

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV Cu A Ag-
DOPOVANÝCH CHALKOGENIDŮ METODOU
PULSNÍ LASEROVÉ DEPOZICE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Tomáš Netolický

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava tenkých vrstev Cu a Ag-dopovaných chalkogenidů metodou pulsní
laserové depozice

Bc. Tomáš Netolický

Diplomová práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Netolický**
Osobní číslo: **C17555**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Příprava tenkých vrstev Cu a Ag-dopovaných chalkogenidů
metodou pulsní laserové depozice**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

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

1. Zpracujte literární rešerši o přípravě a vlastnostech chalkogenidových skel o složení GeSe_3 , Ag-GeSe_3 a Cu-GeSe_3 .
2. Z objemových vzorků o složení GeSe_3 , Ag-GeSe_3 a Cu-GeSe_3 připravte tenké vrstvy metodou PLD.
3. Připravené vzorky charakterizujte (chemické složení, struktura, elektrické vlastnosti, optické vlastnosti).
4. Vlastnosti připravených vzorků porovnejte mezi sebou a s literaturou, získané výsledky diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

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

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Bo Zhang, Ph.D.**

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 12. února 2019

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Bc. Tomáš Netolický

Poděkování:

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, DrSc. za odborné vedení a za čas a ochotu věnovanou při řešení problémů spojených s touto prací. Děkuji též Ing. Bo Zhangovi, Ph.D. za pomoc během přípravy paměťových cel a během experimentů odporového spínání. Za pomoc při přípravě tenkých vrstev pak děkuji Ing. Vítu Prokopovi.

Za provedená měření a pomoc s interpretací výsledků pak jmenovitě děkuji doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. (rentgenová difrakční analýza), Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. (energiově-disperzní rentgenová spektrometrie), Ing. Boženě Frumarové, CSc. (Ramanova a infračervená spektroskopie) a Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. (mikroskopie atomárních sil).

Některá měření spojená s touto prací byla provedena v Centru materiálů a nanotechnologií Fakulty chemicko-technologické za finanční podpory projektů ED4.10011.0251 a LM2015082, kterým také děkuji.

Speciální poděkování patří mým rodičům za neustálou, nejen materiální, podporu během studia.

ANOTACE

Práce se zabývá přípravou tenkých vrstev chalcogenidů o složení GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ z objemových vzorků příslušných složení. K přípravě tenkých vrstev chalcogenidů byla použita metoda pulsní laserové depozice (PLD). Dále jsou studovány strukturální, elektrické a optické vlastnosti připravených tenkých vrstev, společně s jejich chemickým složením. Zjištěné vlastnosti jsou dále srovnávány s objemovými vzorky, s literaturou a mezi tenkými vrstvami navzájem.

KLÍČOVÁ SLOVA

tenké vrstvy, amorfni chalcogenidy, depozice, vlastnosti

TITLE

Preparation of thin films of Cu and Ag-doped chalcogenides by pulsed laser deposition method

ANNOTATION

This thesis is focused on preparation of thin films of chalcogenides of compositions GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ and $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ from bulk samples of appropriate compositions. Pulsed laser deposition (PLD) method was used for the preparation of the thin films of the chalcogenides. Also structural, electrical and optical properties of the prepared thin films are studied in this thesis, together with their chemical composition. The found properties of the thin films are also compared with the properties of the bulk samples, with literature and with the thin films each other.

KEYWORDS

thin films, amorphous chalcogenides, deposition, properties

OBSAH

1	ÚVOD.....	15
2	TEORETICKÁ ČÁST	16
2.1	Amorfní tenké vrstvy	16
2.1.1	Amorfní tenké vrstvy chalkogenidů	16
2.2	Použité metody přípravy tenkých vrstev	17
2.2.1	Vakuové napařování	17
2.2.2	Naprašování	18
2.2.3	Pulsní laserová depozice	20
2.3	Difúze	21
2.3.1	Tepelně a opticky indukované rozpouštění kovů v amorfních chalkogenidech	23
2.4	Iontová vodivost pevných látek a amorfních chalkogenidů	24
2.4.1	Iontová vodivost amorfních chalkogenidů	26
2.5	Odporové spínání	29
2.5.1	Princip a parametry odporového spínání	29
2.5.2	Odporové spínání v amorfních chalkogenidech	32
2.6	Vztahy mezi elektrickými a optickými vlastnostmi amorfních chalkogenidů	34
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1	Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev chalkogenidů	35
3.2	Příprava paměťových cel pro experiment odporového spínání	36
3.3	Použité metody pro charakterizaci připravených objemových vzorků a tenkých vrstev	38
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	41
4.1	Rentgenová difrakční analýza	41
4.2	Energiově-disperzní rentgenová spektrometrie	45
4.3	Ramanova spektroskopie	46
4.4	Infračervená spektroskopie	54

4.5	Spektroskopická elipsometrie	60
4.6	Optická propustnost	63
4.7	Odporové spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$	63
4.8	Optická mikroskopie	66
4.9	Mikroskopie atomárních sil.....	66
5	ZÁVĚR	72
6	POUŽITÁ LITERATURA	74

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 - Obecné schéma s popisy zařízení pro vakuové napařování. [5]	18
Obrázek 2 - Obecné schéma s popisy zařízení pro napařování pomocí stejnosměrného proudu, či pro radiofrekvenční napařování. [5]	19
Obrázek 3 - Obecné schéma s popisy zařízení pro pulsní laserovou depozici (PLD). [6]	21
Obrázek 4 - Idealizované zobrazení energetických bariér v závislosti energie na vzdálenosti pro případ jednorozměrné difúze. [8]	22
Obrázek 5 - Schéma procesu opticky indukovaného rozpouštění kovu (stříbra) v amorfním chalkogenidu. [9]	24
Obrázek 6 - Znázornění přeskočení určitého iontu přes energetickou bariéru označovanou veličinou E_a . [12]	25
Obrázek 7 - Vakantní - a) a intersticiální - b) mechanismus iontové vodivosti ve struktuře pevné krystalické látky. [12]	26
Obrázek 8 - Model struktury iontově vodivého amorfního chalkogenidu o složení $Ag_{0,565}(GeSe_3)_{0,435}$; atomy Ag jsou červené, atomy Ge modré a atomy Se zelené. [15]	27
Obrázek 9 - Zobrazení rozdílu během zápisu informací mezi jednapolární - a) a bipolární - b) paměti pomocí V-A charakteristiky odporového spínání. [17]	29
Obrázek 10 - Typická V-A charakteristika jednoho cyklu odporového spínání CBRAM paměti. [19]	31
Obrázek 11 - Energetické bariéry při přenosu náboje (výměně elektronů) na fázovém rozhraní aktivní elektroda-pevný elektrolyt; použité přepětí je větší pro šedou křivku než pro červenou. [17]	32
Obrázek 12 - Schéma vodivého můstku složeného z atomů Ag (modré koule) v amorfním chalkogenidu systému Ge-Se s obsahem nanočástic Ag_2Se . [17]	33
Obrázek 13 - Fotografie tenké vrstvy o složení $(GeSe_3)_{95}Ag_5$ deponované na paměťové cele metodou PLD.	36
Obrázek 14 - Schéma paměťové cely a zapojení během experimentu odporového spínání v tenké vrstvě o složení $(GeSe_3)_{95}Ag_5$	37
Obrázek 15 - Fotografie vlastního experimentu odporového spínání v tenké vrstvě o složení $(GeSe_3)_{95}Ag_5$	37
Obrázek 16 - Difraktogram objemového vzorku o předpokládaném složení $GeSe_3$	41
Obrázek 17 - Difraktogram objemového vzorku o předpokládaném složení $(GeSe_3)_{95}Ag_5$ (černou barvou - po vyhlazení šumu).	42

Obrázek 18 - Difraktogram objemového vzorku o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (černou barvou - po vyhlazení šumu).....	42
Obrázek 19 - Difraktogram tenké vrstvy o předpokládaném složení GeSe_3 (černě, červená barva odpovídá substrátu z BK7).....	43
Obrázek 20 - Difraktogram tenké vrstvy o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (černě, červená barva odpovídá substrátu z BK7).....	44
Obrázek 21 - Difraktogram tenké vrstvy o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (černě, červená barva odpovídá substrátu z BK7).....	44
Obrázek 22 - Redukovaná Ramanova spektra objemových vzorků GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	49
Obrázek 23 - Rozložená Ramanova spektra (modře) objemových vzorků GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	50
Obrázek 24 - Redukovaná Ramanova spektra tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	52
Obrázek 25 - Rozložená Ramanova spektra (modře) tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	53
Obrázek 26 - Naměřená IČ absorpční spektra objemových vzorků GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	56
Obrázek 27 - Rozložená IČ absorpční spektra (modře) objemových vzorků GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	57
Obrázek 28 - Naměřená IČ absorpční spektra tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	58
Obrázek 29 - Rozložená IČ absorpční spektra (modře) tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$	59
Obrázek 30 - Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro tenkou vrstvu GeSe_3 tloušťky 135,1 nm.....	61
Obrázek 31 - Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ tloušťky 126,5 nm.....	62
Obrázek 32 - Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ tloušťky 144,1 nm.....	62
Obrázek 33 - Závislost transmitance na vlnové délce substrátu BK7 a tenkých vrstev všech složení.....	63
Obrázek 34 - Změřená V-A charakteristika jednoho cyklu odporového spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$	64

Obrázek 35 - Změřená V-A charakteristika vybraných cyklů odporového spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.	65
Obrázek 36 - Grafické znázornění hodnot odporů stavů OFF a ON při jednotlivých cyklech odporového spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.	65
Obrázek 37 - Snímky tenkých vrstev GeSe_3 (nahore vlevo), $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (nahore vpravo) a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (dole); snímáno na průsvit, přiblížení $20\times-0,40$, měřítko $500\ \mu\text{m}$.	66
Obrázek 38 - Zobrazení topografie tenké vrstvy GeSe_3 na ploše $15\times 15\ \mu\text{m}^2$ (vlevo) a $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ (vpravo).	67
Obrázek 39 - Zobrazení mapy fázového kontrastu tenké vrstvy GeSe_3 na ploše $5\times 5\ \mu\text{m}^2$.	67
Obrázek 40 - Zobrazení topografie tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ na ploše $15\times 15\ \mu\text{m}^2$ (nahore vlevo), $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ (nahore vpravo) a $1,5\times 1,5\ \mu\text{m}^2$ (dole).	68
Obrázek 41 - Zobrazení mapy fázového kontrastu tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ na ploše $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ (vlevo) a $1,5\times 1,5\ \mu\text{m}^2$ (vpravo).	69
Obrázek 42 - Zobrazení topografie tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ na ploše $15\times 15\ \mu\text{m}^2$ (nahore vlevo), $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ (nahore vpravo) a $1,5\times 1,5\ \mu\text{m}^2$ (dole).	70
Obrázek 43 - Zobrazení mapy fázového kontrastu tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ na ploše $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ (vlevo) a $1,5\times 1,5\ \mu\text{m}^2$ (vpravo).	70
Tabulka 1 - Teoretický a zjištěný obsah prvků v objemových vzorcích GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$; měřeno při urychlovacím napětí 20 kV.	45
Tabulka 2 - Teoretický a zjištěný obsah prvků v tenkých vrstvách GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$; měřeno při urychlovacím napětí 5 kV.	46
Tabulka 3 - Teoretický a zjištěný obsah prvků v tenkých vrstvách GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$; měřeno při urychlovacím napětí 20 kV.	46
Tabulka 4 - Hodnoty vlnočtů při maximech pásů a hodnoty ploch těchto pásů pro rozložená Ramanova spektra objemových vzorků a tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$.	54
Tabulka 5 - Hodnoty vlnočtů při maximech pásů spolu s hodnotami ploch pásů pro rozložená infračervená spektra objemových vzorků a tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$.	60
Tabulka 6 - Tloušťky a optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev všech složení z jednotlivých depozicí, určené spektroskopickou elipsometrií.	61

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

<i>AFM</i>	Mikroskopie atomárních sil
<i>B</i>	Taucův parametr zúžení pásu, $[B] = \text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$
<i>CBRAM</i>	Paměťová zařízení na bázi odporového spínání fungující na principu elektrochemického metalizačního jevu
<i>D</i>	Difúzní koeficient
<i>D₀</i>	Difúzní preexponenciální faktor
<i>D[*]</i>	Stopový difúzní koeficient, $[D^*] = \text{m}^2/\text{s}$
<i>DAH</i>	Dlouhovlnná absorpční hrana
<i>D_σ</i>	Difúzní koeficient iontové vodivosti
<i>e</i>	Náboj jednoho elektronu, $e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
<i>E_a</i>	Aktivační energie iontové vodivosti, $[E_a] = \text{eV}$
<i>E_{dif}</i>	Aktivační energie difúze, $[E_{dif}] = \text{eV}$
<i>E_g</i>	(Rigidní) šířka zakázaného pásu, $[E_g] = \text{eV}$
<i>E_g^{opt}</i>	Optická šířka zakázaného pásu, $[E_g^{opt}] = \text{eV}$
<i>h</i>	Planckova konstanta, $h = 6,62607 \text{ J} \cdot \text{s}$
<i>ħ</i>	Redukovaná Planckova konstanta, $\hbar = h/2\pi$
<i>i</i>	Proudová hustota, $[i] = \text{A}/\text{m}^2$
<i>i₀</i>	Výměnná proudová hustota, $[i_0] = \text{A}/\text{m}^2$
<i>IČ</i>	Infračervená oblast elektromagnetického záření
<i>I(ω)</i>	Naměřená Ramanova intenzita, $[I(\omega)] = \text{a. u.}$
<i>J_{iy}</i>	Difúzní tok <i>i</i> -té složky
<i>KAH</i>	Krátkovlnná absorpční hrana
<i>k_B</i>	Boltzmannova konstanta, $k_B = 8,61733 \text{ eV}/\text{K}$
<i>M</i>	Molekulová hmotnost, $[M] = \text{kg}/\text{mol}$
<i>n</i>	Koncentrace volných nositelů náboje, $[n] = \text{počet}/\text{m}^3$
<i>N_e</i>	Míra vypařování látky během procesu vakuového napařování
<i>P</i>	Tlak během procesu vakuového napařování, $[P] = \text{Pa}$
<i>P[*]</i>	Tlak par napařované látky v rovnováze $[P^*] = \text{Pa}$
<i>PLD</i>	Pulsní laserová depozice

R	Univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
RMS	Střední kvadratická hrubost, $[RMS] = \text{nm}$
R_{OFF}	Elektrický odpor při odporovém stavu, $[R_{OFF}] = \Omega$
R_{ON}	Elektrický odpor při vodivém stavu, $[R_{ON}] = \Omega$
$RRAM$	Paměťová zařízení na bázi odporového spínání mezi stavy o různém elektrickém odporu
t	Čas, $[t] = \text{s}$
T	Teplota, $[T] = \text{K}$
T_0	Parametr ideální skelné teploty látky, $[T_0] = \text{K}$
T_g	Teplota skelného přechodu, $[T_g] = \text{K}$
UV	Ultrafialová oblast elektromagnetického záření
$V-A$	Voltampérová charakteristika
v_c	Molární objem kondenzované fáze, $[v_c] = \text{m}^3/\text{mol}$
V_{er}	Napětí výmazu informace, $[V_{er}] = \text{V}$
v_g	Molární objem plynné fáze, $[v_g] = \text{m}^3/\text{mol}$
VIS	Viditelná oblast elektromagnetického záření
V_{rd}	Napětí čtení informace, $[V_{rd}] = \text{V}$
V_{wr}	Napětí zápisu informace, $[V_{wr}] = \text{V}$
y	Směr, kterým probíhá difúze
$Z \cdot e$	Elektrický náboj volných nositelů elektrického proudu vyjádřený pomocí náboje jednoho elektronu $[Z \cdot e] = \text{C}$
α	Koeficient přenosu náboje elektrody
α_A	Absorpční koeficient, $[\alpha_A] = \text{cm}^{-1}$
α_V	Koeficient vypařování (poměr skutečné a teoretické míry vypařování)
ΔH_V	Potenciální změna enthalpie při vypařování, $[\Delta H_V] = \text{J/mol}$
η	Přepětí článku, $[\eta] = \text{V}$
λ_D	Průměrná vzdálenost přeskoků při difúzi, $[\lambda_D] = \text{Å}$
μ	Pohyblivost volných nositelů elektrického náboje
μ_0	Preexponenciální faktor pohyblivosti volných nositelů elektrického náboje
ν	Frekvence záření, $[\nu] = \text{s}^{-1}$

ν_D	Průměrná frekvence přeskoků při difúzi, $[\nu_D] = \text{s}^{-1}$
π	Ludolfovo číslo, $\pi \sim 3,14$
ρ_i	Hustota složky i v určitém místě, $[\rho_i] = \text{kg/m}^3$
σ	Elektrická vodivost, $[\sigma] = \text{S/m}$
σ_0	Preexponenciální faktor iontové vodivosti, $[\sigma_0] = \text{S} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^{-1}$
ω	Frekvence rozptýleného elektromagnetického záření, $[\omega] = \text{s}^{-1}$
ω_L	Frekvence excitačního elektromagnetického záření, $[\omega_L] = \text{s}^{-1}$

1 ÚVOD

Amorfni chalcogenidy dopované přechodnými kovy (ať už ve formě objemových vzorků či tenkých vrstev) mají díky specifickým strukturním, elektrickým a optickým vlastnostem řadu potenciálních aplikací zejména v elektronice. Známa je například možnost využití těchto materiálů pro zápis vysokého množství informací díky procesu zvanému odporové spínání. Pro zachování reprodukovatelných vlastností materiálu daného složení je však třeba zvládnout jeho přípravu, s podmínkami přípravy (technickými, časovými, ekonomickými...) na přijatelné úrovni.

Hlavním cílem této práce je příprava a studium vlastností tenkých vrstev o složení GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ o tloušťkách v rozmezí 100-150 nm. Výchozím materiálem pro přípravu tenkých vrstev metodou PLD jsou v této práci objemové vzorky chalcogenidů GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ syntetizované z prvků vysoké čistoty. Objemové vzorky spolu s tenkými vrstvami jsou následně charakterizovány z hlediska jejich struktury a chemického složení. Důraz je zde kladen na zjištění případných změn těchto vlastností vlivem provedené depozice. Stěžejní část charakterizace objemových vzorků a tenkých vrstev je zde provedena pomocí metod Ramanovy a infračervené spektroskopie. Další charakterizace z hlediska zejména optických vlastností a aplikačního potenciálu se týká pouze tenkých vrstev. Zjištěné poznatky a výsledky jsou též v práci diskutovány a srovnávány s literaturou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Amorfnní tenké vrstvy

Amorfnní tenké vrstvy jsou materiály, jejichž tloušťka se nachází přibližně v rozmezí 10 nm až 50 μm , přičemž atomy jsou zde pravidelně uspořádaný pouze na krátkou vzdálenost. Toto pravidelné uspořádaní atomů na krátkou vzdálenost lze charakterizovat třemi kritérii, kterými jsou koordinační čísla atomů, délky chemických vazeb a vazebné úhly. Z hlediska termodynamického se tenké amorfnní vrstvy nachází v metastabilním stavu, který se s časem mění. Příprava amorfnních tenkých vrstev je obecně založena na principu chlazení par určitých látek vysokou chladicí rychlostí při jejich nanášení na podložku - substrát. Zejména díky vysoké rychlosti chlazení lze tenké vrstvy v amorfnním stavu připravit i z látek, ze kterých běžně nelze připravit objemová skla chlazením taveniny. V závislosti na použité metodě přípravy tenké vrstvy a na podmínkách přípravy se může lišit jak struktura, tak i chemické složení u různých tloušťek vrstvy oproti objemovému sklu. Významný vliv na výsledné vlastnosti tenké vrstvy má také substrát, přičemž často používaným materiálem pro substrát je křemenné sklo, nebo křemíková deska. [1, 2]

2.1.1 Amorfnní tenké vrstvy chalkogenidů

Tyto tenké vrstvy jsou založeny na tom, že ve své struktuře obsahují prvky jako je síra, selen anebo tellur, tedy prvky patřící do skupiny chalkogenů, většinou v kombinaci s jinými prvky či navzájem. Vzhledem k možnosti obsahu velkého množství prvků mohou vznikat komplikované systémy tenkých vrstev, mající unikátní optické, elektrické, strukturní, či jiné vlastnosti. Tyto vlastnosti předurčují amorfnní tenké vrstvy chalkogenidů k řadě potenciálních, či již užívaných aplikací, například v elektronice a optice. Pro přípravu amorfnních tenkých vrstev chalkogenidů se nejčastěji používají metody jako je vakuové napařování, pulsní laserová depozice (PLD), chemická depozice z plynné fáze, rotační nanášení, či napařování, přičemž výchozím materiálem pro přípravu těchto vrstev může být práškový či objemový chalkogenid v amorfnním či krystalickém stavu. Charakter výchozího materiálu může mít též významný vliv na výsledné vlastnosti tenké vrstvy. [1, 3]

2.2 Použité metody přípravy tenkých vrstev

2.2.1 Vakuové napařování

Metoda vakuového napařování je již delší dobu známá metoda přípravy tenkých vrstev, která je založena na zahřívání pevné látky či taveniny při tlaku menším než 10^{-4} Pa v uzavřeném prostoru (komoře) a na následné kondenzaci par na substrátu. Vzhledem k tak nízkému tlaku lze předpokládat volný pohyb atomů plynu napařované látky, což má za následek rovnoměrné rozložení tloušťky vrstvy na substrátu. Pro tlak par napařované látky v rovnováze (P^*) platí rovnice:

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \cdot (v_g - v_c)} \quad (1)$$

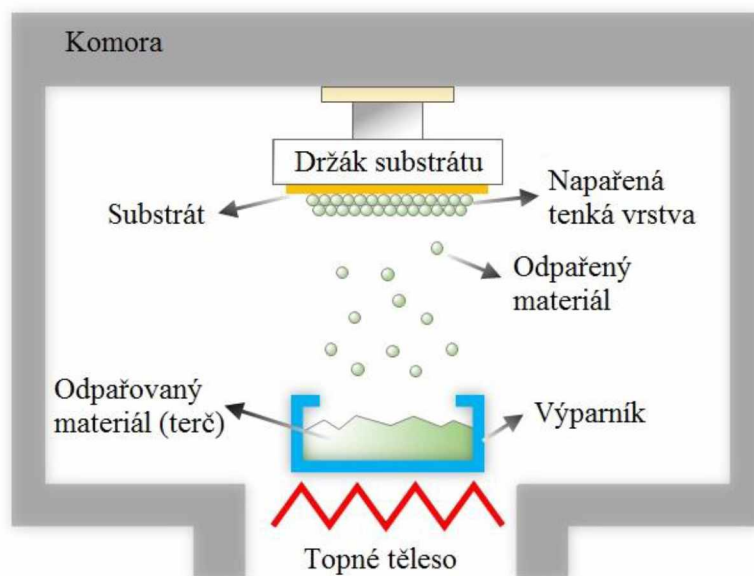
kde T je teplota, ΔH_V je potenciální změna enthalpie při vypařování, v_g je molární objem plynné fáze a v_c je molární objem kondenzované fáze. Napařované materiály bývají umístěny v lodičkách, které jsou vyrobeny z látek s vysokým bodem tání, jako je například platina, molybden, oxid hlinitý, wolfram, tantal, či uhlík. Ohřev lodiček s napařovanými materiály je zajišťován nejčastěji odporově (vloženým elektrickým napětím). Míru vypařování látky během procesu lze vyjádřit Hertz-Knudsenovou rovnicí:

$$N_e = \frac{\alpha_V \cdot (P^* - P)}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot k_B \cdot T}} \quad (2)$$

ve které α_V značí koeficient vypařování (poměr skutečné a teoretické míry vypařování), P je tlak během procesu, M je molekulová hmotnost a k_B je Boltzmannova konstanta. [3, 4]

Významný vliv na vlastnosti tenké vrstvy při vakuovém napařování má též teplota substrátu - vyšší teplota substrátu snižuje výslednou křehkost vrstvy, zatímco nižší teplota zvyšuje rychlost chlazení. Například při přípravě amorfních tenkých vrstev chalkogenidů je tak třeba volit určitý kompromis pro teplotu substrátu. Podle potřeb přípravy tenkých vrstev vakuovým napařováním mohou být použita zařízení různých konstrukčních úprav, přičemž napařovaný materiál (tzv. terč) může být ve formě celistvého objemového, či práškového vzorku. [3]

Obecné schéma s popisy zařízení pro vakuové napařování je uvedeno na Obrázku 1. [5]



Obrázek 1 - Obecné schéma s popisy zařízení pro vakuové napařování. [5]

2.2.2 Naprašování

Stejně jako vakuové napařování, tak i metoda zvaná naprašování patří mezi již déle známé metody přípravy tenkých vrstev. Jejím principem je řízené dopadání vysokoenergetických nabitých atomů (iontů) nosného plynu na materiál terče (tzv. bombardování). Jako nosný plyn se dnes nejčastěji používá argon, přičemž vysokoenergetické ionty Ar^+ vznikají z plazmy, která je v systému přítomna díky silnému elektrickému poli. Průběh bombardování je komplikovaný a kromě odpařování materiálu terče dochází obvykle k řadě dalších procesů, jako je například implantace iontů Ar^+ do materiálu terče, což vyžaduje chlazení. Ve srovnání s vakuovým napařováním lze naprašováním připravit tenké vrstvy i z materiálů s vysokým bodem tání, ale naprašování je metoda nákladnější. Jelikož u naprašování existuje řada konstrukčních systémů, tak tlak v naprašovací komoře může být přibližně v rozmezí 10^{-1} až 10^{-4} Pa. Odpařování materiálu terče je tím účinnější, čím více se blíží hmotnosti atomů dopadajícího plynu a atomů, ze kterých se skládá materiál terče. [3, 4, 5]

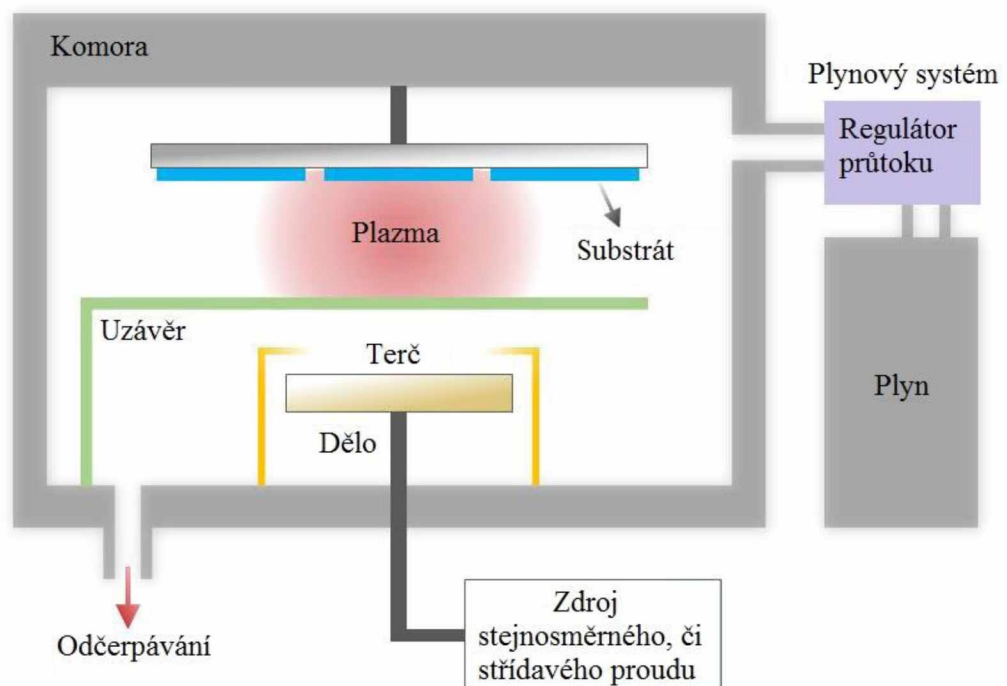
Mezi v dnešní době používané konstrukční systémy naprašování patří:

- naprašování pomocí stejnosměrného proudu,
- radiofrekvenční naprašování,
- magnetronové naprašování,

- pulsní magnetronové naprašování pomocí stejnosměrného proudu a
- reaktivní naprašování.

