

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava a vlastnosti tenkých vrstev Ga-Sb-Te

Bc. Patricie Absatzová

Diplomová práce

2020

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Patricie Absatzová**  
Osobní číslo: **C18523**  
Studijní program: **N3441 Polygrafie**  
Studijní obor: **Polygrafie**  
Téma práce: **Příprava a vlastnosti tenkých vrstev Ga-Sb-Te**  
Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

### Zásady pro vypracování

1. Seznamte se s literárně dostupnými informacemi o tenkých vrstvách systému Ga-Sb-Te a získané informace přehledně zpracujte.
2. Metodou magnetronového naprašování připravte tenké vrstvy systému Ga-Sb-Te.
3. Určete základní fyzikální vlastnosti připravených tenkých vrstev.
4. Výsledky analyzujte, diskutujte a vyvoďte adekvátní závěry.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 29. 6. 2020

Patricie Absatzová

## Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala především svému vedoucímu práce prof. Ing. Petru Němcovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu, trpělivost, vstřícnost a odborné vedení diplomové práce. Rovněž chci poděkovat Ing. Tomáši Halenkovičovi, Ph.D., Ing. Janu Gutwirthovi, Ph.D., za pomoc při depozici vzorků. Děkuji také Ing. Magdaléně Gorylové za pomoc a cenné rady při psaní této diplomové práce. Dále bych ráda v poděkování zmínila doc. Ing. Marka Boušku, Ph.D., který zpřístupnil a zajistil proměření všech vzorků na SEM. Děkuji mé milé rodině, bez které by studium nebylo možné.

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



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

  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

## **ANOTACE**

Cílem předložené práce je příprava a následná charakterizace tenkých vrstev Ga-Sb-Te, které mají potenciál pro využití jako paměti s fázovou změnou.

Teoretická část práce se zabývá popisem paměťových materiálů s fázovou změnou, systémem Ga-Sb-Te a následně metodami pro přípravu tenkých vrstev. Experimentální část práce se věnuje naprašování tenkých vrstev GaSb, GaTe, Te za použití jedné katody a vícekatodovému naprašování tenkých vrstev Ga-Sb-Te. V návaznosti na přípravu tenkých vrstev byla provedena charakterizace vzorků. K charakterizaci chemického složení a studiu morfologie byl použit skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem. Informace o povrchu vrstev poskytla mikroskopie atomárních sil. Dále byla využita rentgenová difrakční analýza, sloužící ke zjištění fázového stavu vrstev. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu byla použita pro zjištění optických vlastností a tloušťky vrstev. Tloušťky vrstev byly ověřeny pomocí profilometru.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Amorfní chalcogenidy, Ga-Sb-Te, vícekatodové naprašování, tenké vrstvy

## **ANNOTATION**

The aim of this work is the preparation and characterization of Ga-Sb-Te thin films, which have the potential for use as phase change memories.

The theoretical part deals with phase change materials, Ga-Sb-Te system and describes the methods used for the preparation of thin films. Experimental part of the work is devoted to the sputtering of GaSb, GaTe, Te thin films and co-sputtering of Ga-Sb-Te thin films. Following the fabrication of thin films, the characterization of the samples was performed. Scanning electron microscopy with an energy-dispersive X-ray analyzer was used for the characterization of chemical composition and morphology. Atomic force microscopy was used to obtain the information about layer's surface. Furthermore, X-ray diffraction analysis was used to determine the phase state of the layers. Variable angle spectroscopic ellipsometry was employed to assess the optical properties and thicknesses of the films. Thicknesses of the films were verified using a profilometer.

## **KEYWORDS**

Amorphous chalcogenides, Ga-Sb-Te, co-sputtering, thin films

# Obsah

<b>1. TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>15</b>
1.2. <i>Aplikace chalkogenidových skel a amorfních chalkogenidů</i> .....	15
1.2.1. Optické disky .....	16
1.2.2. PCRAM (phase change random access memory) paměti .....	17
1.3. <i>Materiály s fázovou změnou (Phase Change Materials)</i> .....	18
1.4. <i>Amorfní a krystalický stav pevné látky</i> .....	20
1.5. <i>Běžně využívané materiály s fázovou změnou</i> .....	22
1.6. <i>Systém Ga-Sb</i> .....	23
1.7. <i>Systém Ga-Sb-Te</i> .....	24
1.8. <i>Metody přípravy tenkých chalkogenidových vrstev</i> .....	26
1.8.1. Chemické depozice par .....	27
1.8.2. Fyzikální metody depozice par .....	27
1.8.3. Naprašování .....	28
1.8.4. Vícekatodové naprašování .....	30
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>32</b>
2.1. <i>Příprava tenkých vrstev</i> .....	32
2.2. <i>Použité experimentální metody</i> .....	34
2.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX) .....	35
2.2.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	36
2.2.3. Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	38
2.2.4. Spektroskopická elipsometrie .....	40
2.2.5. Profilometrie .....	44
<b>3. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>46</b>
3.1. <i>Depozice z jednotlivých terčů</i> .....	46
3.2. <i>Depozice tenkých vrstev požadované tloušťky a složení</i> .....	47



3.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX) .....	48
3.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	52
3.5. Mikroskopie atomárních sil .....	55
3.6. Spektrální elipsometrie .....	59
3.6.1 Jednokatodové naprašování .....	61
3.6.2 Dvoukatodové naprašování .....	65
3.7. Profilometrie .....	69
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>70</b>
<b>POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>72</b>

## Seznam obrázků

Obrázek 1	Jednotlivé vrstvy optického disku CD, CD-R a CD-RW. Převzato z [6].	17
Obrázek 2	Schéma procesu fázových změn. Převzato z [5].	20
Obrázek 3	Schéma nukleačního procesu (vlevo) a růstu krystalů (vpravo). Převzato z [9].	20
Obrázek 4	Ukázka ternárních diagramů systému Ga-Sb-Te. Převzato z [13, 24].	26
Obrázek 5	Schéma RF magnetronového naprašování. Převzato a upraveno z [18].	29
Obrázek 6	Schéma tří katodového naprašování. Převzato z [27].	31
Obrázek 7	Vícekomorový depoziční systém MPE600 (Plassys-Bestek)	33
Obrázek 8	Schématické rozložení jednotlivých substrátů na držáku depozičního zařízení	34
Obrázek 9	Interakce elektronů se vzorkem. Převzato a upraveno z [62].	36
Obrázek 10	Schématické znázornění difrakce rentgenového záření v krystalu. Převzato a upraveno z [27].	37
Obrázek 11	Schéma mikroskopu atomárních sil. Převzato a upraveno z [57].	39
Obrázek 12	AFM přístroj Solver next (NT-MDT, Moskva, Rusko)	40
Obrázek 13	Schématické znázornění elipsometrie s rotujícím analyzátozem (a) a rotujícím kompenzátozem (b). Převzato a upraveno z [60].	41
Obrázek 14	Stanovení optické šířky zakázaného pásu energií dle Taucze (extrapolací lineární části závislosti k nule) pro vybrané chalcogenidové systémy. Převzato z [39].	43
Obrázek 15	Profilometr Tencor P-7. Převzato z [75]	44
Obrázek 16	Závislost depoziční rychlosti na elektrickém výkonu pro terče GaSb, GaTe a Te.	47
Obrázek 17	SEM snímky jednodotodově naprašovaných vrstev GaSb 20 W (a), GaTe 20 W (b), Te 20 W (c) se zvětšením 4000×	49
Obrázek 18	SEM snímky jednodotodově naprašovaných vrstev Te 15 W se zvětšením 4000× (a), 8000× (b), 12000× (c) a 16000× (d)	50
Obrázek 19	Ternární diagram Ga-Sb-Te s vyznačeným složením naprašovaných tenkých vrstev	51
Obrázek 20	SEM snímky tenkých vrstev $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$ (a), $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$ (b), $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$ (c), $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$ (d), $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$ (e), $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$ (f)	52
Obrázek 21	Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev GaSb 20 W, 15 W, 10 W s depoziční dobou 60 min.	53
Obrázek 22	Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev GaTe 20 W, 15 W, 10 W s depoziční dobou 60 min.	53

Obrázek 23	Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev Te .....	54
Obrázek 24	Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev Ga-Sb-Te.....	55
Obrázek 25	AFM snímky tenkých vrstev deponovaných z jednoho terče (velikost snímků $5 \times 5 \mu\text{m}$ ): GaTe <sub>20</sub> W (a), GaTe <sub>15</sub> W (b), GaTe <sub>10</sub> W (c).....	56
Obrázek 26	AFM snímky tenkých vrstev deponovaných z jednoho terče (velikost snímků $5 \times 5 \mu\text{m}$ ): Te <sub>20</sub> W (a), Te <sub>15</sub> W (b).....	57
Obrázek 26	AFM snímky tenkých vrstev deponovaných z jednoho terče (velikost snímků $5 \times 5 \mu\text{m}$ ): Te <sub>10</sub> W (c), Te <sub>5</sub> W (d).....	58
Obrázek 27	AFM snímky naprašovaných tenkých vrstev (velikost snímků $5 \times 5 \mu\text{m}$ ): Ga <sub>48,0</sub> Sb <sub>52,0</sub> (a), Ga <sub>49,5</sub> Sb <sub>39,0</sub> Te <sub>11,5</sub> (b), Ga <sub>48,2</sub> Sb <sub>29,6</sub> Te <sub>22,2</sub> (c), Ga <sub>49,0</sub> Sb <sub>19,6</sub> Te <sub>31,4</sub> (d), Ga <sub>51,9</sub> Sb <sub>6,5</sub> Te <sub>41,6</sub> (e), Ga <sub>53,1</sub> Te <sub>46,9</sub> (f).....	59
Obrázek 28	Spektrální závislost $\Delta$ na vlnové délce pro úhly dopadu $50^\circ$ , $60^\circ$ a $70^\circ$ (vrstva GaSb 20 W) .....	60
Obrázek 29	Spektrální závislost $\Psi$ na vlnové délce pro úhly dopadu $50^\circ$ , $60^\circ$ a $70^\circ$ (vrstva GaSb 20 W) .....	60
Obrázek 30	Taucův graf vrstvy GaTe 10 W.....	61
Obrázek 29	Závislost indexu lomu na vlnové délce jednodotově naprašovaných vrstev.....	64
Obrázek 30	Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce jednodotově naprašovaných vrstev.....	64
Obrázek 31	Závislost indexu lomu na vlnové délce naprašovaných vrstev .....	67
Obrázek 32	Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce naprašovaných vrstev .....	67
Obrázek 35	Určení tloušťky vrstvy GaSb (20 W) pomocí profilometru .....	69

## Seznam tabulek

Tabulka 1	Vývoj PCM. Přejato z [43] .....	23
Tabulka 2	Parametry depozic naprášených z jednoho terče .....	46
Tabulka 3	Parametry depozic tenkých vrstev požadované tloušťky a složení .....	48
Tabulka 4	Chemické složení jednokatodově naprášených vrstev GaSb a GaTe ( $\pm 1$ at. %).	49
Tabulka 5	Chemické složení naprášených tenkých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe ( $\pm 1$ at. %) .....	51
Tabulka 6	Naměřené hodnoty RMS drsnosti jednokatodově naprášených vrstev .....	56
Tabulka 7	Průměrné naměřené hodnoty RMS drsnosti pro skeny $5 \times 5$ nm vícekatodových naprášených vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe .....	58
Tabulka 8	Optické vlastnosti určené pomocí elispometrie ( $Eg^{opt}$ , index lomu pro 405 nm), MSE a povrchová nerovnost jednokatodově naprášených vrstev GaSb, GaTe, Te s různým el. výkonem (W) .....	62
Tabulka 9	Optické vlastnosti ( $Eg^{opt}$ , index lomu pro 405 nm), MSE a povrchová nerovnost tenkých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe .....	66

## Seznam zkratek a značek

AFM	mikroskopie atomárních sil
AIST	Ag-In-Sb-Te
BD	blu-ray disk
CD	kompaktní disk
CD-R	kompaktní disk s možností zápisu
CD-ROM	kompaktní disk pro čtení
CD-RW	přepisovatelný kompaktní disk
CL model	Cody-Lorentz model
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DC	stejnoseměrný proud
DFT	metoda kvantového mechanického modelování
DTA	diferenční termická analýza
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DVD	digitální optický datový nosič
DVD-R	digitální datový nosič s možností zápisu
DVD-RAM	přepisovatelný digitální datový nosič
DVD-ROM	digitální datový nosič pro čtení
DVD-RW	přepisovatelný digitální datový nosič
$E_p$	elektrické pole popsané pomocí vlny rovnoběžné s rovinou dopadu
$E_s$	elektrické pole popsané pomocí vlny kolmo k rovině dopadu
$E_g^{opt}$	optická šířka zakázaného pásu energií
FIR	vzdálená infračervená oblast elektromagnetického záření
GST	Ge-Sb-Te
HD	vysoké rozlišení
$k$	extinkční koeficient
MIR	střední infračervená oblast elektromagnetického záření
MSE	střední kvadratická chyba
$n$	index lomu
NIR	blízká infračervená oblast elektromagnetického záření
PCM	materiál s fázovou změnou
PCRAM	paměť s náhodným přístupem

PMC	paměťový materiál s fázovou změnou
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze
RAE	elipsometr s rotujícím analyzátozem
RCE	elipsometr s rotujícím kompenzátozem
RF	radiofrekvenční
RMS	střední kvadratická hodnota drsnosti
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
STM	skenovací tunelovací mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
UV	ultrafialové elektromagnetické záření
VIS	viditelné elektromagnetické záření
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
$T_x$	teplota krystalizace
XRD	rentgenová difrakční analýza
$\alpha$	absorpční koeficient
$\psi$	poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku
$\Delta$	fázový rozdíl mezi $E_p$ a $E_s$
$h\nu$	energie fotonu
$\lambda$	vlnová délka

## ÚVOD

Chalkogenidová skla jsou materiály vykazující několik mimořádných vlastností. Mezi ně patří zejména vysoká optická propustnost v infračervené oblasti spektra a vysoký index lomu. Oblast využití je v optice (optická vlákna, čočky, hranoly, zesilovače optického signálu), optoelektronice (CD, DVD, Blu-ray disky, PC-RAM) či elektronice (fotovoltaické panely).

Některé chalkogenidové slitiny podléhají po zahřátí rychlé a reverzibilní přeměně mezi krystalickou a amorfní fází. Tyto materiály se označují jako „Phase Change Materials“ nebo-li materiály s fázovou změnou. Jednotlivé stavy (amorfní, krystalický) lze velice snadno rozlišit pomocí odlišných optických a elektrických vlastností. Počátky výzkumu optických paměťových médií s fázovou změnou sahají do roku 1968 (Ovshinsky).

