

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

Příprava tenkých vrstev co-sputteringem ze systému GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Vladimír Kocourek

Vedící práce: Ing. Marek Bouška, Ph.D.

2019

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Department of Graphic Arts and Photophysics

Thin film preparation from s ystem GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by co-sputtering

Master thesis

Autor: Bc. Vladimír Kocourek

Supervisor: Ing. Marek Bouška, Ph.D.

2019

Zadanie



## **Prehlásenie**

Túto prácu som vypracoval samostatne, na základe konzultácií a štúdia odbornej literatúry. Všetky literárne zdroje a informácie, ktoré som v práci využil, sú uvedené v zozname použitej literatúry. Bol som oboznámený s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, hlavne so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, s tým, že ak dôjde k užitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o užití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená od mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky. Beriem na vedomie, že v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, a smernice Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práca zverejnená v Univerzitnej knižnici a prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach dňa 5. 5. 2019

.....

podpis autora

**Pod'akovanie:**

Chcel by som poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Marekovi Bouškovi, Ph.D. za ochotu, trpezlivosť, ľudský prístup, účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady, ktorých sa mi pri spracovaní tejto práce dostalo. Taktiež by som chcel poďakovať konzultantovi diplomovej práce Ing. Tomášovi Halenkovičovi, Ph.D. za ochotu, odbornú pomoc a cenné rady. V neposlednom rade ďakujem svojim rodičom a priateľke, bez ktorých psychickej, ale aj finančnej pomoci by som túto prácu nenapísal.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



## **Abstrakt**

Táto diplomová práca sa zameriava na prípravu tenkých vrstiev co-sputteringom zo systému GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Pripravené vrstvy boli ďalej študované z hľadiska ich fyzikálno-chemických vlastností.

Zhotovené tenké vrstvy boli študované z hľadiska ich zloženia a morfológie pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom. Na analýzu povrchu boli použité metódy ako je mikroskopia atomárnych síl (AFM), skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) a profilometria. Hrúbka vrstiev a optické parametre boli zistené pomocou elipsometrie. Pomocou UV-VIS-NIR spektroskopie bol sledovaný posun absorpčnej hrany v závislosti na zložení vrstiev. Röntgenová difrakčná analýza bola použitá pre potvrdenie neprítomnosti kryštalickej fáze v pripravených tenkých vrstvách

Cieľom práce bolo potvrdiť predpoklad, že metóda co-sputtering je vhodná na prípravu tenkých vrstiev bez defektov. Tenké vrstvy systému Ga-Sb-Te by mohli potencionálne nájsť uplatnenie v pamätiach s fázovou zmenou alebo optických diskoch.

## **Kľúčové slová**

co-sputtering, tenké vrstvy, chalkogenidové sklá, Ga-Sb-Te



## **Abstract**

This thesis focuses on the preparation of thin films from the GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system fabricated by co-sputtering. Prepared layers were further studied for their physical and chemical properties.

The prepared thin films were studied for their composition and morphology using a scanning electron microscope with an energy-dispersive X-ray analyzer. Methods such as atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and profilometry were used for surface analysis. Layer thickness and optical parameters were determined by ellipsometry. The UV-VIS-NIR spectroscopy was used for monitoring the shift of the absorption edge depending on the composition of the layers. X-ray diffraction analysis was used for confirmation of absence of the crystalline phase in the prepared thin layers

The purpose of the work was to confirm the assumption that the co-sputtering method is suitable for the preparation of thin layers without defects. Ga-Sb-Te thin layers could potentially find application in phase change memories or optical discs.

## **Key words**

co-sputtering, thin layers, chalcogenide glasses, Ga-Sb-Te

# Obsah

1. Úvod .....	15
2. Teoretická časť .....	16
2.1. Chalkogenidové sklá .....	16
2.1.1. Fotoindukované javy v amorfných chalkogenidoch .....	17
2.2. Nanomateriály .....	19
2.2.1. 0-D Nanomateriály .....	19
2.2.2. 1-D a 2-D Nanomateriály .....	19
2.2.3. 3-D Nanomateriály .....	19
2.2.4. Top-down metóda .....	20
2.2.5. Prechodná metóda .....	21
2.2.6. Bottom-up metóda .....	22
2.3. Pamäte s fázovou zmenou .....	24
2.4. Materiály používané v PCM .....	26
3. Experimentálna časť .....	30
3.1. Co-sputtering .....	30
3.2. Spektroskopická elipsometria .....	31
3.3. Mikroskopia atomárnych síl (AFM) .....	32
3.4. Skenovacia elektrónová mikroskopia .....	33
3.4.1. Sekundárne elektróny .....	34
3.4.2. Spätne odrazené elektróny .....	34
3.4.3. Augerove elektróny .....	34
3.5. Energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia (EDX) .....	35
3.6. Röntgenová difrakčná analýza (XRD) .....	35
3.7. UV-VIS-NIR spektroskopia .....	37
4. Výsledky a diskusia .....	39
4.1. Príprava študovaného materiálu - Depozícia zo systému GaTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	39
4.2. Mikroskopia atomárnych síl .....	41
4.3. Skenovací elektrónový mikroskop s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom .....	42
4.4. Elipsometria .....	46
4.5. Profilometria .....	55
4.6. Röntgenová difrakčná analýza (XRD) .....	56

4.7. UV-VIS-NIR spektroskopia.....	57
5. Záver.....	60
6. Literatúra .....	61
7. Údaje pre knihovničku databázu .....	66

## Zoznam ilustrácií

Obrázok 1	Transmisné spektrá rôznych optických skiel (hrúbka zhruba 2-3 mm) [10].	17
Obrázok 2	Schéma troch prístupov vytvárania nanoštruktúrnych pevných látok [24].	20
Obrázok 3	Schéma práškoveho mletia s mechanickým zalisovaním častíc kovu. [24].	21
Obrázok 4	Schéma tlakového zapekania práškov pri pomalom zahrievaní. Dochádza k zhrubnutiu štruktúr povrchov [24].	22
Obrázok 5	Schéma zobrazujúca zapekanie pomocou elektrického výboja. Čas na zdrsnenie povrchu je krátky [24].	23
Obrázok 6	Schematický priečny rez bežnou bunkou pamäte PCM [26].	24
Obrázok 7	Schéma bunky PCM pamäte, ktorá je programovaná resp. čítaná privedením elektrických impulzov, ktoré menia jej teplotu [26].	25
Obrázok 8	Snímka zo SEM (a) a z AFM (b) tenkej vrstvy $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ [1].	27
Obrázok 9	Schéma naprašovacej komory pri co-sputteringu s dvomi terčmi GaTe a $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [41].	30
Obrázok 10	Schéma možného usporiadania spektroskopického elipsometru s rotačným analyzátorom prepojeným s počítačom [43].	32
Obrázok 11	Schéma možného usporiadania mikroskopu atomárnych síl [44].	33
Obrázok 12	Schéma zjednodušenej konfigurácie skenovacieho elektrónového mikroskopu [46].	35
Obrázok 13	Schématické vyobrazenie Braggovej rovnice [50].	36
Obrázok 14	Schéma dvojlúčového UV-VIS spektroskopu [51].	37
Obrázok 15	Snímky zo SEM (vľavo) a z AFM (vpravo) pre vzorku A a vzorku G.	44
Obrázok 16	Snímky zo SEM (vľavo) a z AFM (vpravo) pre vzorku C a vzorku E.	45
Obrázok 17	Spektrálna závislosť $\Psi$ pre uhly dopadu $50^\circ$ , $60^\circ$ a $70^\circ$	46
Obrázok 18	Spektrálna závislosť $\Delta$ pre uhly dopadu $50^\circ$ , $60^\circ$ a $70^\circ$	47
Obrázok 19	Vplyv elektrického výkonu privádzaného na katódu $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ na optickú šírku zakázaného pásu	47
Obrázok 20	Vplyv elektrického výkonu privádzaného na katódu $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ na index lomu pri vlnovej dĺžke $1,5 \mu\text{m}$ .	49
Obrázok 21	Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.	50
Obrázok 22	Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.	50
Obrázok 23	Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.	51

Obrázok 24 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.....	51
Obrázok 25 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.....	52
Obrázok 26 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.....	52
Obrázok 27 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke.....	53
Obrázok 28 Profilometer KLA Tencor P-7 [59].....	55
Obrázok 29 Vzorový priebeh XRD merania. Kryštalickú fázu sa nepodarilo identifikovať.....	56
Obrázok 30 Závislosť transmitancie na vlnovej dĺžke v rozsahu 180 - 3300 nm.....	58
Obrázok 31 Závislosť transmitancie na vlnovej dĺžke v rozsahu 380 - 780 nm.....	58

## Zoznam skratiek

LED (light-emitting diode ) – svetlo emitujúca dióda

PCM (phase change memory ) – pamäť s fázovou zmenou

CD (compact disc) – kompaktný disk

DVD (digital versatile disc) – digitálny univerzálny disk

PCRAM (phase change random access memory ) – pamäť s fázovou zmenou s náhodným prístupom

$T_m$  (melting temperature) - teplota topenia

$T_c$  (crystallization temperature) - teplota kryštalizácie

AFM (atomic force microscopy) – mikroskopia atomárnych síl

SEM (scanning electron microscopy) – skenovacia elektrónová mikroskopia

STM (scanning tunneling microscopy) – skenovacia rastrovacia mikroskopia

EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) – energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia

XRD (X-ray diffraction) - röntgenová difrakčná analýza

RMS (root mean square) - stredná kvadratická hodnota drsnosti

# 1. Úvod

Tenký film je vrstva materiálu v rozsahu od frakcií nanometrov až po niekoľko mikrometrov hrúbky. Riadená syntéza materiálov nazývaných ako tenké vrstvy sa nazýva depozícia a je základným krokom v mnohých aplikáciách.

Pokroky v technikách nanášania tenkých vrstiev počas 20. storočia umožnili širokú škálu technologických prielomov v oblastiach, ako sú magnetické záznamové médiá, elektronické polovodičové zariadenia, LED diódy, optické povlaky (ako sú antireflexné povlaky), tvrdé povlaky na rezných nástrojoch, pri výrobe energie (napr. tenkovrstvové solárne články) alebo tenkovrstvové batérie.

Táto práca sa zameriava na prípravu tenkých vrstiev pripravených zo systému GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> naprašovacou metódou co-sputtering. Motiváciou pre zhotovenie týchto vrstiev bolo nadviazanie na komerčne používaný systém GST, ktorý našiel aplikácie v odvetviach ako sú pamäte s fázovou zmenou (PCM) a optické disky s fázovou zmenou. Vlastnosti týchto systémov ich predurčujú pre využitie v oblastiach určených pre ukladanie dát vo forme optických diskov DVD a taktiež aj Blu-Ray diskov, ktoré sú založené na systéme Ge<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>11</sub> v pomere (GeTe):(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)=8:1 [1].

Nahradenie Germánia za Gálium vychádza z predpokladu, že nahradenie Germánia za ľahší prvok, ktorým je Gálium by umožnilo dosiahnuť podobných vlastností v oblasti optických záznamových médií, ako je tomu v systémoch používajúcich Germánium, nakoľko tieto prvky sú susediace v periodickej tabuľke prvkov.

## 2. Teoretická časť

### 2.1. Chalkogenidové sklá

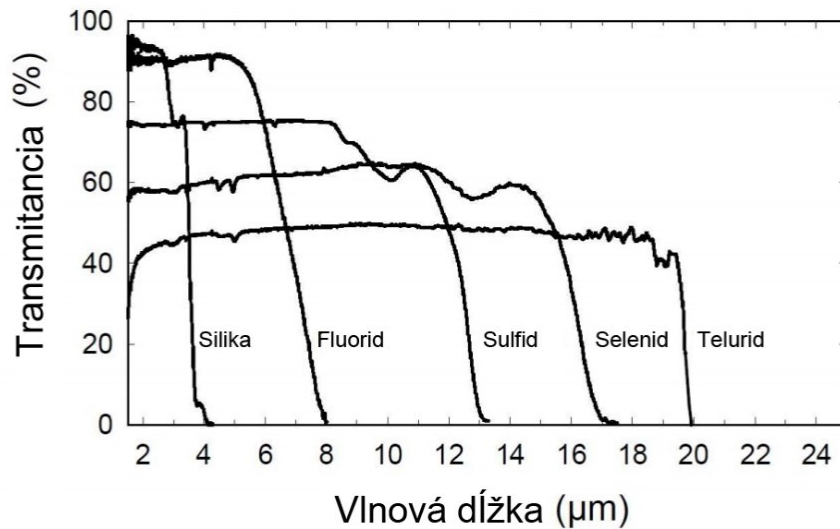
Výskum chalkogenidových skiel započal zhruba pred 60 rokmi [2, 3]. Chalkogenidové sklá a amorfné tenké filmy sú nekryštalické materiály na báze chalkogénových prvkov 16. skupiny (čiže Síra, Selén a Telúr s výnimkou kyslíku), ktoré sú kovalentne viazané na iné prvky, ako sú Ga, Ge, As, In, Sb a iné [2].

Tieto materiály boli obširne študované od 50. rokov 20. storočia [3]. V práškovej forme majú často obmedzené použitie kvôli ich limitujúcim teplotným a mechanickým vlastnostiam [4]. Obmedzujúce mechanické vlastnosti chalkogenidov vzhľadom na pomerne silné oxidové sklá pochádzajú z rozdielu v atómovej väzbe.

Oxidové sklá majú silné kovalentné a iónové väzby, ktoré tvoria trojdimenzionálnu sieť, zatiaľ čo chalkogenidy majú slabé kovalentné väzby, ktoré sú tvorené atómami chalkogénov, ktoré tvoria hlavný reťazec, na ktorý sú naviazané sieťovaním atómy 14. a 15. skupiny. Reťazce sú navzájom viazané slabými Van der Waalsovými silami [4]. Preto, pokiaľ ide o atómovú štruktúru a vlastnosti, môžu byť chalkogenidové sklá charakterizované ako akýsi prechod medzi oxidovými sklami majúcimi trojrozmernú sieť a organickými polymérmi majúcimi lineárnu štruktúru reťazcov [5, 6].

Chalkogenidové sklá a amorfné tenké filmy majú veľké množstvo jedinečných vlastností, ktoré ich robia zaujímavými v mnohých oblastiach. Po prvé, vďaka nízkym fonónovým energiám majú širokú oblasť transmitancie v oblasti od viditeľného po infračervené žiarenie [7]. Chalkogenidové sklá preto našli uplatnenie v oblasti optických senzorov a infračervených, vláknových optických senzorov [8, 9]. Príklad transmisných spektier pre rozličné typy optických skiel je znázornený na obrázku 1.





Obrázok 1 Transmisné spektrá rôznych optických skiel (hrúbka zhruba 2-3 mm) [10].

Nízka fonónová energia chalkogenidov ich robí vhodnými hositeľmi prvkov vzácnych zemín [11]. Medzi potenciálne využitie chalkogenidových skiel dopovaných vzácnymi zeminami patrí výroba vláknových zosilňovačov použiteľných v telekomunikáciách a vláknových laseroch [12].

Snáď najvýraznejšou vlastnosťou nekryštalických chalkogenidov je ich fotosenzitivita, ktorá zahŕňa mnohé javy spôsobené elektromagnetickým žiarením [13].

### 2.1.1. Fotoindukované javy v amorfných chalkogenidoch

Fotoindukované javy v amorfných chalkogenidoch zahŕňajú veľké množstvo zmien iniciovaných alebo zosilnených pomocou svetelnej expozície. Vystavením svetelnému alebo inému elektromagnetickému žiareniu dochádza k excitácii párov elektrón-diera, čo spôsobuje vznik štrukturálnych zmien.

Ako dôsledok týchto svetlom vyvolaných zmien je zmena širokej škály fyzikálnych a chemických vlastností. Patrí medzi ne hustota, tvrdosť, elastické konštanty, optické vlastnosti, elektrické transportné vlastnosti, fáza, chemická rozpustnosť a reaktivita [13].

Fotoštruktúralne transformácie sú pravdepodobne možné vďaka existencii kovalentných aj Van der Waalsových väzieb, vďaka ktorým je sklenená sieť v chalkogenidoch flexibilná a ľahko preusporiadateľná s niekoľkými kvázi stabilnými stavmi [14].

V súčasnosti je najznámejším tepelným účinkom v chalkogenidoch optická fázová zmena vo filmoch na báze telúru, ktorá bola prvýkrát popísaná Ovshinskyho skupinou okolo roku 1970 [15, 16]. Medzi základné požiadavky na PCM patrí dobrá tepelná stabilita amorfneho stavu, rýchle fázové zmeny, veľké optické/elektrické zmeny a veľký počet cyklov medzi amorfnými a kryštalickými stavmi [17].

Ako prelomový objav v materiáloch s fázovou zmenou (PCM) sa považuje pseudo-binárna kompozitná vrstva  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ , nazývaná ako GST.

Čas potrebný na fázovú zmenu klesal pri tenkej vrstve  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  so zvyšujúcim sa obsahom  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (smerom od  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ku  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  a ďalej ku  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ) približne zo 100 na 30 ns. Bolo však pozorované, že materiál sa stával menej stabilným a rekryštalizácia tak mohla po určitom čase taktiež nastávať pri izbovej teplote.

Na základe súboru vlastností, ktoré boli vzaté do úvahy (vrátane času fázového prechodu, optického kontrastu medzi amorfným a kryštalickým stavom a teplotou topenia), kompozícia  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  našla svoje komerčné použitie v optických diskoch s fázovou zmenou, v troch generáciách pamätí s fázovou zmenou (PCM) [18, 19], v kompaktných diskoch (CD), DVD diskoch a taktiež v Blu-ray diskoch.

