



Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR,
v.v.i.
Chaberská 57, 182 51 Praha 8-Kobylisy
tel.: 266 773 409, fax: 284 680 222
e-mail: ufe@ufe.cz, www.ufe.cz

Posudek doktorské disertační práce Ing. Silviye Valkové: Opticky indukované rozpouštění a difúze Ag do amorfních tenkých vrstev systémů Ge-S a Ge-Ga-S.

Studium chalkogenidových skel a tenkých vrstev s důrazem na jejich využití ve fotonice představuje aktuální problematiku řešenou v řadě renomovaných laboratoří. Studovaná sulfidová skla obsahující Ga jsou charakterizována relativně vysokou rozpustností zejména iontů vzácných zemin i dalších kovů, což dále podstatným způsobem rozšiřuje jejich aplikační využití. Ukazuje se, že elektrolyty na bázi chalkogenidových skel modifikovaných vhodnými kovy mají aplikační potenciál v oblasti nových záznamových medií.

Předkládaná práce o rozsahu 124 stran je členěna do devíti kapitol zarámovaných úvodním a závěrečným textem. Seznam literárních odkazů čítající 148 položek shrnuje stav studované problematiky a mapuje vývoj v oblasti studia optických vlastností sulfidových skel a tenkých vrstev dotovaných stříbrem (Ag) a jejich využití pro různé paměťové prvky.

Rozsáhlá přehledová část práce shrnuje základní vlastnosti chalkogenidových skel, fotoindukované jevy v chalkogenidových sklech a mechanismy iontové vodivosti včetně mechanismů spínání. Obecná část dále zahrnuje stručnou charakteristiku strukturních, optických a fotoindukovaných vlastností systémů Ge-S a Ge-Ga-S (objemová skla i tenké vrstvy) a elektrických vlastností těchto systémů s přídavkem Ag. V 6. kapitole jsou stručně zmíněny aplikace amorfních chalkogenidů obsahujících Ag nebo jiný vhodný kov s důrazem na jejich využití pro elektronické paměti a záznamová media jako např. CB RAM paměti využívající vytváření tenkých vodivých kanálků uvnitř pevného elektrolytu z chalkogenidového skla.

Vlastní experimentální práce disertantky je obsažena v částech 7., 8. a 9., ve kterých jsou uvedeny použité experimentální postupy, výsledky a jejich diskuse. V experimentální části je stručně popsána příprava objemových chalkogenidových skel a příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním a pulzní laserovou depozicí (PLD). Kapitola 7. dále zahrnuje stručný výčet experimentálních metodik využitých pro charakterizaci připravených vzorků. Důraz je kladen na temperaci napařených tenkých vrstev a opticky indukovanou difúzi a rozpouštění Ag. Celkem podrobně je také popsána příprava paměťových cel s využitím ITO a AAO a chalkogenidových elektrolytů, které jsou následně využity pro zkoumání elektrických spínacích jevů.

Získané výsledky jsou uvedeny v 8. kapitole. Za významné považují optickou charakterizaci napařených a následně temperovaných tenkých vrstev (Ge-S, Ge-Ga-S) a jejich srovnání s vrstvami získanými pomocí PLD. S ohledem na optické vlastnosti a homogenitu připravených vrstev je opticky indukované rozpouštění a difúze Ag (OIRD) studováno pouze na tenkých vrstvách připravených pomocí PLD. OIRD stříbra je studováno v závislosti na množství Ga ve skelné matici a v závislosti na tloušťce připravených tenkých vrstev. Dále byly zkonstruovány spínací cely, které umožňují světelnou expozici chalkogenidové vrstvy a in-situ pozorování aplikace stříbra.