Slitiny Ga-Sb-Te, jimž je věnována tato práce obecně vykazují velmi vysokou teplotu krystalizace, vysoký elektrický kontrast a nízké teploty tání. Jako paměťová média mají tenké vrstvy systému Ga-Sb-Te značný potenciál díky nižšímu resetovacímu proudu.

Teoretická část této práce se zabývá popisem materiálů s fázovou změnou, systémem Ga-Sb-Te a následně metodami pro přípravu tenkých vrstev. Pro depozici vrstev byla použita technika RF magnetronového naprašování. Experimentální část práce se tedy věnuje přípravě jednokatodově naprášených vrstev GaSb, GaTe, Te a vícekatodově naprášeným tenkým vrstvám Ga-Sb-Te a dále použitým metodám charakterizace deponovaných vrstev.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1. Chalkogenidová skla

Prvky chalkogenů se nacházejí v 16. skupině periodické soustavy prvků. Chalkogenidová skla lze připravit kombinací chalkogenů (S, Se, Te) s vhodnými prvky ze 13., 14., či 15. skupiny periodické soustavy prvků (As, Ga, Ge, In, Sb, Si, Sn a další) [1]. Chalkogenidová skla jsou amorfním, izotropním materiálem. Vznikají fázovou přeměnou z kapalně nebo plynné fáze a postrádají pravidelné krystalické uspořádání. Vykazují několik mimořádných vlastností (zejména vhodných pro optoelektronické aplikace). Mezi významné charakteristiky chalkogenidových skel patří jejich optická propustnost ve střední infračervené oblasti spektra v závislosti na složení skla. Mezi další význačné optické vlastnosti amorfních chalkogenidů patří vysoké hodnoty indexu lomu a častá fotocitlivost. Elektrické vlastnosti amorfních chalkogenidů jsou značně ovlivněny strukturálními defekty, jež mohou tyto vlastnosti ovlivňovat více než příměsi. Z dalších charakteristik je třeba věnovat pozornost teplotě skelného přechodu  $T_g$ , teplotě krystalizace  $T_x$ , a teplotě tání  $T_m$  [2].

Chalkogenidová skla mohou být tvarována jako optické čočky či optická vlákna. Amorfní chalkogenidy mohou být rovněž připraveny ve formě tenkých vrstev.

## 1.2. Aplikace chalkogenidových skel a amorfních chalkogenidů

Chalkogenidová skla a amorfní chalkogenidy jsou široce využívanými materiály. Velký komerční význam mají jako záznamový materiál v prepisovatelných optických discích, které jsou podrobněji popsány v kapitole 1.2.1. Novějším zástupcem je technologie paměti s náhodným přístupem (PCRAM), který bude podrobněji diskutován v kapitole 1.2.2. Paměťové materiály na bázi chalkogenidů využívající fázové změny jsou podrobněji diskutovány v kapitole 1.5 [3].

Dále jsou zmíněné materiály využívány v oblasti optických prvků (čočky, difrakční mřížky, detektory, vlnovody, hranoly, optické obvody a další) a v optických vláknech pracujících v infračervené oblasti vlnových délek [3]. Materiály na bázi chalkogenidů dále mohou plnit funkci aktivního materiálu ve fotovoltaických panelech, např. systémy Cu-In-Se, Cu-In-Ga-Se apod. Mohou být rovněž použity jako aktivní materiál PMC (programmable metallization cell) pamětí, např. systémy Ag-Ge-S, Ag-Ge-Se.



Chalkogenidová skla dotována ionty vzácných zemin jsou perspektivními materiály pro optické zesilovače, lasery a senzory pracující v blízké a střední infračervené oblasti spektra. Pro praktické použití v environmentálních, biomedicínských a dalších aplikacích jsou tvarovány do formy optických vláken [3].

Chalkogenidová skla na bázi telluru mají nejširší oblast optické propustnosti v infračervené oblasti, následují skla na bázi selenu a síry. Přesahuje-li obsah telluru více než 70 mol. %, vykazují tyto skla vysokou tendenci ke krystalizaci a je obtížné je tvarovat jako optická vlákna. Pro dosažení dostatečné stability sklovitého stavu je nezbytné přidat do materiálů na bázi Te větší množství Se. Vhodným materiálem je sklo se složením  $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$  ( $T_g = 137 \text{ }^\circ\text{C}$ ), označované jako TAS sklo, které je díky svým kovalentním vazbám velmi stabilní a jeho termomechanické vlastnosti jej umožňují snadno tvarovat do podoby optických vláken [3].

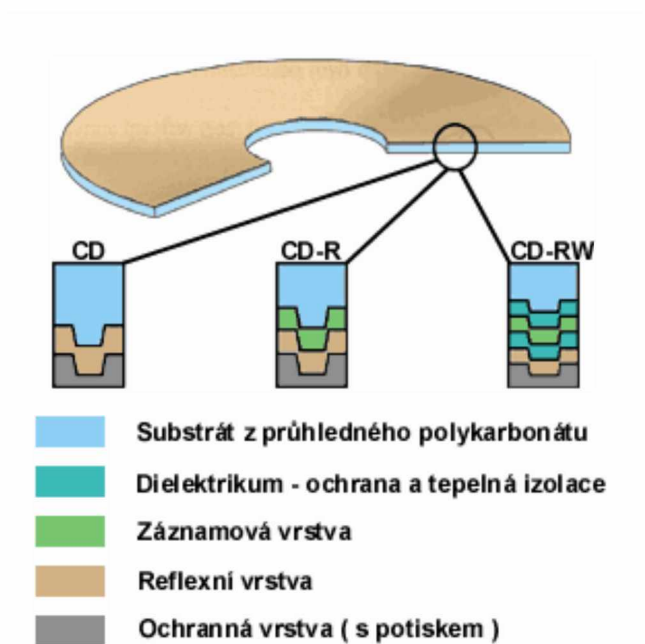
### 1.2.1. Optické disky

Od počátečních výzkumů optických úložišť započatých v 50. a 60. letech 20. století až dosud byly vyvinuty tři generace optických médií (CD, DVD, Blu-ray). První generací představenou již v roce 1982 je kompaktní paměť CD-ROM disk (Read-Only Memory) určená pouze pro čtení. V následujících letech byla paměť nově přizpůsobena pro zápis a opakované čtení, označována jako CD-R. Poslední modifikací CD je prepisovatelná paměť CD-RW [4]. Jednorázové optické disky se využívají hlavně za účelem trvalého ukládání informací, například pro archivní účely či lékařské záznamy [4]. Optické CD disky byly primárně určeny pro distribuci audio záznamu. Pro zápis na disk se využívá laser s vlnovou délkou 780 nm [5]. Rozdílná struktura mezi jednotlivými typy CD disků je zobrazena na obr. 1. Záznamová vrstva u prepisovatelného CD disku, na níž dochází k fázové změně je vložena mezi dvě dielektrické vrstvy. Její tloušťka je řádově 10 nm [3].

Druhou generací je digitální univerzální disk DVD určený pro distribuci videa. DVD disky jsou podobné CD diskům, mají však až sedmkrát větší kapacitu dat a také odlišnou technologii záznamu informace na disk. Ke čtení a zápisu dat využívají červený laser s mnohem kratší vlnovou délkou než pro CD disky (650 nm). Existují tři typy DVD obdobně jako u CD. Prvním typem je DVD-ROM, disk určený pouze pro čtení, dále DVD-R pro jednorázový zápis a opakované čtení a nakonec DVD-RAM a DVD-RW s možností prepisovatelné aplikace.

Třetí generací jsou Blu-ray disky (BD) uvedené na trh roku 2003 disponující vysokým rozlišením záznamu videa v HD kvalitě. Data na disku jsou díky využití modrofialového laseru

s vlnovou délkou 405 nm uložena na menším prostoru, čímž se na disk se stejnou velikostí vejde mnohem více než na CD či DVD disky. Z toho vyplývá, že při použití laserových diod s kratší vlnovou délkou lze zvýšit hustotu záznamu na optickém disku. Výše zmíněné přepisovatelné disky jsou založeny na technologii optického záznamu využívající materiály s fázovou změnou [4].



Obrázek 1 Jednotlivé vrstvy optického disku CD, CD-R a CD-RW. Převzato z [6].

### 1.2.2. PCRAM (phase change random access memory) paměti

Paměť s náhodným přístupem je v případě využití materiálů na bázi chalkogenidů označena pro paměť založenou na elektrickém přepínání mezi amorfni a krystalickou fází umožňující opakované čtení i zápis. Ačkoli byl její princip demonstrován již v 60. letech minulého století, technologie byla vyvinuta teprve před několika lety. K tomu přispěl zejména objev rychle krystalizujících materiálů, umožňujících krystalizovat za méně než 100 ns. Mezi tyto materiály patří chalkogenidy Ge-Sb-Te a Ag-In-Sb-Te, které jsou podrobněji diskutovány v kapitole 1.5.

Pro technologii PCRAM je vyžadována také existence tzv. prahového přepínání, jenž umožňuje existenci dvou samostatných režimů napětí paměti pro čtení a programování (pod a nad prahovým napětím) [5]. Čtecí proud musí být dostatečně nízký, aby nedošlo k narušení buňky v amorfni fází. Pokud je proud příliš vysoký, může dojít k částečné rekrystalizaci PCM [4].

Mezi další důležité vlastnosti materiálů pro aplikace PCRAM patří rychle a opakovaně měnit dvě fáze pomocí působení elektrických impulsů [7]. To znamená, že PCM musí podstoupit opakované tavení a následné tuhnutí, aniž by se jednotlivé komponenty materiálu s fázovou změnou od sebe segregovaly [4].

Dlouhodobé uchování dat v těchto pamětech není závislé na připojení k elektrickému zdroji. Životnost dat v modulu bez elektrického napětí se odhaduje na 300 let (při zachování podmínek okolní teploty do 85 °C) a je omezena degradací GST vrstvy [7].

V oblasti energeticky nezávislé paměti v současné době dominuje technologie flash paměti, a to díky jejím nízkým nákladům a vyšší spolehlivosti. Současný vývoj paměti usiluje o stále zmenšování velikosti zařízení při zvyšování jeho kapacity [7].

### **1.3. Materiály s fázovou změnou (Phase Change Materials)**

Některé chalkogenidové slitiny podléhají po zahřátí rychlé a reverzibilní přeměně mezi krystalickou a amorfni fází [8]. Tyto materiály se označují jako „Phase Change Materials“ nebo-li materiály s fázovou změnou. Od objevu reverzibilní krystalizace amorfni filmů koncem 60. let a začátkem 70. let bylo těmto materiálům věnováno mnoho pozornosti. Chalkogenidové materiály s fázovou změnou se vyznačují širokou škálou jedinečných vlastností [4]. Již zmíněné stavy (krystalickou a amorfni fází) lze velice snadno rozlišit pomocí odlišných optických a elektrických vlastností [8].

Jak již bylo zmíněno výše, materiály s fázovou změnou jsou využívány jako vrstva obsahující data v prepisovatelném optickém záznamu (CD-RW, DVD-RW a Blu-Ray disk) a nověji jsou využívány také pro aplikace v elektrických paměťových zařízeních s fázovou změnou s náhodným přístupem (PCRAM – Phase Change Random Access Memory) [11].

Data uložená v paměťovém zařízení by neměla být náhodně ztracena v průběhu času, důležitým parametrem je tedy dostatečná stabilita. Další požadavek kladený na materiály s fázovou změnou je vysoká rychlost prepisování záznamu, což znamená, že rekrystalizační proces musí probíhat rychle [4]. Kombinovat rychlou krystalizaci a dobrou tepelnou stabilitu v úzkém teplotním intervalu je obtížné, protože zvyšující se rychlost krystalizace obvykle snižuje stabilitu amorfni fáze [9]. Maximální rychlost přenosu dat dosažitelná na prepisovatelném optickém úložišti je značným způsobem ovlivněna rychlostí fázového přechodu PCM. Klíčovým parametrem je vysoký kontrast (optický nebo elektrický) mezi amorfni a krystalickým stavem [4]. Reverzibilní fázový přechod lze iniciovat opticky i elektricky. K návratu do amorfniho stavu je možno využít krátké intenzivní laserové pulzy [4].

Při výběru vhodného materiálu pro přepisovatelný optický disk s fázovou změnou je třeba se zaměřit na řadu faktorů, jako je cyklovatelnost čtení a zápisu (velký počet reverzibilních přechodů), rychlost a teplota krystalizace  $T_x$ , teplota tání  $T_m$ , [4], rychlost amorfizace [5], tepelná stabilita amorfni fáze, optické konstanty a tepelná vodivost [4].

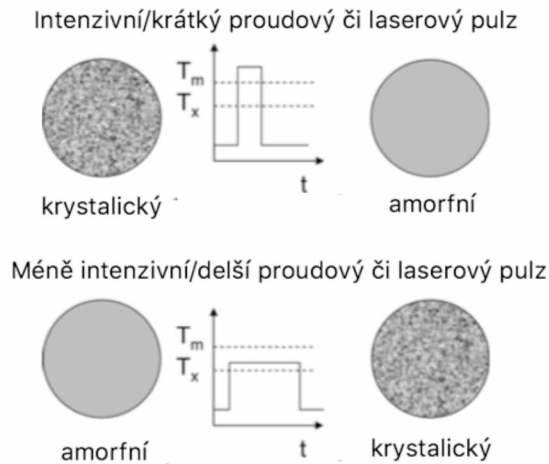
Jedním z důležitých parametrů tenkých vrstev materiálů s fázovou změnou je jejich tloušťka. V souhrnné publikaci [5] bylo zjištěno, že teploty krystalizace se zvyšují, když tenké vrstvy mají tloušťku nižší než 10–15 nm. Doba potřebná k přeskupení atomů materiálu během krystalizace, tedy rychlost krystalizace se mění v závislosti na složení materiálu s fázovou změnou a jeho fyzikálních vlastnostech [4].

Ve studii [12] byla u tenkých vrstev  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  s tloušťkami v rozmezí 60 až 350 nm měřena tepelná vodivost, z které bylo zjištěno, že při zmenšování tloušťky filmu byla podstatně snížena tepelná vodivost pro obě fáze (amorfni, krystalická). Výše zmíněná tepelná vodivost u materiálů s fázovou změnou značně ovlivňuje tepelnou odezvu média s fázovou změnou na impuls elektrického proudu [5].

