

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava a charakterizace tenkých vrstev Si_3N_4

Diplomová práce

2024

Bc. Kamil Bečvář

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kamil Bečvář**
Osobní číslo: **C22403**
Studijní program: **N0531A130013 Polygrafie**
Téma práce: **Příprava a charakterizace tenkých vrstev Si₃N₄**
Téma práce anglicky: **Preparation and characterization of Si₃N₄ thin films**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na materiály s fázové změnou
2. Literární rešerše zaměřená na přípravu a charakterizaci tenkých vrstev Si₃N₄
3. Příprava tenkých vrstev Si₃N₄ magnetronovým napařováním a jejich charakterizace

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Marek Bouška, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky
Školitel diplomové práce: **doc. RNDr. Petr Janíček, Ph.D.**
Ústav aplikované fyziky a matematiky
Datum zadání diplomové práce: **15. února 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **3. května 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava a charakterizace tenkých vrstev Si₃N₄ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29. 4. 2024

Kamil Bečvář v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu své práce panu doc. Ing. Markovi Bouškovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, čas který mi během vypracování diplomové práce věnoval a pomoc s měřeními. Rovněž chci poděkovat Ing. Janu Gutwirthovi, Ph.D., za pomoc při depozici vzorků. Děkuji i své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá materiály s fázovou změnou a jejich ochranou pomocí krycí vrstvy. Teoretická část se věnuje samotným materiálům, jejich vlastnostem, fázovým přechodům mezi nimi a jejich využití. Představuje také depoziční techniky pro přípravu tenkých vrstev těchto materiálů. Experimentální část popisuje přípravu a charakterizaci vrstev Si_3N_4 pro ochranu materiálů s fázovou změnou. Vrstvy byly vytvořeny pomocí magnetronového naprašování a analyzovány spektroskopickou elipsometrií s proměnným úhlem dopadu, infračervenou spektroskopií, skenovací elektronovou mikroskopií s energiově disperzním analyzátozem a mikroskopií atomárních sil.

KLÍČOVÁ SLOVA

materiály s fázovou změnou, tenké vrstvy, magnetronové naprašování, Si_3N_4

TITLE

Preparation and characterization of Si_3N_4 thin films

ANNOTATION

The master's thesis deals with phase change materials and their protection through a capping layer. The theoretical part deals with the materials themselves, their properties, phases, transition between them, and their use. It also presents deposition techniques for the preparation of thin films of these materials. The experimental part describes the preparation and characterization of Si_3N_4 layers for the protection of phase change materials. The layers were formed by magnetron sputtering and analyzed by variable angle spectroscopic ellipsometry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy with an energy dispersive spectrometer, and atomic force microscopy.

KLÍČOVÁ SLOVA

phase change materials, thin films, magnetron sputtering, Si_3N_4

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	Historie	12
2.2	Materiály s fázovou změnou (Phase Change Materials)	12
2.2.1	Fázové změny	13
2.2.2	Způsob krystalizace	14
2.2.3	Vliv tloušťky vrstvy na vlastnosti	15
2.2.4	Používané materiály s fázovou změnou	17
2.3	Využití PCM	21
2.3.1	Optické disky	22
2.3.2	PCRAM	24
2.4	Techniky přípravy tenkých vrstev	26
2.4.1	Chemická depozice z plynné fáze	26
2.4.2	Fyzikální depozice	27
2.5	Ochranná vrstva Si ₃ N ₄	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1	Použité experimentální metody	33
3.1.1	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	33
3.1.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS)	35
3.1.3	Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (VASE)	37
3.1.4	Infračervená spektroskopie	39
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
4.1	Příprava vrstev	44
4.1.1	Substráty	44
4.1.2	Depozice	44
4.2	Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (VASE)	45

4.3	Infračevená spektroskopie	48
4.3.1	Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem (SEM + EDS)	50
4.4	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	52
5	ZÁVĚR.....	53
6	POUŽITÁ LITERATURA	54

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Snímek PCM z transmisní elektronové mikroskopie (upraveno z [1])	13
Obrázek 2: Teplotní profil krystalizace a amorfizace (upraveno z [7])	14
Obrázek 3: Trojúhelník složení (upraveno z [7])	15
Obrázek 4: Závislost měrného odporu na teplotě (upraveno z [11])	16
Obrázek 5: Struktura jednotlivých fází GST (Ge – červená, Sb – žlutá, Te – červená) (upraveno z [15])	18
Obrázek 6: Závislost odporu na teplotě PCM o různém složení [14].	21
Obrázek 7: Struktura optického disku (upraveno z [7])	24
Obrázek 8: Hříbová buňka PCRAM (upraveno z [32])	25
Obrázek 9: Schéma pulsní laserové depozice (upraveno z [42])	28
Obrázek 10: Schematické znázornění principu naprašování (upraveno z [45])	29
Obrázek 11: Rozložení režimů AFM v závislosti na vzdálenosti hrotu od vzorku.	34
Obrázek 12: Interakční objem vzorku (modrá oblast) a vznikající signály elektronové mikroskopie	36
Obrázek 13: Stavy polarizace elektromagnetického záření: a) lineární polarizace; b) kruhová polarizace; c) eliptická polarizace (upraveno z [63])	38
Obrázek 14: Závislost potenciální energie na vzdálenosti atomů (upraveno z [66])	41
Obrázek 15: Typy vibrací v IČ spektroskopii	42
Obrázek 16: Spektrální závislost Δ na vlnové délce pro úhly dopadu 65° , 70° a 75°	46
Obrázek 17: Spektrální závislost Ψ na vlnové délce pro úhly dopadu 65° , 70° a 75°	46
Obrázek 18: Závislost tloušťky vrstev na době depozice	47
Obrázek 19: Závislost indexu lomu na vlnové délce	48
Obrázek 20: Infračervené spektrum s pásem SiO_2 s maximem při 1052 cm^{-1} (upraveno z [71])	49
Obrázek 21: Infračervené spektrum s pásem Si-N (převzato z [72])	49
Obrázek 22: Snímky Si_3N_4 ze SEM	50
Obrázek 23: Snímek Si_3N_4 z AFM	52

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Depoziční parametry tenkých vrstev Si_3N_4	45
Tabulka 2: Zastoupení prvků ve vrstvách Si_3N_4 v at. %	51

1 ÚVOD

Materiály s fázovou změnou (phase change materials – PCM) představují hojně zkoumanou skupinu chalkogenidových slitin. Vyskytují se ve dvou základních stavech – krystalickém a amorfním. Mezi těmito stavy lze rychle a reverzibilně přepínat pomocí optického nebo elektrického signálu. Právě optické a elektrické vlastnosti odlišují obě fáze. Velkého rozdílu v elektrickém odporu a reflektivitě mezi jednotlivými fázemi se využívá v paměťových mediích, jako jsou optické disky nebo paměti PCRAM, kde tvoří záznamovou vrstvu pro ukládání dat. Jedná se o nevolatilní paměti, které dokáží uchovat data i po odpojení od zdroje elektrického proudu a zvládnou velké množství přepínacích cyklů.

PCM jsou aplikovány ve formě tenkých vrstev s tloušťkou v rozmezí od jednotek nanometrů až po jednotky mikrometrů. Nanášeny na různé substráty jsou pomocí depozičních technik, které je možné rozdělit na dvě základní skupiny – fyzikální (PVD) a chemické (CVD). Vlastnosti výsledné vrstvy závisí právě i na způsobu depozice a tloušťce vrstvy. Zlepšení vlastností je možné provést dopováním vhodnými prvky (např. měď, zinek, stříbro nebo dusík).

Teoretická část této práce se zabývá materiály s fázovou změnou. Charakterizuje jednotlivé fáze a přechody mezi nimi, tedy způsoby krystalizace a co je ovlivňuje. Představuje konkrétní materiály, které jsou pro tyto aplikace používány (především GST). Popisuje optické a elektrické vlastnosti a jak je ovlivňuje dopování dalšími prvky. Rozebírá depoziční techniky, které jsou pro přípravu tenkých vrstev používány.

Experimentální část se zaměřuje na vrstvu Si_3N_4 , která by měla sloužit jako ochranná vrstva právě pro materiály s fázovou změnou. Je zde popsána příprava magnetronovým naprašováním a charakterizace této vrstvy pomocí vhodných technik jako jsou spektroskopická elipsometrie, infračervená spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním analyzátozem nebo mikroskopie atomárních sil.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie

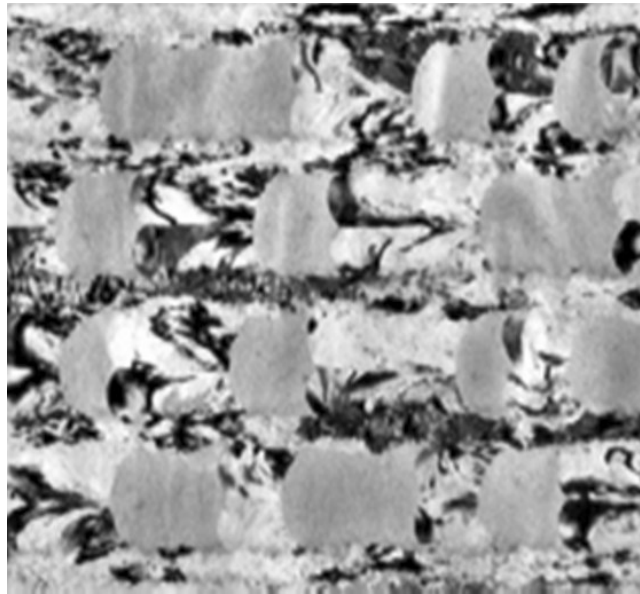
Výzkum optických paměťových médií s fázovou změnou začal již před mnoha lety. V roce 1968 objevil Stanford Robert Ovshinsky rychlý a vratný přechod mezi vysoce odporovým (neuspořádaná struktura) a vodivým stavem (uspořádaná struktura) v chalkogenidových materiálech vyvolaný elektrickým polem [1]. Brzy poté přišel Feinleib a spol. [2] na to, že je možné reverzibilní fázové přechody mezi amorfni a krystalickou fází vyvolat krátkými laserovými pulzy v materiálu se složením $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$. Bylo zjištěno, že tím dojde k velké změně reflektance v důsledku rozdílných indexů lomu obou fází. K velkému pokroku došlo v roce 1983, kdy Clemens [3] realizoval pomocí Te filmů ($\text{Te}_{96,8}\text{As}_{3,0}\text{Ge}_{0,2}$) s tlustými krycími vrstvami reverzibilní optické úložiště s více než $4 \cdot 10^4$ možnými cykly zápisu. Ve stejném roce představil Takenaga a spol. [4] disk s aktivní vrstvou na bázi oxidu telluru, který umožňoval 10^6 cyklů zápisu. Amorfizace bylo možné snadno dosáhnout, stabilita dat byla delší než 1 rok, ale docházelo k segregaci Te z TeO_2 , což mělo za následek změnu optických vlastností a nežádoucí nukleaci a růst krystalů.

V roce 1991 Yamada a spol. zjistili [5], že materiály se stechiometrickým složením na pseudobinární linii $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (konkrétně GeSb_2Te_4 a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) jsou vhodnými kandidáty pro média s fázovou změnou v optických pamětech, protože mají velký optický kontrast mezi amorfni a krystalickou fází. Bylo ověřeno, že pokud jsou vloženy mezi tepelně vodivé vrstvy ZnS, lze je reverzibilně transformovat pomocí laserového záření během méně než 50 ns. K rychlé krystalizaci dochází při přechodu z amorfni do krystalické fcc fáze (face-centered cubic), protože atomy musí urazit pouze krátkou vzdálenost, aby došlo k přeměně na krystalickou mřížku [6].

2.2 Materiály s fázovou změnou (Phase Change Materials)

Od objevu reverzibilní krystalizace amorfni polovodičových vrstev na přelomu 60. a 70. let minulého století, který učinil Ovshinsky, se těmito tzv. materiálem s fázovou změnou věnovalo mnoho výzkumů. Ty se ještě zintenzivnily, když našly komerční uplatnění jako vrstva obsahující data v prepisovatelných optických médiích, jako jsou CD, DVD a Blu-Ray disky (BD). V současné době výzkum pokračuje, protože mohou existovat nové možnosti využití v elektrických polovodičových paměťových zařízeních. Aby byly materiály s fázovou změnou použitelné jako informační vrstva v CD, DVD, BD nebo jiných technologiích, je

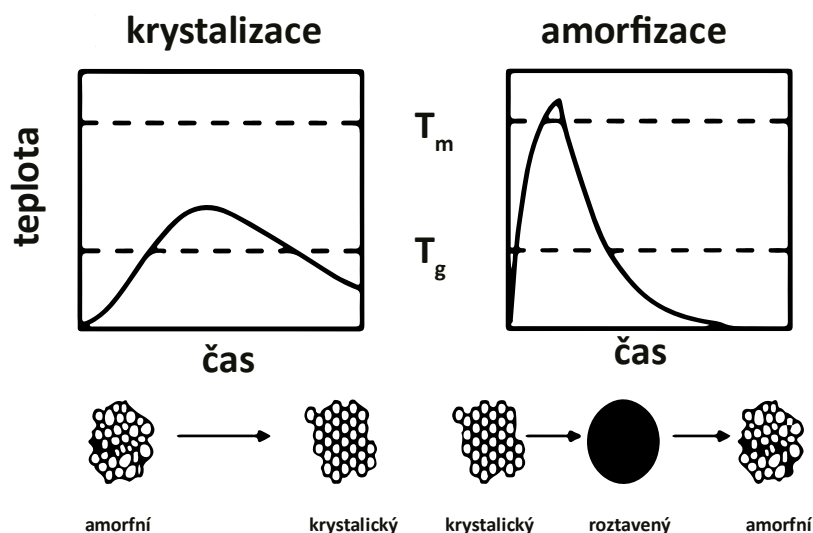
důležité, aby bylo možné data zapisovat s dostatečným kontrastem, ať už opticky, nebo elektricky. Tento kontrast je tvořen rozdílnými optickými a elektrickými vlastnostmi amorfni a krystalické fáze. Přečhod mezi nimi je vratný a lze jej vyvolat jak opticky, tak elektricky. Krystalická část je tvořena pravidelným uspořádáním částic, zatímco amorfni nemá uspořádání dlouhého dosahu (nad 10 Å). To je dobře vidět na snímku z transmisní elektronové mikroskopie (Obrázek 1), kde šedá plocha je amorfni a černé jsou krystaly [7].



Obrázek 1: Snímek PCM z transmisní elektronové mikroskopie (upraveno z [1])

2.2.1 Fázové změny

Nanesené vrstvy bývají často amorfni. Krystalizovat je lze dodáním tepla, např. pomocí laseru. Musí dojít k zahřátí nad teplotu krystalizace, ale zároveň pod teplotu tání. Při zpětném přechodu na amorfni fázi je třeba materiál zahřát nad teplotu tání, čímž dojde k porušení krystalické struktury, a následně rychle ochladit pod teplotu skelného přechodu, aby se zabránilo vzniku krystalů. Pokud je proces dostatečně rychlý, nestačí se atomy uspořádat a zůstanou v amorfni stavu. Proces krystalizace a amorfizace je schematicky znázorněn na Obrázku 2, kde T_m je teplota tání a T_g je teplota skelného přechodu [7].

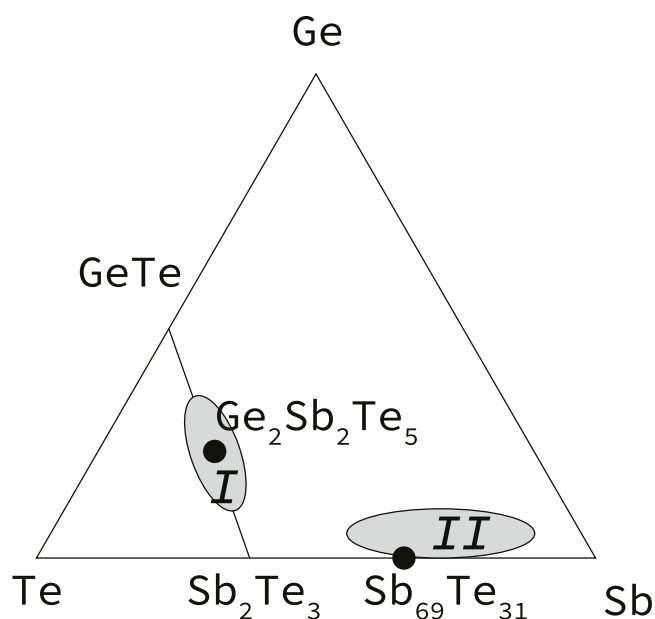


Obrázek 2: Teplotní profil krystalizace a amorfizace (upraveno z [7])

2.2.2 Způsob krystalizace

Vhodnými kandidáty na materiály s fázovou změnou jsou takové, které budou mít vysoký kontrast mezi amorní a krystalickou fází, teplotně stabilní amorní fází a rychlý přechod mezi nimi bude možné iniciovat laserem. Materiály, které splňují všechny tyto požadavky, se často skládají z antimonu, telluru a germania v různých poměrech. Složení se obvykle udává pomocí tzv. ternárního diagramu, jak je znázorněno na Obrázku 3. Často se materiály s fázovou změnou rozdělují do dvou tříd na základě mechanismu krystalizace.

Krystalizace s dominancí nukleace je typická pro materiály v ternárním diagramu na pseudobinární linii GeTe-Sb₂Te₃, např. hojně zkoumaný a využívaný Ge₂Sb₂Te₅. V amorní části dojde k nukleaci, po níž následuje růst jader na malou vzdálenost, dokud nenarazí na jiné krystality. Nukleace je rychlá a může k ní dojít v řádu desítek nanosekund. Při tomto způsobu dojde ke vzniku velkého množství malých krystalitů. Rychlost krystalizace se zvyšuje s rostoucí tloušťkou vrstvy PCM.



Obrázek 3: Trojúhelník složení (upraveno z [7])

Krystalizace s dominancí růstu krystalů nemusí začínat růstem jádra. Příkladem je $\text{Sb}_{69}\text{Te}_{31}$, u něhož je pravděpodobnější růst krystalů než nukleace. V tomto případě začne krystalizace na fázovém rozhraní amorfni/krystalický stav a bude postupovat směrem do středu amorfni fáze. Výsledkem jsou velké krystality nepravidelných tvarů. Doba krystalizace klesá s krystalizovanou plochou [7].

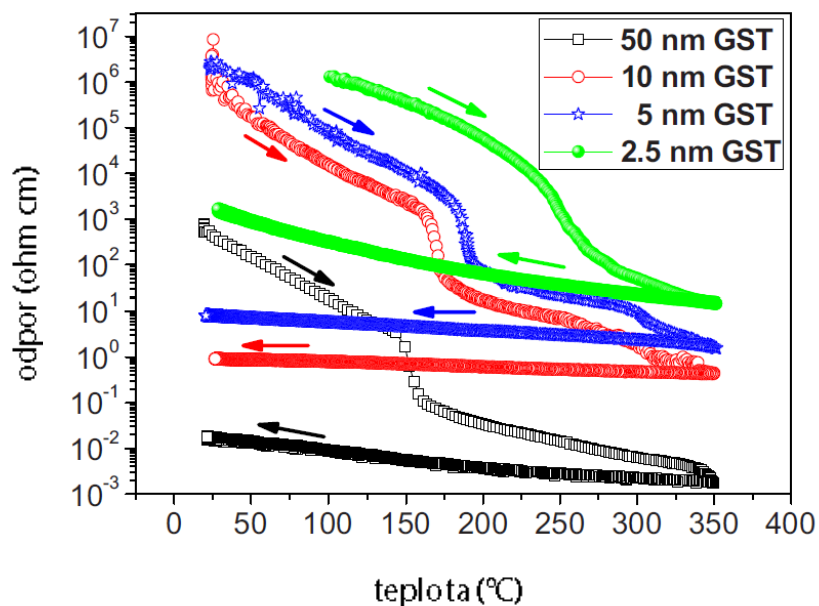
Podle [8] lze rozdělit mechanismy krystalizace na základě chemického složení krystalizačních center na homogenní a heterogenní. Při homogenní krystalizaci vzniká krystalizační centrum se stejným složením jako základní materiál. Naopak při heterogenní je složení odlišné. Tímto mechanismem probíhá i krystalizace způsobená mechanickými nečistotami. Zároveň více vystihuje proces v reálných systémech.