Závěrečná kapitola obsahuje diskusi získaných výsledků a v souladu s cílem práce je podstatná část věnována OIRD Ag v připravených vrstvách a elektrickému spínání v připravených paměťových

celách. Je podán solidní rozbor získaných výsledků s ohledem na práce autorky i jiných autorů. Bylo provedeno srovnání s tepelně indukovanou difuzí Ag popsanou v literatuře a bylo ukázáno, že OIRD stříbra je vhodný mechanismus pro stabilizaci chalkogenidových elektrolytů v CB RAM spínacích celách. Studium spínání na připravených celách dobře ilustruje potenciál elektrolytu na bázi Ge-Ga-S a procesu OIRD stříbra pro paměťové spínací cely typu CB RAM. Ačkoli řada výsledků zatím zůstává nepotvrzena, práce naznačuje potřebný směr dalšího výzkumu.

Práce má logické a systematické členění. Dosažené experimentální výsledky a jejich zpracování považuji za poměrně solidní. Práce však obsahuje řadu formálních nepřesností a pochybení. V obecné části (kapitoly 1. až 6.) jsou zařazeny obrázky, na které není v textu odkaz (např. Obr. 1.–3, 5–7 a další). Veličiny použité ve vztazích, které charakterizují chemické reakce (např. rovnice 7–13), nejsou v textu popsány. I v jádru práce, t.j. kapitolách 7. a 8., jsou zařazeny obrázky, které nejsou dostatečně vysvětleny v příslušném textu pod obrázkem (Obr. 39), jsou neúplné (Obr. 65 a 68) nebo mají špatně popsány osy (Obr. 59). Považuji za nevhodné, že v části 7. na obrázcích 43 a 47 byla pro ilustraci jevu použita data z literatury a nikoliv vlastní měření doktorandky.

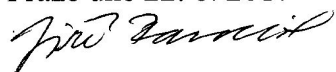
K diskusi při obhajobě mám následující náměty (otázky):

- Jaká je orientace exo-/endo-efektů na Obr. 56? Mají prezentované DSC křivky čtyř studovaných vzorků stejnou orientaci? Tak jak jsou termogramy znázorněné, není možné rozlišit skelnou transformaci. Pro lepší rozlišení v oblasti kolem 450 °C by bylo vhodné doplnit „inset“.
- Na difraktogramech na Obr. 62 byl ostrý pík při 9° přiřazen krystalické fázi $\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$ bez srovnání s jakoukoli referencí. Dalo by se očekávat, že taková fáze bude vykazovat i další intenzivní difrakční píky. Byla zkoumána možnost přiřadit pík při 9° i jiným fázím, např. $\gamma\text{-S}$?
- Vrstvy připravené PLD byly vybrány jako vhodnější pro jejich lepší optickou homogenitu (absence gradace n) – str. 82 – bez jakéhokoli doložení tohoto tvrzení (např. v Obr. 68). Doložení takového tvrzení považuji za podstatné.
- Byla zkoumána korelace mezi transmisními spektry temperovaných vrstev (Obr. 64) a výsledky DSC měření? Zdá se, že nad cca 150 °C jsou vrstvy nestabilní (Obr. 63, 64, 65 a další).
- Stav vrstev po temperaci je nedostatečně dokumentován (mj. na Obr. 65 chybí dvě fotografie) stejně jako jejich stav po fotoexpozici. Nabízí se podstatná otázka, zda nedochází ke změnám složení např. odpařováním některé složky, či jejich oxidací.
- Na optické světlení je v práci poukazováno v souvislosti s průběhy závislostí indexu lomu. Nebylo by vhodnější doložit tento jev např. transmisní spektroskopii?

Disertační práce Silviye Valkové představuje zajímavý příspěvek k přípravě amorfních elektrolytů dotovaných Ag pro přípravu paměťových spínacích cel typu CB RAM a obsahuje originální výsledky, částečně již publikované ve dvou pracích a prezentované na mezinárodních konferencích. Téma disertační práce je aktuální a všechny sledované cíle byly splněny.

Autorka prokázala schopnost samostatné tvůrčí práce, získala nové výsledky a přispěla k rozšíření poznatků v oboru amorfních chalkogenidů. Doporučuji proto předloženou disertační práci Ing. Silviye Valkové přijmout k obhajobě.