Jak již z názvu plyne, naprašování pomocí stejnosměrného proudu využívá k naprašování stejnosměrný elektrický proud, přičemž tato technika je vhodná pro přípravu tenkých vrstev pouze z elektricky vodivých terčů. Naproti tomu radiofrekvenční naprašování využívá proud střídavý, díky čemuž lze připravit tenké vrstvy i z materiálů elektricky nevodivých. Magnetronové naprašování využívá ke zvýšení účinnosti bombardování terče magnetické pole, které je vyvoláno prostřednictvím magnetronu umístěného v blízkosti katody. Technika pulsního magnetronového naprašování pomocí stejnosměrného proudu je moderní technika, která je založena na střídavém aplikování kladných a záporných napěťových pulsů na povrch materiálu terče. Reaktivní naprašování využívá k přípravě tenkých vrstev kromě inertního plynu ještě další plyn (či plyny), který je během procesu zabudováván do struktury tenké vrstvy (chemickou reakcí). [3, 5]

Obecné schéma s popisy zařízení pro naprašování pomocí stejnosměrného proudu, či pro radiofrekvenční naprašování je uvedeno na Obrázku 2. [5]



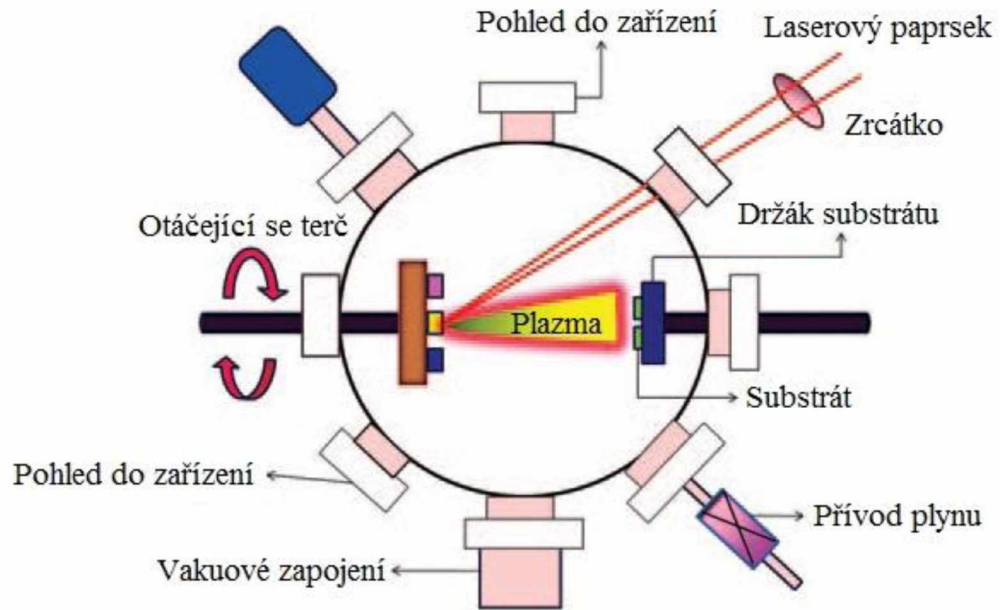
Obrázek 2 - Obecné schéma s popisy zařízení pro naprašování pomocí stejnosměrného proudu, či pro radiofrekvenční naprašování. [5]

2.2.3 Pulsní laserová depozice

Metoda zvaná pulsní laserová depozice (PLD) patří na rozdíl od předešle popsaných metod k metodě novější. Jejím principem je dopad vysokoenergetických paprsků laserového záření na materiál terče v krátkých časových pulsech. Bezprostředně po dopadu tohoto záření dochází k vypaření materiálu a tvorbě plazmy (tento jev se nazývá ablace), přičemž látky obsažené v plazmě následně kondenzují na substrátu. Rychlost ablace a depozice, stejně jako hloubka vniku záření do materiálu terče (penetrační hloubka) závisí zejména na absorpčním koeficientu materiálu a na parametrech laseru. Pomocí laseru lze též provádět ablaci pouze z určité plochy terče, přičemž složení tenkých vrstev připravených pomocí PLD se příliš neliší od složení určité plochy materiálu terče, ze které byla ablace provedena. Stejně jako u předchozích metod, tak i u PLD je třeba zajistit nízký tlak, jeho hodnota však není striktně daná. [3]

Podle mechanismu ablace a druhů použitých laserů existují techniky konvenční PLD a ultrarychlá PLD. Při konvenční technice PLD se k ablaci používají lasery, které mají záření v ultrafialové oblasti (například laser ArF^*) a kde je mechanismus ablace založen na přehřátí určitého místa materiálu terče. Naproti tomu při ultrarychlé technice PLD se používají lasery s ultrarychlými pulsy, které mají záření o vyšších vlnových délkách (například Nd:YAG laser) a mechanismus ablace spočívá v tvorbě plazmy pomocí přítomnosti silného elektrického pole. Oproti konvenční technice je u ultrarychlé techniky PLD nižší penetrační hloubka a během procesu dochází k nepřetržité tvorbě plazmy, čímž lze lépe ovlivňovat parametry tenké vrstvy. [3]

Obecné schéma s popisy zařízení pro pulsní laserovou depozici (PLD) je uvedeno na Obrázku 3. [6]



Obrázek 3 - Obecné schéma s popisy zařízení pro pulsní laserovou depozici (PLD). [6]

2.3 Difúze

Proces zvaný difúze lze chápat jako přenos hmoty či energie skrze látku (či látky) v důsledku gradientu veličin jako je koncentrace, teplota (či další veličiny) v dané látce (či látkách). Snahou každého systému je dosáhnout rovnováhy, v případě difúze tedy dosáhnout nulového gradientu takovýchto veličin. Pro obecný popis difúze platí Fickovy zákony, přičemž 1. Fickův zákon má tvar:

$$J_{iy} = -D \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \quad (3)$$

ve kterém J_{iy} představuje difúzní tok i -té složky, ρ_i značí hustotu složky i v určitém místě, y značí směr, kterým difúze probíhá a D je koeficient úměrnosti zvaný difúzní koeficient. 2. Fickův zákon obsahuje složku času t a má pak komplikovanější tvar:

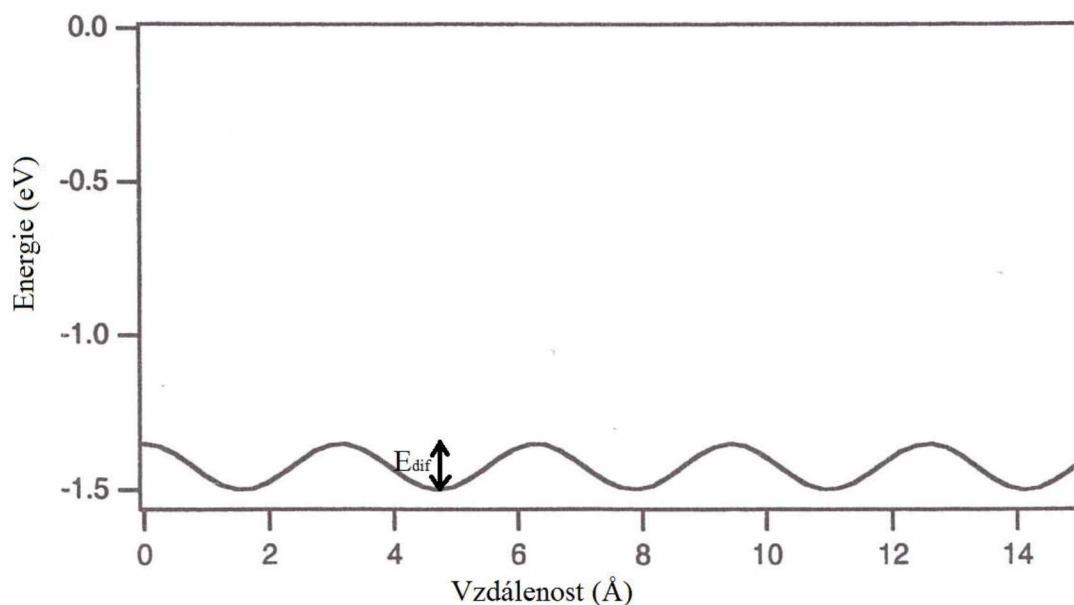
$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} \quad (4)$$

ve kterém výraz x^2 značí difúzi ve směru osy x . Je však třeba dodat, že Fickovy zákony platí pouze pro idealizované podmínky difúze, tedy pro konstantní hodnoty veličin ρ_i a D . Difúzní koeficient je navíc teplotně závislý, přičemž tuto závislost popisuje rovnice Arrheniova typu:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_{dif}}{R \cdot T}} \quad (5)$$

ve které D_0 značí difúzní preexponenciální faktor, E_{dif} značí aktivační energii difúze, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota. [7, 8]

Aktivační energii difúze lze chápat jako energetickou bariéru, kterou musí částice během difúze překonat. Idealizovaný příklad takovýchto „bariér“ v závislosti energie na vzdálenosti pro případ jednorozměrné difúze je uveden na Obrázku 4. [8]



Obrázek 4 - Idealizované zobrazení energetických bariér v závislosti energie na vzdálenosti pro případ jednorozměrné difúze. [8]

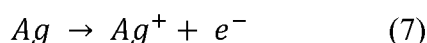
Jelikož na difúzi lze pohlížet též jako na přeskoky jednotlivých částic přes energetické bariéry v určitých časových intervalech, lze difúzní koeficient definovat též vztahem:

$$D = \frac{\lambda_D^2 \cdot \nu_D}{6} \quad (6)$$

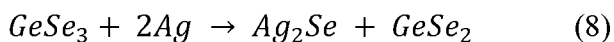
ve kterém λ_D značí průměrnou vzdálenost přeskoků a ν_D značí průměrnou frekvenci těchto přeskoků. Jestliže dochází k difúzi v pevné krystalické látce, tak se veličina λ_D přímo vztahuje k mřížkovým konstantám jednotlivých buněk. [7]

2.3.1 Tepelně a opticky indukované rozpouštění kovů v amorfních chalkogenidech

Jestliže se nanese tenká vrstva určitého kovu na povrch tenké vrstvy amorfního chalkogenidu, tak po zahřátí tohoto systému nebo po osvětlení (expozici) vrstvy chalkogenidu může dojít k difúzi a následnému rozpuštění tohoto kovu v chalkogenidu. Jedná se tedy o chemickou reakci v pevné fázi, která je vyvolaná (indukovaná) dodaným teplem či elektromagnetickým zářením vhodné vlnové délky a intenzity. Během tohoto procesu tedy na fázovém rozhraní kov-amorfni chalkogenid vzniká nová fáze, kterou je chalkogenid dopovaný kovem. Tento proces lze využít k přípravě optických záznamových, či difrakčních zařízení, přičemž používanými materiály pro chalkogenidy jsou systémy na bázi Ge-S, Ge-Se, Ge-Te, As-S, As-Se, či As-Te a používanými kovy jsou Ag, Cu, Zn, či In. Je-li fází amorfního chalkogenidu fáze označovaná jako $GeSe_3$ a je-li difundujícím a rozpouštěným kovem Ag, tak při expozici vhodným zářením dochází ke vzniku iontů Ag^+ :

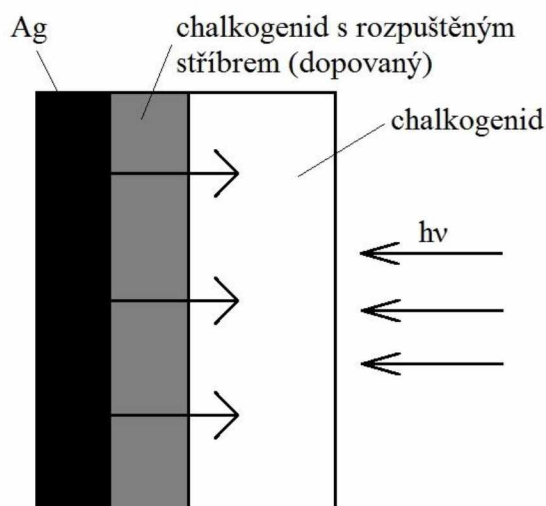


přičemž vznikající elektrony jsou zachytávány atomy chalkogenidu a vzniklý potenciálový rozdíl je kompenzován reakcí s ionty Ag^+ . Lze tak napsat souhrnnou reakci:



Zároveň platí, že tloušťka vzniklé fáze kovem dopovaného chalkogenidu je větší, pokud bylo použito záření o vyšší intenzitě nebo pokud byla použita vyšší teplota ohřevu (v určitém konstantním čase). Co se týče energie použitého záření, tak nejvhodnější je použít záření, jehož energie je co nejbližší k hodnotě zakázaného pásu systému kov-amorfni chalkogenid. Výslednou tloušťku vzniklé fáze kovem dopovaného chalkogenidu lze určit měřením optické odrazivosti (reflektivity) systému, přičemž obsah kovu v různých tloušťkách vzniklé vrstvy lze určit pomocí spektroskopie Rutherfordova zpětného rozptylu. Chemickou strukturu vzniklé fáze, která je ovlivněna zejména chemickým složením vrstvy amorfního chalkogenidu, lze určit například Ramanovou spektroskopií. [9, 10, 11]

Schéma procesu opticky indukovaného rozpouštění kovu (stříbra) v amorfním chalkogenidu je uvedeno na Obrázku 5. [9]



Obrázek 5 - Schéma procesu opticky indukovaného rozpouštění kovu (stříbra) v amorfním chalkogenidu. [9]

2.4 Iontová vodivost pevných látek a amorfních chalkogenidů

Iontovou elektrickou vodivost pevných látek lze chápat jako pohyb nabitých atomů (iontů) pevnou látkou vlivem vloženého elektrického pole. Obecně lze definovat iontovou vodivost pevných látek vztahem:

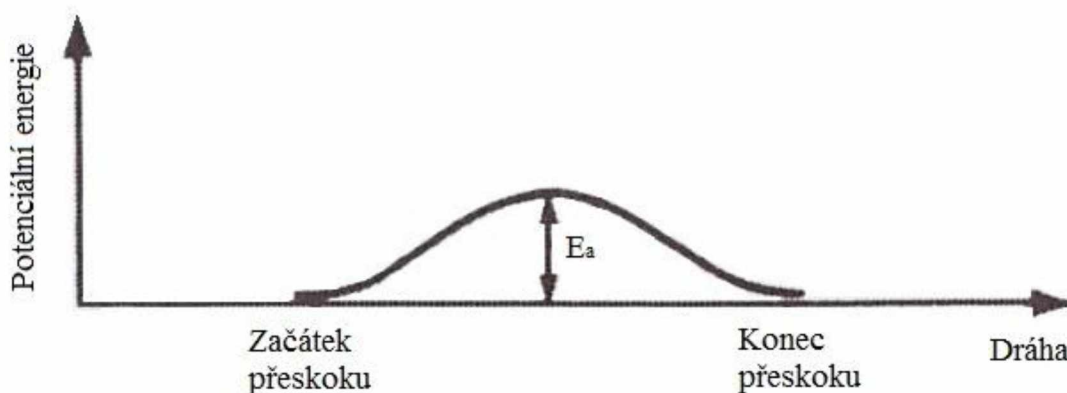
$$\sigma = n \cdot Z \cdot e \cdot \mu \quad (9)$$

ve kterém n je koncentrace volných nositelů náboje, Z je elektrický náboj těchto nositelů, který je vyjádřen pomocí náboje jednoho elektronu e a μ představuje veličinu zvanou pohyblivost volných nositelů náboje. Veličinu μ lze chápat jako analogickou veličinu k difúznímu koeficientu D , popsánému v kapitole 2.3, přičemž teplotní závislost pohyblivosti volných nositelů náboje se také řídí rovnicí Arrheniova typu:

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (10)$$

kde k_B představuje Boltzmannovu konstantu, T teplotu, E_a aktivační energii nutnou pro přeskok iontu přes energetickou bariéru a μ_0 pak představuje preexponenciální faktor pohyblivosti. Faktor μ_0 v sobě pak ještě zahrnuje vliv velikosti aplikovaného elektrického pole, dále vliv velikosti dráhy, kterou při přeskoku urazí ion a dále vliv frekvence pokusů daného iontu o daný přeskok. [12]

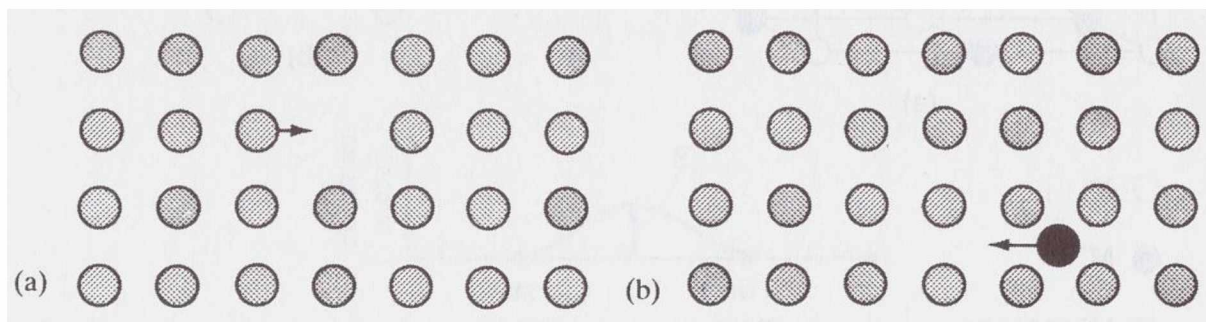
Aktivační energii E_a lze chápat opět analogicky k aktivační energii difúze E_{dif} , přičemž potenciální energie přeskakujícího iontu musí být stejná před i po překonání bariéry (přeskoku). Přeskok daného iontu přes tuto bariéru lze znázornit Obrázkem 6. [12]



Obrázek 6 - Znázornění přesko'ku určitého iontu přes energetickou bariéru označovanou veličinou E_a . [12]

U pevných látek majících periodickou krystalovou strukturu (u látek krystalických) má na jejich iontovou vodivost významný vliv množství a druh defektů (poruch) v této struktuře. Iontovou vodivost takovýchto látek lze interpretovat pomocí tzv. přeskokového modelu, podle něhož existují dva různé mechanismy iontové vodivosti krystalických látek - vakantní a intersticiální. Vakantní mechanismus je založen na skutečnosti, že pokud existují ve struktuře látky místo některých atomů prázdná místa (tedy vakance), tak se vlivem iontové vodivosti jednotlivé atomy látky přemisťují na místa těchto vakancí. Při druhém možném způsobu, tedy při intersticiálním mechanismu, je iontová vodivost zajištěna přítomností jednoho, či více atomů vyskytujících se navíc v mezimřížkovém (tedy intersticiálním) prostoru krystalové mřížky. Z uvedeného lze konstatovat, že pro krystalické látky bude veličina koncentrace volných nositelů náboje n z Rovnice 9 vztažena ke koncentraci těchto defektů (vakancí či intersticiálů) a veličina pohyblivost volných nositelů náboje μ bude vztažena k pohyblivosti těchto defektů krystalovou mřížkou. Závislost veličiny μ na teplotě z Rovnice 10 pak lze zdůvodnit skutečností, že přítomnost defektů lze výrazně ovlivnit teplotou - vznik defektů vyžaduje dodání tepla. [12]

Vakantní a intersticiální mechanismus iontové vodivosti ve struktuře pevné krystalické látky je uveden na Obrázku 7 - a) a b). [12]



Obrázek 7 - Vakantní - a) a intersticiální - b) mechanismus iontové vodivosti ve struktuře pevné krystalické látky. [12]

2.4.1 Iontová vodivost amorfních chalcogenidů

Popis iontové vodivosti pevných amorfních látek je ve srovnání s látkami krystalickými značně komplikovanější, zejména kvůli nepřítomnosti periodické krystalové struktury v těchto látkách. V případě (pevných) amorfních chalcogenidů, pro které je typická vysoká míra polarizovatelnosti atomů chalcogenu (zejména síry a selenu), může existovat iontová vodivost ve dvou formách - jako stejnosměrná a jako střídavá (frekvenčně závislá). Pro vyjádření iontové vodivosti amorfních chalcogenidů lze použít Nernst-Einsteinovu rovnici:

$$\sigma_i = D_\sigma \cdot \frac{n \cdot (Z \cdot e)^2}{k_B \cdot T} \quad (11)$$

ve které výrazy n a $Z \cdot e$ značí koncentraci a náboj volných nositelů proudu (iontů), k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a koeficient úměrnosti D_σ je difúzní koeficient iontové vodivosti. Na základě Nernst-Einsteinovy rovnice (11) lze pro iontově vodivé amorfni chalcogenidy definovat tzv. Havenův poměr:

$$H_R = \frac{D^*}{D_\sigma} \quad (12)$$

ve kterém D^* značí parametr zvaný stopový difúzní koeficient. Tento parametr D^* je v případě, že je dopantem v amorfni chalcogenidu Ag, vztažen k difúznímu koeficientu Ag (D_{Ag}) ve skelné matici, přičemž tento koeficient pak závisí na množství Ag obsaženého v této matici a na teplotě. Na základě Havenova poměru pak lze podle obsahu kovu (zejména Ag či Cu) v amorfni chalcogenidu definovat dvě „oblasti“ - perkolačně řízenou a modifikačně (síťově) řízenou. V tzv. perkolačně řízené oblasti (při menším obsahu kovu) dochází s růstem obsahu kovu k prudkému poklesu Havenova poměru, naproti tomu v tzv. modifikačně řízené

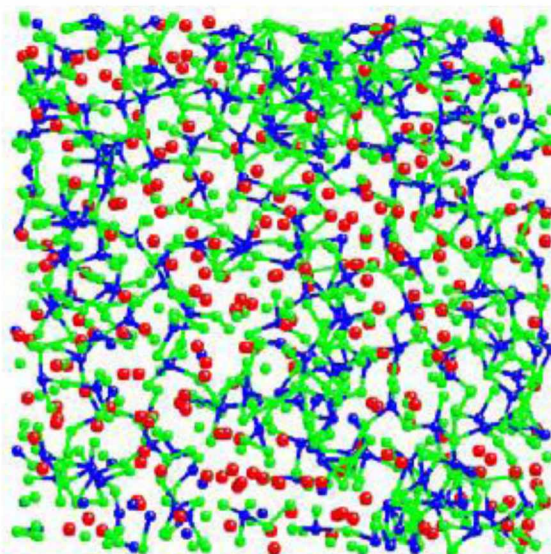
oblasti (kde je obsah kovu větší) je s růstem obsahu kovu Havenův poměr víceméně konstantní. [3, 13, 14]

Stejně jako v případě pevných krystalických látek, tak i v případě pevných amorfních látek je iontová vodivost významně závislá na teplotě, avšak kvůli existenci skelného přechodu jsou u amorfních látek dvě oblasti, které mají tuto závislost odlišnou. Zatímco v oblasti pod teplotou skelného přechodu T_g je závislost iontové vodivosti amorfních látek na teplotě dána klasickou rovnicí Arrheniova typu, tak v oblasti nad T_g platí pro tuto závislost vztah:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot (T-T_0)}} \quad (13)$$

kde σ_0 značí preexponenciální faktor iontové vodivosti, E_a aktivační energii iontové vodivosti, k_B Boltzmannovu konstantu, T (aktuální) teplotu látky a T_0 pak značí parametr ideální skelné teploty látky. [3]

Na Obrázku 8 je pak uveden model struktury iontově vodivého amorfního chalkogenidu o složení $\text{Ag}_{0,565}(\text{GeSe}_3)_{0,435}$. [15]



Obrázek 8 - Model struktury iontově vodivého amorfního chalkogenidu o složení $\text{Ag}_{0,565}(\text{GeSe}_3)_{0,435}$; atomy Ag jsou červené, atomy Ge modré a atomy Se zelené. [15]

Pro exaktní popis iontové vodivosti amorfních chalkogenidů byly navrženy určité modely, které lze aplikovat pro stejnosměrnou, či střídavou (frekvenčně závislou) složku elektrické (iontové) vodivosti. Pro popis stejnosměrné vodivosti jsou známy Anderson-