Je potrebné rozlišovať medzi optickou fázovou zmenou a fotoindukovanou kryštalizáciou, ku ktorej dochádza pri výrazne nižších teplotách. Fázové zmeny v amorfnom seléne boli študované množstvom autorov od konca šesťdesiatych rokov [20, 21]. Sakai a kolektív navrhli, že pri fotoindukovanom jave sa osamotené elektróny atómov Se v amorfnom  $\text{GeSe}_2$  excitujú dopadajúcimi fotónmi nesúcimi energiu vyššiu než je šírka pásu zakázaných energií. Spájanie väzieb alebo atómové prešmyky nastávali v prípade, kedy došlo k uvoľneniu elektrónu prostredníctvom interakcie elektrón-fonón. Preto sa predpokladalo, že prechod  $\text{GeSe}_2$  z amorfneho stavu na kryštalický sa urýchľuje pôsobením svetelného žiarenia [22].

## **2.2. Nanomateriály**

Nanomateriály sú chemické látky alebo materiály s veľkosťou častíc od 1 do 100 nanometrov (nm) aspoň v jednom rozmere [23]. Z pohľadu dimenzionality sa nanomateriály delia do štyroch skupín: 0-D Nanomateriály, 1-D Nanomateriály, 2-D Nanomateriály a 3-D Nanomateriály.

### **2.2.1. 0-D Nanomateriály**

0-D Nanomateriály sú vyrábané buď v plynnej alebo v kvapalnej fáze. Pri plynnej fáze je najbežnejším postupom kondenzácia v inertnom plyne resp. expanzia v inertnom plyne. Pre kvapalnú fázu sa využívajú povrchové sily, ktoré vytvárajú nanočastice a nanoštruktúry [24].

### **2.2.2. 1-D a 2-D Nanomateriály**

Spôsob výroby 1-D nanomateriálov v podobe nanovlákien/nanotrubičiek v kvapalnej fáze je podobný postupu výroby nanočastíc. Samosporiadanie častíc prebieha v dôsledku vysokej anizotropnej väzbovej povahy asymetrických molekúl, ktorá spôsobuje samosporiadanie častíc do útvarov trubíc namiesto sférických útvarov, čím sa tvoria valcové micely. Pre získanie samostatných nanovlákien sú amfifilické molekuly následne odstraňované vhodným rozpúšťadlom resp. kalcináciou [24].

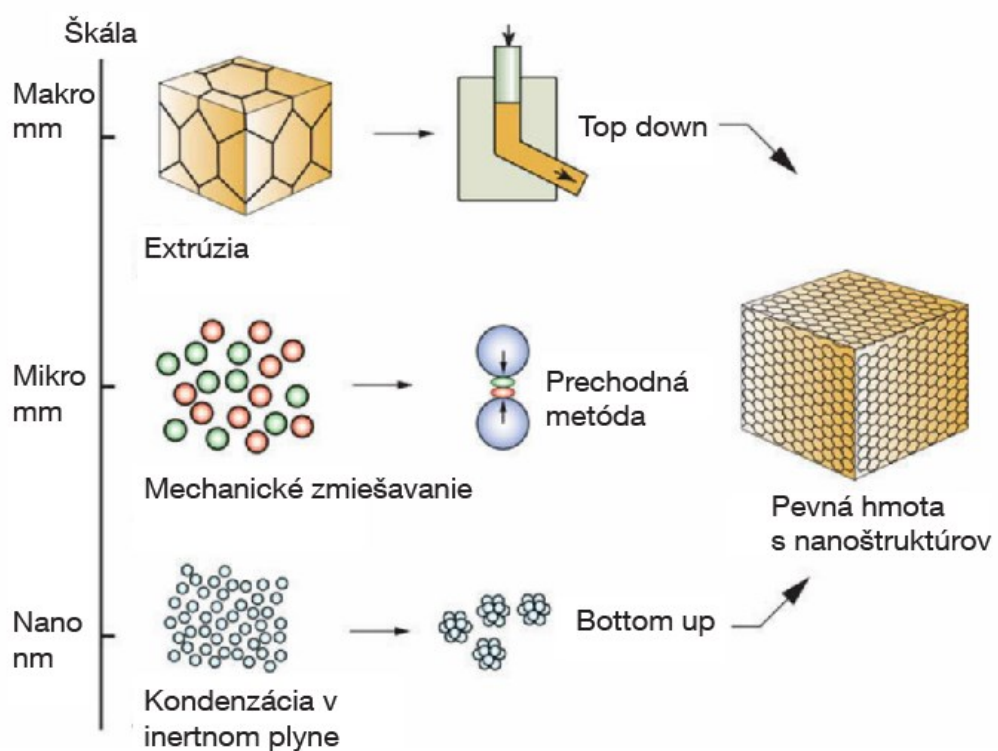
### **2.2.3. 3-D Nanomateriály**

Veľké množstvo v súčasnosti používaných materiálov čerpá svoje vlastnosti z vnútornej štruktúry na nanoúrovni. Vysokopevné ocele s malým množstvom zliatin získavajú svoju pevnosť z nano-dispergovaných karbidov. Všetky zliatiny používané v letectve, založené na báze hliníka, horčíka a titánu sú posilňované zrazeninami o veľkosti v rozsahu 10 – 100 nm [24].

Všetky tieto konvenčne používané zliatiny (a veľké množstvo iných) obsahujú disperziu vytvorenú prostredníctvom teplotného opracovania. Disperzia tvorí len malú časť celkového

objemu, zväčša 1-5% objemu. Štruktúra napríklad samotnej ocele, hliníku, medi, nie je sama o sebe nanokryštalická. Na to, aby tomu tak bolo sa používajú tri metódy. Tzv. top-down, prechodný prístup a bottom-up [24].

Metódou top-down sa rozumie zmenšenie kryštálovej štruktúry na veľkosť nanodimenzie. Pri prechodnej metóde dochádza k redukcii do nanoškály z častíc so štruktúrou o veľkosti niekoľkých mikrometrov pomocou obrusovania. Bottom-up princíp je založený na princípe vybudovať tuhé látky z častíc atómového rozsahu alebo z nanoklastrov tak, aby sa zachovala veľkosť štruktúrnych jednotiek [24].



Obrázok 2 Schéma troch prístupov vytvárania nanoštruktúrnych pevných látok [24].

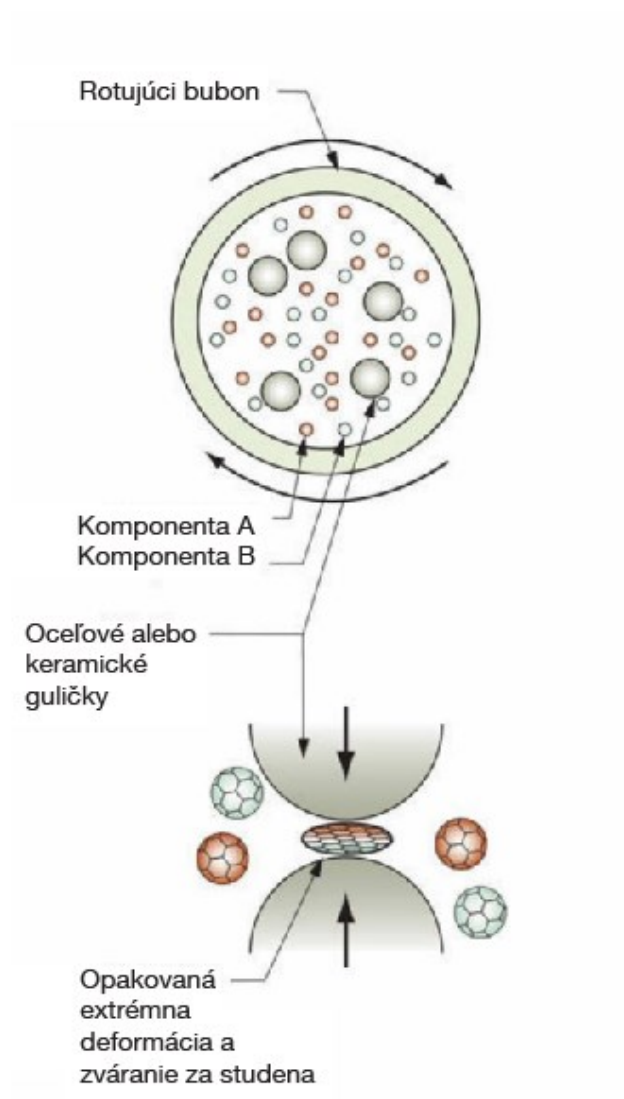
#### 2.2.4. Top-down metóda

Metódou top-down sa rozumie syntetizovanie nanočastíc postupným rozrušením väčších častíc na častice menšej veľkosti, ktoré dosahujú veľkosť nanočastíc. Používajú sa mechanické alebo chemické postupy, pomocou ktorých sa postupným rozrušovaním väčších častíc získavajú nanočastice. Nevýhodou tohto spôsobu prípravy sú časté defekty v povrchovej

štruktúre, ktoré majú vplyv na fyzikálne vlastnosti nanočastíc. Ovlivnené je aj chemické chovanie povrchu nanočastíc [24].

### 2.2.5. Prechodná metóda

Pri prechodnej metóde sú získavané materiály, ktoré by za normálnych okolností nevznikli. Mletím, kombinujúcim extrémnu deformáciu s násilným zmiešavaním dvoch materiálov kovu to však je možné. Postup mletia je vyobrazený na obrázku 3 [24].

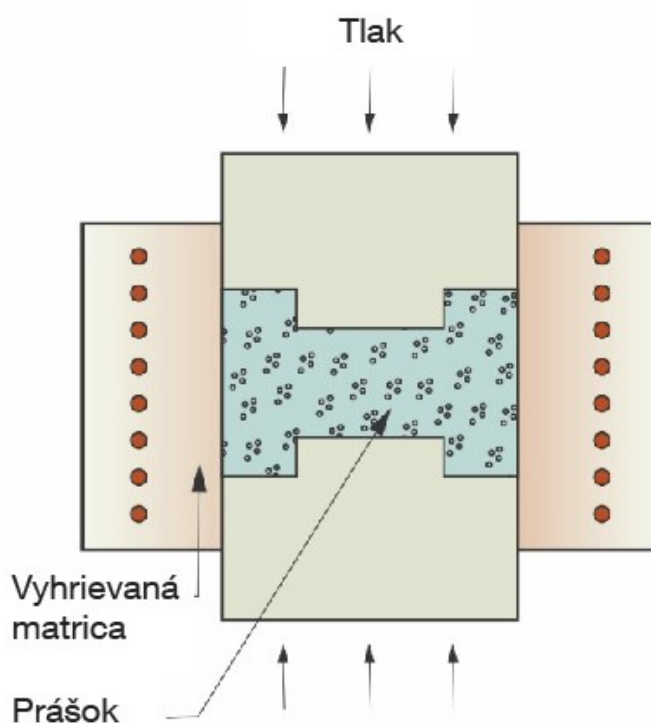


Obrázok 3 Schéma práškoveho mletia s mechanickým zalisovaním častíc kovu. [24].

### 2.2.6. Bottom-up metóda

Bottom-up metóda zahŕňa postupy, pri ktorých výsledné nanomateriály vznikajú pripravovaním tzv. cestou zospodu hore. Cieľové nanoštruktúry sú zostavované atóm po atóme, molekula po molekule. Najprv sú vytvorené tzv. stavebné jednotky ktoré sú následne spájané do výslednej nanočastice resp. nanoštruktúry, teda finálneho produktu [25].

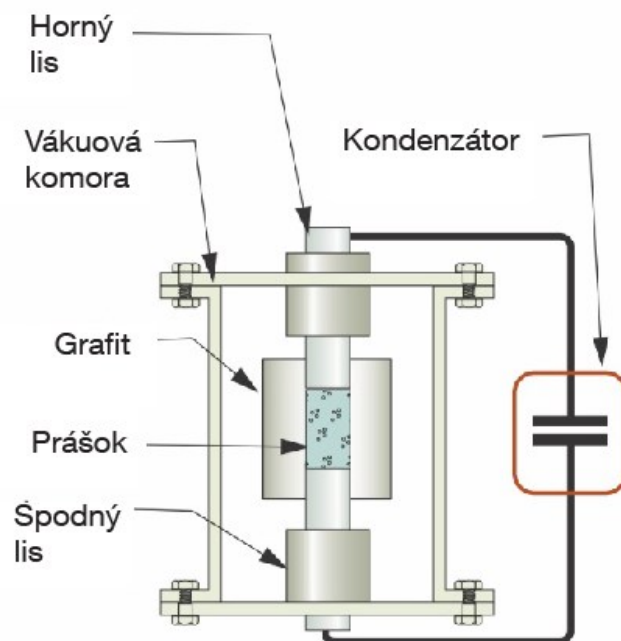
Najčastejšie sa vykonáva lisovanie prášku do požadovanej formy a následne dochádza k zahrievaniu na teplotu, pri ktorej dochádza k difúznemu spojeniu. Schéma tohto procesu je zobrazená na obrázku 4 [24].



*Obrázok 4 Schéma tlakového zapekania práškov pri pomalom zahrievaní. Dochádza k zhrubnutiu štruktúr povrchov [24].*

Problémom pri tomto postupe je zdrsnenie štruktúry, ku ktorému dochádza zahrievaním. Zdrsnenie je možné odstrániť buď zalisovaním vo veľmi čistom prostredí, kedy sa na seba častice viažu aj pri izbovej teplote, čo však nie je jednoduché dosiahnuť.

Alternatívou je zapekanie prášku tak rýchlo, že čas na zdrsnenie je veľmi malý, čím sa problém eliminuje. Schéma rýchleho zapekania je zobrazená na obrázku 5 [24].



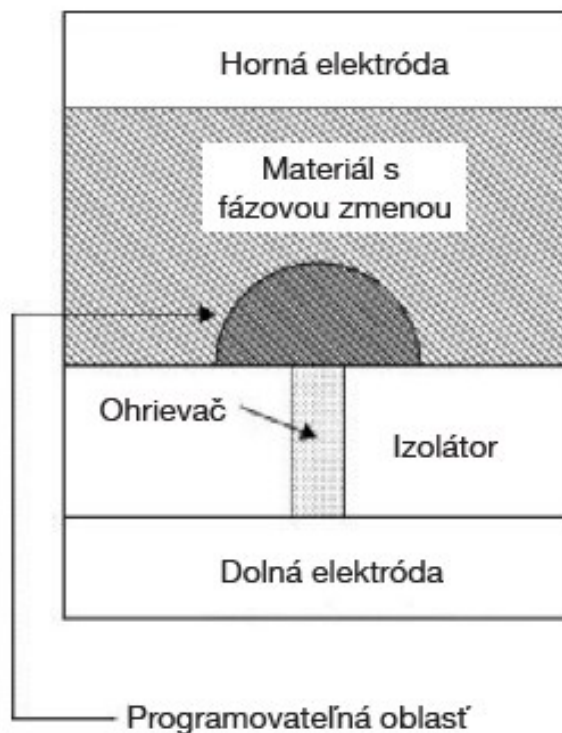
Obrázok 5 Schéma zobrazujúca zapekanie pomocou elektrického výboja. Čas na zdrsnenie povrchu je krátky [24].

Medzi hlavné výhody metódy bottom-up sa radia nanočastice, ktoré neobsahujú defekty v štruktúre a vykazujú homogénne chemické zloženie [25].

### 2.3. Pamäte s fázovou zmenou

Pamäte s fázovou zmenou sú v súčasnosti považované za jedného z najväčších kandidátov v oblasti energeticky nezávislých pamätí resp. non-volatile pamätí. Jedná sa o typ pamätí, ktorých dáta sú uložené aj pri prerušení napájania. Sú populárne hlavne vďaka ich vlastnostiam ako sú vysoká rýchlosť zápisu dát a ich čítania, dobrá dátová stabilita, škálovateľnosť a iné.

Pamäte s fázovou zmenou z anglického phase change memory (PCM) vo všeobecnosti využívajú rádovo vysoký rozdiel medzi odporom v amorfnej a kryštalickej fáze v materiáloch s fázovou zmenou. Materiál vykazujúci fázovú zmenu je v pamätiach s fázovou zmenou umiestnený medzi dvomi elektródami. Na opakované prepínanie medzi amorfou a kryštalicou fázou takéhoto materiálu sa využíva elektrického prúdu privádzaného na elektródy [26].



Obrázok 6 Schematický priečny rez bežnou bunkou pamäte PCM [26].

Na obrázku 6 je vyobrazená schéma pamäte s fázovou zmenou, v ktorej dochádza k fázovej zmene v mieste ohrievača, ktorý v mieste kontaktu s materiálom s fázovou zmenou

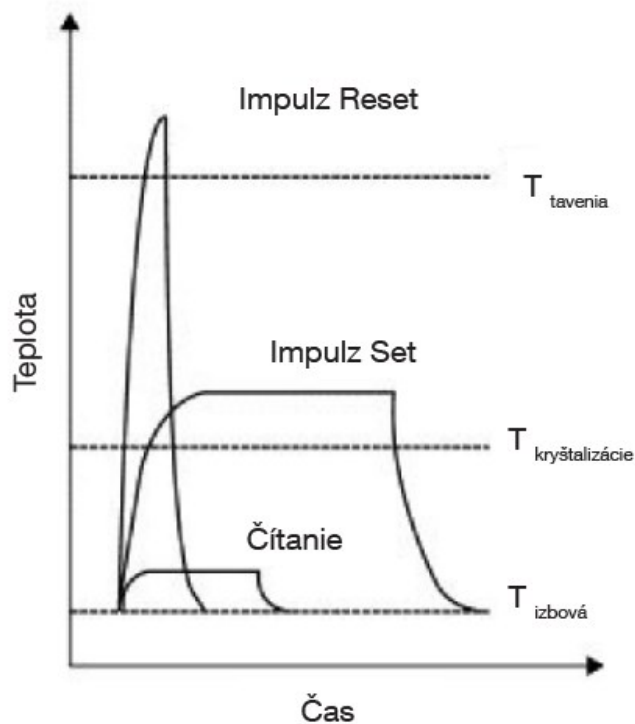


vytvára malý plošný kontakt. Prúd, ktorý cez ohrievač koncentruje teplo v materiáli s fázovou zmenou priamo nad úrovňou ohrievača [26].

Krátky vysokonapäťový impulz sa teda používa na zahriatie materiálu nad jeho teplotu topenia v mieste nad ohrievačom a následne dochádza k prudkému ochladeniu materiálu, čo spôsobuje zatuhnutie v podobe amorfnej fázy. Takto je bunka uvedená do stavu vysokého odporu [26].

