

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**OPTICKY INDUKOVANÉ ROZPOUŠTĚNÍ A DIFÚZE Ag
DO AMORFNÍCH TENKÝCH VRSTEV SYSTÉMŮ Ge-S a
Ge-Ga-S**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Silviya D. Valkova

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

2017

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

**OPTICALLY INDUCED DIFFUSION AND DISSOLUTION
OF Ag INTO THIN FILMS OF CHALKOGENIDE GLASS
SYSTEMS OF Ge-S AND Ge-Ga-S**

DISSERTATION

Author: Ing. Silviya Valkova

Supervisor: prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

2017

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena 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 15. 6. 2017

Silvy D. Valkova

Poděkování:

Děkuji svému školiteli prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, DrSc. za vedení doktorského studia, velkou toleranci a mnoho trpělivosti během sepisování disertační práce.

Děkuji Ing. Milošovi Krbalovi PhD. za pomoc při sepisování disertační práce.

Děkuji Ing. Jakobovi Kolářovi PhD, Ing. Janu Přikrylovi, Ing. Martinovi Pavlišťovi PhD. a Ing. Lukášovi Střížíkovi PhD. za plodné diskuze a všestrannou pomoc při přípravě laboratorních vzorků.

Děkuji Ing. Milanovi Vlčkovi PhD., Ing. Ludvíkovi Benešovi PhD. a Ing. Boženě Frumarové PhD. za pomoc při vyhodnocování laboratorních vzorků.

SOUHRN

CB RAM paměti představují jeden z nových, často zkoumaných druhů pamětí, jejichž spínání probíhá na bázi vytváření a zpětnému přerušování vodivého můstku s násobně vyšší vodivostí, než je vodivost elektrolytu. Tato disertační práce se zabývá výzkumem amorfních tenkých vrstev Ge-Ga-S jakožto potenciálních elektrolytů pro CB RAM paměti.

Výzkum začíná přípravou objemových vzorků a tenkých vrstev daných amorfních systémů. K přípravě tenkých vrstev byly použity dvě metody přípravy, pulzní laserová depozice a vakuové napařování, při kterém byly použity tři různé lodičky. Bylo zjištěno, že tenké vrstvy připravené vakuovým napařováním nejsou opticky homogenní v tloušťce. K pokusu jejich homogenizace byla proto použita temperace při různých teplotách.

Tenké vrstvy připravené pulzní laserovou depozicí vykazovaly dobrou homogenitu, byly amorfní, a ačkoli u nich došlo k posunu složení, byly vhodné k dalším experimentům. Byl na nich aplikován proces opticky indukovaného rozpouštění a difúze stříbra. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem Ga v tenkých vrstvách, roste i obsah rozpuštěného Ag. V další sadě pokusů bylo také zjištěno, že obsah Ag roste i se zmenšující se tloušťkou tenkých vrstev a to jak u tenkých vrstev bez Ga, tak i u vrstev s maximálním obsahem Ga.

Ve finální fázi výzkumu byly připraveny dva typy paměťových cel. První typ byly cely ITO/Ag-GeS/Ag a ITO/Ag-GeGaS/Ag. Tyto cely vykazovaly menší rozdíl mezi hodnotami R_{ON} a R_{OFF} , jejich spínání však dosahovalo stabilních hodnot i po 1000 cyklech, obzvláště v celách obsahujících Ga. Druhý typ paměťových cel byl Ag/AAO-Ag-GeS/Al a Ag/AAO-Ag-GeGaS/Al, kde spínání bylo pomocí AAO membrány převedeno do dimenzí nanorozměrů jak v tloušťce, tak i v ostatních rozměrech. Výsledky obdržené při spínání těchto paměťových cel poukazují na další možnosti výzkumu v dané oblasti.

SUMMARY

CB RAM memories are one type of brand new memories that are often researched in these days. They are based on formation and interruption of highly conductive filament through of a few orders less conductive electrolyte. This work deals with research of amorphous thin films of Ge-Ga-S for potential application in CB RAM memories.

Research begins with preparation of bulk samples and thin films of this amorphous system. There are two methods used for the preparation of the thin films, pulsed laser deposition and vacuum evaporation with three different crucibles. It was discovered that as prepared thin films from vacuum evaporation are not optically homogeneous, thus they were homogenized by annealing at different temperatures.

Thin films prepared by pulsed laser deposition were used for further experiments due to their properties such as good optical homogeneity. Thus optically induced diffusion and dissolution of the silver was investigated on them. It was discovered that with increasing content of Ga in the thin films the amount of doped Ag is increasing as well. In further investigation it was discovered that the amount of doped Ag is also increasing as thickness of the thin films decrease.

As the final phase of the research two different types of memory cells were prepared. First type were ITO/Ag-GeS/Ag and ITO/Ag-GeGaS/Ag. These cells showed small difference between R_{ON} and R_{OFF} but great endurance in switching in terms of high number of cycles, especially for cells containing Ga. The second type were Ag/AAO-Ag-GeS/Al and Ag/AAO-Ag-GeGaS/Al cells where switching was rendered to nanodimensions due to the membrane of porous Al_2O_3 usually called AAO. The results that were obtained during the switching of these cells leads to new possibilities of scientific research.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Chalkogenidová skla.....	11
2.1. Vazba a oblast sklotvornosti.....	11
2.2. Tenké vrstvy amorfních chalkogenidů.....	13
2.2.1. Pulzní laserová depozice.....	14
2.2.2. Vakuové napařování.....	15
2.2.3. Vlastnosti tenkých vrstev.....	16
2.2.3.1. Tloušťka tenké vrstvy.....	17
2.2.3.2. Optické vlastnosti.....	17
3. Fotoindukované jevy v chalkogenidech.....	19
3.1. Fotostrukturální změny.....	19
3.2. Změny optických vlastností.....	20
3.3. Opticky indukované rozpouštění kovů (OIRD).....	20
3.3.1. Mechanismus procesu.....	20
3.3.2. Faktory ovlivňující proces difúze.....	22
3.3.3. Opticky indukovaná difúze Ag.....	23
3.3.4. Vlastnosti Ag dopovaných tenkých vrstev.....	23
4. Iontová vodivost.....	25
4.1. Iontová vodivost skelných materiálů.....	25
4.1.1. Difúze a transport iontů v amorfních materiálech.....	27
4.1.2. Modely popisující iontovou vodivost.....	27
4.2. Iontová vodivost amorfních chalkogenidů obsahujících Ag.....	28
4.3. Spínání v chalkogenidech.....	30
5. Systémy Ge-S a Ge-Ga-S.....	31
5.1. Struktura a oblast sklotvornosti.....	31
5.2. Tenké vrstvy systému Ge-Ga-S.....	34
5.3. Optické vlastnosti a fotoindukované jevy amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S.....	37
5.4. Opticky-indukované rozpouštění Ag do amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S.....	39
5.4.1. Elektrické vlastnosti Ag dopovaných amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S.....	41
6. Aplikace amorfních chalkogenidů.....	43
6.1. Aplikace amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S.....	43
6.2. Aplikace amorfních chalkogenidů dopovaných Ag.....	43

6.2.1. Lithografie.....	43
6.2.2. IČ optické prvky.....	44
6.2.2.1. Mikročočkové pole.....	44
6.2.2.2. Vlnovody.....	44
6.2.3. Iontově selektivní membrány.....	45
6.2.4. UV dozimetry.....	45
6.2.5. Sklokeramické a keramické prvky.....	45
6.2.6. RTG zapisovací média.....	46
6.3. Elektronické paměti a záznamová média.....	46
6.3.1. ReRAM.....	46
6.3.2. PCRAM.....	47
6.3.3. CBRAM.....	47
6.3.4. Paměti obsahující AAO.....	51
6.3.5. Další typy paměti.....	53
7. Experimentální část.....	55
7.1. Použité chemikálie.....	55
7.2. Čištění skel.....	55
7.3. Syntéza objemových vzorků.....	56
7.3.1. Syntéza objemových vzorků o složení $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$	56
7.3.2. Syntéza objemových vzorků o složení $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72})_{94}$	57
7.4. Příprava tenkých vrstev.....	57
7.4.1. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním.....	58
7.4.2. Příprava tenkých vrstev pulzní laserovou depozicí (PLD).....	59
7.4.2.1. Příprava targetů pro PLD.....	59
7.4.2.2. Příprava tenkých vrstev metodou PLD.....	59
7.5. Metody charakterizace objemových vzorků a tenkých vrstev.....	60
7.5.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	60
7.5.2. Ramanova spektroskopie (RS).....	62
7.5.3. UV/VIS spektroskopie (UV/VIS).....	62
7.5.4. Elipsometrie s proměnným úhlem (VASE).....	63
7.5.5. Optická mikroskopie.....	64
7.5.6. Skenovací elektronová mikroskopie.....	64
7.5.7. Energiově dispersní rentgenová spektroskopie (EDX).....	65
7.5.8. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	65

7.6. Temperace tenkých vrstev.....	66
7.7. Expozice tenkých vrstev.....	67
7.7.1. Expozice Xe lampou.....	67
7.7.2. Expozice halogenovou výbojkou.....	67
7.8. Opticky-indukovaná difúze a rozpouštění Ag.....	68
7.9. Příprava Ag/Ge-Ga-S cel na spínání.....	68
7.9.1. Příprava paměťových cel ITO.....	68
7.9.2. Příprava paměťových cel AAO.....	69
7.9.3. Spínání.....	71
8. Výsledky.....	73
8.1. Příprava objemových vzorků $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$	73
8.2. Příprava tenkých vrstev $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ vakuovým napařováním.....	75
8.3. Temperace tenkých vrstev $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ připravených vakuovým napařováním....	78
8.4. Tenké vrstvy připravené pulzní laserovou depozicí (PLD).....	81
8.5. Opticky indukovaná difúze a rozpouštění Ag do tenkých vrstev připravených metodou PLD.....	83
8.5.1. Závislost OIRD Ag na množství Ga ve skelné matici Ge-S.....	83
8.5.2. Závislost OIRD Ag na tloušťce tenkých vrstev.....	87
8.6. Syntéza objemových vzorků $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{35-x}\text{Ga}_x\text{S}_{65})_{94}$	93
8.7. Paměťové cely na spínání.....	94
8.7.1. Cely ITO.....	94
8.7.2. Cely AAO.....	98
9. Diskuze.....	101
9.1. Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev.....	101
9.1.1. Příprava objemových vzorků.....	101
9.1.2. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním.....	101
9.1.3. Temperace tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním.....	102
9.1.4. Příprava tenkých vrstev pulzní laserovou depozicí.....	103
9. 2. Opticky-indukované rozpouštění a difúze Ag.....	104
9.2.1. V závislosti na přibývajícím množství Ga v tenkých vrstvách.....	104
9.2.1.1.....	104
9.2.1.2.....	105
9.2.1.3.....	106
9.2.1.4.....	106

9.2.2. V závislosti na tloušťce chalkogenidové tenké vrstvy.....	107
9.2.3. Další faktory ovlivňující opticky indukovanou difúzi Ag.....	108
9.3. Spínání v paměťových celách.....	109
9.3.1. Cely ITO.....	109
9.3.1.1. Srovnání výsledků spínání cel před a po OIRD.....	109
9.3.1.2. Srovnání výsledků spínání cel obsahujících Ge-S a Ge-Ga-S elektrolyt.....	110
9.3.1.3. Další faktory spínání.....	111
9.3.2. Cely AAO.....	111
9.3.2.1. Výsledky spínání s Al elektrodami.....	112
9.3.2.2. Výsledky spínání bez Al elektrod.....	112
9.3.2.3. Vliv světla na spínání.....	113
10. Závěr.....	115
Reference.....	116
Seznam publikací.....	121
Příspěvky na zahraničních a tuzemských konferencích.....	122
Odborné stáže.....	124

1. ÚVOD

Ge-S a Ge-Ga-S patří k často studovaným systémům amorfních chalkogenidů. Pro své unikátní vlastnosti jako je např. schopnost rozpouštět kovy nebo prvky vzácných zemin stejně jako citlivost na expozici světlem, jsou žádanými v řadě odvětví jako je elektronika, optoelektronika aj.

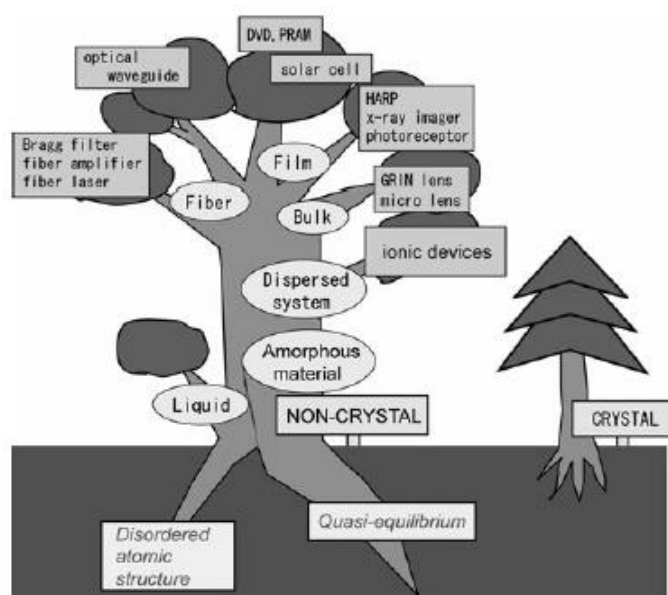
Tato disertační práce je zejména zaměřená na systémy $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{34-x}\text{Ga}_x\text{S}_{66}$, přípravu jejich objemových vzorků a tenkých vrstev s vlastnostmi vhodnými pro proces opticky indukovaného rozpouštění a difúze Ag. Práce prezentuje i dopování Ag do daných tenkých vrstev a to v závislosti na obsahu Ga v tenkých vrstvách nebo na jejich tloušťce.

Záměrem práce je studium daných systémů pro potenciální aplikace v CBRAM záznamových médiích. Z tohoto důvodu byly připraveny dva druhy paměťových cel obsahujících elektrolyty z amorfních tenkých vrstev $\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{65,5}$ a $\text{Ge}_{28}\text{Ga}_{6,5}\text{S}_{65,5}$ dopovaných Ag.

2. CHALKOGENIDOVÁ SKLA

Nejranější zmínku o experimentu s neoxidickými skly lze najít již v r. 1870 v práci Schultze-Sellacka [1] a později v r. 1902 se práce Wooda [2] a v r. 1910 práce Meiera [3] zabývaly výzkumy optických vlastností amorfního selenu. Systematický výzkum skel na bázi chalkogenidů však začal až v padesátých letech 20. stol. [4].

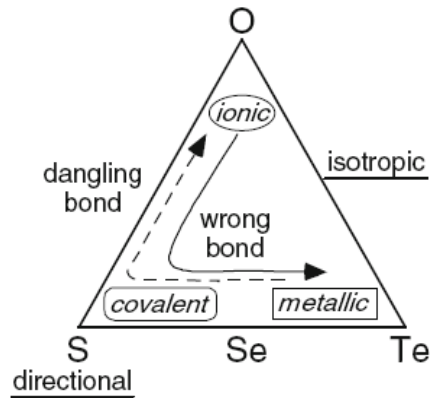
Chalkogenidová skla jsou vždy tvořena alespoň jedním z prvků 16. skupiny PTP v kombinaci s prvky 13., 14. nebo 15. skupiny. Mohou být binární (Ge-S, As-S, Ge-Se), ternární (As-S-Se, Ge-Sb-S, Ge-Ga-S), nebo vícesložková (Ge-Ga-Sb-S, As-Sb-S-Se), stejně jako stechiometrická (As_2S_3 , GeS_3), nebo nestechiometrická ($As_{30}S_{15}Se_{55}$). V porovnání s oxidovými skly, mají skla na bázi síry, selenu nebo telluru nižší mechanickou pevnost. Jejich optické (propustnost až do daleké infračervené oblasti spektra), elektrické (polovodivé materiály) a tepelné vlastnosti jsou však důvodem jejich širokého využití v celé řadě oborů jako je optika, elektronika, optoelektronika aj [4-9].



Obr. 1. Strom aplikací amorfních materiálů [9]

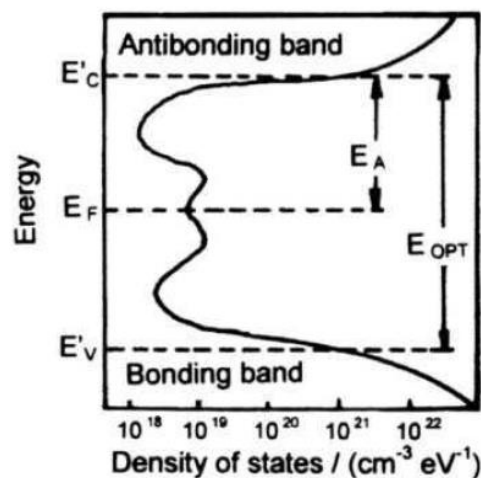
2.1. Vazba a oblast sklotvornosti

Vazba v chalkogenidových sklech je převážně kovalentního typu, ačkoli se její polarita může měnit v závislosti na rozdílu elektronegativit jednotlivých atomů a jejich uspořádání na krátkou vzdálenost.



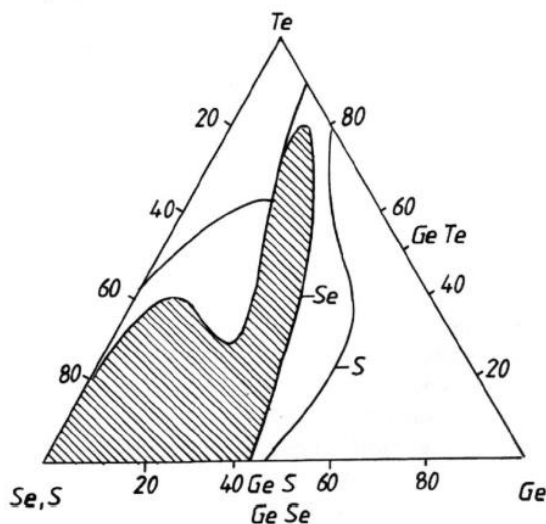
Obr. 2. Charakter vazeb a hlavních defektů ve sklech 16. skupiny jako např. $As_2(O,S,Se,Te)_3$ [9]

Stav vazeb v amorfním chalkogenidu lze vyjádřit také pomocí Davis-Mottova modelu závislosti hustoty elektronových stavů na jejich energii v systému. Zatím co v krystalické látce jsou energie valenčního, E_V a vodivostního pásu, E_C jasně rozděleny energií zakázaného pásu, E_G , v chalkogenidových sklech vlivem nestejnomyšlnosti vazeb a deformací jednotlivých vazebných úhlů valenční i vodivostní pás vytvářejí uvnitř zakázaného pásu tzv. „ocasy“ - „tails“, které představují další dovolené stavy elektronů [10]. Případný výskyt nečistot ve skelném materiálu vytváří další řadu dovolených stavů uvnitř zakázaného pásu energií, které jsou lokalizovány v okolí tzv. Fermiho meze, E_F která se nachází uprostřed zakázaného pásu. Obecně lze říci, že čím je amorfní systém méně uspořádaný, tím větší je pravděpodobnost výskytu elektronových stavů uvnitř zakázaného pásu.



Obr. 3. Závislost energie a hustoty elektronových stavů v amorfních chalkogenidech [10]

Oblast sklotvornosti představuje rozmezí koncentrací jednotlivých složek systému, ve kterém daná směs vytváří vhodným chlazením sklo. Je specifická pro každý skelný systém a je závislá na dalších veličinách jako teplota a rychlost chlazení, reakční teplota aj [4,9]. Obecně platí, že skla tvoří snadněji systémy s vyšším obsahem chalkogenu a méně snadno systémy, které obsahují těžší atomy prvků. Na Obr. 4. je znázorněn příklad ternárního diagramu pro systémy Ge-Te-S(Se).



Obr. 4. Ternární diagram systémů Ge-Te-S(Se) [4]

2.2. Tenké vrstvy amorfních chalkogenidů

Amorfni chalkogenidy lze připravit ve formě objemových skel, tenkých vrstev nebo vláken [9]. Vzhledem k zaměření této práce zde budou uvedeny podrobnější údaje o tenkých vrstvách.

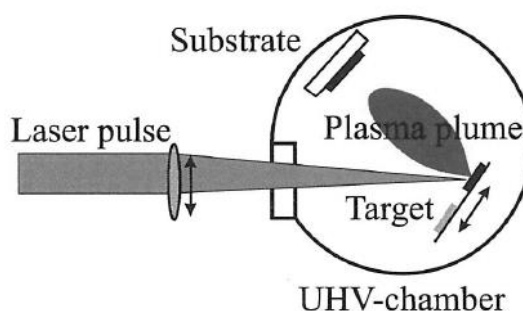
Tenkou vrstvou nějaké látky lze nazvat vrstvu, jejíž dva povrchy jsou tak blízko (řádově 10^{-6} - 10^{-9} m), že jejich vzájemný vliv může způsobit změnu fyzikálních a chemických vlastností, takže se můžou výrazně lišit od vlastností objemového vzorku materiálu. Podle použití lze rozdělit tenké vrstvy na ochranné, ozdobné, polovodivé, izolační nebo optické, dle struktury na krystalické a amorfni, dle složek na jednosložkové či vicesložkové.

Existuje mnoho metod přípravy tenkých vrstev, od chemických (CVD, spin-coating) [14-16,] až po fyzikální (napařování, napařování, PLD) [11-14,17-18].

Vzhledem k zaměření této práce zde budou uvedeny metody Vakuového napařování a Pulzní laserové depozice.

2.2.1. Pulzní laserová depozice

Pulzní laserová depozice je universální technika, která dovoluje depozici oxidů, nitridů, karbidů, kovů, polovodičů aj. Metoda používá změnu skupenství materiálu z pevného na plynné či plazmatické [11,12]. Objemový vzorek targetu je ostřelován pulzním laserovým paprskem a dochází k jeho vypařování, případně při vysokém laserovém toku může docházet k jeho přechodu do plazmatického skupenství. Při následném styku se studeným substrátem, který je obvykle umístěn paralelně k targetu ve vzdálenosti 2-10cm, výpary materiálu kondenzují na substrát za tvorby požadované tenké vrstvy [11,12].



Obr. 8. Schéma typického uspořádání pro pulzní laserovou depozici [11]

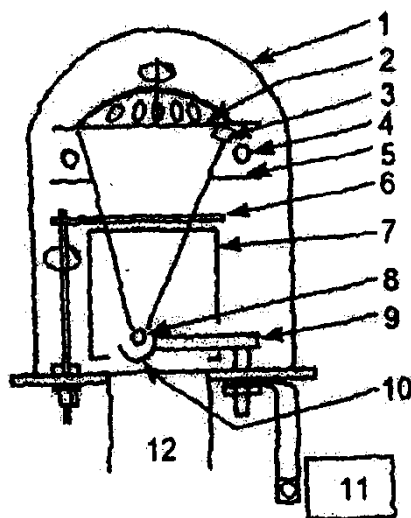
Proces může probíhat v prostředí vysokého vakua nebo inertního plynu. Maximální hloubka, ve které materiál absorbuje energii laseru, závisí na vlastnostech daného materiálu a vlnové délce laserového záření [12]. Dobu ozáření a sílu laserového paprsku lze snadno nastavit, to je důvodem univerzálnosti dané metody [11].

Aktivní složka laseru	ArF	KrF	XeCl	XeF
Vlnová délka (λ /nm)	157	193	248	308
Energie pulsu (E/mJ)	16	400	600	400
Maximální frekvence (f/Hz)	40	50	50	50
Energetický výkon (P/W)	0,7	15	25	20

Tab.1. Údaje o některých často používaných laserech při pulzní laserové depozici

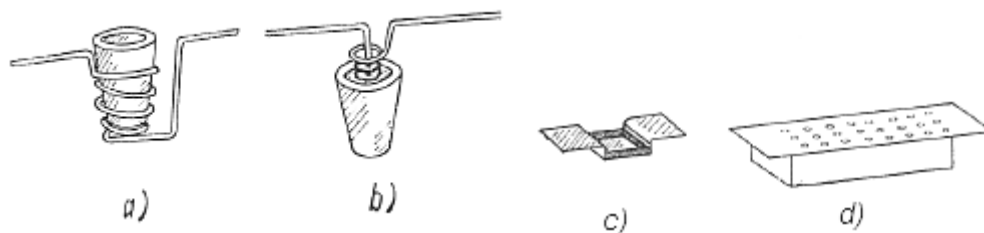
2.2.2. Vakuové napařování

Metoda vakuového napařování je v současnosti jedna z nejběžnějších metod přípravy tenkých vrstev. Je založená na principu vypaření rozdrčeného objemového vzorku materiálu a jeho zpětnou kondenzací na substrát za vytvoření požadované tenké vrstvy. Je to jednoduchá metoda, ekonomicky výhodná a vysoce účinná [17,18].



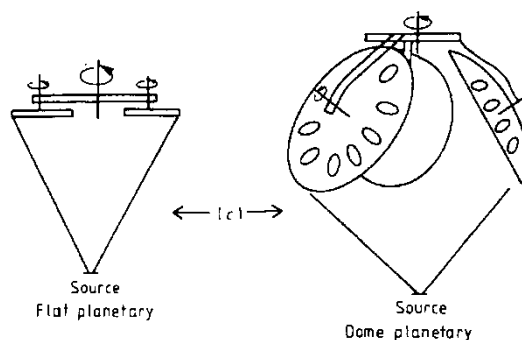
Obr. 5. Zařízení na termické vakuové napařování. 1 – zvon, 2 – držák substrátu, 3 – zařízení pro měření tloušťky, 4 – okénko, 5, 7, 10 – štíty, 6 – kryt, 8 – vzorek, 9 – sběrnice, 11 – transformátor, 12 – vakuová pumpa [18]

Základem metody je odporový záhřev nosného média, ve kterém je umístěn napařovaný materiál, vzorek rozdrčeného objemového skla. Existuje mnoho typů nosných médií od kovových spirál, do kterých jsou vloženy keramické lodičky s materiálem, až po speciální zavřené celokovové lodičky s labirintem [17]. Materiály, ze kterých jsou vyrobeny všechny typy této části aparatury, musí být termicky velmi odolné s nízkou tepelnou roztažností a vysokým bodem tání. Jako kovové materiály lze uvést Mo, Ta či Pt, mezi materiály pro nekovové součásti můžeme uvést Al_2O_3 , SiO_2 nebo BN.



Obr. 6. Vypařovací kelímky a lodičky: a) kelímek s vnější spirálou, b) kelímek s vnitřní žhavicí spirálou, c) otevřená lodička, d) uzavřená lodička [17]

Aby byla zajištěna rovnoměrnost v tloušťce tenké vrstvy, používají se různé druhy držáků substrátů, od rotující desky umístěné kolmo na tok par (nepřesnost tloušťky asi 10%), po tzv. planetární systém skládající se ze tří nebo pěti planetárně rotující kopulí (nepřesnost tloušťky 1%) [18].



Obr. 7. Držáky substrátů používané při napařování: planetárně rotující desky (vlevo) a planetárně rotující kopule (vpravo) [18]

Prostor vypařování se obvykle evakuuje na tlak 10^{-5} - 10^{-6} Pa. Zabraňuje se tak nežádané oxidaci se vzdušným O_2 a možným srážkám molekul vypařovaného materiálu s dalšími plyny.

2.2.3. Vlastnosti tenkých vrstev

Mezi základními vlastnostmi tenkých vrstev patří jejich tloušťka, chemická a mechanická stabilita, optické vlastnosti jako index lomu, propustnost, odrazivost nebo elektrické vlastnosti jako je odpor aj [17-19]. Ideální tenká vrstva by měla být dobře přilnavá k substrátu, neměla by však s ním chemicky reagovat, stejně tak by měla být inertní k prostředí, ve kterém se nachází. Měla by mít minimální vnitřní pnutí a

maximální stabilitu chemickou i mechanickou [17].

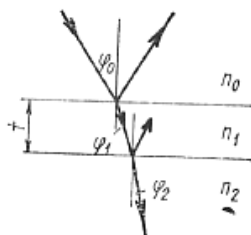
2.2.3.1. Tloušťka tenké vrstvy

Tloušťka tenké vrstvy je jedním z důležitých parametrů, který v mnohém určuje její vlastnosti jako např. množství absorbovaného nebo prošlého světla, schopnost rozpouštět některé kovy aj. Hodnota tloušťky v mnohém závisí na zvolené metodě jejího měření, při stanovení tloušťky různými metodami můžeme obdržet různá výsledky [17].

Povrch tenké vrstvy není obvykle ideálně hladký, drsnost povrchu stejně jako stejnorodost tloušťky v mnohém závisí na zvolené technice její přípravy [18]. Pro tenké vrstvy vytvořené metodou spin-coating je např. charakteristické, že se jejich hodnota na okrajích liší od hodnoty tloušťky ve středu [16].

2.2.3.2. Optické vlastnosti

Některé ze základních vlastností, které zkoumá optika tenkých vrstev jsou odrazivost - **reflektivita** a propustnost - **transmitance** světla při různé vlnové délce a úhlu dopadu světelného paprsku. Tyto vlastnosti jsou vyhodnocovány na základě elektromagnetické teorie světla jako funkce **komplexního indexu lomu** a **tloušťky tenké vrstvy** [17-19].



Obr. 8. Nákres prošlých a odražených paprsků světla při interakci s tenkou vrstvou [17]

Celkovou propustnost světla, T vyjádřenou jako součet dvojnásobně odražených a prošlých paprsků s ohledem na vzniklé fázové posuvy lze napsat ve tvaru:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2}, \quad (1)$$

kde I_0 je počáteční intenzita světla, I je konečná, t_1 , t_2 jsou jednotlivé transmitance

a r_1, r_2 jsou jednotlivé reflektivity na 1. a 2. rozhraní tenké vrstvy.

S ohledem na celkovou reflektivitu materiálu, R , tloušťku tenké vrstvy, d a absorpci světla, α , lze výpočet celkové propustnosti vyjádřit ve tvaru:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R e^{-2\alpha d}} \quad (2)$$

Pro reflektivitu, R světla v tenké vrstvě platí obdobně:

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2}, \quad (3)$$

S ohledem na index lomu, n pak vztah pro reflektivitu nabývá tvaru:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

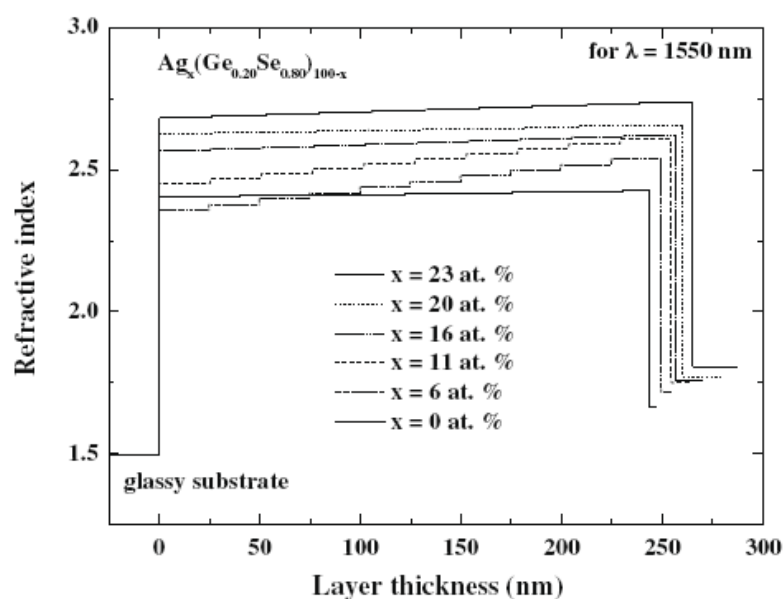
kde k je vnitřní optická hustota, neboli **extinkce** a znázorňuje imaginární část komplexního indexu lomu, \bar{n} tenké vrstvy:

$$\bar{n} = n + ik \quad (5)$$

Pro absorpční koeficient α , následně platí:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (6)$$

Pokud je připravená tenká vrstva v hloubkovém profilu opticky nehomogenní, může se stát, že se index lomu na povrchu tenké vrstvy a u substrátu liší. V tomto případě se uvažuje tzv. **gradace indexu lomu** [21,22].



Obr. 9. Gradace indexu lomu tenkých vrstev $Ag_x(Ge_{0,20}Se_{0,80})_{100-x}$ [22]

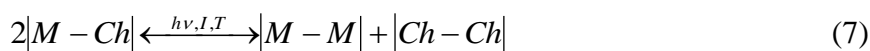
3. FOTOINDUKOVANÉ JEVY V CHALKOGENIDECH

Již od šedesátých let minulého století je známou skutečností, že ozáření amorfních chalkogenidů světlem s energií blízkou jejich hodnotě zakázaného pásu indukuje změny v daných materiálech. Velmi často dochází k redistribuci chemických vazeb uvnitř materiálu [24]. Může dojít ke změnám optických vlastností jako je např. transmitance, reflektivita, index lomu aj., nebo elektrických jako je vodivost, stejně jako chemických, např. rychlost rozpouštění v kyselinách a alkáliích [23,24]. Ozáření světlem s vyšší energií může dokonce indukovat i změnu struktury materiálu z amorfni na krystalickou.

Fotoindukované změny chalkogenidů jsou studovány na jejich tenkých vrstvách, které mají lehce odlišnou strukturu než objemové vzorky daných skel [24,25]. Změny mohou být **reversibilní**, neboli vratné, jako je např. fotosvětlení nebo fototmavnutí, změna vodivosti aj., nebo **irreversibilní**, neboli nevratné, mezi které lze zařadit fotopolymerizaci, fotooxidaci, nebo fotoindukované rozpouštění kovu do tenkých vrstev chalkogenidů [25].

3.1. Fotostrukturální změny

Světelné ozáření mění hustotu chemických vazeb v chalkogenidech. Tenká vrstva obvykle není tvořena pouze jedním druhem vazeb. Jakožto amorfni materiál obsahuje určité množství heteropolárních vazeb (Ge-S), homopolárních vazeb (Ge-Ge, S-S) a defektů [24,25]. Ozáření vhodným světlem může změnit distribuci jednotlivých vazeb podle vztahu:



Mezi fotostrukturální změny můžeme zařadit změnu koordinace jednotlivých atomů a s tím spojenou změnu některých jednotek v mikrostruktuře materiálu, např. GeS₄, S₈, AsS₃ aj. [24].

Patří sem také fotoindukovaná anizotropie v materiálu, která může vzniknout jak ozářením světlem ve viditelné oblasti spektra, tak i zahřátím energií z infračervené části spektra. Jedná se o změnu orientace strukturálních jednotek a souvisí s výše popsanými změnami ve struktuře amorfni chalkogenidů [26].

3.2. Změny optických vlastností

Řada změn optických parametrů jako je transmitance nebo index lomu chalkogenidových tenkých vrstev ozářených světlem souvisí s procesy fototmavnutí [25-27] potažmo fotosvětlení [28,29]. Tyto děje jsou definovány jako posun krátkovlnné absorpční hrany (KAH), v případě fototmavnutí k větším vlnovým délkám, v případě fotosvětlení k těm menším. Oba procesy souvisí s fotostrukturálními změnami vazeb a struktury tenkých vrstev, což zapříčiňuje změny uvnitř optické šířky zakázaného pásu. Procesy fototmavnutí a fotosvětlení patří k vnějším projevům daných změn.

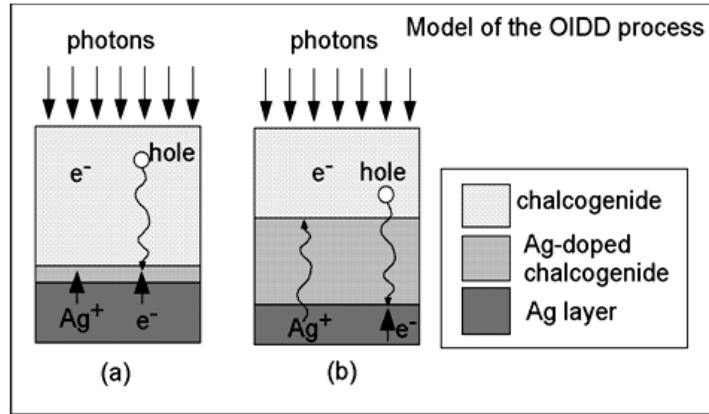
Fototmavnutí je charakteristické pro většinu chalkogenidů, je velmi dobře pozorovatelné u složení s obsahem As, jako např. As-S, As-Se nebo As-S-Se [25-27]. Fotosvětlení bylo zaznamenáno např. u tenkých vrstev systému Ge-S [28,29] nebo Ge-Ga-S [30]. Zvětšení posunu KAH lze dosáhnout zvýšením intenzity světla o dané vlnové délce, prodloužením doby expozice a snížením teploty vzorku [25].

3.3. Opticky indukované rozpouštění kovů (OIRD)

Opticky indukovaná difúze kovů jako např. Ag, Cu nebo Zn do amorfních tenkých vrstev polovodivých chalkogenidů, nazývaná též „photodoping“ byla objevena Kostyshinem [31] v šedesátých letech 20. stol. Pokračování výzkumu tohoto děje nabízí mnoho potenciálních aplikací v oblastech jako je např. elektronika a optoelektronika [32-48], [97-105]. Vzhledem k zaměření této práce bude daný proces nadále označován termínem OIRD - Opticky indukované rozpouštění a difúze.

3.3.1. Mechanismus procesu

Mechanismus procesu OIRD není dosud plně pochopen. Obecně lze konstatovat, že proces je určován množstvím elektricky nabitých defektů na rozhraní tenké vrstvy chalkogenidu a tenké vrstvy kovu [33].



Obr. 10. Schématický návrh modelu OIRD, navrhnutého Wágnerem a Frumarem [34]

Světlo je absorbováno materiály na rozhraní kovu a chalkogenidu. V chalkogenidu, který je polovodičem p-typu dochází k excitaci elektronů a tvorbě párů elektron-díra [33,34]. Kov je světlem ionizován za vzniku párů elektron-iont:



Mezi vrstvou chalkogenidu a kovu tak na rozhraní vzniká elektrické napětí, které zapřičiňuje difúzi M^+ (Ag, Cu) iontů do vrstvy chalkogenidu a děr, h^+ do vrstvy kovu, což podněcuje k další ionizaci. Elektrony jsou snadno polapeny chalkogenidovou maticí, čímž může docházet k zániku některých starých vazeb a vzniku nových [33-35].

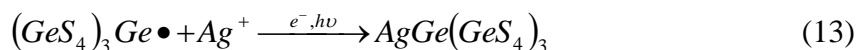
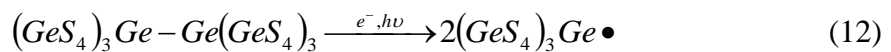
Uvažujeme-li příklad difúze Ag do tenkých vrstev Ge-S, může při procesu OIRD dojít k rozštěpení vazeb Ge-Ge, nebo S-S za vzniku defektů:



Ionty Ag^+ následně reagují s uvolněnými vazbami na defektech za vzniku nových strukturních jednotek stříbrem dopovaného chalkogenidu:



V případě, že uvažujeme složení s nadbytkem Ge, Ag se v rámci příslušných strukturních jednotek dokáže vázat na porušené vazby Ge-Ge:



Některé výzkumy [33-35,38] rozdělují proces OIRD na tři fáze:

1. Iniciační fáze – expozice světlem zapříčiňuje vznik párů elektron-díra (chalkogenid) a kationt-díra (kov)

2. Fáze růstu kovem dopované tenké vrstvy – difúze kovových iontů do skelné matrice chalkogenidu

3. Ukončovací fáze – zpomalení růstu kovem dopované tenké vrstvy a ukončení procesu

Práce Oldalea a Elliotta [36,37,42] však uvažuje první fázi procesu za esenciální a spjatou s druhou fází, tudíž referuje o OIRD jako o dvoufázovém procesu:

1. Opticky indukovaná chemická reakce na rozhraní kovu a chalkogenidu – expozice světlem, vznik párů $e^- - h^+$, $e^- - M^+$, jejich migrace přes rozhraní a zakomponování iontů M^+ do chalkogenidové skelné matrice

2. Fáze – růst oblasti chalkogenidu dopovaného Ag, až k jeho zpomalení a ukončení procesu

3.3.2. Faktory ovlivňující proces difúze

Rychlost procesu OIRD je závislá na mnoha faktorech jako je intenzita světla a jeho vlnová délka, doba expozice, tloušťka tenké vrstvy kovu a chalkogenidu, stejně jako jejich složení.