Stuartův model, model dle teorie slabého elektrolytu a model dynamické struktury. Nejstarší z modelů, tedy Anderson-Stuartův model, vysvětluje iontovou vodivost pomocí dvou složek aktivační energie iontové vodivosti. Podle tohoto modelu je hodnota této aktivační energie dána součtem vazebné energie a energie deformační, přičemž vazebná energie v sobě zahrnuje veličiny jako je například vzdálenost přeskoků, velikost iontu nesoucího náboj, či parametr kovalence materiálu; deformační energie pak zahrnuje například modul pružnosti materiálu. Model dle teorie slabého elektrolytu předpokládá analogické chování iontově vodivých skel se slabými kapalnými elektrolyty, tedy že skelná síť se chová jako rozpouštědlo, zatímco modifikátor sítě se chová jako rozpouštěná (disociovaná) látka. Disociované ionty se pak mohou účastnit přenosu náboje skrze materiál, přičemž míru disociace a tedy i iontovou vodivost lze zvýšit zvýšením dielektrické konstanty prostředí iontů (tedy skelné sítě). Novější z modelů, model dynamické struktury, pak popisuje iontovou vodivost na základě tvorby přednostních drah ve skelné síti pro pohyb iontů. Různé ionty tak pro svůj pohyb upřednostňují různé dráhy, přičemž skelná síť se vyznačuje tvarovou pamětí v určitém čase. [3]

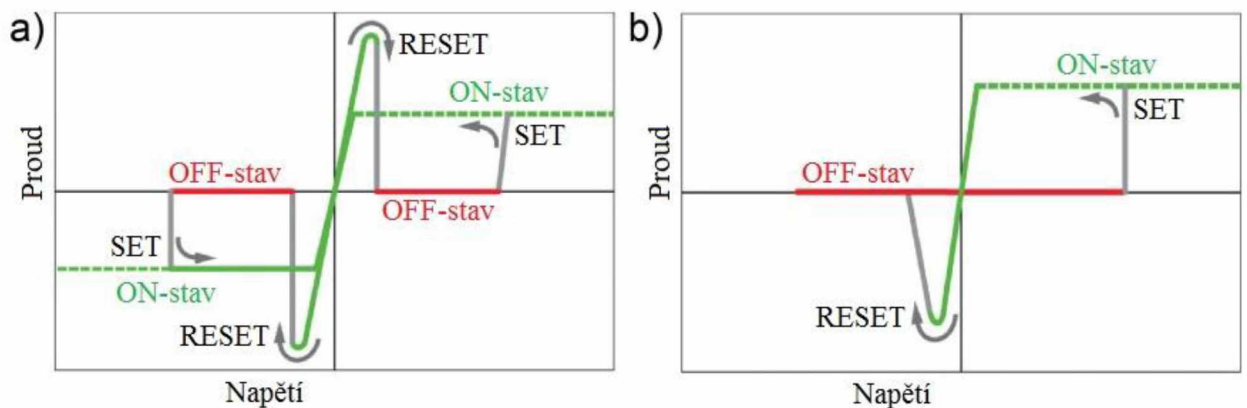
Nejvýznamnějšími modely pro popis střídavé (iontové) vodivosti amorfních chalkogenidů, tedy části elektrické vodivosti silně závislé na frekvenci vloženého pole, jsou spojovací model, „counter-ion“ model a model přeskové relaxace. Spojovací (tzv. coupling) model popisuje iontovou vodivost pomocí mnoha relaxačních pohybů, které, pokud trvají dostatečný čas, se vzájemně ovlivňují a ovlivňují tedy výslednou hodnotu iontové vodivosti. „Counter-ion“ model vysvětluje iontovou vodivost na základě pohybu iontů v určitých drahách, kde jsou obklopeny nepohyblivými opačně nabitými ionty, tedy protiionty. Mezi ionty působí Coulombova síla a podle aplikované frekvence lze na základě tohoto modelu rozdělit iontovou vodivost na čtyři různé frekvenční oblasti. Model přeskové relaxace pak popisuje iontovou vodivost pomocí přeskoků pohyblivých iontů nesoucích náboj, přičemž přeskoky mohou nastat jak ve směru potenciálového spádu, tak i v opačném směru. Na výsledný směr, stejně jako na pravděpodobnost těchto přeskoků, má vliv ustavování rovnováhy v daném systému během pohybu iontů. Tento model rovněž vysvětluje existenci různých oblastí iontové vodivosti v závislosti na aplikované frekvenci vloženého elektrického pole. [3]

2.5 Odporové spínání

2.5.1 Princip a parametry odporového spínání

Odporové spínání je proces zápisu informací, mající významný potenciál nahradit současné metody zápisu, které jsou založené zejména na křemíku a které již dosahují určitých limitů. Principem odporového spínání je zápis informací pomocí vzniku (alespoň) dvou stavů lišících se elektrickým odporem. Tato vratná změna elektrického odporu může být docílena různými mechanismy, jako je fázová změna, termochemický jev, elektrostatický jev, změna valenčního stavu, či tzv. elektrochemický metalizační jev. K zápisu informací tedy dochází tvorbou stavu o nízkém elektrickém odporu (vodivý, tzv. ON stav), zatímco k vymazání informací dochází tvorbou stavu o vysokém odporu (odporový, tzv. OFF stav). Tvorba těchto stavů je vyvolávána určitým napětím (napětím zápisu, nebo napětím výmazu), přičemž pokud se u těchto napětí neliší polarita, jedná se o jednapolární paměti a naopak, pokud je pro tvorbu těchto stavů nutná odlišná polarita těchto napětí, tak se jedná o bipolární paměti. V některých případech lze určitými podmínkami měnit charakter paměti z jednapolárních na bipolární (či naopak), v takovém případě se jedná o nepolární paměti. [16, 17]

Rozdíl v zápisu informací mezi jednapolární a bipolární paměti je znázorněn pomocí voltampérové charakteristiky (V-A) odporového spínání na Obrázku 9 - a) a b). [17]



Obrázek 9 - Zobrazení rozdílu během zápisu informací mezi jednapolární - a) a bipolární - b) paměti pomocí V-A charakteristiky odporového spínání. [17]

Paměťová zařízení na bázi odporového spínání mezi různě vodivými stavy, obvykle označovaná zkratkou RRAM, mají své charakteristické parametry, kterými jsou:

- napětí zápisu V_{wr} a napětí výmazu V_{er} ,

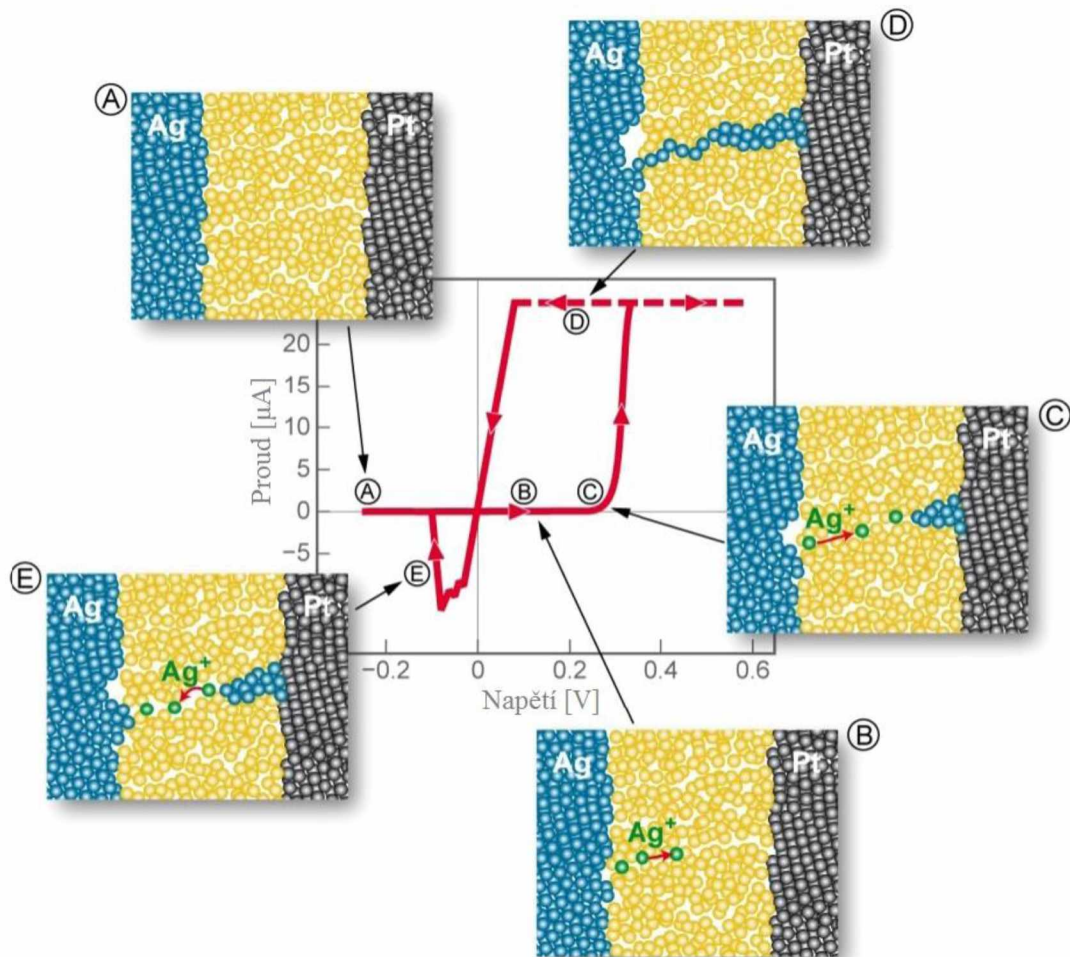
- napětí čtení V_{rd} ,
- poměr odporů OFF stavu a ON stavu (R_{OFF}/R_{ON}),
- počet dosažených cyklů (tedy životnost),
- čas uchování informace a
- čas zápisu, výmazu a čtení informace.

Hodnoty V_{wr} a V_{er} se obvykle pohybují ve stovkách mV až jednotkách V, přičemž platí, že musí být znatelně vyšší oproti hodnotě V_{rd} . Poměr R_{OFF}/R_{ON} by měl být co nejvyšší, pro bezpečné rozpoznání odporového a vodivého stavu by měl být větší než 10. Maximální počet dosažených cyklů spínání by měl být taktéž co nejvyšší, ideálně vyšší než 1000 a co nejvyšší by měl být také čas uchování informace, ideálně alespoň 10 let. Čas potřebný pro zápis, výmaz a čtení informace by měl být co nejnižší a pohybuje se v řádu jednotek nanosekund. Dále, stejně jako u řady jiných elektronických zařízení, je požadována co nejnižší cena a spotřeba energie, se zachováním rozměrů na přijatelné úrovni. [16, 17, 18]

Paměti fungující na principu elektrochemického metalizačního jevu, obvykle označované zkratkou CBRAM, jsou založeny na vzniku vodivého propojení v místě mezi dvěma elektrodami. Jednou z elektrod je anoda, nazývaná jako aktivní elektroda, jejíž atomy tvoří vodivé propojení, přičemž druhou elektrodou je katoda, zvaná inertní elektroda, jejíž atomy se na tvorbě propojení nepodílejí. Mezi těmito elektrodami je pak materiál, který samotný má vysoký elektrický odpor, ale který zároveň je významným iontovým vodičem v případě, že obsahuje ionty aktivní elektrody. Pro materiál aktivní elektrody lze použít kovy jako Ag, Cu, nebo Ni, pro inertní elektrodu lze použít kovy jako W, Ir, Pt, Mo, či Au, či sloučeninu TiN. Materiál mezi těmito elektrodami je tenká vrstva obvykle na bázi sloučenin chalkogenidů, či oxidů. [16, 17, 18, 19]

Na Obrázku 10 je uvedena typická V-A charakteristika jednoho cyklu odporového spínání CBRAM paměti. Z tohoto obrázku je patrné, že se jedná o bipolární paměť, přičemž při postupném zvyšování a následném snižování elektrického napětí, za současného měření elektrického proudu, lze identifikovat několik fází spínacího procesu. V počáteční fázi (označena jako A) je mezi dvěma elektrodami vysoký elektrický odpor a paměť se tedy nachází v odporovém OFF stavu. Postupným zvyšováním napětí však dochází k pozvolnému rozpouštění (anodické oxidaci) aktivní elektrody (fáze B). Rozpuštěné ionty směřují k opačné, inertní elektrodě, kde se postupně opět redukuje na elementární kov (fáze C). Atomy tohoto kovu tvoří postupným zvyšováním napětí vodivý můstek, jehož vznik je zaznamenán prudkým nárůstem proudu (fáze D), paměť se tak nachází ve vodivém ON stavu. Následným

aplikováním napětí opačné polaroty dochází k opětovnému rozpouštění vodivého propojení, jehož přerušení je zaznamenáno prudkým poklesem proudu (fáze E). Rozpuštěné ionty dále putují zpět k aktivní elektrodě, kde se opět redukují a spínací proces se vrací do svého počátku (fáze A). [19]



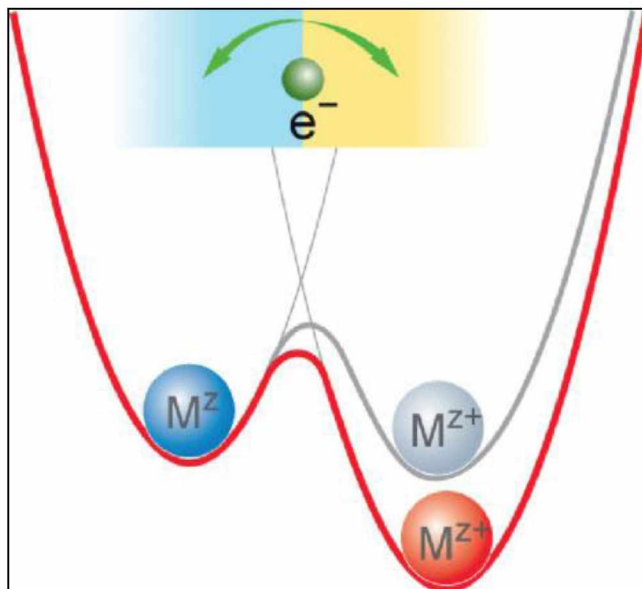
Obrázek 10 - Typická V-A charakteristika jednoho cyklu odporového spínání CBRAM paměti. [19]

Z pohledu atomů aktivní elektrody probíhají během spínacího procesu tři hlavní kroky, kterými jsou anodická oxidace (rozpuštění) atomů kovu na kationty, přesun těchto kationtů k inertní elektrodě a dále katodická redukce těchto kationtů na elementární kov. Jak je tedy patrné, tak na rychlost sepnutí do stavu ON či OFF má zásadní vliv rychlost těchto dílčích kroků. Na rozhraních obou elektrod tak během odporového spínání probíhá přenos náboje zprostředkovaný výměnou elektronů. Pro velikost proudové hustoty během tohoto přenosu náboje platí Butler-Volmerova rovnice:

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot Z \cdot e \cdot \eta}{k_B \cdot T}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot Z \cdot e \cdot \eta}{k_B \cdot T}} \right) \quad (14)$$

ve které i_0 značí výměnnou proudovou hustotu, α značí koeficient přenosu náboje elektrody, Z značí náboj iontů, e je náboj jednoho elektronu, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a výraz η označuje přepětí, jehož velikost je dána rozdílem standardního elektrodového potenciálu daného kovu a potenciálu elektrody v daném okamžiku. [17, 19]

Na Obrázku 11 jsou schematicky uvedeny energetické bariéry při přenosu náboje na fázovém rozhraní aktivní elektroda-pevný elektrolyt. Z tohoto obrázku vyplývá, že čím je větší použité přepětí, tím je menší energetická bariéra, potřebná pro přenos náboje (výměnu elektronů). [17]



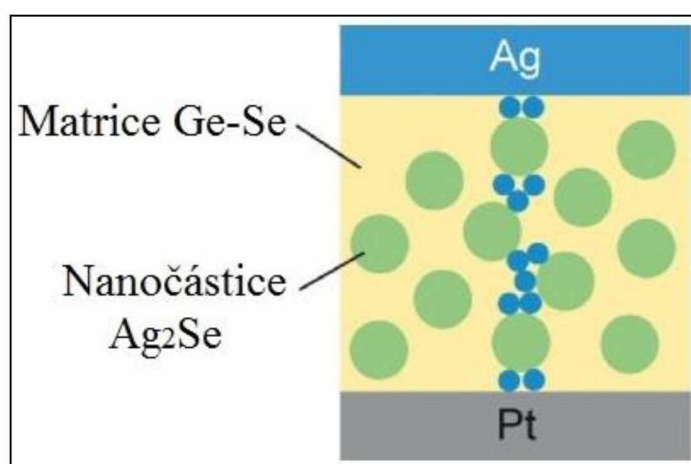
Obrázek 11 - Energetické bariéry při přenosu náboje (výměně elektronů) na fázovém rozhraní aktivní elektroda-pevný elektrolyt; použité přepětí je větší pro šedou křivku než pro červenou. [17]

2.5.2 Odporové spínání v amorfních chalkogenidech

Z hlediska aplikací amorfních chalkogenidů pro odporové spínání jsou nejvíce studovány a využívány systémy Ge-S, Ge-Se, Ge-Te, As-S, As-Se, Ge-Sb-Te, či některé další. Mohou být aplikovány chalkogenidy jednak na bázi těchto systémů samotných, či na bázi těchto systémů dopovaných kovy jako je Ag či Cu. Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, tak se během samotného procesu kovy jako stříbro či měď účastní přenosu elektrického náboje, přičemž měď může vystupovat ve formě kationtu Cu^+ či Cu^{2+} , zatímco stříbro pouze ve formě

kationtu Ag^+ . Překročí-li množství těchto kovů v amorfním chalkogenidu určitou koncentrační mez, dochází ke tvorbě dispergované krystalické fáze chalkogenidu kovu s velikostí částic v řádu jednotek nanometrů. Tato krystalická fáze samotná netvoří vodivé propojení během procesu spínání, avšak dochází díky její přítomnosti k rychlejšímu vzniku vodivého propojení (můstku) složeného z atomů kovů samotných. [17, 18, 20]

Schéma vodivého můstku složeného z atomů Ag v amorfním chalkogenidu na bázi systému Ge-Se s přítomností nanočástic Ag_2Se je uvedeno na Obrázku 12. [17]



Obrázek 12 - Schéma vodivého můstku složeného z atomů Ag (modré koule) v amorfním chalkogenidu systému Ge-Se s obsahem nanočástic Ag_2Se . [17]

Z kinetického hlediska lze u paměti na bázi chalkogenidů, fungujících na principu elektrochemického metalizačního jevu, identifikovat různé mechanismy spínacího procesu. Při nižších a středních hodnotách napětí probíhá v systému nukleace a přenos elektronů, přičemž při vyšších hodnotách napětí je v systému převažujícím mechanismem kombinace přenosu elektronů a přeskoků iontů. Na časový průběh jednotlivých mechanismů má zásadní vliv tloušťka tenké vrstvy chalkogenidu, v níž se tvoří vodivý můstek. Dále je třeba poznamenat, že nejběžněji používané materiály aktivní elektrody, kterými jsou stříbro a měď, mohou v procesu spínání vystupovat jako odlišně nabitě kationty. Stříbro může vystupovat pouze ve formě Ag^+ , avšak měď může vystupovat ve dvou formách - tedy jako Cu^+ či Cu^{2+} , přičemž rozhodujícím faktorem pro vznik jedné či druhé formy kationtu mědi je povaha chemické reakce mezi aktivní elektrodou a tenkou vrstvou chalkogenidu. [21]

2.6 Vztahy mezi elektrickými a optickými vlastnostmi amorfních chalkogenidů

Na elektrické vlastnosti amorfních chalkogenidů, tedy zejména na hodnoty stejnosměrné a střídavé elektrické vodivosti, má vedle chemického složení chalkogenidů zásadní vliv hodnota (rigidní) šířky zakázaného pásu E_g . Veličinu E_g lze na základě pásové teorie pevných látek chápat jako rozdíl mezi nejnižší energií vodivostního pásu a nejvyšší energií pásu valenčního. Z hlediska optických vlastností jsou amorfní chalkogenidy typické vysokou optickou propustností v infračervené oblasti spektra, přičemž oblast propustnosti je ohraničena dvěma hranami. Zatímco pozice a charakter dlouhovlnné absorpční hrany (DAH) jsou ovlivňovány molekulárními vibracemi látky, tak na oblast krátkovlnné absorpční hrany (KAH) má významný vliv hodnota veličiny zvané optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . Veličinu E_g^{opt} lze podle pásové teorie pevných látek chápat jako rozdíl mezi energií Fermiho hladiny a mezi nejvyšší energií valenčního pásu. U amorfních chalkogenidů lze hodnotu E_g^{opt} určit na základě Taucova vztahu:

$$\alpha_A \cdot h \cdot \nu = B \cdot (h \cdot \nu - E_g^{opt})^n \quad (15)$$

ve kterém α_A značí absorpční koeficient, součin $h \cdot \nu$ vyjadřuje energii záření (fotonu), B je Taucův parametr zúžení pásu a n je zde parametr, jehož hodnota závisí na tom, zda se jedná o přímý, či nepřímý zakázaný pás. Na základě Taucova vztahu lze pak pro amorfní chalkogenid sestavit závislost výrazu $(\alpha_A \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ na energii záření $h \cdot \nu$, ze které lze extrapolací na nulový absorpční koeficient odečíst hodnotu E_g^{opt} . Je však třeba poznamenat, že (rigidní) šířka zakázaného pásu E_g , která se u amorfních chalkogenidů stanovuje obvykle z teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti, bývá zpravidla vyšší než veličina E_g^{opt} . [1, 22, 23, 24, 25]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

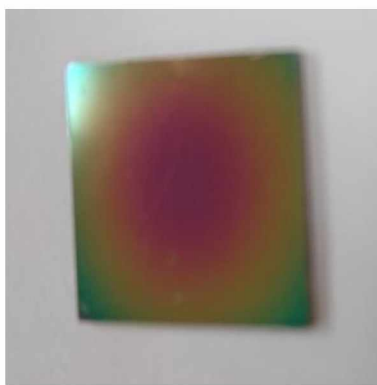
3.1 Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev chalkogenidů

Pro přípravu objemových vzorků chalkogenidů o složení GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ byl zvolen stejný způsob syntézy, stejný teplotní program i stejný způsob temperace jako v literatuře [26]. Celková navážka každého ze tří vzorků však činila přibližně 10 g a chlazení taveniny bylo provedeno ponořením ampulí do nasyceného roztoku podchlazené solanky z důvodu zvýšení rychlosti chlazení taveniny. Po provedené temperaci a následném zchladnutí byly ampule opatrně rozbity a produkt syntézy byl vyjmut. Menší kusy podchlazené taveniny jednotlivých chalkogenidů byly dále různě zpracovány (broušením, či drcením) a byly dále použity k charakterizaci. Kusy o větších rozměrech byly broušeny tak, aby byly získány co největší a zároveň paralelní plochy těchto vzorků, přičemž takto upravené vzorky byly dále použity k přípravě tenkých vrstev metodou PLD.

Jako substráty byly při PLD použity materiály dvojího druhu. Jednalo se o paměťové cely o rozměrech $2,5 \times 2,5$ cm, které podrobněji popisuje kapitola 3.2 a o podložní sklo z BK7 o rozměrech $1,2 \times 1,2$ cm. Tloušťka obou typů substrátů činila přibližně 1 mm. Sklo označované jako BK7 je borokřemičité sklo bazického charakteru, které obsahuje přibližně 72 mol. % SiO_2 , 10 mol. % B_2O_3 a 1 mol. % BaO , přičemž zbývající obsah tvoří bazické oxidy Na_2O a K_2O . Sklo BK7 optické kvality se vyznačuje vysokou optickou propustností v UV a VIS oblasti elektromagnetického záření a má index lomu přibližně 1,515. [27]

Pro vlastní depozici tenkých vrstev metodou PLD byly objemové vzorky chalkogenidů umístěny na otáčející se terč. Substráty pro depozici byly umístěny na dvojici držáků kruhového průřezu, přičemž na jeden takovýto držák lze umístit čtvercový substrát o ploše $2,5 \times 2,5$ cm. Pro každé složení byly provedeny vždy dvě depozice (celkem tedy šest) s tím, že při každé depozici byla na jednom držáku umístěna jako substrát paměťová cela a na druhém držáku pak byly čtyři kusy podložního skla z BK7. Při každé depozici byl tlak v komoře přibližně $4 \cdot 10^{-4}$ Pa, depozice všech vrstev trvala zhruba 7,5 min a vzdálenost substrát-terč činila vždy 4 cm. Jako zdroj laserového svazku byl použit KrF laser s vlnovou délkou záření 248 nm o ploše svazku $0,5 \times 2,5$ mm s délkou pulsu 30 ns. Frekvence laseru činila 20 Hz, energie laserového svazku při dopadu na terč činila 75 mJ a příkon laseru činil 6 J/cm^2 .

Fotografie tenké vrstvy chalkogenidu o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ deponované na paměťové cele je uvedena na Obrázku 13. Z nestejného zbarvení tenké vrstvy lze usuzovat, že tloušťka této vrstvy není v každém bodě stejná.



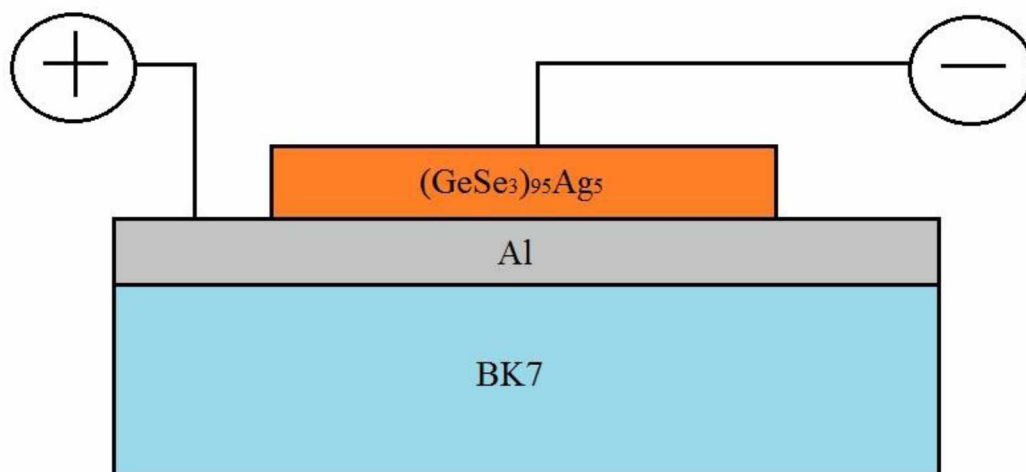
Obrázek 13 - Fotografie tenké vrstvy o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ deponované na paměťové cele metodou PLD.