Rovněž optické konstanty se mění s tloušťkou tenké vrstvy [5]. Jejich hodnota se zvyšuje se pro nižší hodnoty tlouštěk tenkých vrstev, jak bylo ukázáno ve studii [20], kde byly pomocí elipsometrie určeny optické konstanty ( $n$ ,  $k$ ) tenké vrstvy  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ .

Doba amorfizace je určena časem potřebným k zahřívání materiálu nad jeho teplotu tání  $T_m$ . Z dostupných studií lze tvrdit, že teplota tání  $T_m$  se obecně snižuje při zmenšování tloušťky tenké vrstvy [5]. Teplota tání musí být dostatečně nízká, aby mohl být materiál roztaven energií použitého laseru.

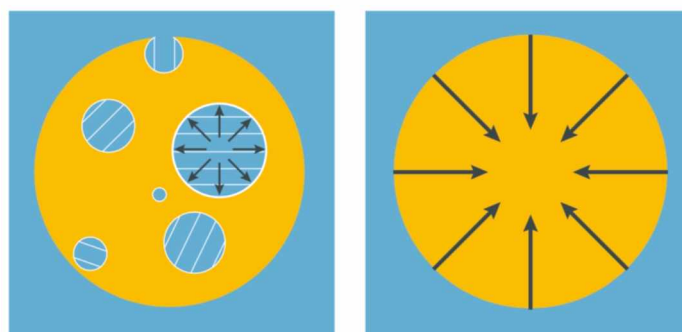
Materiál musí být zvolen tak, aby byl schopný absorbovat ve viditelné nebo blízké infračervené oblasti. Existuje mnoho materiálů s fázovou změnou. V současných přepisovatelných optických discích patří mezi hlavní používané PCM slitiny na bázi Ge-Sb-Te a Ag-In-Sb-Te [4]. Důležitou charakteristikou PCM je schopnost přepínat mezi dvěma fázovými stavy nejen pomocí energie laserového pulzu, ale také pomocí elektrických impulsů [17]. Schéma procesu přepínání mezi fázovými stavy je zobrazen na obr. 2., kde  $T_x$  je teplota krystalizace a  $t$  je čas [5]. Na obr. 2 nahoře lze vidět, že k zahřátí krystalického materiálu nad jeho teplotu tání, která je pro typicky používané materiály v PCRAM kolem 400 °C, se použije intenzivní a krátký proudový či laserový pulz. Tento pulz slouží k rychlému roztavení materiálu, který následně také rychle chladne a výsledný materiál je tak amorfni. Delší a méně intenzivní proudový či laserový pulz, kterým je amorfni materiál zahřát nad  $T_x$ , vede k zpětnému přepnutí z amorfniho do krystalického stavu. Tento fázový přechod je znázorněn na obr. 2 níže.



Obrázek 2 Schéma procesu fázových změn. Převzato z [5].

#### 1.4. Amorfnní a krystalický stav pevné látky

Výše zmíněné fázové stavy mají odlišné charakteristiky. Krystalický stav má uspořádané seskupení atomů a vyznačuje se vysokou elektrickou vodivostí [4, 11]. Obvykle je energeticky výhodnější než amorfnní stav. Amorfnní (sklovitý) stav se vyznačuje neuspořádaným seskupením atomů. Má nepravidelné a neperiodické rozložení rovnovážných poloh atomů [4, 16]. Amorfnní stav je charakteristický nízkou elektrickou vodivostí [11, 16]. Krystalizačnímu procesu dominuje buď nukleace nebo růst krystalů [15]. Rozdíl mezi těmito procesy je schematicky znázorněn na obr. 3 [9].



Obrázek 3 Schéma nukleačního procesu (vlevo) a růstu krystalů (vpravo). Převzato z [9].

Zahřátí nad krystalizační teplotu  $T_x$  ale zároveň nad teplotu tání  $T_m$  s pomalým chlazením vede k vytvoření krystalické fáze. Při tvorbě amorfnní fáze by měl být materiál zahřán na teplotu vyšší než teplota tání  $T_m$  a poté rychle ochlazen pod teplotu skelného přechodu  $T_g$ . Teplota krystalizace  $T_x$  je důležitou vlastností materiálu s fázovou změnou, má zásadní vliv na

uchovávání dat a tepelnou stabilitu. Pravděpodobnost nukleace (a tím i rychlost krystalizace) může být ovlivněna několika způsoby. Rychlost krystalizace se zvyšuje se zvyšující se tloušťkou vrstvy materiálů se změnou fáze [4].

V závislosti na chemickém složení krystalizačních center se mechanismus krystalizace rozděluje na homogenní a heterogenní. Při homogenní krystalizaci je složení vznikajících krystalizačních center totožné se složením základního materiálu. Krystalizační centra při heterogenní krystalizaci jsou jiného systému, než je základní materiál. Vznikající krystalizační centra následně katalyzují krystalizaci celého systému [23]. K tomuto procesu patří i krystalizace zapříčiněná mechanickými nečistotami [23, 29]. Heterogenní mechanismus více vystihuje proces krystalizace v reálných systémech a probíhá častěji [23].

Teplota krystalizace  $T_x$  a teplota tání  $T_m$  jsou parametry lišící se v závislosti na složení a rozměrech materiálu [23, 17]. Ve studii [17] bylo pozorováno snížení teploty tání  $T_m$  u velmi tenkých filmů PCM. Při snížení tloušťky tenkých vrstev se mírně zvyšuje elektrický odpor v obou fázích [17]. Teplotu krystalizace  $T_x$  je možné určit několika způsoby. Jelikož při změně fáze dochází ke skokovým změnám určitých parametrů, je možné  $T_x$  určit z naměřených fyzikálních parametrů tenké vrstvy, jako je například elektrická vodivost. Mezi jednu z dalších metod k určení  $T_x$  patří diferenční termická analýza (DTA) [23].

Materiály s fázovou změnou využívají velkého rozdílu elektrického odporu (nebo optických konstant) mezi amorfni a krystalickou fází. Amorfni fáze v materiálech s fázovou změnou vykazuje vysoký elektrický odpor, krystalická fáze naopak někdy dosahuje o několik řádů nižší odpor [5].

Optická reflektivita výše zmíněných stavů se taktéž liší. Amorfni stav vykazuje nízkou optickou reflektivitu, krystalický stav je naopak charakteristický vysokou optickou reflektivitou [5].

V prepisovatelných optických discích zmíněných v kapitole 1.2.1 je zápis a následné mazání dosaženo změnami ve struktuře PCM [4]. Rekrystalizace je obvykle řádově rychlejší než doba první krystalizace nadeponovaných amorfni filmů. Doba rekrystalizace značí opakovatelnost cyklu mezi dvěma fázemi, což je důležitým parametrem pro posouzení kvality materiálu pro PCM [17]. Snižovat spolehlivost čtení dat a počet cyklů zápisu PCM média mohou mikrotrhliny vznikající opakovaným tavením, krystalizací a amorfizací PCM [4].

Na materiály s fázovou změnou je kladena řada požadavků, jako například vysoká rychlost fázového přechodu indukovaného nanosekundovým laserovým či napěťovým pulsem [16]. Dále je nezbytné, aby PCM při pokojové teplotě vykazovaly dlouhou stabilitu amorfniho stavu, nejméně několik desítek let [16, 17].

## 1.5. Běžně využívané materiály s fázovou změnou

Výzkum paměťových materiálů s fázovou změnou fakticky započal v roce 1968, kdy Ovshinsky objevil schopnost reverzibilní transformace mezi amorfni a krystalickou fází vícesložkových chalcogenidů [21]. První slitiny mající tuto vlastnost disponovaly relativně nízkými rychlostmi krystalizace [16].

V roce 1987 se Yamada a kol. zabývali studiem slitin podél pseudobinární linie GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [3]. Objevili vhodnost slitin GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [4] a Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> pro využití v optickém záznamu zejména díky jejich dlouhodobé stabilitě a vysoké rychlosti krystalizace [31]. Materiál se složením Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> byl využíván jako komerční materiál pro optické ukládání dat v CD a DVD běžně dostupných na trhu [3].

Studiem relevantní literatury lze soudit, že v oblasti materiálů s fázovou změnou se uplatňují zejména chalcogenidové sloučeniny na bázi telluru. Mezi nejběžněji využívané materiály s fázovou změnou, které byly úspěšně použity pro optické ukládání dat patří systémy na bázi Ge-Sb-Te (GST) a Ag-In-Sb-Te (AIST).

V rámci GST materiálů jsou široce používané stechiometrické kompozice podél pseudobinární linie GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Při pohybu podél této linie od GeTe směrem k Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> klesá teplota přechodu z amorfni do metastabilní kubické krystalické fáze přibližně z 150 °C na 100 °C. Materiál se s klesající teplotou potřebnou na fázovou změnu stává méně stabilním, a po určitém čase může dojít ke krystalizaci amorfniho materiálu při pokojové teplotě [43, 44].

Proces krystalizace je u GST materiálů řízen nukleací, jejíž proces je schematicky znázorněn na obr. 3. Krystalizace řízená nukleací je potvrzena pořízením snímků z transmisního elektronového mikroskopu (TEM), zobrazených ve studii [9], na kterých lze po zahřátí pozorovat znatelný kontrast s okolím kvůli rozdílu ve velikost zrn a jejich orientaci [9].

Jako další příklad jedné z mnoha studií systému GST je možno uvést práci [32], kde byly připraveny a charakterizovány materiály Ge<sub>1</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>1</sub> s konstantním poměrem Ge a Te, ale měnícím se obsahem Sb. Tenké vrstvy byly připraveny vícekatodovým naprašováním z Ge-Te a elementárních Sb terčů. Tyto materiály byly zkoumány z hlediska užitečnosti pro aplikace v PCM. Nejkratší dobu krystalizace mezi studovanými slitinami ve studii [32] vykazovaly slitiny bohaté na Sb, např. Ge<sub>1</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>1</sub> (~ 20 ns) nebo čistý GeTe [32].

AIST patří také mezi materiály vykazující fázovou změnu, přičemž u něho lze (podobně jako u GST) reverzibilně přepínat mezi krystalickým a amorfniím stavem. Slitiny Ag-In-Sb-Te jsou široce využívanými materiály pro záznamovou vrstvu v prepisovatelném kompaktním disku (CD-RW) a digitálním univerzálním prepisovatelném disku (DVD-RW). Informace na

disku jsou zaznamenány pomocí vysoce intenzivních laserových pulzů jako amorfni skvrny na krystalickém pozadí [33]. Jako příklad jedné z mnoha studií systému AIST je možno uvést práci Changa a Choua [33], kde byl pozorován průběh krystalizace indukovaný laserem na optickém disku na bázi Ag-In-Sb-Te. Další studie slitin na bázi Ag-In-Sb-Te [34-36] se zabývají mechanismy fázové změny a mikrostrukturami systémů.

Proces krystalizace je u AIST řízen růstem, jehož proces je schematicky znázorněn na obr. 3. Krystalizace růstem je potvrzena pořízením snímků z TEM, které nevykazují žádný kontrast, což poukazuje na hladký růst krystalů z okrajů [9].

V tabulce 1 je vyobrazena časová osa vývoje PCM od roku 1971 do roku 2004. Po roce 2004 byl výzkum zaměřen na celou řadu dalších materiálů, např. na dotaci GST materiálů mnoho dalšími prvky, např. C (RF sputtering) [24], Al (RF) [24], Ti (DC) [51], Ni (DC/RF) [52], Cu (DC/RF) [53], Se (DC) [55], Zr (DC/RF) [50], Sn (RF) [59], nebo Bi (DC [24], RF [59]). V posledních letech byla pozornost věnována také systému Ga-Sb-Te, který je podrobně diskutován v kapitole 1.7.

Tabulka 1 Vývoj PCM. Převzato z [43]

<b>Rok</b>	<b>Struktura</b>
1971	Te-Ge-Sb-S
1974	Te-Ge-As
1983	Te-Ge-Sn-O
1985	Ge-Se-Ga
1986	Te-Ge-Sn-Au, Sb <sub>2</sub> Se, In-Se, GeTe, Bi-Se-Sb, Pd-Te-Ge-Sn
1987	GeTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Sb, Ge-Sb-Te-Pd, Ge-Sb-Te-Co, Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
1988	In-Sb-Te, In <sub>3</sub> SbTe <sub>2</sub>
1989	GeTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Sb, Ge-Sb-Te-Pd, Ge-Sb-Te-Co, Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
1991	Ag-In-Sb-Te
2001	Ge-In-Sb-Te
2004	Ge-In-Sn-Te

## 1.6. Systém Ga-Sb

Binární tenké amorfni vrstvy gallium-chalkogenu (Ga-Ch) byly zkoumány ve studii. Ve srovnání s jinými systémy, například na bázi As-Ch vykazují vrstvy Ga-Ch lepší mechanické vlastnosti a vyšší tepelnou stabilitu [38].



Ve studii [45] byl studován binární systém Ga-Sb, který je současně předmětem mnoha dřívějších studií. Stechiometrické i nestechiometrické kompozice systému Ga-Sb se jeví jako potenciálně využitelné pro PCRAM. Byly pozorovány doby a teploty krystalizace a optický či elektrický kontrast tenkých vrstev Ga-Sb. Vzorokly tenkých vrstev a jejich odlišné kompozice byly připraveny vícekatodovým naprašováním z terčů GaSb a Sb. Byla prokázána klesající teplota krystalizace se zvyšujícím se obsahem Sb. Samotný elementární Sb je při pokojové teplotě krystalický, s výjimkou velmi tenkých filmů umožňujících stabilizaci amorfni fáze. Z hlediska vyhodnocení elektrických vlastností byl zjištěn největší elektrický kontrast pro GaSb v poměru (36:64), který však s dalším přidavkem Sb klesal. Ačkoli (jak bylo uvedeno výše) elementární Sb je obecně známý pro svou krystalizaci při pokojové teplotě, bylo ukázáno, že doba krystalizace slitin Ga-Sb se zvyšovala se zvyšujícím se obsahem Sb.

Hodnota elektrického kontrastu stechiometrického GaSb představuje typické chování materiálu s fázovou změnou, jež vykazuje vysoký odpor v amorfni fázi a nízký odpor ve fázi krystalické [45].

Ve studii [30] bylo zkoumáno krystalizační chování v závislosti na tloušťce vrstev se složením  $\text{Ga}_{16}\text{Sb}_{84}$ . Tloušťka vrstev se pohybovala v rozpětí 3 až 100 nm. Bylo zjištěno, že při změně tloušťky od 100 nm do 20 nm se teplota krystalizace  $T_x$  téměř nemění (233–236 °C). Elektrický odpor studovaných amorfni tenkých filmů  $\text{Ga}_{16}\text{Sb}_{84}$  vykazoval při pokojové teplotě velmi vysokou hodnotu, která se při zmenšující tloušťce vrstev řádově zvyšuje. S rostoucí teplotou se elektrický odpor studovaných tenkých vrstev mírně zmenšuje. Prudký pokles následně nastává při dosažení krystalizační teploty  $T_x$  [30].

