

**UNIVERZITA PARDUBICE**

**FAKULTA CHEMICKO- TECHNOLOGICKÁ**

**KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE**

**SYNTÉZA A VLASTNOSTI SKEL SYSTÉMU Ag-Ge-Sb-S**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**AUTOR PRÁCE:**

Bc. Radim Vala

**VEDOUcí PRÁCE:**

prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

**2017**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**

**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE GLASSES OF THE SYSTEM**

**Ag- Ge-Sb-S**

**DIPLOMA THESIS**

**AUTHOR:** Bc. Radim Vala

**SUPERVISOR:** prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

**2017**

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.

V Pardubicích dne

Radim Vala

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radim Vala**  
Osobní číslo: **C15547**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**  
Název tématu: **Syntéza a vlastnosti skel systému Ag-Ge-Sb-S**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o přípravě a vlastnostech chalkogenidových skel o složení  $\text{Ag}_x\text{Ge-Sb-S}$ .
2. Připravte objemové vzorky o složení  $\text{Ag}_x\text{Ge-Sb-S}$  a metodou PLD tenké vrstvy.
3. Připravené vzorky charakterizujte (chemické složení, struktura, elektrické vlastnosti, optické vlastnosti, termodynamické vlastnosti a mechanické vlastnosti).
4. Vlastnosti připravených vzorků porovnejte mezi sebou a s literaturou, získané výsledky diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.**

Vedoucí diplomové práce:

**prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2017

## Poděkování

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, DrSc. za odborné rady, podporu, trpělivost, laboratorní zázemí a za možnost naučit se novým věcem. Také bych rád poděkoval Ing. Maxi Fraenklovi za odborné rady a velkou pomoc při vypracování této práce.

Dále děkuji celému kolektivu pracovníků na katedře anorganické chemie a CENMATU zejména Ing. Lukáši Střížíkovi, Ph.D a Mgr. Bo Zhangovi. Rád bych poděkoval také své rodině za nejen materiální podporu při studiu.

Tato práce byla podpořena Centrem materiálů a nanotechnologií Fakulty chemicko-technologické a projekty LM2015082 a CZ.1.05/4.1.00/11.0251 financovanými Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy České Republiky, kterým bych na tomto místě také rád poděkoval.

## **Souhrn**

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací chalkogenidového skla o složení  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$  u něhož byla provedena dotace stříbrem o různém procentuálním zastoupení. Teoretická část této práce se zabývá přípravou chalkogenidových skel a jejich vlastnostmi. Dále pak vlastnostmi mnou studovaného systému  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$  a popisem metod, které byly použity pro charakterizaci skla. Dále je zde popsán a studován jev odporového spínání na tenkých vrstvách připravených skel. V další části práce jsou diskutovány výsledky charakterizace a odporového spínání.

## **Klíčová slova**

Chalkogenidová skla, odporové spínání, Ag-Ge-Sb-S

## **Summary**

This diploma thesis deals with preparation and characterization of chalcogenide glasses with composition  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ . These samples were doped with silver in different concentrations. The theoretical part of this work deals with preparation and properties of chalcogenide glasses. Also, the theoretical part deals with properties of studied glasses  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$  and description of the methods used for characterization. Also, there is described the process of resistive switching. The discussion part focuses on result of characterization and on result of resistive switching.

## **Keywords**

Chalcogenide glasses, resistive switching, Ag-Ge-Sb-S



## Seznam zkratek

AFM – Mikroskopie atomárních sil

DAH – Dlouhovlnná absorpční hrana

DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie

EDX – Energiově-disperzní rentgenová spektrometrie

$k$  – Extinkční koeficient

KAH – Krátkovlnná absorpční hrana

$n$  – Index lomu

PMC – Programovatelná metalizační cela

PLD – Pulzní laserová depozice

$r_p$  – Amplitudový koeficient odrazu polarizace typu  $p$

$r_s$  – Amplitudový koeficient odrazu polarizace typu  $s$

$T_g$  – Teplota skelné transformace,  $[T_g] = K$

UV – Ultrafialové elektromagnetické záření

VIS – Viditelné elektromagnetické záření

$Z$  – Impedance,  $[Z] = \Omega$

$Z'$  – Reálná část impedance

$Z''$  – Imaginární část impedance

$\Delta$  – Elipsometrický parametr, fázový rozdíl mezi  $p$ -polarizovanou vlnou a  $s$ -polarizovanou vlnou

$\Psi$  – Elipsometrický parametr, poměr amplitud mezi  $p$ -polarizovanou vlnou a  $s$ -polarizovanou vlnou