Na prechod naspäť do stavu nízkeho odporu v kryštalickej fázy sa používa nižší, dlhšie pôsobiaci impulz. Tento impulz musí dosiahnuť vyššie napätie, než je prahové napätie. Na prepnutie pamäte do stavu čítania sa používa nižšieho napätia [26].

Chovanie pamäte pri rôznych teplotách je vyobrazené na obrázku 7



Obrázok 7 Schéma bunky PCM pamäte, ktorá je programovaná resp. čítaná privedením elektrických impulzov, ktoré menia jej teplotu [26].

Každá pamäťová bunka je pripojená k prístupovému zariadeniu, ktoré tieto elektrické impulzy bunke dodáva. Najväčšou výzvou pre pamäte PCM je vysoký resetovací prúd potrebný k roztaveniu materiálu s fázovou zmenou. V mnohých prípadoch je preto prístupovým zariadením tranzistor, ktorého veľkosť je väčšia, než je veľkosť samotnej PCM bunky [26].

## 2.4. Materiály používané v PCM

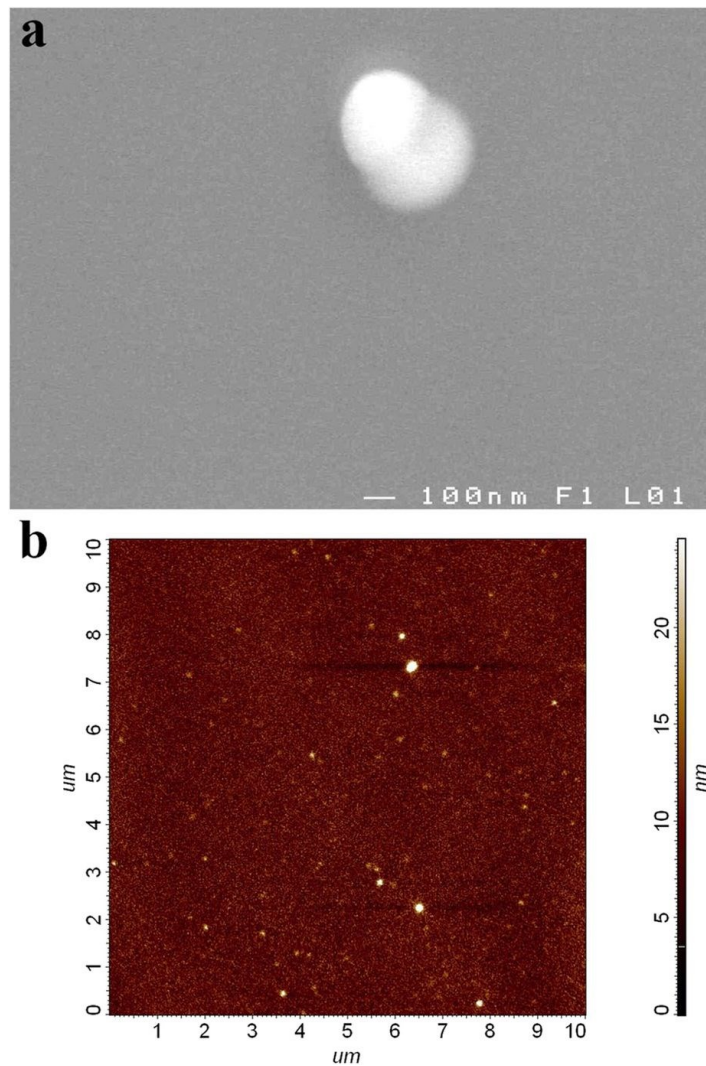
Jednou z najštudovanejších skupín spomedzi materiálov, ktoré sa používajú pri výrobe pamäti s fázovou zmenou sú chalkogenidové materiály. Materiály na báze telúru, obzvlášť systém  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (označovaný ako GST), boli široko študované a v súčasnosti patria medzi úspešne zaužívané a komerčne používané materiály pre pamäte s fázovou zmenou.

Napríklad systém  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  sa používa pri výrobe DVD diskov, systém  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  sa používa pri výrobe diskov Blu-ray. Blu-Ray disky majú zloženie  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  v pomere  $(\text{GeTe}):(\text{Sb}_2\text{Te}_3)=8:1$  [1].

Optické disky s fázovou zmenou sú založené na rýchlej a vratnej zmene medzi amorfnou a kryštalickou fázou, pričom vykazujú vysokú stabilitu v oboch fázach, čo ich predurčuje ako vhodné pre použitie pre pamäťové aplikácie. Používali sa po dlhú dobu pre ukladanie dát vo forme optických diskov DVD a taktiež aj ako Blu-Ray disky [27].

Dôvodmi použitia sú vysoká rýchlosť kódovania, vysoká stabilita amorfnej fáze a vysoký optický kontrast medzi kryštalickým a amorfným stavom v modro-fialovej spektrálnej oblasti. V štúdiu „Pulsed laser deposited GeTe-rich GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films“ bolo zistené, že vrstvy pripravené UV pulznou laserovou depozíciou boli homogénne a amorfné, čo potvrdili aj výsledky optickej/elektrónovej mikroskopie [1].

Vrstvy boli analyzované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) a mikroskopu atomárnych síl (AFM). Vrstvy vykazovali vysokú hladkosť povrchu bez trhlín, či nerovností. Pozorované boli len zriedkavé kvapky s veľkosťou mikrometrov viditeľné na obrázku 8a. Pre amorfnú fázu bolo pomocou AFM zistené, že všetky vrstvy vykazovali hodnoty drsnosti nižšie ako  $\sim 0,7$  nm. Pre kryštalickú fázu dosahovali hodnoty drsnosti v rozmedzí  $\sim 0,7-0,9$  nm [1].



Obrázok 8 Snímka zo SEM (a) a z AFM (b) tenkej vrstvy  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  [1].

Výskum v oblasti PCM sa v súčasnosti zameriava na zvýšenie tepelnej stability, zníženie programovacieho prúdu a viacúrovňového riadenia s takou konštrukciou buniek, ktorá by viedla k zvýšeniu hustoty ukladania [28].

Existujú však určité problémy spojené s GST, ktoré je potrebné zmieniť. Sú to napr. nízka teplota kryštalizácie a nízka aktivačná energia kryštalizácie, ktorá nedokáže zaručiť dlhodobé uchovanie údajov [29].

Druhým problémom je relatívne dlhá doba kryštalizácie dosahujúca niekoľko desiatok nanosekúnd spomaľujúca operačnú rýchlosť PCM, ktorá je nedostatočná na dosiahnutie rýchlosti dynamickej pamäte s náhodným prístupom (asi 10 ns) [29].

Tretí problém je vysoký resetovací prúd a výkon, ktoré sú prekážkou pri ďalšom znižovaní zariadení v dôsledku obmedzenej prúdovej schopnosti tranzistora. Tieto problémy vedú k optimalizácii vlastností tradičných materiálov alebo k skúmaniu nových materiálov s fázovou zmenou s vyššou tepelnou stabilitou, rýchlejšou kryštalizačnou rýchlosťou. Dopovanie prímiesami, ako sú Sn [30], C [31], Ti [32], N [33] a Zn [34] do GST, môže výrazne zlepšiť tieto vlastnosti.

Nedávno boli pre PCM navrhnuté materiály fázovej zmeny na báze Se, ako sú Sb-Se [35], Ga-Sb-Se [36] a Al-Sb-Se [37]. Tieto materiály na báze Se vykazujú nízku tepelnú vodivosť a teplotu topenia. Predpokladom pre tieto materiály na báze Se s vysokým obsahom Sb je vysoká rýchlosť kryštalizácie, čo bolo potvrdené v štúdiu „Phase change characteristics of Sb-rich Ga–Sb–Se materials“ [29].

Ďalším z materiálov, ktorý má potenciál v oblasti pamätí s fázovou zmenou je systém Ga-Sb-Te. Tenká vrstva Ga-Sb-Te nachádza využitie v oblasti optických diskov s fázovou zmenou ako sú DVD-RW, ale aj v oblasti pamätí založených na fázovej zmene s náhodným prístupom (PCRAM).

Skúmaná tenká vrstva v štúdiu „Crystallization kinetics of Ga–Sb–Te films for phase change memory“ bola zhotovená pomocou co-sputteringu, pričom na jednom z terčov bol materiál GaSb a na druhom  $Sb_8Te_2$ . Bolo pozorované, že teplota kryštalizácie ako aj pomer medzi teplotou kryštalizácie a teplotou topenia vzrastala so zvyšujúcim sa zastúpením Ga. Vrstva Ga-Sb-Te vykazovala o 50 °C nižšiu teplotu topenia než konvenčná vrstva  $Ge_2Sb_2Te_5$  (~620 °C), pričom vykazovala stále vyhovujúcu teplotu kryštalizácie. [38]

Technológia pamätí založených na fázovej zmene s náhodným prístupom (PCRAM) je novo vyvinutá technológia v oblasti vysokokapacitných energeticky nezávislých pamätí resp. non-volatile pamätí. Princíp je postavený na fázovom prechode indukovanom elektrickým impulzom do polohy SET (kryštalizácia) resp. do polohy RESET (amorfizácia) v pamäťovej bunke materiálu fázovej zmeny. Rozdiel v elektrickom odpore medzi kryštalickým a amorfným stavom býva minimálne 2 rády. Technológia pamätí založených na fázovej zmene s náhodným prístupom (PCRAM) sa vyvinula na základe použitia nových štruktúr a vrstiev vhodných pre vysokorýchlostné operácie a taktiež operácie s vysokou hustotou ukladania údajov [39].

Do dnešného dňa našlo zloženie  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (skrátene Ge-ST) a jeho formy modifikované dusíkom, kyslíkom, kremíkom a antimónom, široké uplatnenie v oblasti pamätí založených na fázovej zmene s náhodným prístupom (PCRAM).

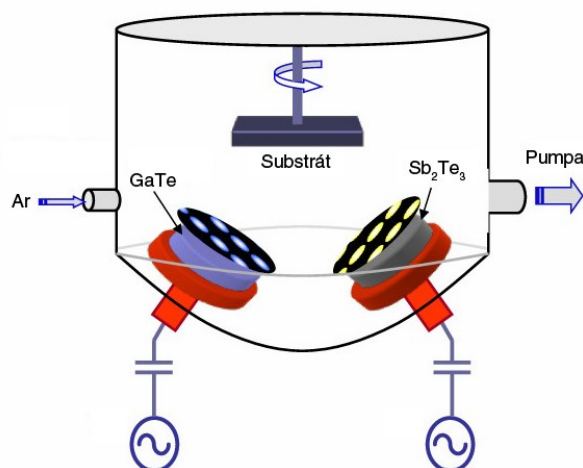
Kompozície Ge-ST vykazujú vysokú rýchlosť kryštalizácie, vysoký odpor a tepelnú stabilitu [8]. Problémom Ge-ST kompozícii je však relatívne vysoká teplota topenia  $T_m$  (680 °C), kvôli ktorej je vyžadovaný vysoký RESET prúd. Taktiež nízka teplota kryštalizácie  $T_c$  (160 °C) môže viesť k problémom pri dlhodobom ukladaní dát [39].

Ako vhodný kandidát pre PCRAM pamäte a taktiež pre prepisovateľné optické disky sa preukázala kompozícia  $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{Sb}_5$  (skrátene Ga-TS) vďaka jej dobrým tepelným vlastnostiam ako je teplota kryštalizácie  $T_c = 228$  °C a teplota topenia  $T_m = 563$  °C a taktiež bola kompozícia identifikovaná ako médium s extrémne rýchlym fázovým prechodom [39].

### 3. Experimentálna časť

#### 3.1. Co-sputtering

Co-sputtering je metóda umožňujúca vytvárať tenké vrstvy s vlastnosťami, ktoré nie je možné dosiahnuť inými technikami. Pri co-sputteringu je možné nakonfigurovať naprašovací systém tak, že sú naprašované dva rozličné cieľové materiály, pričom výkon každého z terčov je riadený nezávisle na sebe tak, ako je znázornené na obrázku 9. Naprašovacia komora je pred naprašovaním vákuovaná a do komory je privádzaný argón o vysokej čistote (99,9999%). V prípade, že sa co-sputtering vykonáva v prítomnosti reaktívneho plynu, jedná sa o techniku nazývanú ako reaktívny co-sputtering. Účelom techniky je vytvorenie kontrolovaných zmesí materiálov. Co-sputtering umožňuje vytvoriť filmy inak nerealizovateľné. Samotný terč je zapojený ako katóda a privádza sa na neho napätie. Do komory sa vpúšťa pracovný plyn, najčastejšie argón. Pred terčom sa po privedení napätia zapáli v argóne tlejúci výboj (plazma). Výboj sa prejaví ako zdroj svetla. Argónové ióny bombardujú povrch terča, materiál sa rozprašuje a je deponovaný na substrát. Pod materiálom terča je umiestnený silný magnet, ktorý je chladený vodou. Prítomnosť magnetického poľa zefektívňuje ionizáciu argónu v plazme, zhusťuje plazmu a zlepšuje rozprašovanie [40]. Pri depozícii dvoch materiálov teda môžeme pomocou kontroly napätia na každom z terčov ovplyvniť výsledný pomer oboch materiálov prítomných pri depozícii.



Obrázok 9 Schéma naprašovacej komory pri co-sputteringu s dvomi terčmi GaTe a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>[41].

### 3.2. Spektroskopická elipsometria

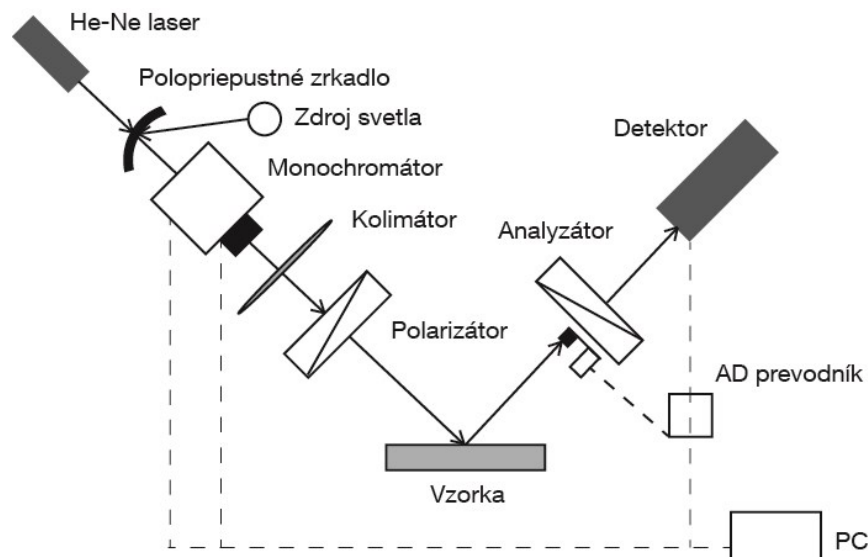
Spektroskopická elipsometria je nedeštruktívna metóda optickej analýzy parametrov povrchov a tenkých vrstiev. Jej princípom je štúdium a meranie zmeny stavu polarizácie rovinatej elektromagnetickej vlny po odraze od vzorky. Elipsometrické meranie môže byť vykonané v závislosti na uhle dopadu, vlnovej dĺžke alebo v závislosti na oboch dvoch parametroch. Pri spektroskopicknej elipsometrii meriame závislosť elipsometrických uhlov na vlnovej dĺžke svetla [42].

Základnou konfiguráciou je tzv. PCSA usporiadanie, ktoré pozostáva zo: zdroja svetla, polarizátoru (P) kompenzátoru (C), vzorky (S), analyzátoru (A) a detektoru, pričom kompenzátor je možné umiestniť aj za vzorku resp. je možné ho úplne vynechať. Zo svetelného zdroja vychádza nepolarizované svetlo, ktoré sa po priechode polarizátorom mení na lineárne polarizované svetlo [43].

Po odraze svetelného lúča od vzorky sa stav polarizácie svetelného lúča mení z lineárnej na eliptickú. Po priechode svetelného lúča rotujúcim analyzátorom je svetlo opäť lineárne polarizované a smer polarizácie sa mení v závislosti na čase [43].

Na konci sa nachádza detektor, ktorý meria intenzitu polarizovaného svetla ako funkciu polohy natočenia analyzátoru, ktorá je následne podrobená Furierovej analýze. Výsledným signálom je závislosť intenzity odrazeného svetla na uhle natočenia analyzátoru [43].

Merané veličiny, elipsometrické uhly  $\Psi$  a  $\Delta$ , určujú mieru zmeny parametrov polarizácie svetla spôsobenú vzorkou. [43].



Obrázok 10 Schéma možného usporiadania spektroskopického elipsometru s rotačným analyzátorom prepojeným s počítačom [43].