2.2.3 Vliv tloušťky vrstvy na vlastnosti

Krystalizační teplota T_x je jedna z nejdůležitějších vlastností materiálů s fázovou změnou, protože má vliv na tepelnou stabilitu a výkon potřebný ke krystalizaci [7]. Krystalizační teplota je materiálová konstanta, takže se liší podle složení PCM [8]. Tu výrazně ovlivňuje i tloušťka vrstvy. Ve studii [9] bylo provedeno měření, kdy byl PCM vložen mezi vrstvu oxidu a nitridu a bylo zjištěno, že pokud klesne tloušťka vrstvy pod 20 nm, výrazně vzroste T_x . Tento nárůst má exponenciální charakter. Ke stejnému výsledku došel i Wei a kol. [10], kteří studovali vliv tloušťky filmů (3,5–100 nm), vložených mezi dielektrické vrstvy ZnS a SiO_2 , na krystalizaci. Pomocí měření měrného odporu jako funkce teploty bylo zjištěno,

že při snížení tloušťky filmu roste krystalizační teplota. Podobné měření provedl i Cheng a kol. [11] a došli ke stejnému závěru, což je vidět na Obrázku 4. Po nanesení mají amorfní filmy vysoký měrný odpor, který klesá s rostoucí teplotou. Při T_x měrný odpor náhle klesne, což svědčí o fázovém přechodu do krystalického stavu. Při zpětném snižování teploty dochází jen k malému nárůstu měrného odporu. Vrstva o tloušťce 50 nm krystalizovala při teplotě 152 °C, zatímco vrstva o tloušťce 2,5 nm krystalizovala při teplotě 254 °C. Tento efekt je vysvětlován tím, že čím je film tenčí, tím je k dispozici méně objemového materiálu, který krystalizuje.

Ve studii [12] bylo provedeno měření mezi kovy jako Al, Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb nebo Zn a byl zjištěn opačný trend. S klesající tloušťkou vrstvy výrazně klesla i krystalizační teplota. Různé sousední materiály a tloušťka vrstvy mají zásadní vliv na T_x . V [13] bylo zjištěno, že s klesající tloušťkou vrstvy mírně roste elektrický odpor v obou fázích.



Obrázek 4: Závislost měrného odporu na teplotě (upraveno z [11])

Podle [11] je krystalizace v materiálu s fázovou změnou spojena se zvýšením odrazivosti, zatímco tání a přechod do amorfního stavu způsobuje snížení odrazivosti. Pro experiment použili vrstvu materiálu s fázovou změnou o tloušťce 30 nm. Tato vrstva byla ozářena laserem a u pulzů delších než 65 ns byly nalezeny zkrystalizované skvrny, které odpovídají nárůstu relativní odrazivosti. Stejný experiment provedli ještě pro vrstvy o tloušťce 12 nm, respektive 6 nm. 12nm vrstva vykazovala mírně kratší dobu krystalizace, ale mírně vzrostl potřebný výkon. U nejtenčí vrstvy došlo k výraznému nárůstu doby krystalizace, prodloužila

se na 300 ns. Rychlost krystalizace tedy není přímo úměrná tloušťce vrstvy. Roli také hraje to, jestli se jedná o amorfni materiál nanesený nebo vzniklý roztavením krystalické fáze. V druhém případě jsou krystalizační časy kratší než v prvním.

2.2.4 Používané materiály s fázovou změnou

Jako materiály s fázovou změnou jsou souhrnně označovány chalkogenidové slitiny, které jsou schopné reverzibilní přeměny mezi krystalickou a amorfni fází. Nejedná se tedy o jeden konkrétní materiál, ale o soubor více materiálů, které se liší složením a stechiometrií.

Různá složení představuje Raoux ve své práci [14]. Základem je tellur (Te) jakožto chalkogenid, který se objevuje ve všech zmíněných slitinách. První skupinu, která se k telluru přidává, tvoří antimon (Sb), bismut (Bi), zlato (Au) a arsen (As). Druhá skupina se skládá z germania (Ge), india (In), stříbra (Ag) a cínu (Sn). Většinou jsou sloučeniny tvořeny dvěma až čtyřmi různými prvky (z jedné skupiny může být více prvků). Pro úpravu vlastností je možné materiály ještě dopovat dalšími prvky. Konkrétními příklady jsou $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$, GeSbMnSn , nebo AgInSbTe (AIST). Největší pozornost je však věnována slitinám podél pseudobinární linie $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (viz Obrázek 3). Jedná se tedy o materiály tvořené z Ge, Sb a Te, které jsou jednotně označovány GST. Nejčastější stechiometrií je $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225). GST je tedy téměř synonymem pro PCM.

Podle [15] se vlastnosti GST neustále mění s pohybem podél této spojnice. Je to dáno změnou stechiometrického složení. Při přechodu z GeTe na Sb_2Te_3 se tepelná stabilita, aktivační energie, teplota skelného přechodu a bod tání snižují, zatímco rychlost krystalizace se zvyšuje. To je přičítáno změně atomového uspořádání mřížky. O schopnosti tvořit amorfni stav rozhoduje koordinační číslo. Nejlépe ho tvoří systémy s hodnotou 2,45. Binární složení GeTe má menší tendenci být v amorfni stavu, protože jeho koordinační číslo je 3. Zatímco koordinační číslo Sb_2Te_3 je přibližně 2,4, takže tvoří stabilní amorfni stav. GST vyniká díky rychlému reverzibilnímu přechodu mezi fázemi.

2.2.4.1 Amorfni a krystalická fáze GST

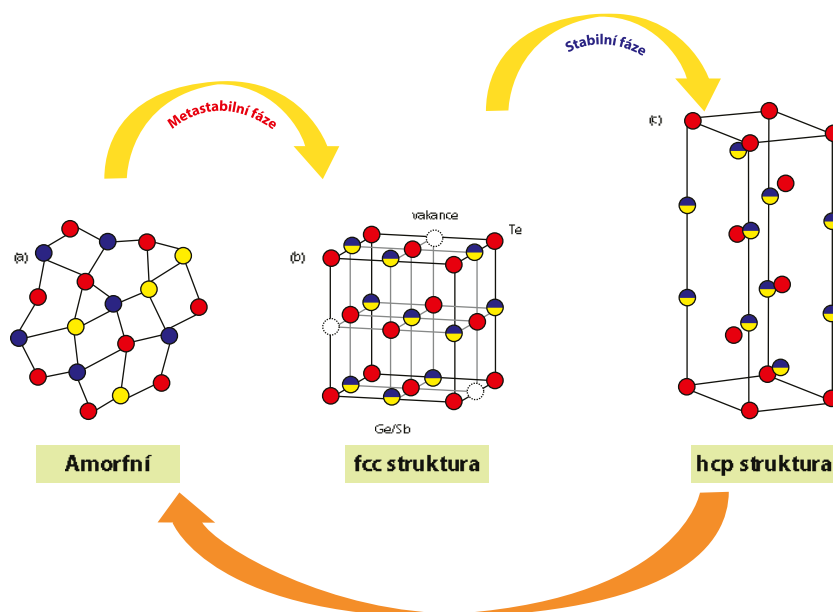
Jak již bylo řečeno, i v amorfni stavu se vyskytuje určitá struktura, ale uspořádání atomů je pouze na krátkou vzdálenost, proto je obtížné jej analyzovat. Podle [15] se k tomu využívají rentgenové techniky a transmisní elektronová mikroskopie s elektronovou difrakcí. Uspořádání na krátkou vzdálenost se může lišit i v závislosti na metodě použité pro depozici tenkých vrstev. Pro stejné stechiometrické složení tak může existovat mnoho různých amorfni fází s proměnlivými vlastnostmi.

V [15] bylo zjištěno, že tenké vrstvy GST v amorfní fázi mají kovalentní vazby Ge-Ge, které tuto fázi stabilizují. Amorfizace tenkých vrstev GST je způsobena přeskokem atomů Ge z oktaedrické do tetraedrické polohy, který je známý jako umbrella flip. Při aplikaci pulzu na krystalickou tenkou vrstvu dojde k vytvoření vazby mezi Ge a Te, což vede právě k umbrella flipu.

Podle [15] se vždy bez ohledu na stechiometrii při začátku krystalizace objeví krychlová soustava fcc a až poté soustava šesterečná hcp (hexagonal close packed). Krychlová soustava se skládá ze dvou podmřížek – aniontové plně obsazené atomy Te a kationtové s náhodně obsazenými atomy Ge a Sb a vakancemi. Šesterečné soustavy se dosáhne žíháním nad teplotu krystalizace, ale výrazně pod teplotou tání. Tato fáze GST se skládá ze střídajících se bloků vrstev Ge/Sb a Te, které jsou vzájemně vázány slabými van der Waalsovými silami.

Šesterečná soustava představuje stabilní fázi. Ve studii [16] bylo zjištěno, že $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ je polovodič typu p. To znamená, že elektrický proud je veden především kladnými dírami, které mají v tomto případě velmi vysokou koncentraci ($\sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Pohyblivost byla změřena v [17] a její hodnota v tenké vrstvě je $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ při pokojové teplotě.

Lyeo a kol. [17] uvádí, že fáze fcc je také typu p a má koncentraci děr 10^{20} cm^{-3} a pohyblivost $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ při pokojové teplotě, která silně závisí na podmínkách přípravy. Obě vlastnosti jsou menší než u šesterečné soustavy, což vysvětluje zvýšení vodivosti, které doprovází transformaci z fcc na hcp. Struktura jednotlivých fází je představena na Obrázku 5.



Obrázek 5: Struktura jednotlivých fází GST (Ge – červená, Sb – žlutá, Te – červená) (upraveno z [15])

Bala [15] kvůli rychlosti fázového přechodu považuje GST za jedinečný materiál. Změna fáze trvá okolo 50 ns, zatímco u jiných materiálů je doba dvojnásobná. Přechod z krystalické do amorfnní fáze je závislý na době zhášení (zchlazení po překročení teploty tání). Ta je u GST velmi rychlá, pohybuje se v rozmezí od 1 do 10 ns. Tento přechod je možné vyvolat elektrickým i optickým impulzem. Bylo zjištěno, že na krátké vzdálenosti je amorfnní fáze uspořádanější než krystalická. Při tavení krystalických vrstev se v důsledku přetržení delších vazeb (Ge-Te a Sb-Te) zkracují vnitroblokové vazby, které se stávají pevnější.

2.2.4.2 Optické vlastnosti

Důležitou vlastností PCM je optický kontrast mezi amorfnní a krystalickou fází, který popisuje [15]. Jak bylo zmíněno výše, krystalickou fází můžeme ještě rozdělit na krychlovou a šesterečnou soustavu, které při přechodu z amorfnní fáze vznikají v tomto pořadí. I mezi těmito dvěma krystalickými stavy se vlastnosti liší. Díky tomuto kontrastu je možné používat materiály s fázovou změnou k ukládání dat.

Bala [15] zmiňuje, že odraz záření od vrstvy např. v CD nebo DVD je charakterizován především optickými konstantami – index lomu n a koeficient extinkce k . Tyto veličiny jsou sice nazývány konstanty, ale jejich hodnoty jsou závislé na vlnové délce záření. Jako charakterizující veličina se používá také absorpční koeficient α . Dále jej ovlivňují i fyzické vlastnosti vrstvy, např. tloušťka nebo drsnot. Ke stanovení optických konstant je možné využít elipsometrii, která měří změnu polarizace světla při odrazu od vzorku. Výsledky měření, které provedl Lee a kol. [18], ukazují rozdíl mezi jednotlivými fázemi. fcc a hcp dosahují podobných hodnot n , k a α , ale amorfnní fáze se výrazně liší. Podle [19] jsou za tento optický kontrast zodpovědné významné změny lokálního uspořádání a počtu vazeb, ke kterým dochází velmi rychle při amorfizaci. Podle měření optických konstant pro materiály podél pseudobinární linie GeTe-Sb₂Te₃, které provedl Yamada [20], mají slitiny s vyšším obsahem Ge než Ge₂Sb₂Te₅, vyšší optický kontrast, který roste s obsahem Ge.

2.2.4.3 Elektrické vlastnosti

Elektrický kontrast vytváří rozdílný plošný odpor. Na teplotní závislosti odporu, kterou prezentuje Friedrich kol. [21] ve své práci, je vidět výrazný pokles (2–3 řády), který je dán přechodem z amorfnní do fcc fáze. K tomuto přechodu dojde při zvýšení teploty na přibližně 150 °C. Při dalším zvýšení teploty byl opět zaznamenán pokles odporu. Tomu je připisován přechod z metastabilní fcc do hcp fáze. Kalb a kol. [22] pozoroval s první změnou odporu i změnu tloušťky vrstvy, ta se zmenšila o 5 %. K poklesu došlo vlivem rozdílné hustoty obou

fázi. Friedrich [21] zjistil, že když dojde k ochlazení amorfni fáze, vrátí se hodnota odporu na původní hodnotu. Zatímco když dojde k ochlazení krystalické fáze, zůstane hodnota odporu skoro stejná.

2.2.4.4 Dopování prvky

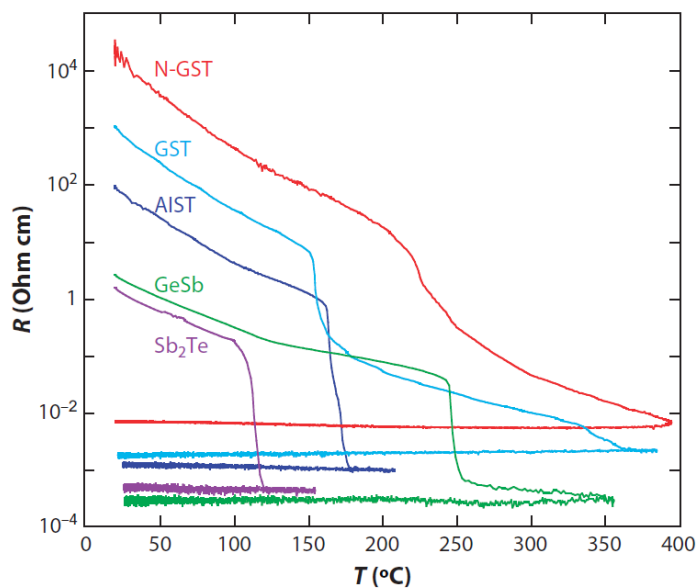
Další prvky se do GST přidávají za účelem zlepšit jeho vlastnosti, často se k tomu využívají prvky přechodných kovů a p-prvky. Tyto příměsi více stabilizují metastabilní krychlovou soustavu a šesterečná soustava tak vzniká v menší míře.

Jedním z možných dopantů je měď (Cu), jejíž přídavek do GST zkoumal Gao a kol. [23]. Dopování Cu vedlo ke zvýšení přepínací rychlosti mezi fázemi. Bylo také zjištěno, že se zvýšila krystalizační teplota a tím se stabilizovala amorfni fáze. Wang a kol. [24] použili ve svém výzkumu zinek (Zn). S rostoucí koncentrací byla také pozorována i zvyšující se T_c . Zvýšená kontrakce Zn vedla k omezení přechodu z krychlové do šesterečné soustavy, protože vazba Sb-Te, která je zodpovědná především za fázový přechod mezi krystalickými soustavami, byla nahrazena vazbami Zn-Te a Zn-Sb, což vedlo pouze k jednostupňové krystalizaci z amorfni fáze do krychlové soustavy. Singh a kol. [25] využili pro svůj experiment stříbro (Ag). Zjistili, že po žhání při 160 °C, převládá ve vzorku s 5% koncentrací Ag krychlová soustava, ale pro 10 % obsahu Ag dominuje šesterečná soustava. Ag tedy snižuje teplotu přechodu do šesterečné soustavy.

Zástupcem p-prvků, kterému se věnoval Kim [26], je dusík (N), který zvýšil teplotu krystalizace i teplotu přechodu z krychlové do šesterečné soustavy. Došlo také k vytvoření vazeb N-Ge, které potlačily růst zrn. Zvýšením koncentrace dusíku se zvýšila i drsnost povrchu tenké vrstvy. Tento efekt je způsobený přítomností nitridů na hranicích zrn. Přítomnost dusíku tedy omezuje růst zrn, ale zvyšuje drsnost povrchu kvůli vzniklým nitridům na nich. Bai a kol. [27] zkoušeli dopovat GST cínem (Sn). Díky jeho přídavku se zvýšila rychlost krystalizace, protože došlo k přetržení vazby Ge-Te a vytvořila se vazba Sn-Te s nižší aktivační energií. Vzhledem k větším rozměrům atomů Sn ve srovnání s atomy Ge bylo přeskupování atomů během krystalizace ztíženo, což vedlo k vyšší hodnotě T_c .

Volba dopantu ovlivňuje i elektrické a optické vlastnosti, především mění kontrast mezi fázemi. Elektrický kontrast je způsoben rozdílným plošným odporem. Podle [28] může být rozdíl až několik řádů a roli však hraje i depoziční technika a její parametry. Jak zmiňuje Bala a kol. [15], některé přechodné prvky jako mangan (Mn) a chrom (Cr) snižují optický kontrast, protože tyto atomy nezapadají do krystalické mřížky hostitelského GST a vyvolávají v něm

deformace, které způsobí snížení kontrastu. Bai a kol. [27] studovali vrstvy dopované cínem a pozorovali rychlé přepínání dvou stabilních fází ve srovnání s nedopovanou fází. S příspěvkem cínu došlo i ke zvětšení optického kontrastu. Zároveň bylo pozorováno snížení krystalizační teploty i krystalizační aktivační energie, což způsobilo rychlejší krystalizaci, ale za cenu nízké tepelné stability amorfni fáze. Toto snížení aktivační energie bylo způsobeno vznikem slabých vazeb Sn-Te, které částečně nahradily silnější vazby Ge-Te. Vliv složení na odpor ukazuje i Obrázek 6. Hodnota odporu amorfni fáze při pokojové teplotě se mezi jednotlivými složeními liší až o čtyři řády. Rozdílná je teplota krystalizace, která se pohybuje od 120 do 250 °C.



Obrázek 6: Závislost odporu na teplotě PCM o různém složení [14].

2.3 Využití PCM

Obecným vlastnostem materiálů s fázovou změnou se věnují odstavce výše. V této části budou popsány ve vztahu ke konkrétním aplikacím.