## 1.7. Systém Ga-Sb-Te

Tenke vrstvy systému Ga-Sb-Te patří mezi materiály s fázovou změnou [8]. Jak již bylo uvedeno, jedná se o materiály měnící snadno a rychle svoji fázi, krystalickou a amorfni, v závislosti na atomovém uspořádání, přičemž obě fáze vykazují výrazný rozdíl v optických a elektrických vlastnostech [4]. Slitiny Ga-Sb-Te obecně vykazují velmi vysokou teplotu krystalizace, vysoký elektrický kontrast a nízké teploty tání [8, 19]. Jako paměťová média mají tenke vrstvy systému Ga-Sb-Te značný potenciál díky nižšímu resetovacímu proudu [19]. Obecně lze konstatovat, že slitiny na bázi Sb-Te s příměsí Ga patří mezi nejrychleji krystalizující materiály s fázovou změnou [13].

Materiály na bázi Sb-Te mají zároveň vysokou rychlost krystalizace [19], která se obecně se zvyšujícím se obsahem Sb zvyšuje [4]. Nicméně materiály s vysokou rychlostí

krystalizace vykazují nízkou stabilitu amorfni fáze a také vyšší hodnoty šumu záznamového média, proto jsou do materiálů s fázovou změnou běžně přidávány příměsi za účelem zlepšení stability amorfni fáze. Bylo prokázáno, že Ga jako příměs vede k zvýšení teploty krystalizace  $T_x$  při zachování vysoké rychlosti krystalizace [13].

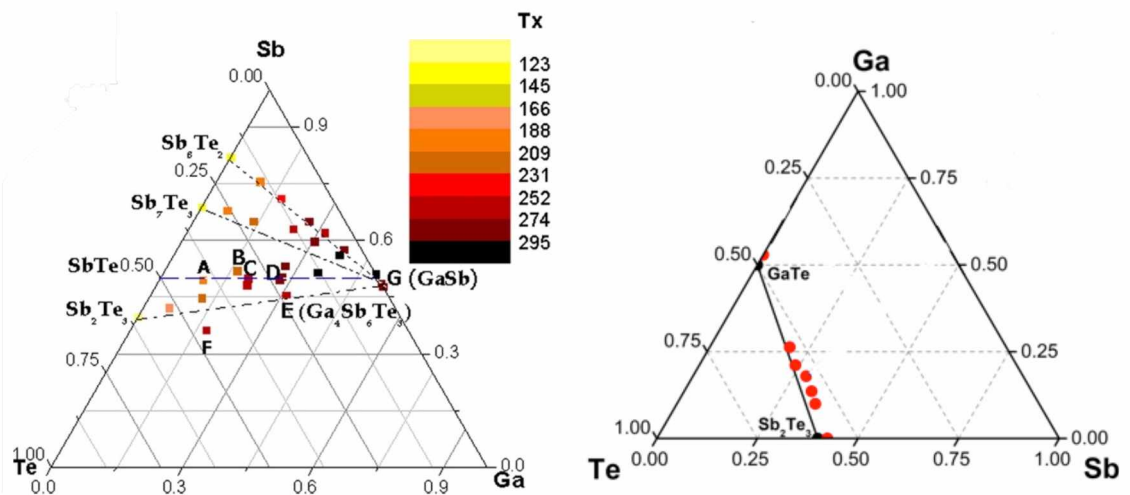
Nízkou teplotní stabilitu materiálů na bázi Sb lze zvýšit přidáním Ge a Te, avšak je tím snížena rychlost krystalizace. Se zvyšujícím se obsahem Ga se zvyšuje nejen krystalizační teplota, ale také poměr  $T_x/T_m$ , čímž se zlepšuje schopnost amorfizace a teplotní stabilita [19]. Bylo ukázáno, že u dopovaných materiálů s fázovou změnou na bázi Sb-Te se doba krystalizace zkracuje v pořadí Ag > Ge > In > Ga > Sn.

Z doposud známých studií tenkých vrstev v ternárním systému Ga-Sb-Te vyplývá, že nejvyšší teplotu krystalizace mají tenké vrstvy GaSb. Stechiometrický GaSb má dále velmi vysokou rychlost krystalizace, vysoký odpor v krystalickém stavu, avšak velmi nízký elektrický kontrast [13]. Je tedy zřejmé, že zvýšením obsahu GaSb lze teplotu krystalizace tenkých vrstev Ga-Sb-Te zvýšit. Kinetika krystalizace tenkých amorfni vrstev systému Ga-Sb-Te byla detailně studována v práci [10] pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), jejíž výsledky prokazují, že krystalizační teplota vzrůstá se zvyšujícím se obsahem GaSb. Rovněž se zvyšuje aktivační energie krystalizace [10].

Obecně lze říci, že materiály mající nízkou krystalizační teplotu vykazují nízkou stabilitu a materiály s vyšší krystalizační teplotou vykazují vyšší stabilitu, vyšší teplotu tání a také mají vyšší resetovací proud během amorfizace [19].

Paměť s náhodným přístupem s fázovou změnou (PCRAM) vychází z fázového přechodu indukovaného elektrickými pulzy. V paměťové buňce se změny fáze materiálu označují jako SET (krystalizace) a RESET (amorfizace). Na základě srovnání elektrického odporu krystalických vrstev  $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{Sb}_5$  a  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  bylo ukázáno, že vrstva obsahující gallium je snadněji amorfizována než slitina s obsahem Ge [31]. Systémy na bázi Ga-Sb-Te byly zkoumány ve studiích [10, 19, 14, 42]. V nich bylo zjištěno, že sloučenina  $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{Sb}_5$  vykazuje vynikající tepelné vlastnosti a extrémně rychlý fázový přechod [31].

Je zřejmé, že studiu tenkých vrstev systému Ga-Sb-Te je v poslední době věnována pozornost. Cheng (2011) se detailně zabýval krystalizačním chováním tenkých vrstev ternárního systému Ga-Sb-Te. Na obr. 4 vlevo je uveden ternární diagram Ga-Sb-Te s vyznačeným složením použitých terčů ( $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ , GaSb) a studovaných tenkých vrstev, přičemž tyto jsou rozlišeny svou barvou v závislosti na hodnotách  $T_x$  (data z různých publikací [19, 13, 14]).



Obrázek 4 Ukázka ternárních diagramů systému Ga-Sb-Te. Převzato z [13, 24].

Studiem ternárních vrstev Ga-Sb-Te se v poslední době zabývá i Katedra polygrafie a fotofyziky Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Výzkum se soustředil na přípravu a charakterizaci tenkých vrstev Ga-Sb-Te připravených technikou RF magnetronového naprašování s využitím terčů GaTe a  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , které jsou zobrazeny na ternárním diagramu Ga-Sb-Te (obr. 4 vpravo). Černé body představují složení terčů, červené body pak výsledné složení jednotlivých naprašených vrstev. Pomocí elipsometrie byly zjištěny vysoké hodnoty optického kontrastu (při vlnové délce 405 nm), které jsou srovnatelné či vyšší než pro ternární systém Ge-Sb-Te. Byla ukázána možnost využití naprašených tenkých vrstev systému Ga-Sb-Te jako materiálu pro aplikace v oblasti paměti s fázovou změnou [37].

## 1.8. Metody přípravy tenkých chalcogenidových vrstev

Jak je zřejmé z předchozích kapitol, pro aplikace PCM se využívají tenké chalcogenidové vrstvy. Příprava tenkých vrstev amorfních chalcogenidů se realizuje pomocí různých depozičních technik. Tenká vrstva není samonosná, proto využívá jako podporu určitý substrát, na kterém je nanášena. Před samotnou depozicí musí být povrch substrátu dostatečně vyčištěn a zbaven všech nečistot [54].

Procesy nanášení tenkého filmu lze rozdělit do dvou hlavních skupin, a to na metody fyzikální depozice par (PVD z angl. Physical Vapour Deposition) a chemické depozice par (CVD z angl. Chemical Vapour Deposition) [54]. Každá technika má své výhody a omezení. Mezi parametry ovlivňující strukturu tenké vrstvy patří kromě chemického složení zejména rychlost nanášení (depoziční rychlost) a teplota substrátu [22].

### 1.8.1. Chemické depozice par

Chemické metody využívají směs chemicky reaktivních plynů zahřátou na poměrně vysokou teplotu [54]. Bylo zkoumáno mnoho variant, včetně nízkotlaké, plazmové a laserové chemické depozice par. Jsou používány také hybridní procesy kombinující funkce fyzikální a chemické depozice par [48]. U technologií chemické depozice par se oproti fyzikální používají vyšší teploty. Depoziční teplota se pohybuje okolo 950–1050 °C a při výběru substrátu může být omezujícím parametrem, neboť musí být nižší než teplota destrukce substrátu, na kterém je tenká vrstva nanese. K depozici jsou u chemických metod často využity ekologicky nevyhovující toxické chloridy kovů [54]. Oproti fyzikálním metodám depozice, kdy substrát musí být vůči terči natočen nejlépe čelem, umožňuje chemická depozice par rovnoměrně pokrývat i složitější tvary substrátů [56]. CVD se využívá k výrobě tenkých filmů využívaných v různých odvětvích, například v mikroelektronice, optických vláknech, polovodičových laserech atd. [22].

### 1.8.2. Fyzikální metody depozice par

Fyzikální metody depozice jsou založeny na fyzikálních principech odpaření či odprášení materiálu obsaženého v terči a jeho následné přenesení na substrát. Tenká vrstva je u fyzikálních metod realizována zejména z pevného terče [54]. Fyzikální procesy depozice par se využívají k nanášení filmů obvykle o tloušťkách od několika nanometrů do tisíců nanometrů [46] a často umožňují tvorbu přesných tlouštěk vrstev [54].

Fyzikální metody depozice vrstev jsou ekologicky šetrnější [54]. Celý proces probíhá ve vakuu nebo při nízkém tlaku plynu [22]. V případě přítomnosti vzduchu v komoře se na substrát deponují i nečistoty obsažené v okolí, což je nežádoucí pro čistotu deponovaných tenkých vrstev.

Mezi hlavní výhodu fyzikálních metod patří možnost vytvořit velké množství různých kombinací vrstev [54]. Mezi nejčastěji používané fyzikální metody depozice vrstev patří napařování a napařování. Běžně se lze setkat i s jinými metodami PVD, jako je pulzní laserová depozice použitá například pro depozici amorfních tenkých vrstev Ge-Ga-Se ve studii [49]. Použitá depoziční technika značně ovlivňuje výsledné vlastnosti filmu [48]. Vzhledem k zaměření této diplomové práce je níže detailněji popsána metoda napařování.

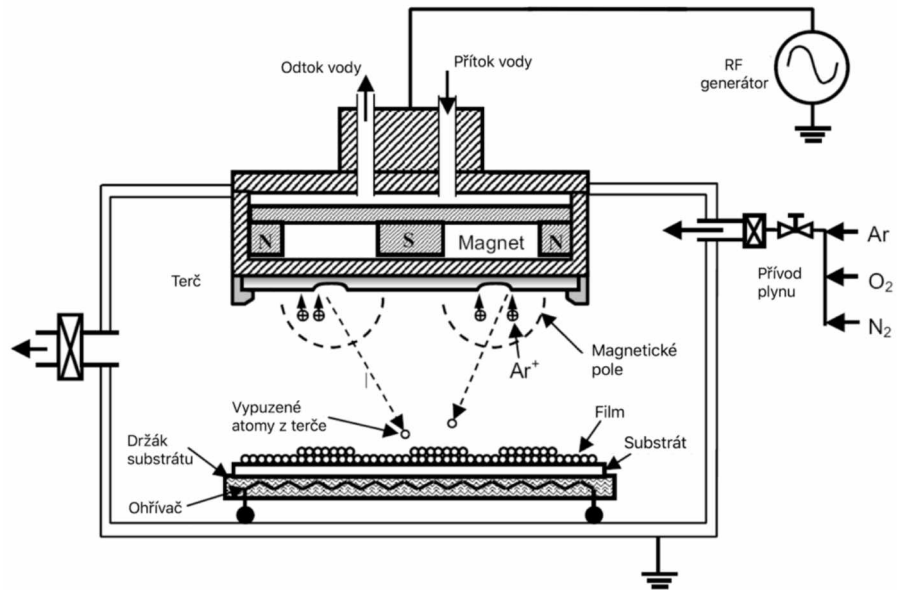
### 1.8.3. Naprašování

Naprašování je široce využívaná fyzikální metoda nanášení tenkých vrstev, jež byla poprvé popsána Wrightem v roce 1877 [46]. S postupem času se naprašování stalo široce využívanou technologií v mnoha oblastech (elektronika, povrchové úpravy, optika, mikroelektronický průmysl apod.) [22].

Naprašování spočívá v rozprašování materiálu katody energetickými ionty a následné kondenzaci částic odprášeného materiálu na substrát [23]. Částice vykazují vyšší kinetickou energii, zajišťují tak lepší adhezi vrstvy a tím i vyšší odolnost proti mechanickému poškození vrstvy [46].

Mezi výhody naprašování (oproti napařování) patří poměrně přesné přenesení chemického složení terče do naprašované vrstvy, depozice homogenních vrstev a nepřítomnost makročásteček deponovaného materiálu [54]. Tenké filmy připravené technikou naprašování vykazují dobrou přilnavost k substrátu [48] a nízkou porozitu [22]. Mezi další výhody patří nižší teplota depozice. Vůči CVD je také výrazně levnější a bezpečnější, neboť odpadá práce s vysoce toxickými látkami [56]. Problém může nastat při naprašování sloučenin či vícesložkových materiálů, v nichž má jeden z prvků výrazně odlišnou atomovou hmotnost než ostatní. V tomto případě může být výsledná vrstva ochuzena o lehčí prvek, což může být značný problém zejména u optických vrstev, jež vyžadují přesné stechiometrické poměry [46]. Naprašováním se obvykle připravují tenké vrstvy o tloušťce do několika mikrometrů. Pro depozici vrstev větších tloušťek se proto jedná o ne zcela efektivní metodu [56].