### 3.3. Mikroskopia atomárnych síl (AFM)

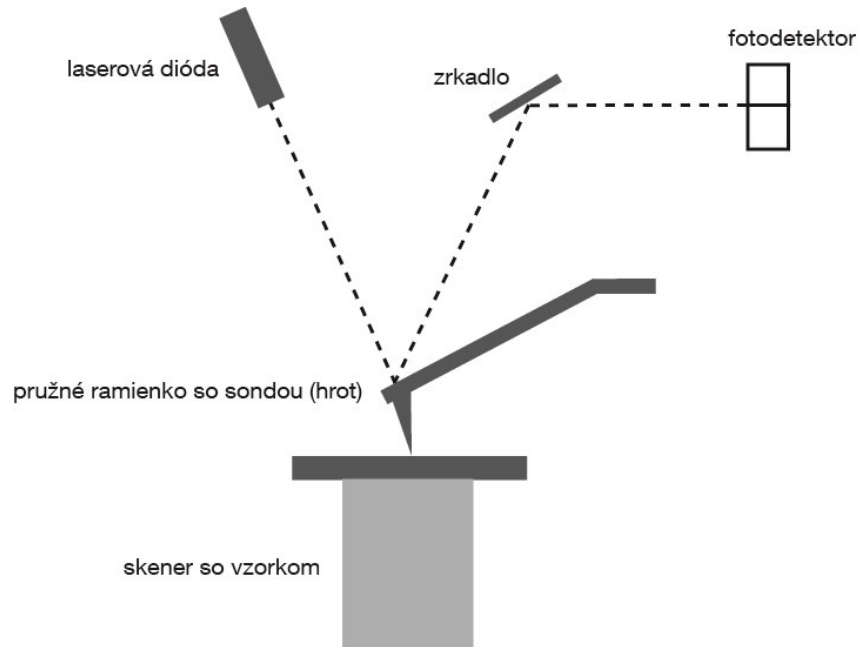
Mikroskopia atomárnych síl (AFM z anglického Atomic Force Microscopy) je jednou z najpoužívanejších metód určených pre charakterizáciu povrchu vzorky. Je to nedeštruktívna mikroskopická technika používaná k analyzovaniu a trojrozmernému zobrazovaniu povrchu vzorky pomocou mechanickej alebo elektrickej interakcie ostrého hrotu, slúžiaceho ako sonda, a povrchu vzorky. Meranie prebieha posunom sondy z miesta na miesto, výsledkom čoho je raster meraných hodnôt nad skúmanou oblasťou povrchu, ktorý je možné interpretovať ako mapu daných interakcií nad povrchom vzorky. Mikroskopia atomárnych síl dokáže analyzovať pevné povrchy buď za prítomnosti vzduchu, alebo aj vzorky ponorené v kvapaline [44].

Zorné pole sa môže meniť od atómovej a molekulovej škály až po veľkosti väčšie než 125  $\mu\text{m}$ , takže získané dáta môžu byť porovnávané s informáciami získanými inými technikami, ktoré nedosahujú tak vysokého rozlíšenia ako technika AFM. Vďaka vertikálnemu rozsahu 8-10  $\mu\text{m}$  umožňuje mikroskopia atomárnych síl taktiež analyzovanie vzoriek s vyššou drsnosťou povrchu [44].

Meraná vzorka nemusí vykazovať elektrickú vodivosť, ako je tomu napr. u rastrovacieho tunelovacieho mikroskopu (STM). AFM je teda vhodná pre charakterizáciu nevodivých či slabo vodivých materiálov (napr. chalkogenidov). Ďalej nie je potrebná



dehydratácia vzorky ako je tomu pri STM a vzorky môžu byť zobrazované v ich hydratovanom stave, čím sa vyhneme ich zmršťovaniu.



Obrázok 11 Schéma možného usporiadania mikroskopu atomárnych síl [44].

### 3.4. Skenovacia elektrónová mikroskopia

Skenovacia elektrónová mikroskopia je metóda, ktorú možno použiť pri meraní povrchov, pri analýze chemického zloženia, pri zisťovaní morfológie a kryštálovej štruktúry vzoriek. Jedná sa o nedeštruktívnu metódu využívajúcu vysokoenergetický zväzok elektrónov, ktoré pri dopade na povrch vzorky strácajú svoju energiu a vyvolávajú odozvu formou niekoľkých druhov merateľných signálov a poskytujú tak informácie o štruktúrach pevných látok. [45]

Zdrojom elektrónového zväzku je elektrónové delo. Je žiadúce, aby zdroj elektrónov poskytoval koherentný zväzok elektrónov. Môže byť použitý autoemisný zdroj elektrónov alebo termoemisný zdroj elektrónov - žhavené vlákno kovu fungujúce ako katóda, ktoré vykazuje nízku výstupnú prácu elektrónov z kovu a jeho teplota tavenia je vysoká. Interakciou elektrónov so vzorkou dochádza k vzniku sekundárnych elektrónov, odrážaniu elektrónov,

katódoluminescencii (vyžiarenie prebytočnej energie vo forme svetla), vzniku Augerových elektrónov a k vzniku röntgenových lúčov [45].

### **3.4.1. Sekundárne elektróny**

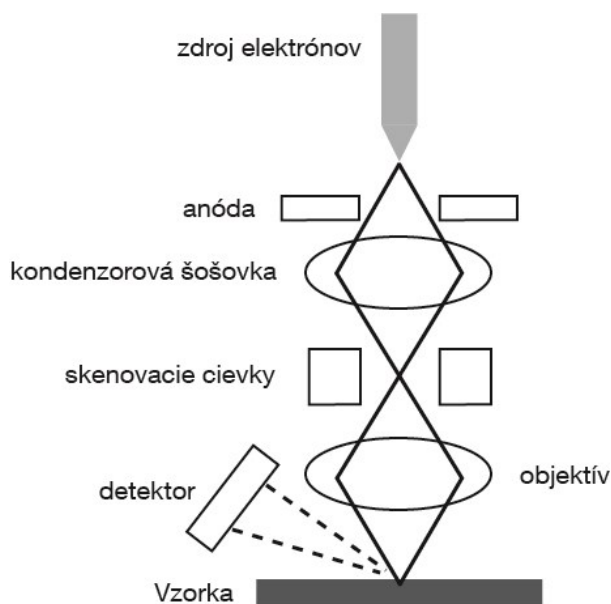
Sekundárne elektróny emitované ožiarenou vzorkou majú energiu 0 až 50 eV, ktoré sa kvôli ich nízkej energii uvoľňujú z tenkej vrstvy pod povrchom vzorku (zhruba 3 – 10 nm). Každý dopadajúci elektrón produkuje niekoľko sekundárnych elektrónov. Detekcia sekundárnych elektrónov prináša informácie o povrchu vzorky, resp. pri vhodných vzorkách poskytujú aj informácie o chemickom zložení vzorku [45].

### **3.4.2. Spätne odrazené elektróny**

Jedná sa o dopadajúce elektróny, ktoré boli odrazené späť na atómoch od vzorku o uhol blížiaci sa  $180^\circ$ . Výťažnosť spätne odrazených elektrónov je úzko spätá s protónovým číslom prvku, preto sa zobrazenie pomocou spätne odrazených elektrónov používa pre zistenie povrchového zloženia vzorku vzhľadom k protónovému číslu. Detekcia spätne odrazených elektrónov je vzhľadom na ich vyššiu energiu obtiažnejšia, než je tomu pri sekundárnych elektrónoch. Vzhľadom na túto skutočnosť musí byť detektor dostatočne veľký a taktiež musí byť umiestnený vo vhodnej pozícii [45].

### **3.4.3. Augerove elektróny**

Ich energia je charakteristická pre každý prvok, preto sa využívajú k analýze zloženia prvkov. Jedná sa o vonkajšie elektróny, ktoré vznikajú uvoľnením z atómu v dôsledku prebytku energie vznikajúcej pri zaplňaní neobsadených hladín v nižších úrovniach elektrónmi z vyšších hladín.



Obrázok 12 Schéma zjednodušenej konfigurácie skenovacieho elektrónového mikroskopu [46].

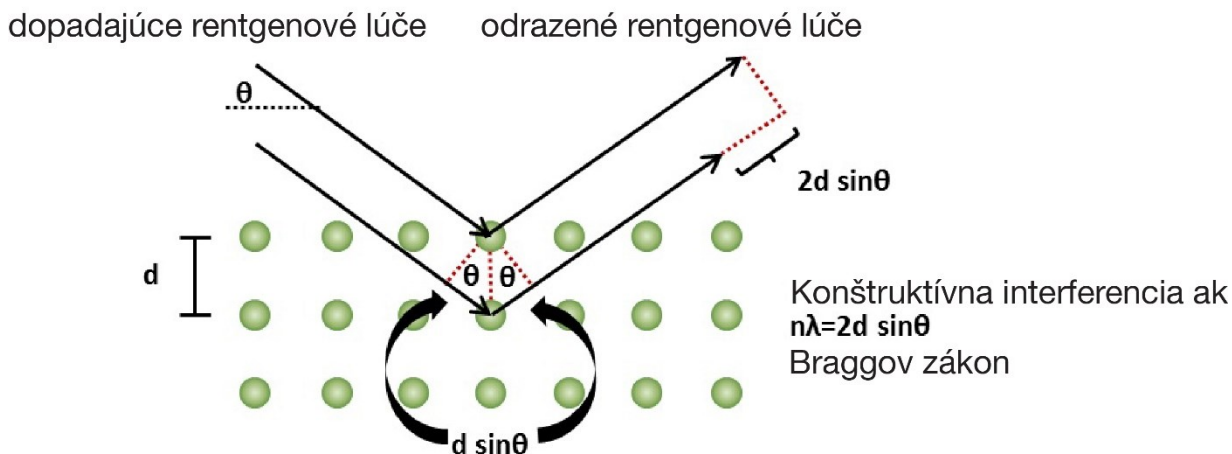
### 3.5. Energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia (EDX)

Jedná sa o kvalitatívnu aj kvantitatívnu metódu analýzy chemického zloženia vzoriek. Často býva súčasťou aparatury skenovacieho elektrónového mikroskopu. Po prechode elektrónov z vyšších hladín na voľné hladiny po vyžiarení sekundárnych elektrónov vzniká charakteristické röntgenové žiarenie, ktorého spektrum je špecifické pre každý atóm v periodickej sústave prvkov a je teda možné analyzovať zloženie vzorky [47].

### 3.6. Röntgenová difrakčná analýza (XRD)

Jedná sa o základnú metódu určovania štruktúry pevných látok, ktorá je založená na interakcii röntgenového žiarenia s elektrónmi atómov. Technika röntgenovej difrakcie sa používa na identifikáciu kryštalických fáz rôznych materiálov a na kvantitatívnu fázovú analýzu nasledujúcu po identifikácii [48]. V kryštalickej fáze majú atómy pravidelné periodické usporiadanie a vďaka tomu po rozptyle a následnej interakcii röntgenového žiarenia dochádza ku vzniku difrakčných maxím, ktorých poloha, intenzita, a tvar závisia na druhu atómov a dokonalosti ich usporiadania v 3D priestore. Rozptýlené röntgenové lúče zo vzorky

interferujú buď konštruktívne alebo deštruktívne. To znamená, že detektor dokáže odčítať signál len v uhloch, kde dochádza ku konštruktívnej interferencii. Toto je schematicky zobrazené na nasledujúcom obrázku 13 [49].



Obrázok 13 Schématické vyobrazenie Braggovej rovnice [50].

Bodky na obrázku 13 zodpovedajú stavebným kameňom kryštalického materiálu. Kvôli kryštalickej povahe sú atómy pravidelne usporiadané. Dopadajúci röntgenový lúč je rozptýlený v rôznych rovinách materiálu. Výsledné difrakčné röntgenové lúče preto musia prejsť odlišnú dĺžku optickej dráhy [48]. Veľkosť tejto dĺžky dráhy závisí na vzdialenosti medzi kryštalickými rovinami a uhle dopadajúceho röntgenového lúča. Toto je zhrnuté v Braggovej rovnici:

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (1)$$

V tejto rovnici je  $n$  celé číslo,  $\lambda$  je charakteristická vlnová dĺžka röntgenových lúčov dopadajúcich na kryštalickú vzorku,  $d$  je vzdialenosť medzi radmi atómov a  $\theta$  je uhol röntgenového lúča vzhľadom na tieto roviny [48].

Pokiaľ chceme rovnicu vyjadriť slovami môžeme povedať, že na to, aby dochádzalo ku konštruktívnej interferencii, musí byť rozdiel v dráhe (daný  $2d \sin \theta$ ) násobkom ( $n=1,2,\dots$ ) použitej vlnovej dĺžky röntgenového žiarenia. Keďže vlnová dĺžka je pri XRD známa a uhly, pri ktorých dochádza ku konštruktívnej interferencii sú zmerateľné, Braggova rovnica nám umožňuje vypočítať vzdialenosti medzi rovinami mriežky materiálu. Výsledkom merania je

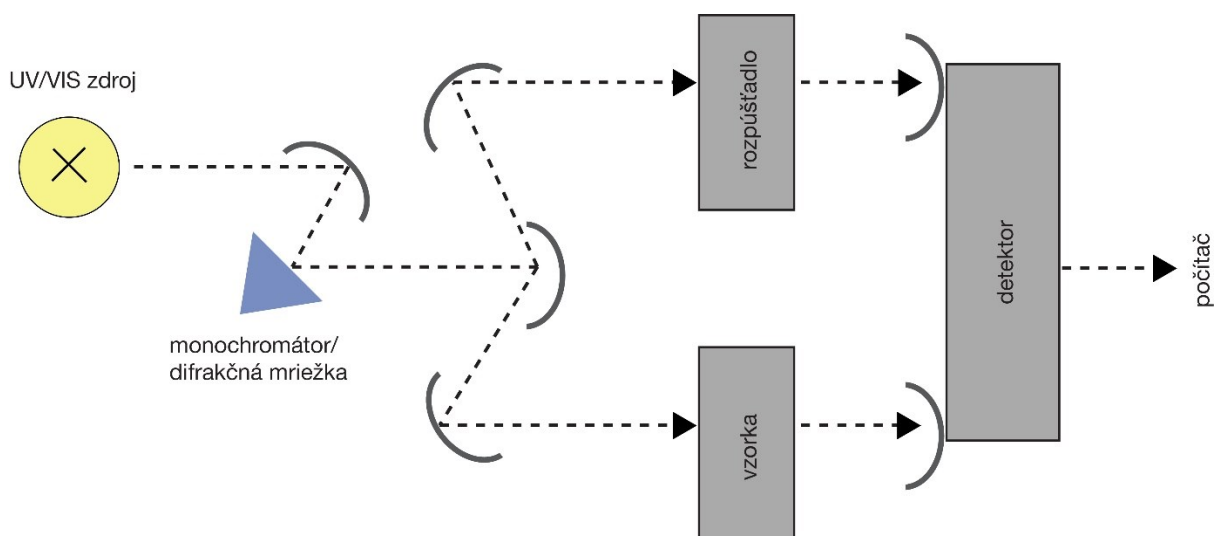
tzv. difraktogram, čo je graf znázorňujúci intenzitu röntgenového žiarenia na (osi y) a uhlu  $2\theta$ , ktorý je definovaný ako uhol, ktorý je zvieraný medzi dopadajúcim a difrakčným lúčom (na osi x) [48].

### 3.7. UV-VIS-NIR spektroskopia

UV-VIS-NIR spektroskopia je analytická metóda radiaca sa medzi optické spektroskopické metódy. Využíva sa pre identifikáciu známych látok, ale aj pre meranie koncentrácie známych látok. Princíp je založený na absorpcii elektromagnetického žiarenia vzorkou v rozsahu vlnových dĺžok 200 – 800 nm. Meraná je pohltená energia vzorkou pri priechode žiarenia. Výsledkom meraní sú absorpčné spektrá, ktoré sú vyjadrené ako závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke. Absorpciou elektromagnetického žiarenia dochádza k excitácii valenčných elektrónov. Nakoľko okrem elektrónových hladín berieme do úvahy aj vibračné a rotačné energetické podhladiny, výsledkom merania sú spojité spektrá. Pri meraní absorbancie sa používa Lambert-Beerov zákon vyjadrujúci závislosť absorbancie na koncentrácii a hrúbke vzorku z:

$$A = \varepsilon \times c \times d \quad (2)$$

Kde: A = absorbanca,  $\varepsilon$  = molárny absorpčný koeficient, c = látková koncentrácia, d = hrúbka kvety [51].



Obrázok 14 Schéma dvojlúčového UV-VIS spektroskopu [51].

Pri sledovaní amorfných skiel a tenkých vrstiev pomocou UV-VIS-NIR spektroskopie sa sleduje absorpčná hrana filmov a objemových vzoriek. Absorbčná hrana odpovedá prechodu elektrónov z valenčného pásu do pásu vodivostného. Výsledné spektrum by sa z hľadiska napr. priepustnosti (prípadne reflektivity) dalo rozdeliť na oblasť absorpcie, absorpčnej hrany, a priepustnej oblasti (oblasť vyšších vlnových dĺžok odpovedajúcich blízkej infračervenej oblasti, kde dochádza k interferencii prepusteného elektromagnetického žiarenia). Absorbancia pre tenké filmy je potom vyjadrená pomocou vzťahu

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

kde  $\alpha$  je absorpčný koeficient a  $d$  je hrúbka vrstvy [52].

## 4. Výsledky a diskusia

### 4.1. Príprava študovaného materiálu - Depozícia zo systému GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Pomocou metódy co-sputtering bola zhotovená rada 7 tenkých vrstiev. Deponované vrstvy boli s rôznym zastúpením systému GaTe a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Špecifické parametre depozície sú vyobrazené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 parametre depozície

Depozícia	El. výkon na terči GaTe (W)	El. výkon na terči Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (W)	Trvanie (min:s)	Ga Ø at.% (± 1 at. %)	Te Ø at.% (± 1 at. %)	Sb Ø at.% (± 1 at. %)
Vzorka A	20	-	42:00	52,8	47,2	-
Vzorka B	19	11	20:30	26,0	53,3	20,7
Vzorka C	17	13	18:30	21,2	54,6	24,2
Vzorka D	15	15	17:00	17,3	54,6	28,1
Vzorka E	13	17	15:30	13,4	55,0	31,6
Vzorka F	11	19	14:30	9,9	55,4	34,7
Vzorka G	-	20	18:00	-	57,4	42,6

Pri depozícii pomocou metódy co-sputtering boli vzorky zhotovované z dvoch terčov. Z prvého terču bol deponovaný systém GaTe, zatiaľ čo z druhého terču bol deponovaný systém Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Oba terče používané pre depozície boli upravené na píle s diamantovým drôtom (3500 Premium Saw) a ich povrch bol leštený na leštiacom zariadení (manuálna leštička Minitex 233). Cieľom depozície bolo vyhotoviť tenké vrstvy o hrúbke 200 nm. Na základe tohto

požiadavku na konkrétnu hrúbku vrstvy boli vypočítané depozičné časy, ktoré sa líšili v závislosti od elektrického výkonu na jednotlivých katódach. Presné hodnoty elektrického výkonu privádzaného na katódy sú uvedené v tabuľke 1. Tlak v komore bol pri všetkých depozičných 0,5 Pa. Vzdialenosť terčov od substrátu bola 50 mm. Prietok argónu v naprašovacej komore bol 75 sccm (štandardný kubický centimeter za minútu).