Tyto vlastnosti a parametry popisuje Raoux [14]. Nejčastěji jsou využívány jako nevolatilní optické paměti, tzn. uchovávají data i po odpojení elektrického proudu. Pro paměťová media na bázi PCM je důležitá dlouhodobá teplotní stabilita, kdy při provozní teplotě (až 85 °C) nedochází ke změnám amorfni a krystalické fáze. V nezměněném stavu mohou tato zařízení vydržet mnoho let. Dalším podstatným parametrem je schopnost opakovaně přepínat mezi amorfni a krystalickou fází po mnoho cyklů. Rychlost přenosu dat je omezena dobou krystalizace, která musí být krátká. Tavení v materiálu je obvykle rychlé, protože k ochlazení musí dojít rychleji než k rekrystalizaci. Významnou roli hraje kontrast

mezi jednotlivými fázemi. Ten optický je způsobený rozdílnou reflektancí. Elektrický pak vytváří odpor, který se mezi fázemi liší o čtyři až pět řádů. U materiálů s nižší teplotou tání stačí ke změně fáze přivést menší proud, což je efektivnější. Nižší teploty tání dosahují právě chalkogenidy na rozdíl od jiných polovodičů jako Si a Ge.

2.3.1 Optické disky

Optická úložiště založená na PCM představují asi nejznámější představitelé těchto materiálů. Raoux [14] představuje 3 generace optických disků. První generací jsou kompaktní disky (CD), které se postupně vyvíjely, druhou generací jsou přepisovatelné digitální univerzální disky (DVD) a zatím poslední generací jsou Blue-ray disky. K ukládání dat se využívají mikroskopické drážky, které vytváří na disku spirálu. V drážkách jsou uspořádané body lišící se svojí reflektancí, které fungují jako nuly a jedničky v digitálním zápisu dat. Nezahloubená místa mezi drážkami slouží jako vodička pro sledování a potlačení tepelného toku ze sousedních drážek. Hustota záznamu neustále roste a kapacita disků se tak zvýšila z 500 MB u výrobků z roku 1990 na 100 GB u dnešních dvouvrstvých Blu-ray disků. Toho bylo dosaženo řadou opatření, jako je přechod na kratší vlnovou délku, přechod z jedné na dvě záznamové vrstvy, využití i prostoru mezi drážkami k záznamu nebo použití rychleji krystalizujících materiálů.

Raoux [7] popisuje vlastnosti disků jednotlivých generací. První kompaktní disk byl představen v roce 1982 a byl určený pouze ke čtení (CD-ROM). Od roku 1988 umožňovaly disky i zapisování dat (CD-R) a v roce 1997 se objevily disky s možností přepisování (CD-RW). Kompaktní disky se využívaly především k distribuci zvuku a softwaru. Jejich maximální kapacita byla 650 MB. Ke čtení používaly laserové diody s vlnovou délkou 780 nm, numerickou aperturou (NA) zaostřovací čočky 0,45 a roztečí stop 1,6 μm . Wang [29] dodává, že průměr laserového bodu lze vyjádřit jako funkci λ/NA , kde λ je vlnová délka laserového paprsku a NA je numerická apertura objektivu, která je dána vztahem $n\sin\theta$, kde n představuje index lomu a θ udává poloúhel zaostřeného kuželu světla na svém vrcholu. Je zřejmé, že buď snížení vlnové délky, nebo zvýšení numerické apertury může zvýšit úložnou kapacitu optických disků.

DVD disky byly vytvořeny z důvodu potřeby šířit video soubory. K zapotřebí bylo hlavně zvýšit kapacitu, která dosahuje až 4,7 GB. Toho bylo dosaženo díky NA 0,6, použitím laseru s vlnovou délkou 650 nm a tím pádem zmenšení rozteče stop na 0,74 μm . Došlo také ke zvětšení přenosové rychlosti. Dalšího navýšení kapacity bylo dosaženo přidáním vrstev,

nejprve druhou vrstvu na stejnou stranu, kde je první vrstva. Aby bylo možné dvouvrstvý disk číst z jedné strany, je odrazová fólie první vrstvy disku poloprůhledná. Kromě toho je průhledný i spojovací prostředek, který umožňuje okamžitý přístup z první vrstvy na druhou. K dalšímu zvýšení došlo spojením dvou dvouvrstvých disků zády k sobě. Kapacita vrstev se sčítá, takže vícevrstvé disky mají 8,5, respektive 17 GB.

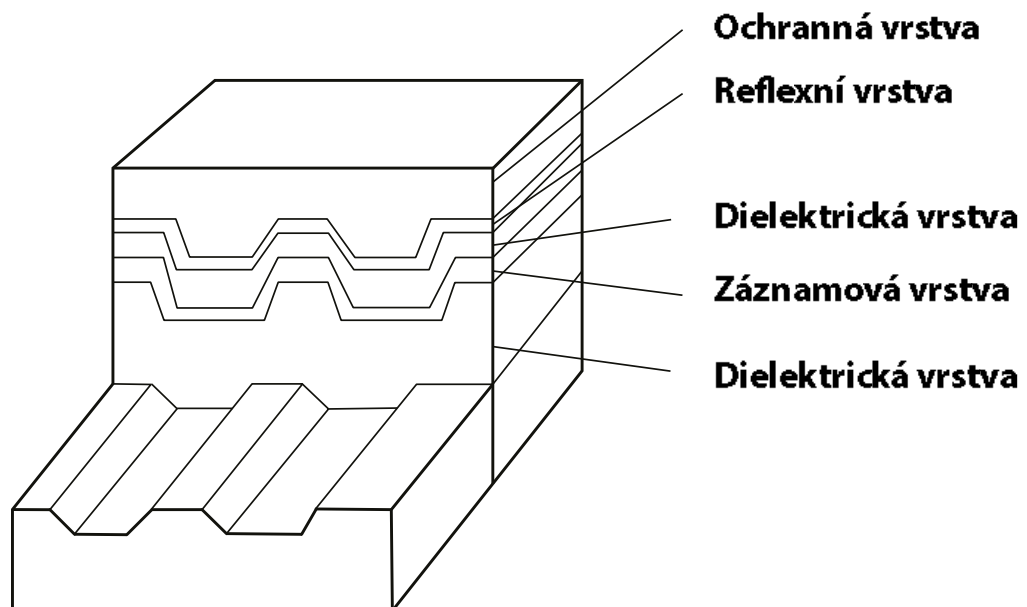
Blue-ray disky (BD) vznikly jako nosiče pro soubory ve vysokém rozlišení. Bylo tedy nutné opět zvýšit kapacitu. Toho bylo dosaženo laserem s vlnovou délkou 405 nm, který umožnil zkrátit rozteč stop na 0,32 μm . Naopak NA se podařilo zvýšit na 0,85. Díky těmto úpravám bylo možné dosáhnout vyšší hustoty zápisu. Kapacita této technologie dosahuje 25 GB u jednovrstvého disku a 50 GB u dvouvrstvého disku.

2.3.1.1 Zápis dat

Podle [7] je princip ukládání dat založen na změnách krystalografické struktury filmu materiálu s fázovou změnou po ozáření laserovým pulzem. Existují dva typy fázových změn, jeden je mezi amorfni a krystalickou fází a druhý mezi dvěma různými krystalickými fázemi (fcc a hcp). U prepisovatelných optických disků se uplatňuje pouze ten první. Nadeponovaná tenká vrstva je v amorfni stavu a před zápisem dat je transformována do krystalického stavu. K zápisu dat dochází amorfizací – zahřátí filmu laserem nad teplotu tání T_m a následným rychlým ochlazením na pokojovou teplotu. Ochlazení musí být dostatečně rychlé, aby nestihl materiál krystalizovat. Rychlost chladnutí závisí na konkrétním materiálu a pohybuje se v rozmezí od 10^6 do 10^{11} K/s. K vymazání dat dochází žháním amorfni fáze mezi teplotu krystalizace T_c a teplotu tání T_m . Jedná se tedy o nižší teplotu než při amorfizaci, proto je možné využít méně výkonný laser. Po zahřátí se můžou atomy přeskupit do krystalického stavu. Laserový paprsek má průměr okolo 1 μm a pohybuje se rychlostí 10 m/s, doba ozáření jednoho bodu na vrstvě je tak 100 ns. Obvykle se používají lasery o výkonu 10 mW. I doba krystalizace se odvíjí od složení materiálu. Minimální čas trvání vymazávacího impulsu pro úplnou rekrystalizaci se nazývá „complete erasing time“ (CET). Bylo zjištěno, že dva nejpoužívanější materiály v optických discích (GST a AIST) se liší v závislosti CET na velikosti amorfni značky. CET AIST se silně zvyšuje s rostoucí velikostí značky, proto patří mezi materiály s dominancí růstu. Naopak CET GST, je jen mírně závislý na růstu velikosti značky, a proto se řadí k materiálům s dominancí nukleace. Aby došlo ke kompletní krystalizaci, musí proběhnout za méně než 100 ns, během kterých dochází k tavení laserem. Doba krystalizace materiálu může být ovlivněna i sousedními vrstvami.

2.3.1.2 Struktura optického disku

Optické disky se skládají z několika vrstev, jak je vidět na Obrázku 7. Jak je popsáno v [7] záznamová vrstva PCM je uložena mezi dvě dielektrické vrstvy, které jsou nejčastěji ze ZnS-SiO₂. Jejich funkcí je zabránit tepelnému poškození substrátu a mechanicky ochránit proti vlhkosti. ZnS má vysoký index lomu (2,4), který umožňuje lepší rozlišení laserového bodu. Zároveň díky jeho vysoké teplotě tání (1700 °C), se neroztaví. SiO₂ se přidává z důvodu vytvoření amorfní fáze. Dielektrické vrstvy se liší svojí tloušťkou. Spodní vrstva je silnější, protože brání difúzi tepla z vrstvy s fázovou změnou do substrátu, který má nižší tepelnou odolnost. Naopak horní vrstva je tenká, aby mohla snadněji odvádět teplo do kovové reflexní vrstvy, která funguje jako chladič. Její hlavní funkcí je zajištění optické modulace a zvýšení rozdílu odrazivosti mezi oběma fázemi. Na vrchu disku je pak ochranná vrstva.



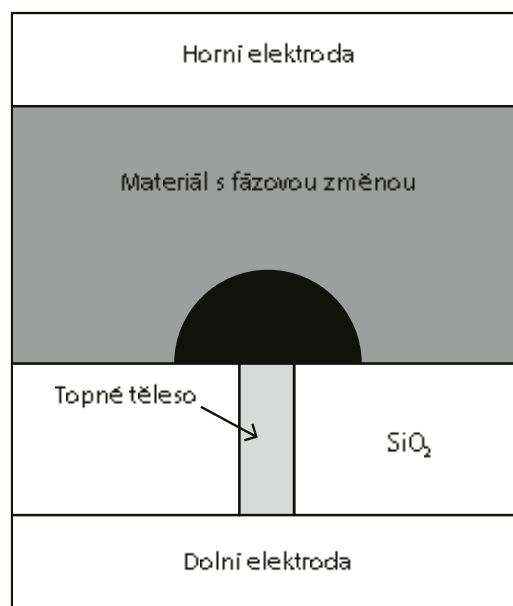
Obrázek 7: Struktura optického disku (upraveno z [7])

2.3.2 PCRAM

Výpočetní technika funguje na integrovaných obvodech založených na křemíkových tranzistorech, jak zmiňuje Sarwat [30]. Jejich vývoj je směruje k čím dál tím větší miniaturizaci. Zmenším rozměrů bude možné umístit na stejnou plochu větší množství tranzistorů a tím se zvětší výkon při zachování rozměrů čipu. Tento postup popisuje Moorův zákon z roku 1965, který předpovídá zdvojnásobení počtu tranzistorů na integrovaném obvodu každých 18 měsíců. Ale i miniaturizace má své limity, a proto je třeba hledat alternativní řešení. Tím by mohla být paměť s fázovou změnou PCRAM (phase change random access memory).

Podle [31] je zápis i čtení realizováno pomocí elektrických impulzů, ale jinak je princip stejný jako u optických disků. Při překročení prahového napětí dojde k poklesu odporu, tedy k přechodu do krystalické fáze. Návrat do amorfního stavu je realizován krátkým, ale vysokým impulzem. Tím dojde k překročení teploty tání a rychlému ochlazení, čímž se dosáhne stabilního amorfního stavu. Ke čtení se používá malý impulz, aby nedošlo ke změně struktury. Oba stavy se výrazně liší svým odporem.

Ve [30] je popsána struktura PCRAM. Ty jsou tvořeny paměťovými buňkami, nejčastěji se používá hříbová a liniová buňka. Hříbová buňka je konstruována z vertikálně poskládaných vrstev. Mezi dvěma elektrodami je umístěn materiál s fázovou změnou a topné těleso izolované SiO_2 . Topná tělesa jsou obvykle vyrobena z odporových materiálů jako je wolfram, který je tepelně stabilní a chemicky inertní. V místě kontaktu mezi topným tělesem a vrstvou materiálu fázové změny dochází k ohřevu. Tato změna se projeví v půlkulovité oblasti. Společně s topným tělesem vytváří tvar připomínající houbu, jak je vidět na Obrázku 8, odtud tedy pochází název buňky. Průměr tělesa určuje výkon potřebný pro amorfizaci, s rostoucím průměrem roste napětí [7]. Protože je ohřev pouze lokální, tepelné ztráty jsou minimální a spotřeba energie se výrazně snižuje. Nedostatky hříbových článků překonávají liniové velmi jednoduchou konstrukcí, která se snadno a rychle vyrábí, substráty jako je SiO_2 , které minimalizují tepelné ztráty a menším potřebným objemem materiálu fázové změny, a tedy nižší spotřebu energie. Hříbové články však mohou být hustěji integrovány než řádkové články. To je největší nevýhoda liniových článků.



Obrázek 8: Hříbová buňka PCRAM (upraveno z [32])

2.4 Techniky přípravy tenkých vrstev

Jak píše Seshan [33], materiály s fázovou změnou se aplikují ve formě tenkých vrstev (desítky nanometrů až jednotky mikrometrů), které se deponují pomocí různých technik na určitý substrát. Před samotnou depozicí je třeba povrch substrátu dokonale vyčistit, aby případné nečistoty neovlivňovali kvalitu depozice a vlastnosti nanoseného filmu. Metody nanášení můžeme rozdělit na fyzikální (PVD) a chemické (CVD). Možných technik je více a každá má své výhody a omezení. Její volbou ovlivňujeme i výsledné vlastnosti vrstev. V následujících odstavcích bude představeno několik z nich.

2.4.1 Chemická depozice z plynné fáze

Podle Piersona [34] je při CVD přiváděn do depozičního systému plyn nebo směs více plynů, které jsou zahřívány na vysokou teplotu (okolo 750 °C). Následně dochází k reakci na povrchu substrátu a vytvoření tenké vrstvy. Výsledkem reakce je vedlejší produkt v plynné fázi, který je třeba odstranit. Proces depozice lze obecně popsat následující rovnicí 1:



Výhodou této metody je možnost deponovat tvarově složitější substráty, vysoká adheze vrstvy k substrátu, vysoká odolnost materiálů vůči opotřebení či teplotní stabilita. Hlavní nevýhoda už byla zmíněna a je jí vysoká reakční teplota. Další problém představuje velká časová náročnost.

2.4.1.1 Plazmou aktivovaná CVD (PECVD)

Podle [35] využívá tento způsob plazmatu, jako reaktivního prostředí. Plazma je částečně nebo zcela ionizovaný plyn, a to působením elektrického pole, například pomocí radiofrekvenčního žhavicího výboje. Skládá se z různě nabitých částic, ale jako celek je neutrální [36].

Do depozičního systému je přiváděn plyn, který reaguje s elektrony plazmatu a vznikají radikály, které reagují na povrchu substrátu [37]. Podle [38] existují dva základní druhy reaktorů – s přímým a vzdáleným režimem. V reaktorech s přímým režimem je substrát umístěn přímo v oblasti zdroje plazmatu. Při použití vzdáleného režimu dochází k tvorbě plazmatu mimo depoziční prostor. Tím se lze vyhnout poškození filmů způsobeného elektrony v plazmatu. Použití plazmatu odstraňuje jednu z nevýhod klasické CVD, protože probíhá při teplotě 350 °C. Díky tomu je možné použít i tepelně citlivější materiály. Generování plazmatu však vyžaduje použití vakuového systému, což metodu prodražuje.

Problém je i vysoká čistota vrstev, protože dochází k neúplné desorpci vedlejších produktů, které se zabudovávají do filmů. Nejčastěji nastává kontaminace vodíkem.

2.4.2 Fyzikální depozice

Fyzikální depozice, jak zmiňuje Martin [39], využívá na rozdíl od chemické, deponovaný materiál v pevném stavu, který je odpařován. K tomu se nejčastěji používá tepelná energie, elektronový svazek či laserový paprsek. Vzniklé páry jsou pak transportovány na substrát, kde kondenzují a vytvářejí vrstvu. Případně může být ještě přiváděn plyn, který reaguje s parami odpařeného materiálu a vytvoří sloučeninu, která následně kondenzuje na substrátu, kde dochází k nukleaci a růstu tenké vrstvy. To jsou důležité faktory, které mají vliv na výslednou krystalografii vrstvy. Zde hraje roli i použitá technika, protože energie částic při napařování se pohybuje řádově v desetinách eV, zatímco při napařování dosahují částice energie desítek až stovek eV. Vliv na růst vrstvy mají i další faktory jako je mobilita částic (souvisí právě s energií) nebo teplota a morfologie substrátu. Adheze vrstvy k substrátu závisí především na kombinaci použitých materiálů.

Ve [39] jsou popsány i výhody PVD oproti CVD. Vrstvy připravené tímto způsobem mají obvykle lepší přilnavost k substrátu a mají vysokou čistotu, jelikož tvorba vrstev je zpravidla realizována kondenzací čistého materiálu, nežli chemickou reakcí. Pro tuto metodu je možné použít širokou škálu substrátů a depozice probíhá většinou v rozmezí teplot od 150 do 500 °C. Nevýhodou je však vyšší finanční náročnost a potřeba pracovat za vysokého vakua.

Obecně můžeme proces depozice rozdělit do tří kroků [40]:

1. Vytvoření plynného skupenství z deponovaného materiálu
2. Přenesení par ze zdroje na substrát
3. Růst filmu na substrátu

2.4.2.1 Napařování

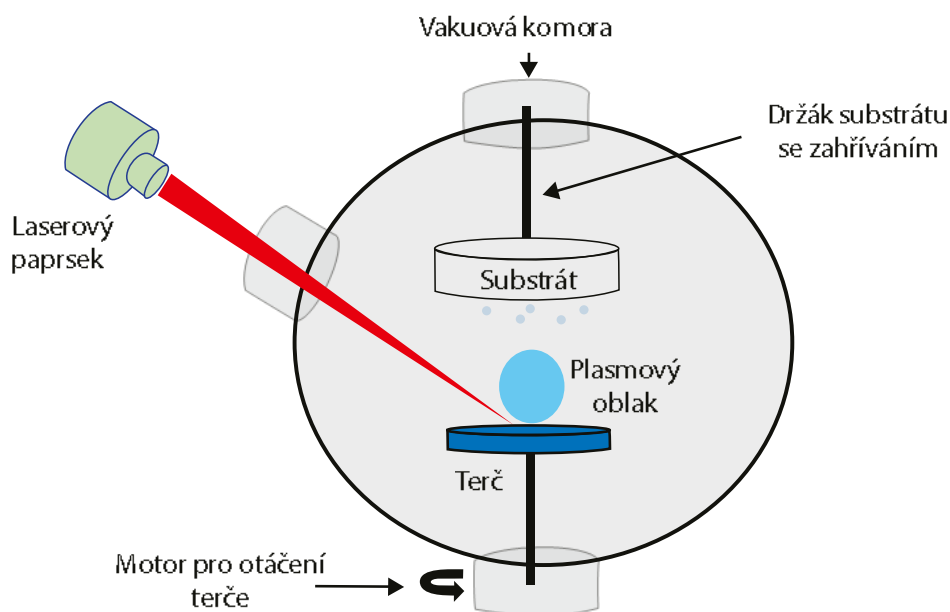
Podle Mattoxe [41] je napařování proces nanášení tenkých vrstev, při nichž se materiál odpařuje ze zdroje ve formě atomů nebo molekul a ve formě páry se přenáší přes vakuum na substrát. Ohřev zdroje se provádí například přímým odporovým ohřevem, indukčním ohřevem, obloukovým výbojem, elektronovým svazkem či laserovým paprskem. Při napařování se dosahuje vakua 10^{-5} až 10^{-9} Torr. Díky tomu je trajektorie odpařovaného materiálu přímá, což proces zrychluje a jsou minimalizovány nebo dokonce eliminovány srážky s molekulami plynu v prostoru mezi substrátem a zdrojem. Substráty se obvykle montují ve značné vzdálenosti

od zdroje odpařování, aby se snížilo zahřívání substrátu. Podle použitých zdrojů odpařování se volí vhodný režim ohřevu. Pro teploty do 1500 °C se často využívá odporový ohřev.