Závislost rychlosti OIRD na intenzitě světla je obecně lineární, existují však i odchylky od tohoto chování [35]. Kolobov a Lyubin [38] objevili negativní efekt snížení rychlosti difúze Zn do tenkých vrstev As-S, kdy difúze kovu je zablokována vytvořením velmi tenké vrstvy dopovaného chalkogenidu přesyceného kovem, jejíž zakrystalování snižuje další prostupnost kovových iontů touto vrstvou.

Spektrální závislost OIRD je dalším důležitých faktorem. Obecně se uvádí, že maximální rychlost procesu lze dosáhnout použitím světla o vlnové délce shodné s polohou krátkovlnné absorpční hrany amorfního chalkogenidu, která se v průběhu procesu se zvýšením množství rozpuštěného kovu posouvá směrem k větším vlnovým délkám [35,39]. Lze také dodat, že difúze kovu je největší ve směru světelného paprsku a může pokračovat i po vypnutí expozičního světla po tmě. Rychlost těchto dějů je však mnohem nižší, než při svícení světlem [40].

Jsou-li uvažovány další faktory, ovlivňující proces OIRD, teplota bude bezesporu patřit mezi ně. Mitkova a col. [41] poukazuje na to, že tepelně indukovaná difúze je mnohem pomalejší než difúze indukovaná světlem. Také Tanaka referuje o tom, že se

svýšením teploty vzorků klesá rychlost OIRD [32].

Na rychlost rozpouštění kovu má vliv nejen délka a intenzita použitého světla ale také složení kovu a chalkogenidu. Obecně lze konstatovat, že rychlost OIRD stoupá v řadě $S < Se < Te$ [40], pro každý skelný systém je však charakteristická vlastní kinetika daného procesu [32,36].

3.3.3. Opticky indukovaná difúze Ag

Stříbro je nejčastěji používaným prvkem při procesu OIRD. Vysoká pohyblivost jeho iontů uvnitř amorfních chalkogenidů z něho vytvářejí ideální materiál k mnoha pokusům spojeným s daným procesem [16,19], [32,33], [35-37,40-49].

Ionty Ag^+ mohou reagovat jak s chalkogenidy S, Se i Te, tak i s kovy As, Ge, mohou se však nacházet i volně vymezené mezi mikrostrukturními jednotkami (např. $GeS_{4/2}$, $GaSe_{4/2}$), vytvářející základ chalkogenidové skelné matrice [40]. Stříbro je při tom dobře rozpustné jak v objemovém skle, tak i v tenkých vrstvách, rozpustnost však závisí na složení daného skla. Obecně platí, že se zvyšujícím se množstvím chalkogenu ve skle, jeho schopnost absorbovat stříbro stoupá [42]. Dále platí, že v tenkých vrstvách lze rozpustit více Ag než v bulku. Uvádí se, že je to dáno vyšší strukturní neuspořádaností tenkých vrstev [35].

3.3.4. Vlastnosti Ag dopovaných tenkých vrstev

Dotací Ag dochází v tenkých vrstvách chalkogenidů k výrazným změnám mnoha jejich vlastností.

Uvažujeme-li optické vlastnosti, po přidání Ag zde dochází ke snížení propustnosti a ke zvýšení reflektivity i indexu lomu. Lze zde zaznamenat také posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k vyšším vlnovým délkám ve srovnání s nedotovaným chalkogenidem [40].

Ještě výraznější může být změna elektrických vlastností, jako je vodivost tenké vrstvy chalkogenidu. Čisté chalkogenidy patří ve většině případů k polovodičům s převahou děrové vodivosti [40]. Z výše uvedeného vyplývá, že tato vlastnost je použita při samotném procesu OIRD [33-35,40]. Po přidání Ag vodivost amorfních chalkogenidů a to jak bulků, tak i tenkých vrstev výrazně stoupá a přechází z děrové na iontovou [41-48]. Vysoká mobilita Ag^+ iontů uvnitř některých amorfních systémů jako

např. As-S, Ge-S, Ge-Se způsobuje vysokou iontovou vodivost Ag dopovaných chalkogenidů dané systémy jsou v posledních letech označovány jako „superiontové“ vodiče [41-48]. Přitom iontové vodivosti se účastní pouze část atomů Ag. Po difúzi do chalkogenidu bývá většina atomů Ag vázána na strukturní matici chalkogenidu vazbami Ag-S, Ag-Se, Ag-As nebo Ag-Ge [43,47] a působí jako skelný modifikátor.

Mezi dalšími změnami chalkogenidových vlastností lze zařadit také strukturní změny, stejně jako změny tepelných vlastností, jako je např. snížení teploty skelné transformace, T_g [46]. Přidáním Ag do chalkogenidového skla může vést i k fázové separaci na fázi bohatou na Ag a fázi chudou na Ag. Tato separace fází následně silně ovlivňuje chemické, optické i elektrické vlastnosti daných chalkogenidů [43,48].

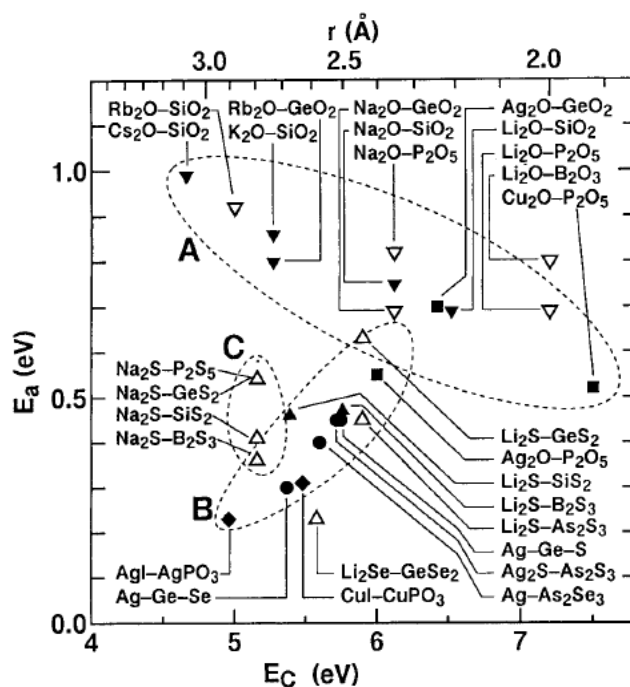
4. IONTOVÁ VODIVOST

Je obecně známé, že roztok vody a soli vykazuje vodivost Na^+ a Cl^- iontů. Je však méně známé, že některé pevné látky jako např. iontové krystaly nebo chalkogenidová skla mohou obsahovat vysoce mobilní ionty jako je Li^+ nebo Ag^+ a vykazovat iontovou vodivost [48,51].

Celková vodivost pevných látek může být definována jako součet elektronové/děrové vodivosti a iontové vodivosti. V některých případech může příspěvek iontové vodivosti vysoce převyšovat příspěvek elektronové. V těchto případech lze uvažovat o supra-iontových materiálech, jejichž vodivost je téměř srovnatelná s vodivostí koncentrovaných iontových roztoků ($\sim 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [49].

4.1. Iontová vodivost skelných materiálů

Pohyb iontů ve sklech byl objeven již v 19. stol. E. Warburgem [50] a od té doby byla vypracována řada prací na dané téma. Ze studie Tanaky a col. [51] vyplývá, že při pokojové teplotě je iontová vodivost mnoha skel závislá na iontové aktivační energii, E_a , která je řízena uspořádáním na krátkou vzdálenost a vzdáleností, r mezi kationty a anionty.



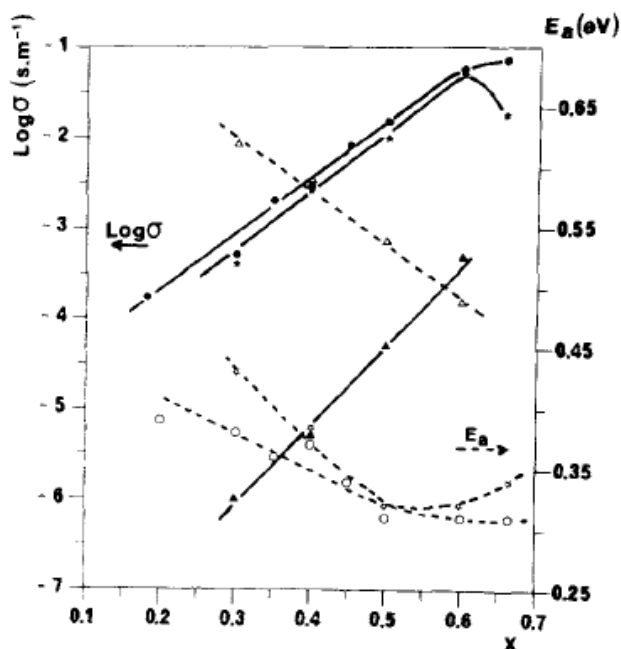
Obr. 11. Graf závislosti aktivační energie iontů, E_a na coulombické energii, E_c pro

různé druhy skel; E_C lze vyjádřit jako funkci r : $E_C = e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, kde r je vzdálenost mezi anionta a kationty [51]

Jak je uvedeno v Obr. 11., ve většině oxidických sklech E_a roste se zvyšujícím se r , zatím co v chalkogenidových sklech s rostoucím r aktivační energie naopak klesá. Iontově vodivá skla tak lze rozdělit do tří skupin: a) oxidická skla, b) chalkogenidová skla obsahující sodík, c) oxidová a chalkogenidová skla obsahující Li, Ag a Cu [51].

Studie Pradela a Ribese [52] uvádí, že zde existují dvě aktivační energie iontové vodivosti, aktivační energie střídavé vodivosti, E_{dc} , která je závislá na frekvenci elektrického napětí a aktivační energie stejnosměrné vodivosti, E_{ac} , která je mnohem menší a nezávislá na frekvenci. Měřením QENS (Quasi - Elastic Neutron Scattering) a výpočty pohybu iontů na krátkou vzdálenost Pradel a Ribes obdrželi hodnotu aktivační energie E_n , která je ekvivalentní E_{ac} , obdržené z měření vodivosti. Z tohoto lze odvodit, že hodnota $E_{ac/n}$ souvisí s uspořádáním mřížky na krátkou vzdálenost a vzdáleností, r mezi ionty Ag^+ (Li^+) a atomy mřížky.

Obecně lze konstatovat, že elektrická vodivost chalkogenidových skel je mnohem vyšší než vodivost skel oxidických, viz Obr. 12. [51,52].



Obr. 12. Závislost vodivosti, a aktivační energii, E_a na složení, x při teplotě $25^\circ C$ pro systémy $(Li_2X)_y(SiX_2)_{1-y}$, kde $X=O(\blacktriangle)$, $S(\blackstar)$ a $Se(\bullet)$ [52]

4.1.1. Difúze a transport iontů v amorfních materiálech

Řada prací [51-54] poukazuje na to, že Li^+ , jakožto nejmenší ion z PTP (periodická tabulka prvků) a Ag^+ , jakožto nejsnadněji deformovatelný ion, jsou-li obsaženy ve skle, mají nejvyšší iontovou vodivost ve srovnání s ostatními možnými ionty.

Pro teploty pod T_g lze uvažovat, že je iontová vodivost ve sklech řízena Arrheniusovským vztahem [51,53,54]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / k_B T) \quad (14)$$

kde σ je iontová vodivost, σ_0 je iontová vodivost ve vakuu, E_σ je aktivační energie stejnosměrné vodivosti, k_B je Boltzmanova konstanta a T je teplota.

Iontová vodivost závislá na koncentraci pohyblivých iontů, n nesoucích náboj, q a na pohyblivosti, μ těchto iontů, je definována:

$$\sigma = nq\mu \quad (15)$$

Tato definice však není obecná, neboť zde musí být uvažována ještě potenciálová bariéra přeskočtu iontu z jedné energeticky výhodné pozice na jinou, kterou je nutno přidáním aktivační energie překonat. Působením vnějšího elektrického pole se pravděpodobnost iontových přeskočků ve směru tohoto pole zvyšuje a iontová vodivost tudíž může být definována:

$$\sigma = \frac{nq^2 a^2 v_0}{6k_B T} \exp\left(\frac{-E_w}{k_B T}\right) \quad (16)$$

kde a je vzdálenost obou míst, v_0 je předexponenciální faktor (vybrační frekvence iontu v potenciálové jámě) a E_w je aktivační energie přeskočtu.

Ještě je zde nutno uvažovat i závislost koncentrace iontů, n na teplotě, T :

$$n = n_0 \exp(-E_c / k_B T) \quad (17)$$

Celková aktivační energie stejnosměrné vodivosti je pak dána vztahem:

$$E_\sigma = E_w + E_c \quad (18)$$

4.1.2. Modely popisující iontovou vodivost

Pro vysvětlení iontové vodivosti ve sklech byla navržena řada modelů, zde budou uvedeny jen některé z nich.

1. Model silného elektrolytu - předpokládá, že efektivní hustota volných nosičů náboje, n nezávisí na koncentraci iontů ani na teplotě (nerespektuje vztah (17)). Tato závislost je však převedena do vztahu pro výpočet mobility iontů, μ [35,55].

2. Model slabého elektrolytu – předpokládá nezávislost μ na koncentraci náboje a na teplotě, tento předpoklad je však převeden do vztahu pro výpočet hustoty volných nosičů náboje, n [51,52,54,60].

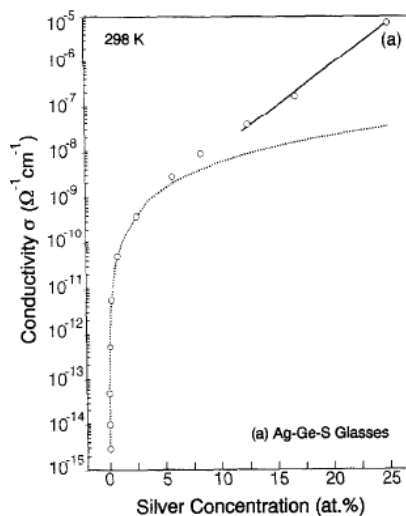
3. Elliottův model – predikuje, že aktivační energie přeskoku je ovlivňována coulombickou silou, repulzní energií a polarizačními efekty. Při malém vzdálení se iontu od rovnovážné polohy působí coulombické síly, které z velké části překonávají aktivační energii a způsobují větší vzdálení se, při kterém působí polarizační síly a způsobí ještě větší vzdálení iontu, až dojde k samotnému přeskoku [54,57,60].

4. Efekt polohové paměti – model, který uvažuje kationty, jakožto atomy vytvářející svoje vlastní energetické prostředí [54,56,58].

5. Perkolační model – používá se pro heterogenní skla obsahující např. Ag. Vzhledem k zaměření této práce bude blíže vysvětlen v další kapitole [59].

4.2. Iontová vodivost amorfních chalkogenidů obsahujících Ag

Iontová vodivost chalkogenidových skel dopovaných Ag je zkoumána v mnoha pracích [59-65,78] , [84-91,96]. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se množstvím přidaného Ag do chalkogenidových systémů jako např. As-S(Se), Ge-S(Se), Ge-Sb-S(Se) vodivost stoupá až o několik řádů [61].



Obr. 13. Vodivost amorfního Ag-Ge-S v závislosti na koncentraci Ag při 298°C

[61]

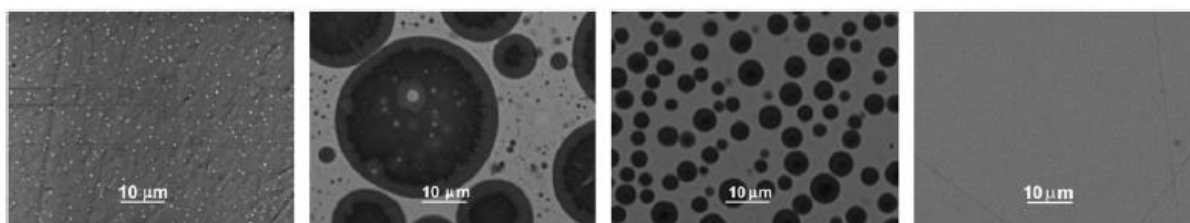
Řada výzkumů [59-64] však prokázala, že universální pravidlo pro iontovou vodivost:

$$\sigma = \sigma_{dc} + E_A \omega^s \quad (19)$$

kde σ_{dc} je střídavá vodivost, ω je úhlová frekvence a E_A odpovídá aktivační energii přeskočení iontu, nemůže být použito v mnoha případech chalkogenidů obsahujících Ag. Durand a col. [62] uvádí, že danou rovnici lze upravit na:

$$\sigma = \sigma_{dc} + E_A \omega^s + E_B \omega^f \quad (20)$$

kde výraz $E_B \omega^f$ odpovídá druhé fázi vytvořené uvnitř amorfního chalkogenidu.



Obr. 14. Fotografie SEM vzorků o složení $Ag_x(As_{0,33}S_{0,66})_{100-x}$, kde $x = 0,5, 8, 20$ a 22 at% Ag. Ukazují fázovou separaci až do 20 at% stříbra [63]

Jak je uvedeno na Obr. 14, přidavek Ag do mnoha skelných složení jako např. As-S, Ge-S nebo Ge-Se způsobuje značné změny ve struktuře. Může docházet k fázové separaci na zóny s vysokým obsahem Ag a oblasti s nízkým obsahem Ag. V souvislosti s tímto řada prací uvádí perkulační teorii, aneb **teorii o průniku dvou a více fází** jako vhodnou pro popis iontové vodivosti v daných systémech [59-65].

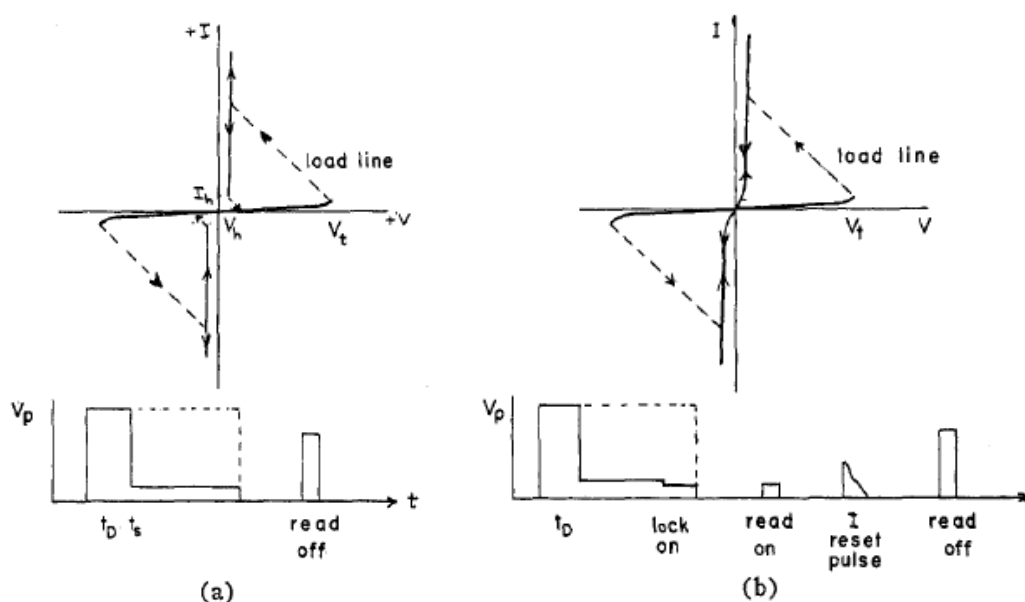
Etienne a col. [60] uvádí, že v systému Ge-Se atomy stříbra vytváří zóny o silné koncentraci, kde el. vodivost je velmi vysoká, téměř srovnatelná s vodivostí čistého stříbra. Ionty Ag^+ se pak pohybují z jedné zóny do druhé přes oblasti bohaté na chalkogenid, v tomto případě Se, kde je vodivost řádově menší.

V tomto a podobných případech [59-65] je nutno uvažovat obě zóny jako samostatné elektrolyty s různými hodnotami elektrických i optických vlastností. Při pohybu iontů mezi dvěma zónami dochází k prudké změně elektrické vodivosti. Celkovou elektrickou vodivost nelze jednoduše odvodit. Do úvahy je nutné zahrnout složení a koncentraci obou vzniklých fází, jejich objem a symetrii.

4.3. Spínání v chalkogenidech

Již od svého objevení Ovshinskim v r. 1959 [66] byl spínací jev atraktivní pro výzkum mnoha vědeckých skupin a stojí v pozadí mnoha moderních elektronických, optoelektronických a jiných zařízení [67-69].

Při vložení vzorku amorfního chalkogenidu do stejnosměrného elektrického pole se daný vzorek chová v oblasti nízkých hodnot napětí jako rezistor. Při zesílení napětí nad určitou mez, při dosažení tzv. **prahového napětí**, které je charakteristické pro daný chalkogenid, dochází k prudké proudové odezvě v rámci nanosekund, kdy se vodivost amorfního chalkogenidu zvýší až o několik řádů. Vzorek se nachází ve stavu „ON“, „zapnuto“ [67,68].



Obr. 15. Schéma závislosti proudové odezvy, I na vloženém napětí, V a napěťového pulzu $V_p > V_t$ pro: (a) spínání „threshold“; (b) paměťové spínání [68]

Při odstranění vnějšího pole elektrického napětí, se chalkogenidové sklo následně chová dvěma způsoby:

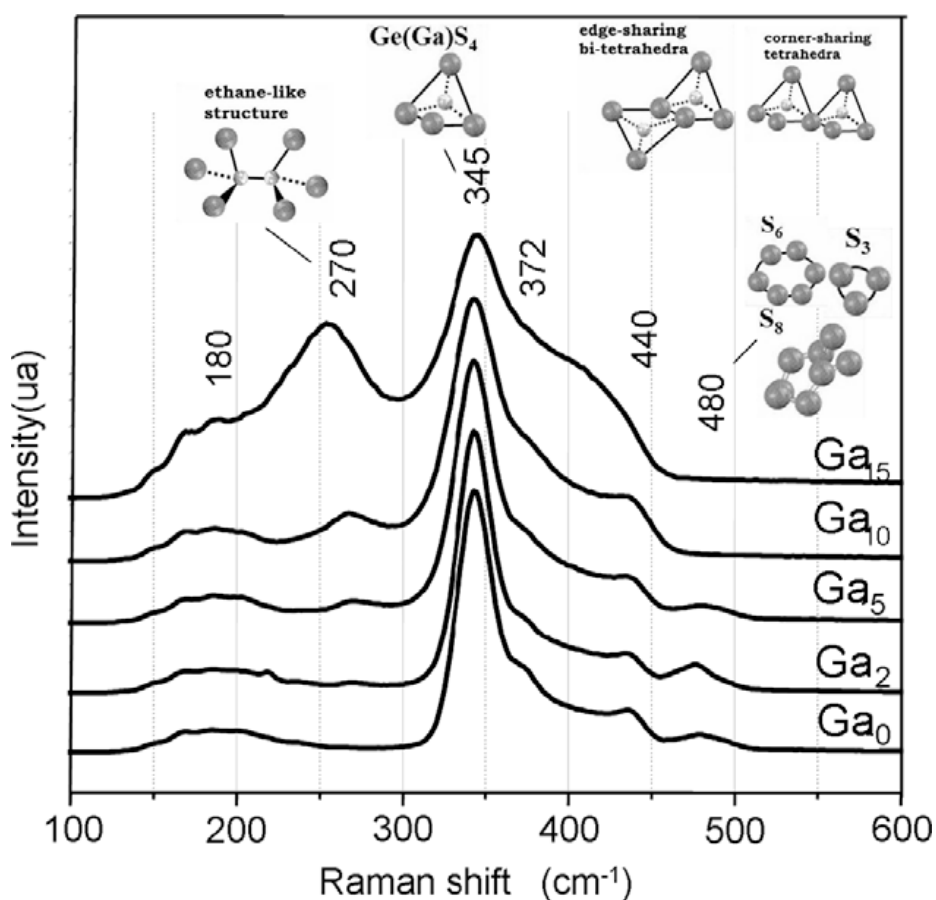
1. sklo přestane propouštět elektrický proud a systém se vrátí do stavu „OFF“, „vypnuto“
2. sklo zůstává ve stavu „ON“ po dlouhou dobu

Na základě daných poznatků lze spínání uvažovat jako „reversibilní“ aneb vratné, nebo „irreversibilní“ – nevratné. Daný proces spínání je většinou umožněn změnou struktury, ať již vratnou či nevratnou, nebo jiné vlastnosti amorfních chalkogenidů [69].

5. SYSTÉMY Ge-S A Ge-Ga-S

Pro své unikátní vlastnosti jako je např. schopnost rozpouštět kovy nebo prvky vzácných zemin stejně jako citlivost na expozici světlem, která způsobuje fotosvětlení, jsou systémy Ge-S a Ge-Ga-S studovány v řadě odvětví jako je elektronika, optoelektronika aj.

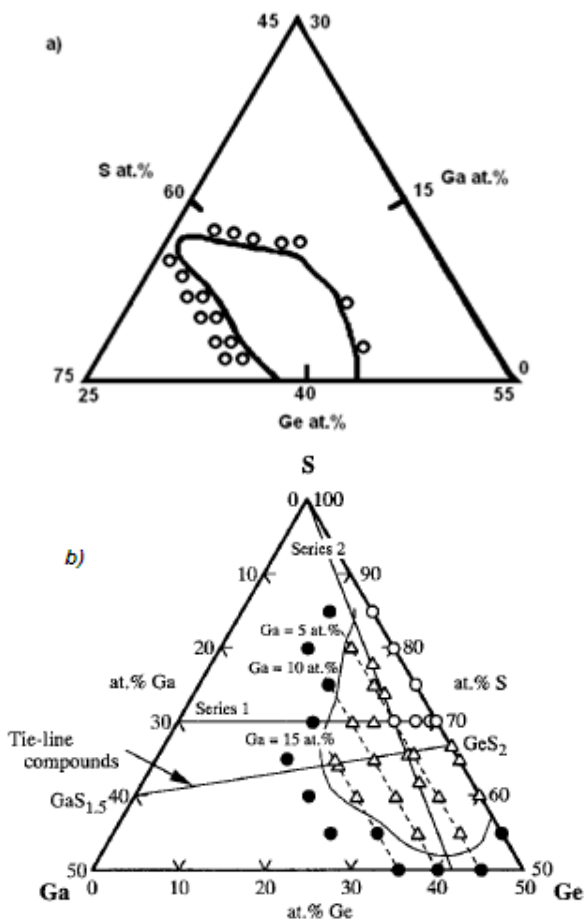
5.1. Struktura a oblast sklotvornosti



Obr. 16. Redukovaná Ramanova spektra Ge-Ga-S skel s odpovídajícími strukturními jednotkami [70]

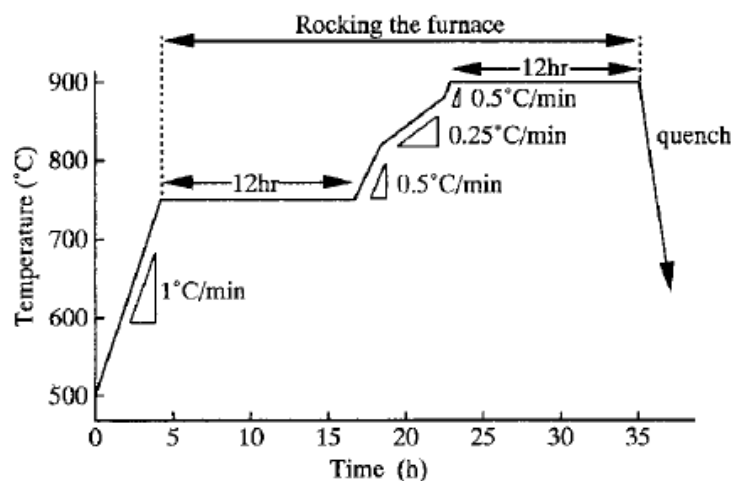
Jak je ukázáno na Obr. 16. základními strukturními jednotkami skel Ge-S a Ge-Ga-S jsou tetraedry GeS_{4/2} [71-73], GaS_{4/2} [70,73], které spolu sdílejí atomy v rozích nebo v řadách. Kromě daných strukturních jednotek se zde objevují také prstence S₆ nebo S₈ stejně jako struktury podobné etanu (GeS₃)Ge/Ga - Ga/Ge(GeS₃) [70,73,76].

Dle práce Y. Ledemiho a col. [70] přidání Ga do skelné matrice Ge-S indukuje nárůst vazeb kov-kov, vznikají struktury podobné etanu, stejně jako se zvyšuje množství tetraedrů, které sdílejí atom v rozích.



Obr. 17. Oblast sklotvornosti systému Ge-Ga-S; a) práce Feltze a Krauwalda [74], b) práce Abeho a col. [75]

Rozdíly v oblasti sklotvornosti (Obr. 17.), charakterizované mnoha pracemi zabývajícími se přípravou skel systému Ge-Ga-S, ukazují na to, že oblast sklotvornosti v daných sklech je silně závislá na teplotním profilu reakčního tavení a homogenizace, stejně jako na teplotě chlazení a média, použitého při chlazení. Práce Abeho a col. [75] např. uvádí teplotní profil, který je zobrazen na Obr. 18.

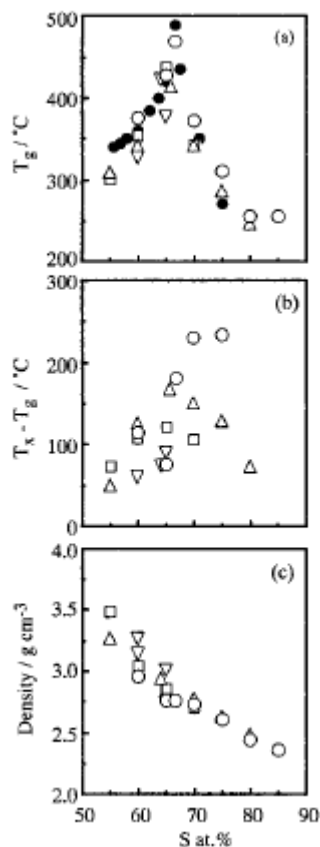


Obr. 18. Teplotní profil reakčního tavení skelného systému Ge-Ga-S [75]

Připravená skla daného systému jsou žlutá, tmavě-žlutá až kovově černá v závislosti na množství jednotlivých složek ve skle. Jak ukazují údaje práce K. Abeho a kol. [75] (Obr.17) stejně jako práce X. F. Wanga a kol. [138] (Tab.2) teplota skelné transformace, T_g se pohybuje v rozmezí 300 – 500°C v závislosti na množství jednotlivých složek skla, zatím co teplota krystalizace, T_x se nachází okolo 500°C a výše. Hustota skla s přibývajícím množstvím Ga stoupá, zatím co s přibývajícím složkou S klesá [75, 138].

Composition (in mol%)	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT^a (°C)	λ_{vis}^b (nm)	n	d (g cm ⁻³)
(100 - x)GeS _{2-x} Ga ₂ S ₃ glasses						
$x = 0$	338	502	164	446	2.01	2.68
$x = 10$	403	554	151	484	2.15	2.78
$x = 20$	394	535	141	506	2.21	2.85
$x = 30$	375	496	121	492	2.25	2.92

Tab. 2. Složení a fyzikální vlastnosti chalkogenidových skel na bázi Ge-S; T_x – teplota krystalizace, $^a\Delta T = T_x - T_g$, λ_{vis} – vlnová délka absorpční hrany ($d = 0,6 - 0,8nm$) [138]

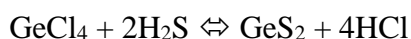


Obr. 17. Graf teploty skelné transformace (T_g), teploty krystalizace (T_x) a hustoty v závislosti na obsahu S pro binární skla Ge-S (o) a ternární skla Ge-Ga-S obsahující 5at.%Ga (Δ), 10at.%Ga (\square) a 15at.%Ga (∇)[75]; Data označená (\bullet) T_g Ge-S skel připravených Y. Kawamotem a S. Tsuchiashim [146]

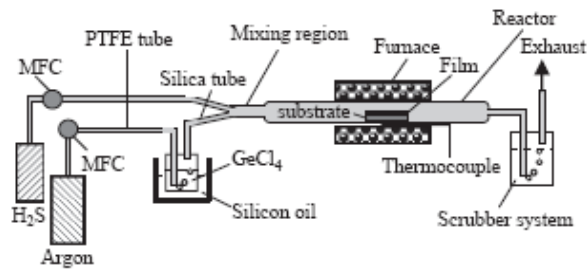
5.2. Tenké vrstvy systémů Ge-S a Ge-Ga-S

Studium přípravy tenkých vrstev daných systémů ukazuje na to, že homogenní tenké vrstvy lze připravit metodami CVD [16,76], vakuovým napařováním [77,78], metodou PLD [21,78], nebo radiofrekvenčním napařováním [116].

Ve své práci Huang a Hewak [16] připravovali tenké vrstvy GeS_2 metodou CVD v prostředí As a při teplotách 450-600°C, využitím reakce:



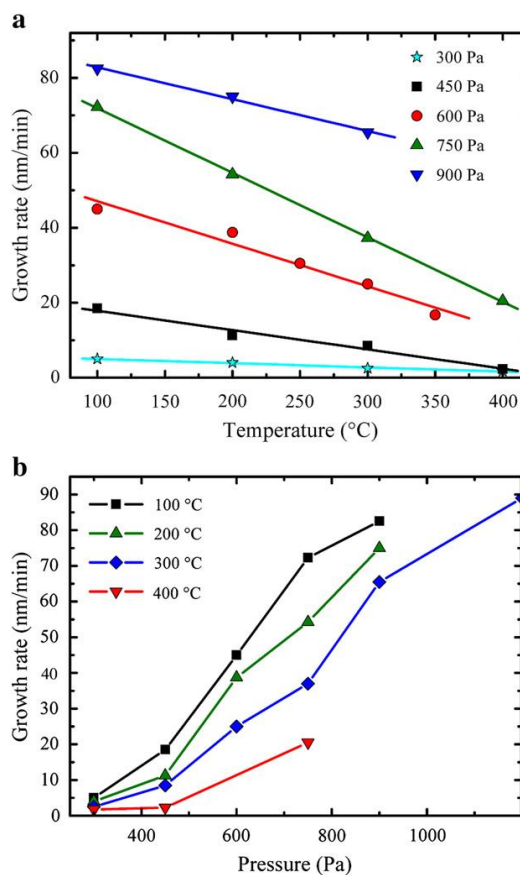
Podle autorů lze danou metodu využít k přípravě tenkých vrstev na velké množství substrátů, v tomto případě byly použity substráty z borosilikátového/borofosfátového skla [16].



Obr.18. Schématický diagram zařízení pro CVD, použitým pro přípravu tenkých vrstev Ge-S [16]

Depozice trvala 4min a optimální teplota reakce byla 500°C. Výsledné tenké vrstvy měly tloušťku cca. 2μm [16].

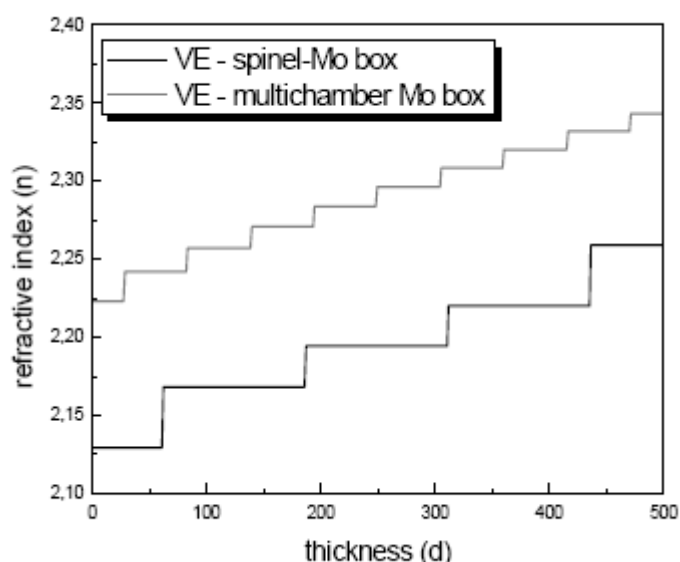
Reso a kol. [76] ve své studii, zabývající se přípravou tenkých vrstev Ge-S metodou HW CVD, uvádí, že se rychlost růstu tenké vrstvy může pohybovat od 1nm až do 100nm/min v závislosti na podmínkách depozice. Snižuje se se zvyšující se teplotou a snižujícím se tlakem. Chemické složení vzniklých tenkých vrstev je též závislé na tlaku a teplotě v průběhu tvorby tenké vrstvy.



Obr.19. Rychlost růstu tenkých vrstev Ge-S jako funkce teploty (a) a tlaku (b) [76]

Fu a kol. [77] připravovali tenké vrstvy systému Ge-Ga-S vakuovým napařováním. Při tvorbě tenkých vrstev došlo k posunu složení z $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_{10}\text{S}_{70}$, $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ a $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_{10}\text{S}_{60}$, což je složení objemových vzorků, na $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{S}_{71}$, $\text{Ge}_{28}\text{Ga}_5\text{S}_{66}$ a $\text{Ge}_{34}\text{Ga}_5\text{S}_{60}$. Posun ve složení lze vysvětlit vyšší teplotou vypařování Ga, $T_v = 2403^\circ\text{C}$ a Ge, $T_v = 2820^\circ\text{C}$, zatím co S se začíná vypařovat již při $T_v = 444,6^\circ\text{C}$ [141]. Výsledky z Ramanovy spektroskopie, stejně jako charakterizace optických parametrů poukazují na to, že tenká vrstva o složení $\text{Ge}_{34}\text{Ga}_5\text{S}_{60}$ může být opticky nehomogenní.

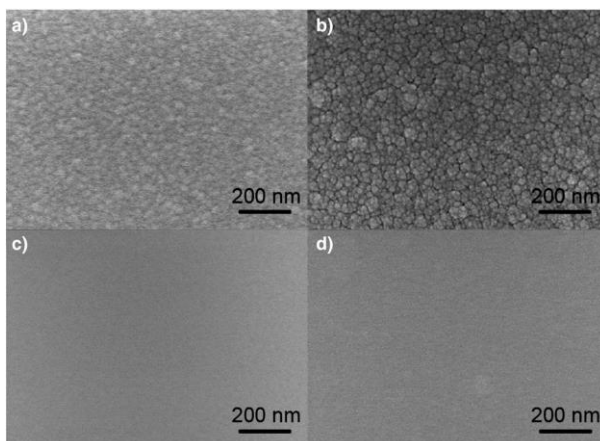
Toto souhlasí s informacemi uvedenými v článku [78]. Podle autorů jsou tenké vrstvy o teoretickém složení $(\text{GeS}_2)_{80} \cdot (\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20}$, připravené vakuovým napařováním za použití dvou různých lodiček, opticky gradované. Byla naměřena výrazná gradace indexu lomu v tloušťce tenkých vrstev, viz. Obr.19.