Naprašovací procesy lze rozdělit do čtyř skupin, a to naprašování stejnosměrným proudem označované zkratkou DC (z angl. direct current), radiofrekvenční (RF, z angl. radio frequency), magnetronové a reaktivní naprašování. Je třeba brát v potaz, že existují i různé hybridní techniky. Jako příklad lze uvést reaktivní RF naprašování [48], DC magnetronové naprašování [46] či RF magnetronové naprašování, které je schematicky znázorněno na obr. 5.



Obrázek 5 Schéma RF magnetronového naprašování. Převzato a upraveno z [18].

### DC naprašování

DC naprašování je základní, levná varianta pro depozici vrstev kovů a dalších elektricky vodivých materiálů. Pro nevodivé izolační materiály je metoda značně omezena, jelikož naprašovaný materiál u DC metody tvoří katodu. Na povrchu terče se u nevodivých materiálů začne hromadit kladný náboj a postupně vytvoří jakousi bariéru, která bude další kationty odpuzovat. Pro nevodivé materiály byla vyvinuta modifikace této metody nazývaná RF naprašování [46].

### Radiofrekvenční naprašování

Radiofrekvenční naprašování představuje techniku pro depozici tenkých vrstev, u které se využívá vysokofrekvenčního signálu vybudujícího elektrony a plazmu. Díky opačné polaritě elektrod je nahromaděný náboj kompenzován. To umožňuje použití RF naprašování pro deponování vodivých i nevodivých tenkých vrstev [46]. Zejména díky vyšší hustotě plazmatu umožňuje radiofrekvenční naprašování oproti stejnosměrnému (DC) naprašování vyšší depoziční rychlosti [54].

### Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování v současné době patří mezi nejrozšířenější naprašovací technologie. Je to zdokonalená technologie klasického naprašování využívající v blízkosti terče silné magnety vytvářející magnetické pole. Magnetické pole je kolmé na elektrické pole a je

uspořádáno tak, že zachycuje tok elektronů do oblasti blízko povrchu terče [46]. Magnetronem lze vylepšit například klasickou DC či radiofrekvenční metodu. Přidání magnetů přispívá ke zvýšení hustoty plazmatu a zvyšuje se efektivita celého procesu. Díky vyšší hustotě plazmatu může depoziční proces probíhat za použití menšího napětí a nižšího tlaku [54]. Nižší tlak přispívá k vyšší čistotě deponovaných vrstev [54].

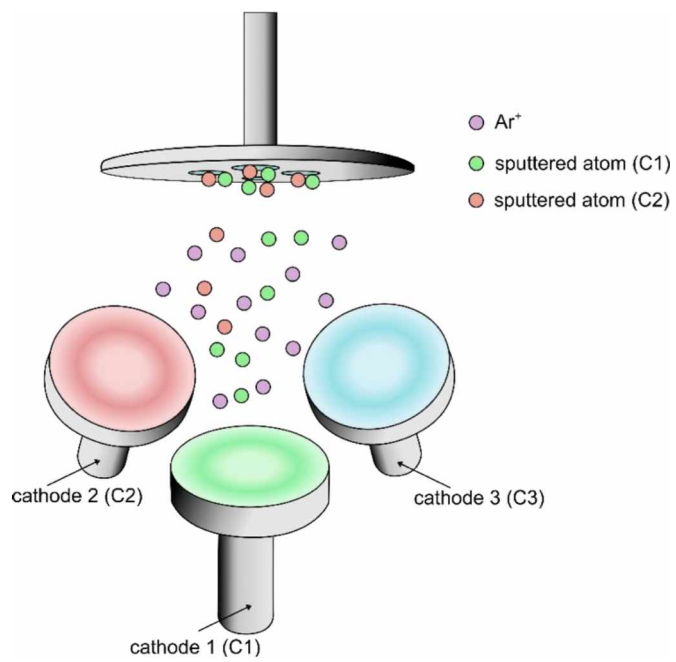
#### *Reaktivní naprašování*

Při použití reaktivního naprašování se tenké vrstvy na cílové substráty nanášejí rozprašováním z kovových terčů v přítomnosti reaktivního plynu (kyslík, dusík aj.) smíšeného s inertním pracovním plynem (argon) [46]. Nejběžněji jsou reaktivně naprašované oxidy, nitridy a karbidy, a to za přítomnosti příslušného reaktivního plynu (kyslík, dusík, metan, acetylen či propan) [48].

Naprašovaná tenká vrstva je ovlivněna zejména druhem terče a jeho hustotou, krystalinitou, drsností povrchu, porozitou a jeho teplotou [22].

#### **1.8.4. Vícekatodové naprašování**

Vícekatodové naprašování (z angl. co-sputtering) využívá více než 1 katodu k rozprašování atomů. Jednou z výhod vícekatodového naprašování je možnost nastavitelného poměru elektrického příkonu na jednotlivých katodách. Příkon na každé z katod je řízený nezávisle na sobě, což umožňuje získat tenké vrstvy s různým složením [27]. Samotná naprašovací komora je vakuovaná [54]. Terč představuje katodu, na níž je přiváděno napětí. Před terčem se po přivedení napětí zapálí doutnavý výboj (plazma), který se projeví v podobě fialového světla. Přivedené napětí způsobí rozpad argonu na kladné ionty, které následně bombardují záporný povrch terče, čím dochází k rozprašování atomů z terče a usazování na deponovaný substrát. Aby byl zajištěn přenos atomů primárně na deponovaný substrát, umísťují se substráty obvykle před terč. Pro zlepšení homogenity vrstvy mohou substráty rotovat. Pod každým terčem je umístěn permanentní magnet ovlivňující elektrické pole mezi katodou a anodou. Přispívá ke zhuštění plazmy a zlepšuje proces rozprašování. Na obr. 6 lze vidět schéma více katodového naprašování s využitím tří terčů [46, 54].



Obrázek 6 Schéma tří katodového naprašování. Převzato z [27].



## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část diplomové práce zahrnuje přípravu jednodotodově naprašovaných vrstev GaSb, GaTe, Te a vícekatodově naprašovaných tenkých vrstev Ga-Sb-Te. Dále popisuje techniky použité k charakterizaci připravených tenkých vrstev.

### 2.1. Příprava tenkých vrstev

Vzorky tenkých vrstev byly připraveny fyzikální metodou depozice par, konkrétně pomocí RF magnetronového jednodotodového či vícekatodového naprašování. RF magnetronové naprašování vrstev Ga-Sb-Te bylo prováděno při pokojové teplotě za použití vícekomorového depozičního systému MPE 600 (Plassys-Bestek, Francie), jež je zobrazen na obrázku 7. Výše zmíněný systém je vybaven symetricky uspořádaným konfokálním depozičním seskupením sestávajícím ze tří katod. Je vybaven bezolejovým čerpacím systémem a vstupní komorou (Load-lock). Do depozičního zařízení byly nainstalovány tři terče o průměru 2 palce a tloušťce 1/8 palce s různým složením. Depozice vrstev probíhala z jednoho nebo současně ze dvou terčů. Použité terče na jednotlivých katodách měly následující složení:

- katoda 1      GaSb (čistota 5N, ALB Materials, USA)
- katoda 2      GaTe (čistota 5N, ALB Materials, USA)
- katoda 3      Te (čistota 4N, ALB Materials, USA)

Experimentální podmínky RF magnetronového naprašování (13,56 MHz) byly udržovány během veškerých depozic konstantní, tj. tlak ve vakuové komoře měřený kapacitní měrkou (0,5 Pa), tok argonu (75 sccm), background pressure  $10^{-6}$  Pa a vzdálenost terč/substrát (~ 5 cm). Pro přípravu tenkých vrstev různého chemického složení byl na jednotlivé katody vkládán různý elektrický příkon (pro jednodotodové naprašování od 5 W do 20 W, pro vícekatodové naprašování od 7 W do 23 W).



Obrázek 7 Vícekomorový depoziční systém MPE600 (Plassys-Bestek)

Nejprve byly naprašováním provedeny depozice z jednotlivých terčů (tzn. jedнокatodovým naprašováním) za účelem zjistit, jaké hodnoty použitého elektrického výkonu na jednotlivých katodách a depoziční rychlost budou vhodné pro získání tenkých vrstev požadované tloušťky (v rozsahu 150–180 nm). Dále byl pak uvážěn výběr dvou terčů, u kterých by pro dosažení zmíněné podmínky (tedy konkrétního rozsahu tlouštěk) bylo možno nalézt podobné hodnoty depozičních rychlostí tak, aby bylo možno rovnoměrně pokrýt chemické složení tenkých vrstev na příslušné pseudobinární linii. Na základě těchto informací byly následně vícekatodovým naprašováním deponovány ternární vrstvy Ga-Sb-Te s dobou trvání depozice od 24 do 60 minut. Jednotlivé tenké vrstvy byly deponovány na třech typech substrátu:

- mikroskopické sodno-vápenaté sklo (Knittel Glass)
- BK7 sklo (Crystran)
- monokrystalický křemík (ON Semiconductor), orientace (1, 0, 0) dotovaný borem (vodivost typu p, ~ 0,525 mm)

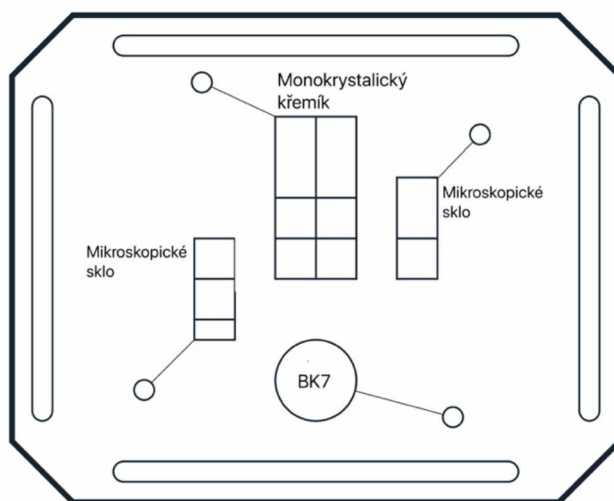
Mikroskopická skla byla před depozicí tenkých vrstev čištěna následujícím postupem. Saponátovým čisticím prostředkem a destilovanou vodou byly ze substrátů odstraněny hrubé nečistoty. Substrát byl exponován UV lampou (Herolab, Německo) s cílem zjistit, která strana obsahuje cín (přítomný z výroby float postupem) a následně byl substrát orientován tak, aby depozice probíhala na stranu bez přítomnosti cínu.

Pomocí řezačky skla s diamantovým hrotem byla následně mikroskopická skla nařezána na substráty o rozměru 2,5×1 cm, která byla poté znovu vyčištěna. Samotné dočištění probíhalo

použitím bezprašného papíru, oplachem izopropylalkoholem a ofouknutím v proudu  $N_2$  tak, aby na skle nebyly žádné okem viditelné stopy nečistot. Na takto připravených substrátech byly pomocí diamantového hrotu naříznuty rýhy tak, aby je bylo možné následně nalámat na menší vzorky.

Dále byly očištěny také BK7 substráty. U křemíku byly rovněž diamantem naříznuty rýhy tak, aby bylo možné nalámáním získat 4 kusy vzorků o rozměru  $1 \times 1$  cm a 2 kusy o rozměru  $1,5 \times 1$  cm. Takto připravené substráty byly upevněné na držák a vloženy do vstupní komory depozičního zařízení. Rozložení jednotlivých typů substrátů na držáku depozičního zařízení je schematicky znázorněno na obr. 8. Ve vstupní komoře depozičního systému (load-lock) byly substráty dodatečně očištěny v Ar atmosféře pomocí RF plazmatu. Po samotné depozici tenkých vrstev se vzorky nechaly ve vstupní komoře zrelaxovat.

Používané terče a připravené tenké vrstvy byly uchovávány v inertní atmosféře v rukavicovém boxu Jacomex GP concept T2. Pro uschování a přenos vzorků byla pomocí řezacího plotteru Mimaki Cutter CFL 605 RT vytvořena krabička vybraná z katalogů v programu Artios Cad. Povrch krabičky byl polepen fólií potištěnou na tiskovém zařízení HP Latex 335.



Obrázek 8 Schématické rozložení jednotlivých substrátů na držáku depozičního zařízení

## 2.2. Použité experimentální metody

Tato část zahrnuje popis experimentálních metod, které byly využity při charakterizaci naprášených vrstev, tj. skenovací elektronová mikroskopie s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem, rentgenová difrakční analýza, mikroskopie atomárních sil, spektroskopická elipsometrie a profilometrie.

### 2.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX)

Elektronová mikroskopie slouží k zobrazení a analýze objektu. Využívá nedestruktivní interakce vysoce energetických elektronů (tedy urychlených elektronů) se zkoumaným objektem. Poskytuje informace o topografii (povrchové struktuře), morfologii (o tvaru a velikosti částic), složení vzorku, eventuálně krystalografické informace. Zdrojem elektronového svazku je žhavená katoda z kovů s nízkou výstupní prací elektronů a vysokou teplotou tání. Obecným požadavkem je, aby zdroj poskytoval intenzivní koherentní svazek elektronů. Zdroj elektronů může být termoemisní, kdy je využito žhaveného vlákna kovu s nízkou výstupní prací elektronů (wolfram, nikl či sloučenina LaB<sub>6</sub>). Nevýhodou je omezená životnost způsobená teplotním namáháním materiálu. Druhou možností je autoemisní zdroj, kde je využita autoemisní tryska s neomezenou životností. Je náročnější z pohledu vakua (požadované vakuum 10<sup>-10</sup> mmHg) [63].

Interakcí elektronů se vzorkem dochází k několika jevům: odrazu elektronů, vzniku sekundárních elektronů či Augerových elektronů, vzniku rentgenova záření, popř. ke katodoluminiscenci [63].

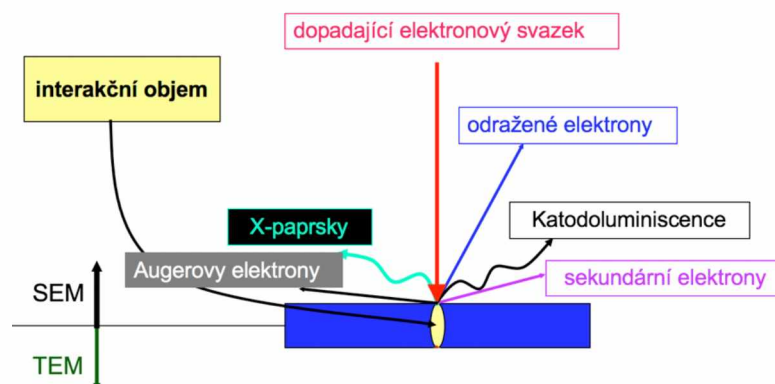
Zpětně odražené elektrony jsou elektrony odražené zpět na atomech vzorku, které jsou blízko kolmice dopadající na vzorek. Produkce zpět odražených elektronů se mění s atomovým číslem vzorku [63].