3.2 Příprava paměťových cel pro experiment odporového spínání

Pro experiment odporového spínání byly připraveny jednoduché paměťové cely „vrstevnaté“ struktury. Na substrát z podložního skla z BK7 (o rozměrech přibližně $2,5 \times 2,5$ cm) byla metodou vakuového napařování nanášena tenká vrstva hliníku o tloušťce přibližně 100 nm. Na hliníkovou vrstvu byla následně metodou PLD nanášena tenká vrstva chalkogenidu (pro každé složení zvlášť) o tloušťce v rozmezí 100-150 nm. Díky držáku substrátu nedošlo během PLD k depozici chalkogenidu pod tento držák a tato plocha v rohu cely se tak mohla během experimentu využít ke kontaktování. Paměťové cely s takto deponovaným dopovaným chalkogenidem ($(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$, nebo $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$) byly takto již připraveny pro vlastní experiment. Na paměťovou celu s chalkogenidem GeSe_3 byla dále ještě napařena tenká vrstva stříbra o přibližné tloušťce 15 nm. Veškeré napařené stříbro se však v chalkogenidu GeSe_3 ihned rozpustilo.

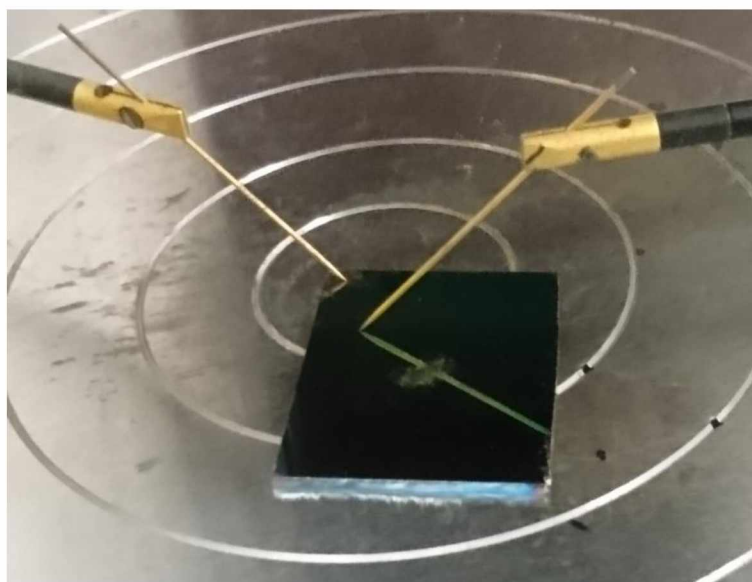
K experimentu odporového spínání byly použity paměťové cely se všemi třemi složeními tenkých vrstev chalkogenidů. Úspěšné spínání mezi stavy ON a OFF však proběhlo pouze u paměťové cely s tenkou vrstvou $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (viz kapitola 4.7).

Schéma paměťové cely s tenkou vrstvou $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a s jejím zapojením během procesu odporového spínání je uvedeno na Obrázku 14. Jak je z tohoto schématu patrné, tak během tvorby stavu ON bylo na tenkou vrstvu hliníku zapojeno kladné napětí a na tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ záporné napětí.



Obrázek 14 - Schéma paměťové cely a zapojení během experimentu odporového spínání v tenké vrstvě o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.

Na Obrázku 15 je uvedena fotografie během vlastního procesu odporového spínání na tenké vrstvě o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$. Jak je patrné z uvedených informací, tak inertní elektrodou během tohoto experimentu je jak dvojice jehlicových elektrod, tak i tenká vrstva hliníku. Oproti tomu aktivní elektroda není v systému přítomna jako jedna z elektrod, ale je pouze na bázi dopantu (stříbra) obsaženého v chalkogenidu.



Obrázek 15 - Fotografie vlastního experimentu odporového spínání v tenké vrstvě o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.

U paměťových cel na bázi chalkogenidů však mohou být kromě výše uvedeného uspořádání aplikována i uspořádání jiná. Jedním z nich může být bodové uspořádání, u něhož hlavní plochu cely tvoří tenká vrstva stříbra, na které je pak tenká vrstva kovem dopovaného chalkogenidu (o menší ploše). Na tenké vrstvě dopovaného chalkogenidu je pak nanese tenká vrstva hliníku ve formě malých ostrůvků (bodů). Odporové spínání u bodového uspořádání se provádí připojením elektrody se záporným napětím na jeden z bodů hliníku, přičemž elektroda s kladným napětím se zapojí na tenkou vrstvu stříbra. Dalším typem uspořádání pro odporové spínání na bázi chalkogenidů může být křížové uspořádání. V tomto uspořádání jsou aplikovány dvě drátkové elektrody, wolframová a stříbrná. Mezi elektrodami je tenká vrstva chalkogenidu a elektrody jsou uspořádány vůči sobě kolmo (křížově) a zároveň se nesmí vzájemně dotýkat. Wolframová elektroda funguje během odporového spínání jako inertní elektroda, zatímco stříbrná elektroda funguje jako aktivní elektroda. Mezi vrstvami chalkogenidu a inertní elektrody, nebo chalkogenidu a aktivní elektrody může být ještě tenká vrstva Al_2O_3 o tloušťce v řádech jednotek nanometrů. [28]

3.3 Použité metody pro charakterizaci připravených objemových vzorků a tenkých vrstev

Jako první metoda pro charakterizaci objemových vzorků i tenkých vrstev byla použita rentgenová difrakční analýza. Objemové vzorky byly měřeny v práškové formě, zatímco tenké vrstvy ve formě deponované na substrátu z BK7. Měření bylo provedeno pomocí difraktometru D8 ADVANCE od firmy Bruker, s detektorem LynxEye, s rozsahem $2\theta = 5-90^\circ$. Měření bylo opakováno $20\times$ a difraktogramy byly sečteny, tudíž celkový čas na jeden krok činí 312 s. Jako zdroj záření byla použita měděná rentgenová lampa, krok detektoru činil $0,009218^\circ$.

Chemické složení objemových vzorků a tenkých vrstev bylo ověřováno pomocí energiově-disperzní rentgenové spektrometrie. Objemové vzorky byly měřeny ve vyleštěné formě a tenké vrstvy byly měřeny opět na substrátu z BK7, přičemž na obou typech vzorků byla nanese tenká vrstva uhlíku o tloušťce 12 nm. Měření bylo provedeno pomocí přístroje AZtec X-Max 20 od firmy Oxford Instruments. Přístroj byl instalován ve skenovacím elektronovém mikroskopu LYRA 3 od firmy TESCAN, přičemž pro každý vzorek bylo provedeno měření na třech místech vždy na ploše $400\times 400\ \mu\text{m}$. Pro objemové vzorky činilo

urychlovací napětí 20 kV, přičemž pro tenké vrstvy bylo provedeno měření nejprve při urychlovacím napětí 5 kV a následně při 20 kV.

Byla též studována struktura objemových vzorků a tenkých vrstev pomocí Ramanovy spektroskopie. Objemové vzorky i tenké vrstvy (na substrátu z BK7) nebyly pro měření nijak upravovány. Měření bylo provedeno pomocí přístroje Dimension P2 System od firmy Lambda Solutions. K měření byl použit laser o vlnové délce 532 nm.

Struktura objemových vzorků i tenkých vrstev byla dále studována pomocí infračervené spektroskopie. Objemové vzorky nebyly k měření nijak upravovány, zatímco tenké vrstvy byly měřeny ve formě prášku, seškrábnutého ze substrátu. Měření bylo provedeno pomocí spektrofotometru FT IR Vertex 70v od firmy Bruker, s pomocí ATR nástavce s diamantovým krystalem.

K další charakterizaci byly použity pouze tenké vrstvy. Spektroskopickou elipsometrií s proměnným úhlem byly změřeny hodnoty indexu lomu a extinkčního koeficientu ve spektrálním rozsahu 300-2300 nm. Měření bylo provedeno při úhlech dopadu svazku záření 65°, 70° a 75° na přístroji VASE® od firmy J. A. Woollam Co., Inc. Byly též určeny tloušťky a hodnoty E_g^{opt} tenkých vrstev z jednotlivých depozicí.

Na tenkých vrstvách z jednotlivých depozicí (na substrátu z BK7) byla dále změřena optická propustnost pomocí spektrofotometru Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR. Toto měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu 200-2500 nm s krokem 5 nm.

Na tenkých vrstvách obsahujících kov (nanesených na paměťových celách) byl proveden experiment odporového spínání. K tomuto účelu byl použit optický mikroskop Süss MicroTec PSM 1000 s nástavcem Süss MicroTec PM 5 a s mikroposuvy Süss MicroTec pH 100. K experimentu byly dále použity wolframové jehlicové elektrody pokryté tenkou vrstvou zlata, s poloměrem hrotu 25 μm , od firmy AMERICAN PROBE & TECHNOLOGIES, Inc. Dvojice těchto elektrod byla spojena s měřícím systémem Keithley 2602 System SourceMeter, který byl ovládán v programu Test Script Builder. Pro vlastní měření byl nastaven nejprve 1 cyklus, následně 10 cyklů odporového spínání, přičemž byl aplikován režim střídavého lineárního nárůstu a poklesu napětí s maximální hodnotou napětí 1,5 V, minimální hodnotou napětí -1,5 V a s krokem 0,1 V. Prodleva při ON stavu činila 0,1 s, při OFF stavu 1 s a prodleva mezi jednotlivými cykly byla 0,1 s.

Tenké vrstvy (pouze na substrátu z BK7) byly pozorovány pomocí optického mikroskopu Olympus BX51 TF pod různým zvětšením. Tenké vrstvy byly pozorovány na odraz i na průsvit světla.

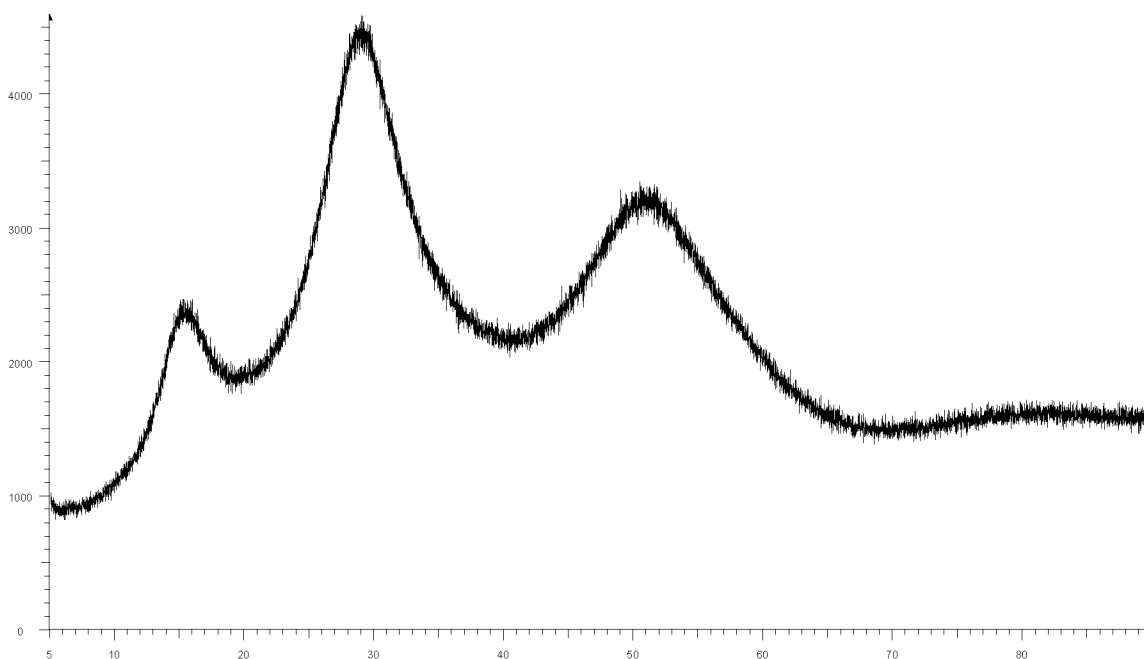
Tenké vrstvy (pouze na substrátu z BK7) byly též charakterizovány pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Během měření byla zaznamenávána topografie a mapa fázového kontrastu pro zobrazení případných změn v hustotě, tuhosti a adhezi na plochách $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, případně $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$. Měření bylo provedeno pomocí přístroje AFM SolverProM (NT-MDT) v semikontaktním módu, pomocí hrotů HA_NC, při rozlišení 512×512 pixelů. Byla též stanovena hrubost jednotlivých vrstev, a to na ploše $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

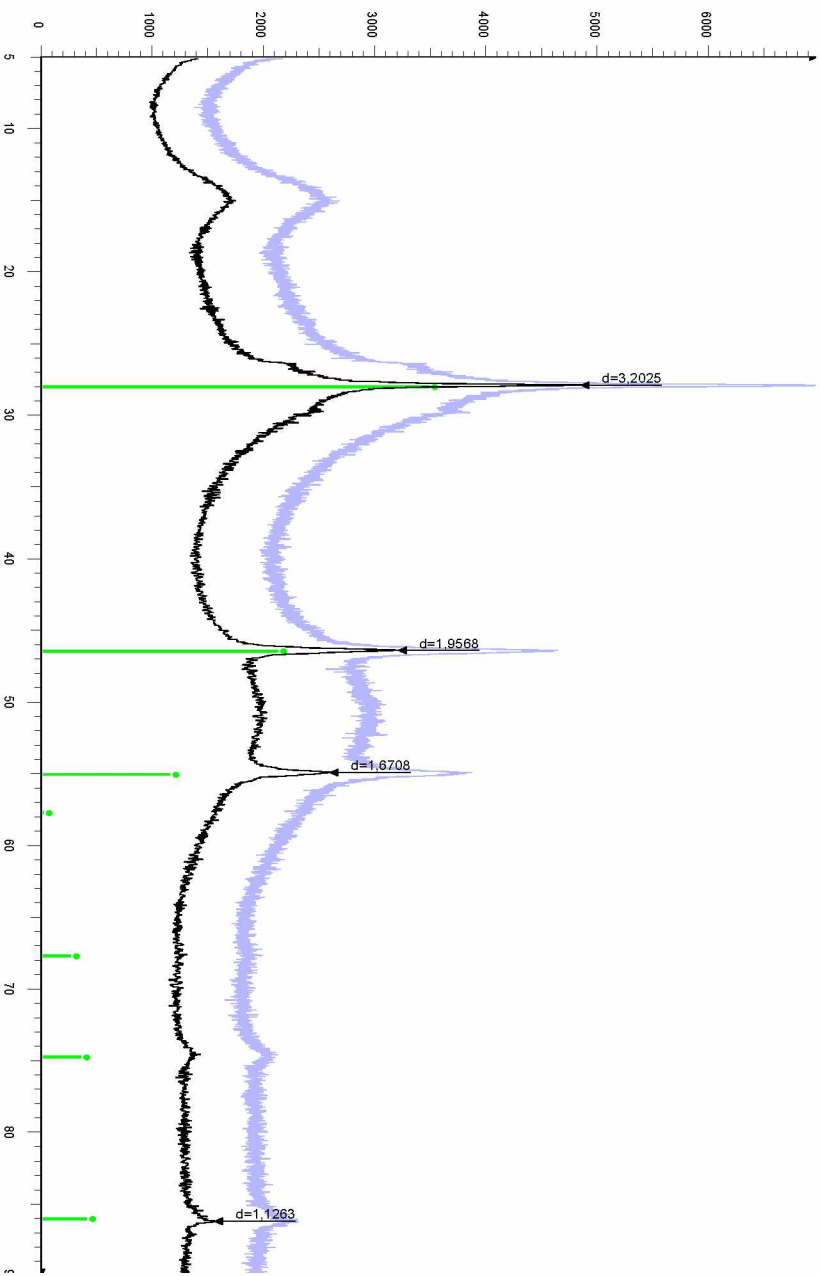
Následující kapitoly uvádí výsledky získané měřením pomocí metod, popsanych v kapitole 3.3.

4.1 Rentgenová difrakční analýza

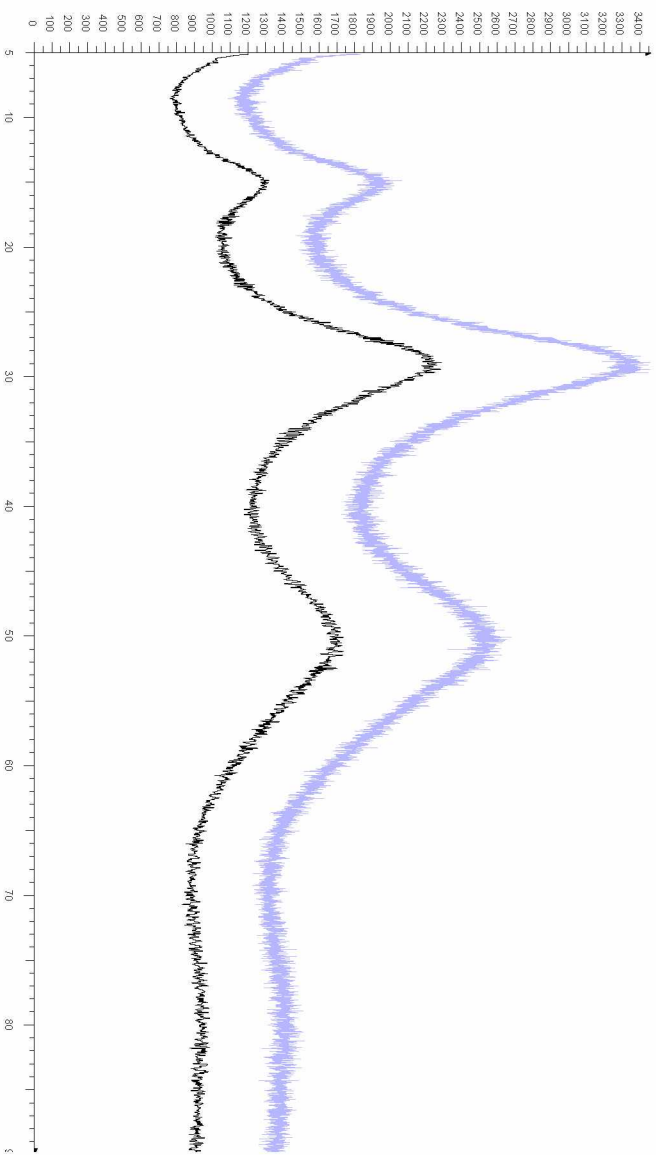
Z rentgenové difrakční analýzy byly stanoveny difraktogramy (ve formě závislosti intenzit difrakcí na úhlech 2θ) pro objemové vzorky i tenké vrstvy všech tří složení. Difraktogram objemového vzorku o složení GeSe_3 je uveden na Obrázku 16 a vyplývá z něho, že tento vzorek byl připraven v amorfní formě. V amorfní formě byl též připraven objemový vzorek o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$, jehož difraktogram je na Obrázku 17. Objemový vzorek o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ byl však, stejně jako v literatuře [26], připraven ve skelně-krytalické formě, přičemž krytalická fáze byla opět identifikována jako nestechiometrický $\text{Cu}_{0,33}\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,42}$ kubické modifikace. Difraktogram pro objemový vzorek o tomto složení je pak na Obrázku 18.



Obrázek 16 - Difraktogram objemového vzorku o předpokládaném složení GeSe_3 .

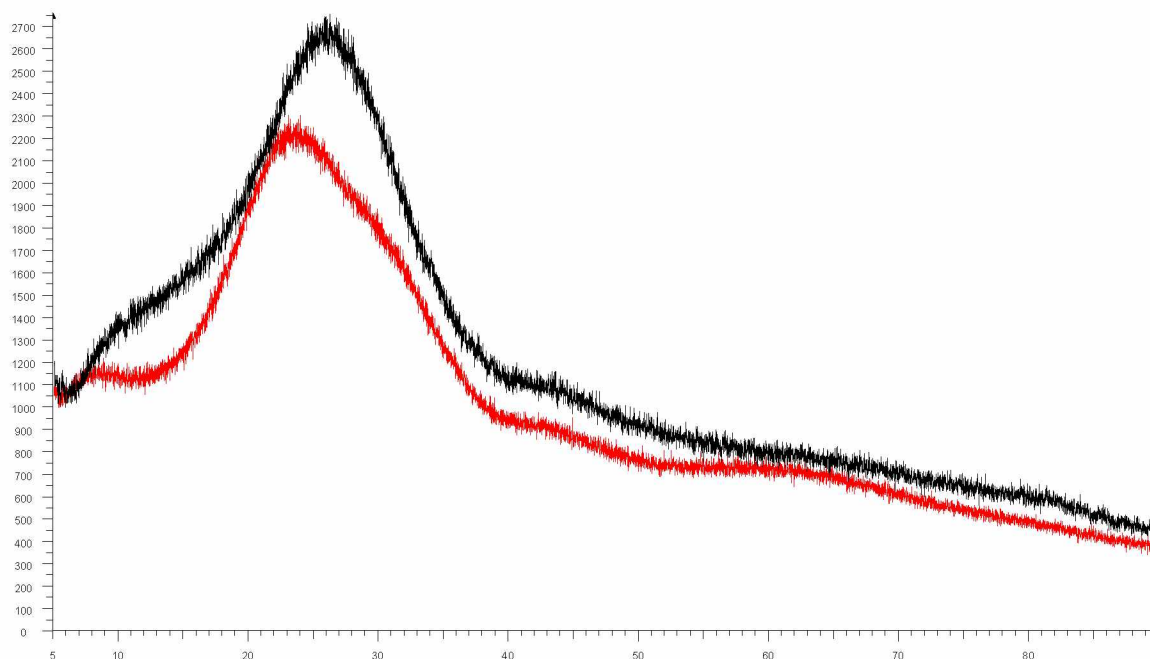


Obrázek 18 - Difraktogram objemového vzorku o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (černou barvou - po vyhlazení šumu).

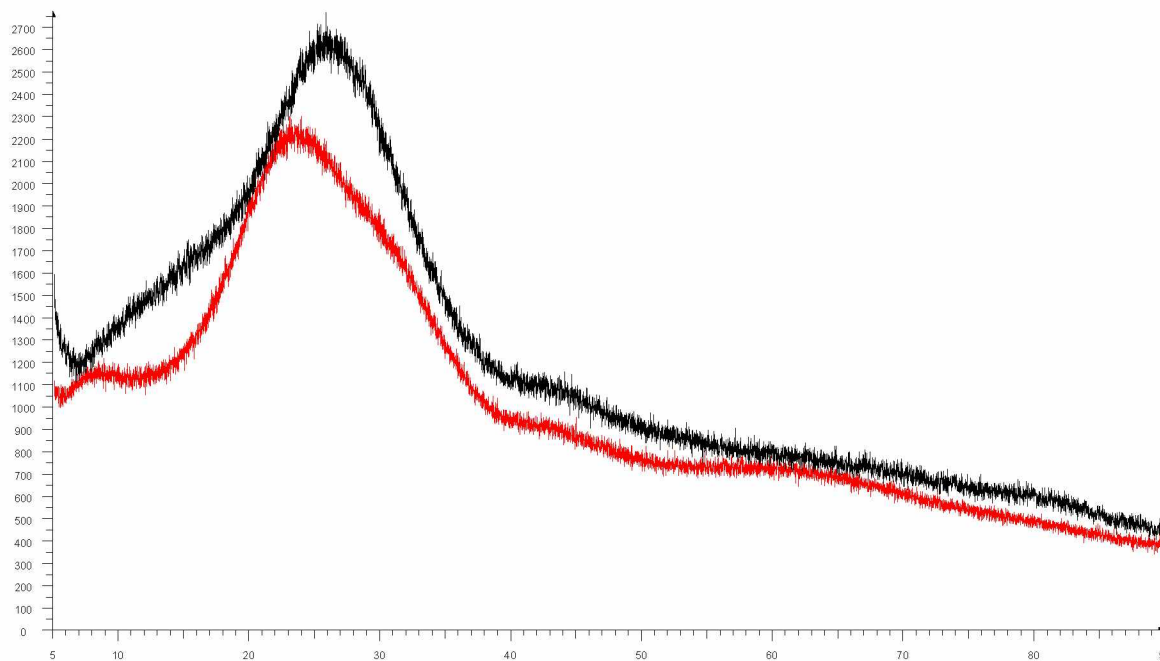


Obrázek 17 - Difraktogram objemového vzorku o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (černou barvou - po vyhlazení šumu).

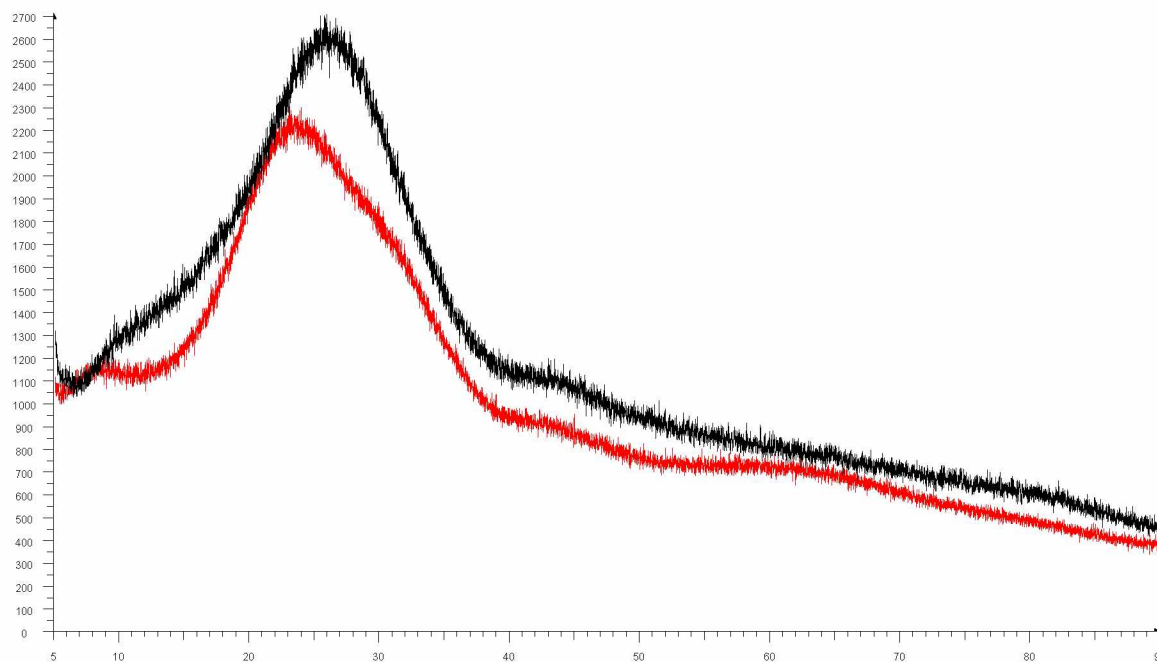
U tenkých vrstev připravených metodou PLD z objemových vzorků byl rentgenovou difrakční analýzou zjištěn amorfní charakter pro všechna předpokládaná složení. Difraktogram pro tenkou vrstvu GeSe_3 je na Obrázku 19, difraktogram pro tenkou vrstvu s obsahem stříbra je na Obrázku 20 a difraktogram pro tenkou vrstvu s obsahem mědi je na Obrázku 21. Červené difrakční čáry v následujících třech difraktogramech odpovídají substrátu z podložního skla z BK7.