Jako zdroje pro odporový ohřev se nejčastěji podle [41] používají kelímky, lodičky, koše, dráty či fólie. Ty jsou vyrobeny z materiálů s vysokým bodem tání, např. z wolframu, molybdenu či tantalu. Je třeba zvolit vhodnou kombinaci zdroje a deponovaného materiálu, protože jinak by mohlo dojít k nežádoucí reakci a tím pádem i ke kontaminaci. Aby se předcházelo znečištění, používají se zdroje jednorázově.

Metoda využívající laser se nazývá pulzní laserová depozice (PLD) a je popsána v [39]. Odpaření deponovaného materiálu je dosaženo pomocí vysoké hustoty energie, která závisí na vlnové délce laseru, doby a intenzity pulzů. Stechiometrie materiálu je při tomto procesu zachována díky současnému odpařování všech složek v terči. To je způsobeno především rychlým a intenzivním ohřevem povrchu terče laserovým paprskem. Výhodou této technologie je jednoduchá konstrukce (Obrázek 9) a vysoká čistota připravených vrstev.

Komplikaci představuje vlnová délka, protože je potřeba nalézt optimální hodnotu pro daný materiál, při které bude co nejmenší odrazivost, protože o to víc energie absorbuje a odpaří se větší množství materiálu. Nevýhodou je pak také finanční náročnost použité optiky, protože laser je umístěn mimo vakuovou komoru a použitý materiál musí propouštět danou vlnovou délku.

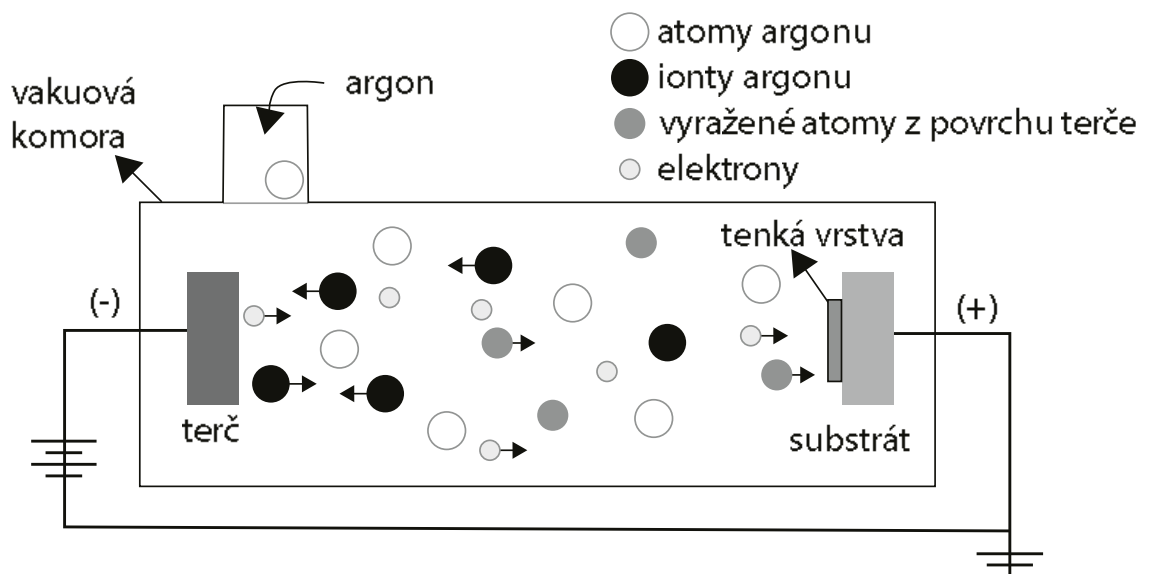


Obrázek 9: Schéma pulzní laserové depozice (upraveno z [42])

2.4.2.2 Naprašování (= sputterig)

Princip napařování popisuje Martin [39]. Celý proces probíhá ve vakuové komoře, kde je na jedné straně deponovaný materiál ve formě terče připojený jako katoda a na druhé straně substrát připojený jako anoda. Pracovním plynem bývá argon a výbojem dochází k jeho ionizaci. Kladné ionty jsou přitahovány na katodu, takže bombardují deponovaný materiál, čímž dochází k vyražení atomů, které pak kondenzují na substrátu. Princip napařování je schematicky znázorněn na Obrázku 10. Vrstvy připravené napařováním vykazují dobrou adhezi k substrátu [43] a vysokou homogenitu [33].

Pro správné fungování je třeba podle Swanna [44] splnit některá kritéria. Musí být vytvořeny ionty s dostatečnou energií, které musí být nasměrovány na povrch terče, aby z něj uvolnily atomy. Vytržené atomy se musí volně pohybovat směrem k substrátu, přičemž jejich pohybu musí být kladeny jen malé překážky. To je důvod, proč nanášení probíhá pod vakuem. Pro dobrý výsledek je za potřeby tlak 1 Pa a nižší. Zde se používá pojem střední volná dráha. Jedná se o průměrnou vzdálenost, kterou mohou atomy urazit, aniž by se srazily s atomem plynu. Při takto nízkém tlaku je ionizace velmi málo účinná a plazma může i zhasnout.



Obrázek 10: Schematické znázornění principu napařování (upraveno z [45])

Podle [40] je při DC napařování mezi elektrodami udržováno stejnosměrné napětí (řádově kV). Jejich vzdálenost se pohybuje většinou mezi 5 a 10 cm. Tento způsob je sice poměrně jednoduchý, ale má některé zásadní nevýhody jako pomalá depoziční rychlost nebo zahřívání substrátu. Největším problémem je nemožnost deponovat elektricky nevodivé materiály.

Tuto komplikaci odstraňuje radiofrekvenční naprašování (RF), jehož princip přibližuje Mattox [41]. Při vyšším napětí není nutné, aby byly elektrody vodivé, proto se používá frekvence v rozsahu 0,5 až 30 MHz. Naopak vzniká problém u materiálů s nízkou tepelnou vodivostí, protože v nich mohou vznikat trhliny. Rychlost depozice je obdobná jako u předchozí metody.

Magnetronové naprašování představuje zdokonalení předchozích technologií, jak zmiňuje Swann [44]. Podle něj patří mezi hlavní výhody vysoká depoziční rychlost, možnost naprašovat jakéhokoliv kov, slitinu či jiný materiál, vysoká čistota filmů, vysoká přilnavost, schopnost pokrývat substráty citlivé na teplo a vysoká homogenita filmu.

Swann [44] popisuje i princip této metody. V blízkosti terče je umístěn silný magnet, který vytváří magnetické pole. To zachycuje elektrony v blízkosti katody (pohybují se po spirále, čímž se prodlouží dráha a čas přesunu) a zvyšuje se tak šance na srážku s atomem plynu, čímž se zvyšuje i účinnost ionizace a hustota plazmatu. Při vyšší hustotě plazmatu může depoziční proces probíhat za použití menšího napětí (500–600 V) a nižšího tlaku, který je potřeba pro kvalitní depozici. Plazma vzniká jen v blízkosti terče, takže nepoškodí vznikající tenkou vrstvu na substrátu. Celý proces je díky magnetronu efektivnější a výsledné vrstvy vykazují vyšší čistotu.

2.5 Ochranná vrstva Si_3N_4

Jak uvádí Miao [46], GST je sice nejpoužívanější materiál s fázovou změnou, ale i přesto má řadu nedostatků jako nízká tepelná stabilita, vysoká teplota tání a tím pádem i velká spotřeba energie. Ke zlepšení vlastností se běžně využívá dopování prvky, např. C nebo N může zvýšit tepelnou stabilitu filmu v amorfní fázi. Miao se však ve své práci věnuje GeTe, protože má jednoduché složení a vysoký elektrický kontrast. Místo dopování zkoušel nanést na materiál s fázovou změnou ochrannou vrstvu nitridu křemičitého (Si_3N_4), který má vysokou dielektrickou konstantu, dobrou odolnost proti tepelným šokům, pevnost a vysokou chemickou stabilitu. Díky nízkému koeficientu přestupu tepla lze pokrytím Si_3N_4 na PCM zvýšit energetickou účinnost a tím i snížit spotřebu energie. Ochranná vrstva může také zabránit nukleaci na povrchu, která vede ke nežádoucí změně složení. Obecně nitrid křemíku SiN_x představuje materiál se zajímavými vlastnostmi, díky kterým může najít široké uplatnění. Jak píše Signore [47], jako pasivační vrstva pro mikročipy se chová lépe než křemík, protože vytváří účinnější bariéru proti molekulám vody. Ve spektrálním rozsahu 300–

1200 nm dosahuje vysoké propustnosti. Naopak ve vzdálené infračervené oblasti má vysokou reflektanci [48]. Kulczyk-Malecka [48] doplňuje, že je odolný vůči korozi.

Výsledky Miaova [46] měření ukazují, že vzorek s krycí vrstvou vykazuje vyšší teplotu krystalizace T_c než vzorek s čistým GeTe. To je způsobeno tím, že se na rozhraní obou vrstev vytvoří dodatečná energie, která zvýší nukleační bariéru. Tu je třeba před započítáním krystalizace překonat. Jelikož je bariéra větší, musí se zvětšit i teplota krystalizace T_c . Tím dojde ke zlepšení tepelné stability amorfni fáze. Další komplikací je odporový drift – postupné samovolné zvyšování odporu amorfni fáze, ke kterému dochází strukturní relaxací vyvolanou stárnutím. Tato změna vede k chybám v zařízeních pracujících na bázi PCM. Vliv driftu je možné odhadnout a podle Miaova měření ho vrstva Si_3N_4 snižuje přibližně o polovinu oproti samotnému chalkogenidu. Mezi oběma vzorky byly porovnány i doby krystalizace. V obou případech bylo zjištěno, že s klesající tloušťkou filmu klesá i doba krystalizace, ale při použití ochranné vrstvy byl potřebný čas kratší. Si_3N_4 tedy zvyšuje přepínací rychlost. S klesající tloušťkou filmu roste šířka zakázaného pásu. U vrstvy chráněné nitridem byla zjištěna větší pásová mezera, protože krycí vrstva zabraňuje tvorbě oxidu germania na povrchu GeTe. Tím dochází ke zmenšení oblastí bohaté na Te, což vede ke zvětšení šířky zakázaného pásu. Větší pásová mezera znamená nižší vodivost a vyšší aktivační energii pro krystalizaci.

Podobné měření provedl i Noé [49]. Prokázal, že hodnoty T_c uváděné v současné literatuře (~ 150 °C pro GST a ~ 180 °C pro GeTe při rychlosti ohřevu 10 °C/min) jsou výsledkem krystalizace způsobené oxidací povrchu PCM. Při vhodném krytí je možné zabránit oxidaci a zvýšit teplotu krystalizace o 20 °C u GST a 50 °C u GeTe, což zvýší stabilitu amorfni fáze. Pro tento experiment bylo použito šest vzorků (pět s různými ochrannými vrstvami a jeden bez krytí) pro oba materiály s fázovou změnou. Krycí materiály byly nanášeny in situ (SiN (na GST), SiO_2 (na GeTe), Ta, TaN, Ta_2O_5) a ex situ (SiO_2). Podle teploty krystalizace je možné rozdělit materiály do dvou skupin. Nižší teplota krystalizace byla zjištěna u vzorků bez krytí, s SiO_2 (ex situ) a Ta_2O_5 (in situ), a to u obou PCM. V těchto případech došlo k oxidaci a krycí vrstva nebyla účinná. Naopak při použití SiN (na GST), SiO_2 (na GeTe), Ta a TaN (všechny in situ) byla zjištěna vyšší teplota krystalizace, svědčící o zabránění oxidaci. Z těchto dat vyplývá, že jeden krycí materiál (SiO_2) může mít různé výsledky a že proces in situ nezaručuje absenci povrchové oxidace (Ta_2O_5 in situ). Tyto hodnoty byly získané měřením reflektance v závislosti na zvyšující se teplotě. Kromě toho byla změřena teplotní závislost odporu nezakrytého vzorku a vzorku krytého SiN (in situ).

U vrstvy s SiN dochází k jednokrokové krystalizaci, která probíhá při stejné teplotě jako při optickém měření. Zatímco u samotné vrstvy PCM probíhá dvou kroková krystalizace. První krok nastává při stejné teplotě jako u předchozího měření a druhý (menší) při stejné teplotě jako vzorek s ochrannou vrstvou SiN. Pomocí skenovací transmisní elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že krystalizace při nižší teplotě (u nekryté vrstvy) začíná na povrchu a postupuje směrem k substrátu do hloubky 15–20 nm. Zatímco druhá krystalizace je iniciována nukleací uvnitř amorfni části. To platí i v případě materiálu s ochrannou vrstvou. Rozhraní mezi PCM a SiN je náhlé, což potvrzuje, že nedochází ke krystalizaci od povrchu.

Dergez [50] nanášel vrstvy nitridu křemíku na křemíkovou destičku a měřil, jak depoziční parametry ovlivňují výsledný film a jeho vlastnosti. Zjistil, že s výkonem plazmatu lineárně roste rychlost depozice. Ta ale klesá s rostoucím tlakem v komoře, protože dochází k většímu množství srážek mezi atomy vytrženými z terče a atomy argonu. Pomocí statistické analýzy rozptylu bylo zjištěno, že výkon ani tlak nemají vliv na hodnotu indexu lomu.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité experimentální metody

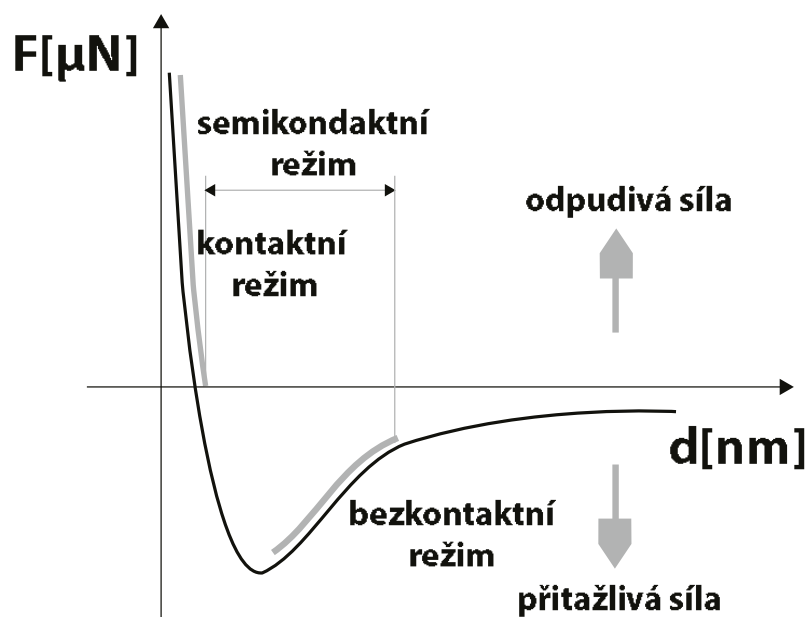
V této části jsou popsány metody, které byly použity při charakterizaci tenkých vrstev. Konkrétně se jedná o mikroskopii atomárních sil, skenovací elektronovou mikroskopii s energiově disperzním analyzátozem, spektroskopickou elipsometrii s proměnným úhlem dopadu a infračervenou spektroskopii.

3.1.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Jedná se o nedestruktivní metodu pro charakterizaci topografie, jejíž princip je popsán v [51]. Pomocí AFM lze mapovat rozložení atomárních sil na povrchu. Součástí mikroskopu je rameno (cantilever) s hrotem, který v blízkosti povrchu vyvolává přitažlivé nebo odpudivé síly, které vychylují rameno. Tento posun je pak zaznamenán detektorem. Detekce je často realizována pomocí laserové diody a fotodetektoru. Záření se odráží od ramene v místě hrotu a dopadá na detektor, který je rozdělený na 4 kvadranty. Když dojde k vychýlení ramene, změní se i poloha odraženého záření. To se na detektoru projeví změnou rozložení energie a je tak možné charakterizovat posun, který může nastat v horizontálním i vertikálním směru. Další způsob detekce je podle [52] založen na kapacitě mezi dvěma elektrodami, jedna je umístěna na rameno v místě hrotu a druhá pod vzorkem. Na jednu z nich je přiveden potenciál a když dojde ke změně polohy ramene, tedy i jedné elektrody, dojde ke změně kapacity, která je zaznamenána. Mezi hlavní výhody patří vykreslení trojrozměrného obrazu zkoumaného povrchu s vysokým rozlišením, možnost měřit slabě vodivé i nevodivé materiály bez nutnosti pokovování nebo jiných úprav či měření bez nutnosti vakua [53].

Měření je možné provádět ve třech režimech – kontaktní, bezkontaktní a semikontaktní, které popisuje [51]. V kontaktním režimu je hrot v neustálém kontaktu s povrchem vzorku. Uplatňují se zde proto odpudivé síly. Tento způsob je vhodný pro měření tvrdších vzorků, protože je hrot nepoškodí. Naopak měkké materiály by mohly být poničeny a měření by bylo nepřesné. Výhodou je vyšší skenovací rychlost. Kontaktní režim je možné rozdělit ještě na dva různé způsoby měření. Prvním je režim konstantní výšky, při kterém je vzorek stále v jedné rovině (nemění se souřadnice z) a měří se ohyb cantileveru. V tomto případně je změna pozice ramene způsobena i kapilárními silami vznikajícími v kapičkách vody zkondenzované na povrchu vzorku z okolní vlhkosti. V režimu konstantní síly se udržuje konstantní ohyb ramene a posouvá se vzorkem po ose z . Tato modifikace omezuje vliv

kapilárních sil. V bezkontaktním režimu nedochází k dotyku mezi vzorkem a hrotem, takže nemůže dojít k poškrábání ani měkkých vzorků. Vychýlení nosníku zde způsobují elektrostatické a van der Waalsovy přitažlivé síly. V této vzdálenosti jsou však slabé, takže způsobí jen malé vychýlení, tudíž i měřicí signál je slabý. Proto je rameno rozkmitáno blízko své rezonanční frekvence a při jeho přiblížení k měřenému povrchu dochází ke změně této frekvence, která je zaznamenána a slouží jako měrná veličina. Výhodou je delší životnost hrotu, protože se neopotřebovává stykem se vzorkem. Nedostatkem je zaznamenávání kapek kondenzované vlhkosti na povrchu vzorku. Tuto nevýhodu odstraňuje semikontaktní nebo také pokleповý režim. Při jeho použití také dochází k rozkmitání nosníku, ale jeho rozkmit je mnohem větší, takže občas dochází ke kontaktu se vzorkem. Jedná se však o kontakt v jednom bodě, nikoliv tření po povrchu jako v kontaktním režimu, takže nedochází k poškození vzorku. Rozložení režimů ukazuje Obrázek 11, kde F je síla a d je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem.