Urychlený elektron předá část energie atomu vzorku. Ten může získat takovou energii, že může opustit atom, a dokonce opustit vzorek. Tak vzniká sekundární elektron. Každý dopadající elektron produkuje několik sekundárních elektronů. Sekundární elektrony přinášejí informace o povrchových vlastnostech vzorku [63].

Atomy, které uvolnily sekundární elektrony mají neobsazené hladiny. Elektrony atomu na vyšších energetických hladinách mohou tyto hladiny zaplnit. Tento proces je doprovázen energetickým rozdílem. Přebytek energie mohou elektrony z vyšších energetických hladin věnovat vnějším elektronům s nízkou energetickou hladinou a způsobit tak jejich uvolnění. Tyto uvolněné elektrony se nazývají Augerovy elektrony a jsou využívány k analýze složení vzorku [63].

Přebytek energie, který vznikl při emisi sekundárních elektronů se může dále vyzářit ve formě světla (katodoluminiscence) či rentgenových paprsků [61]. Rentgenové záření emitované ze vzorku po dopadu elektronů vykazuje spektrum charakterizující prvky obsažené ve vzorku. Energiově-disperzní rentgenový analyzátoz je často součástí aparatury elektronového

mikroskopu [63]. Na obrázku 9 jsou zobrazeny výše zmíněné interakce elektronů se vzorkem, které probíhají nad rovinou vzorku.



Obrázek 9 Interakce elektronů se vzorkem. Převzato a upraveno z [62].

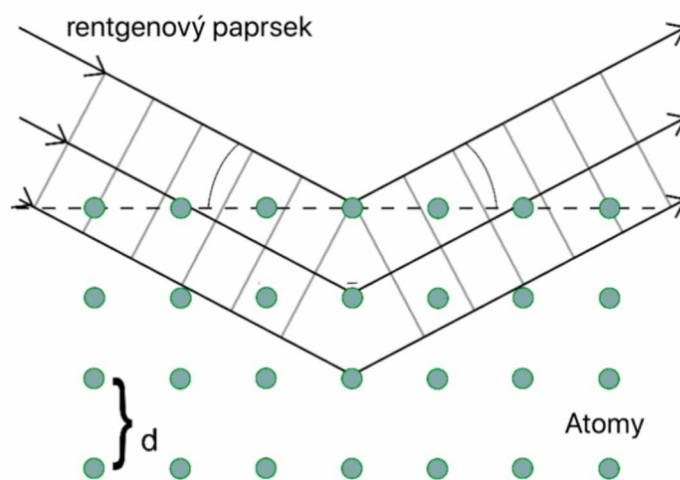
Mezi elektronové mikroskopy se kromě skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) řadí transmisní elektronový mikroskop (TEM) či skenovací tunelový mikroskop (STM). TEM pro získání obrazu vzorku využívá elektrony, které vzorkem projdou [63].

Povrch a chemické složení vrstev naprášených z jednoho terče byl studován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu VEGA 3 EasyProbe (TESCAN, Česká republika) s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX). Pro charakterizaci tenkých vrstev požadované tloušťky a složení byl použit také skenovací elektronový mikroskop JSM 6400 (JEOL, Japonsko) spojený s EDX. Měření byla prováděna při urychlovacím napětí 10 kV ve vakuu. Pomocí EDX bylo určeno chemické složení připravených tenkých vrstev. V případě vyhodnocení SEM JSM 6400 bylo měření provedeno na 3 místech vzorku a v případě VEGA 3 EasyProbe na 6 místech vzorku. Výsledné hodnoty byly v obou případech zprůměrované. Standardní chyba měření EDX je  $\pm 1$  at. %.

### 2.2.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je bezkontaktní a nedestruktivní technika používaná pro identifikaci krystalických fází v materiálu, která poskytuje informace o struktuře. Pokud jsou rozměry krystalové mřížky srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření, na mřížce může docházet k difrakci neboli ohybu záření. Difrakci elektromagnetického, resp. rentgenového záření v krystalech popisuje Braggův zákon. Schématické znázornění Braggova zákona lze vidět na obrázku 10. Atomy jsou pravidelně uspořádané, což odpovídá krystalické struktuře. Dopadající rentgenový paprsek je rozptýlen v několika rovinách materiálu. Výsledné difrakční

paprsky musí projít odlišnou délkou optické dráhy, která závisí na vzdálenosti mezi krystalickými rovinami a úhlu dopadajícího rentgenového paprsku [61].



Obrázek 10 Schématické znázornění difrakce rentgenového záření v krystalu. Převzato a upraveno z [27].

Matematicky lze Braggův zákon vyjádřit následovně:

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

kde  $d$  je mezivzrostová vzdálenost v krystalu,  $\theta$  je úhel mezi dopadajícím paprskem a krystalovou rovinou,  $n$  je difrakční řád ( $n=1, 2, \dots$ ) a  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího paprsku [27].

Rentgenová difrakční analýza připravených tenkých vrstev byla provedena pomocí stolního difraktometru MiniFlex 600 (Rigaku, Japonsko) pracujícího při vlnové délce Cu-K $\alpha$  ( $\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$ ) u vzorků deponovaných na substrátu BK7.

Držák vzorků do tohoto XRD přístroje byl vytisknut na 3D tiskárně Form 2 (Formlabs, USA) tak, aby byl vhodný pro námi použitý rozměr substrátu BK7. Difrakční úhly byly měřeny při teplotě místnosti od  $5^\circ$  do  $90^\circ$  s krokem  $0,02$  a byly detekovány pomocí detektoru Rigaku D/teX Ultra 1D. Rychlost skenu byla  $10^\circ/\text{min}$ . Cílem měření bylo identifikovat přítomnost či nepřítomnost krystalické fáze, která byla předpokládána u tenkých vrstev telluru. Naměřená data byla vyhodnocena v programu Origin. Výsledné intenzity byly normalizované na hodnotu 1 a vyneseny do grafu (viz kapitola 3.3).

### 2.2.3. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil je topografická metoda využívající skenovací sondu [57, 58, 59]. Skenovací sondu představuje ostrý hrot umístěný na nosníku, který se pohybuje po povrchu vzorku. Interakcí hrotu se vzorkem se mapuje rozložení atomárních sil [57]. Hroty používané pro měření byly vyráběny z diamantu, dnes obvykle z křemíku či nitridu křemíku [57, 58, 59]. Schéma mikroskopu atomárních sil je zobrazeno na obrázku 11. AFM patří mezi nejpoužívanější metody k charakterizaci povrchu vzorku. Mezi hlavní výhody této nedestruktivní mikroskopické techniky patří vykreslení trojrozměrného obrazu zkoumaného povrchu s vysokým rozlišením. Ve srovnání s jinými topografickými metodami disponuje AFM dalšími výhodami. Je vhodná i pro měření nevodivých či slabě vodivých materiálů bez nutnosti dalších úprav (pokovování), měření probíhá bez nutnosti používat vakuum. Na rozdíl od charakterizace povrchu vzorku pomocí skenovací tunelové mikroskopie není potřebná jeho dehydratace, která by mohla vést ke smrštění materiálu [57]. Dle vzdálenosti hrotu od vzorku rozlišujeme několik režimů: kontaktní, bezkontaktní, semikontaktní. Jednotlivé režimy se volí v závislosti na vlastnostech zkoumaného povrchu.

#### *Kontaktní režim*

Při měření v kontaktním režimu je hrot v trvalém kontaktu s povrchem a výsledná síla je tedy odpudivá. Tento režim je vhodný zejména pro měření tvrdších vzorků. V případě měření měkkého vzorku může dojít k jeho poškození [57].

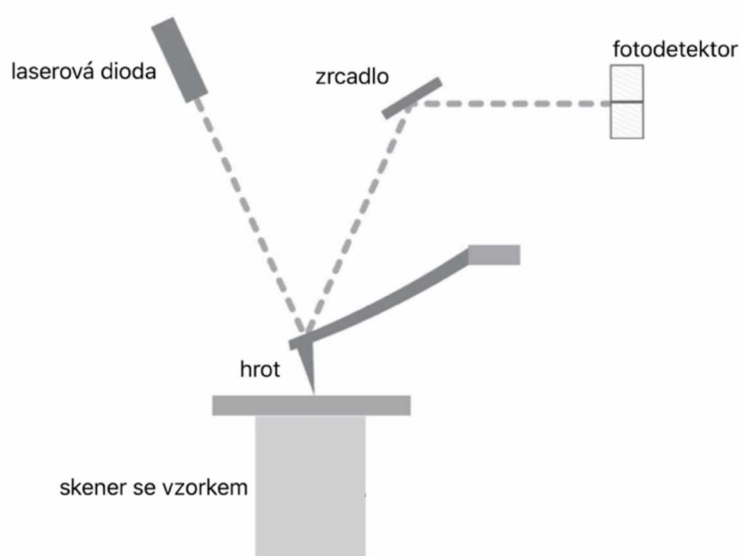
#### *Bezkontaktní režim*

Pomocí bezkontaktního režimu je hrot veden v těsné blízkosti povrchu tak, aniž by se ho dotýkal. Jsou snímány elektrostatické a van der Waalsovy přitažlivé síly [58], působící mezi sondou a vzorkem, které způsobují vychýlení nosníku. Vzhledem k menším působícím silám je tento režim vhodný pro měkké vzorky [57]. Výhodou je, že vzorek není deformován dotykem hrotu.

#### *Semikontaktní režim*

Semikontaktní režim, též nazývaný jako pokleповý je hybridem mezi kontaktním a bezkontaktním režimem [57]. Tato oscilační metoda se používá pro měření povrchů, jímž nevyhovuje kontaktní ani bezkontaktní režim, zejména pro vzorky mající větší výškové rozdíly

(nevhodný nekontaktní režim) nebo pro ty vzorky, u kterých by mohlo dojít k jejich poškození (nevhodný kontaktní režim).



Obrázek 11 Schéma mikroskopu atomárních sil. Převzato a upraveno z [57].

Jak již bylo zmíněno výše, mikroskopie atomárních sil se využívá ke studiu povrchu vzorku. Měření bylo uskutečněno pomocí přístroje Solver Next (NT-MDT, Rusko) jež je zobrazen na obrázku 12. Byl použit semikontaktní mód, měření probíhalo při rozlišení 512 bodů  $\times$  512 bodů. Pro každou z jednotlivých depozic byly vytvořeny skeny, které dosahovaly velikosti 1  $\mu\text{m}$   $\times$  1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$   $\times$  2  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$   $\times$  5  $\mu\text{m}$ . K analýze naměřených dat byl použit program Gwyddion 2.55. Jednotlivé řádky měřených dat byly analyzovány pomocí polynomicke funkce 2. stupně a následně byla určena střední kvadratické hodnota drsnosti povrchu. Ze tří AFM skenů velikosti 5  $\mu\text{m}$   $\times$  5  $\mu\text{m}$  byly získány tři hodnoty drsnosti vzorků, ze kterých byly následně vypočítané průměrné hodnoty.





Obrázek 12 AFM přístroj Solver next (NT-MDT, Moskva, Rusko)

#### 2.2.4. Spektroskopická elipsometrie

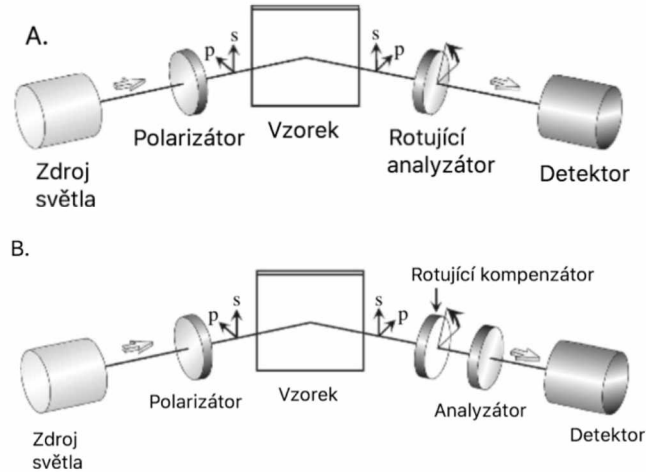
Spektroskopická elipsometrie je nedestruktivní, nepřímá technika optické charakterizace, která je založena na měření změny polarizace světla při interakci se vzorkem. Polarizace světla popisuje tvar elektrického pole šířícího se prostorem a časem pomocí superpozice dvou pravoúhlých rovinných vln. Jedna z nich je rovnoběžná s rovinou dopadu ( $E_p$ ) a druhá kolmo k rovině dopadu ( $E_s$ ) [27]. Měří se spektrální závislosti elipsometrických parametrů  $\psi$  (poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku) a  $\Delta$  (fázový rozdíl mezi  $E_p$  a  $E_s$ ).

Přístroje, tj. elipsometry obsahují zdroj světla (např. xenonová lampa), polarizátor, analyzátor a detektor. Polarizátor je optický prvek, přes který prochází světlo dané vlnové délky. Zde se z nepolarizovaného světla stane lineárně polarizované, a to následně dopadá na vzorek. Detektor poté určuje stav polarizace z intenzity záření, kterou propustí analyzátor [60].

V praxi se používá několik optických konfigurací elipsometrických přístrojů. Na obrázku 13 jsou uvedeny dvě z možností – elipsometr s rotujícím analyzátozem (RAE, z angl. rotating-analysator ellipsometry) a elipsometr s rotujícím kompenzátozem (RCE, z angl. rotating-compensator ellipsometry) [60]. V případě RAE se po odrazu na vzorku lineární polarizace světla mění na eliptickou, analyzátor pak slouží k určení parametrů eliptické

polarizace ( $\Psi$  a  $\Delta$ ). Sestava RCE je stejná jako u RAE s výjimkou, že před analyzátor je umístěn rotující kompenzátor, který koriguje fázi vlny [60].

Oblast využití této techniky je poměrně široká. Elipsometrie se běžně využívá ke stanovení tloušťky tenkých vrstev a optických vlastností jako je např. indexu lomu, extinkční koeficient,  $Eg^{opt}$ , atd. [60].



Obrázek 13 Schématické znázornění elipsometrie s rotujícím analyzátořem (a) a rotujícím kompenzátořem (b). Převzato a upraveno z [60].

### Vyhodnocení elispometrických dat

Cílem vyhodnocení elipsometrických dat je získání optických vlastností, resp. jejich spektrálních závislostí (index lomu –  $n$ , extinkční koeficient –  $k$ , hodnoty nepřímé optické hodnoty šířky zakázaného pásu energií  $Eg^{opt}$ ), hodnot povrchové nerovnosti a tloušťky tenkých vrstev.

