

*„Chalkogenidy, materiály pro paměti se změnou fáze a vodivosti.“*

Autor práce: Ing. Miroslav Bartoš

Posudek vypracoval: Prof. RNDr. Zdeněk Cimpl, CSc.

Datum vypracování: 28. 3. 2012

Během padesáti let od vytvoření feritových pamětí s maximální kapacitou v desítkách kB prošla tato základní součást všech počítačů i dalších elektronických přístrojů obrovským vývojem. Rostoucí požadavky na kapacitu a miniaturizaci paměťových prvků jsou základním impulsem pro studium chalkogenidových systémů. I ty jsou v této oblasti využívány již desítky let, avšak vzhledem k jejich vlastnostem jsou zatím nenahraditelné. Autor se ve své disertační práci věnoval dvěma systémům s rozdílným mechanismem záznamu. První z nich je  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ , kde je využito změny optických vlastností doprovázející fázovou změnu krystalické – amorfní uspořádání a druhý  $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$  dopovaný Ag, který může pracovat na základě změny elektrické vodivosti při fázovém přechodu. V obou případech je záznam prováděn na tenké vrstvy zmíněných materiálů.

Základní vlastnosti chalkogenidových skel s ohledem na studované systémy popsal autor ve 3. kapitole. Zde se zaměřil i na metody přípravy tenkých vrstev a aplikační možnosti. Příprava vzorků a užití měřicí metody jsou podány ve 4. kapitole.

Výsledky měření jsou shrnuty v 5. kapitole, kde se věnoval nejprve tenkým vrstvám připraveným z terčiků o sumárním složení  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$ . Rentgenová analýza prokázala přítomnost čtyř mikrofází. Jak autor doložil v tabulkách V.I – V.V je ve všech vzorcích bez ohledu na podmínky přípravy výrazný deficit Se, což může být způsobeno komplikovanou strukturou systému. Z optických vlastností tenkých vrstev jsou v práci uvedeny indexy lomu a extinkční koeficient v závislosti na umístění substrátu a podmínkách v naprašovací aparatuře. Bylo potvrzeno, že poloha substrátu má na index lomu zanedbatelný vliv. Výrazněji se na optických vlastnostech projevují podmínky v naprašovací aparatuře, zejména je možná kontaminace pracovním plynem (Ar). Z tohoto hlediska je zajímavá i změna indexu lomu po teplotě, kdy autor pozoroval vyšší index lomu na povrchu vrstvy oproti oblasti přiléhající k substrátu. Na poloze substrátu výrazněji závisí poloha absorpční hrany. Tento jev autor vysvětlil možnou diferencí v tloušťce vrstev (viz Tab.V.VI), či možným rozdílem ve složení kondenzujícího materiálu vzhledem k rozdílné vzdálenosti substrátu od terčiku v polohách A, B, C. Pokud jde o elektrický odpor studovaných vrstev, ve všech případech byl pozorován pokles s rostoucí teplotou, odpovídající polovodičovému charakteru studovaného materiálu, a následným vzrůstem, spojeným s krystalizací a změnou morfologie vrstvy. Autor prokázal, že ve vrstvě se nyní nachází hexagonální Te.

Druhá část páté kapitoly je věnována výsledkům získaným na amorfních tenkých vrstvách systému Ge-Ga-S, připravených pulzní laserovou depozicí, které byly dopovány Ag. I v tomto případě autor pozoroval rozdíly mezi složením skla a deponované vrstvy. Za cenné považují sledování rychlosti rozpouštění Ag ve vrstvách při expozici a probíhající změnu indexu lomu v závislosti na vzdálenosti od povrchu vrstvy.

Zhodnocení dosažených výsledků a výhledy pro další práci jsou uvedeny v závěrečných kapitolách. Samostatná kapitola je věnována dosavadním výsledkům získaným při studiu iontově vodivého systému As-S-Ag, který je na pracovišti dlouhodobě studován.

I když tematicky nespadá do vytčeného cíle disertační práce, její zařazení lze zdůvodnit z hlediska možnosti podobných mechanismů elektrické vodivosti iontově vodivých materiálů obsahujících Ag. Toto - či jiné - vysvětlení ale mohlo být v práci uvedeno.

Připomínky a otázky:

1) Rozmístění substrátů vůči terčíku je patrné z obr. 4.1. Vůči jakému bodu substrátu byly měřeny depoziční úhly? Při rozměru vzorku 10mm je při uvedených 12 cm mezi rovinou substrátu a terčíkem značný rozdíl v depozičním úhlu pro hrany vzorku.

2) Popis činnosti zdroje RTG záření patří do základních učebnic fyziky. Ve vědecké práci vytvořené ve druhé dekádě 21. století ho považuji za zbytečný.