Obr. 20. Gradace indexu lomu v závislosti na tloušťce tenkých vrstev připravených molibdenovou lodičkou s korundovou vložkou a vícekomorovou Mo lodičkou [78].

Práce Jan van den Hurka a kol., publikovaná v člancích [116], uvádí přípravu tenkých vrstev GeS_x radiofrekvenčním napařováním na Si substráty, které probíhalo v proudu Ar při tlaku 2,5 - 20 Pa a při výkonu radiofrekvenčního pulzu 20W. Kvalita připravených tenkých vrstev závisela na tlaku a síle pulzu, jak ukazují SEM fotografie na Obr. 20. Depozice při vyšším tlaku vedla k tvorbě vrstev s hladším povrchem,

rychlost depozice však klesala. Tenké vrstvy byly dále použity k přípravě ECM cely.



Obr. 21. SEM fotografie povrchu tenkých vrstev GeS_x , připravených RF naprašováním při podmínkách: a) 1Pa, 15W; b) 1Pa, 45W; c) 20Pa, 15W; d) 20Pa, 45W; [116]

V práci M. Bartoše a kol. [21] je popsána příprava tenkých vrstev Ge-S a Ge-Ga-S pomocí Pulzní laserové depozice. Připravené tenké vrstvy jsou opticky homogenní a byly dále použity k Opticky indukované difúzi a rozpouštění Ag. Použitím této metody přípravy se však složení tenkých vrstev, obsahujících síru, může posouvat ve srovnání se složením balků směrem k menšímu množství S, jak uvádí práce M. Krbala [35].

5.3. Optické vlastnosti a fotoindukované jevy amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S

Inkorporace Ga do Ge-S vede ke zvýšení teploty skelné transformace, T_g a hustoty skla, může však způsobit i snížení odolnosti vůči krystalizaci [70,75]. Co se týče optických vlastností, energie zakázaného pásu E_g^{opt} klesá [76], stejně jako propustnost, T , zatím co reflektivita, R a lineární index lomu, n stoupají [70,76].

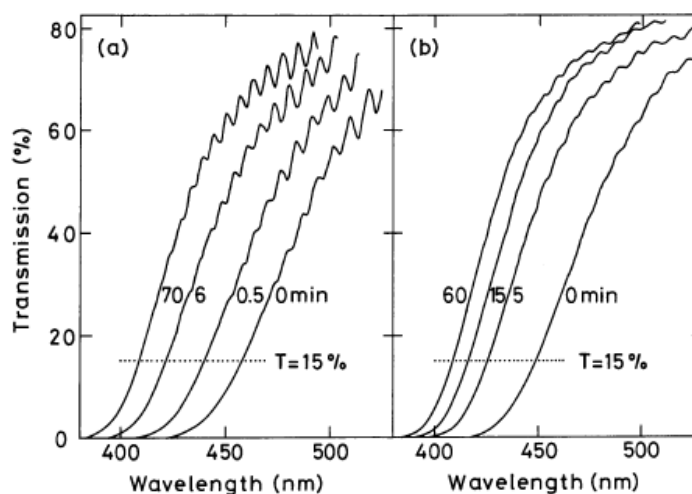
Ozářením světlem nastávají ve sklech systémů Ge-S i Ge-Ga-S změny struktury a optických vlastností. Jak uvádějí práce Messadeqqa [30], Loefflera [79] a Ivanové [80], dochází zde k několika změnám:

1. Zvýšení tloušťky v exponovaných oblastech, tzv. „fotoexpanze“ - se zvyšujícím se množstvím Ga ve skle, fotoexpanze roste [30,79,80]

2. Irreversibilní fotosvětlení - snížení indexu lomu, zvýšení propustnosti, přesun KAH do oblasti menších vlnových délek [81,82]

3. Fotooxidace – oxidace vrstev v exponované části nebo v její blízkosti, částečně se tím vysvětluje fotosvětlení [83]

Také práce Kawaguchiho a kol. [117,119], stejně jako výzkum M. Munzara a kol. [20] poukazují na jev ireversibilního fotosvětlení exponovaných a temperovaných tenkých vrstev Ge-S připravených vakuovým napařováním. Kawaguchi a Maruno [115] uvádějí, že posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k UV může být až 40-60nm.



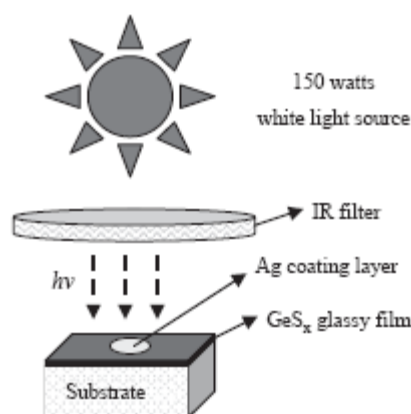
Obr. 22. Transmisní spektra amorfních filmů $Ge_{35}S_{65}$ o tloušťce $3,6\mu m$ (a) a $3,5\mu m$ (b); (a) po expozici světlem ($200mW/cm^2$) na vzduchu a při pokojové teplotě; (b) po temperaci při $200^\circ C$ v Ar atmosféře [115];

Fotoindukované změny v tenkých vrstvách jsou vysvětleny změnami v poměru homopolárních vazeb tetraedrů $Ge(Ga)S_{4/2}$ a heteropolárních vazeb S-S v prstencích a řetězech a Ge-Ge, Ga-Ga ve strukturách podobných etanu. Zde však vzniká rozdíl mezi vysvětlením Loefflera [79], který uvádí přechod heteropolárních vazeb na homopolární a Ivanové [80], která vysvětluje fotoindukované změny přechodem homopolárních vazeb na heteropolární.

5.4. Opticky - indukované rozpouštění Ag do amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S

Práce Mitkové a kol. [41] zkoumala rozdíly mezi termicky indukovanou a opticky indukovanou difúzí Ag do tenkých vrstev Ge-S. Studie uvádí, že zatím co termicky indukovanou difúzí do 25nm tenkých vrstev lze rozpustit 35at% Ag, s penetrační hloubkou 67% z celkové tloušťky vrstev, optickou difúzí lze rozpustit až 43at% Ag s hloubkou penetrace 80%.

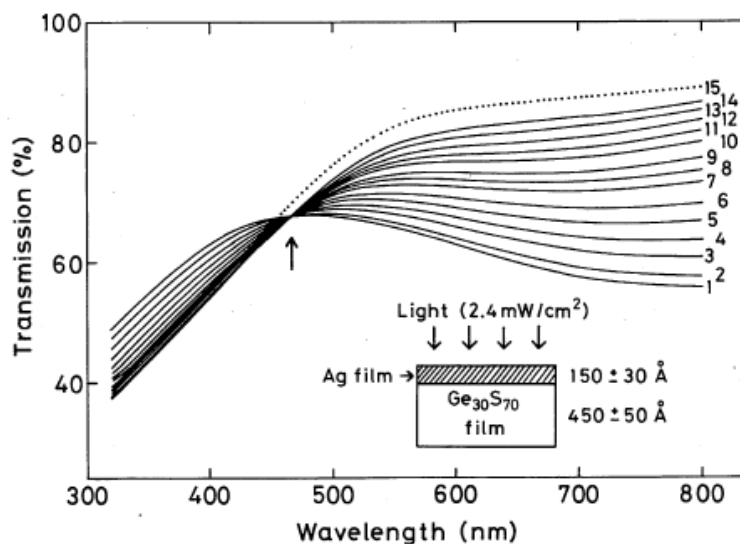
Jak již bylo popsáno v kapitole 4.2. inkorporace Ag v chalkogenidovém skle výrazně mění vlastnosti daného skla, zvyšuje index lomu, posunuje KAH do oblastí vyšších vlnových délek aj. [59-65], to samé platí i pro systémy Ge-S a Ge-Ga-S obsahující Ag [78, 84].



Obr. 23. Schéma opticky indukovaného rozpouštění Ag [16]

Kawaguchi a Masui ve své práci [117], popisující optické vlastnosti Ag dopovaných tenkých vrstev Ge₃₀S₇₀, uvádí, že:

1. tloušťka vrstev (cca 50nm) se během procesu opticky indukované difúze snižuje
2. malé množství Ag difunduje do tenkých vrstev Ge₃₀S₇₀ již během přípravy vzorku před expozicí
3. na spektrech transmittance se nepodílí interference
4. byl objeven tzv. izotransmisní bod λ^* , který naznačuje, že Ag bylo rozprostřeno v objemu tenké vrstvy homogenně



Obr. 24. Změny transmittančního spektra v závislosti na množství nadopovaného Ag do tenkých vrstev Ge₃₀S₇₀; Očíslované křivky 1-15 vyjadřují délku expozice: 1) 0min, 2) 0,75min 3)1,75min, 4) 2,75min, 5) 3,75min, 6) 4,75min, 7) 6,08min, 8) 7,08min, 9) 8,08min, 10) 9,58min, 11) 11,1min, 12) 13,1min, 13) 16,1min, 14) 21,1min, 15) 91,1min; izotransmisní bod se objevuje při vlnové délce 470nm. [117]

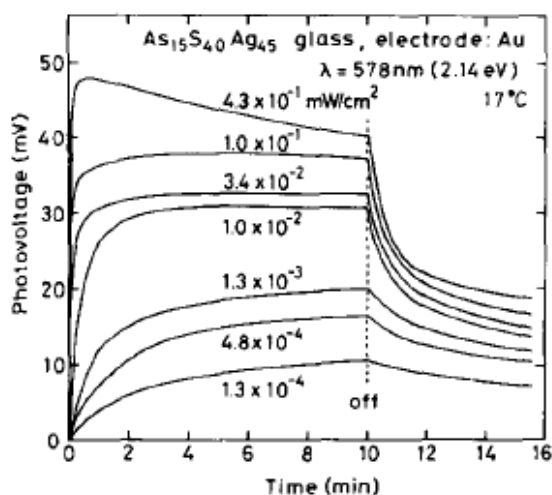
Kawaguchi a Masui dále uvádí, že zatím co u tenkých vrstev Ag/As₂S₃ se izotransmisní bod λ^* objevuje již při tloušťce 570nm, u tenkých vrstev Ag/Ge₃₀S₇₀ je tato tloušťka 10x menší, cca 500Å (50nm) [117]. Zkoumáním změn odporu Ag během procesu opticky indukované difúze Oldale a Elliott [37] potvrzují, že stříbro má tendenci difundovat do tenkých vrstev Ge-S nehomogenně. Přitom nejlepších výsledků difúze lze dosáhnout použitím světla o nižších vlnových délkách, menších než 550nm [118].

Maruno a Ban [118] uvádějí, že proces rozpuštění Ag je vysoce ovlivněn také fotosvětlením Ge-S tenkých vrstev, které se projevuje při jejich expozici světlem. Při procesu opticky indukovaného rozpouštění Ag do Ge-S vrstev je tedy nutné vzít v úvahu také změnu vazeb ve struktuře samotných tenkých vrstev, která vzniká paralelně s procesem rozpouštění Ag a doprovází jej.

Práce Huanga a Hewaka [16] uvádí, že index lomu Ag dopovaných tenkých vrstev Ge-S může být modulován kontrolou množství rozpouštěného Ag.

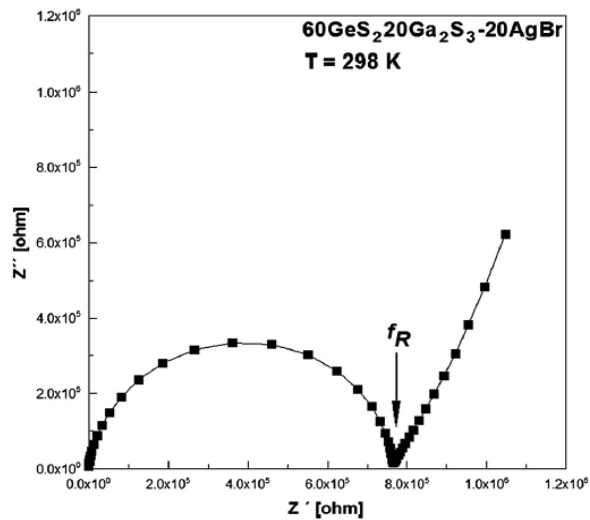
5.4.1. Elektrické vlastnosti Ag dopovaných skelných systémů Ge-S a Ge-Ga-S

Řada prací se zabývá také unikátními elektrickými vlastnostmi Ag dopovaných objemových vzorků a tenkých vrstev Ge-S. Kawaguchi a Maruno v r. 1985 [110] např. publikovali práci o fotovoltaiických vlastnostech Ag dopovaných filmů Ge-S, přípravou cely ITO/Ag-Ge-S/Au [119]. Obdržely výsledné fotovoltaiické napětí v řádech milivoltů, které vznikalo v počátečních fázích procesu opticky indukovaného rozpouštění Ag.



Obr. 25. Závislost fotovoltaiického napětí v otevřeném obvodu na čase pro různé intenzity světla a bez expozičního světla [119];

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.3.4, Ag⁺ ionty mají ve sklech systémů Ge-S a Ge-Ga-S vysokou pohyblivost. Práce Stehlika [85] uvádí, že původně děrová/elektronová vodivost daných skel se přidavkem Ag v rámci celkové vodivosti výrazně snižuje. Objevuje se iontová vodivost kationtů Ag⁺, která elektronovou/děrovou vodivost převyšuje až o několik řádů a stává se hlavním komponentem vodivosti Ag dotovaných skel systému Ge-Ga-S.



Obr. 26. Impedanční křivka iontové vodivosti doprovázená přímkou elektronové vodivosti pro amorfni vzorek o složení $60\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-20\text{AgBr}$ [85]

Vysoká iontová vodivost skel dopovaných Ag nebo AgX je potvrzena i dalšími pracemi, jako např. práce Kityka a col. [88] aj. [85-91,96]. Vodivost zůstává vysoká i přesto, že zde v mnoha případech dochází k fázové separaci [86,87].

6. APLIKACE AMORFNÍCH CHALKOGENIDŮ

Amorfní chalkogenidy nacházejí široké uplatnění v řadě technických odvětví, jako např. optika – výroba optických komponentů pro infračervenou oblast (vlnovody, mikročočkové pole) [133], fotografické a kopírovací přístroje - xerografie [92], elektronika – DVD, RAM a flash paměti [69,99,100]. Jsou použitelné také jako fotoresisty - lithografie, iontově selektivní membrány, UV dosimetry aj. V nejnovějších studiích se také uvádí výzkum IČ propustných sklo-keramických prvků [120,121], stejně jako krystalických fází systémů jako např. Ag-Ge-Ga-S [128].

6.1. Aplikace amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S

Skla systémů Ge-S a Ge-Ga-S jsou často používána k dopování dalšími prvky. Jejich schopnost rozpouštět a absorbovat prvky vzácných zemin [75, 93-95] a kovy [40], [85-91], [96] je popsána v mnoha pracech. Ge-Ga-S skla, obsahující Pr, Bi, nebo Er, jsou následně studována pro aplikace ve fotovoltaice aj. U skel obsahujících Ag nebo Cu jsou často sledovány elektrické vlastnosti pro využití v oblasti výzkumu nových záznamových médií.

6.2. Aplikace amorfních chalkogenidů dopovaných Ag

Amorfní chalkogenidy dopované Ag jsou pro své vlastnosti široce aplikovatelné. V této kapitole budou uvedeny pouze některé z již existujících nebo potenciálních aplikací.

6.2.1. Lithografie

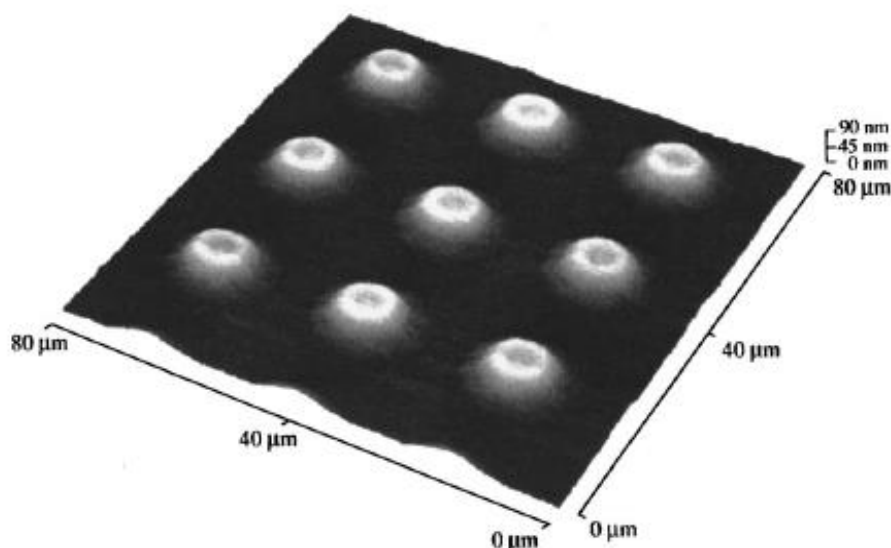
Chalkogenidová skla se používají jako anorganické fotoresisty s rozlišením až 1 nm, rozlišovací schopnost je procesem OIRD zvětšena efektem tzv. „ostření hran“, nejvíce studovanými fotoresisty z této oblasti jsou $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{GeSe}$ a Ag/AsS [97,98]. V roce 1999 Eneva a kol. studovali vlastnosti Ag dopovaných tenkých vrstev Ge-S a jejich studie ukázala na možnost používání Ag-Ge-S systému jako fotoresist [122].

6.2.2. IČ optické prvky

Zde je využita vysoká propustnost chalkogenidových skel v oblasti blízké, střední i vzdálené IČ, cca od $0,5\mu\text{m}$ do $15\mu\text{m}$. Fotoindukované jevy, jako je např. OIRD lze využít k přípravě mnoha různých druhů mikrostruktur, které jsou důležitou součástí mnoha IČ optických prvků, např. mikročočkové pole [133], vlnovody [124, 123, 134] nebo struktury s fotonickým zakázaným pásem (*photonic band gaps*) [98].

6.2.2.1. Mikročočkové pole

Pole čoček mikroskopické velikosti je obvykle vyráběné na planárním substrátu. Lze jej aplikovat v integrované optice a zobrazovacích procesech. Lze jej připravit využitím fotoindukovaných změn rozpustnosti jednotlivých chalkogenidů nebo změnou tloušťky chalkogenidových tenkých vrstev, ke které dochází při fotoindukované difúzi Ag [98].



Obr. 27. AFM zobrazení části mikročočkového pole vyrobeného fotoindukovanou difúzí Ag do tenkých vrstev $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$. Povrchový relief má výšku 90nm a je způsobený objemovou expanzí doprovázející fotoindukovanou difúzi Ag. [133]

6.2.2.2. Vlnovody

Vlnovody na bázi chalkogenidů jsou často používány jako součást senzorů pro kvantitativní i kvalitativní analýzu různých chemických a biologických sloučenin [125, 126]. Obvykle bývají citlivé v oblasti IČ spektra. Existují různé druhy jejich příprav, např. použitím laseru s krátkými pulzy [123,124]. Ogawa a kol. [134] připravovali

vlnovody pomocí opticky indukovaného rozpouštění Ag. Nejdříve je deponována vrstva stříbra na substrát. Vzor vlnovodu je vytvořen ze stříbrem dotovaného fotorezistu rozpouštěného v kyselině dusičné nebo fosforečné, které odstraní nadbytek stříbra. Následně je na substrát se stříbrnou maskou napařena vrstva chalkogenidu. Tepelné zpracování potom způsobí rozpouštění stříbra a vytvoření vlnovodu se zvýšeným indexem lomu v části, která byla dotována Ag.

6.2.3. Iontově selektivní membrány

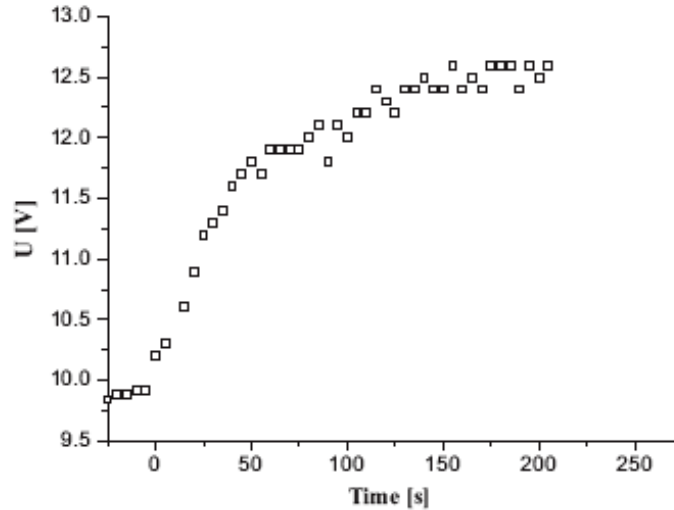
Stříbrem nebo mědí dopované tenké vrstvy AsS, AsSe nebo GeSe se studují pro použití v chemických senzorech, které jsou aplikovatelné při monitorování ekologického znečištění, ke kontrole chemických procesů a při lékařských vyšetřeních. Funkcí dopantů je zde zvýšit elektrickou vodivost membrán a tím i jejich citlivost [135,136].

6.2.4. UV dozimetry

Ag dopované materiály lze použít jako základ osobních dozimetrů, které stanovují dávky UV záření. Záření se stanoví měřením odporu kovové vrstvy, která se během ozáření rozpouští v chalkogenidu [98].

6.2.5. Sklokeramické a keramické prvky

V současné době probíhá také výzkum krystalů systémů AgGeS a AgGaGeS [128] a příprava sklokeramických vzorků daných systémů [120]. Krystaly AgGaGeS jsou studovány pro své piezoelektrické vlastnosti [121], elektrické vlastnosti [121,127], nelineární index lomu [128], stejně jako pro vysokou optickou propustnost v rozmezí vlnových délek 0,4-17 μ m [121]. Stejně vlastnosti byly studovány také na sklokeramických vzorkách připravených Linem a kol. [120].



Obr. 28. Změny piezoelektrického napětí, indukované expozicí IČ zářením [121];

6.2.6. RTG zapisovací média

Somemura a kol. [129] při svém výzkumu systému tenkých vrstev Ag-Se/Ge-Se, využili možnosti vyvolání procesu OIRD také pomocí RTG záření. Daný systém by měl sloužit jako základ pro zápis hologramů měkkým RTG zářením pro 3D RTG mikroskopii. Záření v tomto případě ovlivňuje změnu reflektance daných tenkých vrstev. Možnost rozlišení je zde 10nm.

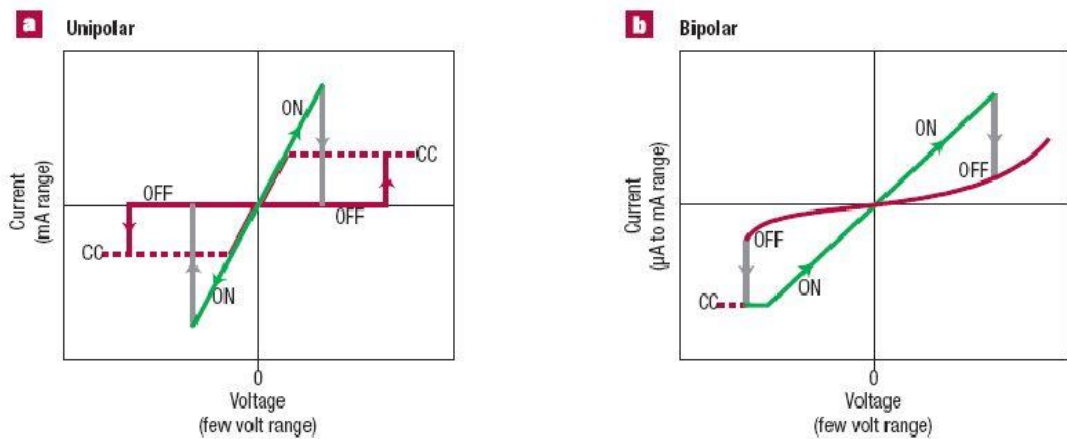
6. 3. Elektronické paměti a záznamová média

Záznamová média jako CD, DVD nebo flash paměti jsou v současnosti jednou z hodnot, která výrazně ovlivňuje zábavný průmysl, informatiku, výrobu elektrických i elektronických zařízení aj. Existuje celá řada různých typů pamětí, tvořících základ pro záznam médií. Zde budou uvedeny některé z nich.

6.3.1. ReRAM

Resistive Random Access Memory aneb paměť s odporovým spínáním je dnes jedním z nejčastěji zkoumaných typů pamětí. Existuje mnoho různých typů ReRAM lišících se strukturou nebo typem použitého elektrolytu, kterým mohou být perovskity, oxidy přechodných kovů nebo chalcogenidy. ReRAM mají obvykle velmi jednoduchou strukturu ve smyslu kov/izolátor/kov a mohou spínat unipolárně, např. Pt/NiO/Pt nebo

bipolárně např. Ag/AsS₂/Al, Ag/Ag₂S/W či Cu/SiO₂/Pt.



Obr. 29. Unipolární a bipolární spínání ReRAM paměti

6.3.2. PC RAM

Phase-Change Random Access Memory jsou paměti, ve kterých tepelný nebo optický proces kontroluje změnu fáze daného materiálu z amorfního na krystalický. Změny optických a elektrických vlastností, doprovázející změnu fáze uskutečňují potřebný proces spínání [99].

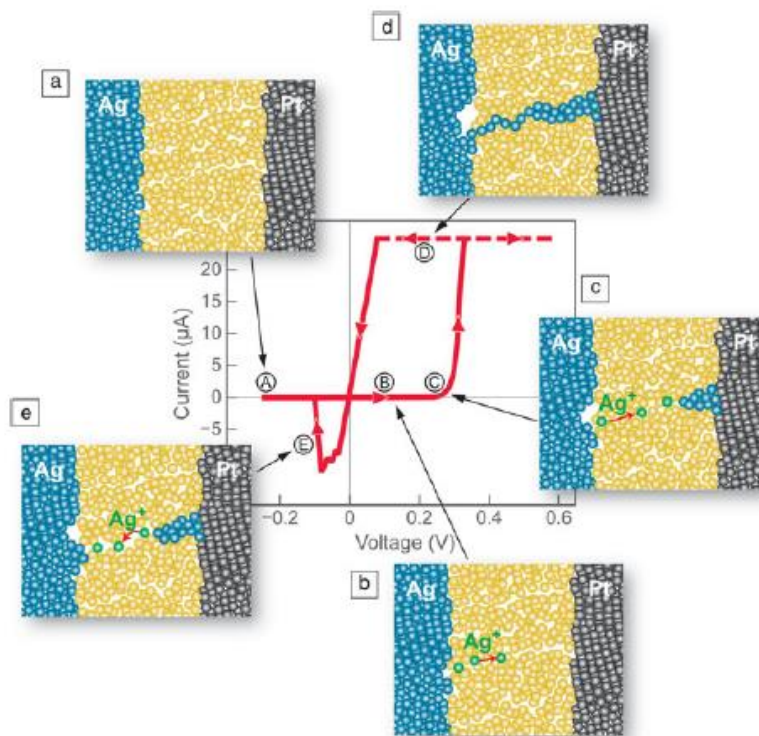
První použitelné součástky PC RAM byly založené na využití oblasti eutektika Te-Ge (Te₈₅Ge₁₅). Daný systém byl přitom dopován prvky jako Sb, S a P. Dnes se např. používají materiály jako Ge-Sb-Te-N nebo Ge-Bi-Sb-Te. Nevýhodou těchto paměťových cel je dlouhý čas krystalizace. Druhá dnes používaná skupina systému pro PCRAM je Sb₂Te, dopovaná Ag, Ni nebo Ge, např. materiál o složení Ag₅In₅Sb₆₀Te₃₀ se používá v přepisovatelných optických médiích jako DVD-RW a DVD+RW [69,99].

6.3.3. CB RAM

Conductive-Bridge Random Access Memory jsou založené na vytváření tenkých vodivých kanálků kovu uvnitř pevného elektrolytu amorfního chalkogenidu nebo oxidového skla. Při spínání je el. proud veden systémem kanálků a paměť přechází z vysoko odporového stavu do stavu s hodnotami odporu o několik řádů nižšími. Tento proces je reversibilní [101-105].

Základem CB RAM paměti jsou tzv. elektrochemické metalizační cely (EMC), nazývané též PMC (programovatelné metalizační cely), kde probíhá proces spínání a

jejich potenciálním elektrolytem jsou např. skla na bázi systémů Ge-S, Ge-Se, nebo WO_3 či SiO_2 dopované Ag nebo Cu [69,101-105]. Systém spínání je popsán v Obr. 29., situace A-D představují tvorbu kanálků až do stavu ON, situace F je přerušení kanálků při obrácení polarity napětí a přechod do stavu OFF.



Obr. 30. Schéma spínání Elektrochemické metalizační cely do stavů ON (A-D) a OFF (E) [101]

Studie [86,100,104] potvrzují, že tyto paměti lze spínat reversibilně, jsou tepelně odolné do 200°C i víc. Jejich rychlost spínání je v řádech nanosekund a při běžných teplotách vydrží až 10^3 cyklů.

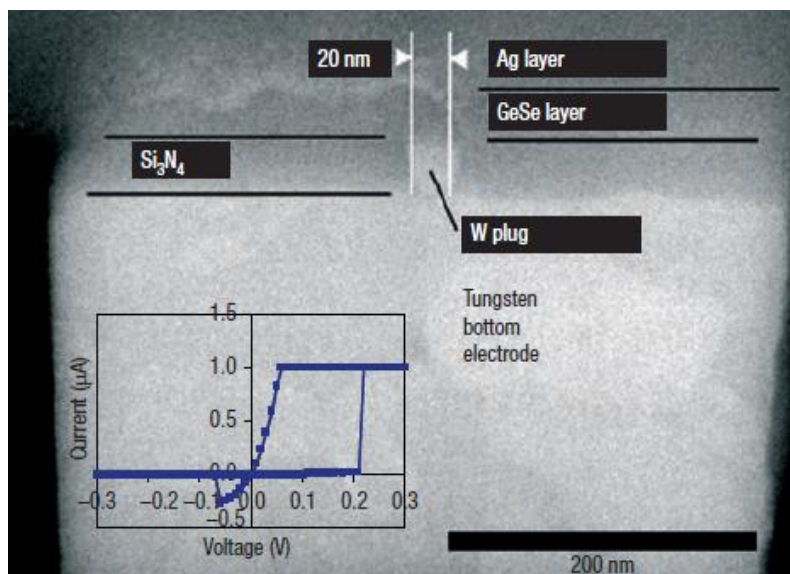


Obr. 31. Výrobek paměti obsahující CBRAM technologii [147]

Podle druhu materiálu použitého jako elektrolyt, lze elektrochemické cely rozdělit na systémy používající organické molekuly, oxidové tenké vrstvy (WO_3 , SiO_2), nebo chalkogenidové tenké vrstvy (GeSe , GeS apod.) [69].

Jako chalkogenidový elektrolyt pro CB RAM struktury jsou obvykle testovány skelné systémy Ge-Se nebo Ge-S, v nichž je složka chalkogenu v převažujícím množství. Důvod používání daných systémů spočívá v jejich schopnosti dobře rozpouštět Ag nebo Cu, např. systém $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ rozpouští Ag až do množství 33at.% [106]. Přitom dochází k značným změnám optických a elektrických vlastností daných systémů, např. odpor klesá až o několik řádů, nic méně je stále mnohem vyšší než odpor čistých kovů. I přesto, že při rozpuštění daných kovů do chalkogenidových systémů, dochází k utváření vazeb jako Ag-S nebo Ag-Se, pohyblivost kationtů Ag^+ nebo Cu^+ v těchto sklech bývá relativně vysoká [69,104,106,107].

CB RAM paměti používají systém dvou různých elektrod, aktivní elektroda je ze stejného materiálu jako dopant v elektrolytu, obvykle Ag nebo Cu. Inertní elektroda je obvykle z Ni nebo W. Jako substrát bývá použita monokrystalická deska čistého Si. Aby se zabránilo vzájemné difuzi mezi prvky systému a Si, bývá zde napařena i nanovrstva nitridu, jako např. TiN nebo SiN_4 [69,104,106,107].



Obr. 32. Průřez vertikálním typem CBRAM paměti, používající Ag elektrodu a elektrolyt z Ag/GeSe [69]

Srovnání vlastností PMC struktur používajících Ge-Se a Ge-S

Klíčovými vlastnostmi, potřebnými pro správný průběh spínání PMC součástek jsou vysoká rychlost sepnutí do stavů ON nebo OFF, zadržení zapsané informace, chemická a fyzikální odolnost systému, nízké spínací napětí a proud, dostatečně vysoký rozdíl v hodnotách odporu mezi stavy ON a OFF a jednoduchá příprava BEOL procesem (*back-and-of-line process*) [69,104].

Při srovnání PMC struktur s elektrolytem z Ag/GeSe nebo Ag/GeS, lze konstatovat, že systém Ag/GeSe vykazuje výborné výsledky při pokusech, až na to, že netoleruje teploty vyšší než cca 200°C a BEOL proces musí probíhat při nízkých teplotách. Naopak GeS materiály mají vysokou tepelnou stabilitu a vydrží i teploty, nastávající při běžném průběhu procesu BEOL (až 430°C) [104].

Součástky na bázi Ag/GeS také vykazují dobré výsledky při procesu spínání dokonce i při teplotách cca 300°C. Spínací odpor je u Ag/GeS více než o jeden řád magnitudy vyšší než u součástek Ag/GeSe se stejným průměrem. Psací, elektrodepozitní i vymazávací napětí jsou o hodně vyšší. Je očekáváno, že součástky na bázi Ag/GeS budou mít hodnoty odporů R_{OFF} a R_{ON} až 50 krát vyšší než součástky na bázi Ag/GeSe při stejné koncentraci Ag v systémech chalkogenidů. Je to zapříčiněno hodnotou energie zakázaného pásu, která je u sulfidů vyšší než u selenidů [104].

Srovnání vlastností PMC struktur používajících Ag a Cu

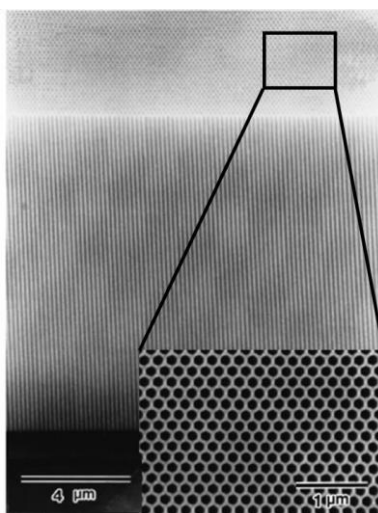
Polovodičový průmysl má více zkušeností s používáním Cu než Ag, což způsobuje její větší žádanost. Nevýhoda Cu je, že je více reaktivní a proto mnohem více náchylná k nežádaným reakcím [104].

Mezi chováním Cu a Ag byly objeveny rozdíly například v tom, že můstkové struktury, vznikající při spínání jsou u Ag výlučně tvořeny pouze atomy Ag, zatím co u Cu jsou můstky částečně tvořeny i sloučeninami Cu s prvky elektrolytu (Ge, S, Se) [104].

U systémů používajících Cu jsou hodnoty psacího a elektrodepozitního napětí menší a iniciace vymazávání začíná již při hodnotách napětí zhruba o 100mV nižších, než je tomu u systémů používajících Ag. Psací proud se také snižuje se zvyšující se teplotou, což v důsledku vede k tomu, že tyto součástky mohou být používány jen v rozmezí odpovídajících teplot [104].

6.3.4. Paměti obsahující AAO

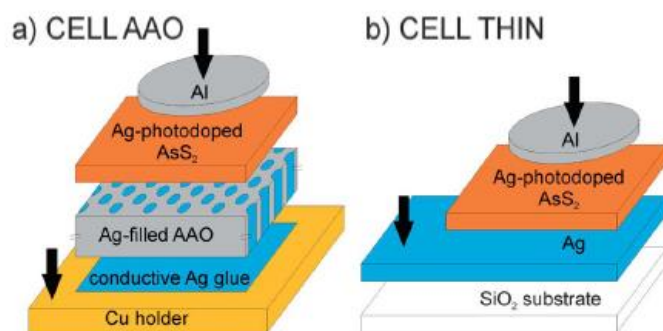
Porézní oxid hlinitý, označovaný také zkratkou AAO (*Anodic Aluminium Oxid*) je materiál připravovaný oxidickou anodizací elementárního hliníku s využitím vhodného elektrolytu, kdy dochází k samovolnému růstu a uspořádání pórů do pravidelných rozestupů. Výsledkem je vysoce porézní hexagonální struktura, jejíž velikost pórů lze ovlivňovat nastavením vhodných podmínek anodizace.



Obr. 33. Ukázka struktury AAO na snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu [109]

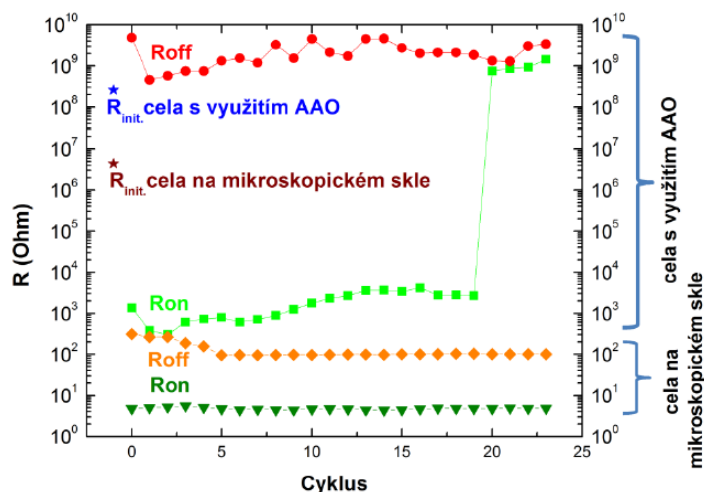
Liang a kol. ve své práci [112] použili AAO pro vymezení šířky a délky paměťové buňky a jejich převedení do nanorozměrů. Přitom třetí rozměr paměti, tloušťku, lze převést do nanorozměrů výše uvedenými technikami přípravy. Vyplnění pórů AAO iontovým vodičem, jako je Ag nebo jeho binární sloučeninou, např. AgS nebo AgI vymezuje průměrem jednotlivých pórů šířku Ag vlákn, které se při spínání tvoří. A to i při použití různých elektrolytů, ve kterých lze dané iontové vodiče rozpouštět.

Paměťové cely, připravované tímto způsobem, patří mezi CB RAM paměti. Kolář a kol. [111] na příklad uvádí přípravu paměťové cely Ag-AAO/AsS₂/Al, uvedené na Obr. 34. a srovnává její vlastnosti s vlastnostmi paralelně připravené paměti, která neobsahuje AAO.



Obr. 34. Schéma cely a) obsahující AAO a b) bez AAO; Šipky označují polohy elektrod při spínání; [111]

Největší rozdíl mezi chováním paměti byl zaznamenán mezi hodnotami stavů ON a OFF, znázorněném na Obr. 35. V případě cely obsahující AAO byl zaznamenán rozdíl až 6 řádů v hodnotách odporu.



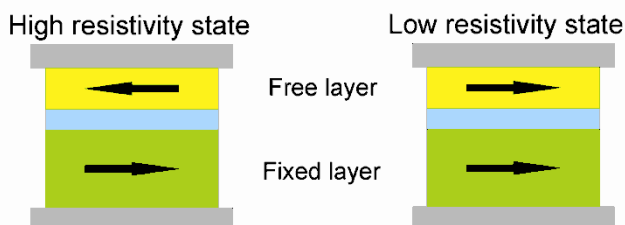
Obr. 35. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťové cely obsahující AAO a cely na mikroskopickém skle [111]

6.3.5. Další typy paměti

Existuje mnoho dalších typů elektronických pamětí. Mezi nejčastěji používaným typem patří FLASH paměti, které jsou vnitřně organizovány v blocích, kdy každý z daných bloků je samostatně programovatelný. Jsou běžně používány jako paměti typu ROM (*Read Only Memory*) a jejich výhodou je, že je lze opakovaně naprogramovat bez vyjmutí ze zařízení s minimem pomocných obvodů.