Obrázek 11: Rozložení režimů AFM v závislosti na vzdálenosti hrotu od vzorku.

Aby mohl být vzorek měřen v celé ploše, je třeba posouvat hrot nebo vzorek, uplatňují se oba přístupy. Podle Binniga [54] se pro pohyb používá piezoskenner – piezoelektrický materiál (většinou piezokeramika), který po přivedení napětí mění svoje rozměry. Ten může mít různou konstrukci, první z nich je válec. Na válci jsou tři typy elektrod, každá pro posun po jedné ose. Vnitřní elektroda je pro pohyb po ose z , vnější pro pohyb po ose x a y (pro každou osu dva). Díky tomuto uspořádání elektrod a piezoelektrickým vlastnostem je možné vykonávat velmi malé posuny vzorku ve všech směrech za použití minimálního počtu součástí.

3.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS)

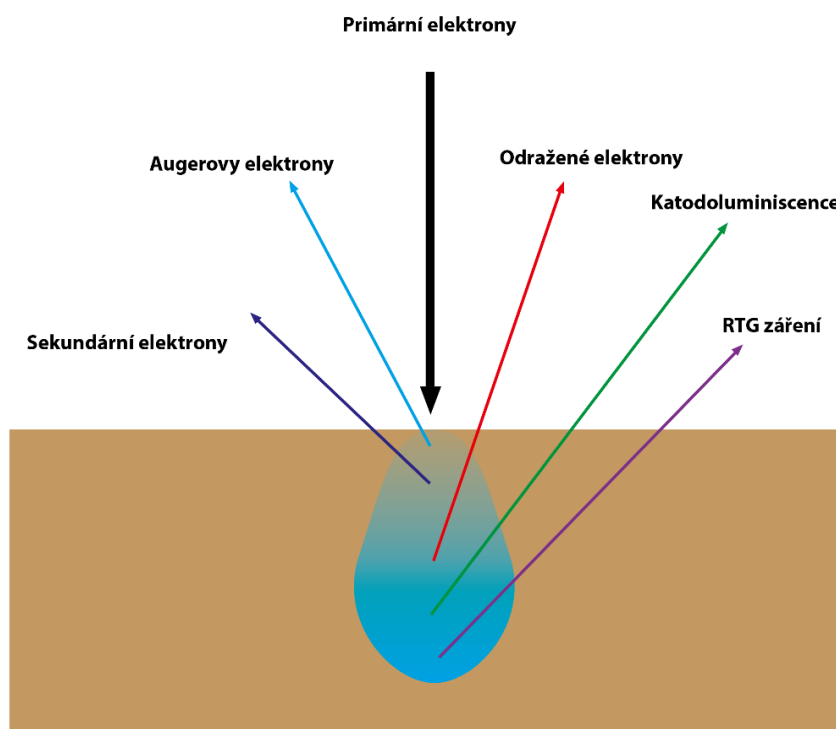
Elektronová mikroskopie je nedestruktivní metoda, která využívá k zobrazení a analýze interakci vysoce energetických elektronů se vzorkem. Její princip popisuje Amelinckx [55]. Je možné jí využít ke zjištění topografie, morfologie, složení vzorku či krystalografického uspořádání. Elektron je vhodná částice pro tuto techniku, protože má malou hmotnost a záporný náboj, takže může působit elektrickým i magnetickým polem. Právě v elektrickém poli je možné elektrony urychlit vysokým napětím, čímž získají potřebnou energii.

Konstrukci mikroskopu popisuje [56]. Základem elektronového mikroskopu je zdroj elektronů, tedy elektronové dělo. Je zapotřebí, aby poskytoval intenzivní koherentní svazek elektronů. Používají se dva druhy – autoemisní a termoemisní. Při termoemisi dochází ke žhavení katody z kovů s nízkou výstupní prací elektronů a vysokou teplotou tání. Zahříváním dojde k uvolnění elektronů. Nejpoužívanějšími materiály jsou wolfram, nikl a LaB₆. Autoemisní způsob využívá wolframovou trysku s tenkým hrotem, proti němuž je umístěna elektroda, která vytrhává elektrony z povrchu hrotu. Zatímco termoemisní materiály se postupně opotřebovávají, autoemisní zdroj má neomezenou životnost. Dále se skládá mikroskop z kondenzorových čoček pro regulaci svazku, vychylujících cívek pro rozptýlení svazku, aby mohl mikroskop skenovat po řádcích a detektorů elektronů. Vnitřní prostor mikroskopu je nutné evakuovat, aby se zabránilo srážkám urychlených elektronů s molekulami vzduchu, které by mohly změnit jejich směr a energii.

Postup měření popisuje Kubínek [57]. Při dopadu urychlených elektronů na povrch dochází k jejich interakci se vzorkem v tzv. oblasti interakčního objemu. S urychlovacím napětím se zvětšuje jeho hloubka a zmenšuje jeho šířka. Když se naopak šířka zvětšuje, dochází ke snížení rozlišovací schopnosti mikroskopu. O hloubce průniku elektronů rozhoduje i složení vzorku. Po dopadu primárních elektronů vznikají sekundární elektrony, odražené elektrony, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, rentgenové záření a některé elektrony jsou absorbovány nebo projdou vzorkem. Interakci primárních elektronů se vzorkem ukazuje Obrázek 12. V následujícím odstavci budou charakterizovány jednotlivé signály, jak o nich píše Kubínek [57].

Odražené elektrony vznikají odražením primárních elektronů od atomů na povrchu vzorku v blízkosti místa dopadu. Množství odražených elektronů závisí na protonovém čísle atomu, od kterého se odráží. To se na výsledném snímku projeví tak, že místa obsazená

těžšími prvky budou světlejší a místa tvořená lehkými prvky budou tmavší. Toho se využívá ke stanovení složení jednotlivých oblastí vzorku. Dopadající primární elektrony předávají část své energie elektronům atomů vzorku. Tyto elektrony se pak ze vzorku uvolní a jsou nazývány sekundární. Každý primární elektron produkuje více sekundárních. Uvolňují se z maximální hloubky několik desítek nanometrů, takže kopírují povrch a poskytují informaci o jeho topografii. Sekundární elektrony se nejčastěji uvolňují z K slupky, která pak není plně obsazena. Volné místo může zaplnit elektron z vyšší energetické hladiny. Při poklesu na nižší hladinu předá přebytečnou energii elektronu na vyšší hladině, což způsobí jeho uvolnění. Takto uvolněný elektron se nazývá Augerův. Hodnota jejich energie je charakteristická pro každý prvek, takže slouží k analýze složení. Uplatňují se i pro popis povrchových jevů pevných látek. Kromě uvolnění Augerových elektronů může být přebytečná energie vyzářena ve formě rentgenového záření nebo dojde ke katodoluminiscenci a vyzáření fotonů. RTG záření má charakteristické spektrum pro každý prvek a slouží tak jako „otisk prstu“, díky čemuž je možné zjistit chemické složení vzorku. Pro analýzu RTG záření se využívá energiově disperzní spektrometr (EDS), který bývá součástí elektronového mikroskopu.



Obrázek 12: Interakční objem vzorku (modrá oblast) a vznikající signály elektronové mikroskopie.

EDS slouží ke kvalitativní i kvantitativní analýze materiálů, jak je zmíněno v [58]. Kromě vodíku a helia vyzařují všechny prvky rentgenové záření, které je pro každý z nich charakteristické. Záření je emitováno izotropně, tedy do všech směrů. Proto může detektor EDS zachytit pouze malou část signálu. Pásky ve výsledném spektru se můžou překrývat, proto je někdy náročná jejich identifikace. Podoba spektra závisí na množství a hustotě materiálu, kvalitě detektoru, ale i homogenitě a drsnosti vzorků [59].

3.1.3 Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (VASE)

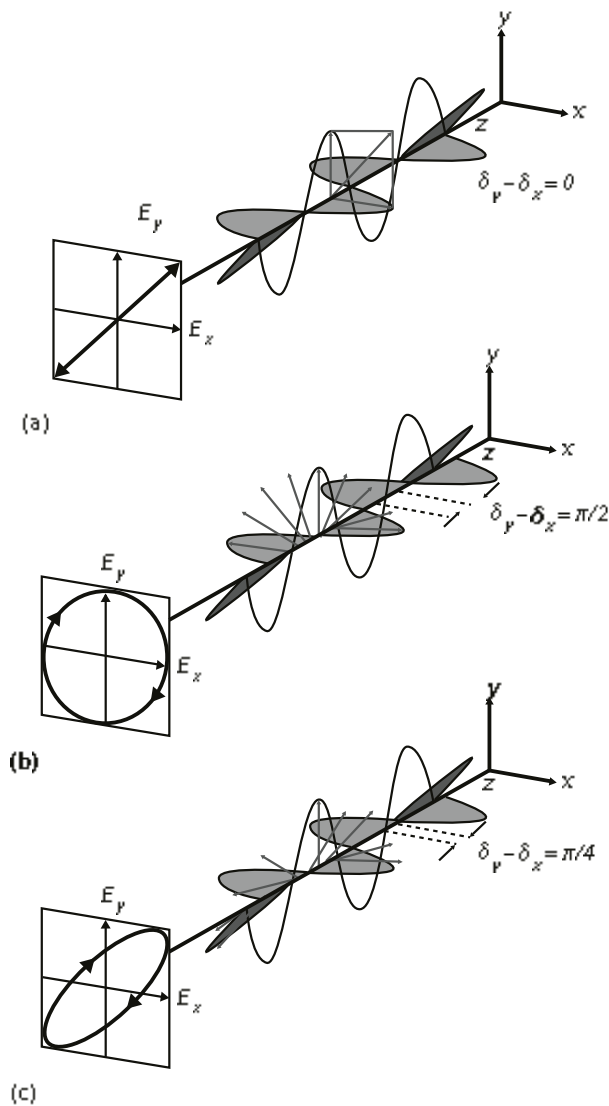
Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu se řadí mezi nedestruktivní nepřímé optické metody charakterizace, při které se měří změna polarizace elektromagnetického záření po interakci se vzorkem [60]. Innocenti [61] dodává, že elipsometrie nabízí citlivý a komplexní způsob přesného stanovení tloušťky vrstvy (od jednoho nanometru po jednotky mikrometrů [62]) a optických konstant (index lomu a extinkční koeficient) řady materiálů, jako jsou kovy, keramika, skla, polovodiče a jejich sloučeniny a kompozity. Tyto materiály mohou být v pevné, kapalně nebo i plynné fázi, mohou být izotropní nebo anizotropní a mohou to být objemové materiály nebo jedno- či vícevrstvé tenké filmy.

Princip měření uvádí Innocenti [61]. Na vzorek dopadá lineárně polarizované záření o známé vlnové délce. To je možné definovat pomocí dvou pravoúhlých rovinných vln, kdy jedna je rovnoběžná (p) a druhá kolmá (s) k rovině dopadu. Amplitudy p a s vlny mají stejnou velikost, takže je mezi nimi nulový fázový posun. Proto dopadající záření vytváří kruh. Po odrazení záření od vzorku dojde ke změně amplitud, čímž se optický svazek změní na eliptický. Tato změna je charakterizována dvěma měřenými parametry – Ψ vyjadřuje poměr obou amplitud a Δ je fázový posun. Jelikož se jedná spektroskopickou metodu, probíhá měření ve stanoveném spektrálním rozsahu. Elipsometrické parametry jsou tedy změřeny pro každou vlnovou délku z měřeného spektra. K tomu bývá používáno vlnění z ultrafialové, viditelné i infračervené oblasti.

Konstrukci měřícího přístroje (elipsometru) popisuje Fujiwara [63]. Skládá se ze zdroje záření s monochromátorem, polarizátoru, kompenzátoru, analyzátoru a detektoru. Tato základní konfigurace se označuje PCSA (polarizer, compensator, sample, analyzer), ale je možné použít i uspořádání PSCA. Z nepolarizovaného záření se průchodem polarizátorem se stává lineárně polarizované, které dopadá na vzorek pod určitým úhlem. Od něj se paprsek

odrazí přes analyzátor dopadá na fotodetektor. Analyzátor je polarizátor, který propouští jen záření ve stejné rovině jako první polarizátor.

Polarizaci a její změnu popisuje Fujiwara [63]. Polarizované záření se pohybuje podél osy z a může být popsáno superpozicí dvou elektrických polí, jejichž směry jsou rovnoběžné s osami x a y . V tomto případě je možné elektromagnetickou vlnu putující podél osy z vyjádřit jako vektorový součet dvou elektrických polí E_x a E_y . Obrázek 13 ukazuje rozdíly mezi různými stavy polarizace a fázovými posuny. Celkový fázový posun Δ je roven rozdílu parciálních fázových rozdílů jednotlivých vln ($\delta_x - \delta_y = \Delta$). Na Obrázku 13a je vidět lineárně polarizované záření, kde $\Delta = 0$. Výsledný vektor svírá s oběma vlnami úhel 45° a jeho velikost je $\sqrt{2}$ krát větší než amplituda vln. Obrázek 13b znázorňuje kruhově polarizované záření, kde $\Delta = \pi/2$. Obrázek 13c představuje eliptickou polarizaci, kde $\Delta = \pi/4$.



Obrázek 13: Stavy polarizace elektromagnetického záření: a) lineární polarizace; b) kruhová polarizace; c) eliptická polarizace (upraveno z [63])

Další postup vysvětluje Innocenti [61]. Po proměření vzorku je třeba získaná data vyhodnotit, aby bylo možné získat parametry jako index lomu n , extinkční koeficient k nebo tloušťka vrstvy. Jako první krok je třeba zvolit správný matematický model pro proložení naměřených hodnot. Následně se provede s tímto modelem fitování tak, aby co nejlépe odpovídal experimentálním hodnotám. V další fázi se podle modelu vypočítají teoretické hodnoty ψ a Δ a porovnájí se s těmi změřenými. Pro srovnání se využívá střední kvadratická odchylka (MSE), která by měla být co nejnižší. Podle její hodnoty se určuje, jak dobře model popisuje experimentální data. Pokud je rozdíl příliš velký, je možné změnit teoretický popis nebo upravit neznámé parametry fitu jako je tloušťka filmu nebo optické konstanty.

Výhody a nevýhody elipsometrie shrnuje Fujiwara [63]. Omezení představuje drsnost povrchu měřeného vzorku. Vlivem nerovnosti dojde k rozptylu dopadajícího záření, čímž se sníží intenzita na detektoru a měření je pak náročné. Další nevýhodou je nutnost optického modelu při analýze dat, která bývá komplikovaná. Mezi výhody patří vysoká přesnost, rychlost měření i nedestruktivní interakce se vzorkem. Elipsometrii je možné využít i pro sledování v reálném čase, takže je například možné pozorovat růst tenké vrstvy.

3.1.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je další nedestruktivní analytická metoda, která využívá elektromagnetické záření, jak zmiňuje Stuart [64]. Jeho infračervená oblast (IČ) je charakterizována vlnovými délkami v rozsahu od 780 nm do 1 mm. Tuto část spektra můžeme ještě rozdělit na tři kratší úseky – blízká (NIR, z angl. *near infrared*), střední (MIR, z angl. *middle infrared*) a vzdálená oblast (FIR, z angl. *far infrared*). K identifikaci chemické struktury se nejvíce používá střední oblast od 4000 do 200 cm^{-1} . V případě IČ spektroskopie se většinou místo vlnové délky uvádí její převrácená hodnota, která se nazývá vlnčet a její jednotkou je reciproký centimetr [cm^{-1}]. Potom je záření v rozsahu 14000–10 cm^{-1} . Slouží ke kvantitativní i kvalitativní analýze pevných, plynných i kapalných látek.

Infračervené spektrometry se liší svojí konstrukcí, protože jsou určeny na různé typy měření. Základní princip, který popisuje Smith [65], je však stále stejný. Dopadající záření interaguje se vzorkem a detektor pak zaznamená prošlé nebo odražené záření. Jelikož se jedná o spektroskopii, je měření provedeno pro každý vlnčet z požadovaného rozsahu. Výsledkem je spektrum, kde na ose x je vlnčet a na ose y intenzita záření vyjádřena pomocí absorbance nebo transmitance. Vzhledem k tomu, že absorbance je podle Lambert-Beerova zákona lineárně úměrná koncentraci, je třeba pro kvantitativní analýzu používat absorpční spektrum.

Stejně tak musí být použito v případě, že bude využito k odečítání spekter nebo vyhledávání v knihovně. Pro kvalitativní analýzu je možné zvolit buď absorpční nebo i transmitanci.

Podle Smithe [65] představuje infračervená spektroskopie velmi užitečnou metodu, která má široké využití v řadě oborů, protože nabízí odpovědi na základní otázky ohledně složení vzorků. Pomocí ní lze zjistit, jaké molekuly jsou přítomny, protože polohy píků v infračerveném spektru korelují s molekulární strukturou. Jelikož bylo změřeno velké množství infračervených spekter, je možné použít polohy píků známých molekul z těchto spekter k identifikaci molekul v neznámém vzorku. Poměrně snadno tak lze porovnat, jestli jsou dvě látky stejné nebo odlišné. Kania [66] doplňuje, že výsledné spektrum se ještě dělí na dvě části. Pro vlnočty nad 1300 cm^{-1} se používá označení oblast charakteristických vibrací a zbylá část se nazývá oblast otisku prstu. V první části spektra se objevují píky charakteristické pro jednotlivé funkční skupiny (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.), v druhé se objevují pásy, které nelze přiřadit jedné funkční skupině, ale charakterizují celou molekulu. IČ spektroskopie poskytuje také informaci o koncentraci molekul, jak popisuje Smith [65]. K tomu je třeba změřit spektra vzorků o známé koncentraci a poté pomocí Lambert-Beerova zákona připravit kalibrační přímku vztahující absorpční ke koncentraci.