3) Ve všech tenkých vrstvách deponovaných z terčíků systému  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,3}\text{Te}_4\text{Se}$  pozoroval autor výrazný deficit Se. Jaký je důvod tohoto rozdílu? Je vrstva homogenní ve směru růstu? Kdyby byla užita k přípravě pulzní laserová depozice byl by výsledek jiný? Jak by se na pozorovaných vlastnostech projevilo zvýšení obsahu Se?

4) Tvrzení na str. 58: „Jak je vidět na snímcích...byly všechny vrstvy chemicky homogenní“ považuji za trochu nadnesené. (podobně i na str. 89).

5) V popisu obrázků na str. 54 uvedeno slovo „fotky“. Též ho široce používám, ale do vědecké práce se nehodí!

6) Str. 51: Je vztah 4.4 platný beze změny i v případě asymetrického rozmístění kontaktů (obr. 4.5b)? Možná ano, ale určitě by se to projevilo na přesnosti měření.

7) Str. 71: Jak byla určována šířka zakázaného pásu? Uvedené jsou hodnoty na 3 platné cifry, což by si podle mého názoru zasloužilo podrobnější vysvětlení.

8) Jak se změni vlastnosti zkrystalizovaných vrstev po opětovném zahřátí a rychlém zchlazení? Jsou změny, ke kterým došlo při prvním zahřátí – např. při měření plošného odporu – nevratné? Vede dlouhodobá temperance (např. při sníženém tlaku) k úplnému odtěkání zabudovaného Ar a tím i homogenizaci indexu lomu v rámci vrstvy?

Závěr:

Souhrnně lze konstatovat, že se autorovi podařilo získat zajímavé experimentální výsledky, které rozšiřují poznatky o studovaném systému. Řada z výsledků byla autorem již publikována, resp. zveřejněna na mezinárodních konferencích. Vytčený cíl práce autor splnil. K formální stránce zpracování disertační nemám vážnější výhrady. Vzhledem k výsledkům předloženým v disertační práci

**doporučuji přijmout práci k obhajobě.**

Prof. RNDr. Zdeněk Cimpl, CSc

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.  
Katedra chemie  
Technická univerzita v Liberci  
Studentská 2  
461 17 Liberec

**Oponentní posudek**  
**na disertační práci Ing. Miroslava Bartoše**  
**„Chalkogenidy, materiály pro paměti se změnou fáze a vodivosti“**

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi tenkých vrstev systémů Ge-Sb-Te-Se a Ge-Ga-S dopovaného Ag. Vrstvy byly připraveny magnetronovým naprašováním respektive pulzní laserovou depozicí. Pro charakterizaci připravených vzorků byla použita řada experimentálních technik jako SEM-EDX, UV/VIS/NIR spektroskopie, rtg. difrakce, spektrální elipsometrie a měření elektrického odporu.

Cíle práce jsou samostatně definovány a celá práce je přehledně uspořádána tak, aby dosažení těchto cílů bylo postupně dokladováno.

Teoretická část je dobře a přehledně zpracována a je obsažná. Tato část práce je napsána věcně a dokazuje, že autor je s problematikou dobře seznámen a rozumí jí.

V experimentální části jsou dobře popsány postupy přípravy vzorků. Hlavní pozornost v kapitole Výsledky je věnována zjišťování vlastností připravených vzorků. Získané výsledky jsou přehledně uspořádány a v návazné diskusi logicky prezentovány a interpretovány. Závěry jsou logické, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. V kapitole Diskuze jsou potom výsledky diskutovány, jsou shrnuty poznatky a je navržena řada závěrů a vysvětlení pozorovaných zákonitostí. Je jen škoda, že v některých složitějších obrázcích (např. porovnání indexů lomu po depozici stříbra) nebyly pro zvýšení přehlednosti použity barvy.

Po formální a jazykové stránce je práce dobrá, obsahuje pouze malé množství drobných chyb a nepřesností (nositel proudů místo nositele náboje na s. 16 nebo tridimit místo tridymit na s. 27). Literatura je také zpracována dobře.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. Na s. 57 je uvedeno, že podle sledování v elektronovém mikroskopu jsou připravené vrstvy chemicky homogenní a po krystalizaci již homogenní nejsou. Vzhledem k údaji o použití sekundárních elektronů (s. 47) je toto tvrzení nekorektní, protože v sekundárních elektronech

lze pozorovat pouze povrchový reliéf. Na sledování lokální změny chemického složení (přesněji průměrné atomové hmotnosti přítomných prvků) by bylo nutné použít zpětně odražené elektrony. Obrázky dokumentují spíše zhrubnutí povrchu povrchovou krystalizací, změna chemické homogenity je za těchto podmínek neprůkazná.