Obrázek 19 - Difraktogram tenké vrstvy o předpokládaném složení GeSe_3 (černě, červená barva odpovídá substrátu z BK7).



Obrázek 20 - Difraktogram tenké vrstvy o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (černě, červená barva odpovídá substrátu z BK7).



Obrázek 21 - Difraktogram tenké vrstvy o předpokládaném složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (černě, červená barva odpovídá substrátu z BK7).

4.2 Energiově-disperzní rentgenová spektrometrie

Z energiově-disperzní rentgenové spektrometrie bylo získáno chemické složení objemových vzorků a tenkých vrstev určením průměrů z chemických složení tří měřených bodů (z plochy 400×400 μm). Atomární procenta prvků obsažených v objemových vzorcích spolu s jejich teoretickým obsahem uvádí Tabulka 1. Vzhledem k citlivosti měření jsou zjištěná atomární procenta jednotlivých prvků uvedena s přesností na jedno desetinné místo. Ve všech třech objemových vzorcích byl zjištěn nižší obsah selenu (a vyšší obsah germania) oproti teoretickému obsahu. Tento rozdíl může být způsoben určitou chybou měření.

Tabulka 1 - Teoretický a zjištěný obsah prvků v objemových vzorcích GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅; měřeno při urychlovacím napětí 20 kV.

		Ge [at. %]	Se [at. %]	Ag [at. %]	Cu [at. %]
GeSe ₃	Teoretické složení	25,0	75,0	-	-
	Zjištěné složení	27,1	72,9	-	-
(GeSe ₃) ₉₅ Ag ₅	Teoretické složení	23,8	71,2	5,0	-
	Zjištěné složení	26,6	67,4	6,0	-
(GeSe ₃) ₉₅ Cu ₅	Teoretické složení	23,8	71,2	-	5,0
	Zjištěné složení	27,4	67,6	-	5,0

Atomární procenta prvků obsažených v tenkých vrstvách (opět společně s jejich teoretickým obsahem), zjištěná měřením při dvou různých urychlovacích napětích, uvádí Tabulka 2 a 3. Vzhledem k relativně nízké tloušťce těchto tenkých vrstev (viz kapitola 4.5), lze předpokládat, že měření je zatíženo velkou chybou. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření právě při dvou urychlovacích napětích. Zjištěný obsah prvků vychází blíže teoretickému obsahu pro vyšší urychlovací napětí. Dále je třeba poznamenat, že velkou chybu v měření způsobuje též přítomnost substrátu (podložního skla z BK7), z něhož je detekována většina signálu.

Tabulka 2 - Teoretický a zjištěný obsah prvků v tenkých vrstvách GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅; měřeno při urychlovacím napětí 5 kV.

		Ge [at. %]	Se [at. %]	Ag [at. %]	Cu [at. %]
GeSe ₃	Teoretické složení	25,0	75,0	-	-
	Zjištěné složení	28,8	71,2	-	-
(GeSe ₃) ₉₅ Ag ₅	Teoretické složení	23,8	71,2	5,0	-
	Zjištěné složení	25,6	65,7	8,7	-
(GeSe ₃) ₉₅ Cu ₅	Teoretické složení	23,8	71,2	-	5,0
	Zjištěné složení	25,4	68,1	-	6,5

Tabulka 3 - Teoretický a zjištěný obsah prvků v tenkých vrstvách GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅; měřeno při urychlovacím napětí 20 kV.

		Ge [at. %]	Se [at. %]	Ag [at. %]	Cu [at. %]
GeSe ₃	Teoretické složení	25,0	75,0	-	-
	Zjištěné složení	24,6	75,4	-	-
(GeSe ₃) ₉₅ Ag ₅	Teoretické složení	23,8	71,2	5,0	-
	Zjištěné složení	23,5	70,4	6,1	-
(GeSe ₃) ₉₅ Cu ₅	Teoretické složení	23,8	71,2	-	5,0
	Zjištěné složení	22,3	73,4	-	4,3

4.3 Ramanova spektroskopie

Redukovaná Ramanova spektra objemových vzorků o složení GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅ jsou uvedena na Obrázku 22. Všechna Ramanova spektra byla normována vůči výšce (tedy vůči nejvyšší hodnotě intenzity), přičemž následný rozklad Ramanových spekter byl proveden podle metody PsVoigt 2. Je nutné podotknout, že rozklad v oblasti nízkých vlnočtů (80-160 cm⁻¹) je spíše ilustrativní, jelikož tento pás (u objemových vzorků i tenkých vrstev) je velmi široký a má nízkou intenzitu. Rozložená Ramanova spektra všech

těchto objemových vzorků jsou uvedena na Obrázku 23 - a), b) a c). Dále je třeba dodat, že naměřená Ramanova spektra (objemových vzorků i tenkých vrstev) jsou teplotně závislá a byla redukována pomocí Shuker-Gammonovy rovnice:

$$I^{red}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \cdot \omega \cdot (1 - e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{k_B \cdot T}}) \cdot I(\omega) \quad (16)$$

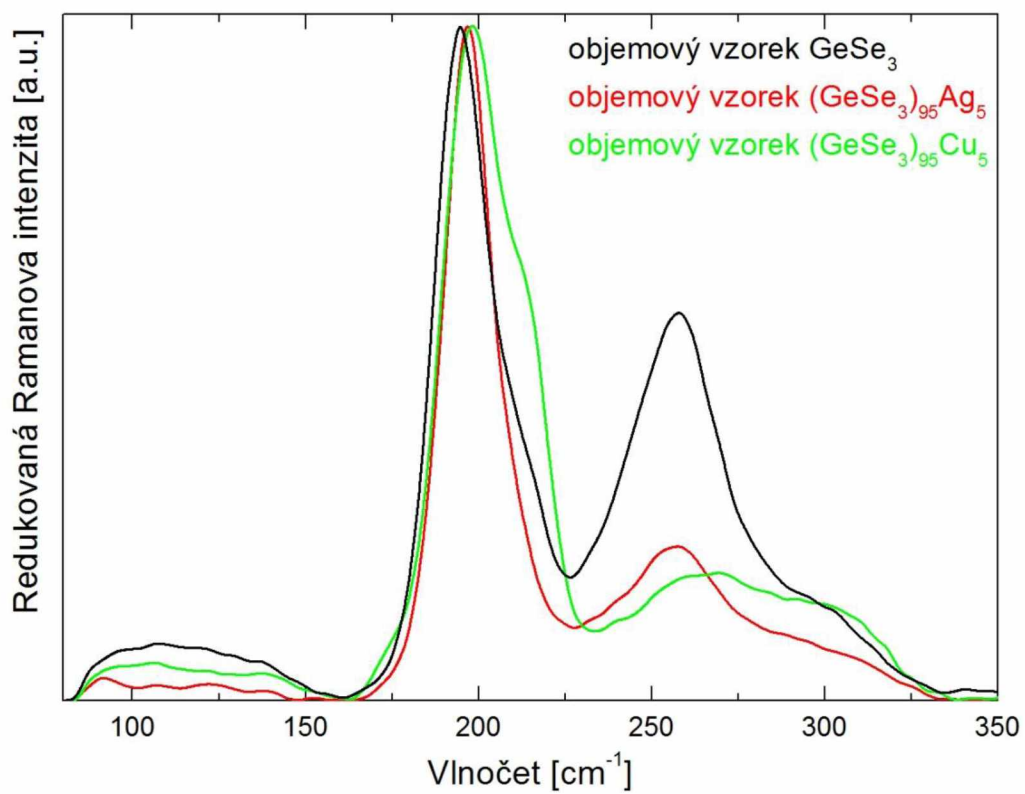
ve které ω_L značí frekvenci excitačního záření, ω značí frekvenci rozptýleného záření, \hbar je redukováná Planckova konstanta, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a $I(\omega)$ je naměřená Ramanova intenzita. [29]

K rozloženým pásům objemového vzorku o složení GeSe_3 (Obrázek 23 - a)) lze na základě literatury [26, 29, 30, 31, 32, 33, 34] přiřadit následující strukturní jednotky. Slabě intenzivní pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 92 cm^{-1} lze přiřadit deformačním vibracím daným přítomností vazeb Ge-Se či Se-Se. Následující slabě intenzivní pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 106 cm^{-1} lze přiřadit vibracím selenu vázaného v kruzích jako Se_8 . Široký pás s maximem při vlnočtu 118 cm^{-1} odpovídá vibracím selenu vázaného v kruzích (jako Se_8) anebo v řetězcích (jako Se_n). Následující slabě intenzivní pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 138 cm^{-1} odpovídá vibracím řetězců Se_n . Následuje nejintenzivnější pás, jehož maximum odpovídá vlnočtu 194 cm^{-1} , který lze přiřadit symetrickým vibracím tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ spojených vrcholem. Další pás s maximem při vlnočtu 211 cm^{-1} lze přiřadit též vibracím tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$, avšak spojených hranou. Následují dva pásy, jejichž maxima odpovídají vlnočtům 243 a 258 cm^{-1} , které oba odpovídají vibracím kruhů či řetězců selenu. Méně jasné je přiřazení širokého pásu s maximem při vlnočtu 273 cm^{-1} , který nejspíš odpovídá vibracím řetězců Se_n . Pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 304 cm^{-1} pak lze přiřadit symetrickým vibracím tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$.

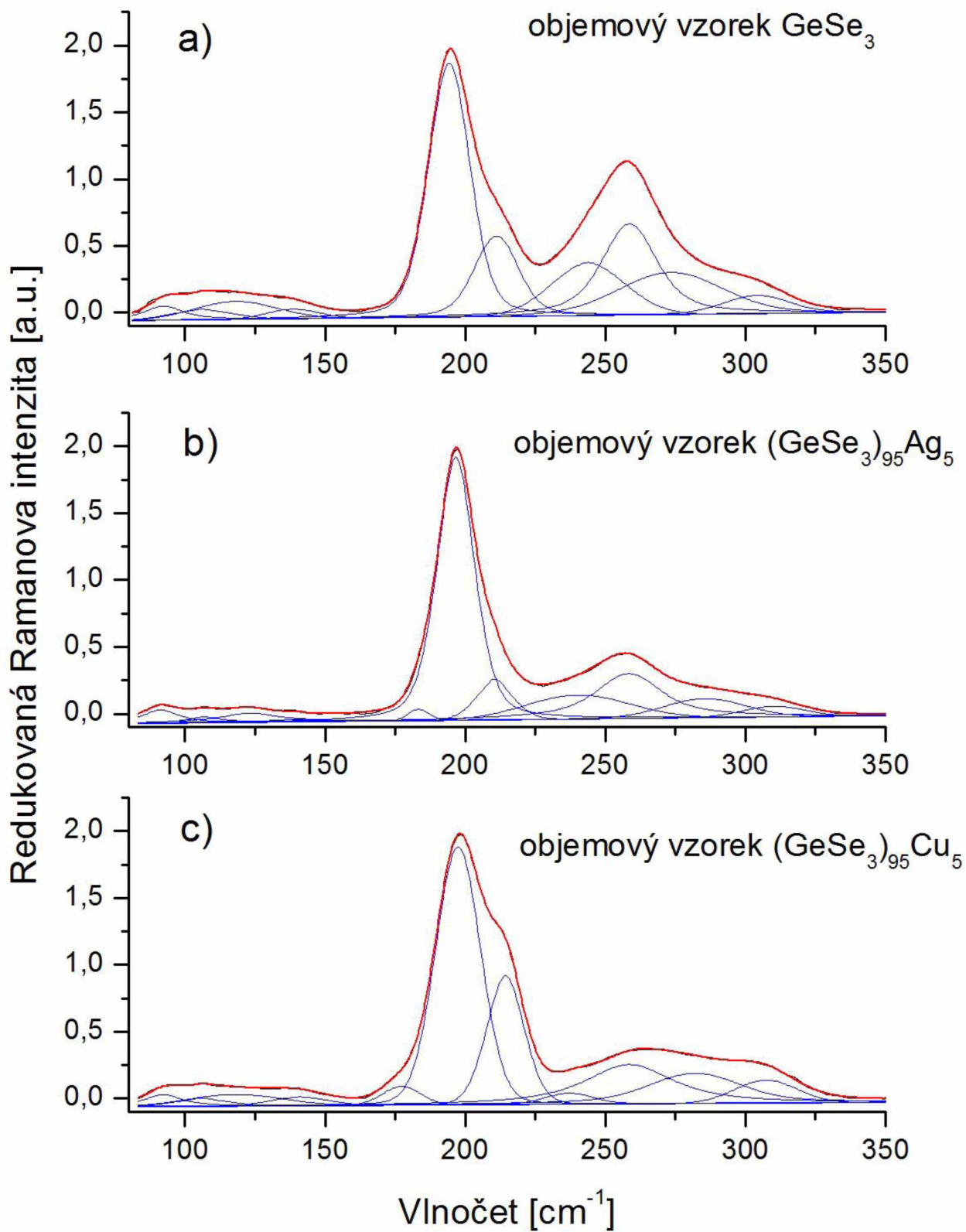
K rozloženým pásům objemového vzorku o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (Obrázek 23 - b)) lze dle stejné literatury [26, 29, 30, 31, 32, 33, 34] přiřadit téměř stejné strukturní jednotky jako v předchozím případě. Slabě intenzivní pás s maximem při vlnočtu 91 cm^{-1} odpovídá deformačním vibracím buď vazeb Ge-Se či Se-Se, pás s maximem při vlnočtu 106 cm^{-1} náleží vibracím kruhů Se_8 . Následující široký pás s maximem při vlnočtu 123 cm^{-1} odpovídá vibracím jednotek selenu vázaných v kruzích či v řetězcích, přičemž pás s maximem při vlnočtu 139 cm^{-1} náleží vibracím řetězců Se_n . Následující pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 183 cm^{-1} , který se nevyskytuje u objemového vzorku GeSe_3 , lze přiřadit vibracím strukturních jednotek nazývaných „ethane-like“ $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ (s vazbami mezi atomy germania).

Nejintenzivnější pás s maximem při vlnočtu 197 cm^{-1} odpovídá vibracím vrcholem spojených tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ a pás s maximem při vlnočtu 211 cm^{-1} pak náleží vibracím hranou spojených tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$. Následující pásy s maximy odpovídajícími vlnočtům 240 a 258 cm^{-1} odpovídají opět vibracím kruhů či řetězců selenu. Ne zcela jasné je opět přiřazení následujícího pásu, jehož maximum zde odpovídá vlnočtu 285 cm^{-1} , a ze kterého lze opět usuzovat na přítomnost řetězců Se_n . Poslední přítomný pás s maximem při vlnočtu 310 cm^{-1} lze opět přiřadit symetrickým vibracím tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$.

K rozloženým pásům objemového vzorku o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (Obrázek 23 - c)) lze opět na základě literatury [26, 29, 30, 31, 32, 33, 34] přiřadit následující strukturní jednotky, které jsou stejné jako u objemového vzorku $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$. Deformačním vibracím vazeb Ge-Se či Se-Se náleží pás s maximem o vlnočtu 92 cm^{-1} , přičemž vibracím kruhů Se_8 odpovídá pás s maximem opět při vlnočtu 106 cm^{-1} . Vibracím kruhů či řetězců selenu náleží pás s maximem při vlnočtu 118 cm^{-1} a vibracím pouze řetězců Se_n zde náleží pás s maximem při vlnočtu 140 cm^{-1} . Vibrace „ethane-like“ jednotek $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ je zde dána přítomností pásu s maximem při vlnočtu 177 cm^{-1} , přičemž vibracím vrcholem vázaných tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ zde odpovídá pás s maximem opět při vlnočtu 197 cm^{-1} . Přítomnost následujících strukturních jednotek, tedy hranou spojených tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$, je dána pásem s maximem při vlnočtu 214 cm^{-1} a přítomnost kruhů či řetězců selenu je dána dvěma pásy s polohy maxim při vlnočtech 237 a 258 cm^{-1} . Přítomnost řetězců Se_n je dále nejspíš spojena s pásem s maximem při vlnočtu 282 cm^{-1} a symetrické vibrace tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ pak jednoznačně potvrzuje pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 307 cm^{-1} . Jak je tedy patrné, tak s přidavkem kovu (Ag či Cu) k objemovému vzorku GeSe_3 dochází ke vzniku nové strukturní jednotky ($\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$), která svědčí o vzniku vazby kov-selen. Vznik této vazby také potvrzuje snížení intenzit pásů odpovídajících vibracím jednotek selenu u kovem dopovaných objemových vzorků (zejména pásy s maximy při vlnočtu 258 cm^{-1}).



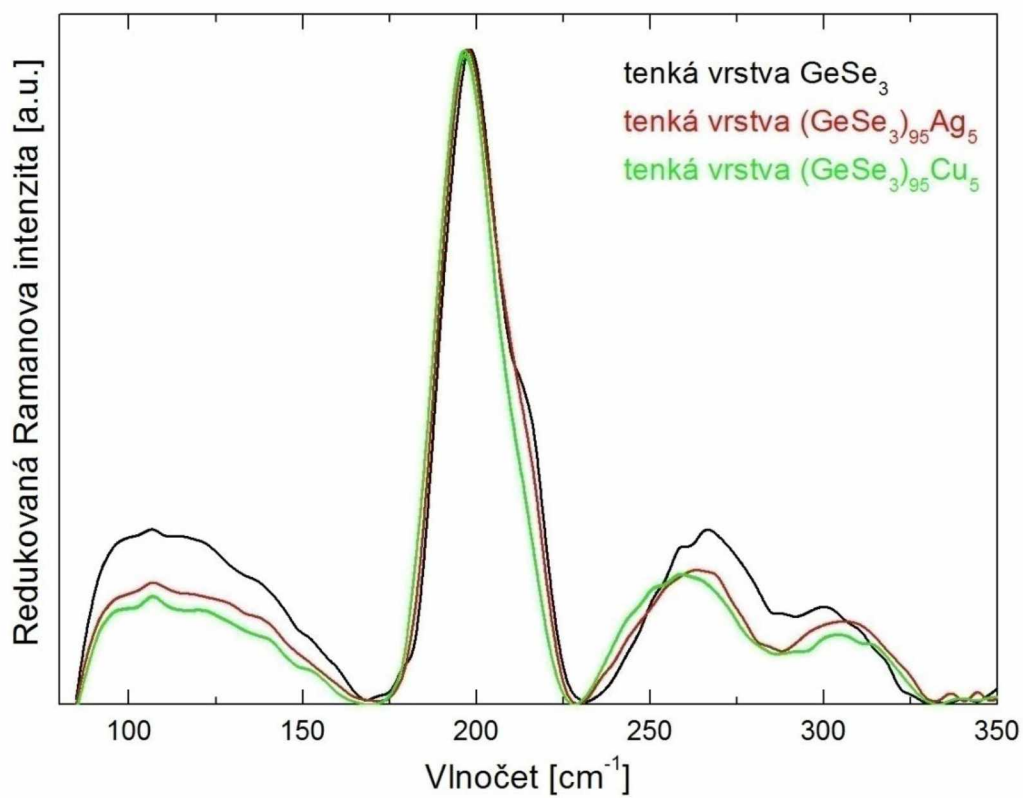
Obrázek 22 - Redukovaná Ramanova spektra objemových vzorků GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.



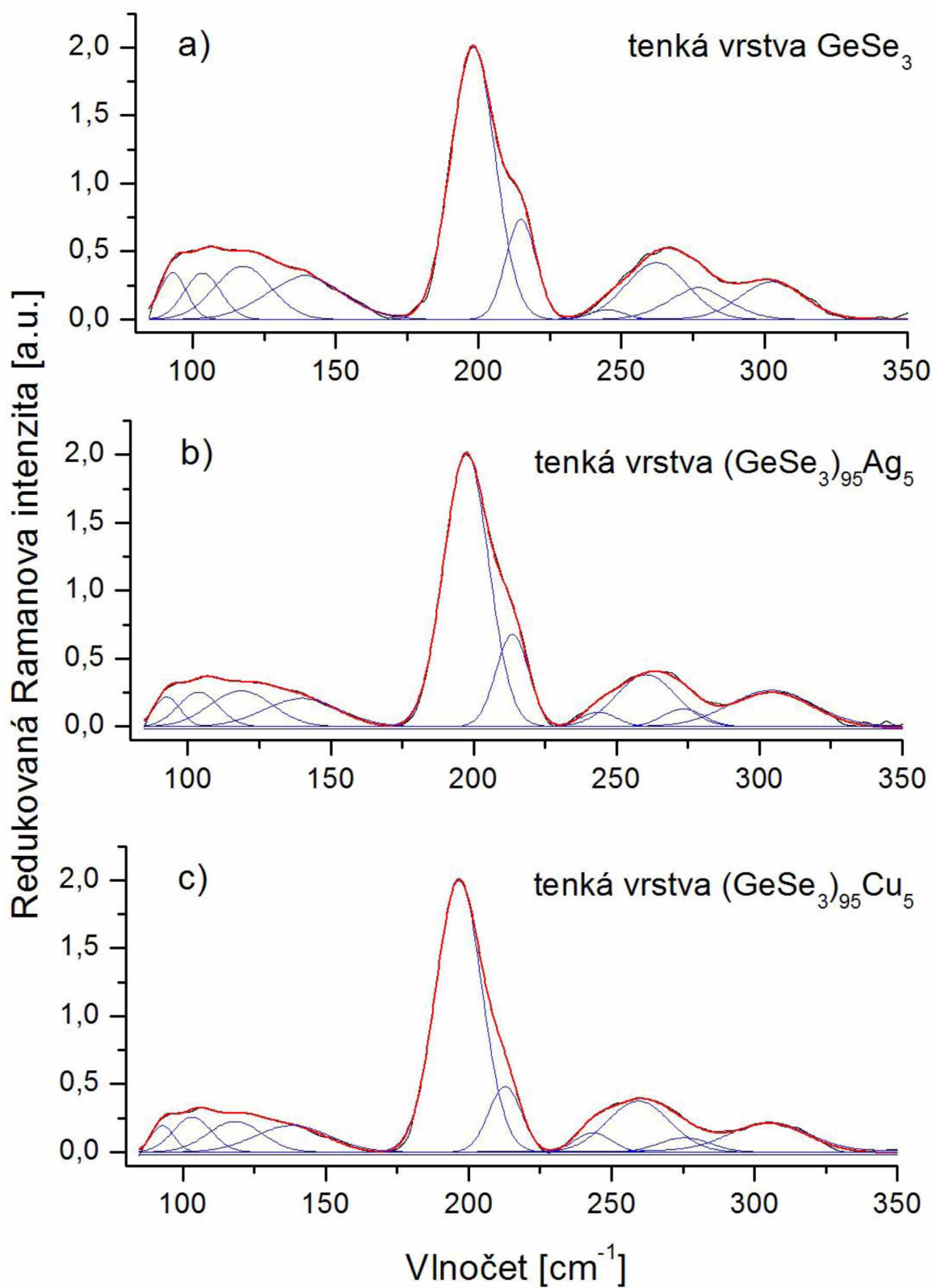
Obrázek 23 - Rozložená Ramanova spektra (modře) objemových vzorků GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

Redukovaná Ramanova spektra tenkých vrstev o složení GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ jsou uvedena na Obrázku 24, přičemž rozložená Ramanova spektra tenkých vrstev těchto složení pak uvádí Obrázek 25 - a), b) a c).

K rozloženým pásům tenkých vrstev všech složení lze na základě stejné literatury [26, 29, 30, 31, 32, 33, 34] jako u objemových vzorků přiřadit stejné strukturální jednotky, s tím rozdílem, že u tenkých vrstev s obsahem kovu nejsou přítomny pásy s maximem při vlnočtu kolem 180 cm^{-1} , které by dokazovaly přítomnost jednotek $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$. Vlnočty při maximech pásů spolu s plochami těchto rozložených pásů uvádí pro objemové vzorky i tenké vrstvy všech složení Tabulka 4. Z údajů uvedených v této tabulce vyplývá, že tenké vrstvy všech třech složení obsahují přibližně stejné množství selenu jako objemové vzorky odpovídajících složení. U tenkých vrstev všech složení byl dále zaznamenán totožný obsah vrcholem vázaných tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ jako u objemových vzorků odpovídajících složení. Obsah tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ spojených hranou se však po depozici změnil, přičemž u složení GeSe_3 a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ tento obsah u tenké vrstvy (oproti objemovému vzorku) klesl, zatímco u složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ zde naopak vzrostl. Při vzájemném porovnání struktury nedopované tenké vrstvy s kovem dopovanými tenkými vrstvami je zde opět patrné, že vlivem obsahu kovu dochází ke snížení obsahu selenu (vázaného v řetězcích či v kruzích). To svědčí opět o vzniku vazby kov-selen v dopovaných tenkých vrstvách, přestože zde nebyla prokázána přítomnost jednotek $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$.



Obrázek 24 - Redukovaná Ramanova spektra tenkých vrstev GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.