Paměti SONOS (*Silicon-Oxide-Nitrid-Oxide-Silicon*) patří k NVRAM (*Non-Volatile RAM*) pamětem a svoji konstrukcí se blíží FLASH paměti. Na rozdíl od ní má nižší programovací napětí a větší výdrž v cyklech programování a přemazávání dat.

Mezi další zbrusu nové typy paměti patří také tzv. STT-MRAM (*Spin Torque Transfer – Magnetic Random Acces Memory*), které využívají změnu polarizace spinů elektronů pomocí působení magnetického pole.



Obr. 36. Stavy vysokého a nízkého odporu v STT-MRAM pamětech; šipky označují točivý moment elektronových spinů;

Existují i další typy pamětí od starších typů jako jsou paměti s magnetických jádrem, bublinkové paměti, EPROM apod., až po ty nejnovější jako jsou FJG (*Floating Junction Gate Random Access Memory*), DWM (*Domain-Wall Memory*) a další výše popsané.

7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1. Použité chemikálie

Germanium – Ge – HiChem spol. s.r.o., Praha, čistota 6N

Galium – Ga - HiChem spol. s.r.o., Praha, čistota 5N

Síra – S - s.p. LACHEMA Brno, přečištěná trojnásobnou destilací
na KOAnCH na FCHT Univerzity Pardubice.

Kyselina chlorovodíková – HCl - Penta, Praha, čistota p.a.

Kyselina dusičná – HNO₃ - Penta, Praha, čistota p.a.

Pentahydrát síranu měďnatého – CuSO₄·5H₂O - Penta, Praha, čistota p.a

Stříbro – Ag – Safina a.s., Vestec, čistota 4N

Isopropanol – C₃H₈OH- Penta, Praha, čistota p.a.

Porézní Al₂O₃ (AAO) nanotrubičky – Whatman, čistota p.a.

7.2. Čištění skel

A. Křemenné ampule:

- 1) 24 hodin leptání v lučavce královské
- 2) Opláchnutí ve vodě
- 3) Opláchnutí v destilované vodě
- 4) Vysušení v sušárně

B. Substráty:

Byla použita mikroskopická skla o rozměrech 76mm x 26mm x 1mm od výrobce Menzel Glaser.

- 1) Leptání v lučavce královské
- 2) Čištění v saponátové vodě
- 3) Opláchnutí v destilované vodě
- 4) Opláchnutí v izopropylalkoholu
- 5) Sušení substrátů v centrifuze pomocí odstředivé síly

C. ITO substráty:

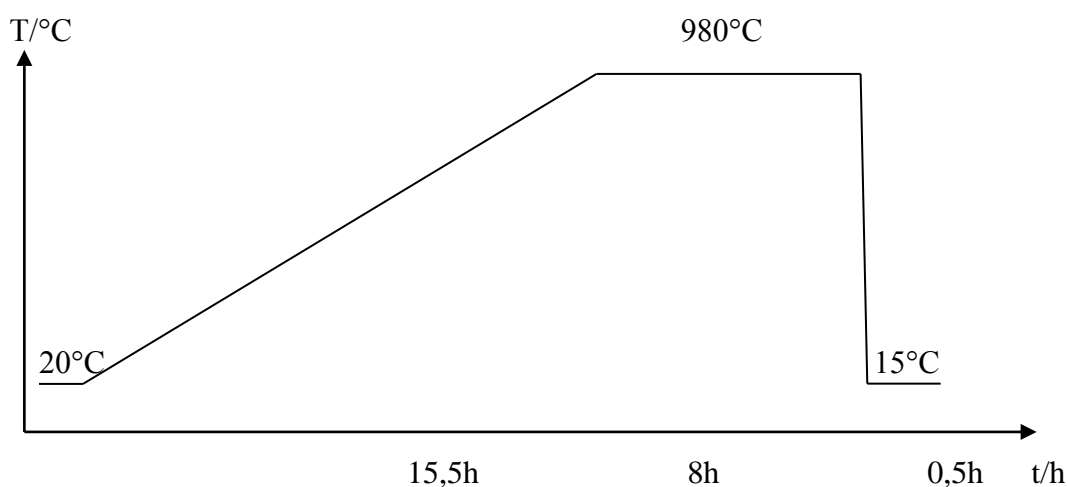
ITO neboli indium-cín-oxidová vrstva je transparentní vodivá vrstva obvykle nadeponovaná na skleněný substrát. Jedná se o směs oxidů In_2O_3 a SnO_2 nejčastěji v poměru 90%:10%. V experimentu byla využita její vysoká transparentnost ve spojení s elektrickými vlastnostmi, což umožnilo použít vrstvy ITO jako spodní elektrodu připravených paměťových cel. K experimentu byly využity ITO substráty s označením TEC15 firmy Pilkington s plošným odporem 12-14 $\Omega/2$.

- 1) Čištění v saponátové vodě
- 2) Opláchnutí v destilované vodě
- 3) Opláchnutí v izopropylalkoholu
- 4) Vysušení horkovzdušnou pistolí

7.3. Syntéza objemových vzorků

7.3.1. Syntéza objemových vzorků o složení $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$

V r. 2011 byly syntetizovány objemové vzorky o složení $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_8\text{S}_{72}$. Velmi čisté prvky (5N-6N) byly naváženy do křemenných ampulí, ty byly následně vevakuovány na zbytkový tlak 10^{-3}Pa a zataveny. Byly použity dvacetigramové navážky a ampule o vnějším průměru 22mm. Syntéza proběhla v kývavé odporové peci s rychlostí zahřívání 1°C za minutu a syntézní teplotou 980°C . Teplotní profil reakce je ukázán na Obr. 37.

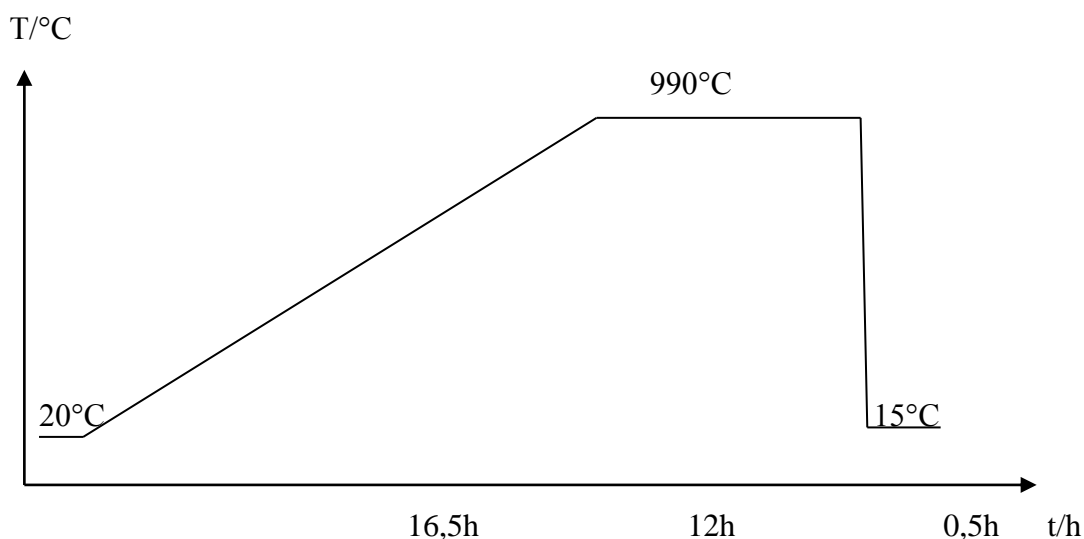


Obr. 37. Teplotní profil syntézy skel o složení $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$

Ochlazení proběhlo vhozením ampule do studené vody o přibližné teplotě 10-15°C. Skla byla uchovávána v bezprašných suchých lékovkách ve vyevakuovaných a zatavených sáčcích, nepropustných pro VIS záření. Objemové vzorky byly dále použity k přípravě tenkých vrstev.

7.3.2. Syntéza objemových vzorků o složení $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72})_{94}$

K přípravě objemových vzorků o složení $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{28}\text{S}_{72})_{94}$, $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72})_{94}$, $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72})_{94}$ a $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72})_{94}$ byly do předem vyčištěných ampulí naváženy velmi čisté prvky (5N – 6N). Ampule byly následně vyevakuovány na zbytkový tlak 10^{-3}Pa a zataveny. Syntéza proběhla v kývavé odporové peci s rychlostí zahřívání 1°C za minutu a syntézní teplotou 990°C . Teplotní profil reakce je ukázán na Obr. 38.



Obr. 38. Teplotní profil syntézy skel o složení $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72})_{94}$

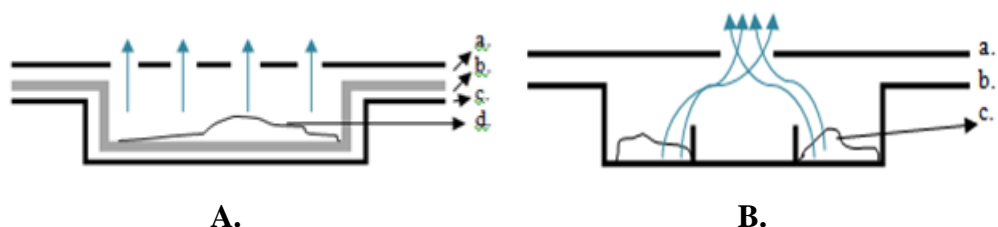
Ochlazení proběhlo vhozením ampule do studené vody o přibližné teplotě 10-15°C. Vzorky byly uchovávány v bezprašných suchých lékovkách ve vyevakuovaných a zatavených sáčcích, nepropustných pro VIS záření. Skla byla charakterizována metodami EDX, XRD a optickou mikroskopií.

7.4. Příprava tenkých vrstev

K přípravě tenkých vrstev byly použity dvě metody, Pulzní laserová depozice a Vakuové napařování.

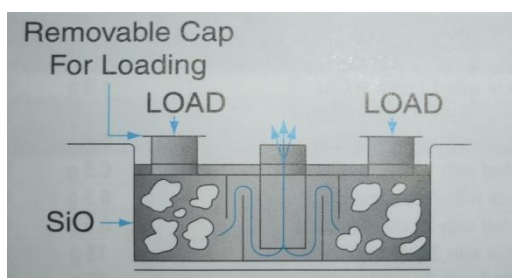
7.4.1. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním

K přípravě vzorků bylo použito vakuové napařovací zařízení UP 311-B, které bylo evakuováno na zbytkový tlak 10^{-4} Pa.



Obr. 39. A.- Schéma Mo lodičky s korundovou vložkou, B. – Schéma multikomorové Mo lodičky. Obě byly použity při termickém vakuovém napařování vrstev o složení $Ge_{28-x}Ga_xS_{72}$

Byly použity Mo lodička s korundovou vložkou, multikomorová Mo lodička, jejichž schéma je ukázáno na Obr. 39. a Ta vícekomorová lodička, viz. Obr. 40. Do každé z nich bylo naváženo vždy 1g rozdrčeného objemového vzorku. Skelné substráty byly upevněny na kruhové planety, které při vlastním procesu napařování rotují, čímž se zaručí tloušťková homogenita tenkých vrstev. Proces napařování probíhal až do odpaření veškerého materiálu amorfního chalkogenidu z lodičky. Po ukončení napařování byly tenké vrstvy 2 hodiny relaxovány ve zbytkovém tlaku zařízení UP 311-B.



Obr. 40. Schéma Ta vícekomorové lodičky, použité při termickém vakuovém napařování vrstev o složení $Ge_{28-x}Ga_xS_{72}$

Připravené tenké vrstvy byly skladovány ve vevakuovaných a zatavených sáčcích, nepropustných pro VIS záření.

7.4.2. Příprava tenkých vrstev pulzní laserovou depozicí (PLD)

7.4.2.1. Příprava terčů pro PLD

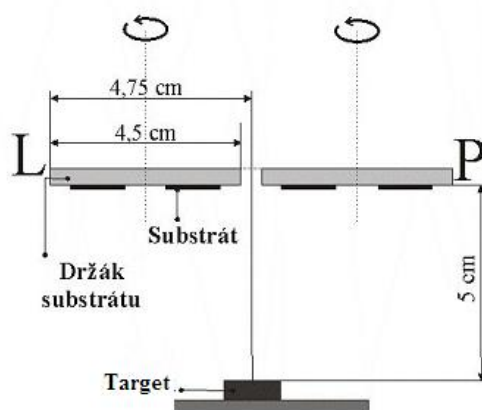
Přípravou 20g objemových skel v ampulích o vnějším průměru 22mm bylo dosaženo velkých kompaktních vzorků, které byly dále vybroušeny do rozměrů, příslušných terčů pro pulzní laserovou depozici. Rozměry použitých terčů jsou uvedeny v Tab. 3.

Složení	Výška (mm)	Šířka (mm)	Délka (mm)
$\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$	3,0	13,0	15,6
$\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$	3,1	14,5	14,5
$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$	2,9	13,5	16,6
$\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$	3,1	16,6	17,7

Tab. 3. Rozměry terčů, použitých na přípravu tenkých vrstev metodou PLD

7.4.2.2. Příprava tenkých vrstev metodou PLD

Zařízení na laserovou ablací se skládá z pulzního laseru Lambda fysik AG a ablačního napařovacího zařízení UP 858. Předem vyčištěné substráty velikosti 1,5cm x 1cm byly vloženy na planetky s možností rotace. Předem vybroušené terčy byly připevňovány k vlastnímu držáku. Schéma držáku substrátů a držáku terčů na PLD je ukázáno na Obr. 41.



Obr. 41. Schéma depozičního zařízení a polohy substrátů při přípravě tenkých vrstev laserovou ablací.[131]

Zařízení bylo zavřeno a evakuováno na zbytkový tlak 10^{-4} Pa systémem rotační a difúzní vývěvy. Při vlastní ablací bylo záření laseru přivedeno systémem čoček a zrcadel k napařovacímu zařízení, do něhož vstupovalo postranním okénkem. Frekvence pulzů laserového záření byla 20Hz, vlnová délka použitého záření 248nm a počáteční energie 200mJ. Doba jednoho pulzu byla závislá na složení targetu a na žádané tloušťce tenkých vrstev, které byly připravovány.

Vzorky připravených tenkých vrstev byly uchovávány v bezprašných lékovkách v zatavených a předem evakuovaných obalech, nepropustných pro plyny a světelné záření.

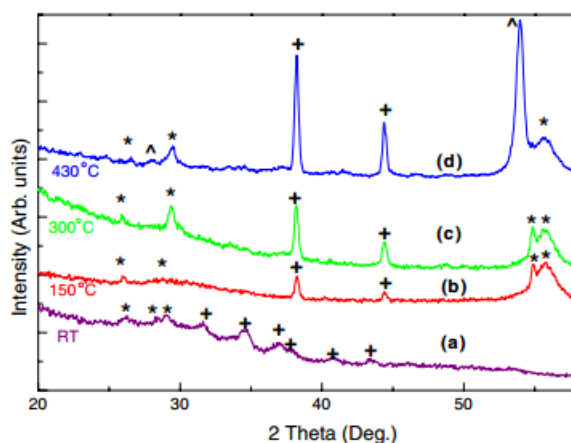
7.5. Metody charakterizace objemových vzorků a tenkých vrstev

V této části práce jsou uvedeny metody, které byly použity pro charakterizaci vzorků amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S, stejně jako Ag dopovaných skel a tenkých vrstev.

7.5.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

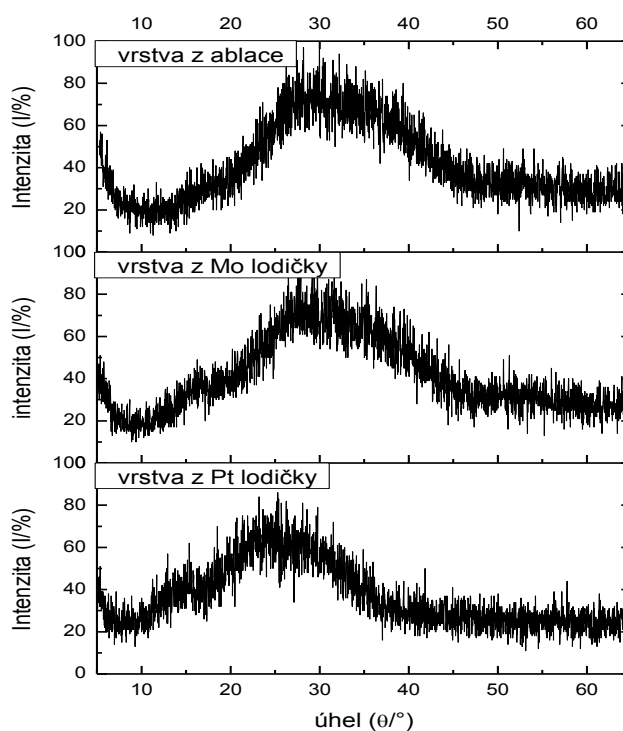
Tato metoda patří k nedestruktivním analytickým metodám, které umožňují charakterizovat krystalickou, případně amorfni strukturu daného materiálu. Ke studiu struktury materiálů se využívá rentgenové záření v rozsahu vlnových délek $\lambda \sim 0,01 - 4,5$ nm.

Princip metody spočívá v difrakci rentgenového záření při průchodu skrze charakterizovaný materiál. Příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření vzájemně interferují a v určitých směrech, specifických pro konkrétní krystalovou strukturu, se sčítají, nebo se vyruší. Výsledky této metody jsou znázorněny v **difraktogramu**, viz. Obr. 42. Kvalitativní analýza je zde založena na porovnání naměřeného difraktogramu neznámé látky s difraktogramy známých látek.



Obr. 42. XRD difraktogramy tenkých vrstev Ge-S. (a) po opticky indukované difúzi Ag, (b) po difúzi a temperaci při 150°C, (c) po difúzi a temperaci při 300°C, (d) po difúzi a temperaci při 430°C; *ukazuje obsah Ag_2GeS_3 krystalů, + ukazuje obsah Ag_2S krystalů, ^ukazuje obsah krystalů Ag_8GeS_6 [140]

Metoda se používá také k určení, zda je daný materiál amorfní nebo krystalický, případně k určení jeho krystalové modifikace porovnáním se známými hodnotami dříve zkoumaných krystalických látek, které jsou uloženy v databázi PDF. Krystalický materiál vykazuje na difraktogramu dobře patrné intenzivní čáry, viz. Obr. 42, oproti tomu při analýze amorfního materiálu vzniká jednotná zvlněná křivka, jak ukazuje Obr.43.



Obr. 43. Difraktogramy různě připravených tenkých vrstev systému

$(GeS_2)_{0,8}(Ga_2S_3)_{0,2}$ [141]

K charakterizaci připravených vzorků byl použit RTG Difraktometr D8-advance. Měření sloužilo k určení, zda jsou objemové vzorky a vzorky tenkých vrstev amorfni nebo krystalické.

7.5.2. Ramanova spektroskopie (RS)

Tato metoda používá jev neelastického rozptylu světla, který byl objevený C.V. Ramanem v r. 1928. Laserové záření excituje elektron ze základního rotačně vibračního stavu do stavu excitovaného. Elektron se následně může navrátit do svého základního stavu, čímž vzniká elastický rozptyl záření, tzv. Rayleighův rozptyl, nebo se může vrátit do stavu vyššího, čímž vzniká neelastický rozptyl záření, který je charakterizován tzv. Stokesovými pásy (záření o větší vlnové délce), nebo Antistokesovými pásy (záření o menších vlnových délkách). Hodnoty vlnových délek Stokesových a Antistokesových pásů jsou charakteristické pro jednotlivé strukturní celky v daném materiálu.

7.5.3. UV/VIS spektroskopie (UV/VIS)

Optická spektroskopie se používá k charakterizaci molekul, iontů, krystalických i amorfni systémů organických i anorganických materiálů. Princip spočívá v interakci elektromagnetického záření s charakterizovanou látkou.

Při expozici vzorku zářením je část tohoto záření odražená, absorbovaná, rozptýlená nebo látkou prochází. Optická spektroskopie vyhodnocuje parametry reflektivity, transmitance nebo absorbance v závislosti na vlnové délce použitého záření.

Podle rozsahu frekvencí použitého elektromagnetického záření se tato metoda dělí na *UV/VIS Spektroskopii*, která používá světelné a UV záření a *Infračervená spektroskopie*, která měří ve středně daleké a daleké oblasti infračerveného záření.

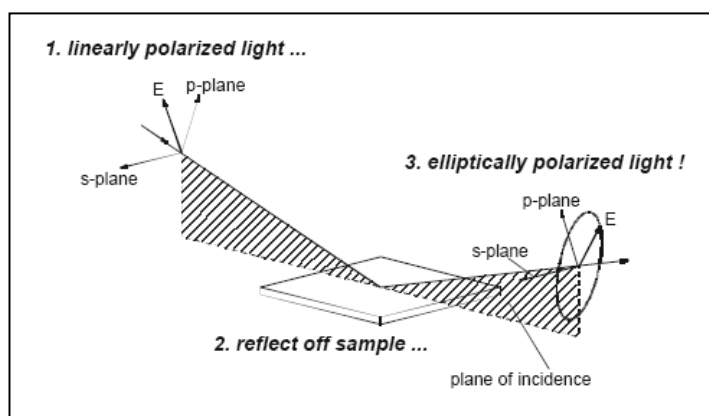
Hodnoty vyhodnocovaných parametrů souvisí s dalšími vlastnostmi charakterizovaného materiálu např. index lomu n , optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} nebo tloušťka tenké vrstvy d a lze je pomocí vhodných vyhodnocovaných metod a výsledků z optické spektroskopie stanovit.

K vyhodnocování připravených vzorků byl v této práci použit dvoupraprskový UV/VIS/NIR spektrometr Spektrometr Jasco V-570. Na přístroji byla měřená propustnost T jednotlivých vzorků tenkých vrstev v rozsahu od UV do NIR oblasti elektromagnetického záření. Výsledky budou diskutovány v dalších kapitolách.

7.5.4. Elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)

Elipsometrie je považována za jednu z nejpřesnějších metod stanovení parametrů tenkých vrstev. Může být používána pro charakterizaci tenkých vrstev.

Princip metody spočívá v odrazení paprsku polarizovaného světla od povrchu zkoumané vrstvy, kdy se měří změna stavu polarizace tohoto paprsku. Tato změna je určována dvěma parametry, které charakterizují velikost změn amplitudy a fáze složek odraženého světla, polarizovaného v rovině dopadu. Používá se monochromatické světlo, které je před dopadem na vzorek lineárně polarizované. Při odrazu od tenké vrstvy světelná monochromatická vlna mění elipticitu a stav dané polarizace je zachycen analyzátozem.



Obr. 45. Schematické znázornění elipsometrické metody; 1.-lineárně polarizované světlo, 2.- odraz od vzorku, 3.- elipticky polarizované světlo [141]

Experimentálně získaná data se dále zpracovávají s použitím vhodného softwaru a modelu a lze tak stanovit příslušné parametry tenké vrstvy tj. tloušťka d , index lomu n , optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} , extinkční koeficient e , optická hrubost a další.

K charakterizaci vzorků byl použit vertikálně uspořádaný Elipsometr VASE (Variable Angle Spectral Ellipsometry) firmy J. A. Woollam Company, vybavený rotujícím analyzátozem RAE a UV/VIS a NIR detektory. Měření bylo provedeno ve spektrální oblasti 300 nm – 2300 nm při úhlech 60° , 65° a 70° .

Byly vyhodnoceny tloušťky tenkých vrstev, hodnoty příslušných indexů lomu a jejich gradace. K vyhodnocení byly použity modely Tauce-Lorentz a Codyho-Lorentz [143].

7.5.5. Optická mikroskopie

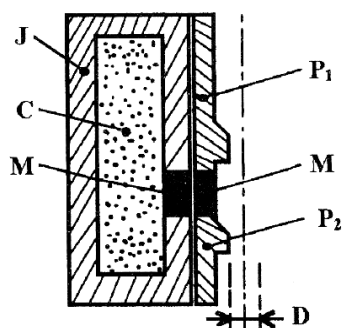
Optická mikroskopie je jedna z nejběžnějších metod, používaných na výzkum mikrosvěta. Jedná se o metodu, kdy je světlo, procházející vzorkem nebo se od něho odrážející, fokusované přes systém čoček a zrcadel. Tím lze získat zvětšený obraz pozorovaného objektu.

V této práci byl použit optický mikroskop OLYMPUS BX51 opatřený digitální kamerou. Mikroskopie lze studovat v transmisním i reflexním módu. Studovány byly objemové vzorky a vzorky tenkých vrstev.

7.5.6. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je povrchová metoda charakterizace materiálů. Princip spočívá ve využití vlnově korpuskulárního charakteru elektronů. Místo světelného záření, používaného v optické mikroskopii, se zde používá proud elektronů.

Mezi zdroje elektronů patří wolframové vlákno, krystal LaB_6 nebo autoemisní tryska. Fokusace elektronového paprsku na vzorek je umožněno použitím elektromagnetických čoček.



Obr. 46. Řez elektromagnetickou čočkou, kde C je vinutí cívky; J je magnetický obvod; M je magn. mosazná vložka, P1,2 jsou pólové nástavce; D je vnitřní průměr čočky [141]

Výhody elektronové mikroskopie spočívají ve velkém dostupném zvětšení, vysokém rozlišení a hloubce ostrosti. Pohyb elektronového svazku po vzorku lze řídit pomocí počítače, pořizovat a tisknout obrázky, které jsou zde plastické s možností rozlišení v 3D. Metoda může poskytnout informaci o topografii vzorku a jeho elementárním složení. Nevýhody jsou vysoká pořizovací cena a náročnost na prostor. Neumožňuje pozorování živých organismů.

K charakterizaci vzorků bylo použito zařízení Jeol JSM – 7500 F firmy JEOL. Tímto zařízením byly sledovány vzorky s maximálním množstvím rozpuštěného Ag. Bylo sledováno přesycení jejich povrchu stříbrem.

7.5.7. Energiově dispersní rentgenová spektroskopie (EDX)

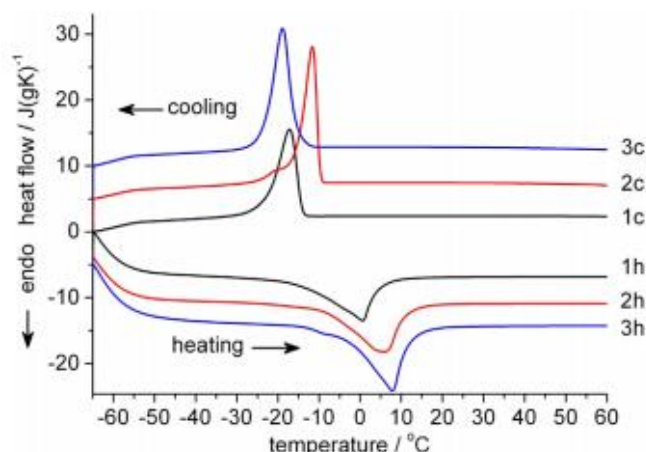
Jedná se o analytickou metodu pro prvkovou analýzu materiálů. Je založená na interakci budícího záření, většinou paprsek elektronů, se vzorkem a analýze rentgenového záření, které se přitom ze vzorku uvolní. Uvolněné záření je zachycováno energiově dispersním spektrometrem. Vzniká čárové spektrum, kdy každý prvek vytváří charakteristický set čar. Jejich analýza umožňuje kvalitativní a kvantitativní charakterizaci vzorků.

V této práci byla metoda EDX použita ve spojení s elektronovou mikroskopií. Ke skenovacímu elektronovému mikroskopu JSM-5500 LV Jeol byl připojen energiově dispersní analyzátor IXRF Systems a detektor Gresham Sirius 10, což umožnilo zkoumání kvalitativního a kvantitativního složení připravených tenkých vrstev. Vzorky byly měřeny při urychlovacím napětí 20 kV za vysokého vakua na substrátech z mikroskopického skla. Ke zpracování dat byly použity programy SEM Kontrol User Interface v. 3.09 Jeol a EDS 2000 v. 2.6 Gresham.

7.5.8. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie je jednou z metod termické analýzy. Hodnotí rozdíl v teplotním toku při zahřívání analyzovaného materiálu vztahený na teplotu daného materiálu. Přitom dochází k zahřívání měřeného vzorku a vzorku referenčního, což umožňuje nejen kvalitativní, ale také kvantitativní analýzu vzorku.

Příklad měření DSC je uveden na Obr. 47.



Obr. 47. DSC křivka během chlazení a zahřívání 3 vzorků PEG oligomeru; 1. obsahující 5hm% vody, 2. sušený při 70°C, 3. zcela suchý [144]

7.6. Temperace tenkých vrstev

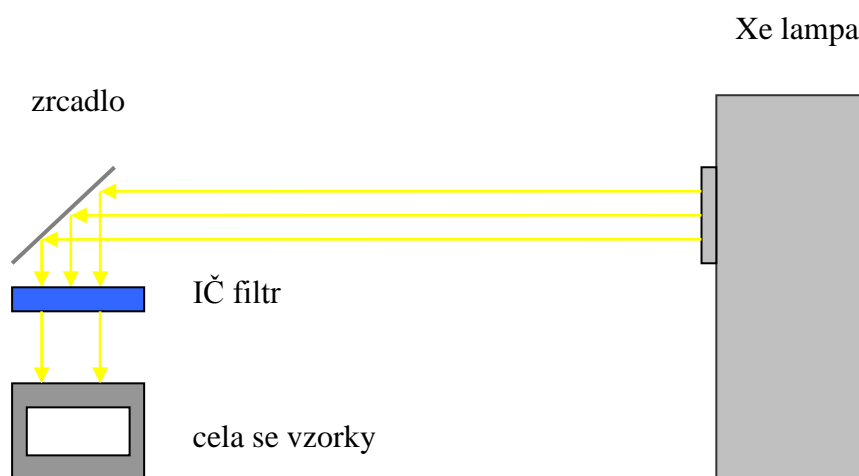
Vzhledem k zjištěným vlastnostem všech připravených tenkých vrstev, byly k temperaci vybrány tenké vrstvy připravené vakuovým napařováním. Bylo očekáváno, že se tím docílí lepší optické homogenity vakuově napařených vrstev.

Temperace vzorků probíhala v inertní argonové atmosféře (čistota – 99,996%) v trubkové temperační peci. Vzorky byly vloženy do skleněné ampule, která byla naplněna Ar a následně vložena do pece. Byly provedeny 2 temperace. Při první temperaci, tenké vrstvy připravené napařováním pomocí Mo multikomorové lodičky byly temperovány při teplotách 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C a 350°C. Při druhé, tenké vrstvy připravené pomocí Ta lodičky byly temperovány při teplotách 100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C a 260°C. Temperace probíhala vždy po dobu 2 hod.

7.7. Expozice tenkých vrstev

7.7.1. Expozice Xe lampou

K expozici vzorků byla použita Xe lampa Oriel nastavená na výkon 1000W. Vzorky byly vloženy do uzavřené cely opatřené inertní atmosférou dusíku. Vzhledem k vysokému výkonu Xe lampy a možnému zahřívání vzorků, byla sestavena aparatura, jejíž schéma je znázorněno na Obr. 48.



Obr. 48. Schéma zařízení na expozici Xe lampou

Expozice trvaly 2 hodiny. K zabránění přehřívání vzorků během expozice byl použit filtr z roztoku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 4,45hm % a tloušťce 1 cm.

7.7.2. Expozice halogenovou výbojkou

K expozici vzorků během procesu opticky-indukované difúze a rozpouštění Ag byla v některých případech použita také halogenová výbojka HPZ 600W. Vzorky byly i v tomto případě vloženy do uzavřené cely opatřené inertní atmosférou dusíku. Byl použit filtr o tloušťce 1 cm naplněný 4,45 % hmotnostním roztokem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. K rozpouštění Ag byla zvolena doba expozice 3 hodiny. K dosažení plnému homogenity vzorků však byla potřeba delší doba expozice, 24 – 48 hodin.

7.8. Opticky-indukovaná difúze a rozpouštění Ag

Experiment probíhal v několika krocích. Na chalkogenidové tenké vrstvy byly metodou vakuového napařování deponovány tenké vrstvy Ag o tloušťkách 1,5nm-10nm podle požadavků dané fáze experimentu. Napařené vrstvy byly vyhodnoceny elipsometrickou metodou a následně podrobeny expozici halogenovou lampou HPZ po dobu 3-24 h nebo Xe lampou po dobu 2-3 h podle požadavků dané fáze experimentu. Takto připravené vzorky Ag dopovaných tenkých vrstev Ge-Ga-S byly následně charakterizovány metodami XRD, EDX, UV/VIS spektroskopii a elipsometrií.

V dalším kroku následovalo opakování celého procesu. Tyto kroky probíhaly celkem 3 až 5 krát, až do nasycení tenkých vrstev stříbrem.

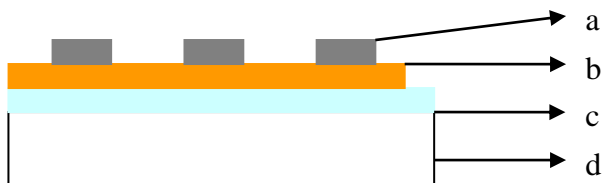
7.9. Příprava Ag/Ge-Ga-S cel na spínání

Za účelem testování spínání s využitím tenkých vrstev Ge-S a Ge-Ga-S jako elektrolytu byly připraveny dva druhy paměťových cel s označením ITO a AAO, které se liší strukturou a složením inertních elektrod.

7.9.1. Příprava paměťových cel ITO

Na ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) vrstvu substrátů byly metodou PLD deponovány tenké vrstvy objemových vzorků skel o složení $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$, které byly vybroušeny do rozměrů targetů, viz. Tab.3. Zvon byl evakuován na zbytkový tlak 10^{-4}Pa systémem rotační a difúzní vývěvy. Frekvence pulzů laserového záření byla 20Hz, vlnová délka použitého záření 248nm a počáteční energie 200mJ. Celková doba depozice byla 135s pro $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ a 252s pro $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$. Tloušťka chalkogenidového elektrolytu byla cca 150nm.

K přípravě Ag elektrod bylo použito zařízení pro vakuové napařování UP 311-B, které bylo evakuováno na zbytkový tlak 10^{-4} Pa. Substráty s ITO a chalkogenidovými vrstvami byly umístěny na držácích a přikryty clonkami s kulatými otvory o průměru 2 mm. Průměrná rychlost napařování byla 1,5nm/s a výsledná tloušťka napařených Ag elektrod byla 162 nm.



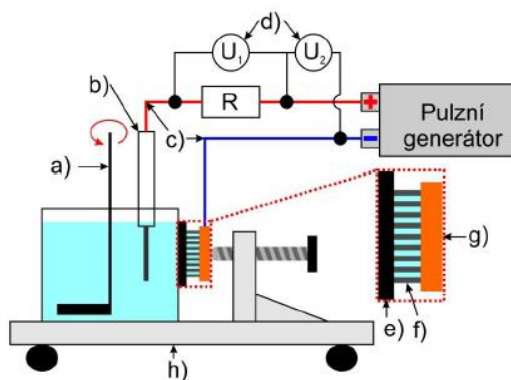
Obr. 49. Schéma struktury paměťových cel ITO; a – Ag elektroda, b – chalkogenidový elektrolyt, c – ITO elektroda, d – substrát;

Při fotoindukovaném rozpouštění Ag do paměťových cel procházely paprsky světla v opačném směru, než tomu bylo při pokusech rozpouštění Ag do chalkogenidu v závislosti na množství Ga v tenkých vrstvách a jejich tloušťce. Vzhledem k tloušťce Ag elektrody, cca 100nm a průhlednosti vrstvy ITO a substrátů, byly vzorky v expoziční cele umístěny tak, aby světlo procházelo ve směru substrát – ITO – chalkogenid – Ag. Vzorky byly exponovány Xe lampou (1000W) po dobu 1hod a 4hod a následně na nich bylo odzkoušeno spínání.

7.9.1. Příprava paměťových cel AAO

Na jednu stranu Al_2O_3 nanotrubiček od firmy Whatman byly vakuovým napařováním na zařízení UP 311-B připraveny Ag vrstvy. Ty byly následně zesíleny elektrolýzou stejnosměrným napětím, která trvala 10 minut při konstantní napětí 1V v roztoku o složení $45\text{g.l}^{-1}\text{AgNO}_3 + 77\text{g.l}^{-1}\text{CHCOONH}_4 + 32\text{ml.l}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ k dosažení $\text{pH} = 9$. Hlavním požadavkem pro ně byla dobrá a uniformní vodivost, což je zásadní pro uniformní elektrolytické vyplnění AAO.

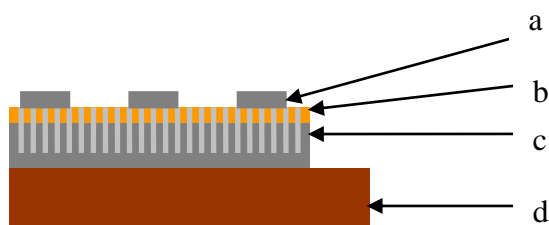
K elektrolytickému vyplnění AAO stříbrem byla použita pulzní elektrolýza, kde byly pulzy generovány generátorem Agilent 8110A a sledovány osciloskopem PCS500 spojeným s PC. Schéma zařízení je znázorněno na Obr. 50.



Obr. 50. Schéma experimentálního uspořádání zařízení na Pulzní elektrolýzu; a) míchadlo, b) Pt elektroda -1cm^2 , c) přívodní vodiče, d) osciloskopy pro měření napěťových pulzů, e) těsnění, f) AAO, g) Cu destička – opora pro AAO, h) elektrolýzér [130];

K elektrolýze byl použit roztok o složení $45\text{g.l}^{-1}\text{AgNO}_3 + 77\text{g.l}^{-1}\text{CHCOONH}_4 + 32\text{ml.l}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ k dosažení $\text{pH} = 9$. Napětí bylo nastaveno na 8V , při nastavení stejných odporů obvodu a přístroje, a sice 50Ω . Po elektrolýze bylo přebytečné stříbro odstraněno broušením a leštěním na zařízení Hitech Europe MP Series a pětiminutovým leptáním v roztoku $5\text{hm}\% \text{H}_3\text{PO}_4$.

Na takto připravené vzorky AAO vyplněné Ag byly metodou PLD nadeponovány 150nm vrstvy systémů $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$, které sloužily jako elektrolyt. Na tenkou vrstvu elektrolytu byly dále na vakuovém napařovacím zařízení UP 311-B napařeny Al elektrody o tloušťce 172 nm . K napařování byla použita clonka s otvory o průměru 1mm . Schéma připravených cel je znázorněno na Obr. 51.