V Praze dne 22. 8. 2017



RNDr. Jiří Zavadil, CSc.



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta

Ústav fyziky kondenzovaných látek

doc. RNDr. Petr Mikulík, Ph.D., mikulik@physics.muni.cz

Brno, 18. 8. 2017

Oponentní posudek na dizertační práci ing. Silviye Valkove

Ing. Silviya Valkova předkládá dizertační práci s názvem „Opticky indukované rozpouštění a difúze Ag do amorfních tenkých vrstev systémů Ge-S a Ge-Ga-S“ pro obhajobu na Univerzitě Pardubice. Dizertační práce je napsaná v češtině, obsahuje 10 kapitol na 124 stranách. Práce je strukturována přehledně, autorka adekvátně cituje rozsáhlé množství prací. Dizertační práci doprovází zkrácená verze (teze, anotace) psaná anglicky o celkovém počtu 36 stran.

Během svého doktorského studia se autorka zabývala přípravou a charakterizací chalkogenidových skel se stříbrem, konkrétně systémů Ge-Ga-S-Ag, s různými koncentracemi atomů. Motivací pro výzkum daného materiálu jsou například paměti typu CB RAM (Conductive Bridging RAM). Byl proveden jak růst substrátů včetně přípravy targetů, tak i depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním a pulzní laserovou depozicí. Po depozici stříbra bylo modifikováno zabudovávání atomů Ag žháním a ozařováním viditelným a blízkým UV zářením (opticky indukované rozpouštění a difúze). Autorka pak používala různé metody pro strukturní analýzu výsledného systému – rtg difrakce, elektronová mikroskopie a EDAX, Ramanův rozptyl, elipsometrie a optická spektroskopie. Pro některé vrstevnaté systémy, pro které se hledají praktické aplikace, byly provedeno mnohonásobné proměřování volt-ampérových charakteristik za účelem zjištění jejich reprodukovatelnosti (stability), tj. změny v hysteretzním chování či přechod na lineární závislosti, a získání souvisejícího náhledu do strukturních změn – difúze a rozpouštění kovu ve skle.

Dizertační práce tak obsahuje pestré experimentální část pro výše uvedená témata. Na úvod autorka krátce seznamuje čtenáře s používanými materiály a s metodami růstu a charakterizace, je přitom řádně citováno velké množství souvisejících článků. Autorka zvládla práci velmi dobře přípravu materiálů i jejich proměření a kvalitativní vysvětlení studovaných procesů. Cílem práce však nebyly teoretické simulace procesů či hledání materiálových konstant, jakými by mohly být například koeficienty difúze.

O kvalitě výsledků autorky též hovoří množství publikačních výstupů: 4 články dle Web of science.

Samotná dizertace vysvětluje dobře používané pojmy a získané výsledky. Na druhou stranu se mi v anglicky napsaných tezích některé pasáže zdály až příliš zkrácené, zejména nebyly vysvětleny používané zkratky (např. ITO) a nebylo snadné či možné dohledat některé parametry struktur (např. tloušťky vrstev).

K dizertační práci mám následující konkrétní připomínky:

1. Obr. 37 a 38: proč je osa x „opačně“? Není popsáno, zdali čísla na ose x znamenají časové intervaly nebo časové značky.
2. Závislosti indexu lomu na vlnové délce se říká „spektrální závislost indexu lomu“. Bylo by možné porovnat kvantitativně naměřené závislosti pro různé struktury nafi-

továním křivek Cauchyho vztahem (koeficienty A, B, C), případně též určením části spektra, kde tato závislost platí?