Obrázek 25 - Rozložení Ramanova spektra (modře) tenkých vrstev GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

Tabulka 4 - Hodnoty vlnočtů při maximech pásů a hodnoty ploch těchto pásů pro rozložená Ramanova spektra objemových vzorků a tenkých vrstev GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

	GeSe ₃		(GeSe ₃) ₉₅ Ag ₅		(GeSe ₃) ₉₅ Cu ₅	
	Objemový vzorek	Tenká vrstva	Objemový vzorek	Tenká vrstva	Objemový vzorek	Tenká vrstva
Vlnocet při maximu pásu/plocha pásu [cm ⁻¹ /(a·u)]	92/2	92/5	91/2	93/4	92/2	92/4
	106/2	104/5	106/1	104/5	106/2	103/5
	118/5	117/10	123/3	119/9	118/4	119/8
	138/2	139/10	139/1	140/7	140/2	138/7
	-	-	183/1	-	177/3	-
	194/40	198/40	197/40	197/40	197/40	196/40
	211/14	214/9	211/5	213/10	214/16	213/8
	243/13	244/1	240/10	243/2	237/3	243/2
	258/22	262/12	258/15	260/11	258/16	259/11
	273/16	277/6	285/11	273/2	282/13	276/2
	304/5	303/8	310/4	304/10	307/5	305/10

4.4 Infračervená spektroskopie

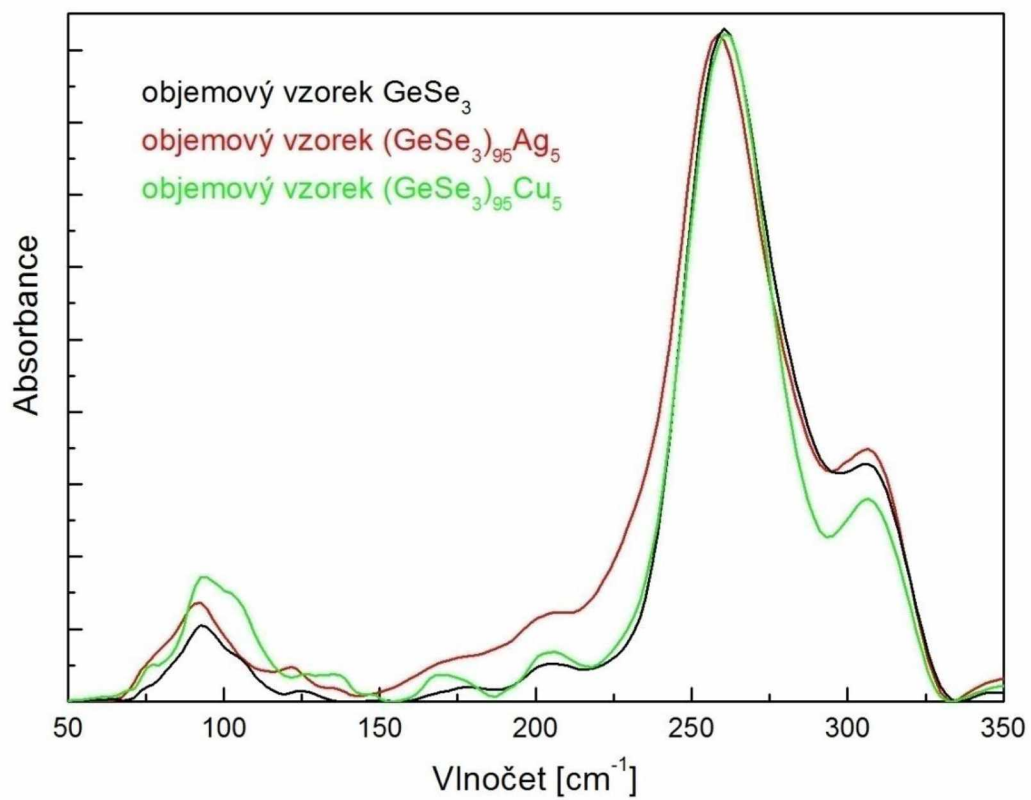
Naměřená absorpční spektra v infračervené (IČ) oblasti pro objemové vzorky o složení GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅ jsou uvedena na Obrázku 26. Všechna spektra uvedená v této kapitole byla normována opět vůči výšce a jejich rozklad byl proveden opět metodou PsVoigt 2. Rozložená absorpční spektra v IČ oblasti pro tyto objemové vzorky jsou uvedena na Obrázku 27 - a), b) a c).

K rozloženým absorpčním pásům objemového vzorku o složení GeSe₃ (Obrázek 27 - a)) lze podle literatury [35, 36, 37], a na základě poznatků uvedených v předchozí kapitole, přiřadit dále uvedené strukturní jednotky. První dva pásy, jejichž maxima jsou při vlnočtech 93 a 107 cm⁻¹ lze shodně přiřadit vibracím selenu ve formě kruhů Se₈. Následující pás, jehož maximum odpovídá vlnočtu 178 cm⁻¹, svědčí o přítomnosti vazeb Ge-Ge (viz předchozí kapitola). Následují dva slabě intenzivní pásy, jejichž maxima jsou při vlnočtech 204 a 224 cm⁻¹, které oba v tomto systému dokazují přítomnost symetrických vibrací tetraedrů GeSe_{4/2}. Pás s maximem odpovídajícím vlnočtu 247 cm⁻¹ lze přisoudit přítomnosti kruhů Se₈. Pásy s maximy při vlnočtech 260 a 310 cm⁻¹ bývají v uvedené literatuře nejčastěji přisuzovány přítomnosti antisymetrických vibrací tetraedrů GeSe_{4/2}. Pás, ležící mezi těmito

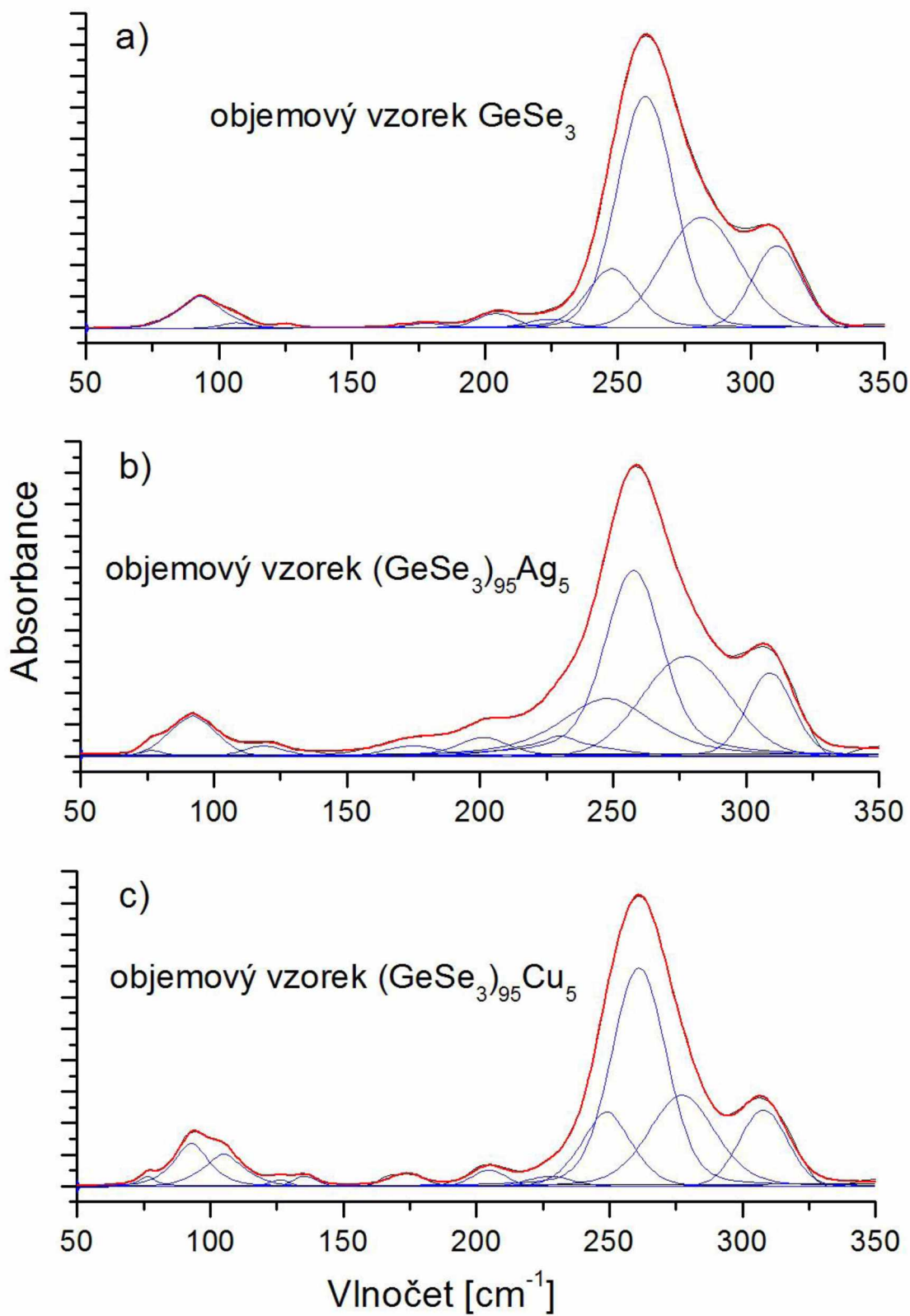
dvěma pásy, jehož maximum odpovídá vlnočtu 281 cm^{-1} , je obtížné přesně přiřadit (podobně jako v případě předchozí kapitoly).

K rozloženým absorpčním pásům objemového vzorku o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (Obrázek 27 - b)) lze opět dle literatury [35, 36, 37], a zároveň na základě informací uvedených v předchozí kapitole, přiřadit strukturní jednotky, které jsou obdobné těm u objemového vzorku GeSe_3 . První z pásů, jehož maximum odpovídá vlnočtu 92 cm^{-1} , lze přiřadit vibracím kruhů Se_8 a následující pás s maximem při vlnočtu 118 cm^{-1} pak vibracím kruhů či řetězců selenu. Pás s maximem při vlnočtu 175 cm^{-1} opět dokazuje přítomnost vazeb Ge-Ge. Pásky s maximy při vlnočtech 201 a 230 cm^{-1} odpovídají symetrickým vibracím tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$. Pás, jehož maximum je zde opět při vlnočtu 247 cm^{-1} , odpovídá vibracím kruhů Se_8 . Nejintenzivnější pás s maximem při vlnočtu 258 cm^{-1} odpovídá, spolu s pásem s maximem při vlnočtu 309 cm^{-1} , antisymetrickým vibracím tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$. Pás s maximem při vlnočtu 278 cm^{-1} je zde opět obtížné přiřadit.

Obdobně, tedy podle literatury [35, 36, 37], a podle předchozí kapitoly, lze přiřadit strukturní jednotky i k absorpčním IČ pásům objemového vzorku o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (Obrázek 27 - c)). Vibracím jednotek kruhů Se_8 lze přiřadit opět celkem tři pásy, jejichž maxima odpovídají vlnočtům 92 , 104 a 248 cm^{-1} . Pás, který se u předchozích dvou vzorků nevyskytuje, s maximem při vlnočtu 135 cm^{-1} , lze přiřadit vibracím řetězců Se_n . Přítomnost vazeb Ge-Ge zde opět dokazuje pás s polohou maxima při vlnočtu 174 cm^{-1} . Symetrické vibrace tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ jsou zde dokázány přítomností pásů s maximy při vlnočtech 204 a 227 cm^{-1} . Přítomnost antisymetrických vibrací tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ pak dokazují dva pásy, jejichž maxima odpovídají vlnočtům 261 a 308 cm^{-1} . Pás s maximem při vlnočtu 277 cm^{-1} nelze jednoznačně přiřadit. Je však třeba poznamenat, že v amorfních chalkogenidech běžně dochází k porušení výběrových pravidel infračervené spektroskopie a rozložená absorpční spektra v této oblasti tak dokazují též přítomnost symetrických vibrací (zejména pásy s maximy u vlnočtu 200 cm^{-1}), která jsou však v Ramanových spektrech mnohem intenzivnější.

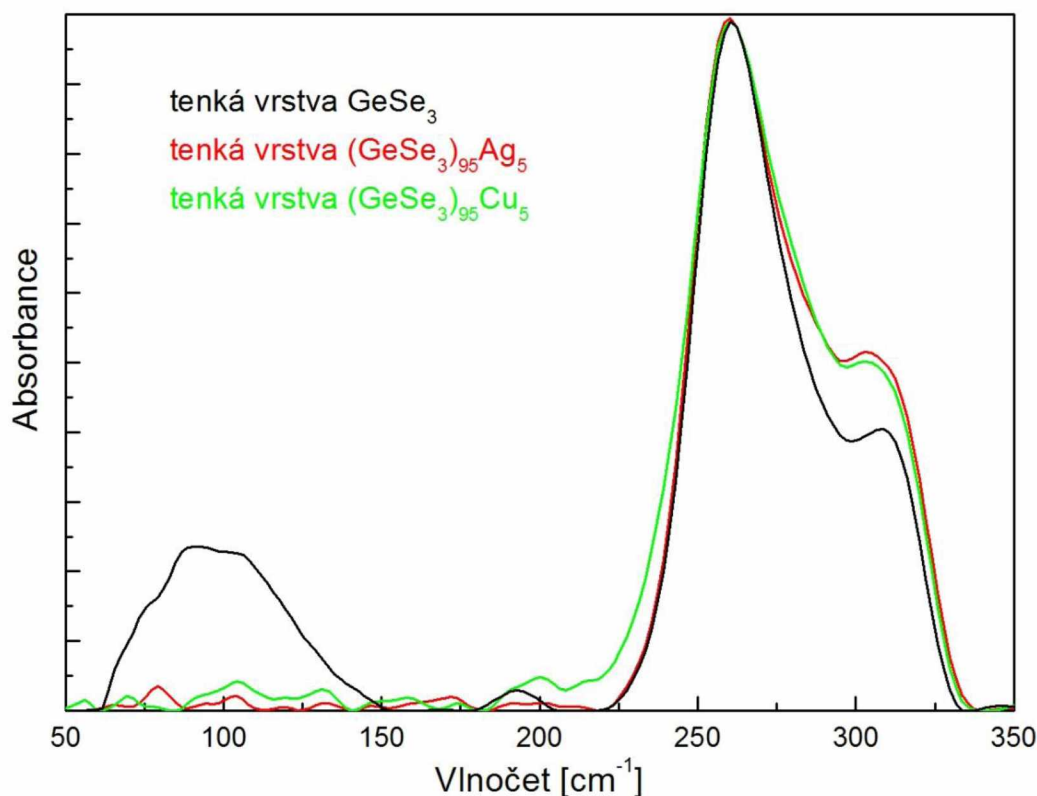


Obrázek 26 - Naměřená IČ absorpční spektra objemových vzorků GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

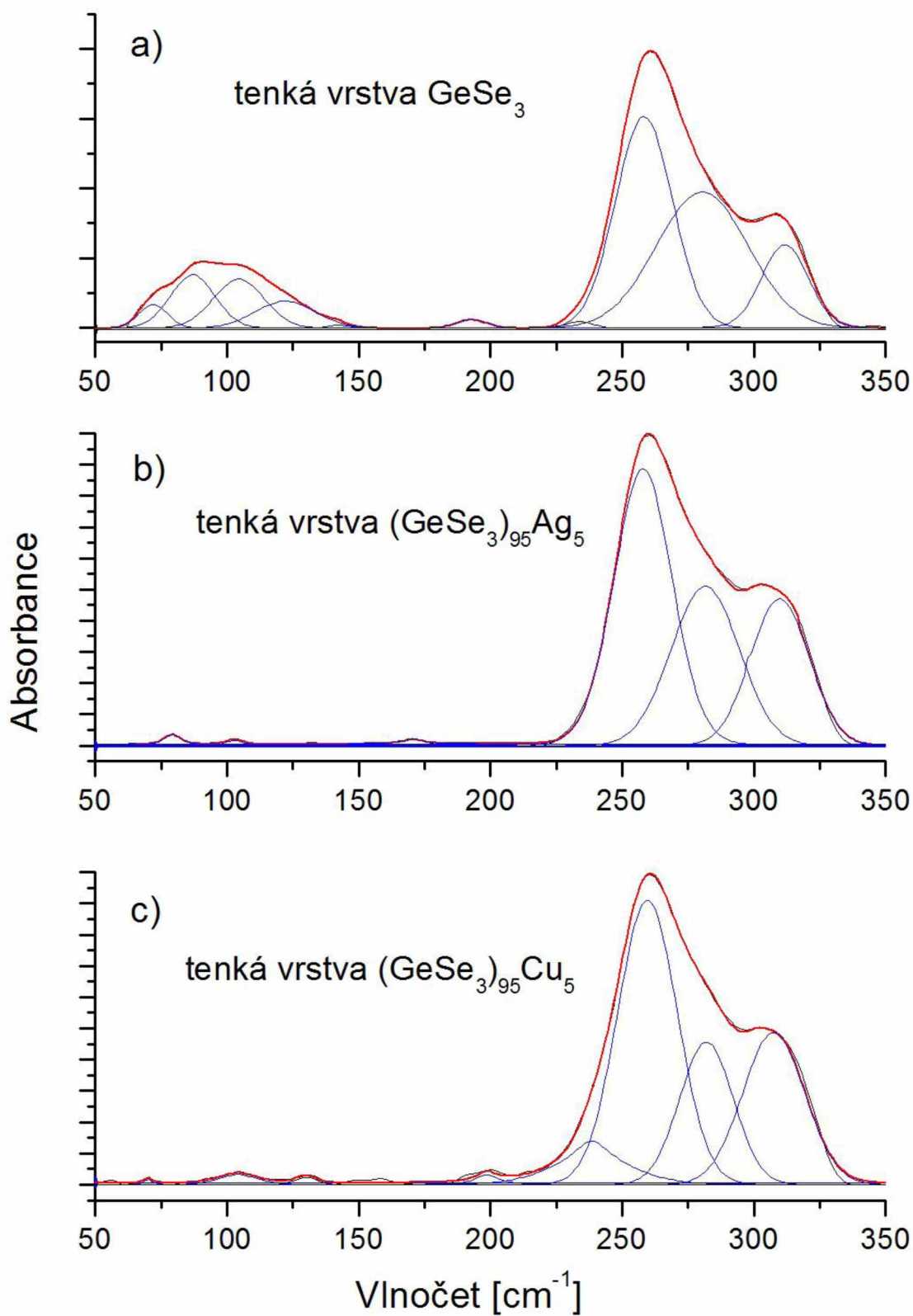


Obrázek 27 - Rozložená IČ absorpční spektra (modře) objemových vzorků GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

Naměřená absorpční spektra tenkých vrstev všech složení jsou uvedena na Obrázku 28, rozložená spektra tenkých vrstev těchto složení jsou pak uvedena na Obrázku 29 - a), b) a c). Vlnočty při maximech všech jednotlivých rozložených absorpčních pásů společně s plochami těchto pásů pro objemové vzorky i tenké vrstvy všech složení jsou v Tabulce 5. K těmto pásům lze opět na základě literatury [35, 36, 37], a na základě kapitoly 4.3, přiřadit obdobné strukturální jednotky jako k rozloženým absorpčním pásům objemových vzorků odpovídajících složení. U tenkých vrstev GeSe_3 a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ byly navíc zaznamenány absorpční pásy s maximy při vlnočtech 72 cm^{-1} (pro GeSe_3) a 79 cm^{-1} (pro $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$). Oba tyto pásy lze přiřadit buď přítomnosti řetězců či kruhů Se_n , nebo přítomnosti antisymetrických vibrací tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$. Dále je patrné, že přítomnost vazeb Ge-Ge byla u tenkých vrstev zaznamenána pouze pro složení obsahující stříbro. Zde je třeba konstatovat, že všechna uvedená IČ absorpční spektra tenkých vrstev jsou zatížena značnou chybou (slabý signál, velký šum), danou podmínkami měření tenkých vrstev (viz kapitola 3.3).



Obrázek 28 - Naměřená IČ absorpční spektra tenkých vrstev GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$.



Obrázek 29 - Rozložená IČ absorpční spektra (modře) tenkých vrstev GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

Tabulka 5 - Hodnoty vlnočtů při maximech pásů spolu s hodnotami ploch pásů pro rozložená infračervená spektra objemových vzorků a tenkých vrstev GeSe₃, (GeSe₃)₉₅Ag₅ a (GeSe₃)₉₅Cu₅.

	GeSe ₃		(GeSe ₃) ₉₅ Ag ₅		(GeSe ₃) ₉₅ Cu ₅	
	Objemový vzorek	Tenká vrstva	Objemový vzorek	Tenká vrstva	Objemový vzorek	Tenká vrstva
Vlnočet při maximu pásu/plocha pásu [cm ⁻¹ /(a·u)]	-	72/3	-	79/1	-	-
	93/5	87/8	92/6	-	92/2	-
	107/1	104/8	-	-	104/4	104/1
	-	122/6	118/1	-	-	-
	-	-	-	-	135/1	-
	178/1	-	175/2	171/1	174/1	-
	204/2	192/1	201/3	-	204/2	200/1
	224/1	-	230/3	-	227/1	-
	247/10	233/1	247/21	232/1	248/12	242/13
	260/40	258/40	258/40	258/40	261/40	259/40
	281/25	280/42	278/26	282/49	277/20	278/35
	310/12	312/17	309/15	312/28	308/11	308/29

4.5 Spektroskopická elipsometrie

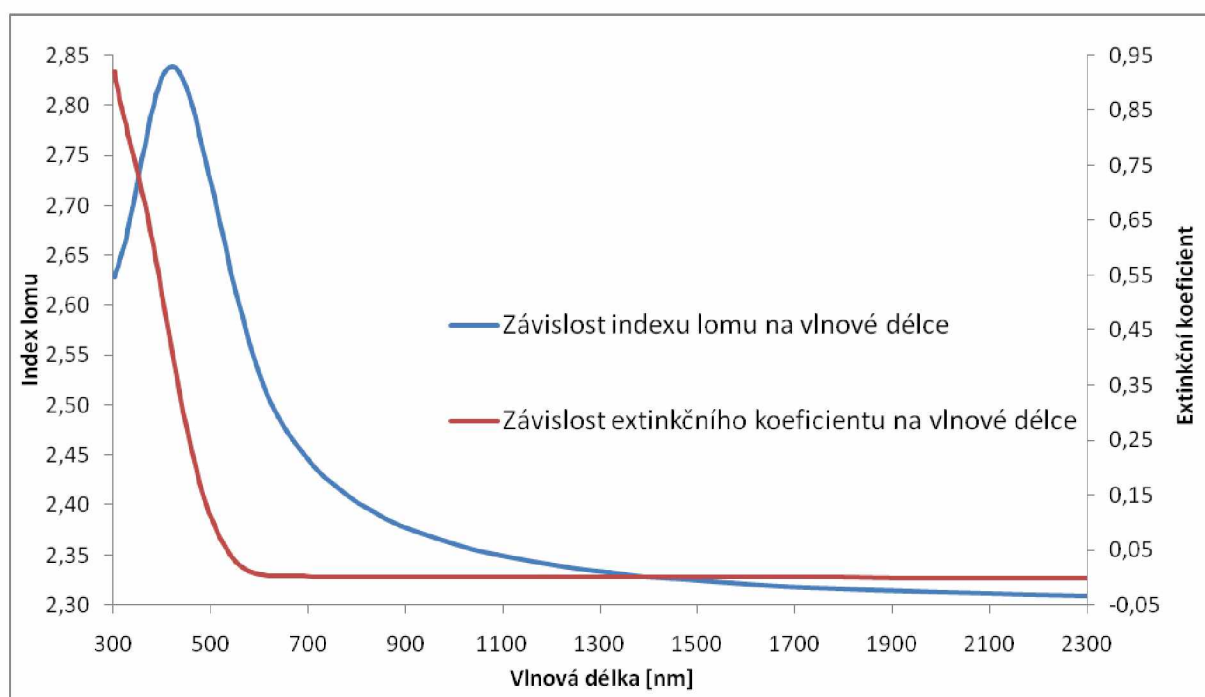
Zjištěné hodnoty tlouštěk a optických šířek zakázaného pásu (E_g^{opt}) tenkých vrstev všech tří složení (z jednotlivých depozicí) uvádí Tabulka 6. Na Obrázcích 30, 31 a 32 jsou pak uvedeny spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu pro jednotlivá složení tenkých vrstev. Při fitování naměřených dat byl použit model Tauc-Lorentz, přičemž hodnoty E_g^{opt} byly stanoveny pomocí Taucovy extrapolace. [38]

Literatura [38] uvádí pro tenkou vrstvu GeSe₃ připravenou vakuovým napařováním hodnotu E_g^{opt} 2,03 eV. Hodnoty E_g^{opt} tenkých vrstev GeSe₃ připravených metodou PLD v této práci se od této hodnoty příliš neliší. Příliš se neliší ani průběh spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu v této práci, ve srovnání s literaturou [38].

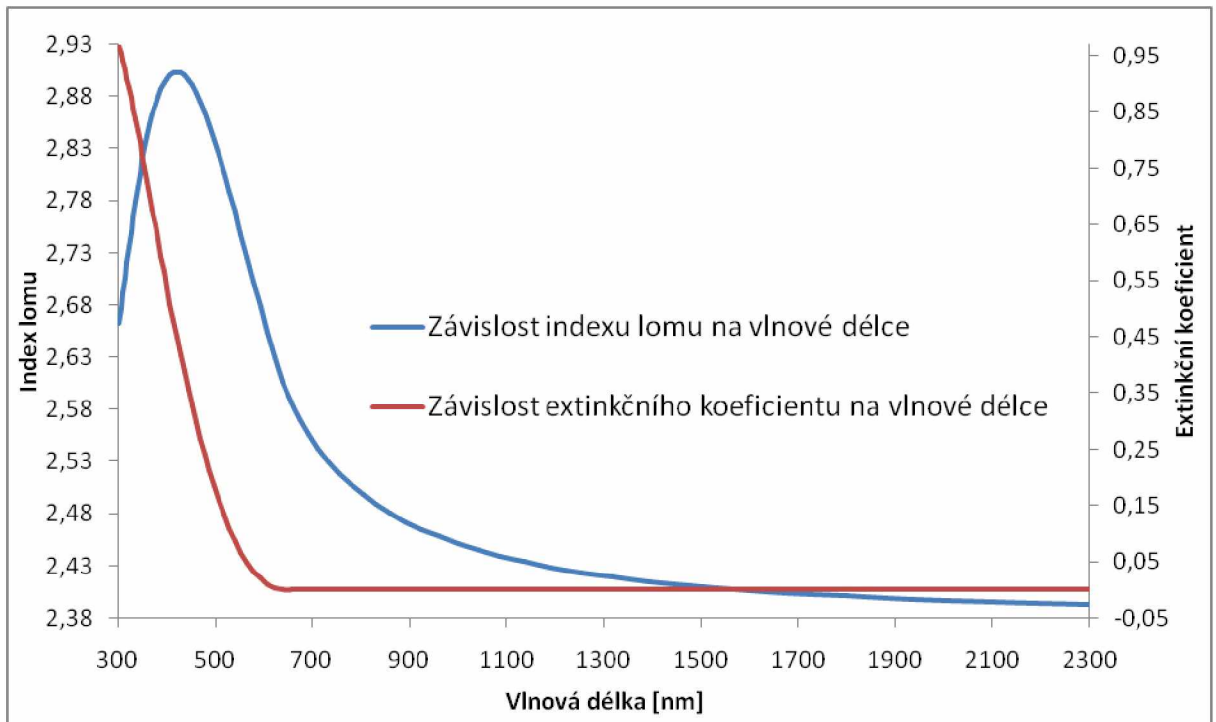
S přidavkem kovu (Ag či Cu) ke složení GeSe₃ je u zjištěných optických vlastností tenkých vrstev patrný pokles hodnoty E_g^{opt} a zároveň nárůst indexu lomu. Stejný jev lze zaznamenat i u jiných složení tenkých vrstev amorfních chalcogenidů. [39]

Tabulka 6 - Tloušťky a optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev všech složení z jednotlivých depozicí, určené spektroskopickou elipsometrií.