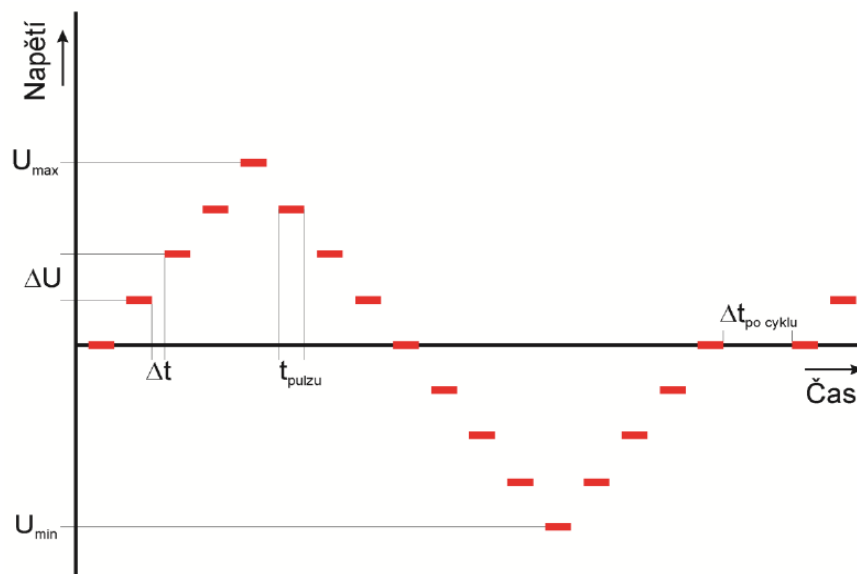
Obr. 51. Schématické znázornění cely AAO; a – Al elektroda, b – chalkogenidový elektrolyt, c – Ag vyplněný AAO, d – Cu destička (opora pro celu);

7.9.3. Spínání

Ke studiu spínání byl použit optický mikroskop Süss Microtec PSM 1000 a jeho speciální nástavec Süss Microtec PM 5 vybavený mikroposuvy Süss Microtec pH 100 s pozlacenými wolframovými měřicími hroty American probe and technologies, Inc model 72G-F3/250x1.25. Hroty byly napojeny na měřicí systém Keithley 2602 System SourceMeter, který byl řízen pomocí počítače prostřednictvím skriptů, vytvořených v programu Test Script Builder - verze KTS-850E02.

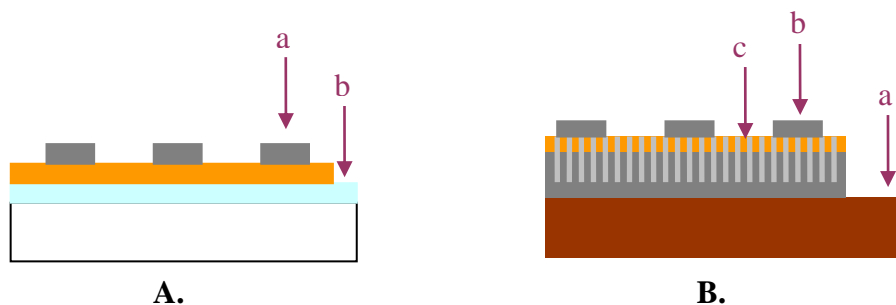
Při odporovém spínání, kdy tvorba filamentu představuje *ON stav* systému a jeho zánik představuje *OFF stav*, vyžaduje střídání polarity napětí na obou elektrodách. Pro *ON stav* je nutno vkládat na Ag elektrodu kladné napětí a pro *OFF stav* je nutno vkládat napětí záporné.

K měření spínání paměťových cel s Ge-Ga-S elektrolytem byl použitý program *Střídavého lineárního nárůstu a poklesu napětí*, který je znázorněn na Obr. 52.



Obr. 52. Schématické zobrazení průběhu pulzu [130].

Hodnoty U_{min} a U_{max} se pevně nastavují uživatelem před měřením. První napěťový pulz má napětí 0,1 mV, napětí dalším pulzů roste vůči tomu předchozímu o nastavenou hodnotu ΔU až do nastavené maximální hodnoty U_{max} . Následně napětí stejným způsobem klesá až do minimální hodnoty U_{min} . Z časového hlediska pulzu zde lze volit délku pulzu, t_{pulzu} , délku prodlevy mezi pulzy Δt a délku prodlevy mezi pulzy $\Delta t_{po\ cyklu}$. Dále lze nastavit celkový počet pulzů.



Obr. 53. Umístění kontaktů při spínání paměťových cel; A – cela ITO, B – cela AAO; na kontaktu **a** je umístěné kladné napětí, na kontaktu **b** je umístěné záporné napětí, kontakt **c** znázorňuje spínání bez Al elektrody;

Na Obr. 53. je znázorněno kontaktování paměťových cel. Spínání bez Al elektrody v cele AAO bylo použito k pokusu spínání se světlem a bez světla za použití stejných podmínek.

Na ITO celách probíhalo spínání za podmínek, kdy:

- a) cely ještě nebyly exponovány – bez OIRD
- b) po 1 hodině expozice Xe lampou – s OIRD
- c) po 4 hodinách expozice Xe lampou – s delší OIRD

Spínání probíhalo vždy ve tmě.

Na AAO celách probíhalo spínání za podmínek, kdy:

a) cely byly po 1 hodině expozice Xe lampou, bez Al elektrod – jako elektrodu sloužil Cu hrot ze spínacího zařízení, v tomto případě se dále spínalo za:

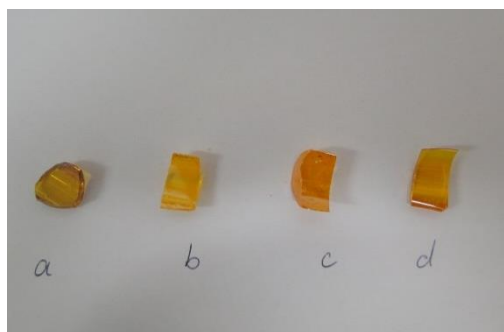
1. bez přímé asistence světla
2. s přímou asistencí světla

Spínání probíhalo bez Al elektrod, protože by je nešlo světlem prosvítit.

b) cely byly po 1 hodině expozice Xe lampou a s Al elektrodami

8. VÝSLEDKY

8. 1. Příprava objemových vzorků $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$



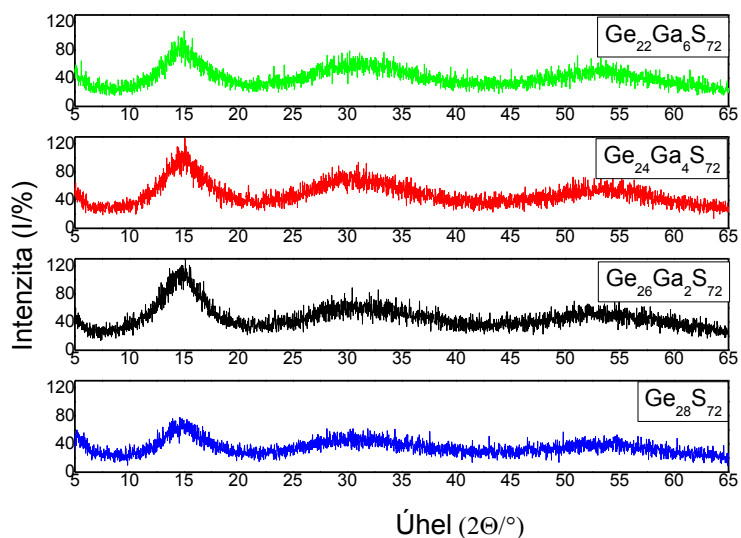
Obr. 54. Fotografie připravených objemových vzorků: *a* – $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$, *b* – $\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$, *c* – $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$, *d* – $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$;

Fotografie objemových vzorků o složení $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ připravených přímou syntézou ukazuje skla žlutého zbarvení, která byla dále charakterizována metodami EDX, XRD a DSC.

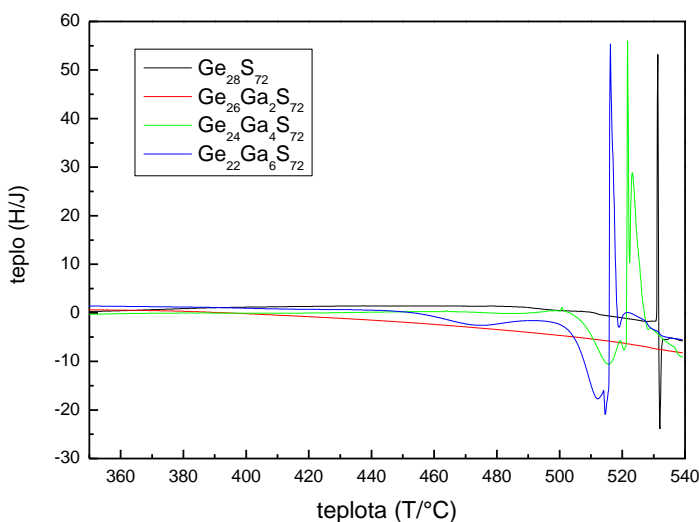
Tab. 4. Příklad složení objemových vzorků připravených skel (EDX)

Teoretické složení	$\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$
Ge / at%	28,53	27,08	25,38	24,36
Ga / at%	0	1,75	3,58	5,84
S / at%	71,47	71,18	71,05	69,81

Výsledky z EDX ukazují na dobrou shodu v porovnání s teoretickým složením. Výjimkou je poslední složení. Skla byla připravována několikrát s různými navážkami v závislosti na tom, jaké tenké vrstvy byly z daných objemových vzorků dále připraveny. Toto jsou výsledky složení vzorků, použitých k přípravě targetů na PLD.



Obr. 55. Difraktogramy objemových vzorků připravených skel (XRD)

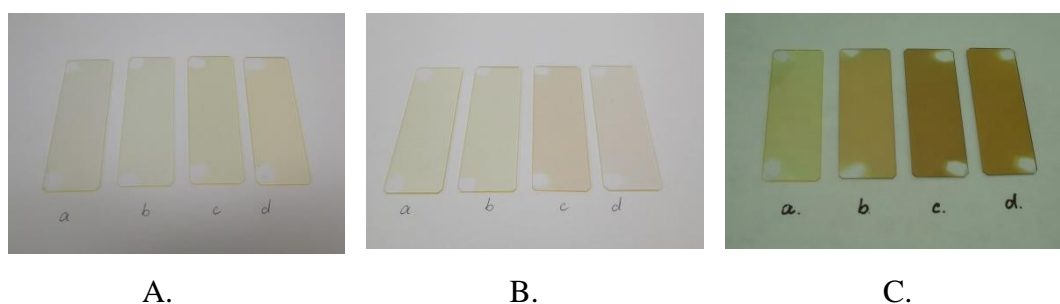


Obr. 56. Měření DSC objemových vzorků skel

Difraktogramy objemových vzorků, uvedené na Obr. 54. potvrzují, že všechna připravená skla jsou amorfní. Data z DSC, viz. Obr. 55., ukazují oblast skelné transformace, T_g , která se nachází při teplotách nad 450°C a oblast krystalizace daných skel.

8. 2. Příprava tenkých vrstev $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ vakuovým napařováním

Vakuovým napařováním za použití třech různých lodiček byly připraveny tři řady tenkých vrstev. Tloušťky tenkých vrstev se pro vrstvy připravené Mo lodičku s korundovou vložkou pohybovaly v rozmezí 659nm – 754 nm, pro Mo multikomorovou lodičku v rozmezí 610nm – 718nm a pro Ta multikomorovou lodičku v rozmezí 782nm – 827nm, přitom do lodičky byl vždy navážen 1g materiálu a napařování probíhalo až do odpaření celého materiálu. Rozdíl v tloušťkách byl způsoben rozdílem ve složení a způsobu přípravy. Nárůst tloušťky tenkých vrstev připravených pomocí Ta multikomorové lodičky odpovídá také nárůstu povrchové hrubosti, která byla například pro tenké vrstvy $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ připravené Mo- Al_2O_3 9,9nm, zatímco pro vrstvy o stejném složení připravené z Ta-vícekomorové lodičky narostla až na 21,3nm, což je více než dvojnásobek.



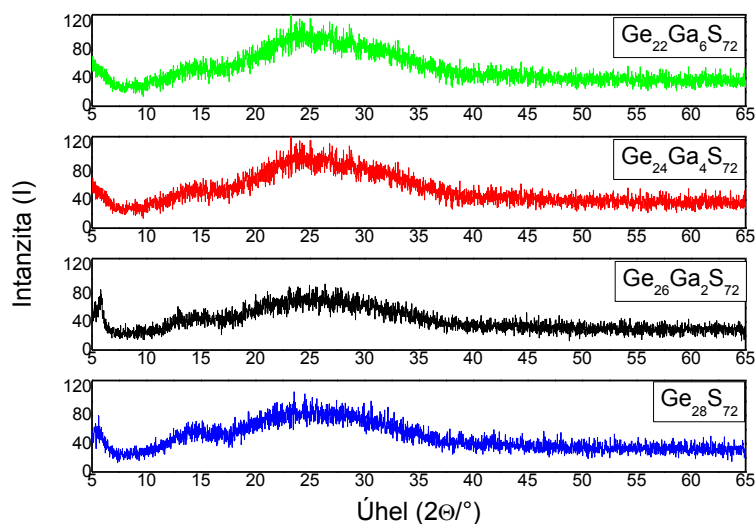
Obr. 57. Fotografie tenkých vrstev, připravených: A. – Mo lodičkou s korundovou vložkou, B. – vícekomorovou Mo lodičkou, C. – Ta vícekomorovou lodičkou; ve všech případech pro stejná složení: a – $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$, b – $\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$, c – $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$, d – $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$;

Při přípravě tenkých vrstev došlo u všech vzorků, připravených napařováním, k posunu složení, kdy byl zaznamenán pokles množství S ve skelné matrici. Příklad složení tenkých vrstev, měřeného metodou EDX, je uveden v Tab. 5.

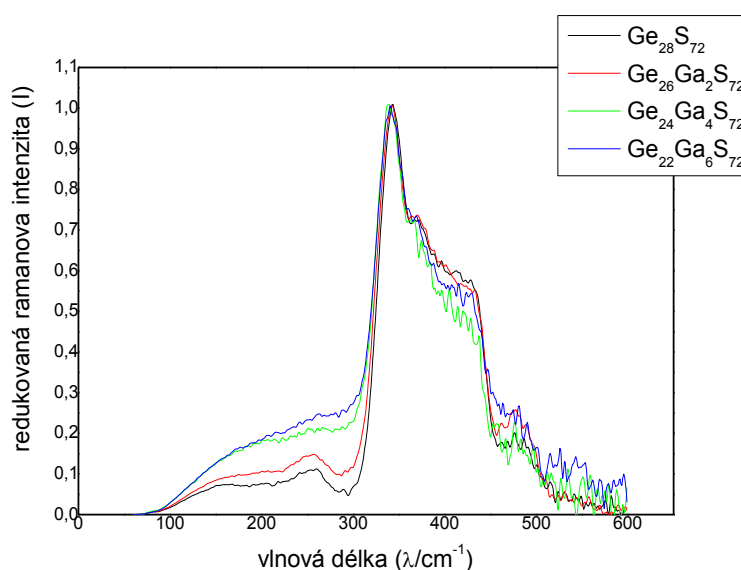
Teoretické složení	$\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$
Ge / at%	33,29	30,44	28,32	27,15
Ga / at%	0	1,82	3,60	6,23
S / at%	66,71	67,74	68,08	66,62

Tab. 5. Složení tenkých vrstev připravených z Ta vícekomorové lodičky (EDX);

Difraktogramy tenkých vrstev, které byly obdrženy charakterizací metodou XRD potvrzují, že všechny připravené tenké vrstvy byly amorfni. Příklad difraktogramů je uveden na Obr. 58.



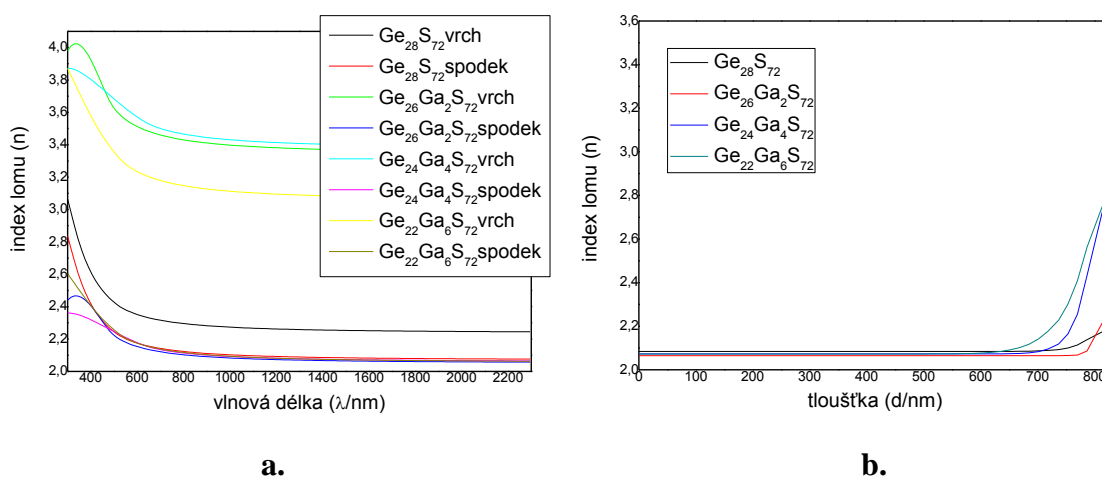
Obr. 58. Difraktogramy tenkých vrstev, připravených pomocí Ta vícekomorové lodičky (XRD):



Obr. 59. Graf redukované ramanovy intenzity tenkých vrstev připravených za použití Ta vícekomorové lodičky.

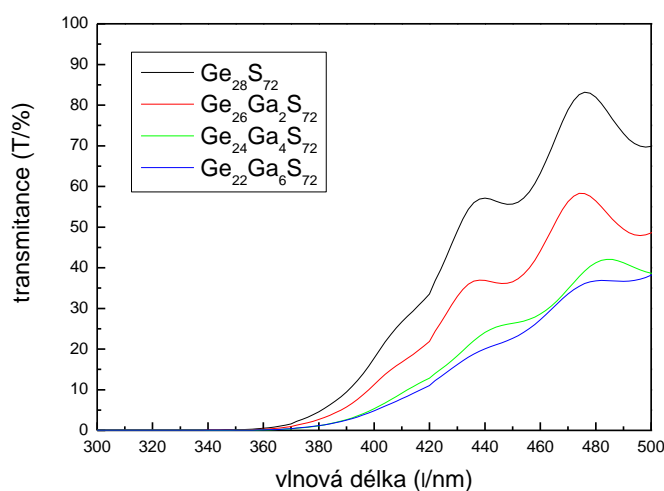
Měření Ramanovy spektroskopie ukázala v rámci uspořádání atomů na krátkou vzdálenost uvnitř materiálu nejčastější výskyt tetraedrů GeS_4 ($\lambda = 344\text{cm}^{-1}$ a 375cm^{-1})

a v případě vzorků obsahujících Ga také GaS₄. Tenké vrstvy dále obsahovaly řetězce S_n ($\lambda = 429\text{cm}^{-1}$) a molekuly podobné etanu S₃Ge(Ga)-(Ge)GaS₃ ($\lambda = 245\text{cm}^{-1}$). Příklad výsledků z Ramanovy spektroskopie je ukázán na Obr. 59. Výskyt molekul S₃Ge(Ga)-(Ge)GaS₃ v systému s výrazným nadbytkem síry poukazuje na to, že materiál nemusí být v celém objemu plně homogenní. Nehomogenitu tenkých vrstev potvrzují měření gradace indexu lomu metodou VASE, viz. Obr. 60.



Obr. 60. Index lomu – **a.**, a gradace indexu lomu – **b.** (1500nm) tenkých vrstev připravených z Ta vícekomorové lodičky;

Elipsometrická měření poukázala na to, že ve všech případech napařených tenkých vrstev, se zvýšením množství Ga ve skelné matici Ge-S docházelo ke snížení gradace indexu lomu.



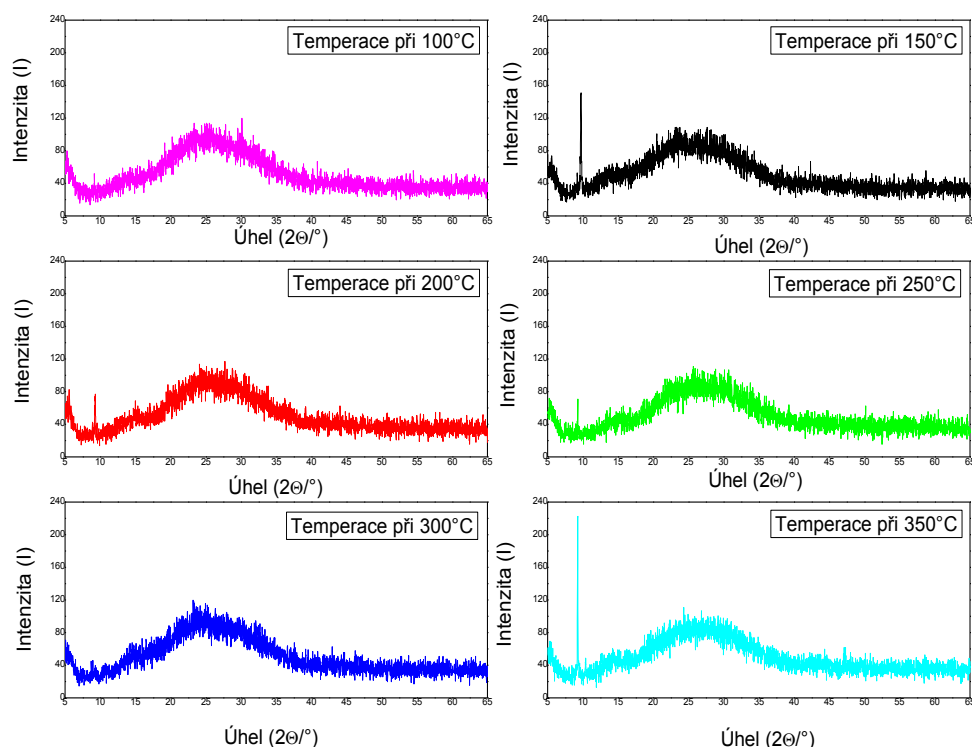
Obr. 61. Graf transmittance tenkých vrstev připravených pomocí Ta vícekomorové lodičky

Výsledky z UV/VIS Spektroskopie poukázala na to, že se vzrůstajícím množstvím Ga se krátkovlnná absorpční hrana posouvá k vyšším vlnovým délkám, jak znázorňuje příklad na Obr. 61.

8. 3. Teploty tenkých vrstev $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ připravených vakuovým napařováním

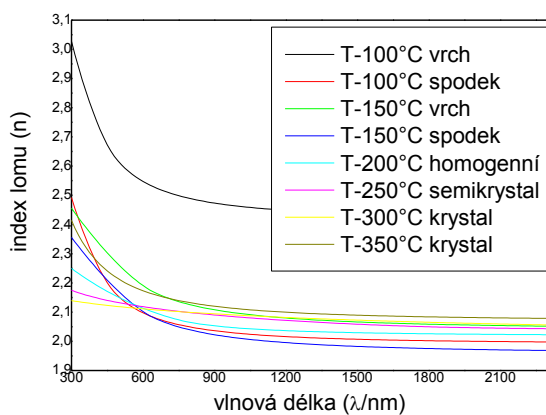
Jak již bylo výše zmíněno, tenké vrstvy připravené vakuovým napařováním vykazovaly značnou optickou nehomogenitu. Neboť se jedná o nežádoucí jev, pokusili jsme se o její zlepšení pomocí teploty připravených tenkých vrstev za různých teplot pod inertní atmosférou. V 1. fázi byly teploty podrobeny tenké vrstvy připravené pomocí Mo multikomorové lodičky. Ke stanovení konečné teploty teploty (350°C) byly využity znalosti z měření DSC.

Pro ilustraci vlivu teploty budou prezentovány výsledky získané pro tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$.

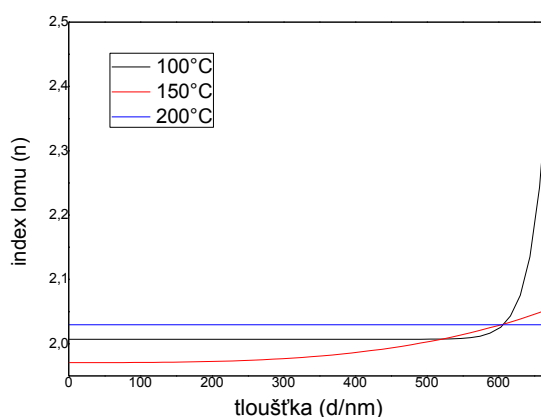


Obr. 62. Difraktogramy temperovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ připravených pomocí Mo multikomorové lodičky

Difraktogramy na Obr. 62. ukazují, že v průběhu temperace při 350°C se v tenkých vrstvách objevují krystaly $\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$, znázorněné píkem při 9°. Pík pro $\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$ se objevuje také při temperaci při 150°C, tomu však neodpovídají data z VASE, znázorněné na Obr. 63.



a.



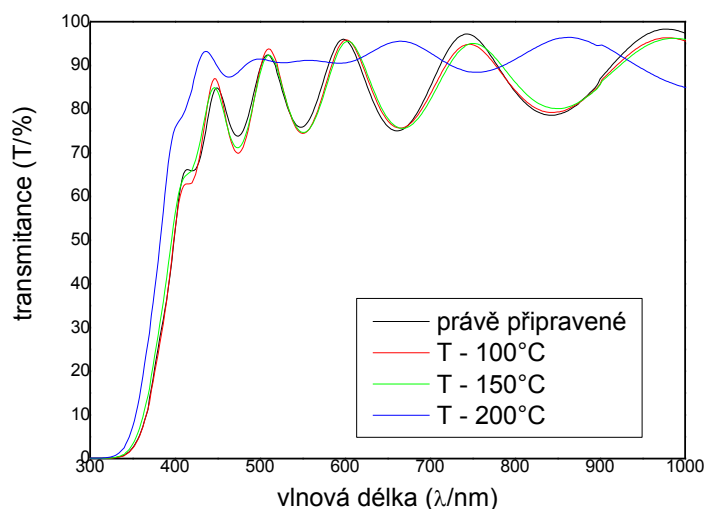
b.

Obr. 63. Index lomu – **a.**, a gradace indexu lomu – **b.** (1500nm) temperovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ připravených pomocí Mo vícekomorové lodičky

Výsledky měření z VASE ukazují na výskyt krystalů až při temperaci nad 250°C. Při temperaci při nižších teplotách dochází ke zhomogenizování tenkých vrstev, jak ukazuje i graf gradace indexu lomu. Existuje zde oblast teplot okolo 200°C, které by mohly být optimální pro zhomogenizování tenkých vrstev, čímž by mohl být odstraněn problém jejich nerovnoměrného složení. Toto bylo využito ve druhém kroku, což byla temperace tenkých vrstev připravených Ta vícekomorovou lodičkou.

Graf gradace indexu lomu, stejně jako měření z UV/VIS poukazují také na světlání

vrstev, které bylo způsobené teplotou. V grafu transmittance, viz. Obr. 64., lze pozorovat pohyb krátkovlnné absorpční hrany směrem ke kratším vlnovým délkám, které bylo výrazné při teplotě při 200°C.



Obr. 64. Transmittance temperovaných tenkých vrstev $Ge_{22}Ga_6S_{72}$ připravených pomocí Mo vícekomorové lodičky

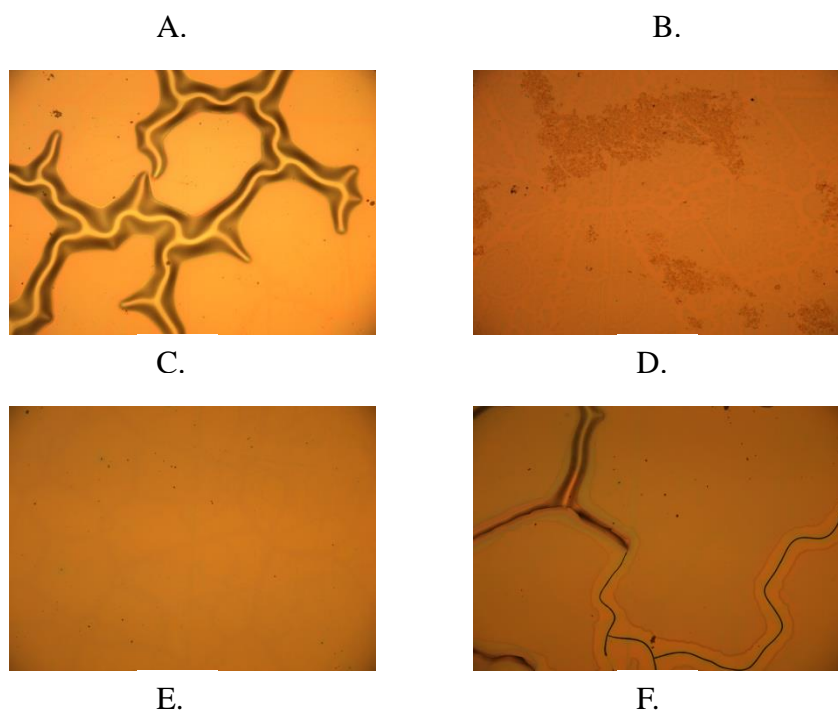
Jelikož křivka v grafu na Obr. 64 ukazuje i to, že tenká vrstva nezůstala po teplotě při 200°C opticky homogenní, vyvstala otázka, zda při fotosvětlení nedochází ke změně složení tenkých vrstev. Toto bylo vzato v úvahu i při 2. pokusu teploty. Výsledky z EDX uvedené v Tab. 6 však vyvracejí, že by při teplotě docházelo ke změně celkového složení tenkých vrstev.

T

Teplota	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C	220°C	240°C	260°C
a Ge/at%	26,41	27,64	26,72	26,96	27,36	27,19	27,04	26,81	27,02
b Ga/at%	5,96	5,99	6,12	5,89	5,80	5,86	5,85	5,78	5,98
S/at%	67,63	66,37	67,15	67,16	66,84	66,95	67,10	67,40	66,97

Tab. 6. Složení $Ge_{22}Ga_6S_{72}$ temperovaných tenkých vrstev připravených pomocí Ta multikomorové lodičky

Tyto temperované vzorky byly charakterizovány také metodami UV/VIS, OM a VASE. Data z daných měření se však nepodařilo prokazatelně vyhodnotit. Obr. 65. ukazuje fotografie temperovaných tenkých vrstev připravených pomocí Ta multikomorové lodičky.



Obr. 65. Fotografie $Ge_{22}Ga_6S_{72}$ temperovaných tenkých vrstev připravených pomocí Ta multikomové lodičky při teplotách: A. – 160°C, B.- 180°C, C.- 200°C, D.- 220°C, E.- 240°C, F.- 260°C;

8. 4. Tenké vrstvy připravené pulzní laserovou depozicí (PLD)

Optickou homogenitu tenkých vrstev lze ovlivnit i metodou depozice. V této části práce jsou prezentovány tenké vrstvy systémů Ge-Ga-S připravené pulzní laserovou depozicí (PLD). Fotografie deponovaných tenkých vrstev, jejichž tloušťka se pohybovala v rozmezí 500-600nm, znázorňuje Obr. 66.

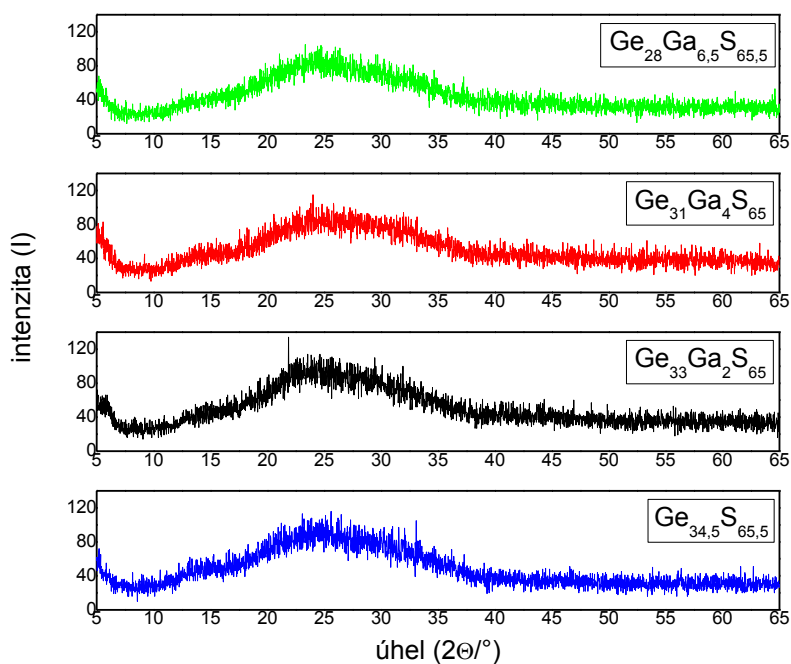


Obr. 66. Fotografie vzorků tenkých vrstev připravených metodou PLD; a – $Ge_{34,5}S_{65,5}$, b – $Ge_{33}Ga_2S_{65}$, c – $Ge_{31}Ga_4S_{65}$, d – $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$;

Teoretické složení	$\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_4\text{S}_{72}$	$\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$
Ge/at%	34,48	33,07	31,20	27,81
Ga/at%	0	2,21	4,48	6,47
S/at%	65,52	64,72	64,32	65,72

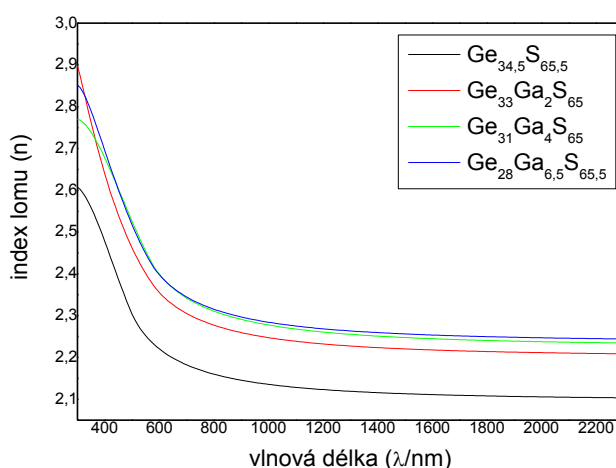
Tab. 7. Složení tenkých vrstev připravených metodou PLD (EDX)

Jak je ukázáno v Tab. 7., při přípravě tenkých vrstev došlo k výraznému posunu složení a ke ztrátě síry až o 6 – 7 at%. Výsledné vzorky se složením blíží stechiometrickému GeS_2 ($\text{Ge}_{33,3}\text{S}_{66,6}$). Charakterizace pomocí XRD prokázala, že jsou amorfní i při tomto složení, viz. Obr. 67.



Obr. 67. Difraktogramy tenkých vrstev, připravených metodou PLD

Měření indexu lomu metodou VASE potvrdila, že tenké vrstvy jsou v tloušťce opticky homogenní bez gradace indexu lomu, viz Obr. 68. Lepší optická homogenita PLD vrstev v porovnání s vakuově napařenými vrstvami byla hlavním kritériem pro využití PLD vrstev k dalším pokusům, zejména k Opticky-indukované difúzi a rozpouštění Ag a přípravě cel na testování CB RAM.



Obr. 68. Index lomu tenkých vrstev připravených metodou PLD

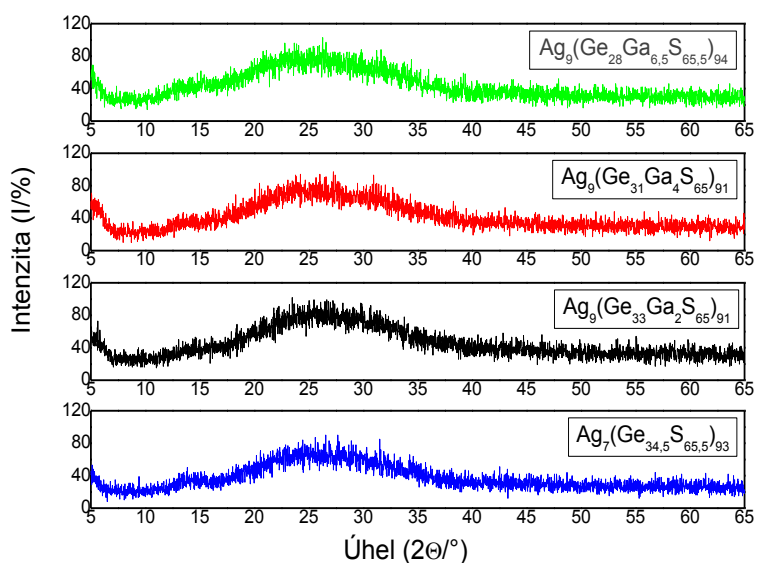
8. 5. Opticky indukovaná difúze a rozpouštění Ag do tenkých vrstev připravených metodou PLD

8. 5. 1. Závislost OIRD Ag na množství Ga ve skelné matici Ge-S

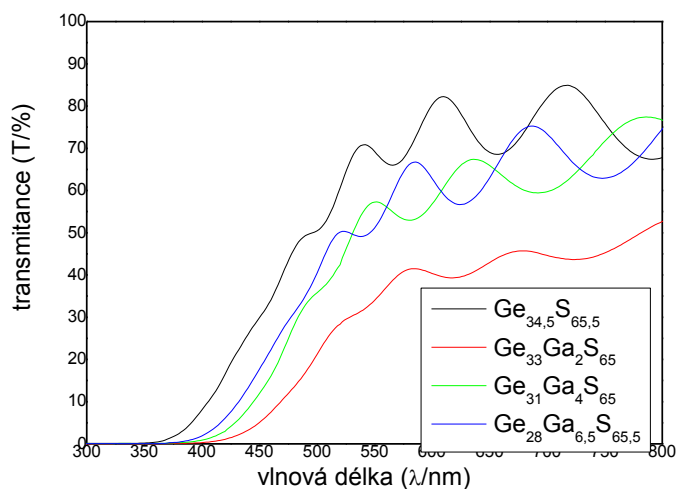
Předpokládá se, že se zvyšujícím se množstvím Ga ve skelné matici Ge-S se zvyšuje schopnost materiálu rozpouštět Ag. Následný experiment OIRD Ag do PLD vrstev jednoznačně prokázal tento trend, jak ukazuje Tab. 8.. Z ní je patrné, že množství rozpuštěného Ag v tenkých vrstvách, které neobsahují Ga, se pohyboval okolo 7,5at% Ag, zatím co v tenkých vrstvách o obsahujících 6at% Ga stoupl nad 9at%. Přitom tenké vrstvy zůstávají stále amorfni, jak ukazují XRD difraktogramy na Obr. 69.