2. s. 71 a další Index lomu v oblasti silné absorpce záření je komplexní číslo a nelze ho jednoduše vypočítat vztahy platnými pro opticky prostupnou oblast. Z tohoto důvodu jsou průběhy indexu lomu v oblasti 300 až 750 nm na obrázcích 5.18 až 5.27 fyzikálně nereálné. Zvláště je to patrné z obrázku 5.27, kde je průběh indexu lomu znázorněn až do hodnoty 0,75.

3. s. 105, 3. řádek zezdola Tvrzení „Index lomu na povrchu tenké vrstvy je výrazně vyšší než index lomu vrstvy blízko substrátu“ je uvedeno pro systém Ge-Sb-Te-Se. V práci pro toto tvrzení však nejsou žádné důkazy. I vysvětlení s molekulami pracovního plynu se nezdá být rozumné.

### **Dotaz**

1. Jaká je (stanovená nebo kvalifikovaně odhadnutá) nejistota analýz EDX v tabulce V.I. a v dalších? Byl proveden pokus o statistické zhodnocení výsledků z hlediska závislosti na podmínkách a poloze depozice?

### **Závěr**

Ing. Miroslav Bartoš prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, které mohou být zajímavé i z praktického hlediska. Proto jeho práci doporučuji k obhajobě.

V Liberci 10.4.2012

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

**Posudek disertační práce: Ing. M. Bartoš „Chalkogenidy materiály pro aplikace se změnou fáze a vodivosti“**

Předložená disertační práce je věnována mimořádně aktuální problematice amorfních chalkogenidů a jejich vlastnostem, které je činí používanými a i nadále perspektivními materiály pro paměťové aplikace. Autor se věnoval dvěma typům materiálů: (i) na bázi  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a (ii) na bázi  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}(\text{Ag})$ .

Rozsah práce je rozumný - 132 stran, z toho to podstatné - výsledky a diskuze - je shrnuto na str. 57-107, respektive na str. 104-111. Přehled literárních údajů relevantních ke studovaným materiálům a příslušnému paměťovému jevu je na str. 16-44 kapitoly 3 a v kapitole 4 na str. 45-56 je stručný popis použitých diagnostik a jsou popsány experimentální metodiky užité ke studiu připravených materiálů.

Práce shrnuje bohatý experimentální materiál a nejedná se o triviální experimenty respektive o triviální diagnostiku. Důraz je kladen na: (i) přípravu a určení indexu lomu ale zejména na chování stejnosměrné elektrické vodivosti vrstev  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_4\text{Se}_1$  při přechodu amorfni – polykrystalický stav a (ii) opticky indukovanou difúzi Ag do vrstev  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$  a na jejich charakterizaci určením indexu lomu a chováním krátkovlnné absorpční hrany.

K práci mám některé připomínky a dotazy:

A. Systém Ge-Sb-Te-Se

1. Vysvětlení pozorovaných změn indexu lomu ( $n$ ) se složením i v souvislosti se způsobem přípravy vzorku je asi akceptovatelné, včetně vysvětlení rozdílu v hodnotách  $n$  na povrchu a na rozhraní film-substrát. Nicméně zkušel autor podpořit toto vysvětlení experimentem tj. temperací vrstev ve vakuu a následným měřením  $n$ ?
2. Je autor skutečně přesvědčen, že hodnota reálného indexu lomu klesá pro  $\approx \lambda < 600 - 800 \text{ nm}$ , viz obr. na str. 71-77 ?
3. Z práce mi není moc jasné jak byla určována šířka zakázaného pásu ( $E_g$ ), asi TL model, ale ilustrace by se jistě hodila.
4. Z průběhu optické propustnosti uvedené na obr. 5.34, 5.36 – 5.39 soudím, že spektrum je hodně ovlivněné rozptylem na polykrystalickém vzorku. Problém je, že čtenář se špatně orientuje ve výsledcích na zmíněných obr., protože je v nejistotě jaká je tloušťka vzorku ( $d$ ) resp. platí např. že  $d_{\text{XB(skle)}} = d_{\text{XB(SiO}_2)}$ ? Nicméně z průběhu spektra na obr. 5.35 je jasné, že tento vzorek byl asi kvalitní, rozptyl není dramatický a je evidentní, že optická šířka zakázaného pásu po temperaci a krystalizaci vzrostla. Je škoda, že tomu nebyla věnována pozornost a autor  $E_g$  nespočítal. Pokud opravdu  $E_g$  po

krystalizaci roste, což není obvyklé viz např. V.K.Seo et al. TSF 520 (2012) 3458, budu vděčný za pokus o vysvětlení.