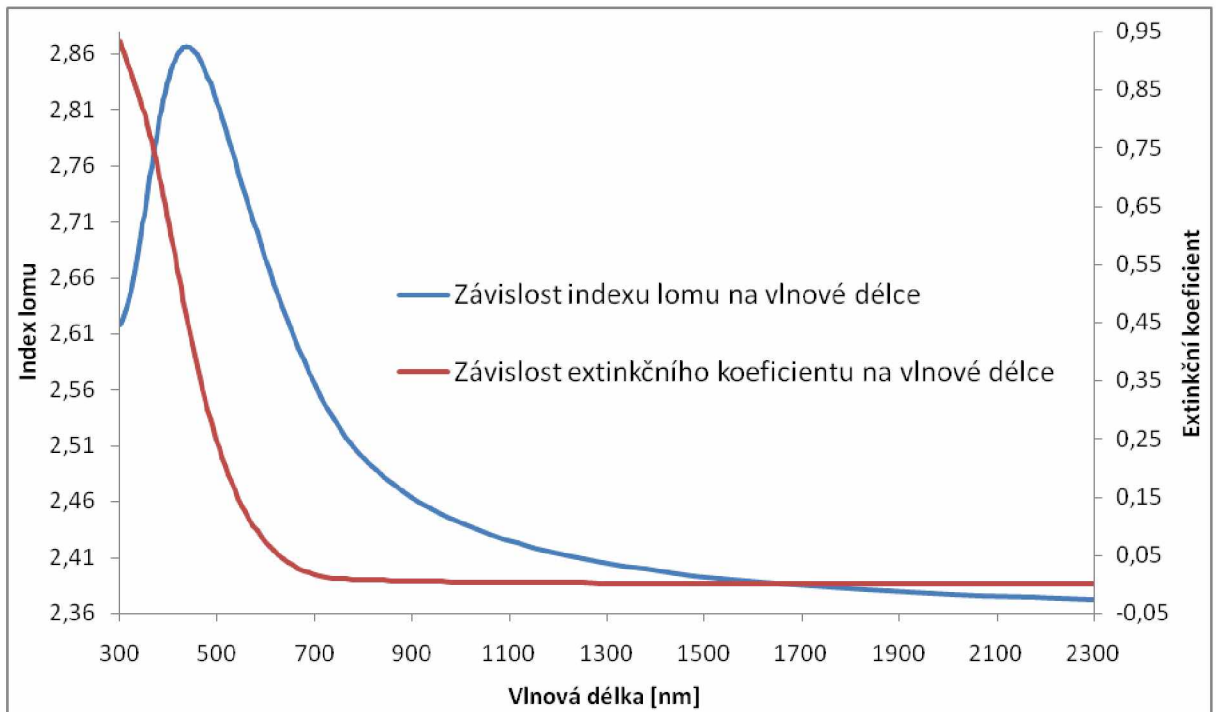
Depozice	Tenká vrstva GeSe ₃		Tenká vrstva (GeSe ₃) ₉₅ Ag ₅		Tenká vrstva (GeSe ₃) ₉₅ Cu ₅	
	Tloušťka [nm]	E _g ^{opt} [eV]	Tloušťka [nm]	E _g ^{opt} [eV]	Tloušťka [nm]	E _g ^{opt} [eV]
1.	135,1	2,05	126,5	1,93	144,1	1,66
2.	111,5	2,09	123,4	1,89	130,3	1,69



Obrázek 30 - Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro tenkou vrstvu GeSe₃ tloušťky 135,1 nm.



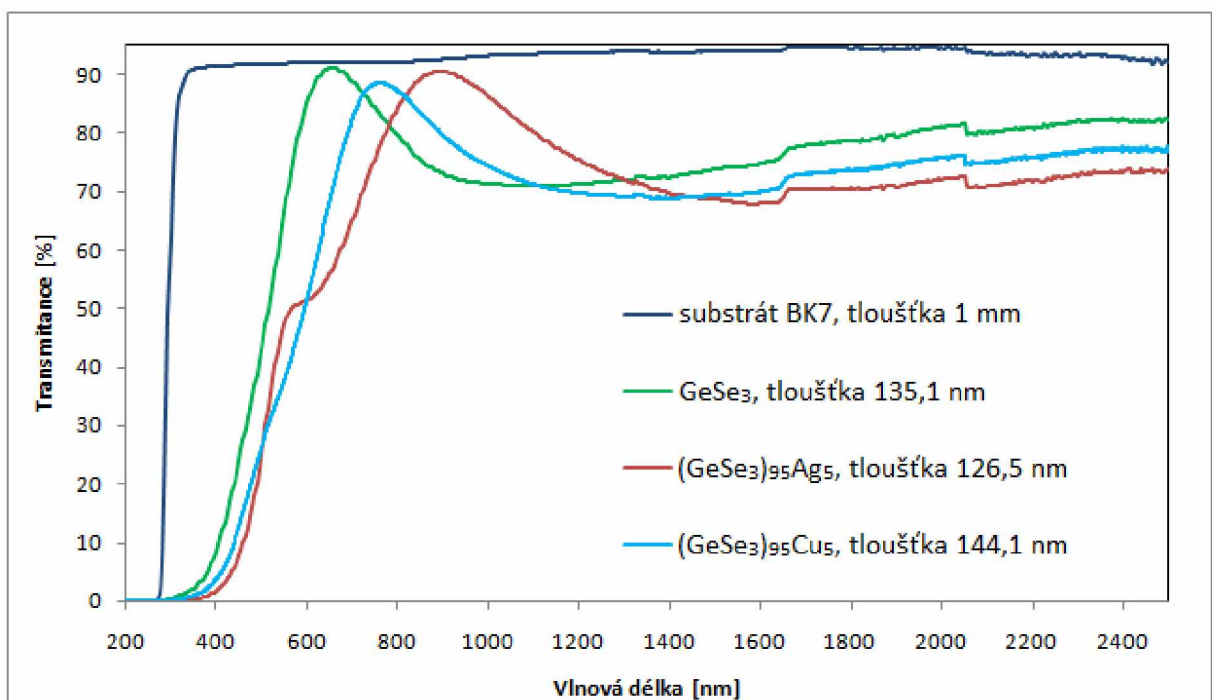
Obrázek 31 - Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ tloušťky 126,5 nm.



Obrázek 32 - Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ tloušťky 144,1 nm.

4.6 Optická propustnost

Závislost optické propustnosti (transmittance) na vlnové délce pro tenké vrstvy všech složení, včetně substrátu z BK7, je uvedena na Obrázku 33. Je třeba poznamenat, že spektra jsou zatížena určitou chybou, danou experimentálními podmínkami při měření a v těchto spektrech patrné „schody“ (v oblasti vlnových délek 1660-2060 nm) jsou způsobeny změnou detektoru záření. Podle očekávání však mají dopované tenké vrstvy nižší optickou propustnost oproti nedopované tenké vrstvě (GeSe_3). Oblast KAH dopovaných tenkých vrstev je oproti nedopované tenké vrstvě posunuta k vyšším vlnovým délkám. Tyto dva jevy lze též pozorovat u amorfních chalkogenidů obecně. [39]

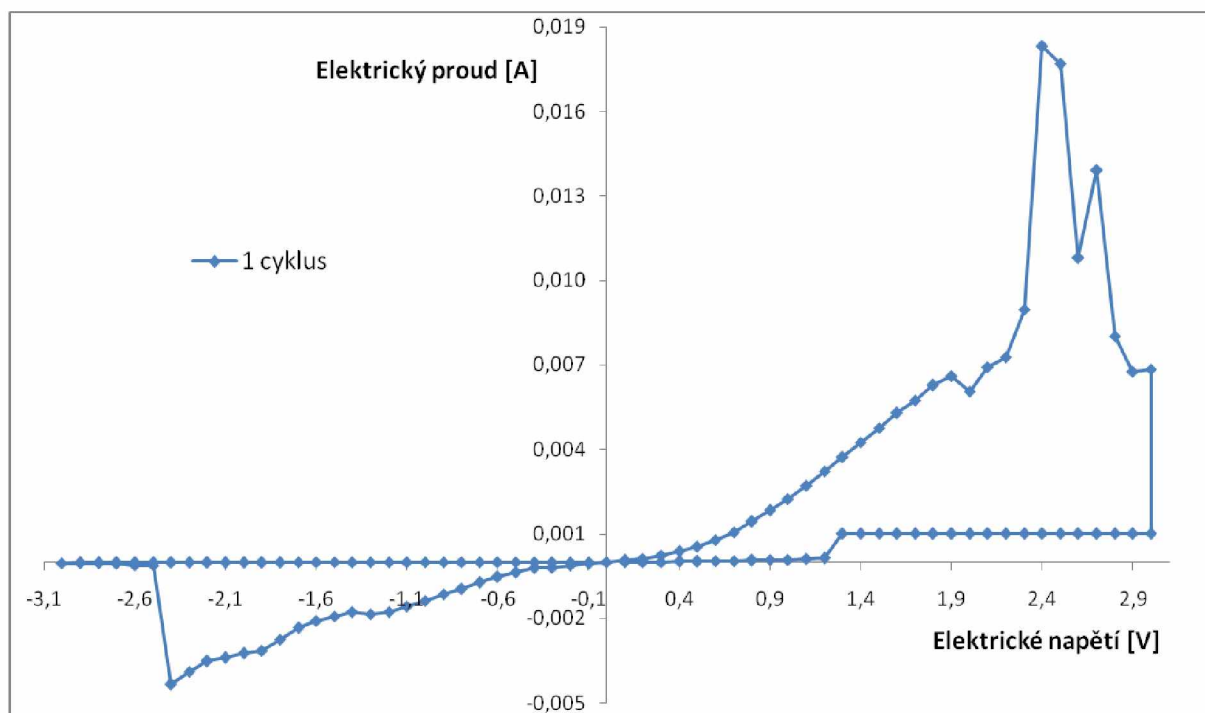


Obrázek 33 - Závislost transmittance na vlnové délce substrátu BK7 a tenkých vrstev všech složení.

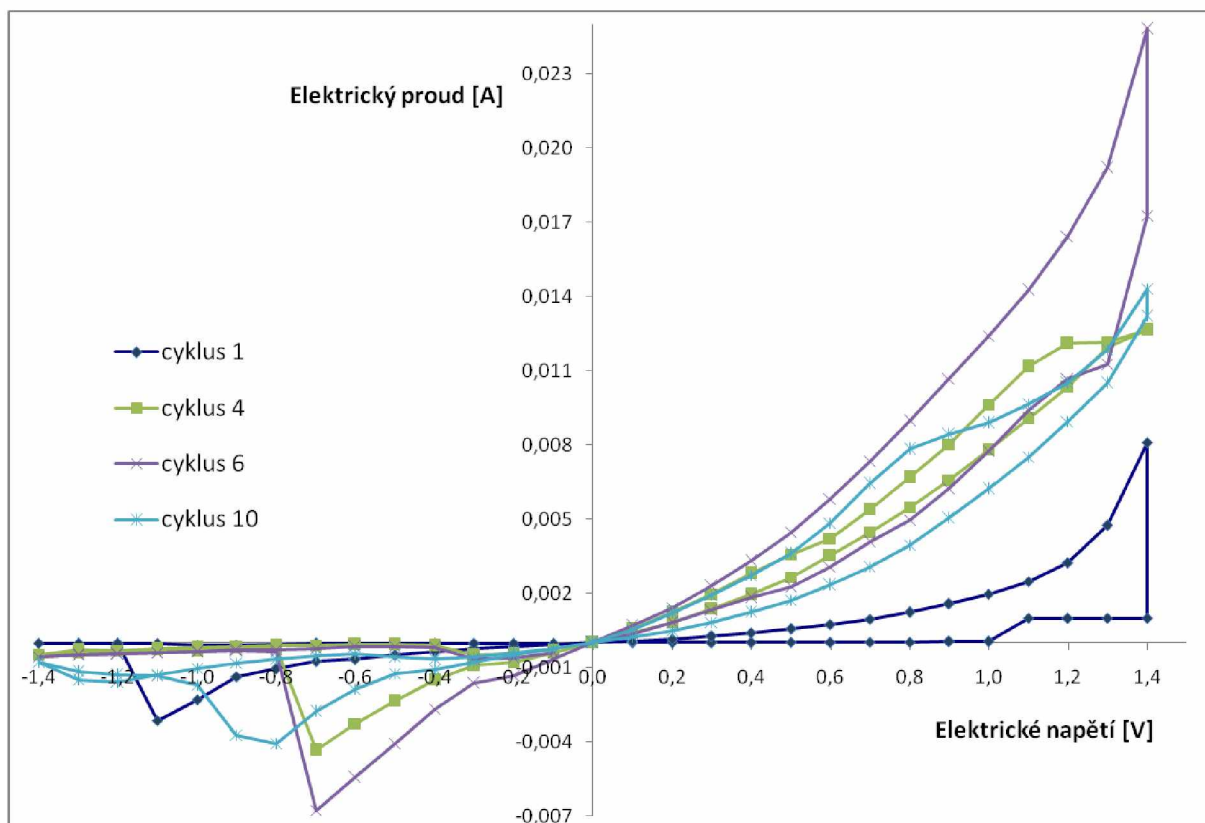
4.7 Odporové spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$

Na Obrázku 34 je uvedena V-A charakteristika jednoho cyklu odporového spínání v tenké vrstvě o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$. Tvar charakteristiky (zejména oblast v ON stavu) je významně ovlivněn faktem, že v tenké vrstvě se tvořilo vodivé propojení poprvé. Po změření V-A charakteristiky jednoho cyklu následovalo měření pro více cyklů, přičemž V-A charakteristika vybraných cyklů odporového spínání v této tenké vrstvě je uvedena na Obrázku 35. V-A charakteristika byla změřena celkem pro 10 cyklů odporového spínání.

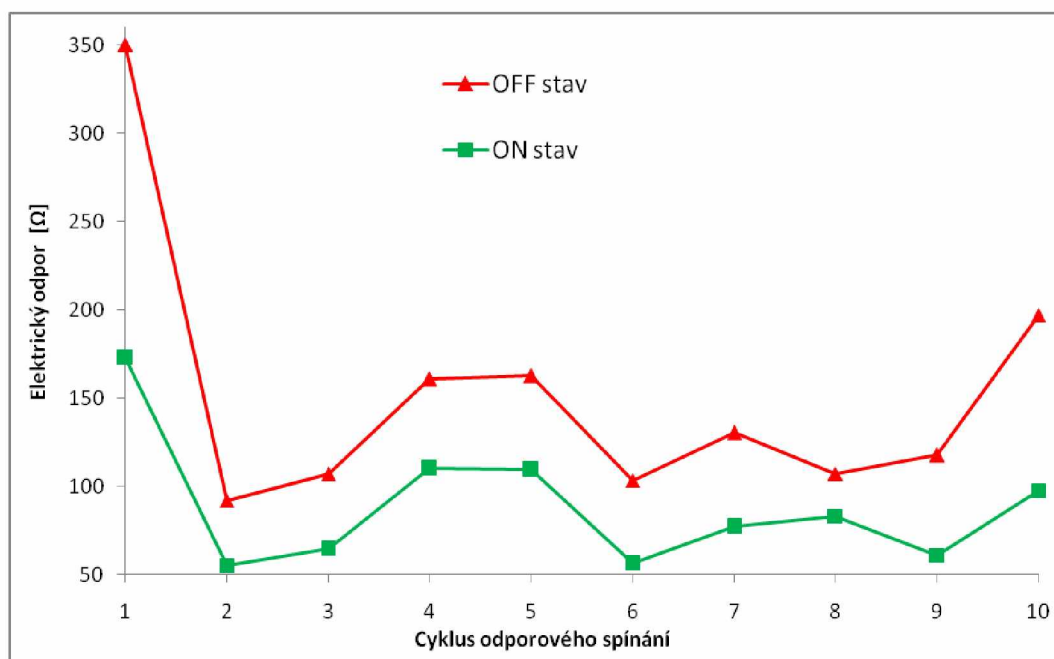
Z jednotlivých cyklů byly dále zjištěny hodnoty odporů ON a OFF stavů, které jsou v závislosti na počtu cyklů uvedeny na Obrázku 36. Z Obrázku 36 je patrné, že nejvyšší poměr odporů R_{OFF}/R_{ON} je při 1. a 10. cyklu, avšak u obou těchto cyklů se poměr pohybuje pouze kolem hodnoty 2. Lze tedy konstatovat, že odporové spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ při daných experimentálních podmínkách (jako je zejména struktura paměťové cely a tloušťka vrstvy chalkogenidu) nevykazuje příliš dobré parametry.



Obrázek 34 - Změřená V-A charakteristika jednoho cyklu odporového spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.



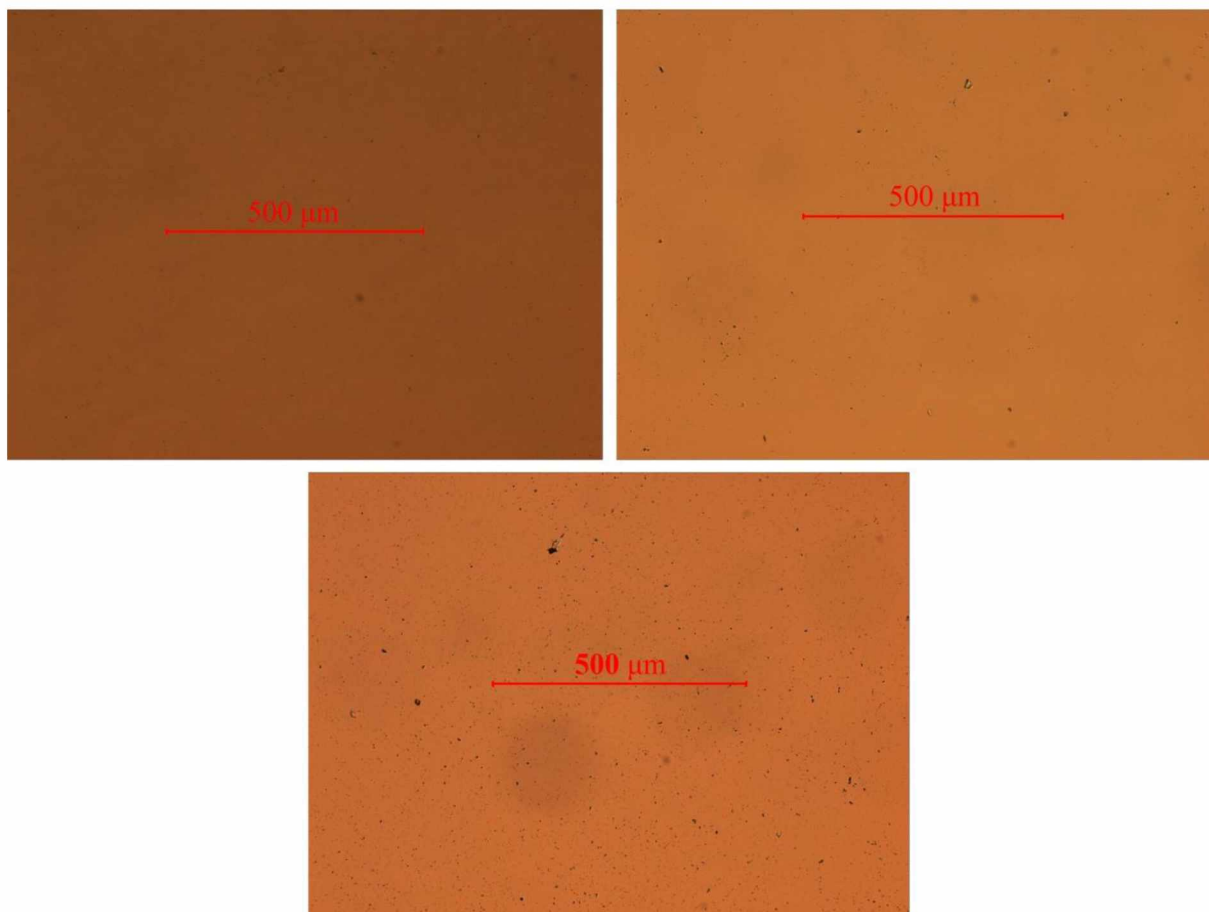
Obrázek 35 - Změřená V-A charakteristika vybraných cyklů odporového spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.



Obrázek 36 - Grafické znázornění hodnot odporů stavů OFF a ON při jednotlivých cyklech odporového spínání v tenké vrstvě $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$.

4.8 Optická mikroskopie

Snímky tenkých vrstev všech tří složení z optického mikroskopu při snímání na průsvit při přiblížení $20\times-0,40$ jsou uvedeny na Obrázku 37. Při daném přiblížení lze pozorovat na všech tenkých vrstvách drobné defekty, dané zejména podmínkami přípravy tenkých vrstev, které jsou dle očekávání nejvýznamnější u tenké vrstvy o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$.

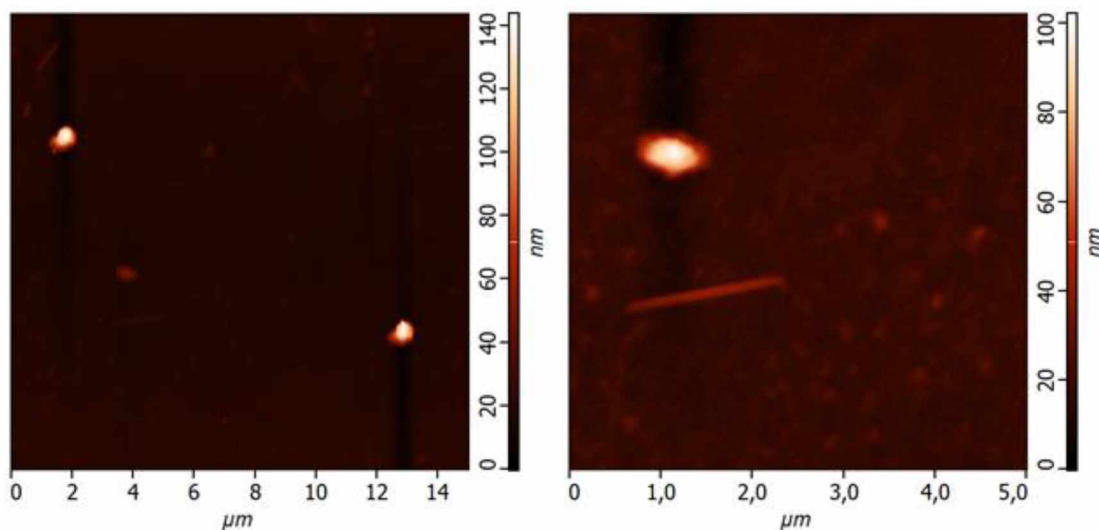


Obrázek 37 - Snímky tenkých vrstev GeSe_3 (nahore vlevo), $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ (nahore vpravo) a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (dole); snímáno na průsvit, přiblížení $20\times-0,40$, měřítko $500\ \mu\text{m}$.

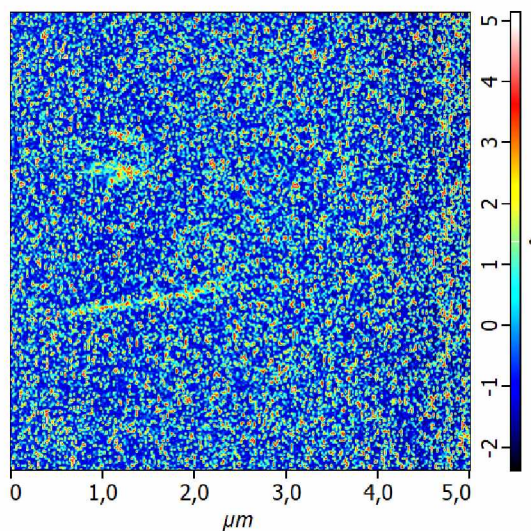
4.9 Mikroskopie atomárních sil

Snímky topografie tenké vrstvy o složení GeSe_3 na plochách 15×15 a $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ jsou uvedeny na Obrázku 38, mapa fázového kontrastu pro zobrazení kumulativních mechanických vlastností (hustota, tuhost a adheze) je pro tuto tenkou vrstvu (z plochy $5\times 5\ \mu\text{m}^2$) uvedena na Obrázku 39. Z topografických snímků (Obrázek 38) jsou zde patrné separované fáze (světlé barvy), které při zobrazení mapy fázového kontrastu (Obrázek 39)

vykazují odlišné mechanické vlastnosti oproti okolní ploše. Lze tedy konstatovat, že tato tenká vrstva není zcela homogenní a přítomné separované fáze lze přiřadit selenu.