Ako prvá bola zhotovená vzorka A, ktorá vznikla po prívode elektrického výkonu 20 W len na prvú katódu, čiže terč obsahujúci GaTe. Depozičný čas potrebný na zhotovenie tejto vrstvy bol 42 minút. Následne bol elektrický výkon na prvej katóde, teda na GaTe terči konštantne znižovaný v intervaloch 19, 17, 15, 13 a 11 W s tým, že pri poslednej depozičii nebol na prvej katóde privádzaný žiadny elektrický výkon, takže bola na substrát deponovaná len vrstva  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Naopak, na druhej katóde, čiže na terči  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bol elektrický výkon konštantne zvyšovaný v intervaloch 11, 13, 15, 17, 19, 20 W.

Deponovalo sa na borosilikátové sklo s označením BK7. Toto optické sklo sa využíva pre vysokokvalitné optické komponenty. Jedná sa o relatívne tvrdý materiál vykazujúci vysokú homogenitu, vysokú hustotu, nízku tepelnú rozťažnosť, vysokú teplotu mäknutia, vysokú chemickú stabilitu, mechanickú pevnosť. Medzi základné vlastnosti patrí taktiež dobrá odolnosť voči poškrabaniu. Ďalšou významnou vlastnosťou materiálu, ktorá je významná v oblasti optických materiálov je vysoká transmitancia skla v oblasti viditeľného žiarenia a taktiež v blízkej infračervenej oblasti. Transmitancia klesá v oblasti UV okolo 350 nm smerom nadol [53]. Voľná povrchová energia vybraných substrátov bola upravovaná pomocou korónového výboja zariadením Lab Treator typ ASL-400-TUM firmy Ahlbrandt System GmbH. Sušenie substrátov prebiehalo v trubkovej peci pod vákuom.

Pre uschovanie a prenos zhotovených vzoriek bola pomocou rezacieho plotteru Mimaki Cutter CFL 605 RT zhotovená krabica vybraná z katalógu v programe Artios Cad. Povrch zhotovenej krabice bol polepený fóliou potlačenou na tlačovom zariadení HP Latex 335. Používané terče a tenké vrstvy boli uschovávané v rukavicovom boxe Jacomex GP concept T2.



## 4.2. Mikroskopia atomárných síl

Povrch jednotlivých vzoriek bol zanalyzovaný pomocou mikroskopu atomárných síl. Meranie bolo vykonané pomocou mikroskopu atomárných síl s označením NT-MDT Solver NEXT. Povrch vzoriek bol zanalyzovaný, výsledkom čoho boli získané údaje o topografii jednotlivých vrstiev. Výsledné skeny dosahovali veľkosti  $2 \times 2 \mu\text{m}$ . resp.  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Pre každú z depozícií resp. pre každý sken boli získané tri hodnoty strednej kvadratickej hodnoty drsnosti (RMS) vzoriek, z ktorých boli následne vypočítané priemerné hodnoty RMS pre každú tenkú vrstvu, ktoré sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2 Hodnoty strednej kvadratickej hodnoty drsnosti (drsnosť RMS) získané analýzou povrchu pomocou AFM

<b>Depozícia</b>	<b>Ø drsnosť RMS 2×2 (nm)</b>	<b>Ø drsnosť RMS 5×5 (nm)</b>
<b>Vzorka A</b>	0,23	0,32
<b>Vzorka B</b>	0,08	0,09
<b>Vzorka C</b>	0,10	0,12
<b>Vzorka D</b>	0,14	0,11
<b>Vzorka E</b>	0,12	0,12
<b>Vzorka F</b>	0,13	0,13
<b>Vzorka G</b>	0,41	0,40

Z tabuľky 2 je možné pozorovať, že povrchová nerovnosť vzoriek mala mierne stúpajúcu tendenciu s rastúcim obsahom antimónu vo vzorku, čo potvrdzuje aj nameraná hodnota povrchovej nerovnosti pre vzorku s označením G, čiže vzorku deponovanú iba z terča  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bez prítomnosti Gália. Z nameraných hodnôt však môžeme usúdiť, že povrchové nerovnosti nie sú z hľadiska povrchovej štruktúry významné, nakoľko sa jedná o hodnoty

drsnosti v stotínach nanometrov, čo vypovedá o vysokej povrchovej hladkosti zhotovených vzoriek.

V porovnaní s inou štúdiou s názvom „Demonstration of Phase Change Memories devices using  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films deposited by Atomic Layer Deposition“, kde pomocou techniky ALD (depozícia atómových vrstiev) boli zhotovené tenké vrstvy systému GST so zložením  $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{19}\text{Te}_{45}$  [54]. Po analýze takto zhotovených vrstiev pomocou AFM bolo zistené, že hodnoty drsnosti RMS sa pohybovali okolo 1,8 nm, čo je v porovnaní s nami nameranými hodnotami drsnosti RMS vyšší výsledok.

V ďalšej štúdií s názvom „Pulsed laser deposited GeTe-rich GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films“ boli študované taktiež vzorky systému GST o zložení  $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$ ,  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ ,  $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$  a  $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_{15}$  [1]. Hodnoty drsnosti RMS dosahovali pre amorfnú fázu spravidla hodnoty menšie než ~0,7 nm. Pre kryštalickú fázu to bolo v rozmedzí ~0,7 – 0,9 nm. V porovnaní s nami zhotovenými vzorkami sa jedná taktiež o vyššie hodnoty drsnosti RMS.

### **4.3. Skenovací elektrónový mikroskop s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom**

Pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu s označením TESCAN VEGA 3 EasyProbe spojeným s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom (EDX). Zisťovaná bola morfológia pripravených tenkých vrstiev. Výsledky boli vizuálne analyzované a vyhodnocované na základe získaných snímok. Pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom bola vykonaná aj kvantitatívna analýza. Jej výsledkom bolo získané zastúpenie jednotlivých komponent v jednotlivých zhotovených tenkých vrstvách. Meranie prebiehalo na troch miestach vzorku. Výsledné zloženie všetkých vzoriek je uvádzané ako priemerná hodnota v atomárnych percentách a je uvedené v tabuľke 3. Štandardná odchýlka merania je  $\pm 1$  at. %.

Tabuľka 3 Analýza zloženia pomocou SEM s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom. Výsledky sú uvedené v atomárnych percentách. Štandardná odchýlka merania je  $\pm 1$  at. %.

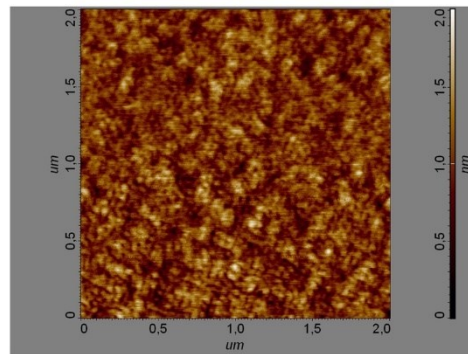
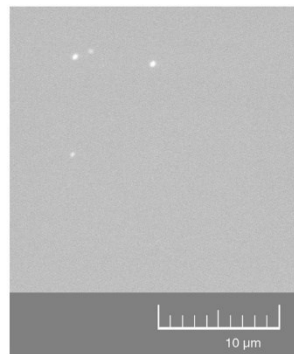
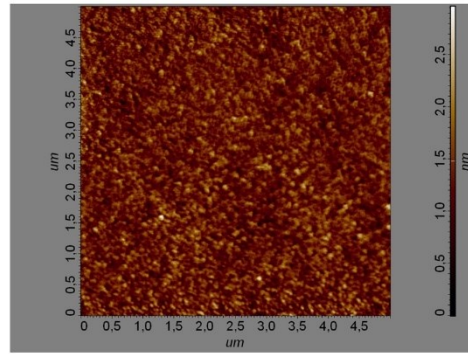
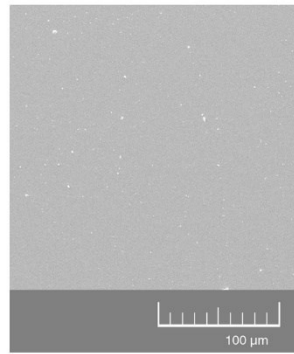
Vzorka	Chemické zloženie vrstiev ( $\pm 1$ at. %)			
	Ga	Te	Sb	celkovo
Vzorka A	52,8	47,2	-	100
Vzorka B	26,0	53,3	20,7	100
Vzorka C	21,2	54,6	24,2	100
Vzorka D	17,3	54,6	28,1	100
Vzorka E	13,4	55,0	31,6	100
Vzorka F	9,9	55,4	34,7	100
Vzorka G	-	57,4	42,6	100

Z hodnôt nameraných pomocou SEM s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom bolo vypočítané priemerné zloženie v atomárnych percentách, ktoré je uvedené v tabuľke 3. Meranie prebiehalo na troch miestach s tým, že rozloženie jednotlivých komponent prítomných vo všetkých depozíciách bolo rovnomerné.

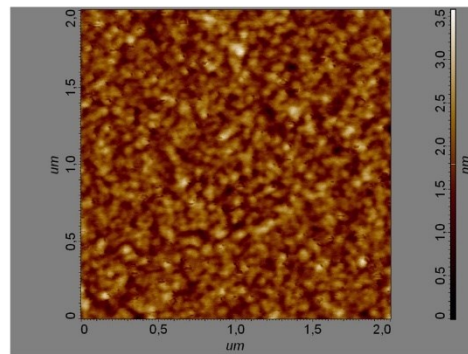
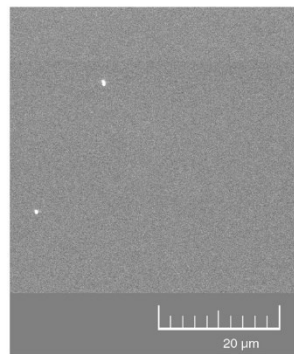
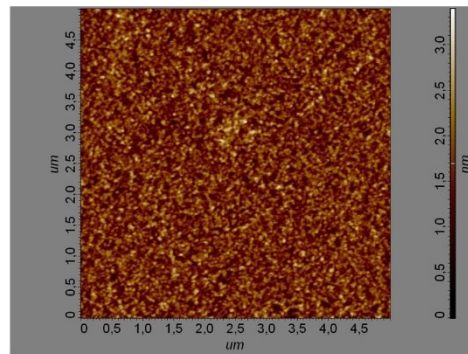
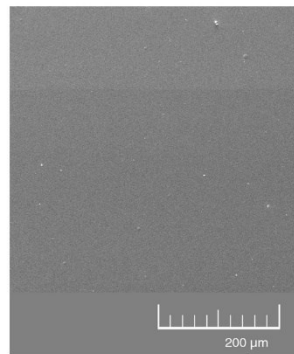
Snímky zo skenovacieho elektrónového mikroskopu a mikroskopu atomárnych síl sú vyobrazené v nasledovnej sérii na obrázku 15 a obrázku 16.

Snímky z mikroskopu atomárnych síl boli vyhotovené v dvoch veľkostiach zväčšenia a to konkrétne v rozmeroch  $2 \times 2 \mu\text{m}$  a  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .

Vzorka A

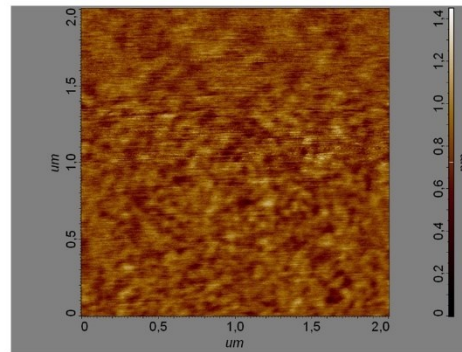
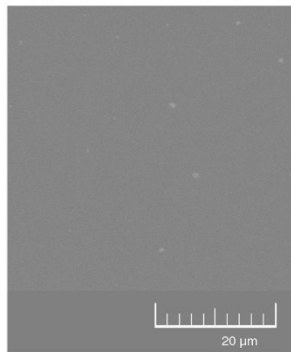
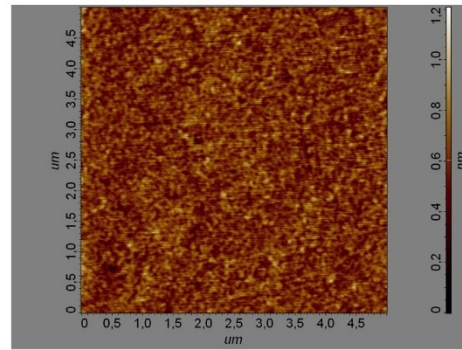
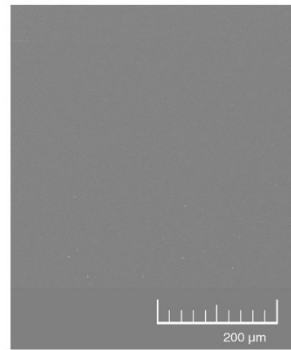


Vzorka G

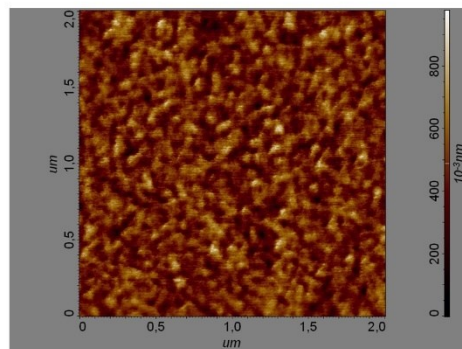
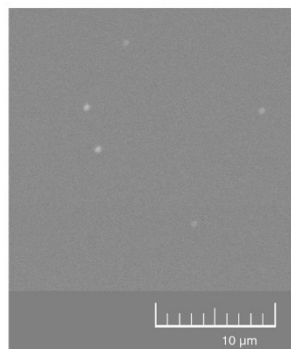
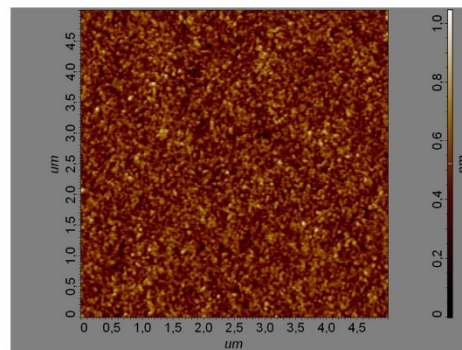
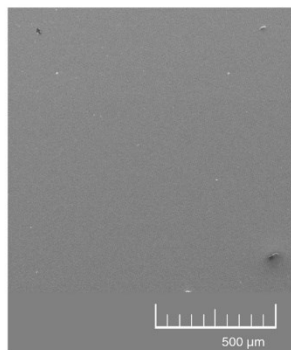


Obrázok 15 Snímky zo SEM (vľavo) a z AFM (vpravo) pre vzorku A a vzorku G.

Vzorka C



Vzorka E



Obrázok 16 Snímky zo SEM (vľavo) a z AFM (vpravo) pre vzorku C a vzorku E.

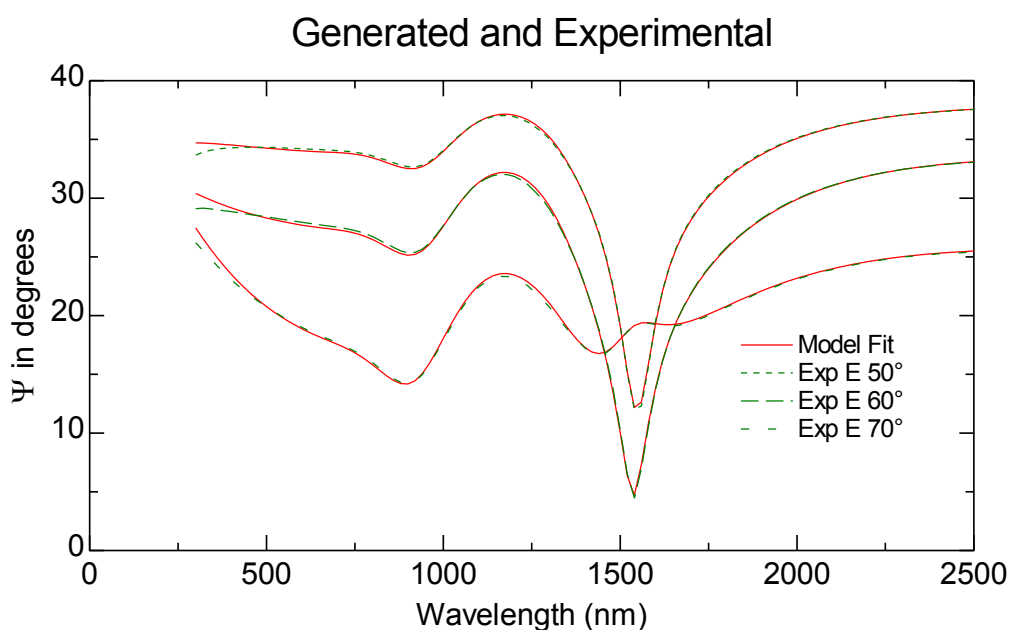
Na obrázku 15 je porovnanie vzorky A a vzorky G, teda prvej a poslednej vyhotovenej tenkej vrstvy. Zo snímok je vidieť, že obe vrstvy sú homogénne a bez defektov. Rovnaký scenár možno pozorovať aj pri porovnaní vzorky C a vzorky E na obrázku 16. Obe vrstvy taktiež vykazujú homogénny povrch bez viditeľných defektov.