Při kontaktu vzorku s elektromagnetickým zářením dojde k absorpci fotonu, jak píše Kania [66]. Jejich energie ($1\text{--}60\text{ kJ/mol}$) není dostatečná k excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale stačí ke změně vibračního a rotačního stavu molekuly. Z pohledu klasické fyziky představuje vibrační pohyb periodickou změnu vzdálenosti mezi atomy. V nejjednodušším případě, tedy u dvouatomové molekuly, můžeme tento pohyb přirovnat k harmonickému oscilátoru. Dodaná energie ve formě fotonu se rozděluje na potenciální a kinetickou složku. Potenciální energie se mění s délkou vazby v molekule. Při pokojové teplotě dosahuje u většiny molekul minima (nachází se v základním vibračním stavu) a s rostoucí nebo klesající vzdáleností roste. Závislost energie na vzdálenosti atomů má tak tvar paraboly, kdy se stabilní stav nachází v jejím vrcholu, jak je vidět na Obrázku 14. Frekvenci vibrace ν je možné vyjádřit Rovnicí 2:

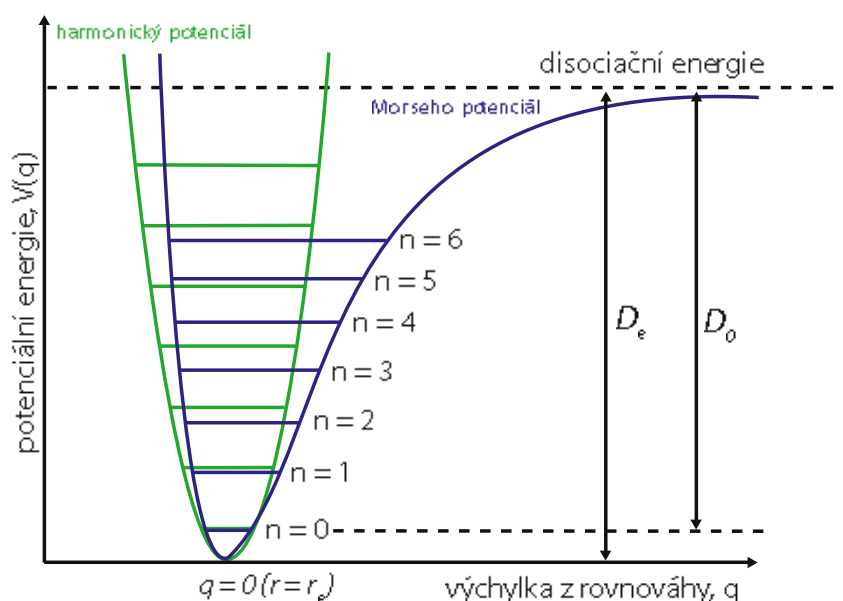
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2)$$

kde k je silová konstanta (pevnost vazby) a m je hmotnost atomů. Přes frekvenci je možné z Rovnice 3 vypočítat energii vibrace:

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (3)$$

kde n je vibrační hladina a h je Planckova konstanta. Z rovnic 2 a 3 vyplývá, že frekvence je nižší u těžších atomů a u molekul s menší silovou konstantou k , tedy s méně pevnou vazbou (jednoduchá oproti násobným vazbám). Je také zřejmé, že energie jednotlivých vibračních stavů (hladin) je kvantována – není kontinuální, ale odpovídá diskretním hodnotám.

Kania [66] pokračuje s tím, že reálné molekuly se však chovají jako anharmonický oscilátor, takže rozdíly mezi jednotlivými vibračními stavy se postupně zmenšují. To je způsobeno tím, že při přiblížení atomů dochází k nárůstu energie systému kvůli nevýhodné repulzi jader a při oddálení dochází k disociaci vazby. Závislost pak nemá tvar paraboly a nazývá se Morseho potenciál, jak je vidět na Obrázku 14.

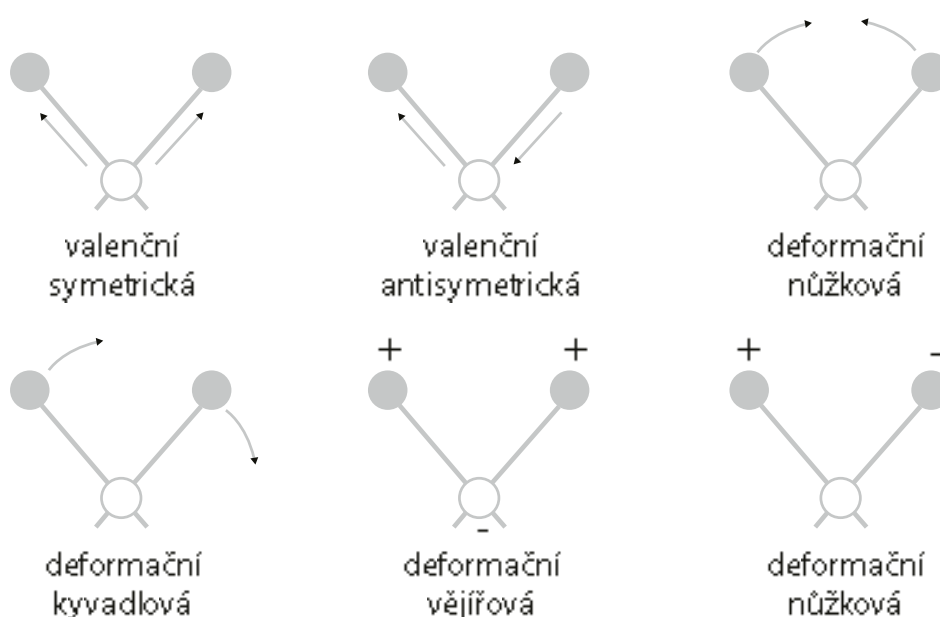


Obrázek 14: Závislost potenciální energie na vzdálenosti atomů (upraveno z [66])

Podle [66] může molekula absorbovat pouze takové kvantum energie, které se shoduje s frekvencí vibrace. Poté dojde k přechodu na vyšší energetickou hladinu n . Jelikož se většina molekul při pokojové teplotě nachází v základním stavu ($n=0$), dochází nejčastěji k přechodu z něj na první vibrační hladinu ($n=1$). Takovéto vibrace, kde $\Delta n = \pm 1$, se nazývají fundamentální. Méně časté jsou vibrace kde $\Delta n \neq \pm 1$, ty jsou označovány jako vyšší harmonické nebo také overtone.

Podmínkou pro absorbování IČ záření je i změna dipólového momentu (v základní stavu nemusí mít molekula permanentní dipól, ale stačí když dojde ke změně), jak uvádí [66]. Dipólový moment popisuje rozdělení elektrického náboje v molekule. Látky mohou vytvářet nenulové elektrické pole, i když je v nich celkový náboj vykompenzován, protože kladný i záporný náboj v molekule je stejně velký.

Víceatomovou molekulu je možné brát jako množinu anharmonických oscilátorů, jak píše [66]. Každá molekula může vykonávat tzv. normální vibrace, jejichž počet je roven počtu stupňů volnosti. N -atomová molekula má $3N$ stupňů volnosti, protože každý atom může měnit svou polohu na ose x , y a z . Jelikož tři z nich jsou určeny pro translační pohyb a další tři pro rotační pohyb (u lineární molekuly pouze dva), je třeba je odečíst. Počet vibrací je tak roven $3N-6$, respektive $3N-5$. Rozlišujeme dva základní typy vibrací. Když se mění délka vazby, jedná se o valenční vibrace, kterou můžeme ještě rozdělit na symetrickou a asymetrickou. Druhou hlavní skupinou jsou vibrace deformační, kdy dochází ke změně úhlu. Ty dále dělíme na rovinné (nůžkové a kyvadlové) a mimorovinné (vějířové a kroutivé). Jednotlivé typy vibrací jsou vidět na Obrázku 15.



Obrázek 15: Typy vibrací v IČ spektroskopii

V infračervené spektroskopii jde vlastně o určování vlnočtů, při kterých dochází k absorpci záření a tím pádem ke změně vibračního stavu v rámci téhož elektronového stavu.

Měřicí přístroj se nazývá infračervený spektrometr a je možné je rozdělit na dva základní typy. První z nich je označován jako disperzní a dnes už se moc nepoužívá, jak uvádí [64]. Paprsek záření je rozdělen, tak aby jedna jeho polovina interagovala se vzorkem a druhá zůstala jako referenční. Měření tímto způsobem trvá dlouho a je zde nízký poměr signálu k šumu. Proto se mnohem častěji využívají spektrometry s Fourierovou transformací, označované jako FTIR (z angl. *Fourier transform infrared*), které popisuje Kania [66]. Jelikož jde o jednopaprskové uspořádání (chybí referenční paprsek), je třeba nejprve změřit spektrum bez vzorku – pozadí (angl. background). Jako zdroje záření se nejčastěji používají

keramické tyčinky zahříváné odporovým drátem. Od zdroje putuje záření do Michelsonova interferometru, který se skládá z několika částí – dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo. Dělič paprsků nejdříve rozdělí záření dopadající pod úhlem 45° na polovinu, kdy jedna část se odrazí na pevné zrcadlo a druhá projde na pohyblivé zrcadlo. Záření se od zrcadel odrazí zpět a v místě děliče dojde k interferenci, podle polohy pohyblivého zrcadla je buď konstruktivní nebo destruktivní. Takto rekombinovaný paprsek dopadá na vzorek a po interakci s ním na detektor, kde vzniká interferogram, který obsahuje veškeré spektrální informace. Pomocí Fourierovy transformace je převeden na spektrum, které odpovídá jednomu skenu. S pohybem zrcadla vznikají další skeny, které se zprůměrují a vytvoří výsledné spektrum.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V praktické části této práce byly připravovány tenké vrstvy Si_3N_4 , které byly dále charakterizovány pomocí vhodných metod (spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu, infračervená spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním analyzátozem a mikroskopie atomárních sil). Byla připravena sada vzorků, které se lišily svými depozičními parametry. Vrstvy nitridu křemíku by měly sloužit jako ochranná vrstva pro materiály s fázovou změnou. Před jejich aplikací je třeba analyzovat vlastnosti samotné vrstvy a zjistit, jestli je nějak ovlivňují depoziční parametry.

4.1 Příprava vrstev

4.1.1 Substráty

Jako substráty pro tenké vrstvy byly použity 4 různé materiály – mikroskopické sklo, monokrystalický křemík, sklo BK7 a aluminiová folie. Mikroskopické sklo bylo potřeba nejprve vyčistit. V prvním kroku bylo sklo zbaveno hrubých nečistot pomocí destilované vody a čistícího prostředku. Takto umyté sklo bylo usušeno bezprašným papírem. V další části byl substrát ozářen UV lampou, aby se zjistilo, z jaké strany je vrstva cínu, která tam je už z výroby. Strana s cínem totiž září více než strana bez něj. Depozice se provádějí na stranu bez cínu, aby nijak neovlivnil výslednou vrstvu. Z druhé strany (aby nedošlo k poškození deponované části) bylo sklo předřezáno diamantovým hrotem na dílky o rozměru $1 \times 2,5$ cm. Po depozici byl substrát nalámán na tyto menší vzorky. Takto připravené sklo bylo dále čištěno isopropylalkoholem a následně ofouknuto dusíkem, aby na něm nezůstaly žádné nečistoty ani rozpouštědlo.

4.1.2 Depozice

Tenké vrstvy byly připraveny pomocí jednododového magnetronového naprašování a komerčního terče Si_3N_4 . Naprašování bylo provedeno v depozičním systému MPE 600 (Plassys-Bestek, Francie). Všechny depozice byly provedeny za konstantního výkonu na katodě 50 W, tlaku 0,5 Pa a vzdálenosti mezi terčem a substrátem 50 mm. Další depoziční parametry byly odlišené a jsou uvedeny v Tabulce 1. Z doby depozice a tloušťky vrstvy byla vypočítaná depoziční rychlost, která je taktéž uvedena v Tabulce 1. Ta se pohybuje v rozmezí od 0,34 do 0,97 nm/min. Součet průtoku Ar a průtoku N_2 je vždy roven 75 sccm (z angl. *standard cubic centimeter*), ale mění se jejich poměr. S přibývajícím množstvím dusíku klesá depoziční rychlost. Bylo provedeno více depozic při stejném poměru argonu a dusíku, které

se lišily dobou depozice. Při poměru 70:5 a 74:1 bylo připraveno více vrstev se stejnou dobou depozice a bylo zjištěno, že rozdíl v depoziční rychlosti je maximálně 0,05 nm/min, což potvrzuje stabilitu celého depozičního procesu.

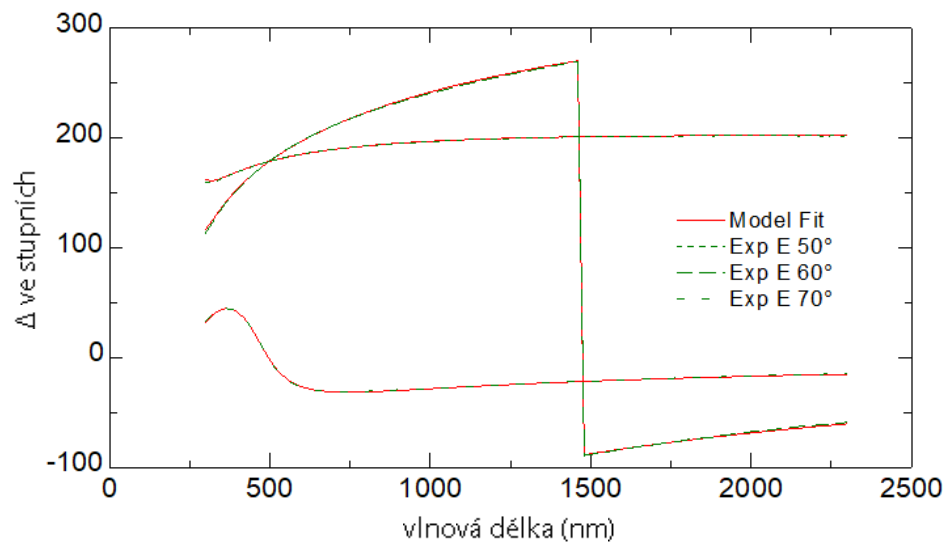
Tabulka 1: Depoziční parametry tenkých vrstev Si₃N₄

Vzorek	Průtok Ar [sccm]	Průtok N [sccm]	Doba depozice [min]	Tloušťka [nm]	Depoziční rychlost [nm/min]	Drsnost povrchu z AFM [nm]	Index lomu 1550 nm
1	55	20	90	31	0,34	0,1	1,90
2	55	20	175	83	0,47	0,1	1,88
3	55	20	220	101	0,46	0,1	1,89
4	55	20	240	111	0,46	0,1	1,89
5	60	15	180	69	0,38	0,1	1,90
6	60	15	225	104	0,46	0,1	1,89
7	60	15	180	82	0,46	0,1	1,90
8	65	10	190	98	0,52	0,1	1,90
9	65	10	225	116	0,52	0,1	1,89
10	70	5	50	27	0,54	0,1	1,85
11	70	5	150	87	0,58	0,1	1,90
12	70	5	100	72	0,72	–	1,84
13	70	5	100	65	0,65	0,1	1,87
14	70	5	100	66	0,66	0,1	1,86
15	70	5	100	67	0,67	0,1	1,88
16	70	5	175	103	0,59	0,17	1,89
17	74	1	120	85	0,71	0,1	1,96
18	74	1	140	103	0,74	0,1	1,95
19	74	1	140	102	0,73	0,1	1,96
20	74	1	140	101	0,72	0,1	1,97
21	74	1	140	101	0,72	0,1	1,96
22	75	0	30	29	0,97	0,16	2,16
23	75	0	90	77	0,86	0,15	2,19

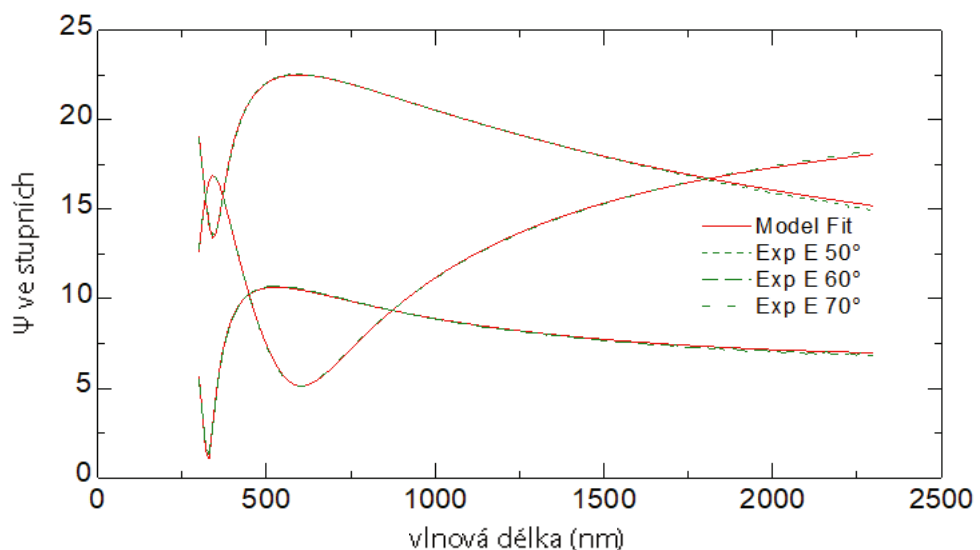
4.2 Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (VASE)

Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.) byla použita k charakterizaci tenkých vrstev nitridu křemíku. Měření probíhalo

ve spektrálním rozsahu 300–2300 nm s krokem 10 nm a bylo provedeno pro úhly dopadu 50°, 60° a 70°. Pro popis byl zvolen model Cauchy [67] nebo model Tauc-Lorentz [68], přičemž vlastní fit byl složen ze tří částí. Spodní vrstvu tvořil substrát, prostřední je vlastní vrstva Si₃N₄ a vrchní část byla tvořena vrstvou korespondující s povrchovou nerovností tenké vrstvy. Experimentální data byla pomocí srovnávací funkce porovnána s vygenerovanými hodnotami. Odchylku naměřených dat od modelových představuje střední kvadratická chyba (MSE, z angl. *mean square error*). Cílem bylo dosáhnout co nejnižší hodnoty MSE, aby model co nejlépe popisoval naměřená data. Hodnoty MSE pro naměřené vrstvy nepřesahovaly 1,7 s tím, že vyššinou se jednalo o hodnoty okolo 0,7. Na Obrázcích 16 a 17 jsou naměřené spektrální závislosti parametrů ψ a Δ a fit vzorku 11.