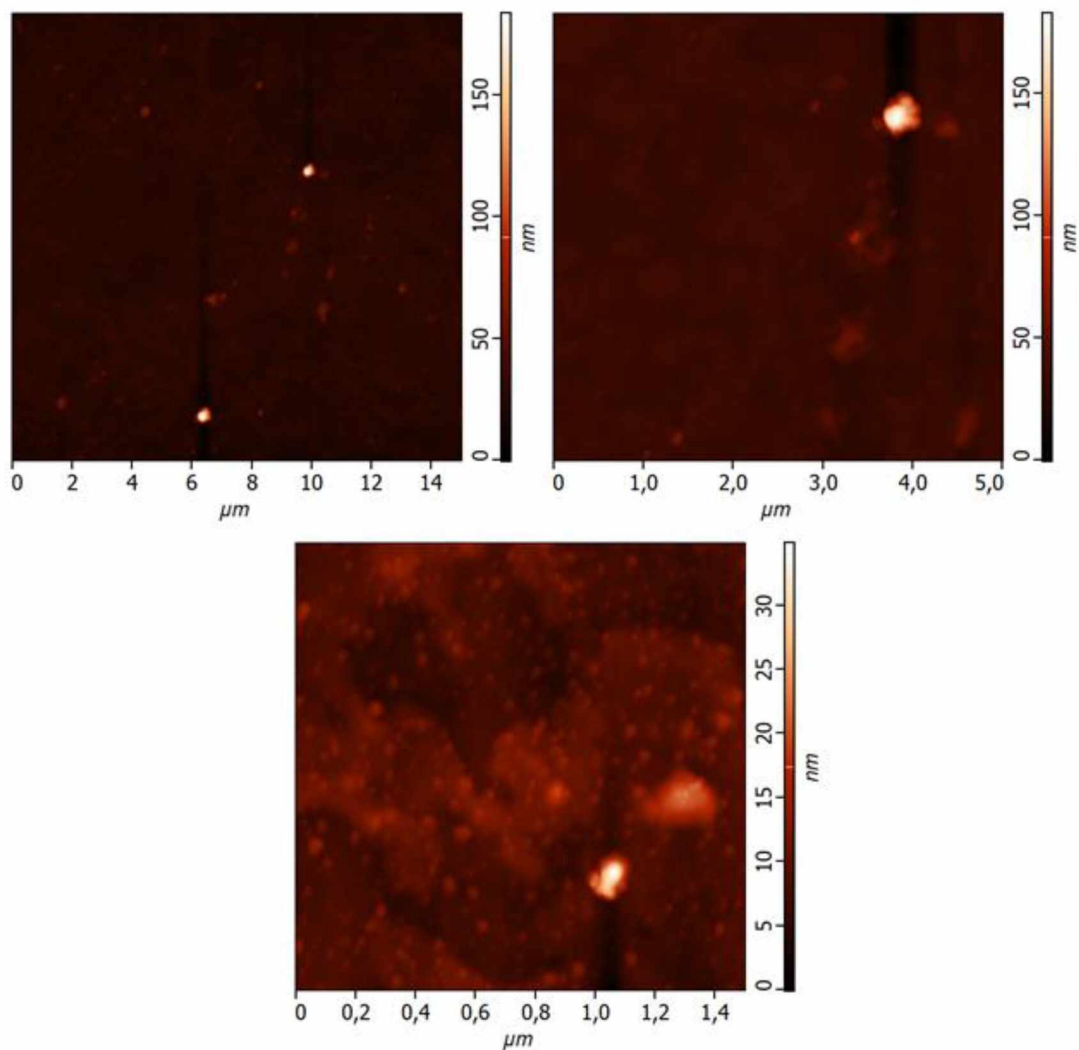
Obrázek 38 - Zobrazení topografie tenké vrstvy GeSe₃ na ploše 15×15 μm² (vlevo) a 5×5 μm² (vpravo).



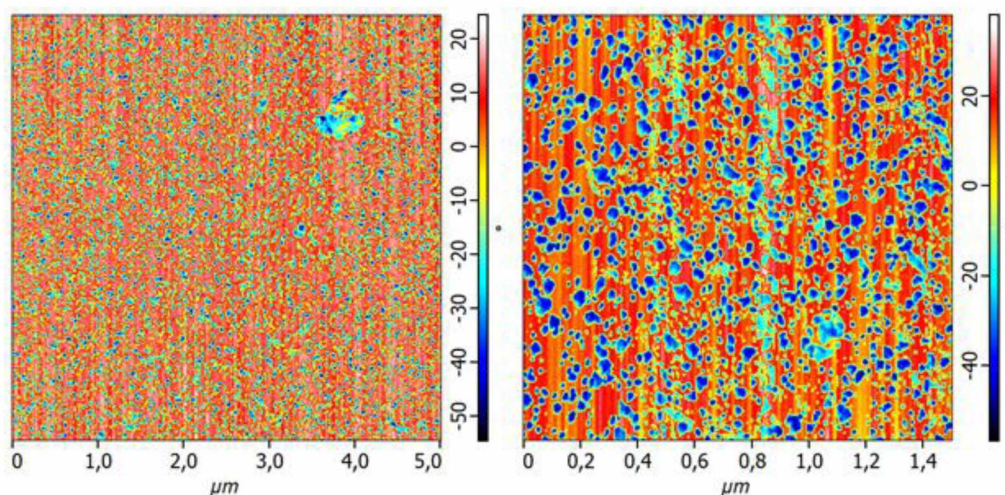
Obrázek 39 - Zobrazení mapy fázového kontrastu tenké vrstvy GeSe₃ na ploše 5×5 μm².

Snímky topografie tenké vrstvy o složení (GeSe₃)₉₅Ag₅ na plochách 15×15, 5×5 a 1,5×1,5 μm² jsou uvedeny na Obrázku 40, mapy fázového kontrastu z ploch 5×5 a 1,5×1,5 μm² jsou pak uvedeny na Obrázku 41. Z topografických snímků (Obrázek 40) jsou zde opět patrné separované fáze, které při přiblížení na ploše 1,5×1,5 μm² nevykazují ostré hrany. Jedná se tedy o amorfní zrna, která mají odlišné chemické složení oproti okolní ploše

(což potvrzuje mapa fázového kontrastu na Obrázku 41 s gradientem v desítkách $^{\circ}$, kdežto v případě tenké vrstvy GeSe_3 to byly pouze jednotky $^{\circ}$). Nehomogenita tenké vrstvy o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ je tak výraznější než u tenké vrstvy o složení GeSe_3 .

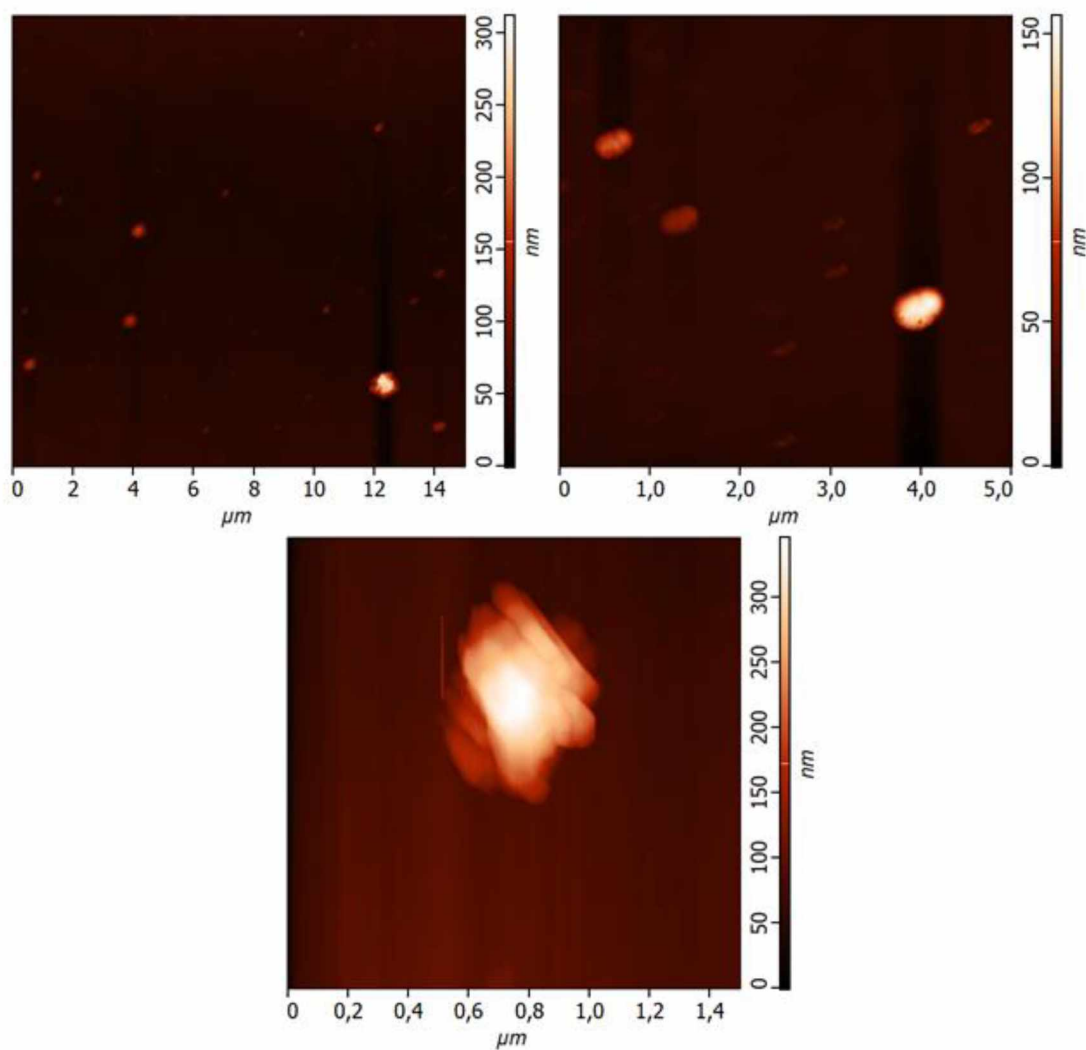


Obrázek 40 - Zobrazení topografie tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ na ploše $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (nahore vlevo), $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (nahore vpravo) a $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (dole).

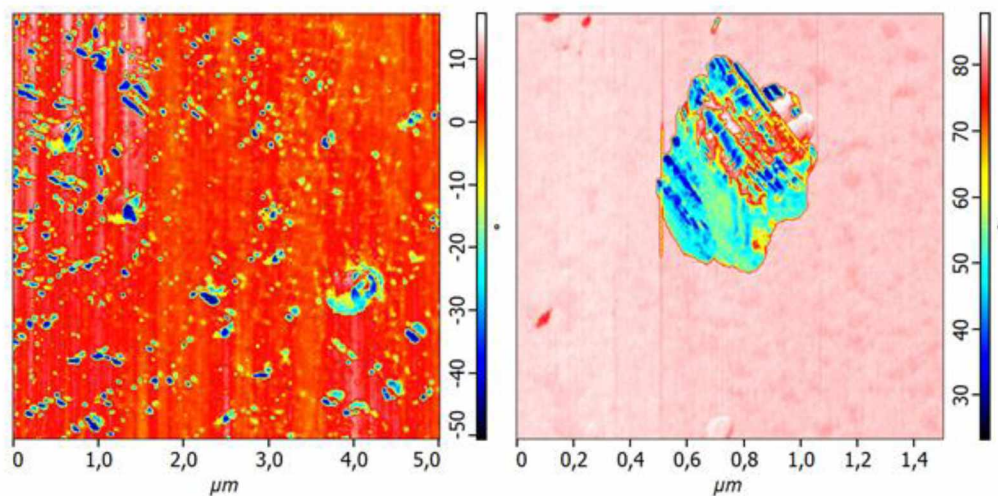


Obrázek 41 - Zobrazení mapy fázového kontrastu tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ na ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (vlevo) a $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (vpravo).

Snímky topografie tenké vrstvy o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ na plochách 15×15 , 5×5 a $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ uvádí Obrázek 42, mapy fázového kontrastu z ploch 5×5 a $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ pak uvádí na Obrázek 43. Topografické snímky této tenké vrstvy (Obrázek 42) opět zaznamenávají přítomnost fázové separace, přičemž po přiblížení na plochu $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ je zde z důvodu ostrých hran prokázána přítomnost krystalu. Tento krystal má výrazně odlišné mechanické vlastnosti (a tedy i chemické složení) oproti svému okolí, přičemž na základě těchto informací a informací týkajících se difraktogramu objemového vzorku $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ (viz kapitola 4.1), lze předpokládat, že tento krystal obsahuje měď. Tenká vrstva o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ je tedy oproti předchozím dvěma tenkým vrstvám nejvíce heterogenní.



Obrázek 42 - Zobrazení topografie tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ na ploše $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (nahore vlevo), $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (nahore vpravo) a $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (dole).



Obrázek 43 - Zobrazení mapy fázového kontrastu tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ na ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (vlevo) a $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (vpravo).

Hrubost tenkých vrstev jednotlivých složení byla stanovena na ploše $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ pomocí hodnoty RMS (střední kvadratické hrubosti), která je matematicky definována jako odmocnina distribucí výšek (nerovností) daného povrchu. Hodnota RMS pro tenkou vrstvu GeSe_3 činí 5,3 nm, pro tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ 5,7 nm a pro tenkou vrstvu $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ je pak hodnota RMS podle očekávání nejvyšší a činí 11,3 nm. [40]

Zde je třeba ještě poznamenat, že výrazná fázová separace a přítomnost krystalické fáze v případě tenké vrstvy o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ je nejspíš důvodem, proč v této tenké vrstvě neproběhlo odporové spínání. Odporové spínání v systému Ge-Se obohaceném o selen a dopovaném mědí však principiálně možné je, jak uvádí literatura [41]. Výrazný rozptyl amorfních, fázově separovaných zrn (zřejmě bohatých na obsah stříbra) v tenké vrstvě o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ je pak nejspíš důvodem, proč v této tenké vrstvě odporové spínání proběhlo.

5 ZÁVĚR

V předkládané diplomové práci jsou prezentovány výsledky charakterizace tenkých vrstev o složení GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ připravených z objemových vzorků metodou PLD. Teoretická část je věnována popisu tenkých vrstev se zaměřením na amorfni chalcogenidy. Dále jsou popsány metody, které byly v experimentální části použity k přípravě tenkých vrstev nejen chalcogenidů, ale i kovů. Následující kapitoly teoretické části vysvětlují jevy, typické právě pro amorfni chalcogenidy dopované přechodnými kovy, kterými jsou zejména difúze, iontová vodivost a jevy s nimi spojené. S přihlédnutím k možným aplikacím těchto tenkých vrstev je též vysvětlen proces odporového spínání. Kromě elektrických jevů a vlastností jsou též popsány optické vlastnosti amorfni chalcogenidů.

Před vlastní depozicí tenkých vrstev byla provedena přímá syntéza objemových chalcogenidů o složení GeSe_3 , $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$, vycházející z prvků vysoké čistoty. Objemové vzorky byly použity jako výchozí materiály pro přípravu tenkých vrstev metodou PLD. Jako substráty byly použity dva typy materiálů, sklo z BK7 a paměťové cely, které jsou podrobněji popsány v experimentální části. Depozice tří různých složení tenkých vrstev byly prováděny při stejných podmínkách, s cílem přípravy vrstev o tloušťkách v rozmezí 100-150 nm. Tenké vrstvy deponované na skle z BK7 byly charakterizovány řadou metod, zatímco na tenkých vrstvách deponovaných na paměťových celách bylo studováno odporové spínání.

Objemové vzorky a tenké vrstvy byly charakterizovány z hlediska struktury a chemického složení. Rentgenovou difrakční analýzou byl zjištěn amorfni charakter objemových vzorků o složení GeSe_3 a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a tenkých vrstev všech tří složení. V objemovém vzorku o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ byla vedle amorfni fáze zaznamenána přítomnost fáze krystalické. Byla provedena elementární analýza objemových vzorků a tenkých vrstev, ze které vyplývá, že chemické složení se po provedené depozici významně nezměnilo. Ramanovou a infračervenou spektroskopií byly identifikovány strukturální jednotky obsažené v objemových vzorcích a v tenkých vrstvách. Přítomnost kovu v objemových vzorcích i v tenkých vrstvách studovaných složení prokazatelně vede ke vzniku chemické vazby mezi daným kovem a selenem. Bylo zjištěno, že depozicí se změnil charakter vibrací tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ u všech odpovídajících složení. Struktura objemových vzorků a tenkých vrstev všech studovaných složení je však z důvodu nadstechiometrického obsahu selenu tvořena především kruhy a řetězci selenu, spolu s tetraedry $\text{GeSe}_{4/2}$.

Optické vlastnosti tenkých vrstev byly studovány pomocí spektroskopické elipsometrie a UV-VIS-NIR spektroskopie. Byly stanoveny hodnoty tloušťek tenkých vrstev, které jsou v souladu s cílem jejich přípravy. Měřením byl též potvrzen vliv obsahu kovu ve studovaných tenkých vrstvách zejména na hodnotu E_g^{opt} a hodnotu indexu lomu, na optickou propustnost a na oblast KAH. Tenká vrstva o složení GeSe_3 s nanosenou tenkou vrstvou stříbra, spolu se samotnými tenkými vrstvami o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ a $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ byly charakterizovány z hlediska schopnosti odporového spínání. Odporové spínání však bylo při daných experimentálních podmínkách zaznamenáno pouze u tenké vrstvy o složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$. Schopnost odporového spínání ve studovaných tenkých vrstvách lze zdůvodnit jejich topografií, zjištěnou pomocí mikroskopie atomárních sil. Bylo zjištěno, že složení GeSe_3 vykazuje mírnou nehomogenitu, danou zejména fluktuací obsahu selenu. Složení $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Ag}_5$ je nehomogenní z důvodu obsahu amorfních zrn obohacených o stříbro. Složení tenké vrstvy $(\text{GeSe}_3)_{95}\text{Cu}_5$ pak vykazuje nejvýznamnější nehomogenitu, danou obsahem krystalické fáze obohacené o měď.

Aplikace studovaných tenkých vrstev směřuje k materiálům určeným pro zápis informací. Pro dosažení příznivějších výsledků odporového spínání je však třeba optimalizovat tento proces a tedy optimalizovat vlastnosti tenkých vrstev, jako je zejména jejich homogenita.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. 2011, New York: Springer Science+Business Media, ISBN 978-1-4419-9509-4.
- [2] M. Frumar, *Chemie pevných látek I: (úvod)*. 1992, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, ISBN 80-85113-41-4.
- [3] J.-L. Adam, X. Zhang, ed., *Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications*. 2014, Cambridge: Woodhead Publishing, ISBN 978-0-85709-345-5.
- [4] O. S. Heavens, *Thin film physics*. 1970, London: Methuen & Co.
- [5] S.-I. Park, Y.-J. Quan, S.-H. Kim, H. Kim, S. Kim, D.-M. Chun, C. S. Lee, M. Taya, W.-S. Chu, S.-H. Ahn, *A review on fabrication processes for electrochromic devices*, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. **3** (2016), p. 397-421.
- [6] P. Kuppusami, G. Balakrishnan, M. Mishra, *Microstructure and Optical Properties of Nano Multilayers of CeO₂/ZrO₂ and Gd₂O₃/CeO₂ Prepared by Pulsed Laser Deposition*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **16** (2016), p. 1-11.
- [7] R. McGregor, *Diffusion and sorption in fibres and films: Volume 1 An introduction with particular reference to dyes*. 1974, London: Academic Press.
- [8] K. W. Kolasinski, *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. 2002, Chichester: John Wiley.
- [9] T. Wagner, *Photo-and Thermally-Induced Diffusion and Dissolution of Ag in Chalcogenide Glasses Thin Film*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. **4** (2002) 3, p. 717 - 727.
- [10] C. P. McHardy, A. G. Fitzgerald, P. A. Moir, M. Flynn, *The dissolution of metals in amorphous chalcogenides and the effects of electron and ultraviolet radiation*, Journal of Physics C: Solid State Physics. **20** (1987), p. 4055-4075.
- [11] R. E. Ghrandi, J. Calas, G. Galibert, M. Averous, *Silver photodissolution in amorphous chalcogenide thin films*, Thin Solid Films. **218** (1992), p. 259-273.
- [12] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid state chemistry: An Introduction*. Vyd. 3. 2005, Boca Raton: Taylor & Francis, ISBN 0-7487-7516-1.

- [13] E. Bychkov, *Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features*, Solid State Ionics. **180** (2009), p. 510-516.
- [14] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel, *Ion Transport in Chalcogenide Glasses: Dynamics and Structural Studies*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. **3** (2001) 3, p. 665-674.
- [15] L. S. R. Kumara, K. Ohara, Y. Kawakita, P. Jóvári, M. Hidaka, N. E. Sung, B. Beuneu, S. Takeda, *Local Structure of Superionic Glass $Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$, $x=0.565$* , The European Physical Journal Conferences. **15** (2011), p. 02007-1-02007-5.
- [16] A. Pradel, N. Frolet, M. Ramonda, A. Piarristeguy, M. Ribes, *Bipolar resistance switching in chalcogenide materials*, Phys. Status Solidi A. **208** (2011) 10, p. 2303-2308.
- [17] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, *Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges*, Adv. Mater. **21** (2009), p. 2632–2663.
- [18] D. Jana, S. Roy, R. Panja, M. Dutta, S. Z. Rahaman, R. Mahapatra, S. Maikap, *Conductive-bridging random access memory: challenges and opportunity for 3D architecture*, Jana et al. Nanoscale Research Letters. **10** (2015), p. 1-23.
- [19] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, M. N. Kozicki, *Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects*, Nanotechnology. **22** (2011), p. 1- 22.
- [20] M. A. Hughes, Y. Fedorenko, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood, S. Hinder, B. Gholipour, D. W. Hewak, T.-H. Lee, S. R. Elliott, R. J. Curry, *Ion-implantation-enhanced chalcogenide-glass resistive-switching devices*, Appl. Phys. Lett. **105** (2014), p. 083506-1-083506-5.
- [21] S. Menzel, U. Böttger, M. Wimmer, M. Salanga, *Physics of the Switching Kinetics in Resistive Memories*, Adv. Funct. Mater. **25** (2015), p. 6306-6325.
- [22] D. Lezal, *Chalcogenide Glasses - Survey and Progress*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. **5** (2003) 1, p. 23-34.
- [23] A. Shaker, A. Zekry, *A New and Simple Model for Plasma- and Doping-Induced Band Gap Narrowing*, Journal of Electron Devices. **8** (2010), p. 293-299.
- [24] I. Sharma, S. K. Tripathi, P. B. Barman, *Influence of composition on the optical band gap in $a-Ge_{20}Se_{80-x}In_x$ thin films*, Chalcogenide Letters. **3** (2006) 12, p. 121-124.

- [25] A. S. Hassanien, A. A. Akl, *Electrical transport properties and Mott's parameters of chalcogenide cadmium sulphoselenide bulk glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids. **432** (2016), p. 471–479.
- [26] T. Netolický, *Syntéza a vlastnosti chalkogenidů GeSe₃ dopovaných stříbrem a mědi*. Bakalářská práce, 2017, Pardubice: FChT Univerzita Pardubice.
- [27] D. Ehrt, *Structure, properties and applications of borate glasses*, Glass Technology. **41** (2000) 6, p. 182-185.
- [28] B. Zhang, *Resistive switching with chalcogenide thin layer*. Disertační práce, 2017, Pardubice: FChT Univerzita Pardubice.
- [29] P. Nemeč, B. Frumarova, M. Frumar, *Structure and properties of the pure and Pr³⁺-doped Ge₂₅Ga₅Se₇₀ and Ge₃₀Ga₅Se₆₅ glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids. **270** (2000), p. 137-146.
- [30] P. Boolchand, M. Jin, D. I. Novita, S. Chakravarty, *Raman scattering as a probe of intermediate phases in glassy networks*, Journal of Raman Spectroscopy. **38** (2007), p. 660-672.
- [31] M. Olivier, J. C. Tchahame, P. Nemeč, M. Chauvet, V. Besse, C. Cassagne, G. Boudebs, G. Renversez, R. Boidin, E. Baudet, V. Nazabal, *Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x glasses*, Optical Materials Express. **4** (2014) 3, p. 525-540.
- [32] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac, G. Errandonea, C. Sebenne, *Raman scattering and local order in Ge_xSe_{1-x} glasses for 1/3 ≤ x ≤ 1/2*, Journal de Physique. **38** (1977), p. 1493-1498.
- [33] M. Mitkova, M. N. Kozicki, *Ag-photodoping in Ge-chalcogenide amorphous thin films—Reaction products and their characterization*, Journal of Physics and Chemistry of Solids. **68** (2007), p. 866-872.
- [34] J. Orava, T. Kohoutek, T. Wagner, Z. Cerna, M. Vlcek, L. Benes, B. Frumarova, M. Frumar, *Optical and structural properties of Ge-Se bulk glasses and Ag-Ge-Se thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids. **355** (2009), p. 1951-1954.
- [35] V. P. Izvekov, M. Koós, I. K. Somogyi, *Structure and photoluminescence of the a-Ge_xSe_{1-x} system*, Journal of Non-Crystalline Solids. **59&60** (1983), p. 1011-1014.

- [36] G. J. Ball, J. M. Chamberlain, *Infrared structural studies of Ge_ySe_{1-y} glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids. **29** (1978), p. 239-248.
- [37] N. Abdellaoui, F. Starecki, C. Boussard-Pledel, Y. Shpotyuk, J-L. Doualan, A. Braud, E. Baudet, P. Nemeč, F. Chevirié, M. Dussauze, B. Bureau, P. Camy, V. Nazabal, *Tb^{3+} doped $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65-x}Te_x$ ($x = 0-37.5$) chalcogenide glasses and fibers for MWIR and LWIR emissions*, Optical Materials Express. **8** (2018) 9, p. 2887- 2900.
- [38] J. Reyes, E. Márquez, J. B. Ramírez-Malo, C. Corrales, J. Fernández-Peña, P. Villares, R. Jiménez-Garay, *Optical constants of thermally evaporated amorphous $GeSe_3$ thin films*, Journal of Materials Science. **30** (1995), p. 4133-4137.
- [39] M. Frumar, T. Wagner, *Ag doped chalcogenide glasses and their applications*, Current Opinion in Solid State and Materials Science. **7** (2003), p. 117-126.
- [40] B. R. Kumar, T. S. Rao, *AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. **7** (2012) 4, p. 1881-1889.
- [41] R. Soni, P. Meuffels, A. Petraru, M. Weides, C. Kügeler, R. Waser, H. Kohlstedt, *Probing Cu doped $Ge_{0.3}Se_{0.7}$ based resistance switching memory devices with random telegraph noise*, Journal of Applied Physics. **107** (2010) 2, p. 024517-1-024517-10.