#### 4.4. Elipsometria

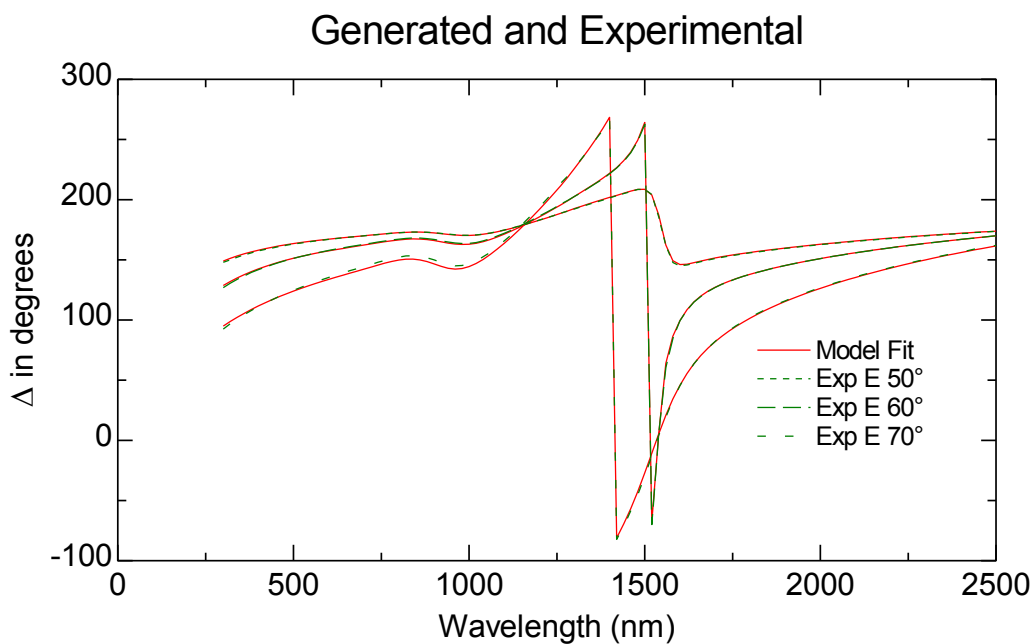
Pomocou spektrálnej elipsometrie s premenlivým uhlom dopadu (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.) boli premerané tenké vrstvy v spektrálnej oblasti 300 – 2500 nm s krokom vlnovej dĺžky po 20 nm a uhly dopadu boli nastavené na hodnoty 50°, 60° a 70°.

Optické funkcie boli získané pomocou CL modelu. Pre vyhodnotenie experimentálnych elipsometrických dát bol použitý model, ktorý bol zložený z troch častí. Spodnú vrstvu tvoril substrát BK7, nasledujúca vrstva bola vlastná tenká vrstva (popísaná CL modelom), posledná časť bola tvorená vrstvou korešpondujúcou s povrchovou nerovnosťou tenkej vrstvy.

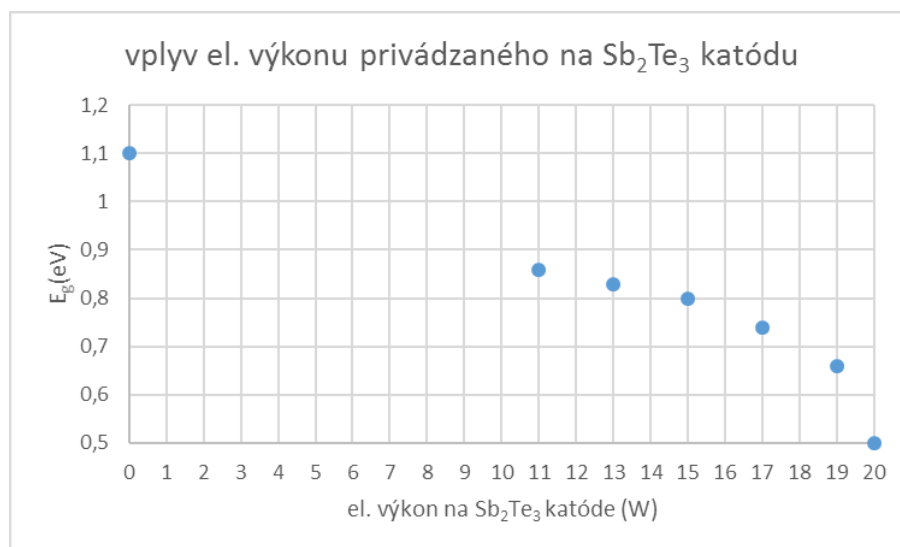
Experimentálne dáta sú porovnávané s vygenerovanými hodnotami za použitia porovnávacej funkcie. Odchýlku experimentálnych dát od modelových dát určuje stredná kvadratická chyba (MSE - „mean square error“). Snahou je dosiahnutie čo najnižších hodnôt MSE.



Obrázok 17 Spektrálna závislosť  $\Psi$  pre uhly dopadu 50°, 60° a 70°



Obrázok 18 Spektrálna závislosť  $\Delta$  pre uhly dopadu  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  a  $70^\circ$



Obrázok 19 Vplyv elektrického výkonu privádzaného na katódu  $Sb_2Te_3$  na optickú šírku zakázaného pásu

Z obrázku 19 môžeme pozorovať, že vplyvom elektrického výkonu, ktorý bol na katóde  $Sb_2Te_3$  postupne zvyšovaný, dochádza k poklesu optickej šírky zakázaného pásu. Pokles, ak neberieme do úvahy prvú a poslednú depozíciu, je rovnomerný a lineárny so zvyšujúcim sa obsahom antimónu vo vzorkách.

Výrazné uskočenie prvej a poslednej hodnoty v grafe vyobrazenom na obrázku 19 je spôsobené depozíciou len z jednej katódy, kedy pri hodnote  $E_g 1,09 \pm 0,02$  eV deponovalo len z GaTe terču, takže vzorka neobsahovala žiaden antimón a pri najnižšej nameranej hodnote  $E_g 0,50 \pm 0,02$  eV sa naopak deponovalo len z  $Sb_2Te_3$  terču, takže vo vrstve nebolo obsiahnuté gálium. Z vyššie uvedeného vyplýva, že hodnoty  $E_g$  sú významne ovplyvnené chemickým zložením vrstiev.

V porovnaní so štúdiou s názvom „Optical parameters of  $Ge_{15}Sb_5Se_{80}$  and  $Ge_{15}Sb_5Te_{80}$  from ellipsometric measurements“, v ktorej boli spektroskopickou elipsometriou študované vzorky systému GST o zložení  $Ge_{15}Sb_5Te_{80}$ , ktoré boli zhotovené metódou vákuového naparovania môžeme pozorovať dosiahnutia podobných hodnôt optickej šírky zakázaného pásu našich vrstiev s vrstvami zhotovenými v štúdiu o zložení  $Ge_{15}Sb_5Te_{80}$ , kde hodnoty  $E_g$  dosahovali hodnôt zhruba 0,88 eV [55].

V prípade štúdie „Pulsed laser deposited GeTe-rich GeTe- $Sb_2Te_3$  thin films“ boli študované vrstvy zo systému GST o zložení  $Ge_6Sb_2Te_9$ ,  $Ge_8Sb_2Te_{11}$ ,  $Ge_{10}Sb_2Te_{13}$  a  $Ge_{12}Sb_2Te_{15}$  [1]. Namerané boli hodnoty indexu lomu zhruba  $\sim 0,58 - 0,61$  eV, čiže hodnoty  $E_g$  boli považované za takmer nezávislé na chemickom zložení, čo sa v našom prípade konštatovať nedá.

V štúdi s názvom „Optical properties of amorphous GeTe,  $Sb_2Te_3$ , and  $Ge_2Sb_2Te_5$ : The role of oxygen“ boli študované rôzne vrstvy systému Ge-Sb-Te [56]. Na zistenie hodnôt optickej šírky zakázaného pásu bola použitá metóda termálnej deflexnej spektroskopie. Pre kompozíciu GeTe bola pre jej amorfnú fázu nameraná hodnota optickej šírky zakázaného pásu 0,8 eV, čo je v porovnaní s našou vrstvou GaTe nižší výsledok, nakoľko nami nameraná hodnota optickej šírky zakázaného pásu dosahovala hodnotu 1,09 eV. Pre kompozíciu  $Sb_2Te_3$  boli v štúdiu namerané hodnoty optickej šírky zakázaného pásu  $\sim 0,55$  eV, čo je v porovnaní s nami zhotovenou vrstvou s identickým zložením takmer rovnaká hodnota, keďže naša vzorka mala hodnotu  $E_g 0,5$  eV.

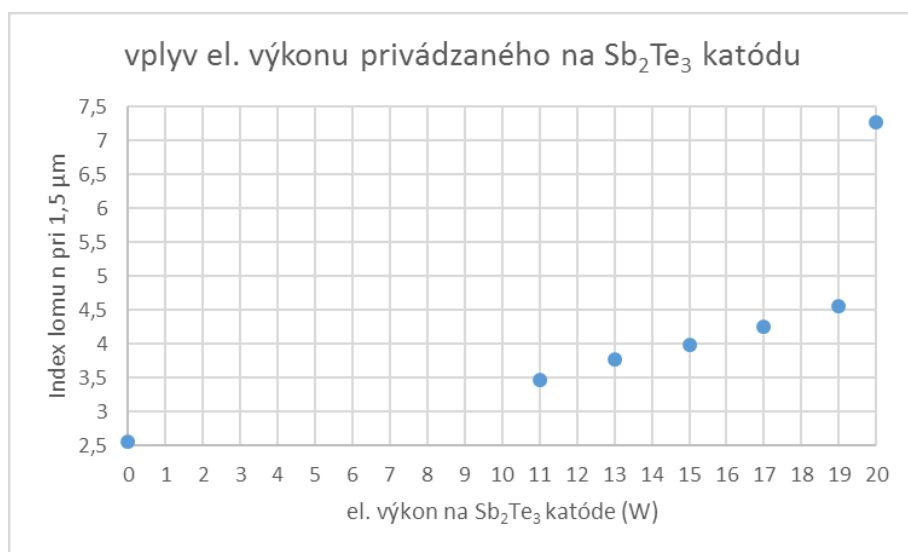
Amorfne tenké GaTe a  $Sb_2Te_3$  vrstvy pripravené metódou radiovo-frekvenčného magnetronového naparovania boli študované aj v štúdiu s názvom „Optical properties of (GeTe,  $Sb_2Te_3$ ) pseudobinary thin films studied with spectroscopic ellipsometry“ [57]. Hodnoty optickej šírky zakázaného pásu boli stanovené lineárnou extrapoláciou absorpčných koeficientov. Pre GeTe vrstvu bola stanovaná hodnota  $E_g = 0,80$  eV, čo potvrdzuje výsledok predchádzajúcej štúdie [56]. Potvrdzuje to skutočnosť, že konvenčná



vrstva, ktorá obsahuje miesto gália germánium. dosahuje nižších hodnôt optickej šírky zakázaného pásu. Vzorka  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  dosahovala hodnotu optickej šírky zakázaného pásu 0,52 eV, čo je hodnota takmer identická s našou vzorkou, ktorá dosahovala hodnôt optickej šírky zakázaného pásu 0,5 eV.

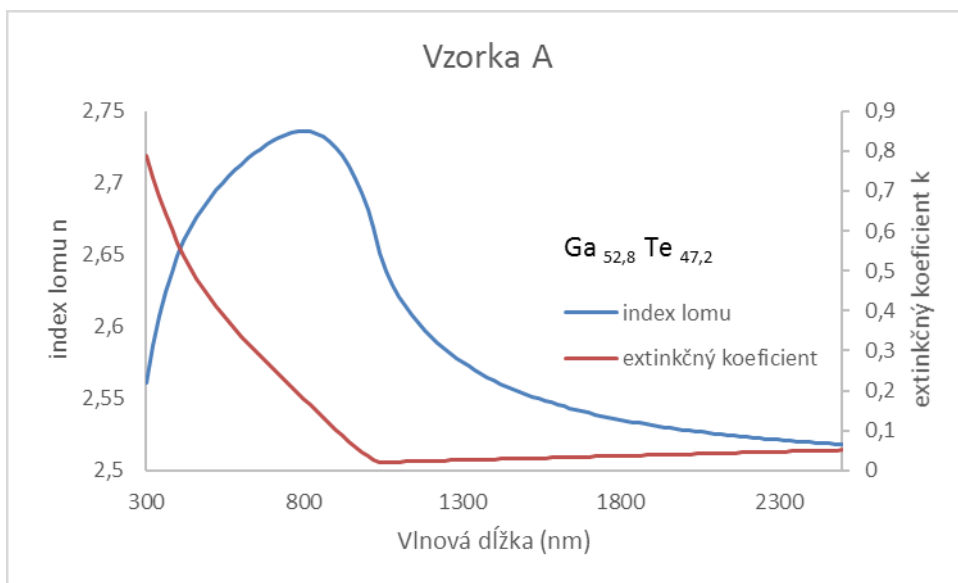
Ak z hľadiska optickej šírky zakázaného pásu porovnáme našu GaTe vzorku so vrstvou GaTe pripravenou pulznou laserovou depozíciou, ktorá bola z hľadiska optickej šírky zakázaného pásu skúmaná spektroskopickou elipsometriou v štúdiu s názvom „Amorphous thin films in the gallium–chalcogen system“ zistíme, že hodnoty optickej šírky zakázaného pásu v štúdiu dosahovali hodnôt 1,30 eV, čo je v porovnaní s našou vzorkou ( $E_g = 1,09$  eV) značne vyššia hodnota [58].

Hodnoty indexu lomu namerané pri vlnovej dĺžke 1,5  $\mu\text{m}$  sa so zvyšujúcim elektrickým výkonom na katóde  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zvyšovali, čo je vyobrazené na obrázku 20.

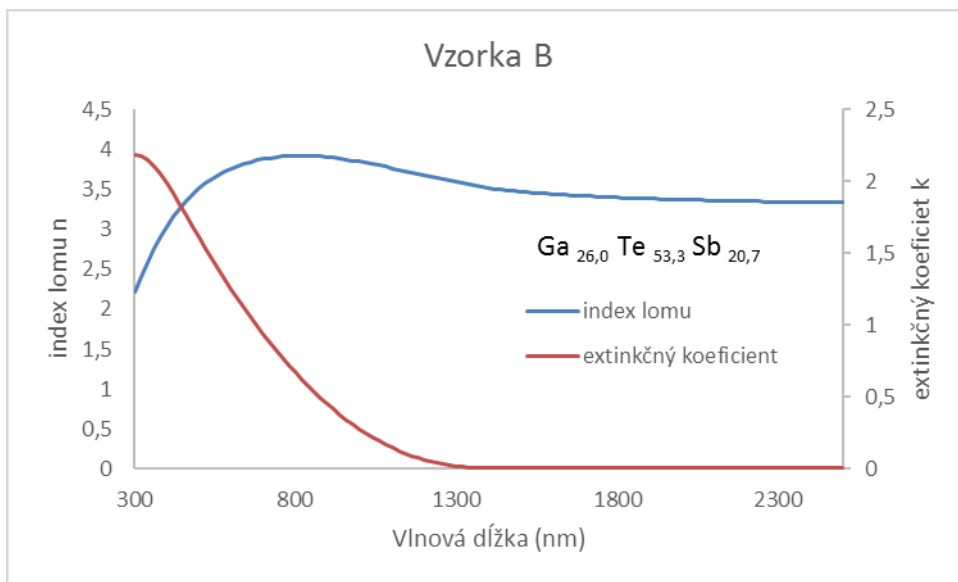


Obrázok 20 Vplyv elektrického výkonu privádzaného na katódu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  na index lomu pri vlnovej dĺžke 1,5  $\mu\text{m}$

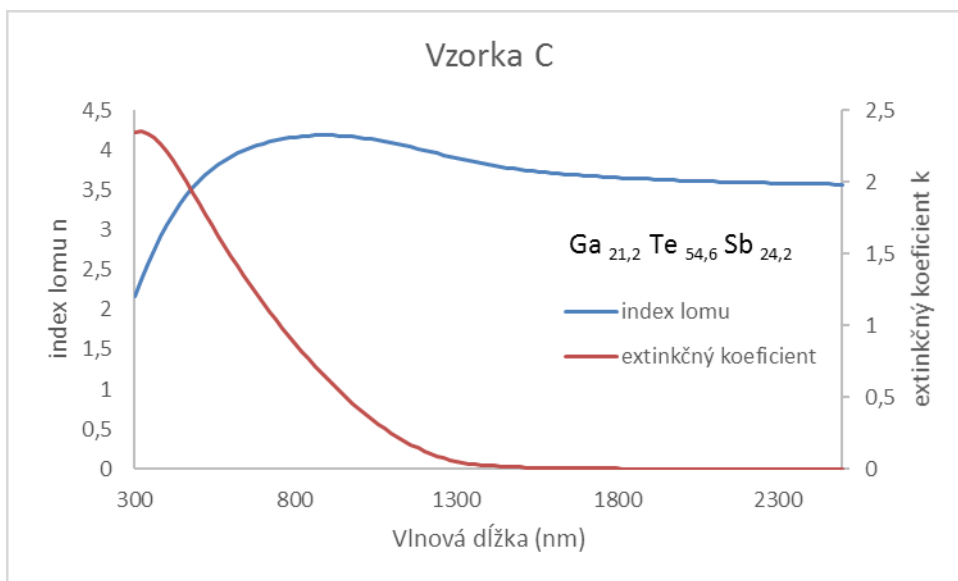
Ako možno pozorovať z obrázku 20, hodnoty index lomu pri vlnovej dĺžke 1,5  $\mu\text{m}$  so zvyšujúcim sa zastúpením antimónu rásť. Opäť platí, že v prípade, že neberieme do úvahy prvú a poslednú depozíciu, je nárast indexu lomu rovnomerný a lineárny so zvyšujúcim sa obsahom antimónu vo vzorkách.