Teoretické složení	Ag/Ge _{34,5} S _{65,5}	Ag/Ge ₃₃ Ga ₂ S ₆₅	Ag/Ge ₃₁ Ga ₄ S ₆₅	Ag/Ge ₂₈ Ga _{6,5} S _{65,5}
Množství Ag/at%	7,48	9,30	9,36	9,37

Tab. 8. Maximální množství Ag rozpuštěného v tenkých vrstvách, připravených metodou PLD (EDX)

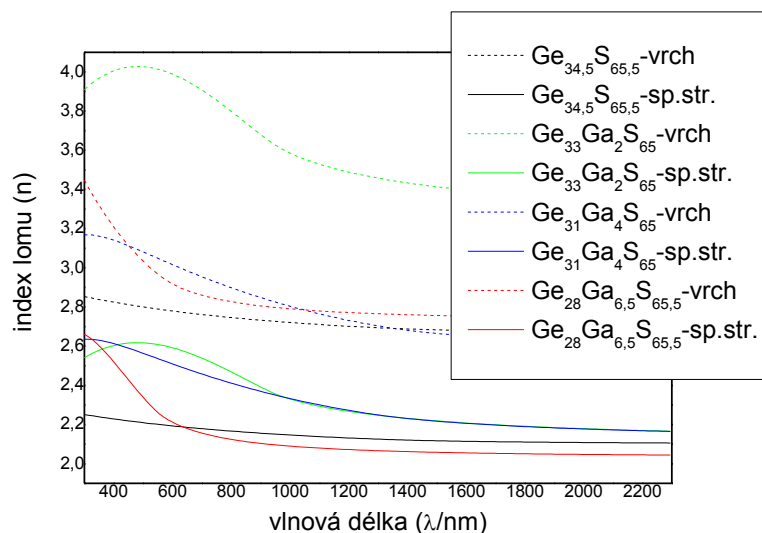


Obr. 69. Difraktogramy Ag dopovaných tenkých vrstev připravených metodou PLD (XRD)



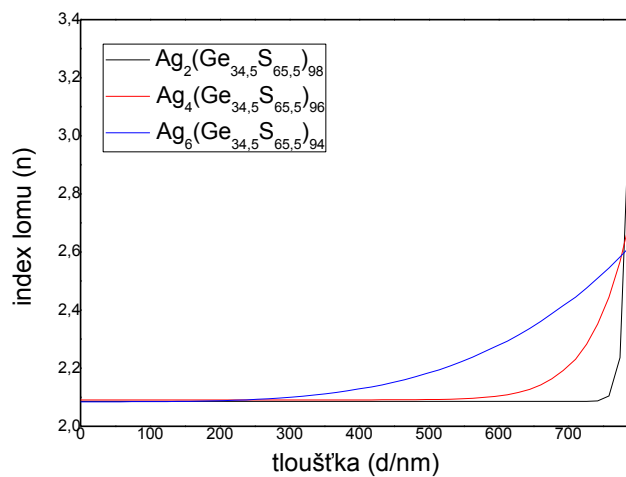
Obr. 70. Transmittance tenkých vrstev připravených metodou PLD, obsahujících 6at% Ag

Při maximálních množstvích Ag 7,48 - 9,37at%, se na povrchu vytvářely struktury s velkým obsahem Ag, které bránily charakterizaci tenkých vrstev pomocí UV-VIS a VASE, proto jsou zde representována data pro dotaci 0 - 6at% Ag. Ty poukazují na to, viz. Obr. 70. – 74., že tenké vrstvy obsahující Ag již nejsou opticky homogenní. Měření UV-VIS ukazují i na posun KAH směrem k větším vlnovým délkám.

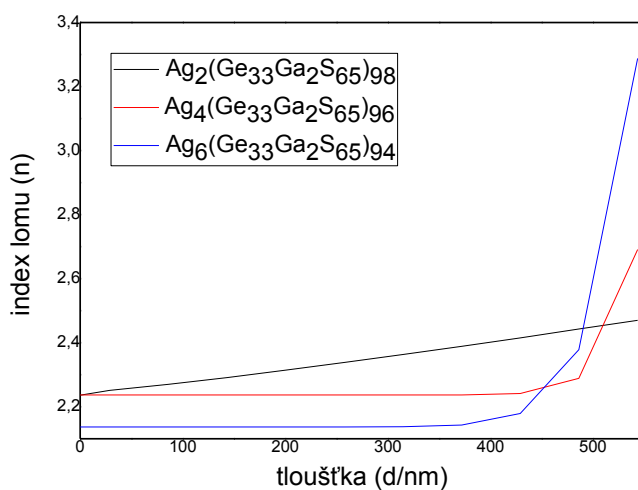


Obr. 71. Index lomu tenkých vrstev připravených metodou PLD, obsahujících 6at% Ag

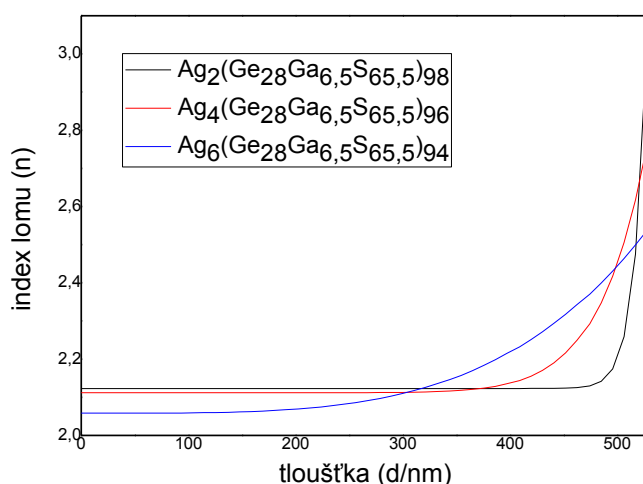
Grafy gradace indexu lomu (VASE) ukazují, že u některých složení se s přibývajícím množstvím dotovaného Ag jeho rozpouštění v tenkých vrstvách zlepšuje, např. složení neobsahující Ga, viz. Obr. 72. U tenkých vrstev obsahujících nejmenší množství Ga se však se zvyšujícím se množstvím Ag, jeho rozpouštění zhoršovalo a gradace indexu lomu rostla, viz. Obr. 73. Ovšem se zvyšujícím se množstvím Ga v systému se schopnost tenkých vrstev rozpouštět Ag znovu zvýšila a u složení s maximálním množstvím Ga, viz. Obr. 74. se průběh gradace indexu lomu v mnohém podobá průběhu gradace tenkých vrstev Ge-S, množství rozpuštěného Ag je však celkově vyšší, viz. Tab .8.



Obr. 72. Gradace indexu lomu tenkých vrstev $Ge_{34,5}S_{65,5}$ připravených metodou PLD



Obr. 73. Gradace indexu lomu tenkých vrstev $Ge_{33}Ga_2S_{65}$ připravených metodou PLD



Obr. 74. Gradace indexu lomu tenkých vrstev $\text{Ge}_{28}\text{Ga}_{6,5}\text{S}_{65,5}$ připravených metodou PLD

Grafy gradace indexu lomu ukazují také jeho celkový pokles v oblasti dál od povrchu, kde je malý obsah Ag, viz. Obr. 74. Toto není způsobeno interakcí Ag s materiálem, nýbrž reakcí materiálu na opakovanou expozici tenkých vrstev, která doprovází difúzi. Jedná se o fotosvětlení, které bylo již dříve popsáno v pracích [148] a projevuje se u většiny vzorků i v pozdějších experimentech.

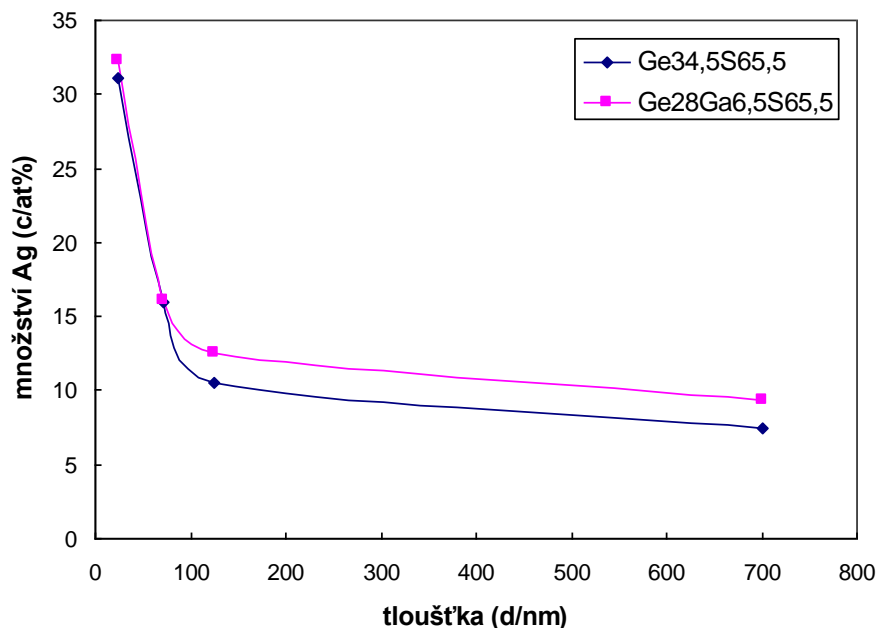
8. 5. 1. Závislost OIRD Ag na tloušťce tenkých vrstev

Tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{35,5}$ a $\text{Ge}_{28}\text{Ga}_{6,5}\text{S}_{35,5}$, které vykazovaly nejlepší výsledky v rozpouštění Ag, byly dále vybrány k experimentu, kdy byla sledována jejich schopnost rozpouštět Ag v závislosti na jejich tloušťce.

tloušťka	600nm	120nm	70nm	20nm
$\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{35,5}$	7,48 at%	10,58 at%	16,02 at%	31,06 at%
$\text{Ge}_{28}\text{Ga}_{6,5}\text{S}_{35,5}$	9,37 at%	12,48 at%	16,09 at%	32,24 at%

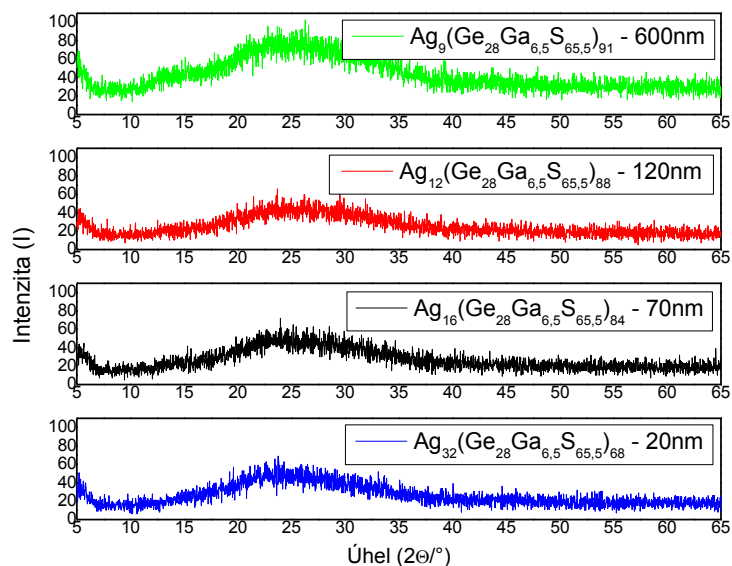
Tab. 9. Maximální množství Ag rozpuštěného v tenkých vrstvách připravených metodou PLD

Tab. 9., stejně jako Obr. 75. ukazuje maximální množství rozpuštěného Ag v závislosti na tloušťce připravených tenkých vrstev pro obě složení.



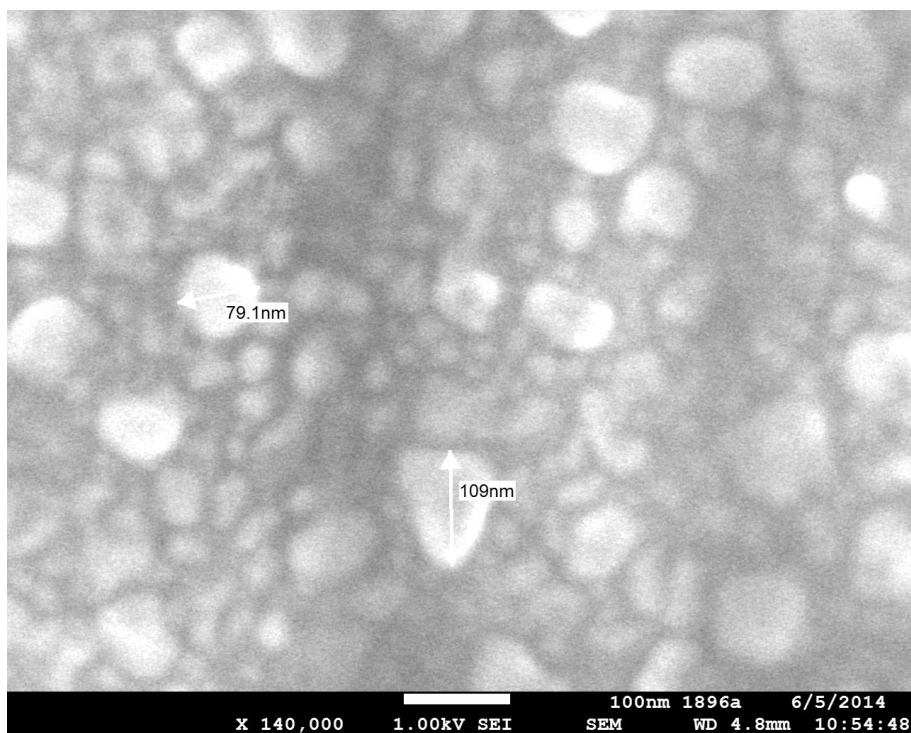
Obr. 75. Graf maximálního množství rozpuštěného Ag v závislosti na tloušťce chalkogenidových tenkých vrstev

Přítom difraktogramy jako např. na Obr. 76. ukazují, že všechny tenké vrstvy jsou amorfní.



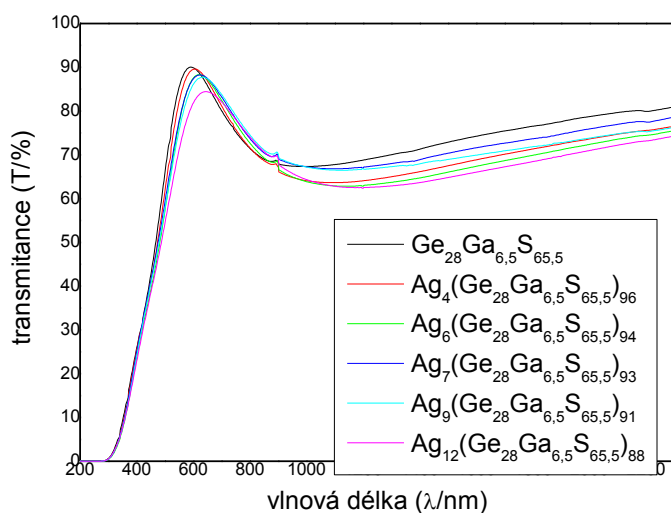
Obr. 76. Difraktogramy Ag dopovaných tenkých vrstev o složení Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5} připravených metodou PLD

Fotografie ze SEM ukazují vznik zrn jiné fáze materiálu při přesycení stříbrem.



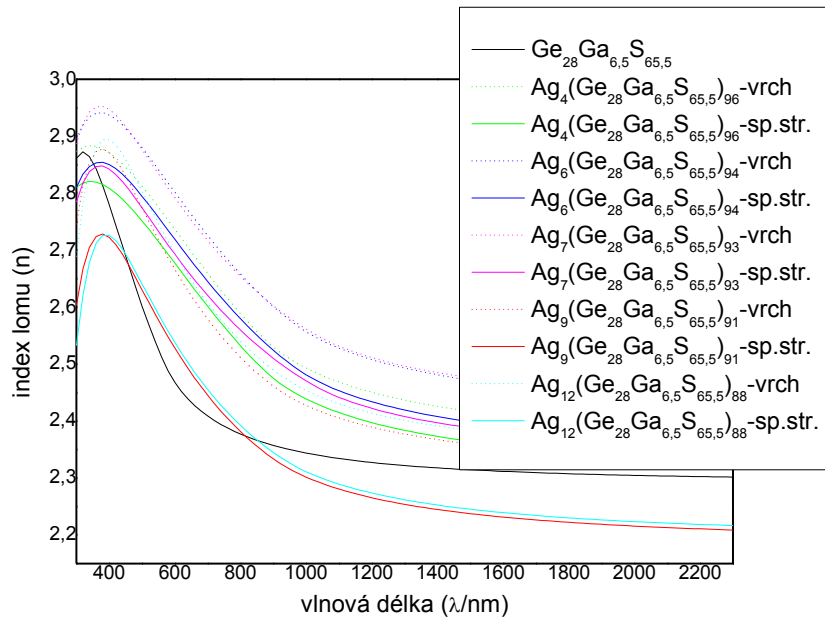
Obr. 77. Fotografie SEM pro 140nm vrstvy $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$ přesycené Ag s označenou velikostí zrn (SEM)

Optická měření UV/VIS nepoukazují na výrazný posun krátkovlnné absorpční hrany.

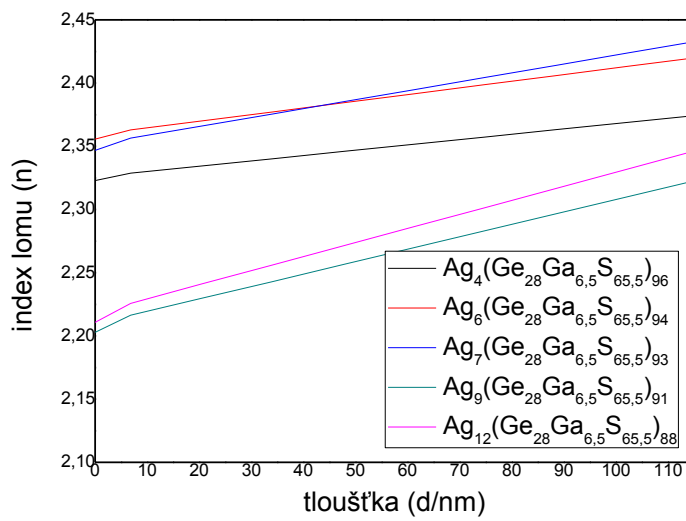


Obr. 78. Transmittance 140nm vrstev $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$ dopovaných Ag (UV-VIS)

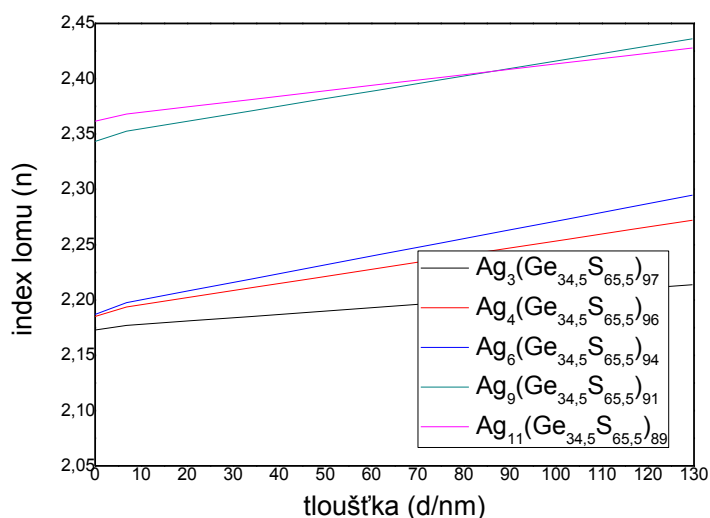
Měření VASE poukazují na neúplnou homogenizaci tenkých vrstev při opticky-indukovaném rozpouštění Ag. Byla nalezena gradace indexu lomu.



Obr. 79. Index lomu 140nm vrstev $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$ dopovaných Ag (VASE)



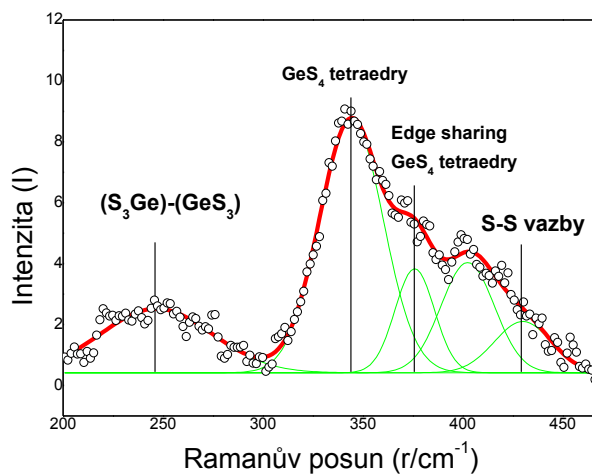
Obr. 80. Gradace indexu lomu při vlnové délce 1500 nm u 140nm vrstev $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$ dopovaných Ag



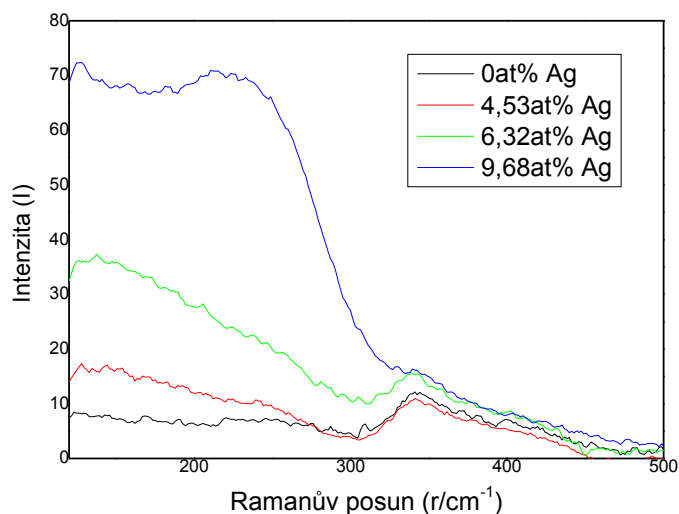
Obr. 81. Aproximace gradace indexu lomu při vlnové délce 1500 nm 140nm vrstev $Ge_{34,5}S_{65,5}$ dopovaných Ag

Kromě neúplné homogenizace tenkých vrstev ukazuje aproximace gradace indexu lomu také fotosvětlení, které doprovází proces opticky - indukované difúze. Fotosvětlení se objevuje především u tenkých vrstev obsahujících Ga. Naopak u tenkých vrstev, kde se neobjevuje fotosvětlení dochází vlivem přítomnosti Ag ke zvýšení indexu lomu.

Pro detailnější pochopení vazebnosti v chalcogenidových tenkých vrstvách obsahujících Ag byla zmeřena Ramanovy spektroskopie viz. Obr. 82.

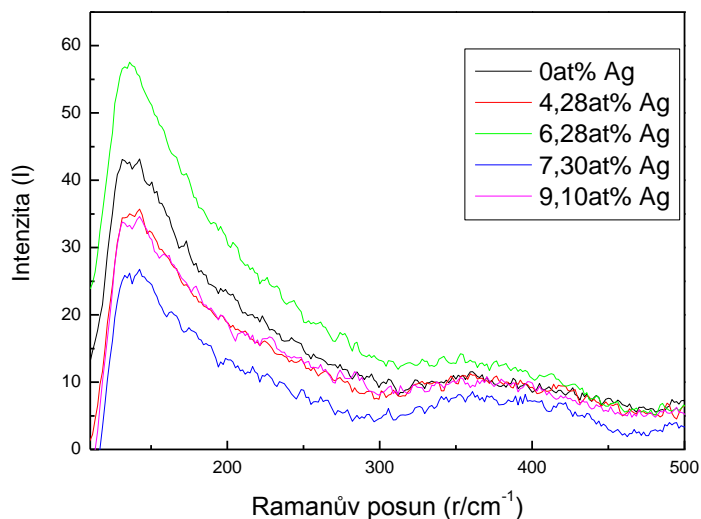


Obr. 82. Příklad vyhodnocení intenzity Ramanova posunu pro tenké vrstvy $Ge_{34,5}S_{65,5}$ o tloušťce 140nm neobsahující Ag;



Obr. 83. Intenzita Ramanova posunu pro tenké vrstvy $Ge_{34,5}S_{65,5}$ o tloušťce 140nm obsahující Ag

Vyhodnocení pomocí Ramanovy spektroskopie ukázalo výrazný nárůst homopolárních vazeb Ge-Ge znázorněných píkem při 245 cm^{-1} a pokles všech ostatních vazeb (píky při 344 cm^{-1} , 375 cm^{-1} a 429 cm^{-1}) pro tenké vrstvy o složení $Ge_{34,5}S_{65,5}$ a naopak jen velmi nevýraznou změnu vazebnosti u vrstev o složení $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$.



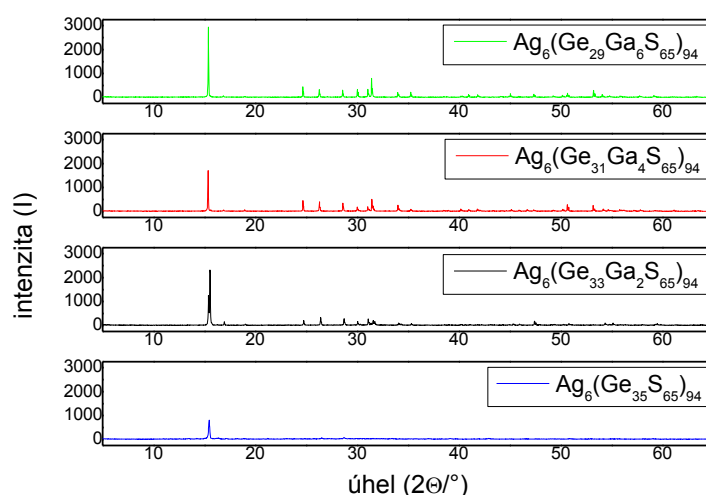
Obr. 84. Intenzita Ramanova posunu pro tenké vrstvy $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$ o tloušťce 140nm obsahující Ag

8. 6. Syntéza objemových vzorků $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{35-x}\text{Ga}_x\text{S}_{65})_{94}$

K verifikaci již probíhajícího pokusu byly připraveny také objemové vzorky o teoretickém složení $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{35-x}\text{Ga}_x\text{S}_{65})_{94}$. Jedná se o poslední stabilní složení Ag dopovaných tenkých vrstev o tloušťce 600nm těsně předtím, než při maximálních hodnotách rozpuštěného Ag došlo k vytvoření fázově separovaných oblastí s vysokým obsahem Ag, které zastavily difúzi stříbra.

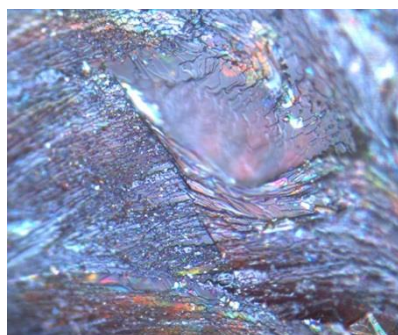
Teoretické složení	$\text{Ag}_6\text{Ge}_{32,9}\text{S}_{61,1}$	$\text{Ag}_6\text{Ge}_{31}\text{Ga}_{1,9}\text{S}_{61,1}$	$\text{Ag}_6\text{Ge}_{29,1}\text{Ga}_{3,8}\text{S}_{61,1}$	$\text{Ag}_6\text{Ge}_{27,3}\text{Ga}_{5,6}\text{S}_{61,1}$
Ge /at%	36,08	29,58	32,36	28,42
Ga /at%	0	1,71	3,53	5,68
S /at%	60,23	62,59	58,68	60,13
Ag /at%	3,61	6,13	5,43	5,77

Tab. 10. Složení připravených objemových vzorků $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{35-x}\text{Ga}_x\text{S}_{65})_{94}$ (EDX)



Obr. 85. Difraktogramy připravených objemových vzorků $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{35-x}\text{Ga}_x\text{S}_{65})_{94}$ (XRD)

Jak ukazují difraktogramy na Obr. 85. stejně jako fotografie z OM (Optická mikroskopie) na Obr. 86. připravené objemové vzorky byly krystalické. Tavenina se fázově separovala a krystalovala do dvou krystalických systémů, monoklinického GeS_2 a orthorombického $\text{Ag}(\text{GaGe}_3)\text{S}_8$.



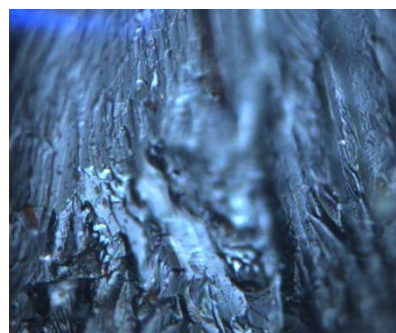
A.



B.



C.



D.

Obr. 86. Fotografie připravených objemových vzorků $Ag_6(Ge_{35-x}Ga_xS_{65})_{94}$

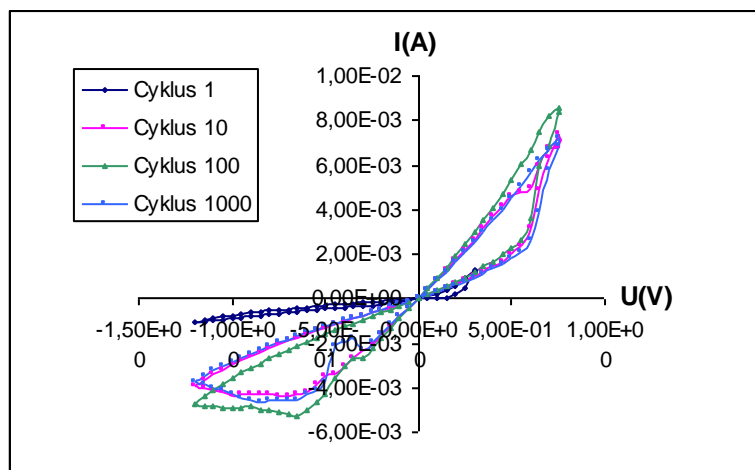
Tento pokus potvrdil správný postup dopování Ag pomocí opticky-indukované difúze do již připravených tenkých vrstev, neboť jeho přímé dopování do objemových vzorků vede k fázově separované krystalizaci.

8. 7. Paměťové cely a spínání

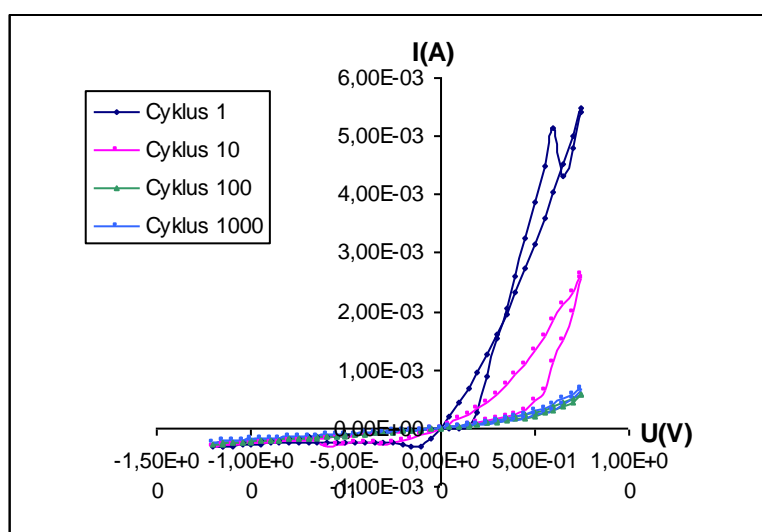
8. 7. 1. Cely ITO

A) bez expozice Xe lampou

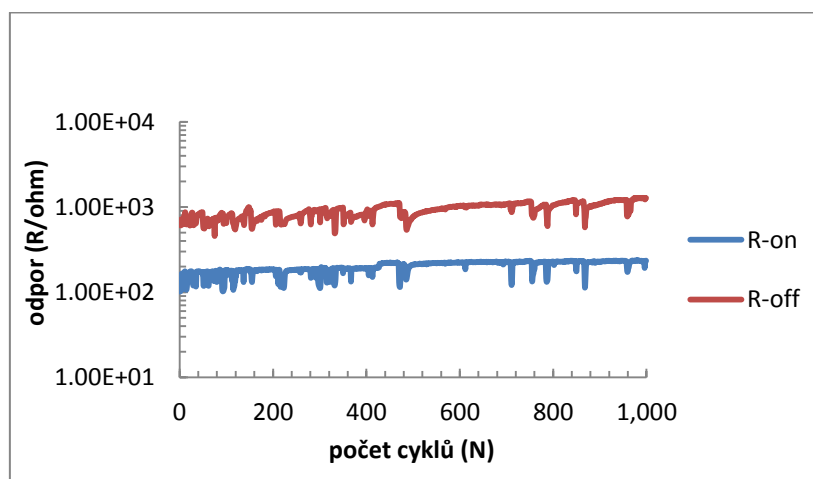
Z I-V křivek změřených na celách s architekturou ITO/Ag-Ge_{34,5}S_{65,5}/Ag a ITO/Ag-Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5}/Ag jsou patrné dobré spínací charakteristiky dokonce i bez rozpouštění Ag, které nastává při procesu opticky-indukované difúze.



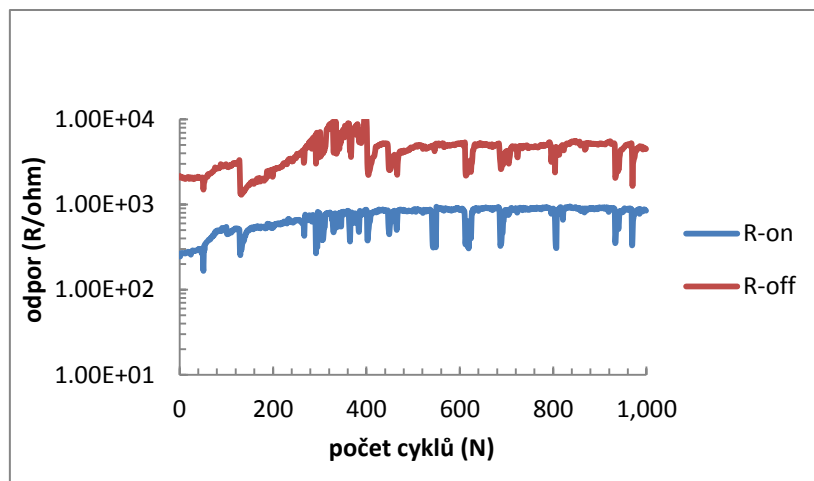
Obr. 87. Příklad I-V křivek spínání ITO cely s Ag/Ge_{34,5}S_{65,5} elektrolytem



Obr. 88. Příklad I-V křivek spínání ITO cely s Ag/ Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5} elektrolytem



Obr. 89. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel ITO/Ag-Ge_{34,5}S_{65,5}/Ag na počtu cyklů

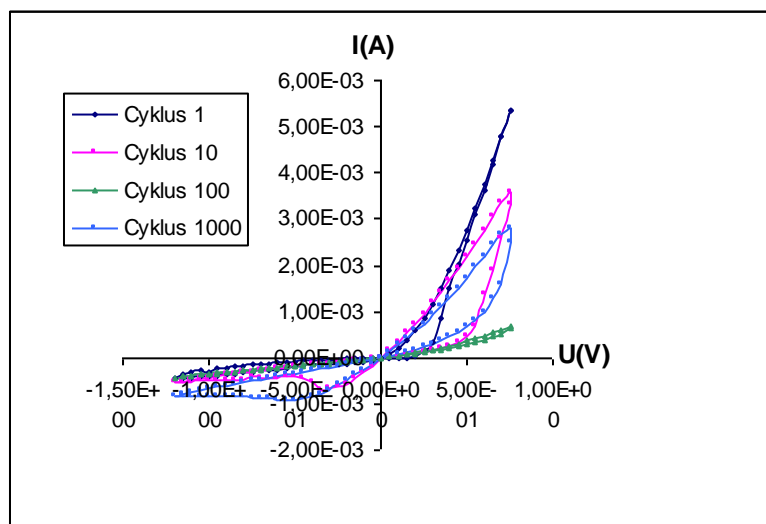


Obr. 90. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel ITO/Ag-Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5}/Ag na počtu cyklů

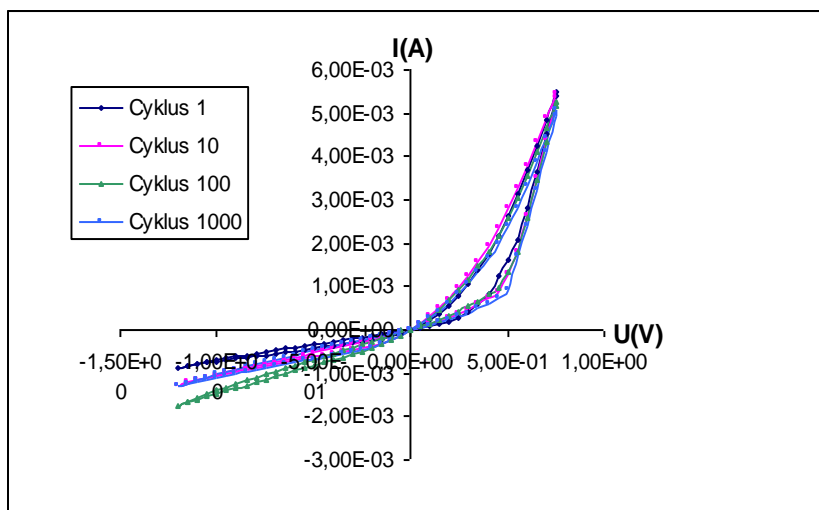
Nicméně, závislost odporů v ON a OFF stavech pro větší počet cyklů zjevně ukazují na to, že spínání není stabilní. Přitom cely neobsahující Ga vykazovaly v tomto případě stabilnější charakteristiky.

B) po expozici Xe lampou

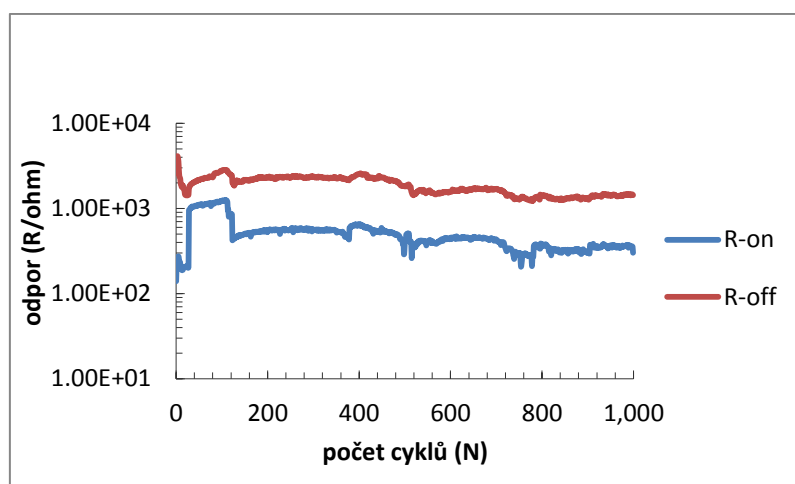
Naproti tomu, z I-V křivek i ze závislosti R_{ON} a R_{OFF} na počtu cyklů je vidět, že pokud bylo Ag nejdříve rozpuštěno pomocí procesu opticky-indukované difúze, spínací charakteristiky byly stabilnější pro cely obsahující Ga, viz. Obr. 91 vs. Obr. 92. Navíc, cely s rozpuštěným Ag byly celkově mnohem stabilnější při větším počtu spínacích cyklů, viz. Obr. 93. a Obr. 94.