3. Velmi často používaný termín (resp. novotvar) „gradace“ nebyl řádně vysvětlen. Zjevně jde o „profil indexu lomu“ v závislosti na hloubce. Není jasné, zdali je tím míněno ještě něco dalšího, například zdali je důležitá absolutní hodnota indexu lomu nebo hledáte lineární závislost či zdali je důležitý kladný či záporný rozdíl indexů lomu.
4. Popis osy x u obrázků např. 60, 72 a 73 – souřadnice x je uváděna jako „tloušťka“. Očekával bych spíše popis „hloubka“ směrem od povrchu vzorku (tedy dolů) nebo od substrátu, tedy nahoru. Není jasné, zdali leží souřadnice „0 nm“ na povrchu vzorku nebo na povrchu substrátu, na kterém vrstva leží, a zdali osa míří od povrchu dolů nebo k povrchu nahoru. Dále není zjevné, zdali byl tento profil získán analýzou VASE z jedné tlusté vrstvy nebo postupným přírůstkem vrstvy, jak bylo v jedné části práce zmíněno (včetně toho, že ex-situ měření a zpětný návrat vzorku do růstové aparatury může dávat jiné charakteristiky než profil v jednom tlustém vzorku vyrostlém najednou).
5. Obr. 65 a 86 – vrstvy zobrazené mikroskopem nejsou hladké. Lze je před dalším použitím vyleštit? Změnilo by to nějaká následná měření?
6. Str. 94 a vyhodnocení VA charakteristik. Co míníte slovem „dobrá spínací charakterika“? Můžete nakreslit graf pro dobrou a pro špatnou spínací charakteristiku? Je dobrou charakteristikou lineární závislost (a případně nějaký obor tangenty) nebo je důležitá reprodukovatelnost hysterezní křivky (libovolného tvaru)?
7. Str. 99. Když se křivky pro R-on a R-off protínají, tak to znamená, že součástka nestabilizuje? Můžeme pak tvrdit, že jedno spínání je lepší než druhé, když vlastně není použitelné ani jedno z nich?

Ohledně jazykové a typografické úrovně bych měl následující poznámky:

1. Slovo „gradace indexu lomu“, v anglické anotaci „gradation of refractive index“, se mi zdá jako zajímavý novotvar, navrhol bych však používat obvyklé „gradient (nebo profil) indexu lomu“, a „gradient“ či „profile“ v angličtině.
2. Místo slova „temperace“ se ve fyzice používá slovo „žihání“ (případně uvozené jako nízkoteplotní nebo vysokoteplotní), v angličtině pak „annealing“.
3. Jednotku plošného odporu zapisujeme Ω/sq nebo Ω/\square , ne $\Omega/2$.
4. Popisy tabulek se uvádí vždy nad tabulkou, nikoliv pod ní jako je tomu u popisků obrázků.

Před tiskem práce by bývalo vhodné opravit zbývající překlepy a běžné a zbytečné typografické chyby typu mezery, čárky, pomlčky apod.

Na závěr mého posudku bych shrnul, že ing. S. Valkova během doktorského studia získala zajímavé výsledky v oblasti výše uvedených systémů, popsala studované vrstvy a zvládla jejich přípravu. Dále využila široké spektrum metod strukturního a elektrického měření a prodiskutovala získané výsledky. Studium těchto struktur je zajímavé a má přímou návaznost na využití v základním výzkumu a případně jako materiálů pro elektronické součástky v praxi.

Dizertační práce splnila stanovené cíle, je zpracována na dobré odborné úrovni, zkrácená verze práce odpovídá formálním požadavkům na teze, autorka dosáhla publikačních výstupů a proto souhlasím s udělením akademického titulu Ph.D.



doc. RNDr. Petr Mikulík, Ph.D.