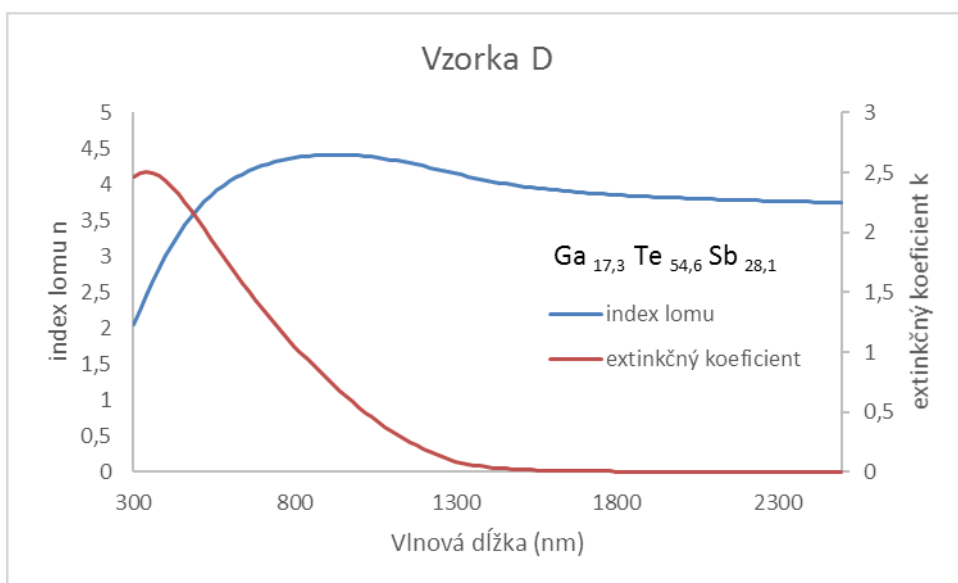
Obrázok 21 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke



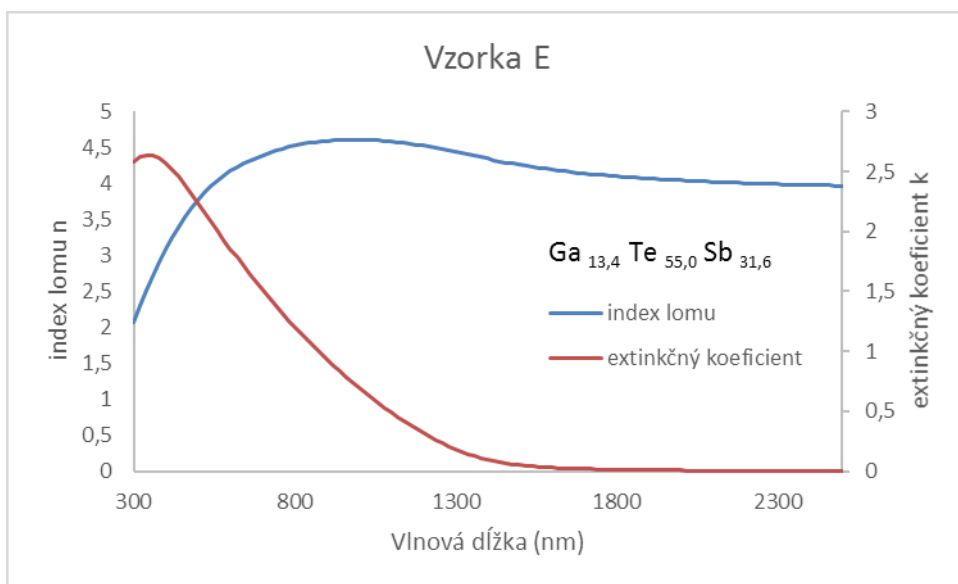
Obrázok 22 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke



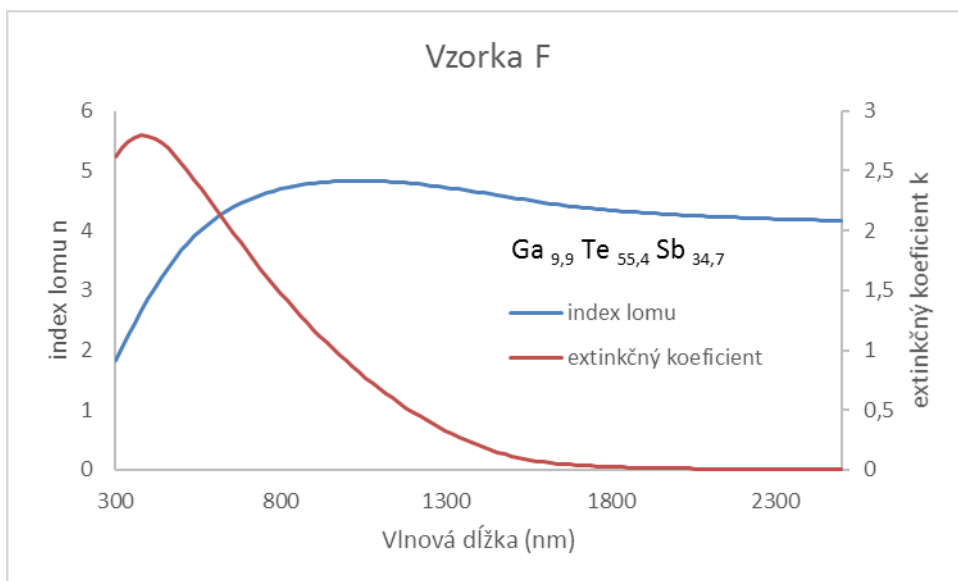
Obrázok 23 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke



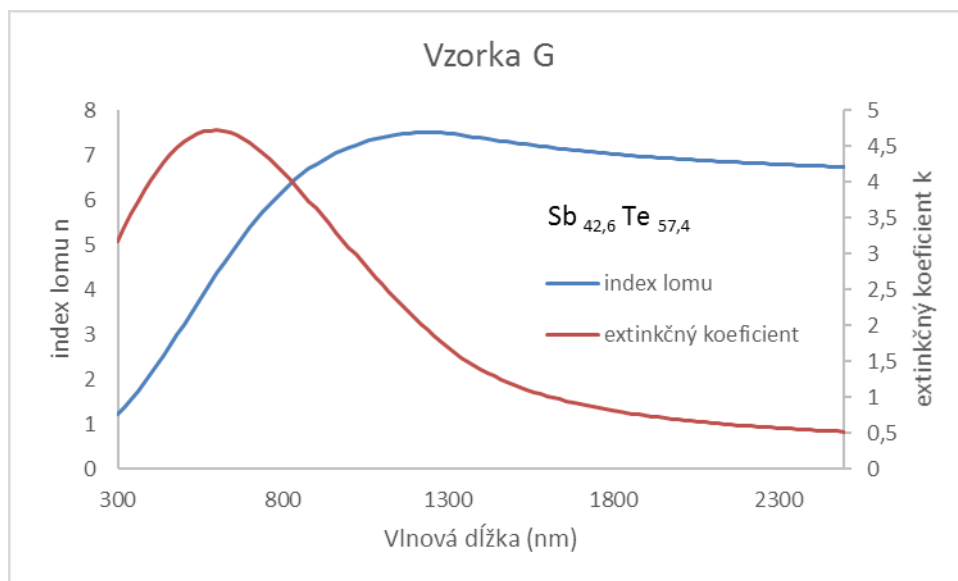
Obrázok 24 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke



Obrázok 25 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke



Obrázok 26 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke



Obrázok 27 Závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke

Zo série grafov na obrázkoch 21 až 27 možno pozorovať, že index lomu spolu s extinkčným koeficientom dosahuje najnižších hodnôt pri prvej tenkej vrstve (Vzorka A), ktorá bola deponovaná len z prvého z terčov, teda GaTe bez prítomnosti  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Ďalšie vrstvy, ktoré boli pripravené kombináciou oboch terčov dosahujú navzájom podobných hodnôt indexu lomu a extinkčného koeficientu s mierne stúpajúcou tendenciou pre obe pozorované veličiny smerom k vyššej koncentrácii antimónu vo vzorkách.

Pri poslednej vzorke G možno pozorovať nárast indexu lomu aj extinkčného koeficientu. Možno teda usúdiť, že prítomnosť antimónu a neprítomnosť gália významne zvyšuje hodnoty indexu lomu aj extinkčného koeficientu.

Tabuľka 4 Parametre jednotlivých vzoriek získané pri elipsometrii

<b>Vzorka</b>	<b>MSE (mean squared error)</b>	<b>E<sub>g</sub> - Optická šírka zakázaného pásu (± 0,02 eV)</b>	<b>Hrúbka vrstvy (± 1 nm)</b>	<b>Index lomu pri 1,5 µm (± 0,02)</b>	<b>Povrchová nerovnosť (nm)</b>
<b>Vzorka A</b>	7,64	1,09	200	2,55	18,6 ± 0,45
<b>Vzorka B</b>	3,15	0,86	207	3,47	3,6 ± 0,19
<b>Vzorka C</b>	2,85	0,83	197	3,76	2,4 ± 0,16
<b>Vzorka D</b>	2,19	0,79	198	3,98	4,0 ± 0,09
<b>Vzorka E</b>	2,45	0,74	190	4,26	3,1 ± 0,11
<b>Vzorka F</b>	2,25	0,66	187	4,55	2,4 ± 0,11
<b>Vzorka G</b>	6,72	0,50	177	7,27	8,7 ± 0,35

Z nameraných hodnôt možno pozorovať, že hodnoty povrchovej nerovnosti dosiahli najvyšších hodnôt pri prvej a poslednej vzorke. Výraznejšia povrchová nerovnosť bola pozorovaná pri prvej vzorke zhotovenej iba z terča GaTe, teda vzorke A.

V inej štúdii s názvom „Optical parameters of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>5</sub>Se<sub>80</sub> and Ge<sub>15</sub>Sb<sub>5</sub>Te<sub>80</sub> from ellipsometric measurements“ boli študované vzorky systému GST o zložení Ge<sub>15</sub>Sb<sub>5</sub>Te<sub>80</sub>, ktoré boli zhotovené metódou vákuového naparovania [55]. Povrchová nerovnosť dosahovala hodnôt 9,51 ± 2,35 nm. Pri porovnaní s nami vyhotovenými vzorkami, v ktorých boli zastúpené všetky komponenty, čiže Gálium, Antimón a Telúr (vzorky B až F) možno usúdiť, že nami vyhotovené tenké vrstvy dosahovali nižších hodnôt povrchovej nerovnosti.

Ako možno pozorovať z tabuľky 4, hodnoty povrchovej nerovnosti namerané pomocou spektrálnej elipsometrie EMA (účinná aproximácia média) sa pohybovali v rozmedzí

hodnôt  $\sim 2,4\text{--}18,6$  nm a dosahovali teda vyšších hodnôt, než hodnoty RMS namerané pomocou mikroskopie atomárnych síl, ktoré sa pohybovali v rozmedzí  $\sim 0,08\text{--}0,41$  nm a sú uvedené v tabuľke 2. To môže byť spôsobené tým, že oblasť premeriavaná pomocou elipsometrie je výrazne väčšia, než oblasť premeriavaná pomocou AFM.

#### 4.5. Profilometria

Vzorky boli analyzované aj pomocou profilometru KLA Tencor P-7. Ten slúži na analýzu povrchových nerovností. Výsledky potvrdili predpoklad o nízkej povrchovej drsnosti, nakoľko meranie zaznamenávalo len okolité nečistoty a nie samotné vzorky.

Výsledky preto nie sú relevantné, ale môžeme aj na ich základe považovať vzorky za opticky kvalitné bez defektov a iných nerovností, ktoré by v opačnom prípade boli pomocou profilometrie odhalené.

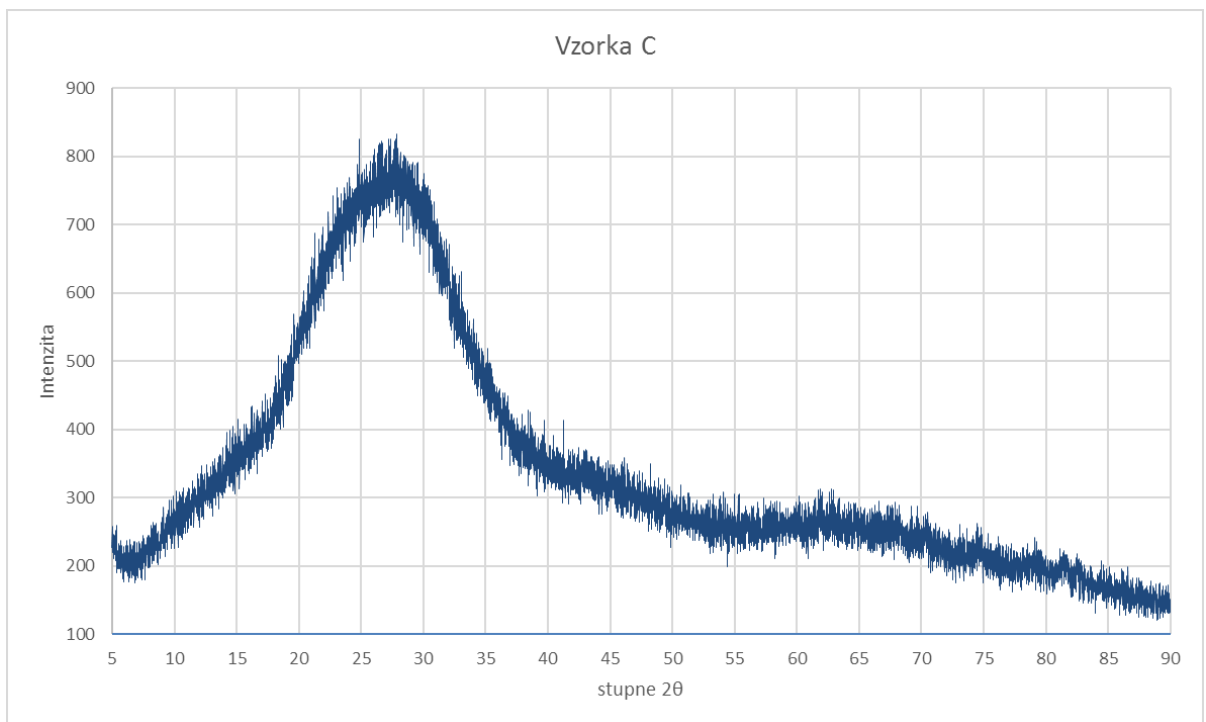


Obrázok 28 Profilometer KLA Tencor P-7 [59].

#### 4.6. Röntgenová difrakčná analýza (XRD)

Vzorky boli analyzované aj pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy. Na meranie bol použitý difraktometer Bruker AXE D8-Advance pri vlnovej dĺžke žiarenia odpovedajúcej prechodu Cu K $\alpha$  so sekundárnym grafitovým monochromátorom.

Na základe výsledkov röntgenovej difrakčnej analýzy bolo zistené, že v žiadnej z vrstiev nebola identifikovaná kryštalická fáza. Z výsledku vyplýva, že vrstvy sú pravdepodobne amorfného charakteru.



Obrázok 29 Vzorový priebeh XRD merania. Kryštalickú fázu sa nepodarilo identifikovať

Na obrázku 29 je vyobrazený röntgenový difraktogram pre vzorku C. Polohy vrcholových pík zodpovedajú oblasti, v ktorej bol röntgenový lúč difrakovaný kryštalovou mriežkou. V prípade všetkých skúmaných vzoriek odpovedala poloha týchto pík substrátu. Kryštalickú fázu sa v samotných vzorkách sa nepodarilo identifikovať.



## 4.7. UV-VIS-NIR spektroskopia

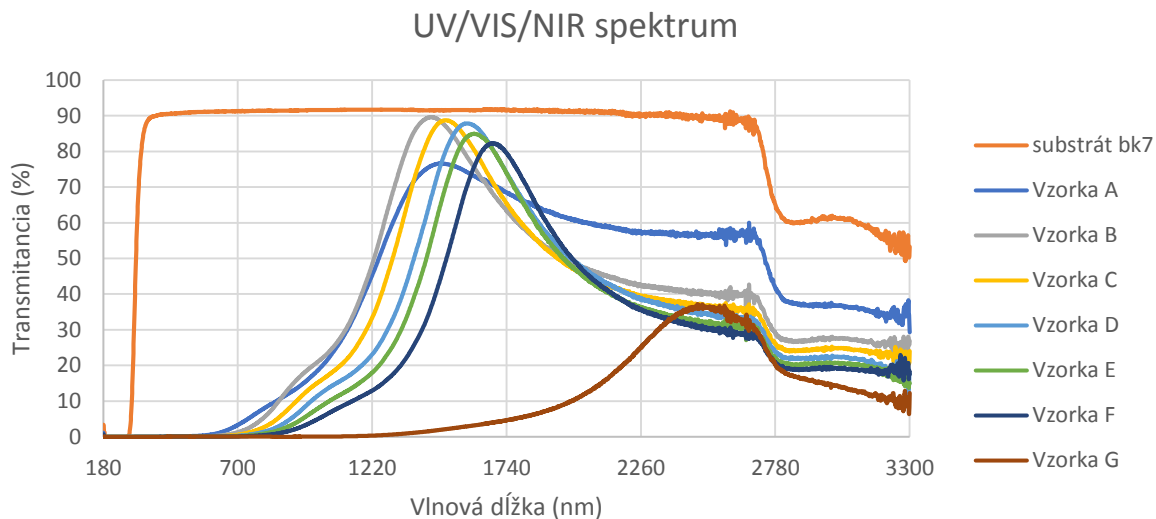
Vrstvy zhotovené co-sputteringom boli podrobené analýze pomocou UV-VIS-NIR spektroskopu Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR. Na meranie UV-VIS-NIR spektier boli na 3D tlačiarňami vytlačené špeciálne držiaky na substráty. Pomocou spektrofotometru boli postupne premerané všetky zhotovené tenké vrstvy vrátane samotného substrátu. UV/VIS spektroskopiou bola meraná zmena intenzity svetelného lúča po priechode vzorkou. Transmitancia sa získava na základe vzťahu:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

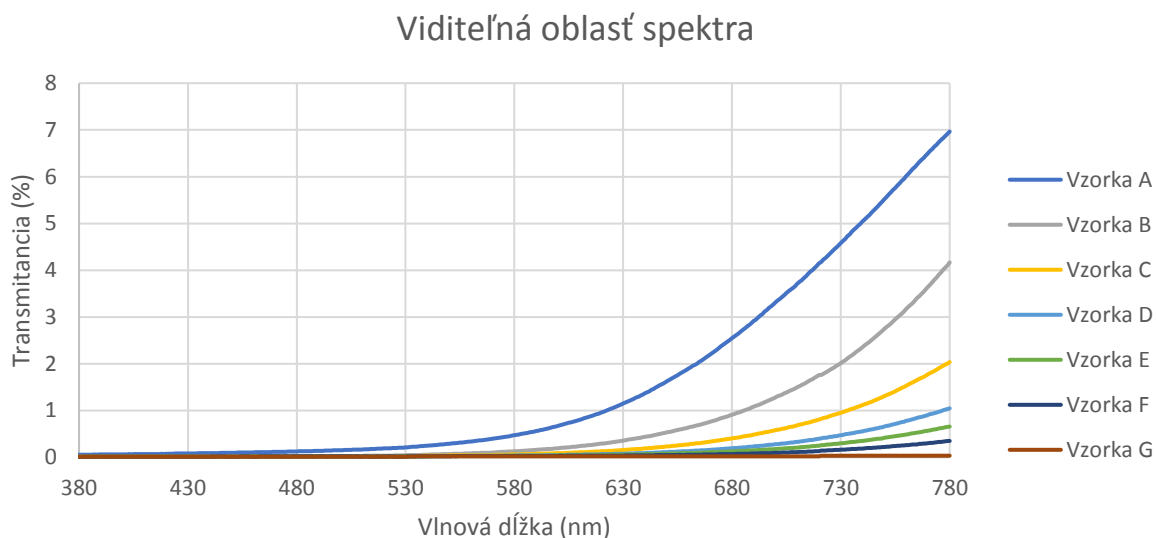
Kde  $I$  je hodnota intenzity svetelného lúča, ktorý prešiel vzorkou špecifická pre každú vlnovú dĺžku, naopak  $I_0$  je hodnota pôvodnej intenzity svetelného lúča.