Při vyhodnocování naměřených elipsometrických dat byl v této diplomové práci použit Cody-Lorentzův model (dále jako CL). CL model zahrnuje funkci korektně popisující absorpci u hrany valenčního a vodivostního pásu, popis Urbachovy absorpce a Lorentzův oscilátor. Bylo prokázáno, že CL model je vhodný pro popis optických funkcí amorfních chalkogenidů [65]. Imaginární část dielektrické funkce je v CL modelu popsána následující rovnicí (2):

$$\varepsilon_{2CL}(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E-E_t)}{E_u}\right\}, & 0 < E \leq E_t \\ G(E)L(E) = \frac{(E-E_g^{opt})^2}{(E-E_g^{opt})^2 + E_p^2} \frac{AE_0\Gamma E}{[(E^2-E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2]}, & E > E_t \end{cases} \quad (2)$$

kde  $G(E)$  je funkce popisující absorpci u hrany pásu pomocí empirického vztahu  $G(E) \propto [(E - E_g^{opt})^2 / (E - E_g^{opt})^2 + E_p^2]$ ,  $L(E)$  je Lorentzův oscilátor,  $E_t$  je energie odlišující mezipásovou a Urbachovu absorpci, veličina  $E_u$  označuje Urbachovu energii,  $E_g^{opt}$  charakterizuje optickou šířku zakázaného pásu energií,  $E_p$  označuje energii přechodu. Lorentzův oscilátor je charakterizován rezonanční energií ( $E_0$ ), amplitudou ( $A$ ) a šířkou Lorentzova oscilátoru ( $\Gamma$ ). Reálná část dielektrické funkce  $\varepsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E)$  je získána Kramers-Kronigovou transformací  $\varepsilon_2(E)$  [66].

Hodnoty indexu lomu a extinkčního koeficientu lze získat z následujících vztahů (3):

$$\begin{aligned} n(E) &= \{[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]/2\}^{1/2} \\ k(E) &= \{[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]/2\}^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

CL model byl použit pro popis veškerých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a Te s výjimkou vrstev GaTe. V případě vrstev telluru sloužil CL model pouze pro vyhodnocení tloušťky, neboť pro určení relevantních hodnot optických funkcí by bylo nutno využít složitější model přesahující rámec této diplomové práce.

Na základě článku [37], kdy CL model neposkytl v případě vrstvy GaTe relevantní výsledky, byl aplikován model využívající parametrický oscilátor označovaný jako „Psemi-tri“. „Psemi-tri“ oscilátor je určen k tomu, aby vyhovoval dielektrickým funkcím polovodičů, či dalším krystalickým materiálům. Tento parametrický oscilátor je charakteristický tím, že jeho použití vede k velmi flexibilnímu tvaru dielektrických funkcí. Flexibilita spočívá v tom, že téměř jakoukoli dielektrickou funkci lze modelovat pomocí jednoho nebo více „Psemi-tri“ oscilátorů [73].

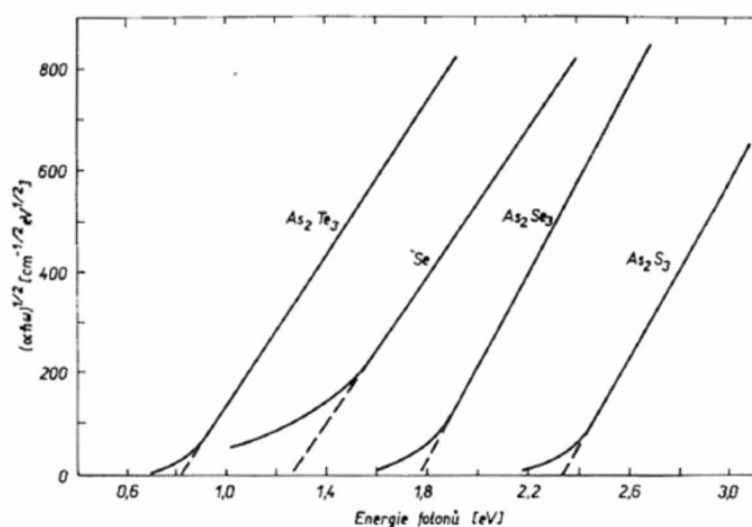
Pomocí těchto modelů bylo provedeno fitování experimentálních dat. Odchylku experimentálních dat od modelových určuje střední kvadratická chyba MSE (mean square error). Snahou je dosažení co nejnižší hodnoty MSE (4):

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\psi_i^{mod} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]} \quad (4)$$

kde  $N$  je celkový počet měřených párů elipsometrických parametrů  $\psi$  a  $\Delta$ ,  $M$  je celkový počet fitovaných parametrů,  $\sigma_{\psi,i}^{exp}$  a  $\sigma_{\Delta,i}^{exp}$  jsou odhadované experimentální chyby elipsometrických parametrů [67].

Hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií  $E_g^{opt}$  je kromě fitování elipsometrických dat, jak bylo ukázáno Taucem v případě amorfních polovodičů [39, 40], možno získat extrapolací lineární části přímky, jak je znázorněno na obrázku 14. Na ose  $y$  je součin absorpčního koeficient ( $\alpha$ ) a energie fotonu ( $h\nu$ ), umocněný na  $1/2$  (pro nepřímé

přechody) a na ose x je energie fotonu (eV). Optická šířka zakázaného pásu energií je potom určena extrapolací lineární části této závislosti k nule.



Obrázek 14 Stanovení optické šířky zakázaného pásu energií dle Taucze (extrapolací lineární části závislosti k nule) pro vybrané chalkogenidové systémy. Převzato z [39].

#### Experimentální podmínky

V této práci byly připravené vrstvy zkoumány pomocí dvou spektrálních elipsometrů s proměnným úhlem dopadu (J. A. Woollam Co., Lincoln, USA):

- VASE pracujícího v oblasti ultrafialové (UV), viditelné (VIS) a blízké infračervené vzdálenosti (NIR),
- IR-VASE měřícího v blízké (NIR), střední (MIR) až vzdálené infračervené (FIR) oblasti spektra.

Měření pomocí elipsometru VASE probíhalo ve spektrálním rozsahu 300–2300 nm s krokem vlnových délek po 20 nm při vybraných úhlech dopadu (50°, 60° a 70°). Na tomto zařízení byly proměřeny spektra všech deponovaných vrstev s výjimkou vrstev telluru, které vykazovaly v oblasti UV-VIS-NIR silnou absorpci a vysokou drsnost povrchu – zejména u vzorků naprašovaných při vyšších výkonech. Na základě zmíněných faktů byl proto k vyhodnocení tloušťek telluru použit IR-VASE elipsometr pracující s technologií rotujícího kompenzátoru. Vrstvy telluru byly měřeny ve spektrálním rozsahu od ~ 1600 nm do 10 μm při vybraných úhlech (50°, 60° a 70°) a s rozlišením 8 cm<sup>-1</sup>.

Při elipsometrických měřeních s transparentním substrátem by mohlo dojít k tomu, že světlo projde substrátem a následně se odrazí od zadní strany substrátu, což vede k depolarizaci

světla. Aby bylo zamezeno této depolarizaci světla, bylo nutné všechny studované vzorky deponované na skelných substrátech podlepit černou páskou.

Před samotným měřením je nutné provést kalibraci přístroje. Kalibruje se na standardní materiál, který je dodáván od výrobce (monokrystalický křemík, na kterém je ~ 25 nm vrstva oxidu křemičitého).

### 2.2.5. Profilometrie

Profilometrie je topografická metoda využívající pohyb stylusu (diamantového hrotu) po povrchu. Během měření jsou zaznamenávána data, resp. výškové odchylky, které jsou získané buď při pohybu hrotu nebo při pohybu vzorku. Přesnost měření je omezena průměrem hrotu. Jelikož během skenování dochází ke přímému kontaktu jehly a povrchu, je tato technika destruktivní. Profilometrie se obvykle používá pro měření tvaru zkoumaného objektu, jeho tloušťky, drsnosti či měření případných defektů na povrchu [74].

Měření bylo uskutečněno na stolním profilometru Tencor P-7 (KLA, USA), jež je zobrazen na obrázku 15.



Obrázek 15 Profilometr Tencor P-7. Převzato z [75]

Tencor P-7 je vybaven diamantovým hrotem a izolačním stolcem, který umožňuje 2D či 3D měření výškových stupňů od několika nanometrů do 1000  $\mu\text{m}$ . Disponuje konstantní regulací síly, která se dynamicky nastavuje tak, aby aplikovala stejnou sílu na povrch vzorku, bez ohledu na výšku kroku. Výsledkem je dobrá stabilita měření.

Před samotným měřením bylo nutné na tenké vrstvě vytvořit rýhu tak, aby její hloubka dosahovala na nosný substrát za účelem měřit výškové rozdíly ve vrstvě. Měření proběhlo ve 2D režimu skenováním 500  $\mu\text{m}$  při rychlosti skenu 20  $\mu\text{m/s}$  a vzorkovací frekvenci 50 Hz. Čas potřebný k vytvoření jednoho skenu je 25 s.

Díky nízké hodnotě drsnosti většiny studovaných tenkých vrstev, jejich dobré tloušťkové homogenitě a rozlišovací schopnosti profilometru byl profilometr použit pouze pro ověření tloušťky vrstev. Morfologie povrchu byla měřena pomocí mikroskopie atomárních sil.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1. Depozice z jednotlivých terčů

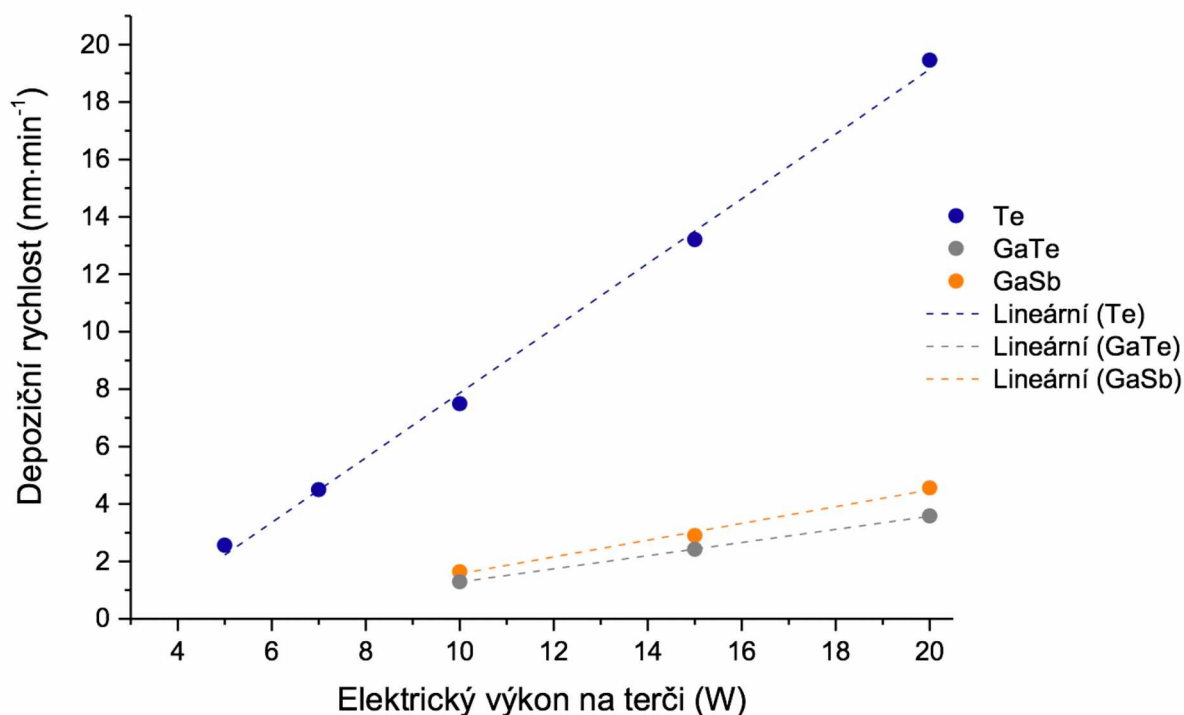
S cílem zjištění depoziční rychlosti byly provedeny depozice z jednotlivých terčů za různých hodnot elektrických výkonů na katodách. V tabulce 1 jsou uvedeny parametry těchto depozic (použitý elektrický výkon na jednotlivých katodách, doba depozice, výsledná tloušťka vrstev a depoziční rychlost). Depoziční rychlost byla stanovena z doby depozice a tloušťky připravených vrstev.

Z údajů uvedených v tabulce 2 je zřejmé, že při naprašování z GaSb a GaTe terče byla depoziční rychlost vhodná pro dosažení požadované tloušťky (150–180 nm) během hodinové depozice určena jako  $\sim 2,90 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $\sim 2,42 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  při použití elektrického výkonu 15 W. Pro dosažení požadované tloušťky vrstvy telluru bylo nutné snížit elektrický výkon na terči na 5 W. Požadované tloušťky tenké vrstvy telluru bylo dosaženo při depoziční rychlosti  $2,56 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , která byla zjištěna při elektrickém výkonu 5 W na Te terči. Z tabulky 2 a obrázku 16 si lze všimnout, že depoziční rychlost tenkých vrstev roste lineárně se zvyšujícím se elektrickým výkonem na terči.

Tabulka 2 Parametry depozic naprašovaných z jednoho terče

El. výkon na terči GaSb (W)	El. výkon na terči GaTe (W)	El. výkon na terči Te (W)	Tloušťka ( $\pm 2 \text{ nm}$ )	Doba depozice (min)	Depoziční rychlost ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ )
20	–	–	274	60	4,56
–	20	–	215	60	3,58
–	–	20	1167	60	19,46
15	–	–	174	60	2,90
–	15	–	145	60	2,42
–	–	15	793	60	13,21
10	–	–	98	60	1,64
–	10	–	77	60	1,29
–	–	10	451	60	7,51
–	–	10	112	15	7,46
–	–	7	135	30	4,50
–	–	5	154	60	2,56

Na základě výše zmíněných výsledků – tedy podobných depozičních rychlostí při stejném elektrickém výkonu na katodě – byly dále v rámci této diplomové práce deponovány tenké vrstvy systému Ga-Sb-Te z terčů GaSb a GaTe.



Obrázek 16 Závislost depoziční rychlosti na elektrickém výkonu pro terče GaSb, GaTe a Te.