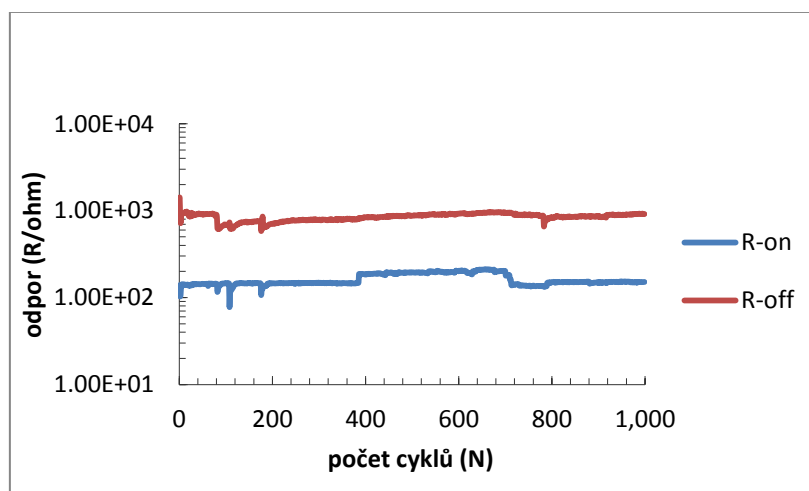
Obr. 91. Příklad I-V křivek spínání ITO cely s Ag/Ge_{34,5}S_{65,5} elektrolytem



Obr. 92. Příklad I - V křivek spínání ITO cely s $Ag/Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$ elektrolytem



Obr. 93. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel $ITO/Ag-Ge_{34,5}S_{65,5}/Ag$ na počtu cyklů

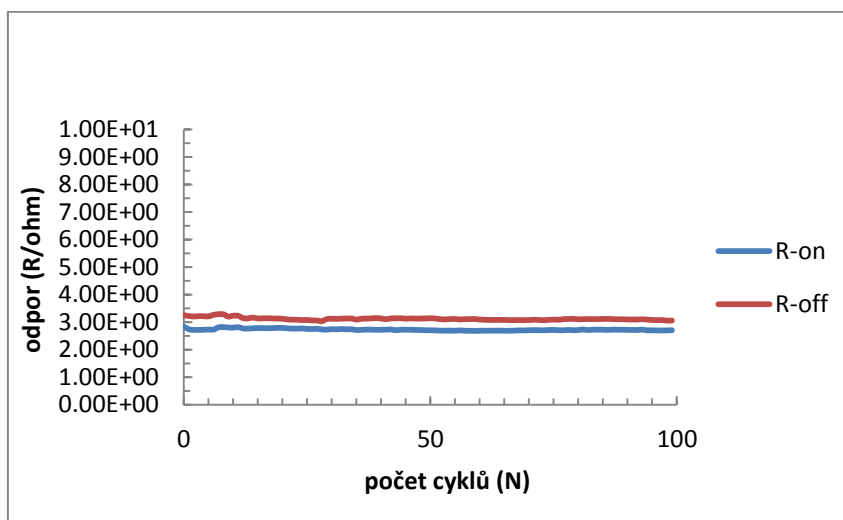


Obr. 94. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel $ITO/Ag-Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}/Ag$ na počtu cyklů

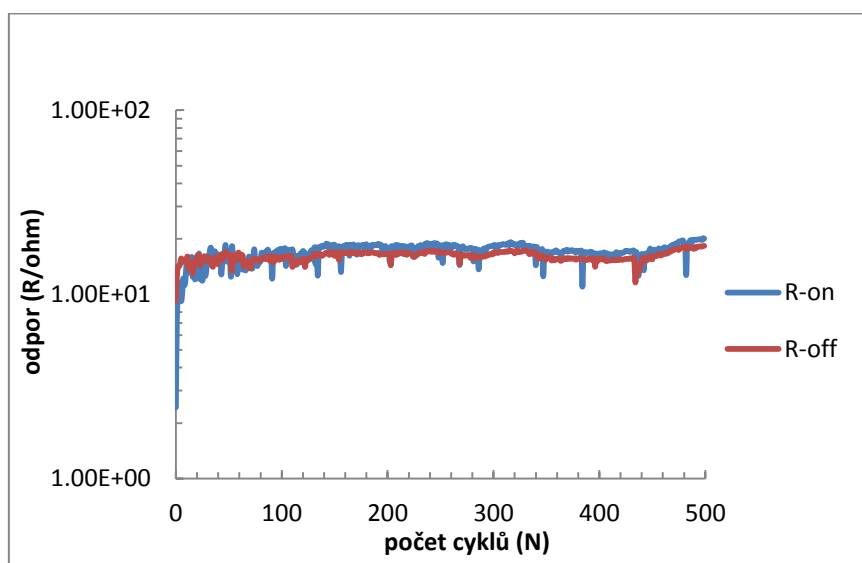
8. 7. 2. Cely AAO

A) s Al elektrodou

Cely připravené s využitím membrány z AAO nanotrubiček vykazovaly celkově menší stabilitu, než cely připravené s pomocí ITO substrátů. Výsledky spínání s Al elektrodou (Obr. 95. a Obr. 96.) ukázaly velmi malý rozdíl mezi hodnotami R_{ON} a R_{OFF} .



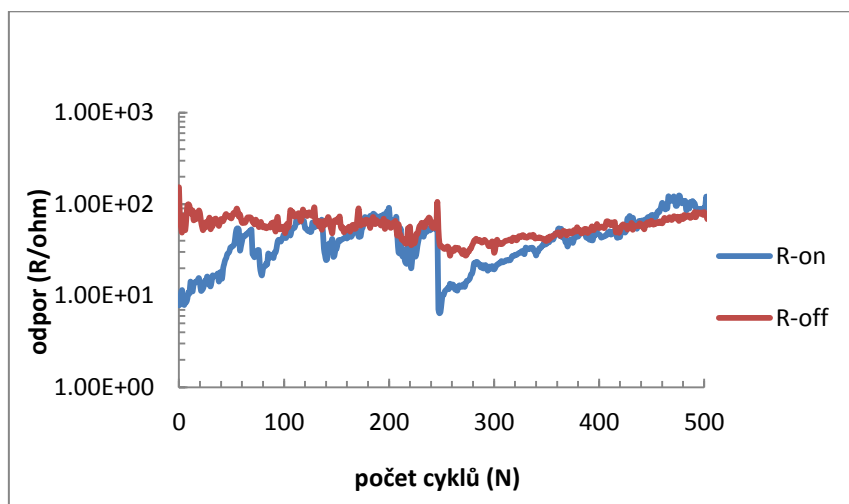
Obr. 95. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel Cu/Ag-AAO- $Ge_{34,5}S_{65}/Al$



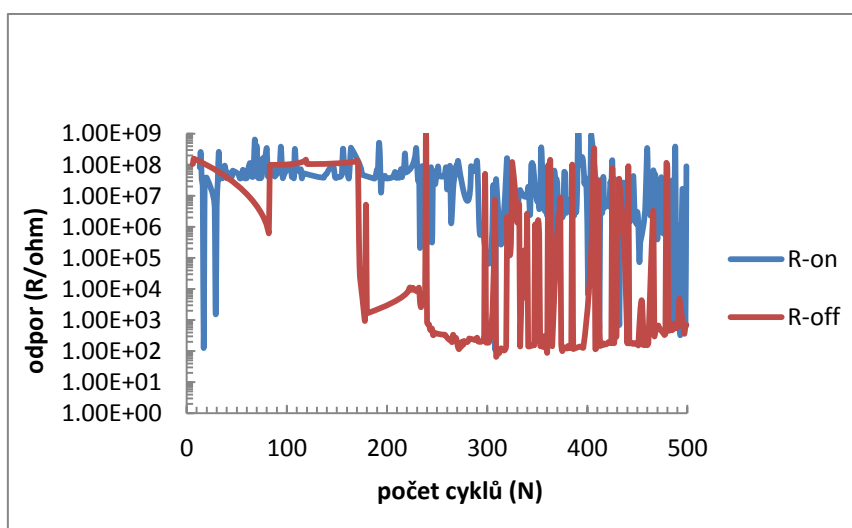
Obr. 96. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel Cu/Ag-AAO- $Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}/Al$

B) bez Al elektrody

Cely Ag/AAO-Ag-Ge_{34,5}S₆₅/Cu hrot vykazují cyklický trend spínání, zatímco cely Cu/AAO-Ag-Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5}/Al hrot se v prvních 200 cyklech stabilizují a následně začínají spínat s rozdílem 4-6 řádů v R_{OFF}. Výsledky spínání jsou ukázány na Obr. 97 a Obr. 98.



Obr. 97. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel Cu/Ag-AAO-Ge_{34,5}S₆₅/Cu

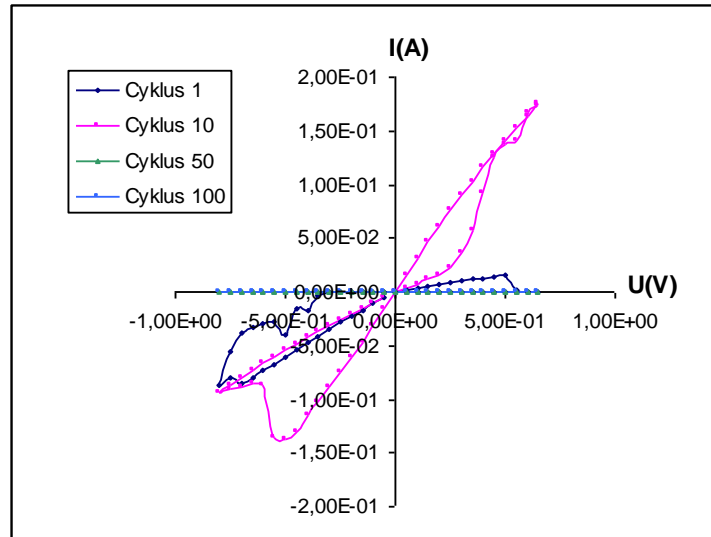


Obr. 98. Závislosti odporů ON a OFF stavů paměťových cel Cu/Ag-AAO-Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5}/Cu

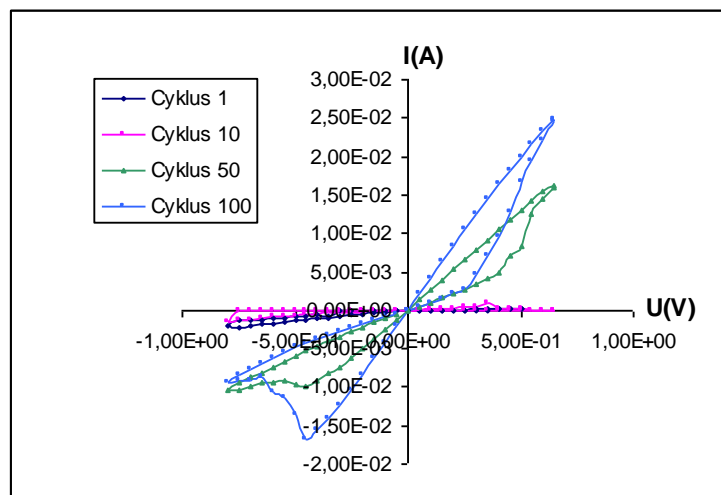
Celkově spínání na Cu hrotu vykazovalo lepší výsledky, než spínání s Al elektrodou.

C) Vliv světla na spínání

Jak je ukázáno na Obr. 99. a Obr. 100. přítomnost světla při spínání výrazně ovlivňuje počet a umístění aktivních cyklů. Tato změna ve spínání je výrazná především u cely s elektrolytem o složení $\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{65,5}$, viz. Obr. 100.



Obr. 99. I-V křivky paměťové cely $\text{Cu}/\text{AAO}-\text{Ag}-\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{65,5}/\text{Cu}$ bez přítomnosti světla



Obr. 100. I-V křivky paměťové cely $\text{Cu}/\text{AAO}-\text{Ag}-\text{Ge}_{34,5}\text{S}_{65,5}/\text{Cu}$ za přítomnosti světla

Spínání probíhalo bez Al elektrody ve stejném místě a za stejných podmínek s výjimkou přítomnosti světla. Zatímco cely bez přítomnosti světla spíná v kratších cyklech a brzy determinuje, za přítomnosti světla se tato stejná cely nejdříve stabilizuje a teprve v pozdějších cyklech začíná stabilně spínat. Rozdíl v R_{ON} a R_{OFF} je v obou případech velmi malý.

9. DISKUZE

9. 1. Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev

9.1.1. Příprava objemových vzorků

Pokus přípravy Ag dopovaných objemových vzorků $\text{Ag}_6(\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72})_{94}$, uvedená v kapitolách 7.3.2. a 8.6. poukázala na to, že přímou přípravou objemových vzorků o daném složení nevznikají amorfni materiály nýbrž krystalické. To potvrdilo již dříve popsany postup přípravy objemových vzorků $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$, následované přípravou tenkých vrstev z daných objemových vzorků a jejich difúze Ag pomocí procesu opticky-indukovaného rozpouštění.

Jak ukazují kapitola 8.1. až 8.4. příprava objemových vzorků byla úspěšná pro skla o složení $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{26}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$, $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_2\text{S}_{72}$. Při této přípravě bylo důležité uvažovat také velikost navážky a křemenné ampule, z čehož vychází velikost vzniklého objemového vzorku. Důvodem byla pozdější příprava pulzní laserovou depozicí, pro kterou bylo třeba připravit objemový vzorek konkrétních rozměrů.

9.1.2. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním

V přípravě tenkých vrstev z daných objemových skel za použití vakuového napařování došlo ke gradaci indexu lomu pro všechna složení. Toto souhlasí s dřívějšími zjištěními z přípravy tenkých vrstev $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}$ [78] a naopak nesouhlasí s výzkumem Fu a kol., uvedeném v práci [77]. Při přípravě vakuovým napařováním bylo použito tří různých lodiček, nejlepších výsledků bylo přitom dosaženo použitím Mo lodičky s více komorami.

Práce Loireau-Lozacha a Guittarda [73] poukazuje na to, že zahříváním skelného systému Ge-Ga-S dochází při 520°C k rozpadu systému na dvě fáze Ga_2S_3 a $\alpha\text{-GeS}_2$. Uvažujeme-li tedy nízké body tání a varu síry ($T_f=115,21^\circ\text{C}$, $T_v=444,6^\circ\text{C}$) a to, že se její nadbytek jako první začne uvolňovat ze skelného systému, začnou se v další fázi zahřívání postupně uvolňovat dvě odlišné frakce síranů germania a gallia, každá se svým vlastním bodem varu a tání. Je-li tedy systému poskytnutá pomalým zahříváním dostatečná doba, bude se postupně dělit na frakce, kdy se každá bude odpařovat jinou

rychlostí a v jiném čase záhřevu a stejně tak budou kondenzovat na substrát. Což následně způsobuje to, že jsou vzniklé tenké vrstvy v tloušťce výrazně nehomogenní. Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním tedy výrazně závisí na rychlosti napařování, uspořádání aparatury a na druhu použité lodičky.

9.1.3. Teperace tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním

Připravené tenké vrstvy bylo možné zhomogenizovat teperací při vhodné teplotě, jak ukazuje kapitola 8.3. Bylo zjištěno, že při teperování nedochází ke změnám ve složení, ačkoli bylo také zjištěno výrazné světlání teperovaných tenkých vrstev. Toto zjištění souhlasí s informacemi publikovanými v pracích Loefflera a kol. [79] a Tichého a kol. [82].

Tichý uvádí, že teperací tenkých vrstev Ge-S dochází k posunu KAH směrem ke kratším vlnovým délkám, který je doprovázen zvýšením uspořádání na krátkou a střední vzdálenost. Přitom při teperaci dochází také ke snížení lokalizovaných elektronových stavů uvnitř zakázaného pásu.

Výsledky z VASE potvrzují práce Tichého a kol. tím, že poukazují na snížení gradace indexu lomu se zvyšujícími se teplotami teperace, až dojde k jejímu odstranění při teperaci na 200°C, viz. Obr. 63. v kapitole 8.3.. Výsledky této práce ukazují, že teperací při vyšších teplotách dochází již ke krystalizaci a rozrušení tenkých vrstev.

Byla-li tenká vrstva se stechiometrickým nadbytkem S předem opticky gradována, obsahuje vazby typu kov-kov, v daném případě Ge-Ge a Ge-Ga, nebo Ga-Ga, které pravděpodobně způsobují vyšší index lomu na povrchu vrstvy. Dochází-li tedy teperací ke snížení gradace indexu lomu a posunu KAH ke kratším vlnovým délkám, lze usuzovat, že se dané homopolární vazby rozpouštějí za tvorby nových vazeb se sírou, čímž se druhotně také rozpouštějí vazby S-S. Roste tak počet heteropolárních vazeb Ge-S. Také růst uspořádanosti systému na krátkou a střední vzdálenost, včetně vymizení některých lokalizovaných stavů uvnitř zakázaného pásu poukazují na snížení vakancí a počtu atomů v intersticiálních polohách, což může být opět způsobeno zvýšenou homogenizací systému, vymizení nadbytečných vazeb kov-kov a jejich převedení na heteropolární vazby Ge-S.

Ke stejným závěrům došli i Kawaguchi, Maruno a Masui ve své práci [110], kde jimi naměřená ESCA a ESR spektra poukazují na zvýšení uspořádání atomů na krátkou

vzdálenost při termicky i světelně indukovaným světlání tenkých vrstev $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$. Jejich měření dále poukazují na zánik vazeb Ge-Ge a S-S a vznik nových vazeb Ge-S při teplotě, stejně jako na vznik malého množství Ge-O. V případě této disertační práce nebyla přítomnost kyslíku po teplotě tenkých vrstev Ge-S a Ge-Ga-S zjištěna.

Námi uvedená tvrzení jsou však v rozporu se zjištěními Loefflera a kol. [79], kde se uvádí, že fotoindukované světlání je pro tenké vrstvy systému Ge-Ga-S vratné, tedy reversibilní a to i v případě, že nebylo způsobeno expozicí, nýbrž teplotami tenkých vrstev. Jedná-li se o homogenizaci tenkých vrstev, je daný proces nevratný, tedy ireversibilní. Loeffler dále uvádí, že je proces fotosvětlání způsoben přeměnou heteropolárních vazeb na homopolární, což je v rozporu s námi uvedenými zjištěními. Autor této práce se domnívá, že v případě Loefflerových tenkých vrstev, byly tyto připraveny v již homogenním stavu nebo byly již zhomogenizovány před samotnou expozicí případně před teplotami. Světlání by tímto mohlo být vratné, jednalo by se zde však o jinou změnu vazeb, než je ta zde popsaná.

V případě druhého experimentu byla teplota provedena s menšími rozdíly teplot, což umožnilo lépe zmapovat chování tenkých vrstev při teplotách v okolí 200°C a najít optimální teplotu teploty pro homogenizaci daných tenkých vrstev. Bylo zjištěno, že napařované tenké vrstvy se nejvíce blíží homogenním vrstvám připraveným PLD po teplotě při teplotách 160°C a 180°C . Autor tedy předpokládá, že mezi těmito dvěma teplotami existuje ideální teplota pro homogenizaci daných tenkých vrstev. Nicméně nebylo možné provést vyhodnocení výsledků z VASE pro všechny tenké vrstvy, proto zde nejsou tyto uvedeny. To také brání v potvrzení ostatních výsledků.

Proto byla nakonec k přípravě tenkých vrstev zvolena zcela jiná metoda.

9.1.4. Příprava tenkých vrstev pulzní laserovou depozicí

Charakterizace tenkých vrstev připravených metodou PLD, viz. kapitola 8.4., ukazuje index lomu bez gradace, který se zvyšuje v rámci přibývajících množství Ga v tenkých vrstvách. Přitom největší skok v hodnotách se nachází mezi indexem lomu tenkých vrstev neobsahující Ga a indexem lomu tenkých vrstev, obsahujících 2at% Ga. Jeluen a kol. [142] popisuje vliv přídavku Ga na vazby v systému Ge-S. Dle dané práce vlivem větší elektronegativity mezi atomy Ga a S budou v Ge-Ga-S systému přednostně vznikat tetraedry GaS_4 a GeS_4 a bude se zvyšovat počet tetraedrických struktur $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$. Toto vysvětluje zvyšující se index lomu s přibývajícím množstvím Ga u

čerstvě připravených tenkých vrstev stejně jako posun KAH do oblastí větších vlnových délek. UV/VIS spektroskopie toto potvrzuje, neboť její výsledky, viz. kapitola 8.4., ukazují posun KAH k vyšším vlnovým délkám.

Charakterizace pomocí EDX však zároveň poukazuje na to, že při tvorbě všech tenkých vrstev došlo k posunu složení, kdy z daných vzorků uniklo průměrně 6at% síry. Práce M. Krbala [35] poukazuje na to, že ke stejnému posunu složení dochází i při přípravě tenkých vrstev systému As-S.

I přes daný posun ve složení však byly tyto tenké vrstvy vybrány pro proces opticky-indukovaného rozpouštění a difúze Ag. Důvodem byly velmi dobrá homogenita daných vrstev a nízká pórovitost jejich povrchu. Bylo předpokládáno, že toto bude důvodem menší oxidace při manipulaci v rámci následujících experimentů.

9. 2. Opticky-indukované rozpouštění a difúze Ag

9.2.1. V závislosti na přibývajícím množství Ga v tenkých vrstvách

Výsledky, popsané v kapitole 8.5.1., poukázaly na několik skutečností.

1. S přibývajícím množstvím Ga v amorfních vrstvách systému Ge-S, stoupá množství rozpuštěného Ag, viz. kapitola 9.2.1.1.
2. S přibývajícím množstvím dopovaného Ag stoupá hloubka jeho difúze a gradace indexu lomu klesá, výjimku tvoří pouze složení s nejnižším obsahem Ga, viz. kapitola 9.2.1.2.
3. S přibývajícím obsahem Ga stoupá schopnost systému lépe difundovat Ag s jeho přibývajícím množstvím, viz. kapitola 9.2.1.3.
4. Proces opticky indukovaného rozpouštění a difúze doprovází proces fotosvětlení, které je patrné především v části tenkých vrstev, kam zatím neprodifundovalo rozpouštěné Ag a projevuje se opakovaně pouze u tenkých vrstev obsahujících Ga, viz. kapitola 9.2.1.4.

9.2.1.1.

Existuje mnoho prací, které se zabývají rozpouštěním Ag v chalkogenidových tenkých vrstvách. Mítкова a Kozický ve svých pracích [106,108] uvádějí, že proces fotoindukované difúze je řízen formací elektricky nabitých center na defektech

v chalkogenidovém skle, které vznikají při expozici světlem a vytvářejí elektrický potenciál mezi chalkogenidovou a kovovou tenkou vrstvou.

Uvažujeme-li přídavek Ga^{III} na místo Ge^{IV} do systému Ge-S, kde se vyskytují převážně kovalentní vazby a proces kovové difúze je řízen počtem poruch v tenké vrstvě, musíme uvažovat také změnu vazebnosti a tudíž i změnu počtu elektricky nabitých center. Ramanova spektroskopie čerstvě připravených tenkých vrstev, viz. Obr. 82, ukazuje, že Ga v reakci se S tvoří tetraedry GaS_4 . Vzhledem k *sp* hybridizaci valenčních orbitalů Ga, které vyplňují pouze 3 elektrony a jeden zůstává prázdný, se autor domnívá, že v tetraedrech GaS_4 je jedna z vazeb mezi Ga a S donor-akceptorová. Tato vazba však není stechiometrická a v blízkosti rozhraní daného materiálu s kovy může působit jako záporně nabitě centrum, které ochotně přijalo e^- proto, aby byl vyrovnán elektronový potenciál na atomu S.

Lze se proto domnívat, že schopnost Ga tvořit se S tetraedry obsahující donor-akceptorovou vazbu zvyšuje počet elektricky nabitých center uvnitř amorfních chalkogenidů. Vzhledem k tomu, že je proces opticky-indukované difúze řízen počtem elektricky nabitých center uvnitř chalkogenidu, se zvýšením jejich počtů se tudíž schopnost materiálu přijímat kovy zvyšuje. Autorem získané výsledky v případě difúze Ag toto potvrzují.

9.2.1.2.

Zvýšení hloubky prodifundovaného Ag v souvislosti s jeho přibývajícím množstvím je výsledkem metodiky přípravy Ag dopovaných tenkých vrstev. Vzhledem k tomu, že bylo Ag dopované v krocích, kdy každý krok obsahoval napaření velmi tenké vrstvy Ag na chalkogenidovou tenkou vrstvu, dále expozici obou tenkých vrstev světlem a později charakterizaci chalkogenidové dopované vrstvy a toto se opakovalo, Ag^+ ionty, které pronikly do chalkogenidové vrstvy v předchozích krocích, byly vždy osvětlovány několikrát. Na příklad pokud uvažujeme atomy Ag, které byly difundovány do chalkogenidu v prvním kroku, pak tyto jsou v druhém a třetím kroku také osvětlovány spolu s ionty Ag^+ z 2. potažmo 3. kroku a podléhají další difúzi, kdy se posunují více do hloubky chalkogenidové tenké vrstvy. Intenzita světla, která dopadá na tyto hlubinné Ag^+ je však menší a jejich difúze je pak určována dobou expozice. Vliv doby expozice na gradaci indexu lomu Ag dopovaných tenkých vrstev je popsán v práci M. Bartoše [21], který uvádí, že se zvyšující se dobou expozice klesá gradace indexu lomu, homogenita chalkogenidové tenké vrstvy se tím pádem zvyšuje a

totéž platí i pro hloubku prodifundovaného Ag.

9.2.1.3.

V případě této práce výsledky ukazují, že při velmi malém přídavku Ga, cca 2at%, působí tento efekt opačně. Důvodem může být skokový posun KAH směrem k větším vlnovým délkám a zvýšení indexu lomu u právě připravených vrstev chalkogenidu ještě před dopováním stříbrem. Se ztmavnutím chalkogenidové tenké vrstvy klesá také množství světla, které působí na Ag⁺ ionty v hloubce, maximální hloubka, kam můžou tyto ionty prodifundovat, tudíž také klesá. Gradace indexu lomu na povrchu se tak při více krokové difúzi postupně zvyšuje. Přitom při malém přídavku Ga je zvýšení počtu elektricky nabitých center ještě stále příliš malé na to, aby toto ovlivňovalo difúzi v hloubce tenké vrstvy. Později se zvýšením obsahu Ga (4at% a 6at% Ga) je další posun KAH, tedy tmavnutí tenkých vrstev, spíše malý, ale počet záporně nabitých center stoupá přímo úměrně s množstvím atomů Ga ve skle. Hlubinná difúze je následně podporována větším množstvím záporně nabitých center a se zvyšující se dobou expozice se hloubka prodifundovaných Ag⁺ iontů opět zvyšuje a gradace indexu lomu naopak klesá.

Práce Yamaguchiho a kol. [42] uvádí, že proces opticky indukované difúze se skládá ze dvou druhů reakcí. První je reakce Ag⁺ iontů s atomy chalkogenidu na rozhraní tenkých vrstev a druhý a je samotná difúze Ag⁺ iontů přes chalkogenid z dopované zóny do té nenadopované. Z daného vychází, že reakce Ag⁺ iontů prostupujících chalkogenidovou vrstvou do hloubky se bude fyzikálně lišit od reakcí na rozhraní tenkých vrstev kov-chalkogenid. Výsledky odlišné gradace indexu lomu v rámci různého obsahu Ga toto potvrzují, neboť v daném případě reakce na rozhraní kov-chalkogenid se plynule zlepšovala s přibývajícím množstvím Ga, což potvrzují výsledky z EDX uvedené v Tab. 8. Hlubinná reakce prostupu Ag⁺ iontů skrze chalkogenidovou tenkou vrstvou se však pro různé obsahy Ga lišila.

9.2.1.4.

Jak ukazují výsledky v kapitolách 8.5.1. a 8.5.2., proces opticky indukovaného rozpouštění a difúze ve všech případech difúze do tenkých vrstev Ge-Ga-S doprovázelo ještě tzv. fotosvětlení, které se objevovalo především v hloubce tenkých vrstev, kam prodifundovalo jen velmi malé množství Ag⁺ iontů nebo zatím ještě žádné. Proces termicky a fotoindukovaného světlení daných tenkých vrstev byl diskutován již

výše. Avšak vzhledem k tomu, že tenké vrstvy Ge-Ga-S byly již předem připraveny jako homogenní, lze se domnívat, že v tomto případě zde bude docházet k přeměně vazeb popisované Loefflerem a kol. [79].

Výjimku v tomto případě tvořily tenké vrstvy systému Ge-S, kde nebylo zaznamenáno fotosvětlení. Jev fotosvětlení doprovázející opticky-indukovanou difúzi Ag do tenkých vrstev Ge-S bylo zaznamenáno v práci Oldalea a Elliotta [36].

Z výše uvedeného vyplývá, že pokud jsou tenké vrstvy systémů Ge-S a Ge-Ga-S připraveny jako nehomogenní nebo částečně nehomogenní a obsahují tudíž více homopolárních vazeb kov-kov případně S-S, než by stechiometricky měly, lze jejich homogenizaci podpořit temperací nebo expozicí vhodným světlem, tím se zvýší počet heteropolárních vazeb Ge-S, případně Ga-S a sníží se počet homopolárních vazeb [82, 110].

Homogenní tenké vrstvy Ge-S a Ge-Ga-S expozicí podléhají dalšímu fotosvětlení, které je popsáno v pracích Loefflera a kol. [79] a Oldalea a Elliotta [36] a doprovází proces opticky-indukované difúze. Dle Loefflera a kol. je dané fotosvětlení způsobeno přeměnou části heteropolárních vazeb Ge-S a Ga-S na homopolární vazby a je reversibilní.

9.2.2. V závislosti na tloušťce chalkogenidové tenké vrstvy

Výsledky uvedené v kapitole 8.5.2., poukazují na výrazný nárůst množství rozpuštěného Ag se zmenšující se tloušťkou chalkogenidové tenké vrstvy. Daná zjištění souhlasí také s prací Valova a kol. [101], která uvádí, že elektrochemický potenciál hmoty stoupá s tím, jak se zmenšují její rozměry. Také Oldale a Elliott [36] uvádí, že ideální poměr mezi tloušťkou chalkogenidové vrstvy a vrstvy Ag pro opticky indukovanou difúzi je 4,55:1.

Vzhledem k tomu, že se zmenšující se tloušťkou tenké vrstvy se také zmenšuje vzdálenost, kterou musí Ag^+ ionty při své difúzi překonat, toto zjištění není překvapivé. Představíme-li si, že jednotlivé tenké vrstvy o tloušťkách 120nm, 70nm a 20nm představují pouze části tlustší chalkogenidové vrstvy, např. 600nm, pak výsledky uvedené v kapitole 8.5.1., konkrétně grafy gradace indexu lomu, ukazují podobný profil jako výsledky maximálního množství rozpuštěného Ag v závislosti na tloušťce vrstev, uvedené na Obr. 75. Výsledky maximálního množství rozpuštěného Ag, které byly obdrženy z EDX, ukazují souhrnné množství Ag v celé tenké vrstvě, ale pokud by

byl brán zřetel na jednotlivé úseky, tedy jednotlivé tenké vrstvičky v rámci celé 600nm vrstvy, pak by obsah Ag směrem od povrchu k větším tloušťkám klesal. To potvrzují také výsledky získané autorem této disertační práce.

Další faktor, který ovlivňuje difúzi Ag, je množství světla, které je účinné pro difúzi v hloubce tenkých vrstev. Čím tenčí je daná vrstva, tím menší je stínění světla na spodní straně tenké vrstvy. Stříbro tím pádem difunduje nejenom ve větším množství, ale má lepší podmínky k tomu, aby snadněji prodifundovalo skrze celou tenkou vrstvu. Takto vzniklé tenké vrstvy by měly být proto homogennější s menší gradací indexu lomu. Výsledky z VASE, které by toto dokázaly, jsou však pro vrstvy o tloušťce 20nm fyzikálně nereálné, neboť gradace pro dané tenké vrstvy je vyhodnocována při vlnové délce 1500nm, což je 75 krát více, než je tloušťka nejtenčích vrstev. Lze se však odkázat na výsledky Mitkové a kol. [108], kde se podařilo nadopovat do 25nm vrstev Ge₂₀S₈₀ až 35at% Ag tepelně indukovanou difúzí a až 43at% Ag opticky indukovanou difúzí.

V případě této práce bylo maximální množství rozpuštěného Ag pro 20nm vrstvy Ge_{34,5}S_{65,5} 31at% a pro stejně tlusté vrstvy Ge₂₈Ga_{6,5}S_{65,5} 32at%. To je o více než 10at% méně než v práci Mitkové a kol. Opticky-indukovaná difúze je však závislá v neposlední řadě také na přesném složení chalkogenidových tenkých vrstev. V práci Mitkové a kol. bylo použito složení, které obsahovalo o 15at% S více, než námi připravené tenké vrstvy. A protože Ag se v tomto případě převážně váže na S a způsobuje tím výrazné zvýšení vazeb typu kov-kov, jak ukazují výsledky na Obr. 83, se zvýšeným obsahem S v chalkogenidové tenké vrstvy by měl být vyšší obsah rozpuštěného Ag.

9.2.3. Další faktory ovlivňující opticky indukovanou difúzi Ag

Mezi další faktory, ovlivňující opticky indukovanou difúzi kovů do chalkogenidových tenkých vrstev lze zařadit intenzitu a vlnovou délku použitého elektromagnetického záření. V práci Oldalea a Elliotta [36] bylo zjištěno, že nejvhodnější je světlo o fotonové energii 4eV, což je přibližně 310nm. V této práci bylo toto potvrzeno při použití dvou expozičních lamp, viz. kapitola 7.8., kdy při použití širokospektrální Hg výbojky o výkonu 600W s maximální intenzitou záření v oblasti žlutého až IČ světla bylo k plné homogenizaci 70nm tenkých vrstev obsahujících Ag potřeba delší doba expozice než při použití Xe lampy s výkonem 1000W jejíž

maximální intenzita se nachází v oblasti modrého až UV záření. Zkrácená doba expozice byla také výsledkem vyššího výkonu Xe lampy.

Jak vychází z prací Mítkové a kol. [106,108], při rozpouštění Ag pomocí tepla, dochází ke zpomalení reakce a množství rozpouštěného Ag je až o 8at% menší, vysoká intenzita Hg výbojky v oblasti IČ byla tudíž dalším nežádoucím faktorem. Velmi důležité bylo použití IČ filtru a případné dochlazování vodou, které nebylo nutné při použití Xe výbojky, kde postačil pouze IČ filtr.

9. 3. Spínání v paměťových celách

9.3.1. Cely ITO

9.3.1.1. Srovnání výsledků spínání cel před a po OIRD

Jak ukazují výsledky, uvedené v kapitole 8.7., existuje zde zřetelný rozdíl ve stabilitě spínání před expozicí, tedy před procesem opticky indukovaného rozpouštění Ag a po něm. Menzel a kol. ve své práci [137] uvádějí, že proces spínání v CB RAM pamětech se odehrává v několika krocích:

1. Oxidace aktivní elektrody a rozpouštění Ag/Cu
2. Migrace Ag/Cu iontů ve směru aplikovaného el. napětí
3. Redukce na inertní elektrodě
4. Tvorba a růst Ag/Cu vlákna redukcí dalších iontů
5. Dosáhnutí vlákna až k aktivní elektrodě a sepnutí systému do stavu ON

Z daného vychází, že pokud je na spínací celu aplikován proces opticky indukované difúze ještě před tím, než cela začne spínat, je vynechán první krok dané reakce. V případě vhodně aplikované difúze to způsobí, že Ag ionty budou v chalkogenidovém elektrolytu rozptýleny rovnoměrně, což urychlí jejich migraci k inertní elektrodě nebo k již tvořícímu se Ag vlákně. Tímto je proces spínání vhodně stabilizován.

Toto potvrzují i výsledky Kozického a kol. v práci [104], které ukazují výrazný rozdíl ve stabilitě spínání cel obsahujících Ag-Ge-S elektrolyt před a po temperaci při

teplotě 300°C. Zatím co cela před temperací ukazuje nestabilní hodnoty R_{OFF} , cela po temperaci ukazuje stabilní výsledky obou odporů R_{ON} a R_{OFF} , přičemž jejich rozdíl se zvyšujícím se počtem cyklů pomalu stoupá.

V případě této disertační práce konstrukce spínacích cel umožnila expozici elektrolytu a po procesu opticky indukovaného rozpouštění a difúze Ag bylo dosaženo podobně stabilních výsledků s mírně zvyšujícím se rozdílem mezi R_{ON} a R_{OFF} v závislosti na zvyšujícím se počtu cyklů. Z daného vychází, že proces opticky indukované difúze Ag proběhl v případě práce Kozického a kol. [104] pomocí temperace, jednalo se tudíž o tepelně indukovanou difúzi, kterou popisuje i již výše uvedená práce Mitkové a kol. [108].

Oba druhy rozpouštění Ag jsou vhodné ke stabilizaci elektrolytu v CB RAM spínacích celách.

9.3.1.2. Srovnání výsledků spínání cel obsahujících Ge-S a Ge-Ga-S elektrolyt

Jak již bylo uvedeno výše, nahrazení germania galiem způsobuje vznik donor-akceptorových vazeb mezi Ga a S v tetraedrech GaS_4 , které jsou jednou ze základních stavebních jednotek daných skel. Tento typ vazby způsobuje vyšší afinitu daného atomu S k tvorbě iontové vazby reakcí s Ag. Jak již uvedla Mitkova ve své práci [106], část rozpouštějícího se Ag je vázáno kovalentní vazbou k přebytku S a má funkci skelného modifikátoru, zatím co část zůstává volně se pohybující ve formě iontů. Množství Ag^+ iontů je tedy závislé na množství poruch v amorfní mřížce tenkých vrstev, které umožňují volný pohyb e^- a kationtů Ag^+ , které se tímto nemůžou pevně vázat na S.

V případě, že je do tohoto systému zavedený určitý počet iontových vazeb mezi Ag a S v tetraedrech $(GaS_4)^-Ag^+$, počet volně pohybujících se iontů Ag^+ stoupá a počet atomů Ag, které jsou kovalentní vazbou pevně vázány na chalkogenidovou skelnou matici, klesá. Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, pro stabilizaci daných cel je vhodné dosáhnout elektrolytu, ve kterém je rovnoměrně rozmístěn velký počet Ag^+ iontů. Zvýší-li se tedy počet volně se pohybujících Ag^+ iontů, stoupá i stabilita spínacích cel. Toto potvrzují také výsledky uvedené v kapitole 8.7.1. B), které ukazují, že nejvyšší stability cel bylo v případě této disertační práce dosaženo u cel ITO, které byly předem exponovány a obsahovaly elektrolyt o složení $Ag-Ge_{28}Ga_{6,5}S_{65,5}$.

9.3.1.3. Další faktory spínání

Jak již R. Waser ve své práci [69] uvádí, redukčně oxidační reakce Ag^+ na anodě, tedy vyredukování vlákna z elementárního Ag a jeho rozpouštění a zpětná reakce Ag se sírou je základem jak pro opticky indukované rozpouštění Ag v amorfních chalkogenidech obsahujících S, tak i pro samotné spínání daných cel. V této disertační práci bylo zjištěno, že v případě daných cel je redukce Ag na anodě mnohem rychlejší a vyžaduje menší budící napětí, než jeho zpětná oxidace a reakce se S. Nejlepších výsledků, viz. kapitoly 8.7.1. A) a B), bylo dosaženo při použití budícího napětí 0,8V v ON stavu a 1,2V v OFF stavu, stejně tak byl počáteční čas ON stavu pouze 1ms, zatím co OFF stav vyžadoval až 100x více. Asymetričnost daných cel byla popsána v mnoha pracích, jako např. [69,100,104,107].

Výsledky z literatury dále uvádějí [100,104,107], že lze dosáhnout celkového rozdílu mezi R_{ON} a R_{OFF} v mezích hodnot 3 až 4 řádů. V případě této disertační práce bylo pro cely ITO dosaženo rozdílu v hodnotách mezi R_{ON} a R_{OFF} pouze v rámci 1 až 2 řádů. Přitom byly výsledky daných rozdílů přibližně stejné jak pro cely obsahující Ge-S elektrolyt tak i pro cely obsahující Ge-Ga-S elektrolyt. Existuje zde pravděpodobnost, že přidavkem Ga do skelného systému elektrolytu to způsobené nebylo.

Bylo zjištěno, že v případě CB RAM spínání hrají důležitou úlohu také rozměrové parametry jednotlivých cel. Zatím co tloušťka elektrolytu a elektrod se při pokusu s ITO celami pohybovala řádově v rámci 10^{-7}m , šířka a délka inertních elektrod určující meze spínání byly 2mm. Mezi těmito parametry existuje rozdíl 4 řádů. Lze se tedy domnívat, že z důvodů nestejněměrnosti daných parametrů, byla během spínání vytvořena velká řada vláken. Přitom zde existuje možnost, že ne všechna by se při OFF stavu musela nutně vypnout. Tímto by došlo k celkovému poklesu rozdílu mezi oběma stavy již po prvních několika cyklech, kdy se cela stabilizuje. Výsledky uvedené v kapitole 8.7.1. skutečně ukazují nestejněměrnost R_{ON} a R_{OFF} v rámci prvních 50-100 sepnutí, po kterých se spínání v ITO celách stabilizuje.