Oponentský posudek dizertační práce

Studijní program: P2833

Student: Ing. Sylviya D. Valkova

Název: Opticky indukované rozpouštění a difuze Ag do amorfních tenkých vrstev systémů Ge-S a Ge-Ga-S

V rámci doktorské práce byly syntetizovány objemové vzorky a tenké vrstvy amorfních systémů Ge-S a Ge-Ga-S. Autorka se věnovala především studiu tenkých vrstev uvedených systémů, kde zkoumala vliv způsobu přípravy vzorků na jejich optickou homogenitu. Z tohoto hlediska poměrně podrobně popisuje výsledky charakterizace tenkých vrstev pomocí elipsometrie s proměnným úhlem (VASE). Díky použití pulsní laserové depozice se jí podařilo připravit materiály vykazující dobrou homogenitu. U těchto materiálů dále studovala proces opticky indukovaného rozpouštění a difuze (OIRD) stříbra a to jednak z hlediska množství galia ve skelné matici Ge-S, a dále z hlediska tloušťky studovaných vrstev. Pro lepší pochopení studovaných procesů autorka připravila i objemové vzorky o složení analogickém tomu, které vzniká při rozpouštění stříbra ve skelné matici. Porovnání objemových vzorků se vzorky tenkých vrstev potvrdilo výhody opticky indukované difuze stříbra do tenkých vrstev.

Ve finální fázi své práce potom připravila dva typy paměťových cel využívajících studované jevy, změřila a popsala jejich vlastnosti z hlediska možných aplikací. Zde se soustředila na vliv světla na spínání v připravených celách.

K práci bych měl následující připomínky a dotazy:

- 1) Chybí seznam zkratk, který by čtenáři práce značně usnadnil orientaci v tematice
- 2) V Obsahu na str. 8 a v textu od str. 104 chybí názvy některých kapitol (9.2.1.1. a další)
- 3) Na str. 39 se píše "Kawaguchi a Masui ... uvádí, že: ... Ag bylo rozprostřeno v objemu tenké vrstvy homogenně", zatímco na str. 40 se píše "Oldale a Elliott potvrzují, že stříbro má tendenci difundovat do tenkých vrstev Ge-S nehomogenně." Může autorka vysvětlit tuto diskrepanci?
- 4) Str. 48: systém spínání je na Obr. 30, nikoliv 29
- 5) Obr. 30 a příslušný text na str. 48: nenašel jsem situaci v textu označenou jako F. Jedná se o proces označený jako E?

- 6) Str. 65, kapitola 7.5.8: Na jakém přístroji bylo prováděno měření diferenciální skenovací kalorimetrie?
- 6) Na str. 80 autorka uvádí "Tyto temperované vzorky byly charakterizovány také metodami UV/VIS, OM, a VASE. Data z daných měření se však nepodařilo prokazatelně vyhodnotit" Co bylo příčinou tohoto nezdaru?
- 7) Na str. 81 v Obr. 65 postrádám dvě fotografie
- 7) Str. 104, bod 4 v kapitole 9.2.1.: Má uvedené fotosvětlení souvislost s OIRD stříbra, nebo se jedná o nezávislý proces?
- 8) Co je příčinou skokové regenerace (popisované na str. 114) u cel s Ge-S elektrolytem při cyklickém spínání?
- 9) Je možno použít i jiné materiály, porézní oxidy kovů, při konstrukci paměťových cel obdobným způsobem jako anodický oxid hliníku?

Závěr

Práce je významným příspěvkem ke studiu chování paměťových cel na bázi amorfních chalkogenidů a může přispět k výběru a optimalizaci materiálů pro tento typ pamětí. Práce má tedy význam nejen z hlediska základního výzkumu v oblasti chalkogenidových skel ale může mít dosah i pro praktické aplikace těchto látek v elektronice.

Jak z předložené disertační práce vyplývá, autorka prokázala velmi dobré znalosti ve svém oboru a je schopna samostatné vědecké práce, jak potvrzuje i uvedený seznam publikací v odborných časopisech.

Disertační práce Ing. Silviye Valkove splňuje všechny podmínky stanovené pro disertační práce v daném studijním programu.

Práci proto **doporučuji** k obhajobě.

V Pardubicích dne 8. srpna 2017



Doc. Ing. Vítězslav Zima, CSc., DSc.