of system $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ and in dependence of the composition in the system $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$.

Electrical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ were measured by the Van der Pavn method. The value of the sheet resistance decreased during the crystallization down to three orders of

magnitude, which is a value sufficient for application of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ as a memory material. Results obtained from measurements of properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ were compared to the model material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Spectral ellipsometry gives us information about the thickness of the prepared thin films, as well as their surface roughness and especially their refractive index. Using the information from the ellipsometry measurement, gradation of the refractive index in thin films $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ was discovered. From this gradation it is possible to obtain the estimation of the concentration profile of silver in thin films after photo diffusion and dissolution process in dependence to the exposure time and the amount of used silver. Obtained results from the measurement of the properties of thin films of the compositions $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ and $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ were compared to each other; and based on this comparison, the influence of gallium on the studied properties was confirmed. Gallium caused the increase of the refractive index and a red shift of short wavelength cut-off edge.

Key words: chalcogenide glasses, amorphous semiconductors, thin films, memory, ion conductors, optical properties, electrical properties

Seznam použitých zkratek

BD – Blue-ray Disk

CD – Compact Disc

CVD – Chemical vapour deposition

DRAM – Dynamic random access memory

DSC – Differential Scanning Calorimetry

DVD – Digital Versatile Disc

E_g^{opt} – optical energy gap

OIRD – Optical induced diffusion and dissolution process

PCM – Phase-change memory

PMC – programmable metallization cell

RMM – Read mostly memory

T_g – glass transition temperature

T_m – melting temperature

T_{rg} – reduced glass transition temperature

Obsah

Souhrn a klíčová slova.....	5
Summary and key words.....	7
Seznam použitých zkratk.....	9
Obsah.....	10
1. Úvod.....	13
2. Cíl práce.....	15
3. Teoretická část.....	16
3.1. Chalkogenidová skla.....	16
3.2. Obecné metody přípravy skel.....	17
3.2.1. Příprava objemových vzorků skel.....	18
3.2.2. Příprava amorfních tenkých vrstev.....	19
3.2.2.1. Termické napařování.....	19
3.2.2.2. Magnetronové napařování.....	21
3.2.2.3. Pulzní laserová depozice.....	22
3.3. Chalkogenidy, perspektivní materiály pro „phase-change“ paměti.....	23
3.3.1. Sloučeniny na bázi telluru.....	23
3.3.2. Ge-Te.....	24
3.3.3. Sb-Te.....	26
3.3.4. Pseudobinární systém GeTe-Sb ₂ Te ₃	28
3.3.5. Dopování sloučeniny Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ antimonem.....	33
3.3.6. Modifikace sloučeniny Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ obohacené o antimon.....	33
3.4. Chalkogenidy, materiály perspektivní pro paměti založené na iontové vodivosti.....	34
3.4.1. Sloučeniny systému Ge-S.....	34
3.4.2. Galliem dopovaný systém Ge-S.....	36
3.4.3. Stříbrem dopované systémy Ge-S a Ge-Ga-S.....	38
3.5. Aplikace chalkogenidových skel v praxi.....	40
3.5.1. Spínače.....	40
3.5.2. Paměti.....	41
3.5.2.1. PCM (phase-change memory).....	41
3.5.2.2. PMC (Programmable metallization cell).....	43
4. Experimentální část.....	45
4.1. Systém Ge-Sb-Te-Se - potenciální materiály pro „phase-change“ paměti.....	45
4.1.1. Příprava studovaných vrstev o složení Ge ₂ Sb _{2,3} Te ₄ Se ₁	45
4.1.1.1. Výchozí suroviny.....	45
4.1.1.2. Příprava substrátů.....	45
4.1.1.3. Příprava tenkých vrstev.....	46

4.1.1.4. Uchování připravených vrstev.....	47
4.1.2. Metody charakterizace vrstev o složení $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}_1$	47
4.1.2.1. SEM-EDX.....	47
4.1.2.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	47
4.1.2.3. Spektrální elipsometrie.....	48
4.1.2.4. UV-Vis-NIR spektroskopie.....	49
4.1.2.5. Měření elektrického odporu van der Pauwovou metodou.....	50
4.2. Systém Ge-Ga-S - potenciální materiály pro „PMC“ paměti.....	52
4.2.1. Příprava studovaných vrstev o složení Ge-Ga-S.....	52
4.2.1.1. Výchozí suroviny.....	52
4.2.1.2. Syntéza objemových vzorků.....	53
4.2.1.2.1. Čištění křemenných ampulí.....	53
4.2.1.2.2. Syntéza objemových vzorků.....	53
4.2.1.3. Příprava tenkých vrstev.....	53
4.2.1.3.1. Úprava objemových vzorků.....	53
4.2.1.3.2. Příprava substrátů.....	53
4.2.1.3.3. Vlastní depozice tenkých vrstev.....	54
4.2.1.4. Uchování připravených vrstev.....	55
4.2.2. Metody charakterizace vrstev o složení Ge-Ga-S.....	55
4.2.2.1. SEM-EDX.....	55
4.2.2.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	55
4.2.2.3. Spektrální elipsometrie.....	55
4.2.2.4. UV-Vis-NIR spektroskopie.....	55
4.2.3. Opticky indukované rozpouštění stříbra do připravených tenkých vrstev.....	56
5. Výsledky.....	57
5.1. Výsledky systému Ge-Sb-Te-Se - potenciální materiály pro „phase-change“ paměti.....	57
5.1.1. Příprava tenkých vrstev.....	57
5.1.2. Analýza složení a povrchu připravených vrstev.....	57
5.1.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	65
5.1.4. Optické vlastnosti.....	70
5.1.4.1. Spektrální elipsometrie.....	70
5.1.4.2. UV-Vis-NIR spektroskopie.....	77
5.1.5. Plošný elektrický odpor a termické vlastnosti měřené metodou van der Pauw.....	84
5.2. Výsledky systému Ge-Ga-S - potenciální materiály pro „PMC“ paměti	89
5.2.1. Příprava tenkých vrstev.....	89
5.2.2. Analýza chemického složení a povrchů připravených vrstev.....	89
5.2.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	91
5.2.4. Optické vlastnosti.....	93
5.2.4.1. Spektrální elipsometrie.....	93
5.2.4.2. UV-Vis-NIR spektroskopie.....	102

6. Diskuze.....	104
6.1. Diskuze výsledků systému Ge-Sb-Te-Se.....	104
6.2. Diskuze výsledků systému Ge-Ga-S.....	108
7. Další směry ve výzkumu iontově vodivých materiálů vhodných pro paměťové prvky.....	112
8. Závěr.....	121
9. Použitá literatura.....	123
Seznam publikací.....	129
Seznam příspěvků na mezinárodních konferencích.....	130