9.3.2. Cely AAO

Možnost vymezení parametrů šířky a délky a jejich převedení do řádů 10^{-7} - 10^{-9}m byla objevena v pracích J. Koláře [111], C. Lianga [112] a D.Ielminiho [145]. J. Kolář

ve své práci [111] uvádí, že cely s využitím AAO membrány vykazují až 6 řádů rozdílu mezi R_{ON} a R_{OFF} , zatím co cely se stejným elektrolytem ovšem neobsahující AAO vykazují pouze rozdíl v rozmezí 2 řádů.

Na základě těchto poznatků byly připraveny cely, obsahující AAO membránu. Postup přípravy je popsán v kapitole 7.9.2. Elektrolyt v daných celách byl následně stabilizován pomocí OIRD. Jako vrchní inertní elektrody byly použity tenké vrstvy z Al o průměru 2nm. Spínání bylo vyzkoušeno s pomocí Al elektrod, dále v místech bez Al elektrod, kdy jako inertní elektrodu sloužil hrot Cu kontaktu zařízení ke spínání. Vše probíhalo bez přístupu světla. V daných místech bez Al elektrod bylo vyzkoušeno také spínání za přítomnosti světla.

9.3.2.1. Výsledky spínání s Al elektrodami

Výsledky spínání v AAO celách s Al elektrodami, které jsou zobrazeny v kapitole 8.7.2. B) ukazují výrazné snížení mezi hodnotami R_{ON} a R_{OFF} . Přitom stabilita cel je zachována, ale je výrazně nižší, než u cel ITO.

Jedno z možných vysvětlení malého rozdílu v odporech ON a OFF stavů je potenciální možnost částečného rozpouštění Al elektrod. To by snížilo celkový odpor v systému, což by se projevilo jako celkové snížení obou hodnot R_{ON} a R_{OFF} . A to bylo prokázáno při porovnání spínání s Al elektrodami a bez nich, viz Obr. 90. a 91. vs Obr. 92. a 93. Zvláště výrazné snížení v hodnotách R_{ON} a R_{OFF} se projevilo u cel s $Ge_{34,5}S_{65,5}$ elektrolytem, kdy při spínání na Cu hrotu se hodnoty pohybují v rozmezí 10^1 - $10^2\Omega$, zatím co při spínání na Al elektrodách se pohybovali v rozmezí 3-4 Ω .

9.3.2.2. Výsledky spínání bez Al elektrod

Výsledky znázorněné v kapitole 8.7.2. A) popisují spínání na Cu hrotu spínacího zařízení. Obr. 90. A Obr. 91. ukazují různé profily spínání pro cely obsahující Ga a bez Ga.

Cely s Ge-S elektrolytem ukazují cyklicky se měnící rozdíl mezi R_{ON} a R_{OFF} . Přitom základní je rozdíl jednoho řádu ohmů, který se s přibývajícím množstvím cyklů snižuje, až dojde k hraniční hodnotě, kdy jsou R_{ON} a R_{OFF} téměř stejné. Následně při dalším cyklu rozdíl v odporech znovu stoupne na původní rozdíl hodnot $10^1\Omega$ u R_{ON} vs. $10^2\Omega$ u R_{OFF} . Toto poukazuje na schopnost regenerace daných cel AAO. Bylo

zjištěno, že k průběhu jednoho takového cyklu je třeba 250-300 cyklů sepnutí.

V práci Gua a kol. [113] je popsán dendrický tvar Ag vlákna, které se tvoří při spínání, také práce [100,114] potvrzují, že při průchodu el. proudu elektrolytem Ag vlákno roste nejen ve směru od jedné elektrodě k druhé, nýbrž také do šířky. Přítomnost dendrických vláken může být příčinou výrazné stability cel ITO. Na rozdíl od nich v AAO celách jsou rozměry vláken omezeny velikostí pórů AAO membrány. Při cyklickém spínání uvnitř jednotlivých pórů tak může docházet k růstu Ag vlákna do šířky. Přitom čím je Ag vlákno širší a stabilnější, tím hůře se rozpouští. Vezmeme-li v úvahu, že hrot Cu elektrody spínacího zařízení je až o několik řádů širší než je šířka jednotlivých cel AAO, pak zde dochází ke spínání mnoha cel zároveň. Dochází zde k rozšiřování mnoha Ag vláken zároveň, přičemž některá se v OFF stavu plně nevypnou. Při velkém počtu cyklů bude postupně docházet ke zmenšování rozdílu v hodnotách R_{ON} a R_{OFF} , až budou všechny právě spínaná vlákna tak široká, že zcela zaplní póry AAO a dojde ke zkratu, při kterém budou hodnoty R_{ON} a R_{OFF} stejné nebo podobné. Autorem získání výsledky toto potvrzují. Avšak schopnost daných cel regenerovat sami sebe, tedy obnovit po další sadě cyklů původní rozdíl v hodnotách R_{ON} a R_{OFF} je zřejmě vlastností charakteristickou pro elektrolyt amorfního systému Ge-S, neboť nebyla pozorována u cel obsahujících Ge-Ga-S elektrolyt, ani u cel obsahujících Ag-S elektrolyt [112].

Naopak u cel obsahujících Ge-Ga-S elektrolyt nedocházelo při prvních 200 cyklů k pravidelnému spínání. To se projevilo až po dvoustém cyklu někdy i po třístém, kdy cely začaly spínat s rozdílem R_{ON} a R_{OFF} v rámci 4 až 6 řádů. Z výše uvedeného vyplývá, že cely s tímto elektrolytem potřebují jistý počet cyklů na to, aby se stabilizovaly, a teprve potom začínají spínat. Potřeba stabilizace jednotlivých cel během prvních 100 až 200 cyklů byla pozorována i při spínání v ITO celách, jejichž hodnoty R_{ON} a R_{OFF} jsou však celkově stabilnější. Daná zjištění jsou ve shodě s prací J. Koláře [111], kde byla popsána menší stabilita AAO cel, používajících elektrolyt z AsS_2 spolu s potenciálem zvětšení rozdílu R_{ON} a R_{OFF} .

9.3.2.3. Reakce na světlo

Při srovnání spínání za asistence světla a bez něj, byl zjištěn posun ve spínání. U cel s Ag/Ge-S elektrolytem, kde docházelo ke spínání především v prvních 10 až 50 cyklech, se začátek spínání posunul nad 10. cyklus, ale stejně tak se i jeho konec

posunul nad 100. cyklus. Bylo zjištěno, že asistence světla spínání nejen posunuje, ale zároveň ho i prodlužuje. Rozdíl mezi hodnotami R_{ON} a R_{OFF} se však nemění. Experiment přitom probíhal na stejné cele a za stejných podmínek.

Vliv světla na Ag dopované tenké vrstvy systémů Ge-S byl popsán v předchozích kapitolách. Současně s elektricky indukovaným procesem tvorby Ag vlákna dochází za přítomnosti světla současně i k rozpouštění aktivní elektrody pomocí OIRD procesu. To může vést k jeho snadnější tvorbě, ale zároveň i k jeho destabilizaci tím, že OIRD bude podporovat nejen rozpouštění aktivní elektrody, ale i již vytvořeného Ag vlákna.

V předchozích kapitolách byla diskutována možnost dendrického růstu Ag vláken do stran, viz. Guo a kol. [113], což znemožňuje jejich plné přerušení v OFF stavu a je jednou z pravděpodobných příčin nízkého rozdílu v hodnotách R_{ON} a R_{OFF} , případně také rychlé terminace cel AAO. Za předpokladu, že přítomnost světla pomocí procesu OIRD indukuje rozpouštění Ag vláken, vysvětlovalo by to posun ve spínání, kdy v prvních 10 cyklech je tvorba vláken procesem OIRD rychle přerušována a nedochází ke spínání. Naopak při větším množství cyklů existuje v dané oblasti již dostatečné množství Ag^+ iontů vhodných k tomu, aby se vytvořilo vlákno nutné k sepnutí do stavu ON. Proces OIRD, který zlepšuje jeho rozpouštění, následně urychlí jeho vypnutí, které je nezbytné k vrácení se do stavu OFF. Cela se tak v prvních 10 až 50 cyklech stabilizuje a pak po nastolení rovnováhy mezi elektricky indukovanou tvorbou vláken a jeho opticky a elektricky indukovaným rozpouštěním začíná pravidelně spínat.

Tato úvaha by také vysvětlovala, proč se opticky indukovaný posun ve spínání projevil pouze u cel obsahujících Ge-S elektrolyt a nikoli u cel obsahujících Ge-Ga-S elektrolyt. Na Obr. 92. a 93. uvedených v kapitole 8.7.2. je patrný rozdíl v jejich spínání. Cely obsahující Ge-Ga-S elektrolyt se při prvních 200. cyklech stabilizují i bez přítomnosti světla a následně začínají spínat, zatím co u cel s Ge-S elektrolytem, které začínají spínat již v 1. až 5. cyklu, dochází k postupnému snižování rozdílů mezi R_{ON} a R_{OFF} , až se jejich hodnoty vyrovnají nebo dokonce i přehodí a po dobu několika dalších cyklů nedochází ke spínání, načež se cela znovu skokem regeneruje a opět začne docházet ke spínání. Toto se následně cyklicky opakuje.

Daná zjištění však nejsou podložena paralelními výzkumy jiných vědců. Chybí velké množství informací o fyzikálních a chemických dějích, které nastávají při spínání za přítomnosti světla. Tato disertační práce poukazuje na možnost jejich dalšího studia.

10. ZÁVĚR

Tato disertační práce shrnuje výzkum amorfních tenkých vrstev systémů Ge-S a Ge-Ga-S jakožto potenciální elektrolyty pro CB RAM paměti.

Výzkum začal přípravou objemových vzorků a tenkých vrstev daných systémů. K přípravě tenkých vrstev byly použity dvě metody přípravy, pulzní laserová depozice a vakuové napařování, při kterém byly použity tři různé lodičky. Bylo zjištěno, že tenké vrstvy připravené vakuovým napařováním nejsou opticky homogenní v tloušťce. K pokusu jejich homogenizace byla proto použita teplota při různých teplotách.

Tenké vrstvy připravené pulzní laserovou depozicí vykazovaly dobrou homogenitu, byly amorfní, a ačkoli u nich došlo k posunu složení, byly vhodné k dalším experimentům. Byl na nich aplikován proces opticky indukovaného rozpouštění a difúze stříbra. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem Ga v tenkých vrstvách, roste i obsah rozpuštěného Ag. V další sadě pokusů bylo také zjištěno, že obsah Ag roste i se zmenšující se tloušťkou tenkých vrstev a to jak u tenkých vrstev bez Ga, tak i u vrstev s maximálním obsahem Ga.

Ve finální fázi výzkumu byly připraveny dva typy paměťových cel. První typ byly cely ITO/Ag-GeS/Ag a ITO/Ag-GeGaS/Ag. Tyto cely vykazovaly menší rozdíl mezi hodnotami R_{ON} a R_{OFF} , jejich spínání však dosahovalo stabilních hodnot i po 1000 cyklech, obzvlášť v celách obsahujících Ga. Dané stability bylo dosaženo expozicí přes transparentní vrstvu ITO a tudíž aplikováním procesu opticky indukovaného rozpouštění a difúze Ag.

Druhý typ paměťových cel byl Ag/AAO-Ag-GeS/Al a Ag/AAO-Ag-GeGaS/Al, kde spínání bylo pomocí AAO membrány převedeno do dimenzí nanorozměrů jak v tloušťce, tak i v ostatních rozměrech. Bylo zjištěno, že tento druh paměti má menší stabilitu, než cely ITO a spíná lépe na Cu hrotu měřícího zařízení. Zároveň bylo zjištěno, že cely Ag/Ag-AAO-GeS/Al vykazují během spínání cyklicky se měnící hodnoty R_{ON} a R_{OFF} . Přitom spínání za asistence světla způsobuje posun. Daný posun nebyl pozorován v celách Ag/AAO-Ag-GeGaS/Al. Bylo zjištěno, že tyto cely se při prvních 200 cyklech stabilizují a následně začínají spínat s rozdílem hodnot R_{ON} a R_{OFF} v rámci 4-6 řádů, přitom mají o něco nižší stabilitu spínání, než vykazovaly cely ITO.

Příprava daných typů paměťových cel poukazuje na další možnosti výzkumu v dané oblasti.

Reference:

- [1] C. Schultz-Sellack; *Annorganic Physics*, 139 (1870)
- [2] R.W.Wood; *Philosophical Magazine*, 3 (1902)
- [3] W.Meyer; *Annorganic Physics*, 31 (1910)
- [4] M.A.Popescu; *Non-Crystalline chalcogenides* (Kluwer academic publishers) 2000
- [5] N.Yoshida, H.Harada, K.Tanaka; *Solid State Ionics*, 95 (1997) 323-326
- [6] B. Bureau, X.H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J.Troles, H. Ma, C. Boussard-plédel, J. Lucas, P. Lucas, D. LeCoq, M.R. Riley, J.H. Simmons; *J. Non-Cryst. Solids*, 345-346 (2004) 276-283
- [7] M. A. Popescu; *J. Optoelectron. Adv. M.*, 7 (2005)
- [8] A.S. Glebov; in R. Fairman, B.Ushkov; *Semiconductor Chalkogenide Glasses III*. (Elsevier) 2004
- [9] K. Tanaka, K. Shimakawa; *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer Science+Business Media) 2011
- [10] M.A. Popescu; in A.V. Kolobov; *Photo-Induced Metastability in a-Semiconductors* (Wiley-VCH) 2006
- [11] H.U. Krebs et al.; *Pulsed Lase Deposition – a Versatile Thin Film Technique*; in B. Kramer: *Advances in Solid State Physics* (Springer-Verlag Berlin) 2003
- [12] R.J. Curry; *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005)
- [13] J.M. Marino a kol.; *Thin Solid Films*, 22 (2000)
- [14] T. Kohoutek, T. Wagner, J. Orava, M. Krbal, J. Ilavsky, M. Vlcek, M. Frumar; *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 529-532
- [15] T. Wágner, T. Kohoutek, Mir. Vlcek, Mil. Vlcek, M. Munzar, M. Frumar; *J. Non-Cryst. Solids*, 326 (2003) 165-169
- [16] C.C. Huang, D.W. Hewak; *Thin Solid Films*, 500 (2006) 247-251
- [17] L. Eckertová; *Fyzika tenkých vrstev* (SNTL) 1973, s.11
- [18] N. Kasálková; *Diplomová práce*, Univerzita Pardubice (2006)
- [19] A.B. Seddon; *J. Non-Cryst. Solids*, 184 (1995) 44-50
- [20] M. Munzar, L. Tichý, H. Tichá; *Curr. Appl. Phys.*, 2 (2002) 181-185
- [21] M. Bartos, T.Wagner, S.Valkova, M.Pavlista, M.Vlček, L.Benes, L.Frumar; *J. Optoelectron. Adv. M.*, 13 (2011) 1442-1446
- [22] J. Orava, T.Kohoutek, T.Wagner, Z.Cerna, M.Vlcek, L.Benes, B.Frumarova, M.Frumar; *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 1951-1954
- [23] M. Vlček; *Kandidátská disertační práce*, VŠCHT Pardubice (1986)
- [24] M. Frumar, M. Vlček, J. Klikorka; *React. Solid*, 5 (1988) 341-349
- [25] K. Tanaka; *J. Non-Cryst. Solids*, 35-36 (1980)1023-1034
- [26] M. Frumar, M.Vlček, Z.Černošek, Z. Polák, T.Wágner; *J. Non-Cryst. Solids*, 213-214 (1997) 215-224
- [27] M. Iijima, Y. Mita; *Solid State Commun.*, 24 (1977) 665-667
- [28] H. Hamanaka, K. Tanaka, S. Iizima; *Solid State Commun.*, 33 (1980) 355-357
- [29] P. Knotek, L.Tichy, D. Arsova, Z.G.Ivanova, H.Ticha; *Mater. Chem. Phys.*, 119 (2010) 315-318
- [30] S. H. Messaddeq, M.S.Li, S.Inoue, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq; *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8738-8744
- [31] M. T. Kostyshin, E.V. Mikhajlovskaya, P.F. Romanenko; *Sov. Phys.-Sol. State*, 8 (1966)
- [32] K. Tanaka; *J. Non-Cryst. Solids*, 170 (1994) 27-31
- [33] M. Mitkova. M.N. Kozicki; *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 866-872

- [34] T. Wagner, M. Frumar, in A.V. Kolobov; *Photo-Induced Metastability in a-Semiconductors* (Wiley-VCH) 2006
- [35] M. Krbal; *Disertační práce*, Univerzita Pardubice (2006)
- [36] J.M. Oldale, S.R. Elliott; *J. Non-Cryst. Solids*, 128 (1991) 255-268
- [37] J.-H. S. Rennie, S.R. Elliott; *J. Non-Cryst. Solids*, 97-98 (1987) 1239-1242
- [38] V.M. Lyubin, A.V. Kolobov; *J. Non-Cryst. Solids*, 90 (1987) 489-495
- [39] H. Kokado, I. Shimizu, E.Inoue; *J. Non-Cryst. Solids*, 20 (1976) 131-139
- [40] M. Frumar, T. Wagner; *Curr. Opin. Solid St. M.*, 7 (2003) 117-126
- [41] M. Mitkova, M.N. Kozicki, H.C. Kim, T.L. Alford; *Thin Solid Films*, 449 (2004) 248-253
- [42] M. Yamaguchi, I. Shimizu, E.Inoue; *J. Non-Cryst. Solids*, 47 (1982) 341-354
- [43] S. Stehlik a kol.; *J. Phys. D Appl. Phys.*, 45 (2012)
- [44] M. Kalyva, A.Siokou, S.N.Yannopoulos, T.Wagner, J.Orava, M.Frumar; *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 1844-1848
- [45] J. Orava, T.Wagner, M.Krbal, T.Kohoutek, M.Vlcek, P.Klepetek, M.Frumar; *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 533-539
- [46] D. Fasquelle, J.C. Carru, C. Renard; *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 1120-1125
- [47] M.N. Kozicki, M. Mitkova; *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 567-577
- [48] S. Stehlik, P. Knotek, T.Wagner, V. Zima, M.Bartos, S.O.Kasap, M.Frumar ; *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 2054-2058
- [49] A.J. Dekker; *Fyzika pevných látek* (Academia Praha) 1966, s. 172
- [50] E. Warburg; *Annalen der Physik*, 249 (1881) 141-164
- [51] K. Tanaka, E. Maruyama, T. Shimada, H. Okamoto; *Amorphous Silicon* (Wiley – VCH) 1999
- [52] A. Pradel, M. Ribes; *J. Solid State Chem.*, 96 (1992) 247-257
- [53] A Pradel, M. Ribes; *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133 (1991) 1063-1067
- [54] A. Pradel, M. Ribes; *J. Non-Cryst. Solids*, 172-174 (1994) 1315-1323
- [55] M. D. Ingram, A. H. J. Robertson; *Solid State Ionics*, 94 (1997) 49-54
- [56] A. Bunde, P. Maass; *Physica A*, 200 (1993) 80-94
- [57] S. R. Elliott; *J. Non-Cryst. Solids*, 160 (1993) 29-41
- [58] A. Bunde, M. I. Ingram, P. Maass; *J. Non-Cryst. Solids*, 172-174 (1994) 1222-1236
- [59] E. Bychkov; *Solid State Ionics*, 180 (2009) 510-516
- [60] S. Etienne, J.Perez, S.Peytavin, M.Ribes; *J. Solid State Chem.*, 92 (1991) 27-38
- [61] E. Bychkov, V.Tsagel'nik, Yu.Vlasov, A.Pradel, M.Ribes; *J. Non-Cryst. Solids*, 208 (1996) 1-20
- [62] B. Durand, G.Taillades, A.Pradel, M.Ribes, J.C.Badot, N. Belhadj-Tahar; *J. Non-Cryst. Solids*, 172-174 (1994) 1306-1314
- [63] S. Stehlik, J.Kolar, M.Bartos, M.Vlcek, M.Frumar, V.Zima, T.Wagner; *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1625-1630
- [64] M. Kawasaki, J.Kawamura, Y. Nakamura, M.Aniya; *Solid State Ionics*, 123 (1999) 259-269
- [65] F. Salam, S.Sh.Soulayman, J. C. Giuntini, J. V. Zanchetta; *Solid State Ionics*, 83 (1996) 235-243
- [66] S. R. Ovshinski; *Electronics*, 32 (1959)
- [67] A. E. Owen, J. M. Robertson; *IEEE Transactions on Electron Devices*, 20 (1973) 105-122
- [68] S. R. Ovshinski, H. Fritzsche; *IEEE Transactions on Electron Devices*, 20 (1973) 91-105
- [69] R. Waser, M. Aono; *Nat. Mater*, 6 (2007) 833-840
- [70] Y. Ledemi, S.H. Messaddeq, I.Skhripachev, S.J.L.Ribeiro, Y.Messaddeq; *J. Non-*

- Cryst. Solids*, 355 (2009) 37-42
- [71] E. Bychkov, M.Miloshova, D.L.Price, C.J.Benmore, A.Lorriaux; *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 63-70
- [72] T. H. Lee, S.I.Simdyankin, J.Hegedus, J.Heo, S.R.Elliott; *Phys. Rev. B*, 81 (2010)
- [73] A. M. Loireau-Lozac's, F. Keller-Besrest, S. Bénazeth; *J. Solid State Chem.*, 123 (1996) 60-67
- [74] A. Feltz, A. Krautwald; *Ztschr. Chem.*, 19 (1979)
- [75] K. Abe, H. Takebe, K. Morinaga; *J. Non-Cryst. Solids*, 212 (1997) 143-150
- [76] D. Reso, M. Silinskas, M.Lisker, E.P.Burte; *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 1511-1515
- [77] J. Fu et al.; *Physica B*, 407 (2012) 2340-2343
- [78] S. Valkova et al.; *J. Optoelectron. Adv. M.*, 113 (2011) 1553-1558
- [79] P. Loeffler et al.; *J. Non-Cryst. Solids*, 232-234 (1998) 526-531
- [80] Z. G. Ivanova; *Thin Solid Films*, 256 (1995) 257-261
- [81] A. Vidourek, L. Tichý, M. Vlček; *Mater. Lett.*, 32 (1997) 241-245
- [82] L. Tichý, H.Tichá, J.Blecha, M.Vlček; *Mater. Lett.*, 17 (1993) 268-273
- [83] P. Knotek, M.Kincl, L.Tichy, D.Arsova, Z.G.Ivanova, H.Ticha; *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 2850-2857
- [84] F. Wang, W.P.Dunn, M.Jain, C. DeLeo, N.Vicker, R. Savage, X. Jin, S. Mamedov, P. Boolchand; *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 978-981
- [85] S. Stehlik, J.Kolar, M.Bartos, M.Vlcek, M.Frumar, V.Zima, T.Wagner; *Solid State Ionics*, 179 (2008)1625-1630
- [86] M. Mitkova, M. N. Kozicki; *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 866-872
- [87] E. Bychkov, A.Bychkov, A.Pradel, M.Ribes; *Solid State Ionics*, 113 (1998) 691-695
- [88] I. V. Kityk, K.Ozga, J.Ren, T.Wagner, M.Frumar; *Laser Phys.*, 18 (2008) 780-782
- [89] G. Dong, H.Tao, X.Xiao, C.Lin, X.Zhao, S.Gu; *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 1804-1810
- [90] R. Kitagawa, H. Takebe, M. Kuwabara; *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 2643-2646
- [91] E. Robinel, B. Carette, M. Ribes; *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983) 49-58
- [92] A. Feltz; *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (VCH Weinheim) 1993
- [93] J. Zavadil, P. Kostka, J. Pedlikova, Z.G.Ivanova, K.Zdanský; *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 2355-2359
- [94] Y. B. Shin, J. Heo; *J. Non-Cryst. Solids*, 256-257 (1999) 260-265
- [95] Z. G. Ivanova, E.Cernoskova, Z.Cernosek; *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 1260-1262
- [96] N. Chbani, A. Ferhat, A. M. Loireau-Lozac's, J. Dugué; *J. Non-Cryst. Solids*, 231 (1998) 251-256
- [97] K. Tanaka; *J. Non-Cryst. Solids*, 137-138 (1991) 1-10
- [98] P. J. S. Ewen; in A.V. Kolobov; *Photo-Induced Metastability in a-Semiconductors* (Wiley-VCH) 2006
- [99] V. Sousa; *Microelectron. Eng.*, 88 (2011) 807-813
- [100] M. N. Kozicki, M. Mitkova; *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 567-577
- [101] I. Valov a kol.; *Nanotechnology*, 22 (2011)
- [102] W. Lu, D.S. Jeong, M.Kozicki, R.Waser; *MRS Bull.*, 37 (2012) 124-130
- [103] M. Kund a kol.; *IEEE* (2005)
- [104] M. N. Kozicki, M.Park, M.Mitkova; *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 4 (2005) 331- 338
- [105] F. Wang, W.P. Dunn, M.Jain, C. De Leo, N.Vickers; *Solid State Electron*, 61

- (2011) 33-37
- [106] M. Mitkova, M. N. Kozicki; *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302 (2002) 1023-1027
- [107] M. Balakrishnan et al.; *J. Optoelectron. Adv. M.*, 9 (2007)
- [108] M. Mitkova, M.N.Kozicki, H.C.Kim, T.L.Alford; *Thin Solid Films*, 449 (2004) 248-453
- [109] H.Masuda, H.Yamada, M.Satoh, H.Asoh, M.Nakao, T.Tamamura; *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 2770
- [110] T. Kawaguchi, S. Maruno, K. Masui; *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96 (1987) 777-784
- [111] J. Kolar, J.M.Macak, K.Terabe, T.Wagner; *J. Mater. Chem. C*, 349 (2014) 349-355
- [112] C. Liang, K.Terabe, T.Hasegawa, R.Negishi, T.Tamura, M.Aono; *Small*, 10 (2005) 971-975
- [113] X. Guo, C. Schindler; *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007)
- [114] M. Mitkova, M. N. Kozicki, P. Aberouette; *J. Non-Cryst. Solids*, 326 & 327 (2003)
- [115] T. Kawaguchi, S. Maruno; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (1988) 2199-2204
- [116] J. van den Hurk, I. Valov, R. Waser; *Thin Solid Films*, 527 (2013) 299-302
- [117] T. Kawaguchi, K. Masui; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, (1987) 15-21
- [118] S. Maruno, S. Ban; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, (1980) 97-101
- [119] T. Kawaguchi, S. Maruno; *J. Non-Cryst. Solids*, 77 & 78 (1985) 1157-1160
- [120] C. Lin, H. Tao, R.Pan, X.Zheng, G.Dong, H.Zang, X.Zhao; *Chem. Phys. Lett.*, 460 (2008) 125-128
- [121] G. Y. Davydyuk a kol.; *J. Phys. Chem. Solids*, 73 (2012) 439-443
- [122] J. Eneva a kol.; *J. Mater. Sci. – Mater. El.*, 10 (1999) 529-531
- [123] C. Rivero, P.Sharek, W.Li, K.Richardson, A.Schulte, G.Braunstein, R.Irvin, V.Hamel, K.Turcotte, E.Knystautas; *Thin Solid Films*, 425 (2003) 59-67
- [124] A. V. Rode; *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) 481-485
- [125] A. Ganjoo, H.Jain, C.Yu, R.Song, J.V.Ryan, J.Irudayaraj, Y.J.Ding, C.G.Pantano; *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 584-588
- [126] A. Pope, A.Schulte, Y.Guo, L.K.Ono, B.R. Cuenya, C.Lopez, K.Richardson, K.Kitanovski, T.Winningham; *Vib. Spectrosc.*, 42 (2006) 249-253
- [127] M. V. Shevchuk, V.V:Atuchin, A.V:Kityk, A.O.Fedorchuk, Y.E.Romaniuk, S.Cales, O.M.Yurchenko, O.V.Parasyuk; *J. of Cryst. Growth*, 318 (2011) 708-712
- [128] V. Petrov, V.Badikov, G.Shevyrdyaeva, V.Panyutin, V.Chizhikov; *Optical Materials*, 26 (2004) 217-222
- [129] Y. Somemura, A. Yoshikawa, I. Utsugi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, (1992) 3712-3715
- [130] J. Kolář; *Disertační práce*, Univerzita Pardubice (2013)
- [131] M. Bartoš; *Disertační práce*, Univerzita Pardubice (2011)
- [132] X. F. Wang, X.J.Zhao, Z.W.Wang, H.T.Guo, S.X.Gu, J.G.Yu, C.L.Liu, Q.H.Gong; *Mater. Sci. Eng. B – Adv.*, 110 (2004) 38-41
- [133] T. Wágner, G. Dále, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, V. Perina; *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 7758
- [134] T. Ogawa, M. Wakaki, S. Tatum, Y. Miyaniishi, J. Lee, *Proc. SPIE*, 2778 (1996) 275
- [135] R. Tomova, J. Assa, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, *J. Non-Cryst. Solids*, 260 (1999) 195
- [136] R. Tomova, G. Spassov, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269 (2000) 985
- [137] S.Menzel, S.Tappertzhofen, R.Waser, I.Valov; *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 15 (2013) 6945-6952

- [138] D.Ielmini, C.Cagli, F.Nardi, Y.Zhang; *J. Phys. D – Appl. Phys.*, 46 (2013)
- [139] J.M. González-Leal, R.Prieto-Alcón, M.Stuchlik, M.Vlček, S.R.Elliott, E. Márquez; *Opt. Mater.*, 27 (2004) 147-154
- [140] M. Balakrishnan, M.N. Kozicki, C.D. Poweleit, S. Bhagat, T.L. Alford, M.Mitkova; *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 1454-1459
- [141] S.Valkova; *Diplomová práce*, Univerzita Pardubice (2010)
- [142] C.Julien, S.Barnier, M.Massot, N.Chbani, X.Cai, A.M.Loireau-Lozac's, M.Guittard; *Mater. Sci. Eng.* 22 (1994) 191-200
- [143] J.Orava, T.Wagner, J.Šik, J.Přikryl, M.Frumar, L. Beneš; *J. Appl. Phys.*, 104 (2008)
- [144] A. Gradys; *Polymer*, 108 (2017) 383-394
- [145] D.Ielmini, C.Cagli, F.Nardi, Y.Zhang; *J. Phys. D – Appl. Phys.*, 46 (2013)
- [146] Y.Kawamoto, S.Tsuchihashi; *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 626-627
- [147] <http://www.adeptotech.com/>
- [148] L. Tichý, H. Tichá, J. Blecha, M.Vlček; *Mater. Lett.*, 17 (1993) 268-273

Seznam publikací:

Publikace spojené s disertací:

Electrochemical metallization cells based on Ag-Ge-S and Ag-Ge-Ga-S electrolytes

S. Valkova, T. Wagner, M. Krbal, J. Prikryl;
Chalcogenide letters, ISSN 1584-8663 (2016)

Optical properties of silver doped amorphous films of composition $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ and $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$

M. Bartos, T. Wagner, S. Valkova, M. Pavlista, M. Vlcek, L. Beneš, M. Frumar
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; Vol. 13, No. 11-12, ISSN 14544164
(2011) 1442 – 1446

Ostatní publikace:

Silver environment and covalent network rearrangement in GeS_3 -Ag glasses

L. Rátkai, I. Kaban, T. Wágner, J. Kolár, S. Valková, I. Voleská, B. Beuneu, P. Jóvári
Journal of Physics: Condensed Matter, 25, ISSN 0953-8984 (2013) 454210

Optically-Induced diffusion and dissolution of Ag into thin films of $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}$

S. Valková, T. Wágner, M. Bartoš, M. Pavlišta, J. Prikryl, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; Vol. 13, No. 11-12, ISSN 14544164
(2011) 1553 – 1558

Seznam příspěvků na českých a mezinárodních konferencích:

T. Wágner, B. Zhang, S. Valkova, M. Fraenkl, M. Krbal, M. Frumar, G. Chen
IONIC CONDUCTIVE CHALCOGENIDE films FOR Nanoscale memories. 12th
International Conference „Solid State Chemistry 2016“, 18.-23. 9. 2016, Prague –
přednáška

Wagner T., Zhang B., Valkova S., Fraenkl M., Krbal M., Frumar M., Chen G.
Chalcogenide glass films FOR Nanoscale memories, 20th Int. Conf. ISNOG 2016, Niznij
Novgorod, Rusko, 21-26. 7. 2016 – přednáška

S. Valkova, T. Wagner, H. Příkryl, J. Kolář, M. Krbal, M. Vlček, L. Beneš
PMC cells with Ge-S and Ge-Ga-S electrolytes
International Days of Materials Science – ReAdMat, Pardubice, 16.-17.9.2014 - přednáška

S. Valkova, T. Wágner, M. Pavlišta, J. Příkryl, M. Vlček, L. Beneš, M. Krbal
Opticky indukovaná difúze Ag do tenkých amorfních vrstev systému Ge-Ga-S
66. sjezd chemických společností 2014, Ostrava, 7.-10.9.2014 – přednáška

S. Valkova, T. Wagner, L. Strizik, M. Vlcek, L. Benes, M. Bartos
Ag doping of thin films of $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$: What we know about it
International Days of Materials Science – ReAdMat, Winter seminar 2014, Pardubice,
12.2.2014 – přednáška

S. Valkova, T. Wágner, M. Pavlišta, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš
Dopování Ag do tenkých vrstev $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$
Odborný seminář doktorandů-Anorganické nekovové materiály (ANM), Praha, 12-
13.2.2014 - přednáška

S. Valkova, T. Wagner, L. Strizik, M. Vlcek, L. Benes, M. Bartos
Ag doped thin films of $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ as an electrolyte for CBRAM memories
International Days of Materials Science - ReAdMat 2013, Pardubice, 24.-25.9.2013 –
poster

S. Valkova, T. Wagner, L. Strizik, M. Vlcek, L. Benes, M. Bartos
Optically-Induced doping of Ag into thin films of $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$
Advanced Study Institute „Nanomaterials and Nanoarchitectures“ (ASI NATO), Cork,
Irsko, 30.6.-7.7.2013 – poster

S. Valková, T. Wágner, M. Pavlišta, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš
Opticky indukovaná difúze Ag do tenkých vrstev $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$
Odborný seminář doktorandů-Anorganické nekovové materiály (ANM), Praha, 5.2.2013 –
přednáška

T. Wágner, J. Kolář, S. Valkova, I. Voleská, M. Krbal, J. Macák, M. Frumar
Electrochemical metalization cells big step from nanoionics to nanoelectronics
International Days of Materials Science-ReAdMat 2012, Pardubice, 24.-25.9.2012 -
přednáška

S. Valkova, T. Wágner, M. Bartoš, M. Pavlišta, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar

Thin films of $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ and possibility of doping of Ag into them
International Days of Materials Science-ReAdMat 2012, Pardubice, 24.-25.9.2012 – poster

T. Wagner, D. Patil, S. Valkova, I. Voleska, J. Kolar, V. Zima, J. Akola, R.O.Jones, P. Jóvári, I. Kaban, S. Yannopoulos, S. Stehlik, M.Frumar
Ag-containing chalcogenide glasses, their structure, properties and potential applications
18th international symposium on non-oxide and new optical glasses (ISNOG 2012), Saint Malo (Francie), 1.-5.7.2012 - přednáška

S.Valkova, T. Wágner, M. Bartoš, J. Přikryl, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar
Preparation and optical properties of thin films of the systém $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$
18th international symposium on non-oxide and new optical glasses (ISNOG 2012), Saint Malo (Francie), 1.-5.7.2012 – poster

S.Valkova, T. Wágner, M. Bartoš, M. Pavlišta, J. Přikryl, Mil. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar, Preparation of thin films of $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$ and their optical properties
10th International Conference on Solid State Chemistry (SSC 2012), Pardubice, 10.-14.6.2012 - přednáška

M. Bartos, T. Wagner, S. Valkova, M. Pavlista, Mil. Vlcek, L. Benes, M. Frumar
Optical properties of silver doped thin films of the system Ge-Ga-S
10th International Conference on Solid State Chemistry (SSC 2012), Pardubice, 10.-14.6.2012 – přednáška

S.Valkova, T. Wágner, M. Bartoš, M. Pavlišta, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar
Struktura a vlastnosti tenkých amorfních vrstev systému $\text{Ge}_{28-x}\text{Ga}_x\text{S}_{72}$
XVII. odborný seminář doktorandů-Anorganické nekovové materiály (ANM), Praha, 8.2.2012 - přednáška

M. Bartoš, T. Wágner, S. Valková, M. Pavlišta, M. Vlček, L. Beneš, M. Frumar
Optické vlastnosti stříbrem dotovaných tenkých vrstev o složení $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$ a $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_6\text{S}_{72}$ připravených metodou PLD
XVII. odborný seminář doktorandů-Anorganické nekovové materiály (ANM), Praha, 8.2.2012 – přednáška

S. Valkova, T. Wágner, M. Bartoš, J. Přikryl, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar; Optical properties of thin films of Ge-Ga-S systém, International Days of Materials Science 2011, Pardubice, Czech Republic, 15. – 16. 9. 2011 - přednáška

S.Valková, T. Wágner, L. Vítková, M. Vejchodová, M. Frumar; Podpora odborného vzdělávání a rozvoje vědeckovýzkumného týmu centra materiálového výzkumu na Univerzitě Pardubice, 63. sjezd českých a slovenských chemických společností, 5.-9.9.2011 Vysoké Tatry - přednáška

S. Valková, T. Wagner, M. Bartoš, M. Pavlišta, J. Přikryl, M. Vlček, L. Beneš, B. Frumarová, M. Frumar; Tenké vrstvy systému Ge-Ga-S, 63. sjezd českých a slovenských chemických společností, 5.-9.9.2011 Vysoké Tatry – poster

T. Wagner, S. Stehlik, M. Bartos, S. Valkova, I. Voleska, J. Kolar, V. Zima, J. Akola, R. O. Jones, M. Frumar, Ag-conducting Chalcogenide Glasses, Their Properties Important for

Potential Application as Conductive-bridge-memory Materials, ICANS 24 (24 th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semoconductors, Nara, Japan, 21. – 26. 7. 2011 - přednáška

S.Valková, T. Wágner, M. Bartoš, J. Příkryl, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar; Optically-Induced diffusion and dissolution of Ag into thin films of $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}$, ANC5-5th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, 26.6.-1.7. 2011 - Bucharest-Magurele, Romania - přednáška

M.Bartoš, S.Valkova, M. Pavlišta, T.Wágner, M. Frumar; Optical properties of silver doped amorphous films of system Ge-Ga-S, ANC5-5th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, 26.6.-1.7.2011 - Bucharest-Magurele, Romania – přednáška

S. Valková, T. Wágner, M. Bartoš, J. Příkryl, M. Vlček, B. Frumarová, L. Beneš, M. Frumar ; Opticky indukované rozpouštění Ag do tenkých amorfních vrstev systému $(\text{GeS}_2)_{0,8}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0,2}$; Anorganické nekovové materiály, VŠCHT, Praha, 9. 2. 2011, str. 20, 978-80-7080-775-0 – přednáška

Odborné stáže:

Institute: Institute of Chemical Engineering and High Temperature Processes, Patras, Řecko

Garant: Spyros N. Yannopoulos Ph.D.

Délka stáže: 3 týdny (7.5.-25.5. 2012)

Institute: Université de Rennes 1, Rennes, Francie

Garant: Dr. Jean-Luc Adam

Délka stáže: 1 týden (26. 5. - 31. 5. 2013)