Na základe meraní boli získané spektrá závislosti transmitancie na vlnovej dĺžke. Vyhodnocovaná bola oblasť od 180 nm, čiže UV oblasť do 3300 nm, teda infračervená oblasť. Výsledky boli vyhodnocované ako pre celú meranú oblasť v plnom rozsahu, tak aj pre viditeľnú oblasť v rozsahu od 380 do 780 nm, z dôvodu charakterizácie vizuálnych vlastností zhotovených tenkých vrstiev.

Namerané hodnoty závislosti transmitancie na vlnovej dĺžke boli vynesené do grafov.



Obrázok 30 Závislosť transmittancie na vlnovej dĺžke v rozsahu 180 - 3300 nm



Obrázok 31 Závislosť transmittancie na vlnovej dĺžke v rozsahu 380 - 780 nm

Z prvého nameraného spektra na obrázku 30 môžeme pozorovať závislosť transmittancie na vlnovej dĺžke v celej meranej oblasti, čiže v rozsahu od 180 do 3300 nm. Samotný substrát vykazuje vysokú priehľadnosť vo viditeľnej oblasti, čo dokazujú aj hodnoty transmittancie

presahujúce úrovne 90 %. Naopak nadeponované tenké vrstvy boli vo viditeľnej oblasti nepriehľadné, čo dokazujú oba grafy na obrázkoch 30 a 31.

Z nameraných hodnôt transmitancie môžeme pozorovať, že absorpčná hrana sa s rastúcim obsahom antimónu posúva k dlhším vlnovým dĺžkam. To potvrdzuje aj výrazný posun v hodnotách transmitancie pre poslednú deponovanú tenkú vrstvu G, v ktorej absentovala prítomnosť gália a bola zhotovená len privádzaním elektrického výkonu na druhý z terčov, teda  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

## 5. Záver

V práci bolo zhotovených 7 tenkých vrstiev technikou co-sputtering. Samotná depozícia prebiehala z dvoch terčov GaTe a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Požiadavkou na vzorky bola hrúbka približne 200 nm, čoho bolo dosiahnuté pomocou rôznych depozičných časov. Prvá vzorka sa deponovala len z terča GaTe s tým, že všetky ďalšie vzorky vznikali postupným uberaním elektrického výkonu na tomto terči a pridávaním elektrického výkonu na druhom Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> terči s tým, že posledná vzorka bola naopak deponovaná len z druhého spomínaného terča.

Takto zhotovené vrstvy boli analyzované pomocou rôznych metód z dôvodu zistenia jednak ich presného zloženia, ale aj povrchovej a optickej kvality a homogenity. Na kvantitatívnu analýzu bola použitá skenovacia elektrónová mikroskopia s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom.

Na analýzu povrchu boli použité metódy ako je mikroskopia atomárnych síl (AFM), skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) a profilometria. Hrúbka vrstiev a optické parametre boli zistené pomocou elipsometrie. Pomocou UV-VIS-NIR spektroskopie bol sledovaný posun absorpčnej hrany v závislosti na zložení vrstiev.

Výsledky meraní preukázali povrchovú hladkosť s minimom defektov.

Pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy bola potvrdená neprítomnosť kryštalickej fázy vo vzorkách.

Zhotovené tenké vrstvy preto možno považovať za kvalitné vrstvy bez defektov, ktoré by v budúcnosti mohli nájsť využitie v rôznych pamäťových médiách ako sú napr. pamäte s fázovou zmenou, prípadne v optických diskoch. Výskum ukázal, že vyššie uvedenou technikou je možné pripraviť homogénne vrstvy, ktoré by mohli nájsť uplatnenie v odvetviach záznamových médií, ako tomu je pri chalkogenidových sklách na báze germánia.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že technika co-sputtering je vhodná pre prípravu tenkých vrstiev systému Ga-Sb-Te. Pre budúcu aplikáciu vrstiev Ga-Sb-Te v pamätiach s fázovou zmenou alebo optických diskoch bude nutné podrobne preštudovať fázovú premenu a jej kinetiku.

## 6. Literatúra

1. Bouška M., Pechev S., Simon Q., Boidin R., Nazabal V., Gutwirth J., Baudet E., Němec P., Pulsed laser deposited GeTe-rich GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. *Scientific Reports*. 2016; vol. 6
2. Zakery A., Elliott S.R., Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003; vol. 330
3. Tanaka K., Shimakawa K., Chalcogenide glasses in Japan: A review on photoinduced phenomena. *physica status solidi (b)*. 2009; vol. 246
4. Sreeram A.N., Varshneya A.K., Swiler D.R., Microhardness and indentation toughness versus average coordination number in isostructural chalcogenide glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991; vol. 130
5. Tanaka K., Photoinduced processes in chalcogenide glasses. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1996; vol. 1
6. Zallen R., *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, 2008,
7. Zakery A., Elliott S.R., *Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications*, Berlin ; New York Springer, 2007
8. Baudet E., Sergent M., Němec P., Cardinaud C., Rinnert E., Michel K., Jouany L., Bureau B., Nazabal V. Experimental design approach for deposition optimization of RF sputtered chalcogenide thin films devoted to environmental optical sensors. *Scientific Reports*. 2017; vol. 7
9. Xu H., He Y., Wang X., Nie Q., Zhang P., Xu T., Dai S., Zhang X., Tao G. Preparation of Low-loss Ge<sub>15</sub>Ga<sub>10</sub>Te<sub>75</sub> chalcogenide glass for far-IR optics applications. *Infrared Physics & Technology*. 2014; vol. 65
10. Sanghera J.S., Aggarwal I.D., Shaw L.B., Busse L.E., Thielen P., Nguyen V., Pureza P., Bayya S., Kung F. Applications of Chalcogenide glass optical fibers at NRL. *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*. 2001; vol. 3
11. Nazabal V., Jurdyc A.M., Němec P., Brandily-Anne M.L., Petit L., Richardson K., Vinatier P., Bousquet C., Cardinal T., Pechev S., Adam J.L. Amorphous Tm<sup>3+</sup> doped sulfide thin films fabricated by sputtering. *Optical Materials*. 2010; vol. 33
12. Schweizer T., Samson B.N., Moore R.C., Hewak D.W., Payne D.N. Rare-earth doped chalcogenide glass fibre laser. *Electronics Letters (Vol. 33): Institution of Engineering and Technology*, 1997

13. Fritzsche H. The origin of reversible and irreversible photostructural changes in chalcogenide glasses. *Philosophical Magazine Part B*. 1993; vol. 68
14. Kolomiets B.T., Lyubin V.M. Reversible photoinduced changes in the properties of chalcogenide vitreous semiconductors. *Materials Research Bulletin*. 1978; vol. 13
15. Tanaka K., Shimakawa K., *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*, New York Springer Science+Business Media, 2011
16. Popescu M., *Non-crystalline chalcogenides*, Dordrecht ; Boston Kluwer Academic Publishers, 2000
17. Yamada N. Origin, secret, and application of the ideal phase-change material GeSbTe. *physica status solidi (b)*. 2012; vol. 249
18. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Novotortsev V.M., Timoshenkov S.P. Phase-change-memory materials based on system chalcogenides and their application in phase-change random-access memory. *Nanotechnologies in Russia*. 2011; vol. 6
19. Spence C.A., Elliott S.R., Light-induced oxidation and band-edge shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses. *Physical Review B*. 1989; vol. 39
20. Clement R., Carballes J.C., de Cremoux B. The photo-crystallization of amorphous selenium thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1974; vol. 15
21. Dresner J., Stringfellow G.B. Electronic processes in the photo-crystallization of vitreous selenium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1968; vol. 29
22. Sakai K., Maeda K., Yokoyama H., Ikari T. Photo-enhanced crystallization by laser irradiation and thermal annealing in amorphous GeSe<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003; vol. 320
23. Nanomateriály, [online]. [cit. 2019-04- 29]  
Dostupné z: <https://echa.europa.eu/sk/regulations/nanomaterials>
24. Schodek D.L., Ferreira P., Ashby M. F., *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers*. 2009
25. Filipová Z., Kratošová G., Schröfel A., Mašláň M., *Biosyntéza nanomateriálů*. Univerzita Palackého v Olomouci. 2012
26. Raoux S., Ibm T.J., *Phase change memory (PCM) materials and devices, Advances in Non-volatile Memory and Storage technology*. 2014

27. Kolobov A.V., Tominaga J., Fons P., Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Phase-Change Memory Materials, 2017
28. Kao, Kin-Fu & Chang, Chih-Chung & Chen, Frederick & Tsai, Ming-Jinn & Chin, Tsung-Shune, Antimony alloys for phase-change memory with high thermal stability. Scripta Materialia. 2010; vol. 63
29. Lu, Yegang & Song, Sannian & Shen, Xiang & Wang, Guoxiang & Wu, Liangcai & Song, Z & Liu, Bo & Dai, Shixun, Phase change characteristics of Sb-rich Ga–Sb–Se materials. Journal of Alloys and Compounds, 2014; vol. 586
30. Singh G., Kaura A., Mukul M., Tripathi S. K., Electrical, optical, and thermal properties of Sn-doped phase change material  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Journal of Materials Science. 2013; vol. 48
31. Xilin Zhou, Liangcai Wu, Zhitang Song, Feng Rao, Min Zhu, Cheng Peng, Dongning Yao, Sannian Song, Bo Liu, Songlin Feng, Carbon-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  phase change material: A candidate for high-density phase change memory application. Applied Physics Letters. 2012; vol. 101
32. Wei S. J., Zhu H. F., Chen K., Xu D., Li J., Gan F. X., Zhang X., Xia Y. J., Li G. H., Phase change behavior in titanium-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films. Applied Physics Letters. 2011; vol. 9
33. Lina Wei-Wei Fang, Rong Zhao, Minghua Li, Kian-Guan Lim, Luping Shi, Tow-Chong Chong, Yee-Chia Yeo, Dependence of the properties of phase change random access memory on nitrogen doping concentration in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Journal of Applied Physics. 2010; vol. 107
34. Guoxiang Wang, Qiuhua Nie, Xiang Shen, R. P. Wang, Liangcai Wu, Jing Fu, Tiefeng Xu, and Shixun Dai, Phase change behaviors of Zn-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films. Applied Physics Letters. 2012; vol. 101
35. Kang M. J., Structural transformation of  $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$  thin films for phase change nonvolatile memory applications. Journal of Applied Physics. 2005; vol. 98
36. Yegang Lu, Sannian Song, Zhitang Song, Bo Liu,  $\text{Ga}_{14}\text{Sb}_{86}$  film for ultralong data retention phase-change memory. Journal of Applied Physics. 2011; vol. 109
37. Yifeng Hu, Simian Li, Tianshu Lai, Sannian Song, Zhitang Song, Jiwei Zhai,  $\text{Al}_{19}\text{Sb}_{54}\text{Se}_{27}$  material for high stability and high-speed phase-change memory applications. Scripta Materialia. 2013; vol. 69

38. Huai-Yu Cheng, Kin-Fu Kao, Chain-Ming Lee, Tsung-Shune Chin, Crystallization kinetics of Ga–Sb–Te films for phase change memory. *Thin Solid Films*. 2008; vol. 516
39. Kin-Fu Kao, Chain-Ming Lee, Ming-Jung Chen, Ming-Jinn Tsai, Tsung-Shune Chin, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>-A Candidate for Fast and Ultralong Retention Phase-Change Memory. *Advanced materials*. 2009; vol. 21
40. Magnetronové naprašování, [online].[cit.2019-04-29]  
Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/magnetronove-naprasovani>
41. Joung, Yeun-Ho & Il Kang, Hyun & Kim, Jung & Lee, Hae-Seok & Lee, Jaehyung & Choi, Won Seok. SiC formation for a solar cell passivation layer using an RF magnetron co-sputtering system. *Nanoscale research letters*. 2012
42. Eva Brandejsová, Spektroskopická elipsometrie tenkých vrstev a multivrstev pevných látek. Dizertační práce. 2009
43. Šik, J., Studium optických funkcí polovodičů pomocí spektroskopické elipsometrie. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyziky kondenzovaných látek, 2012. Habilitační práce,
44. Pier Carlo Braga, Davide Ricci, Atomic Force Microscopy - Biomedical Methods and Applications. *Methods in Molecular Biology*. Vol. 242
45. S. Amelinckx, Dirk van Dyck, J. van Landuyt, Gustaaf van Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. 2008
46. Susan Swapp, University of Wyoming, Scanning Electron Microscopy (SEM), [online]. [cit. 2019-04- 29]  
Dostupné z:  
[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
47. Antonis Nanakoudis, What is SEM? Scanning electron microscope technology explained, [online]. [cit. 2019-04- 29]  
Dostupné z: <https://blog.phenom-world.com/what-is-sem>
48. Energy dispersive X-RAY spectroscopy (EDS), [online]. [cit. 2019-04- 29]  
Dostupné z: <https://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/>
49. Hydeo Toraya, Introduction to X-ray analysis using the diffraction method, [online]. [cit. 2019-04- 29]  
Dostupné z: [https://www.rigaku.com/downloads/journal/RJ32-2/Rigaku%20Journal%2032-2\\_35-43.pdf](https://www.rigaku.com/downloads/journal/RJ32-2/Rigaku%20Journal%2032-2_35-43.pdf)



50. X-Ray diffraction (XRD), [online]. [cit. 2019-04- 29]  
Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>
51. Veronika Hejsková, UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie, Praha: Univerzita Karlova, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie, 2016. Diplomová práce
52. Swanepoel R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983; Vol. 16.
53. Lak, Faranak & Rezvani, Mohammad, Optical Characterization of BK7 Borosilicate Glasses Containing Different Amounts of CeO<sub>2</sub>. *Advanced ceramics progress*. 2016; Vol. 2.
54. Maitrejean S., Jahan C., Lhostis S., Matero R., Haukka S., Gourvest E., Blomberg T., Toffoli A., Jayet C., Persico A., Veillerot M., Barnes J.P., Demonstration of Phase Change Memories devices using Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films deposited by Atomic Layer Deposition. *International Interconnect Technology Conference and 2011 Materials for Advanced Metallization*. 2011
55. Abdel-Wahab F., Ashraf I. M., Alomairy S. E., Optical parameters of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>5</sub>Se<sub>80</sub> and Ge<sub>15</sub>Sb<sub>5</sub>Te<sub>80</sub> from ellipsometric measurements. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 2017
56. J. K. Olson, Heng Li, T. Ju, J. M. Viner, and P. C. Taylor, Optical properties of amorphous GeTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>: The role of oxygen. *Journal of Applied Physics*, 2006; vol. 99
57. Jun-Woo Park, Seoung Ho Baek, Tae Dong Kang, Hosun Lee , Youn-Seon Kang, Tae-Yon Lee, Dong-Seok Suh, Ki Joon Kim, Cheol Kyu Kim, Yoon Ho Khang, Juarez L. F. Da Silva, Su-Huai Wei, Optical properties of (GeTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) pseudobinary thin films studied with spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*. 2008; vol. 93
58. M. Popescu, F. Sava, A. Lorinczi, A. Velea, I. D. Simandan, A. C. Galca, E. Matei, G. Socol, F. Gherendi, D. Savastru, S. Miclos, Amorphous thin films in the gallium–chalcogen system. *Physica Status Solidi*. 2016; vol. 253
59. P-7 Stylus Profiler, [online]. [cit. 2019-05- 09]  
Dostupné z: <https://www.kla-tencor.com/products/surface-profilers/p-7-stylus-profiler>

## 7. Údaje pre knihovnícku databázu

<b>Názov práce</b>	Příprava tenkých vrstev co-sputteringem ze systému GaTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
<b>Autor práce</b>	Bc. Vladimír Kocourek
<b>Vedúci práce</b>	Ing. Marek Bouška, Ph.D
<b>Konzultant práce</b>	Ing. Tomáš Halenkovič, Ph.D
<b>Rok obhajoby</b>	2019
<b>Anotácia</b>	Diplomová práca sa zameriava na prípravu tenkých vrstiev co-sputteringom zo systému GaTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . Pripravené vrstvy boli ďalej študované z hľadiska ich fyzikálno-chemických vlastností pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom, mikroskopie atomárnych síl, röntgenovej difrakčnej analýzy, elipsometrie, UV-VIS-NIR spektroskopie. Cieľom práce bolo potvrdiť predpoklad, že metóda co-sputtering je vhodná na prípravu tenkých vrstiev bez defektov.
<b>Kľúčové slová</b>	co-sputtering, tenké vrstvy, chalkogenidové sklá, Ga-Sb-Te