5. K měření elektrické vodivosti mám dotaz. Zkoušel autor odhadnout aktivační energii elektrické vodivosti ( $\sigma_{DC}$ ) vzorku v amorfním stavu? Dala by se tato veličina, např. spolu se  $\sigma_0$ , použít k charakterizaci vzorku/vrstev ve vztahu k chemickému složení, podmínkám přípravy? Je o něčem podobném zmínka v relevantní literatuře?

6. Pro čtenáře by bylo velmi příjemné vidět též průběh  $\sigma_{DC}(T)$  z teploty cca 350 °C zpět na pokojovou teplotu, nebo proměření  $\sigma_{DC}(T)$  po zakrystalování vzorku.

7. Vliv depozičních podmínek na řadu vlastností vrstev nepochybně existuje. Autor patrně proto připravil vzorky na třech substrátech, Si, SiO<sub>2</sub> a skle. Nenašel jsem nikde srovnání vlivu substrátu na vlastnosti vrstev. Je jasné, že takový rozsah experimentů nelze realizovat na všech třech substrátech v rámci jedné disertace, nicméně chybí mi aspoň ilustrace/pokus chování např.  $\sigma_{DC}(T)$  vzorku připraveném na Si substrátu resp. srovnání chování na nekrytalickém a krytalickém substrátu.

## B. Systém Ge<sub>22</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>72</sub>(Ag)

1. Nepostřehl jsem v práci důvod proč je právě toto složení použito ke studiu, resp. zvyšuje například Ga rozpustnost Ag, jsou proto to nějaké indicie? Ze srovnání maximální rozpustnosti Ag v Ge<sub>28</sub>S<sub>72</sub> asi do 600 nm a v Ge<sub>22</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>72</sub> asi do 400 nm, při tloušťkách vrstev kolem 1000 nm pro Ge<sub>28</sub>S<sub>72</sub> a kolem 550 nm pro Ge<sub>22</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>72</sub> se zdá, že rozpustnost Ag v Ge<sub>22</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>72</sub> by mohla být větší, ale z údajů v práci nelze tuto spekulaci jednoznačně potvrdit. Názor autora by mne zajímal.

2. Není mi jasné proč ...“30 nm stříbra nemůže být dostatečné množství pro vytvoření homogenní vrstvy o tloušťce 1000 nm.“ Proč by při nízkých koncentracích nemohlo být Ag homogenně rozpuštěno, pokud ale není spíše problém v tom, že ne všechny atomy Ag jsou pohyblivé, ale řada z nich může tvořit topologicky rigidní vazby s maticí. S koordinací Ag 3-4 pracuje například Formal Valence Shell model. Není asi jednoduché „osvobodit“ takto koordinovaný atom na pohyblivý iont.

3. S odkazem na konstatování na str. 109 a obr. 5.66- 5.67 si dovoluji tvrdit, že zcela jistě je zde problém s rozptylem světla.

4. Mám problém s odkazem na práci Donga et al., citace [57]. Obávám se nějakého nedorozumění. Dong et al., studovali formálně „stechiometrický“ systém GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>S. Z jejich výsledků se zdá být opravdu akceptovatelné, že Ag<sub>2</sub>S „dodává S<sup>2-</sup>“, a přispívá tak k transformaci S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub> entit na GeS<sub>2</sub>. To ale nemusí být případ studované vrstvy Ge<sub>22</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>72</sub> kde je nadstechiometrie síry a S<sub>3</sub>Ge-GeS<sub>3</sub> entity mohou existovat spíše jako defektní stavy a asi by se slušelo jejich existenci aspoň předpokládat nebo ještě lépe podpořit např. Ramanovou spektroskopií, viz např. právě Dong et al. [57]. Souhlasím ale s tím, že Ag bude asi reagovat s nadstechiometrickou sírou a myslím, že může

tvořit nejen  $\text{Ag}_2\text{S}$ , ale i složitější intermediální sloučeniny viz. např. R.Wang, J.H. Horton, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 4335.

#### Závěr

Práce obsahuje řadu nových výsledků a zajímavých výsledků týkajících se zejména změn elektrické vodivosti u systému Ge-Sb-Te-Se a „gradací“ indexu lomu u  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}(\text{Ag})$ .

Autor odvedl hodně experimentální práce a prokázal schopnost samostatné badatelské práce. Práce asi byla sepsována trochu ve chvatu a diskuze mohla jít o něco hlouběji. Někde nebyl zřejmě čas na další a asi žádoucí experimenty, protože autorova pozornost byla rozštěpena mezi dva systémy. Přeji autorovi, aby ve svém dalším bádání měl více času na studovanou problematiku.

**Práce je dizertabilní a lze ji přijmout k obhajobě.**

Ladislav Tichý