## Obsah

Souhrn .....	7
Summary .....	8
Seznam zkratk .....	9
Úvod .....	12
1. Teoretická část.....	13
1.1 Definice pojmu sklo .....	13
1.2 Podmínky sklotvornosti.....	13
1.2.1 Strukturní teorie.....	14
1.2.1 Kinetické teorie .....	15
1.3 Metody přípravy skel .....	18
1.3.1 Příprava objemových vzorků .....	18
1.3.2. Metody přípravy amorfních tenkých vrstev .....	19
1.4 Chalkogenidová skla .....	23
1.4.1 Struktura chalkogenidových skel .....	23
1.4.2 Rozdíl mezi optickou a elektrickou šířkou zakázaného pásu.....	26
1.4.3 Elektrické vlastnosti chalkogenidových skel .....	27
1.4.4 Optické vlastnosti chalkogenidových skel .....	28
1.5 Vlastnosti systému Ge-Sb-S.....	29
1.6 Odporové spínání .....	30
1.6.1 Princip odporového spínání.....	31
1.7 Opticky indukované rozpouštění kovů v chalkogenidech.....	33
2. Experimentální část.....	34
2.1 Syntéza chalkogenidových skel o složení $\text{GeSb}_2\text{S}_5$ , $(\text{GeSb}_2\text{S}_5)_{85}\text{Ag}_{15}$ , $(\text{GeSb}_2\text{S}_5)_{70}\text{Ag}_{30}$ .....	34
2.2 Použité charakterizační metody .....	35
2.2.1. Rentgenová difrakční analýza .....	35

2.2.2	Energiově – disperzní rentgenová spektroskopie .....	35
2.2.3	Diferenční skenovací kalorimetrie .....	36
2.2.4	Spektroskopická elipsometrie .....	36
2.2.5	Impedanční spektroskopie .....	36
2.2.6	Ramanova spektroskopie.....	37
2.2.7	Mikrotvrdomost.....	38
2.3	Příprava cel pro iontové spínání .....	38
2.3.1	Příprava masek pro přípravu mikroelektrod.....	38
2.3.2	Příprava cel pro spínání.....	38
3.	Výsledky.....	41
3.1	Vzorky o složení $\text{GeSb}_2\text{S}_5$ a $(\text{GeSb}_2\text{S}_5)_{85}\text{Ag}_{15}$ .....	41
3.1.1	Rentgenová difrakční analýza .....	41
3.1.2	Energiově – disperzní rentgenova spektrometrie .....	42
3.1.3	Ramanova spektroskopie.....	43
3.1.4	Diferenční skenovací kalorimetrie .....	45
3.1.5	Spektroskopická elipsometrie .....	46
3.1.6	Impedanční spektroskopie.....	49
3.1.7	Mikrotvrdomost.....	50
3.1.8	Mikroskopie atomárních sil (AFM) vrstev připravených z objemových vzorků....	50
3.2	Výsledky vzorku $(\text{GeSb}_2\text{S}_5)_{70}\text{Ag}_{30}$ .....	51
3.2.1	Energiově – disperzní rentgenova spektrometrie .....	52
3.2.2	Diferenční skenovací kalorimetrie .....	52
3.3	Experiment odporového spínání.....	53
3.3.1	Spínání na Ag nedotovaném vzorku $\text{GeSb}_2\text{S}_5$ .....	54
3.3.2	Spínání $\text{GeSb}_2\text{S}_5$ s opticky indukovanou difuzí stříbra .....	55
3.3.3	Spínání $(\text{GeSb}_2\text{S}_5)_{85}\text{Ag}_{15}$ .....	56
4.	Diskuze.....	57

4.1 Příprava objemových vzorků .....	57
4.2 Příprava tenkých vrstev a elektrod .....	57
4.3 Tepelné a mechanické vlastnosti připravených skel .....	57
4.4 Optické a elektrické vlastnosti připravených skel .....	57
4.5 Proces spínání.....	58
5. Závěr.....	59
6. Seznam použité literatury.....	60

## Úvod

Hlavním cílem této práce je studium chalkogenidového skla o složení  $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$  a jeho použití jako pevného elektrolytu pro odporové spínání. Právě odporové spínání je v současné době jedním z velmi studovaných jevů, které by bylo možno použít pro ukládání dat. Odporové spínání je založeno na toku iontů mezi dvěma elektrodami skrze iontově vodivý materiál, přičemž jedna z elektrod je z kovu difundujícího ionty a druhá z inertního kovu.