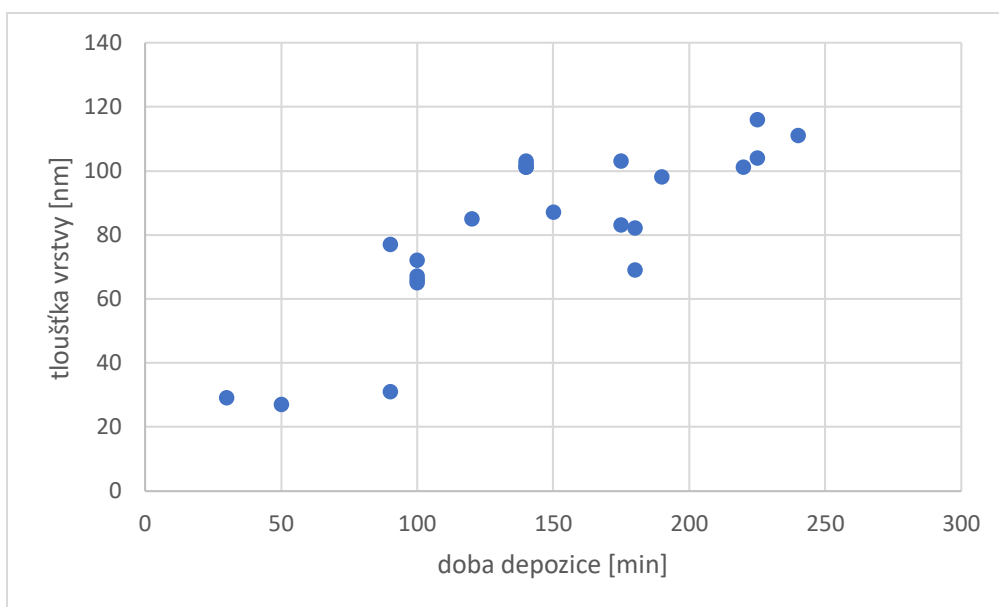


Obrázek 16: Spektrální závislost Δ na vlnové délce pro úhly dopadu 65°, 70° a 75°



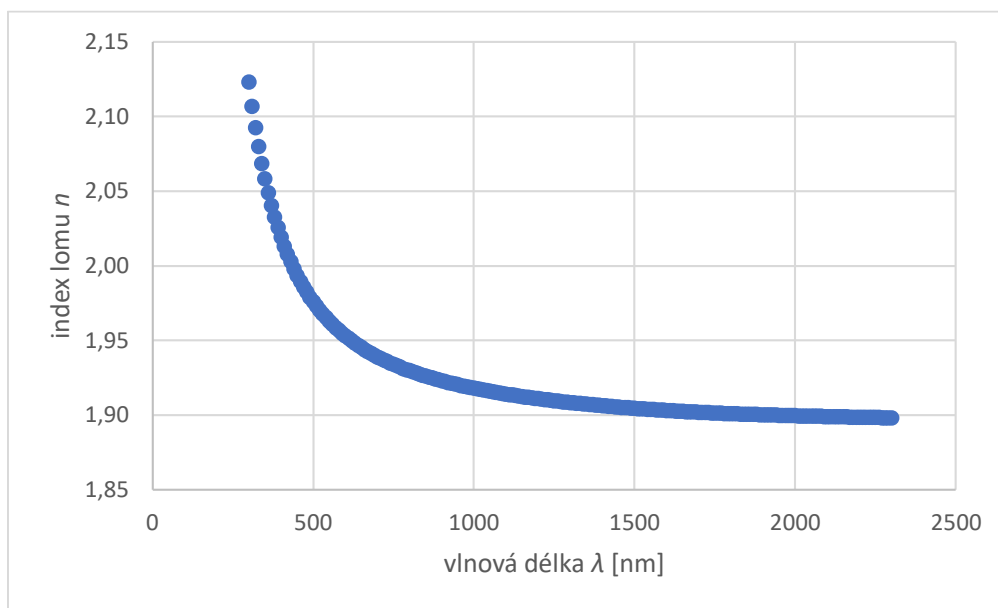
Obrázek 17: Spektrální závislost Ψ na vlnové délce pro úhly dopadu 65°, 70° a 75°

Z elipsometrických dat byla stanovena i tloušťka jednotlivých vstev. Jejich hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 1 a pohybují se od 27 do 116 nm. Mezi tloušťkou a dobou depozice není jasná závislost. Delší doba většinou znamená i tlustější vrstvy, ale není to pravidlem. Je tedy zřejmé, že na depoziční rychlost má vliv i poměr průtoků použitých plynů. Graf závislosti tloušťky na době depozice je vidět na Obrázku 18.



Obrázek 18: Závislost tloušťky vrstev na době depozice

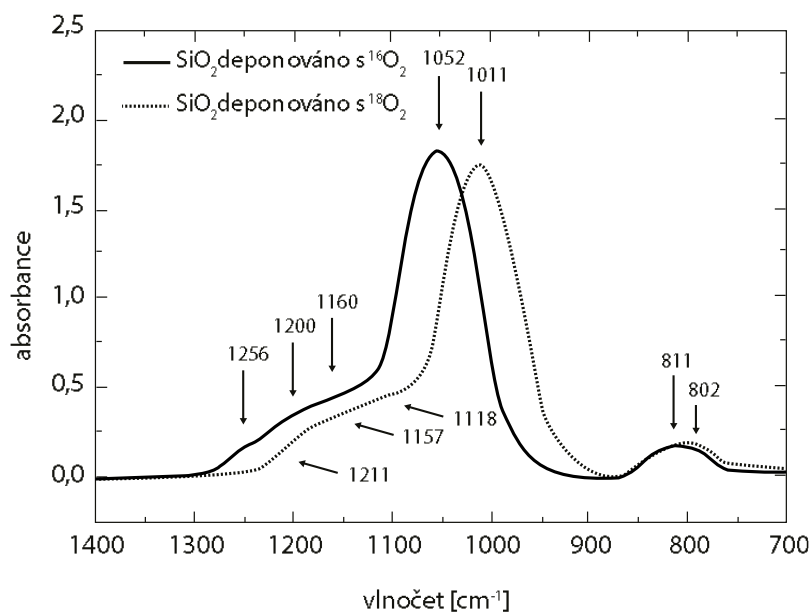
Elipsometrie byla také využita k určení indexu lomu n . V Tabulce 1 jsou uvedeny konkrétní hodnoty při vlnové délce 1550 nm, které jsou v rozsahu 1,84–2,19. U většiny vzorků byla zjištěna hodnota do 1,97. Pouze dva vzorky byly se výrazněji lišily, protože jejich index lomu nabývá hodnot 2,16 a 2,19. Jsou to jediné dva vzorky, které byly deponovány pouze v prostředí argonu. Prostředí dusíku tedy snižuje index lomu, což potvrzuje i Yoon [69]. V tomto případě hraje největší roli, jestli je N_2 přítomen nebo ne. Pokud ano, tak poměr s Ar není zásadní. Naměřené hodnoty jsou blízké hodnotám z literatury, Panda udává hodnotu 1,99 a Li [70] publikoval 2,00. Na obrázku 19 je vidět závislost indexu lomu na vlnové délce vzorku 11.



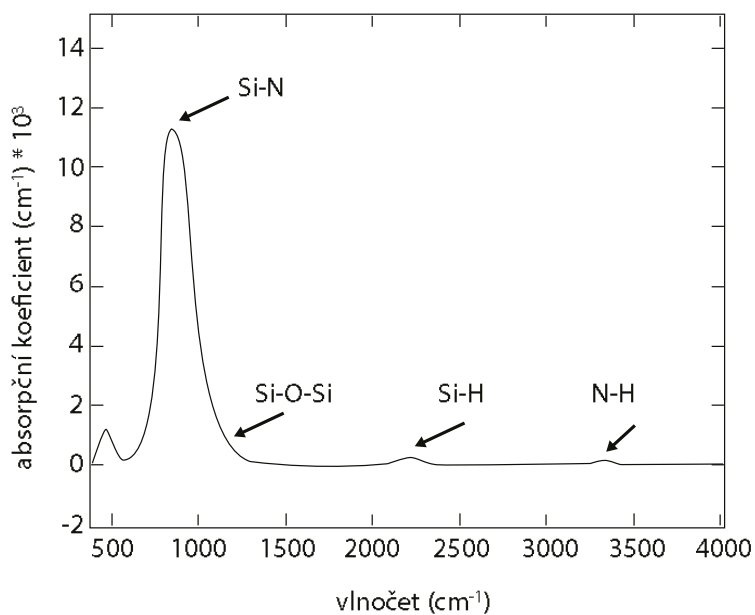
Obrázek 19: Závislost indexu lomu na vlnové délce

4.3 Infračervená spektroskopie

V rámci experimentální části byla měřena infračervená spektra připravených vrstev na zařízení Vertex 70v na různých typech substrátů, jako například skleněný substrát BK7, oboustranně leštěný křemík nebo hliníková folie. V zařízení Vertex 70v je k dispozici řada možností měření. Byla využita technika ATR, včetně měření na ATR mikroskopu Hyperion, a na oboustranně leštěném křemíku byla měřena spektra klasické propustnosti. Oboustranně leštěný křemík byl zvolen kvůli dobré propustnosti v infračervené oblasti. Při použití jednostranně leštěného by byla transmitance výrazně nižší. Tloušťka připravených vrstev, která byla do cca 110 nm neumožnila naměřit relevantní spektrální závislost. Výsledkem byly nízké intenzity a značný šum. Kromě toho, při měření na skleněném substrátu BK7 byl problém s přítomností Si-O vazeb, které absorbují prakticky ve stejné spektrální oblasti, jako vazby Si-N, tedy okolo 1000 cm^{-1} , což je zřejmé z Obrázků 20 a 21.



Obrázek 20: Infračervené spektrum s pásem SiO₂ s maximem při 1052 cm⁻¹ (upraveno z [71])

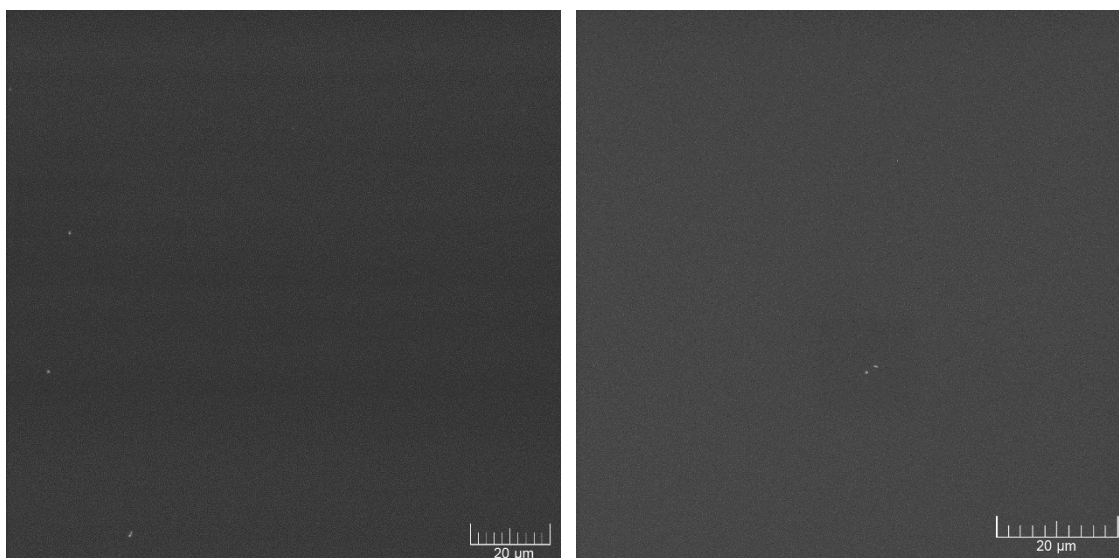


Obrázek 21: Infračervené spektrum s pásem Si-N (převzato z [72])

Pro měření relevantních infračervených spekter by bylo pravděpodobně třeba připravit řádově tlustší vrstvy, což by kvůli nízké depoziční rychlosti (viz Tabulka 1) vyžadovalo dlouhé depoziční časy, kterých není možné dosáhnout.

4.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem (SEM + EDS)

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl analyzován povrch vzorků a připojeným energiově disperzním analyzátozem i jejich chemické složení. K měření byl použit přístroj Tescan Vega 3. Na obrázku 22 jsou snímky získané ze SEM, ze kterých je poznat, že vrstvy jsou homogenní a hladké.



Obrázek 22: Snímky Si_3N_4 ze SEM

Složení bylo vyhodnocováno dvěma způsoby. V prvním případě byly do výpočtu zahrnuty všechny prvky, které jsou ve vrstvě přítomné. Následně byly manuálně odečteny všechny prvky kromě křemíku a dusíku. Zastoupení obou prvků bylo přepočítáno tak, aby jejich součet tvořil 100 %. V druhém případě byly analyzovány pouze Si a N. Došlo tedy k softwarovému odečtení a automatickému přepočítání na 100 %. Každý vzorek byl charakterizován pětkrát a získané hodnoty byly zprůměrovány.

První způsob odhalil přítomnost Si, N, C, O, Al a Ar. Přítomnost kyslíku je patrně způsobena oxidací vrstvy. Jelikož by SiO₂ ve sklech a Si v křemíkovém substrátu zkreslily výsledky, byla jako substrát použita aluminiová folie. To je důvod přítomnosti hliníků. Argon se objevuje v zastoupení okolo 2 %. Patrně došlo k jeho zabudování při depozici. Průměrné hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 2.

Tabulka 2: Zastoupení prvků ve vrstvách Si₃N₄ v at. %

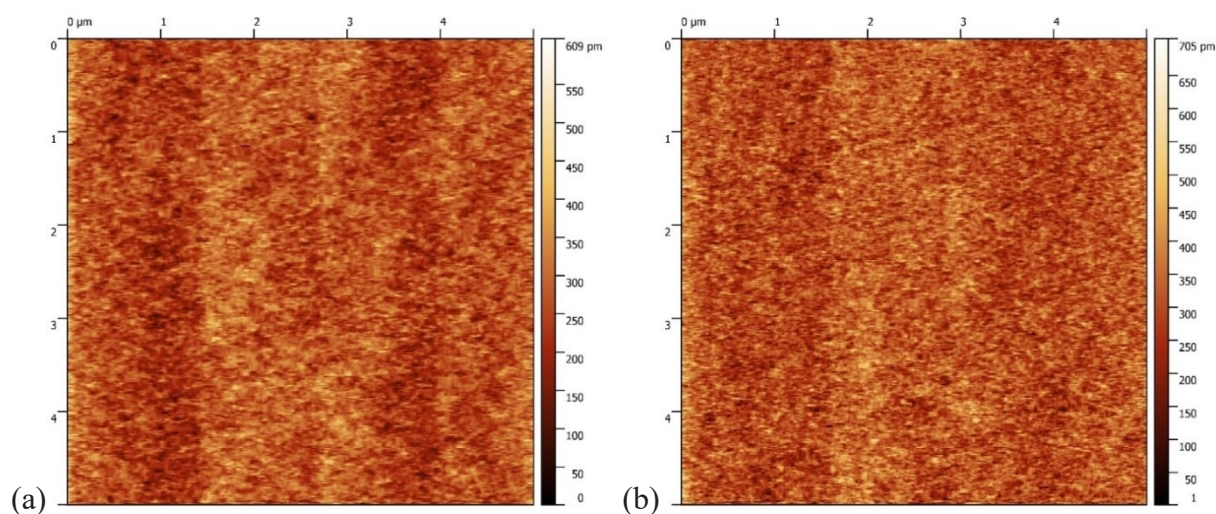
Vzorek	Průtok Ar [sccm]	Průtok N [sccm]	Manuální odečtení		Softwarové odečtení	
			Si [%]	N [%]	Si [%]	N [%]
1	55	20	40,6	59,4	43,7	56,3
2	55	20	33,4	66,6	35,8	64,2
3	55	20	33,6	66,4	35,8	64,2
4	55	20	36,4	63,6	34,5	65,5
5	60	15	39,0	61,0	40,6	59,4
6	60	15	34,1	65,9	36,2	63,8
7	60	15	36,9	63,1	38,7	61,3
8	65	10	34,6	65,4	36,9	63,1
9	65	10	34,9	65,1	36,9	63,1
10	70	5	36,4	63,6	38,3	61,7
11	70	5	37,6	62,4	39,6	60,4
12	70	5	34,5	65,5	36,6	63,4
13	70	5	33,4	66,6	36,2	63,8
14	70	5	33,2	66,8	36,0	64,0
15	70	5	33,4	66,6	36,4	63,6
16	70	5	33,4	66,6	36,4	63,6
17	74	1	41,5	58,5	39,3	60,7
18	74	1	39,1	60,9	41,5	58,5
19	74	1	39,0	61,0	41,4	58,6
20	74	1	38,7	61,3	41,1	58,9
21	74	1	38,1	61,9	40,5	59,5
22	75	0	–	–	–	–
23	75	0	52,0	48,0	52,1	47,9

Mezi množstvím dusíku v depozičním systému a zastoupením dusíku ve výsledné vrstvě nebyla pozorována žádná spojitost. Jen v případě, kdy nebyl přítomen žádný dusík, ale pouze argon, je vidět velký rozdíl oproti ostatním vzorkům. Zastoupení dusíku je v tom případě menší o 10 a více at. %. Jsou to také jediné depoziční parametry, kdy dusík představuje méně než 50 at. %. Rozdíl mezi manuálním a softwarovým odečítáním dosahuje maximální hodnoty 3,1 at. %. Výsledky obou metod jsou tedy srovnatelné. Podle manuálního způsobu obsahují vrstvy více dusíku než podle softwarového. Pouze ve dvou případech s rozdílnými depozičními parametry je to naopak. Rozdíl v absolutní hodnotě se pohybuje mezi

1,6 a 3,1 at %. Pouze u jednoho vzorku je rozdíl 0,1 at %. Jedná se o vzorek připravovaný v prostředí bez dusíku. Vzorky se liší zastoupením jednotlivých prvků. Při započítání vzorku deponovaného pouze v prostředí argonu je maximální rozdíl 18,8 at. % při manuálním odečtení a 17,6 at. % při softwarovém odečtení. Bez toho vzorku jsou maximální rozdíly 8,3 at. %, resp. 9,2 at. %. Z toho vyplývá, že atmosféra dusíku ovlivňuje složení vrstvy, ale když je přítomný, je jedno v jakém množství.

4.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopem atomárních sil Solver NEXT, NT-MDT byla zjištěna drsnost a topografie povrchů vzorků. Velikost skenů byla zvolena $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Pro každý vzorek byla zjištěna drsnost Root mean square (RMS) roughness. V tabulce 1 jsou uvedené průměrné hodnoty ze třech měření. Většina z nich dosahuje hodnoty 0,1 nm, což svědčí o velmi hladkém povrchu vzorků a potvrzuje tak výsledky získané elektronovou mikroskopií. Zároveň to vypovídá o stabilitě procesu depozice a ukazuje, že depoziční podmínky nemají vliv na drsnost vrstev Si_3N_4 . Vysokou hladkost vrstvy dokazují i snímky z AFM (Obrázek 23).



Obrázek 23: Snímek Si_3N_4 z AFM

5 ZÁVĚR

Teoretická část této práce se zabývá materiály s fázovou změnou. Popisuje jejich stavy (amrofní a krystalický), čím se liší (optické a elektrické vlastnosti), přechod mezi nimi a využití pro optické paměti. Také představuje depoziční techniky, které je možné použít pro přípravu tenkých vrstev, ve kterých se PCM aplikují. Dále popisuje Si_3N_4 jako potenciální materiál pro krycí vrstvu právě materiálů s fázovou změnou.

Přípravě tenkých vrstev nitridu křemíku pomocí magnetronového naprašování a následné charakterizaci se věnuje experimentální část. K depoziční byl použit komerční terč Si_3N_4 , takže se jednalo o jednodušší naprašování. Celkem bylo připraveno 23 vzorků, které se lišily depozičními parametry (poměr průtoku Ar a N a doba depoziční) a byly využity různé substráty (mikroskopické sklo, monokrystalický křemík, sklo BK7 a aluminiová folie).

Pomocí spektroskopické elipsometrie byla zjištěna tloušťka vrstev, která se pohybovala od 27 do 116 nm. Z ní a doby depoziční (50–240 min) byl vylá vypočítána depoziční rychlost (0,34–0,97 nm/min). Elipsometrická data byla využita i ke stanovení indexu lomu při vlnové délce 1550 nm. Jeho hodnota se pohybovala v rozsahu 1,84–2,19, ale u většiny vzorků byla maximálně 1,97. Pro toto měření byly použity modely Cauchy nebo Tauc-Lorentz. Hodnota MSE dosáhla maximálně 1,7, ale většinou se hodnoty pohybovaly do 0,7, což potvrzuje vhodnost použitých modelů.

Infračervenou spektroskopií se nepodařilo naměřit relevantní spektrální závislost, protože pásy Si-O a Si-N jsou v podobné oblasti, takže se vzájemně překrývají. Výsledné vrstvy jsou patrně také příliš tenké, což znesnadňuje vlastní měření infračervených spekter.

Skenovací elektronová mikroskopie byla použita k charakterizaci morfologie povrchu. Snímky dokazují, že vrstvy jsou hladké, homogenní a bez defektů. Energiově disperzním analyzátozem bylo zjištěno složení. Zastoupení křemíku se pohybovalo od 33,2 do 43,7 at. %. Jen v případě, kdy nebyl do komory přiváděn žádný dusík, bylo zastoupení křemíku 52,1 at. %. Při správném stechiometrickém poměru by mělo zastoupení křemíku činit 42,9 at. %

Mikroskopie atomárních sil potvrdila, že připravené vrstvy jsou velmi hladké. U většiny vzorků je průměrná drsnost 0,1 nm.