Vzhledem k tomu, že žijeme v době, která se nedokáže obejít bez počítačů a bez elektronického uchovávání informací je výzkum zabírající se tímto směrem velmi důležitý. Elektronické uchovávání dat začalo s kazetami, disketami a dalšími zařízeními, která však nebyla schopna uchovávat data v požadovaném objemu. Následovalo objevení CD, jehož čtení a zápis fungují na principu odrazu laseru. Vývoj nezadržitelně pokračoval s cílem vytvořit zařízení menší s vyšší kapacitou a větší rychlosti zápisu. Tak v dnešní době máme k dispozici blue-ray disky (optické paměti) a flash disky (elektrické paměti).

Na přelomu tohoto a minulého století došlo k objevu tzv. programovatelných metalizačních cel (PMC). Právě tyto cely s iontově vodivým elektrolytem by mohly v budoucnu sloužit jako náhrada paměti typu „flash“.

## 6. Seznam použité literatury

- [1] K. Tanaka, K. Shimakawa, Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials, Springer, 2011
- [2] A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, 1994
- [3] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology. Royal Society of Chemistry, 2005
- [4] S. Raoux, M. Wuttig, Phase Change Materials: Science and applications, Springer, New York, USA, 2009
- [5] L. Eckertová, Fyzika tenkých vrstev, SNTL Praha, 1973
- [6] S. Valková, Diplomová práce; KOAnCH Univerzita Pardubice, 2010
- [7] S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, Second edition, Longman Scientific & Technical, Essex, England 1990
- [8] D.A. Glocker, S.I. Shah, Handbook of Thin Film Process Technology; IOP Publishing LTD, 1995
- [9] Materiály z přednášek prof. Ing. L. Koudelky, DrSc., Speciální technologie zpracování materiálů, 2016
- [10] R. Eason, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, WILEY, New Jersey, 2007
- [11] K. Wang, Advances in Graphene Science  
[<https://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/laser-based-fabrication-of-graphene>] [2017-26-4]
- [12] K. TANAKA, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 2000
- [13] J. Zarzycki, Materials science and technology, VCH Weinheim, 1991
- [14] A. Feltz, Amorphous inorganic materials and glasses, VCH Weinheim 1993

- [15] National Institute of Industrial Research, The Complete Book on Glass and Ceramics Technology, Asia Pacific Business Press, 2005
- [16] Dilip K. Roy, Physics of semiconductor devices, Universities Press, 2004
- [17] J. Reichel, M. Všetická, Encyklopedie fyziky  
[<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/770-model-elektronoveho-plynu>][2017-05-13]
- [18] Materiály z přednášek prof. Ing. T. Wágner, DrSc., Chemie pevných látek, 2016
- [19] A. R. Hilton, Journal of Non-Crystalline Solids, 2, ( 1970) 28-39
- [20] J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, L. B. Shaw, L. E. Busse, P. Thielen, V. Nguyen, P. Pureza, S. Bayya, F. Kung, Journal of Optoelectronics and Advances Materials, 4, (2002) 665-678
- [21] S. O. Kasap, Principles of electrical engineering materials and devices, Mc Graw-Hill Companies, 1997
- [22] J. Barták, Disertační práce; Univerzita Pardubice, 2014
- [23] Ch.Lin, Z.Li, L. Ying, Y. Xu, P. Zhang, S. Dai, T. XU, Q. Nie, The Journal of Physical Chemistry, 116, (2012) 5862-5867
- [24] R.Vala, Bakalářská práce; Univerzita Pardubice, 2015
- [25] S.Stehlik, J. Kolář, M. Bartos, M. Vlček, M. Frumar, V. Zima, T. Wagner, Solid State Ionic, 181, (2010) 1625
- [26] J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, T. Kohoutek, Mil. Vlcek, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids, 352, (2006) 1637
- [27] R. Waser, D. Ielmini, H. Akinaga, H. Shima, H.-S. P. Wong, J. J. YANG a S. Yu., Resistive Switching From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications, WILEY, New Jersey, 2016
- [28] R. Waser, M. Aono, Nature Materials, 6, (2007) 833
- [29] P. Šulcová, L. Beneš, Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, 2008, ISBN 978-80-7395-058-3

- [30] Materiály z přednášek prof. Ing. P. Mošnera, Dr., Metody charakterizace materiálů, 2016
- [31] H. Tompkins, E. Irene, Handbook of Ellipsometry, Springer, New York, USA, 2005
- [32] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications, WILEY, New Jersey, 2005
- [33] B. Minceva-Sugarova , J. Mol. Struct. 410-411, (1997) 267
- [34] E.I. Kamitsos, J. Solid State Chem. 112, (1994) 255