Výsledky diplomové práce lze využít pro další experimentální práci, kdy bude možné připravit v depozičním systému nejprve vrstvu materiálu s fázovou změnou a poté ochranná vrstva Si_3N_4 a bude sledován vliv ochranné vrstvy na vlastnosti materiálu s fázovou změnou.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] OVSHINSKY, Stanford R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures. online. Physical Review Letters. 1968, roč. 21, č. 20, s. 1450-1453. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1450>. [cit. 2023-11-08].
- [2] FEINLEIB, J.; DENEUFVILLE, J.; MOSS, S. a OVSHINSKY, S. RAPID REVERSIBLE LIGHT-INDUCED CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS. online. Applied Physics Letters. 1971, roč. 18, č. 6, s. 254-257. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1653653>. [cit. 2023-11-08].
- [3] CLEMENS, P. C. Reversible optical storage on a low-doped Te-based chalcogenide film with a capping layer. online. Applied Optics. 1983, roč. 22, č. 20. ISSN 0003-6935. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/AO.22.003165>. [cit. 2023-12-18].
- [4] TAKENAGA, Mutsuo; YAMADA, Noboru; NISHIUCHI, Kenichi; AKAHIRA, Nobuo; OHTA, Takeo et al. TeO_x thin films for an optical disc memory. online. Journal of Applied Physics. 1983, roč. 54, č. 9, s. 5376-5380. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.332716>. [cit. 2023-12-18].
- [5] YAMADA, Noboru; OHNO, Eiji; NISHIUCHI, Kenichi; AKAHIRA, Nobuo a TAKAO, Masatoshi. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. online. Journal of Applied Physics. 1991, roč. 69, č. 5, s. 2849-2856. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.348620>. [cit. 2023-12-18].
- [6] MAO, Z.; CHEN, H. a JUNG, Ai-lien. The structure and crystallization characteristics of phase change optical disk material Ge₁Sb₂Te₄. online. Journal of Applied Physics. 1995, roč. 78, č. 4, s. 2338-2342. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.360152>. [cit. 2023-12-18].

- [7] RAOUX, Simone a WUTTIG, Matthias. Phase change materials: science and applications. New York: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-84873-0.
- [8] LEŽAL, Dmitrij a MACKO, Pavel. Nekryštalické polovodiče. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1988.
- [9] ZACHARIAS, M.; BLÄSING, J.; VEIT, P.; TSYBESKOV, L.; HIRSCHMAN, K. et al. Thermal crystallization of amorphous Si/SiO₂ superlattices. online. Applied Physics Letters. 1999, roč. 74, č. 18, s. 2614-2616. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.123914>. [cit. 2023-11-08].
- [10] WEI, Xiaoqian; LUPING, Shi; CHONG, Chong; RONG, Zhao a KOON, Lee. Thickness Dependent Nano-Crystallization in Ge₂Sb₂Te₅ Films and Its Effect on Devices. online. Japanese Journal of Applied Physics. 2007, roč. 46, č. 4, s. 2211-2214. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.2211>. [cit. 2023-11-15].
- [11] CHENG, Huai-Yu; RAOUX, Simone a CHEN, Yi-Chou. The impact of film thickness and melt-quenched phase on the phase transition characteristics of Ge₂Sb₂Te₅. online. Journal of Applied Physics. 2010, roč. 107. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.3357379>. [cit. 2023-11-15].
- [12] OKI, Fumiya; OGAWA, Yoshio a FUJIKI, Yoshibumi. Effect of Deposited Metals on the Crystallization Temperature of Amorphous Germanium Film. online. Japanese Journal of Applied Physics. 1969, roč. 8, č. 8. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.1056>. [cit. 2023-11-10].
- [13] BURR, Geoffrey; BREITWISCH, Matthew; FRANCESCHINI, Michele; GARETTO, Davide; GOPALAKRISHNAN, Kailash et al. Phase change memory technology. online. 2010, roč. 28, č. 2, s. 223-262. ISSN 2166-2746. Dostupné z: <https://doi.org/10.1116/1.3301579>. [cit. 2023-11-13].
- [14] RAOUX, Simone. Phase Change Materials. online. Annual Review of Materials Research. 2009, roč. 39, č. 1, s. 25-48. ISSN 1531-7331. Dostupné z: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-082908-145405>. [cit. 2023-11-15].

- [15] BALA, Neeru; KHAN, Bheem; SINGH, Kamaljit; SINGH, Palwinder; SINGH, Abhinav et al. Recent advances in doped Ge₂Sb₂Te₅ thin film based phase change memories. online. *Materials Advances*. 2023, roč. 4, č. 3, s. 747-768. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2MA01047J>. [cit. 2023-11-15].
- [16] FRUMAR, M.; TICHÝ, L.; HORÁK, J. a KLIKORKA, J. Preparation and some physical properties of semiconducting GeSb₂Te₄ crystals. online. *Materials Research Bulletin*. 1972, roč. 7, č. 10, s. 1075-1085. ISSN 00255408. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(72\)90159-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(72)90159-6). [cit. 2023-12-04].
- [17] LYEO, Ho-Ki; CAHILL, David; LEE, Bong-Sub; ABELSON, John; KWON, Min-Ho et al. Thermal conductivity of phase-change material Ge₂Sb₂Te₅. online. *Applied Physics Letters*. 2006, roč. 89, č. 15. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.2359354>. [cit. 2023-12-04].
- [18] LEE, Bong-Sub; ABELSON, John; BISHOP, Stephen; KANG, Dae-Hwan; CHEONG, Byung-ki et al. Investigation of the optical and electronic properties of Ge₂Sb₂Te₅ phase change material in its amorphous, cubic, and hexagonal phases. online. *Journal of Applied Physics*. 2005, roč. 97, č. 9. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1884248>. [cit. 2023-11-29].
- [19] WEINIC, Wojciech; PAMUNGKAS, Ariesto; DETEMPLE, Ralf; STEIMER, Christoph; BLÜGEL, Stefan et al. Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials. online. *Nature Materials*. 2006, roč. 5, č. 1, s. 56-62. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nmat1539>. [cit. 2023-11-29].
- [20] YAMADA, Noboru; KOJIMA, Rie; UNO, Mayumi; AKIYAMA, Tetsuya; KITAURA, Hideki et al. Phase-change material for use in rewritable dual-layer optical disk. online. *Proceedings of SPIE*. 2002, s. 55-63. Dostupné z: <https://doi.org/10.1117/12.453428>. [cit. 2023-12-05].

- [21] FRIEDRICH, I.; WEIDENHOF, V.; NJOROGE, W.; FRANZ, P. a WUTTIG, M. Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements. online. *Journal of Applied Physics*. 2000, roč. 87, č. 9, s. 4130-4134. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.373041>. [cit. 2023-11-29].
- [22] KALB, J.; SPAEPEN, F. a WUTTIG, M. Atomic force microscopy measurements of crystal nucleation and growth rates in thin films of amorphous Te alloys. online. *Applied Physics Letters*. 2004, roč. 84, č. 25, s. 5240-5242. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1764591>. [cit. 2023-11-29].
- [23] GAO, Qian a CHEN, Leng. Effect of Cu doping on microstructure and thermal stability of Ge₂Sb₂Te₅ thin film. online. *Applied Physics A*. 2019, roč. 125, č. 8. ISSN 0947-8396. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2865-5>. [cit. 2023-11-22].
- [24] WANG, Guoxiang; NIE, Qiuhua; SHEN, Xiang; WANG, R.; WU, Liangcai et al. Phase change behaviors of Zn-doped Ge₂Sb₂T₅ films. online. *Applied Physics Letters*. 2012, roč. 101, č. 5. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4742144>. [cit. 2023-11-22].
- [25] SINGH, Palwinder; SINGH, A.P.; SHARMA, Jeewan; KUMAR, Akshay; MISHRA, Monu et al. Reduction of Rocksalt Phase in Ag-Doped Ge₂Sb₂Te₅: A Potential Material for Reversible Near-Infrared Window. online. *Physical Review Applied*. 2018, roč. 10, č. 5. ISSN 2331-7019. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.054070>. [cit. 2023-11-22].
- [26] KIM, Suk; SHIN, Min; CHOI, Doo; LEE, K.N.; HONG, S.K. et al. Electrical properties and crystal structures of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅ thin film for phase change memory. online. *Thin Solid Films*. 2004, roč. 469-470, s. 322-326. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.142>. [cit. 2023-11-22].

- [27] BAI, N.; LIU, F.R; HAN, X.X; ZHU, Z.; LIU, F et al. Effect of the Sn dopant on the crystallization of amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films induced by an excimer laser. online. *Optics & Laser Technology*. 2015, roč. 74, s. 11-15. ISSN 00303992. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.03.019>. [cit. 2023-11-22].
- [28] RAOUX, Simone; RETTNER, Charles; JORDAN-SWEET, Jean; KELLOCK, Andrew; TOPURIA, Teya et al. Direct observation of amorphous to crystalline phase transitions in nanoparticle arrays of phase change materials. online. *Journal of Applied Physics*. 2007, roč. 102, č. 9. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.2801000>. [cit. 2023-11-27].
- [29] WANG, Lei; TU, Liang a WEN, Jing. Application of phase-change materials in memory taxonomy. online. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017, roč. 18, č. 1, s. 406-429. ISSN 1468-6996. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1332455>. [cit. 2023-12-20].
- [30] SARWAT, Syed Ghazi. Materials science and engineering of phase change random access memory. online. *Materials Science and Technology*. 2017, roč. 33, č. 16, s. 1890-1906. ISSN 0267-0836. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1341723>. [cit. 2023-12-20].
- [31] RAOUX, Simone; XIONG, Feng; WUTTIG, Matthias a POP, Eric. Phase change materials and phase change memory. online. *MRS Bulletin*. 2014, roč. 39, č. 8, s. 703-710. ISSN 0883-7694. Dostupné z: <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.139>. [cit. 2023-12-20].
- [32] RAOUX, S. a IBM, T.J. Phase change memory (PCM) materials and devices. online. *Advances in Non-volatile Memory and Storage Technology*. 2014, roč. 2014, s. 161-199. ISBN 9780857098030. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9780857098092.2.161>. [cit. 2023-12-22].
- [33] SESHAN, Krishna. Handbook of thin-film deposition processes and techniques. 2nd edition. Noyes Publications, 2002. ISBN 0-8155-1442-5.
- [34] PIERSON, Hugh O. Handbook of chemical vapor deposition. 2nd ed. Noyes Publications, 1999. ISBN 0-8155-1432-8.

- [35] PEDERSEN, Henrik; LARSSON, Petter; AIJAZ, Asim; JENSEN, Jens a LUNDIN, Daniel. A novel high-power pulse PECVD method. online. *Surface and Coatings Technology*. 2012, roč. 206, č. 22, s. 4562-4566. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.007>. [cit. 2024-01-02].
- [36] ROSSNAGE, Stephen; WESTWOOD, William a CUOMO, Jerome. *Handbook of Plasma Processing Technology*. 1st Edition. William Andrew Publishing, 1991. ISBN 978-0815512202.
- [37] TENDERO, Claire; TIXIER, Christelle; TRISTANT, Pascal; DESMAISON, Jean a LEPRINCE, Philippe. Atmospheric pressure plasmas: A review. online. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, roč. 61, č. 1, s. 2-30. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>. [cit. 2024-01-02].
- [38] CHOY, K. Chemical vapour deposition of coatings. online. *Progress in Materials Science*. 2003, roč. 48, č. 2, s. 57-170. ISSN 00796425. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3). [cit. 2024-01-02].
- [39] MARTIN, Peter M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 3rd edition. William Andrew Publishing, 2010. ISBN 9780815520313.
- [40] BUNSHAH, Rointan F. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. 2nd ed. Noyes Publications, 1994. ISBN 0-8155-1337-2.
- [41] MATTOX, Donald M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Second Edition. Oxford: Elsevier Inc, 2010. ISBN 978-0-81-552037-5.
- [42] HAIDER, Adawiya J.; ALAWSI, Taif; HAIDER, Mohammed J.; TAHA, Bakr Ahmed a MARHOON, Haydar Abdulameer. A comprehensive review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: trends and challenges. online. *Optical and Quantum Electronics*. 2022, roč. 54, č. 8. ISSN 0306-8919. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03786-6>. [cit. 2024-04-21].
- [43] OHRING, Milton. *The materials science of thinfilms*. Academic Press, 1992. ISBN 0-12-524990-X.

- [44] SWANN, S. Magnetron sputtering. online. *Physics in Technology*. 1988, roč. 19, č. 2, s. 67-75. ISSN 0305-4624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304>. [cit. 2024-01-18].
- [45] NASCIMENTO, R.; MARTINELLI, A. a BUSCHINELLI, A. Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing. online. *Cerâmica*. 2003, roč. 49, č. 312, s. 178-198. ISSN 0366-6913. Dostupné z: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132003000400002>. [cit. 2024-02-20].
- [46] MIAO, Libo; LU, Yegang; ZHANG, Yu; SUN, Wei a HU, Ziyang. Effects of Thickness and Si₃N₄ Coverage on the Phase Transition Characteristics of GeTe Thin Films. online. *Crystal Growth Design*. 2022, roč. 22, č. 2, s. 1292-1298. ISSN 1528-7483. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01260>. [cit. 2024-02-21].
- [47] SIGNORE, M.A.; SYTCHKOVA, A.; DIMAIO, D.; CAPPELLO, A. a RIZZO, A. Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: a material and growth process study. online. *Optical Materials*. 2012, roč. 34, č. 4, s. 632-638. ISSN 09253467. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.09.012>. [cit. 2024-02-23].
- [48] KULCZYK-MALECKA, J.; KELLY, P.J.; WEST, G.; G.C.B., Clarke a RIDEALGH, J.A. Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films. online. *Surface and Coatings Technology*. 2014, roč. 255, s. 37-42. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.027>. [cit. 2024-02-23].
- [49] NOÉ, Pierre; SABBIONE, Chiara; BERNIER, Nicolas; CASTELLANI, Niccolo; FILLOT, Frédéric et al. Impact of interfaces on scenario of crystallization of phase change materials. online. *Acta Materialia*. 2016, roč. 110, s. 142-148. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.022>. [cit. 2024-02-23].

- [50] DERGEZ, D.; SCHNEIDER, M.; BITTNER, A.; PAWLAK, N. a SCHMID, U. Mechanical and electrical properties of RF magnetron sputter deposited amorphous silicon-rich silicon nitride thin films. online. Thin Solid Films. 2016, roč. 606, s. 7-12. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.03.029>. [cit. 2024-02-23].
- [51] KUBÍNEK, Roman; VŮJTEK, Milan a HOLUBOVÁ, Renata. Mikroskopie atomárních sil. Olomouc.
- [52] CLAUBERG, Andreas. Mikroskopie atomárních sil. online, bakalářská práce. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2013. Dostupné z: https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/11025/18834/1/Andreas_Clauberg_BP.pdf. [cit. 2023-06-28].
- [53] BRAGA, Pier a RICCI, Davide (ed.). Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications. Humana press, 2004. ISBN 978-1588290946.
- [54] BINNIG, G.; QUATE, C. a GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. online. Physical Review Letters. 1986, roč. 56, č. 9, s. 930-933. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>. [cit. 2024-03-04].
- [55] AMELINCKX, S.; VAN DYCK, D.; VAN LANDUYT, J. a VAN TENDELOO, G. (ed.). Electron Microscopy: Principles and Fundamentals. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 978-3-527-61455-4.
- [56] NĚMEC, Petr. Analytické metody studia tenkých vrstev: Mikroskopické metody. prezentace. Pardubice.
- [57] KUBÍNEK, Roman; ŠAFÁŘOVÁ, Klára a VŮJTEK, Milan. Elektronová mikroskopie. Olomouc, 2011. ISBN 978-80-244-2739-3.
- [58] HODOROABA, Vasile-Dan. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). online. Characterization of Nanoparticles. 2020, s. 397-417. ISBN 9780128141823. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>. [cit. 2024-03-08].

- [59] MISHRA, Raghvendra; ZACHARIAH, Ajesh a THOMAS, Sabu. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. online. In: Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization. Elsevier, 2017, s. 383-405. ISBN 9780323461412. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2>. [cit. 2024-03-11].
- [60] TICHOPÁDEK, Petr. ELIPSOMETRIE POVRCHŮ A TENKÝCH VRSTEV – VÝVOJ A APLIKACE ZAŘÍZENÍ. online, zkrácená verze Ph.D. Thesis. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. Dostupné z: https://www.vut.cz/vutium/spisy?action=ukazka&id=1131&publikace_id=13787. [cit. 2024-03-18].
- [61] Ellipsometry and Its Applications in Stoichiometry. online. In: INNOCENTI, Alessio (ed.); INNOCENTI, Alessio. Stoichiometry and Materials Science – When Numbers Matter. 1. vyd. InTech, 2012, s. 49–82. ISBN 978-953-51-4304-8. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/35390>. [cit. 2024-03-18].
- [62] TOMPKINS, Harland a IRENE, Eugene (ed.). Handbook of ellipsometry. online. 1st Edition. William Andrew Publishing, 2005. ISBN 0-8155-1499-9. Dostupné z: <https://dl.icdst.org/pdfs/files/292d75c8c2e53fe664af5daffaa461cb.pdf>. [cit. 2024-03-18].
- [63] FUJIWARA, Hiroyuki. Spectroscopic Ellipsometry. 1st Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN 9780470016084.
- [64] STUART, Barbara. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. 1st Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. ISBN 0-470-85427-8.
- [65] SMITH, Brian C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. online. 2nd edition. CRC Press, 2011. ISBN 9780429140587. Dostupné z: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/b10777/fundamentals-fourier-transform-infrared-spectroscopy-brian-smith>. [cit. 2024-03-25].
- [66] KANIA, Patrik. INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE. online. Praha: VŠCHT. Dostupné také z: <https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~~M9f1dAYA.pdf?redirected>.

- [67] CAUCHY, L. *Bul des sc. Math.* 14, 9, 1830.
- [68] JELLISON, G. a MODINE, F. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. online. *Applied Physics Letters*. 1996, roč. 69, č. 3, s. 371-373. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.118064>. [cit. 2024-04-19].
- [69] YOON, D.H.; YOON, S.G. a KIM, Y.T. Refractive index and etched structure of silicon nitride waveguides fabricated by PECVD. online. *Thin Solid Films*. 2007, roč. 515, č. 12, s. 5004-5007. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.059>. [cit. 2024-04-19].
- [70] LI, Xin; ZHANG, Zuoxin; FENG, Hengli; ZHOU, Yaxin; SUN, Pengfei et al. Ultra-broadband solar energy absorber based on Ti and TiN from visible to mid-infrared. online. *Physica Scripta*. 2023, roč. 98, č. 10. ISSN 0031-8949. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acf9ca>. [cit. 2024-04-19].
- [71] HAN, Sang a AYDIL, Eray. Detection of combinative infrared absorption bands in thin silicon dioxide films. online. *Applied Physics Letters*. 1997, roč. 70, č. 24, s. 3269-3271. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.118424>. [cit. 2024-04-19].
- [72] LIU, Fengzhen; WARD, Scott; GEDVILAS, Lynn; KEYES, Brian; TO, Bob et al. Amorphous silicon nitride deposited by hot-wire chemical vapor deposition. online. *Journal of Applied Physics*. 2004, roč. 96, č. 5, s. 2973-2979. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1775046>. [cit. 2024-04-19].