### 3.2. Depozice tenkých vrstev požadované tloušťky a složení

Jak již bylo zmíněno výše v kap. 2.1., v depozičním zařízení byly instalovány tři terče: GaSb, GaTe a Te. V následujících experimentech byla věnována pozornost naprašování ze dvou katod (GaTe a GaSb). Na základě cílové tloušťky (150–180 nm) a požadovaného složení vrstev byly vypočítané depoziční časy, které se odvíjely od elektrického výkonu na jednotlivých katodách.

Tabulka 3 zobrazuje použitý elektrický výkon na jednotlivých terčích, dobu depozice, depoziční rychlost a výslednou tloušťku tenkých vrstev.



Tabulka 3 Parametry depozic tenkých vrstev požadované tloušťky a složení

El. výkon na terči GaSb (W)	El. výkon na terči GaTe (W)	Tloušťka ( $\pm 2$ nm)	Doba depozice (min)	Depoziční rychlost ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ )
15	–	168	60	2,81
21	10	146	24	6,16
16	14	170	28	6,14
12	18	183	29	6,36
7	23	166	27	6,08
–	15	158	60	2,63

Jak bylo zjištěno z výsledků v tabulce 2, optimální tloušťka vrstvy GaSb byla naprášena při použití elektrického výkonu 15 W, času 60 min a depoziční rychlosti  $2,90 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . U následujících dvoukatodových depozic byl elektrický výkon na první katodě (GaSb) nastaven nejprve na 21 W a poté snižován (16 W, 12 W, 7 W), přičemž naopak narůstal elektrický výkon na katodě GaTe (10 W, 14 W, 18 W, 23 W). Součet elektrických výkonů na dvou použitých katodách byl udržován na  $\sim 30$  W. U poslední depozice již nebyl přiváděn žádný elektrický proud na katodu GaSb, tudíž na substrát byla deponovaná tenká vrstva GaTe při elektrickém příkonu na této katodě  $\sim 15$  W za podobné depoziční rychlosti jako u čisté GaSb vrstvy.

### 3.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX)

Složení vrstev bylo určeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) spojeným s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX). Výsledné chemické složení bylo zjištěno jak pro jednodokodově naprášené vrstvy, tak pro dvoukatodově naprášené tenké vrstvy.

#### *Jednodokodové naprašování*

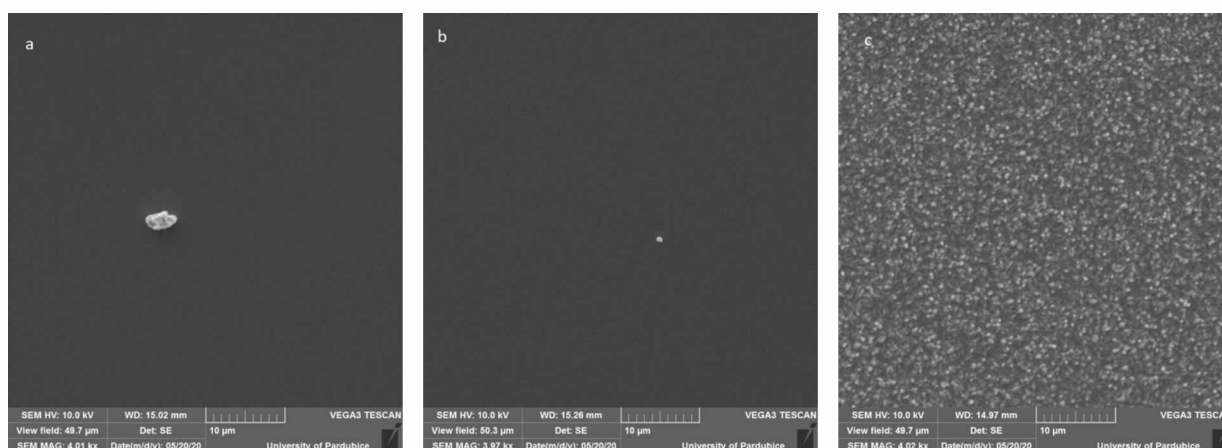
Tabulka 4 zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků jednodokodově naprášených vrstev v atomových procentech. S rostoucím elektrickým výkonem na katodě GaSb roste obsah Ga ve vrstvách GaSb, nicméně i u vrstev připravených při výkonu 20 W je pozorován mírný deficit

Ga (~ 4,5 at. %). Podobný trend je možno pozorovat i u naprašování z GaTe, tj. s rostoucím elektrickým výkonem na GaTe katodě roste obsah Ga ve vrstvách. Při výkonu 20 W odpovídá chemické složení tenkých vrstev stechiometrii použitého terče.

Tabulka 4 Chemické složení jednodotodově naprašovaných vrstev GaSb a GaTe ( $\pm 1$  at. %)

Terč/El. výkon (W)	Ga (at. %)	Sb (at. %)	Te (at. %)	$\Sigma$ (at. %)
GaSb (20)	45,5	54,5	–	100
GaSb (15)	43,5	56,5	–	100
GaSb (10)	41,6	58,4	–	100
GaTe (20)	50,3	–	49,7	100
GaTe (15)	46,7	–	53,3	100
GaTe (10)	43,3	–	56,7	100

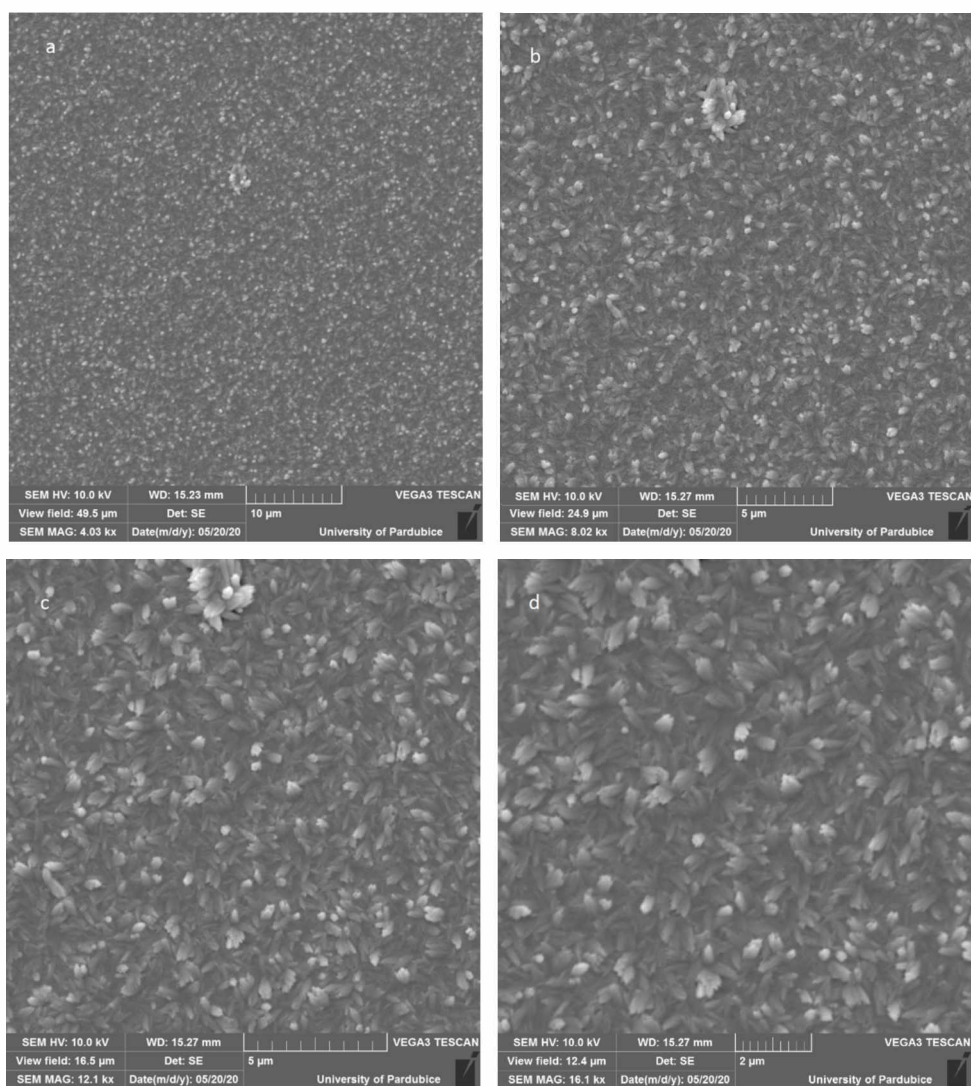
Morfologie připravených vrstev získané pomocí SEM je ilustrována obrázkem 17. Z něj je zřejmé, že připravené jednodotodově naprašované vrstvy GaSb 20 W, GaTe 20 W, Te 20 W jsou homogenní. Povrch na vybraných snímcích obsahuje mikrodefekty (obr. 17 a, b), které mohou být způsobené například manipulací se vzorkem. Na snímku 17 c lze pozorovat krystaly telluru přítomné na vrstvě Te 20 W, jejíž tloušťka je  $1167 \pm 2$  nm.



Obrázek 17 SEM snímky jednodotodově naprašovaných vrstev GaSb 20 W (a), GaTe 20 W (b), Te 20 W (c) se zvětšením 4000 $\times$

Snímky ze skenovacího mikroskopu na obrázku 18 zobrazují jednodotodově naprašovanou vrstvu Te (15 W) s několika použitými zvětšeními. Vrstvy jsou homogenní, lze pozorovat

přítomné krystaly telluru. U těchto vrstev je pro AFM měření předpokládána vysoká drsnost povrchu.



Obrázek 18 SEM snímky jednotodově naprášených vrstev Te 15 W se zvětšením 4000× (a), 8000× (b), 12000× (c) a 16000× (d)

### *Dvoukatodové naprašování*

Tabulka 5 zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků naprášených tenkých vrstev v atomových procentech. Výsledné chemické složení je vyznačeno také v ternárním diagramu na obr. 19. Depozice z terče GaSb vede k vrstvám se složením  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$ . Chemické složení vrstev naprášených z terče GaTe je  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$ . Odchytky složení vrstev od složení použitých terčů jsou tedy marginální. V případě dvoukatodového naprašování je situace následující. Obsah Ga ve vrstvách kolísá pouze v malém rozmezí 48,2–51,9 at. %. Obsah Sb se pohybuje

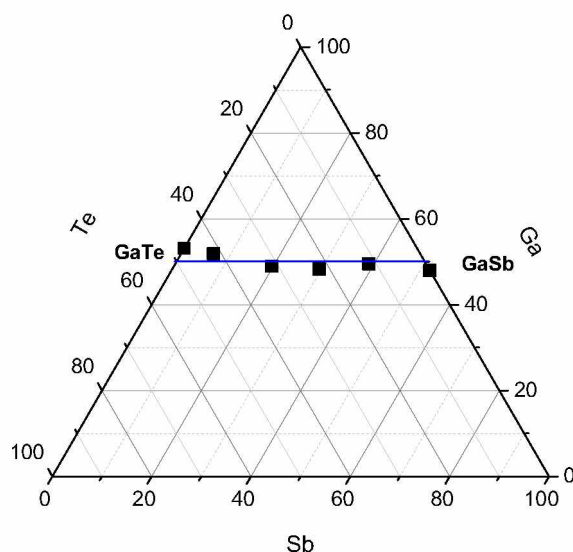
v rozmezí 6,5–39,0 at. % a roste s rostoucím výkonem na katodě GaSb. Obsah Te je v rozsahu 11,5–41,6 at. % a roste s rostoucím výkonem na katodě GaTe.

Rozdíly v chemickém složení analogických vrstev (GaSb 15 W, GaTe 15 W), které jsou zřejmé z pozorování dat uvedených v tab. 4 a 5 jsou způsobeny tím, že výsledky byly získány měřeními na různých přístrojích.

Tabulka 5 Chemické složení naprašovaných tenkých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe ( $\pm 1$  at. %)

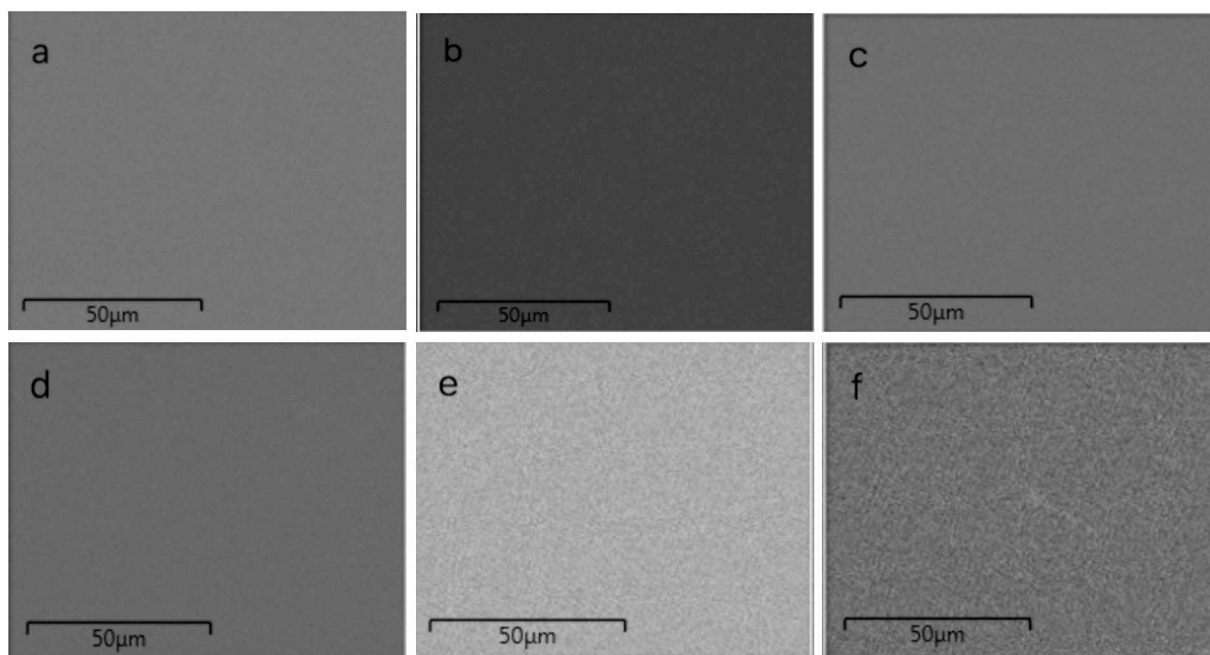
El. výkon na terči GaSb (W)	El. výkon na terči GaTe (W)	Ga (at. %)	Sb (at. %)	Te (at. %)	$\Sigma$ (at. %)
15	–	48,0	52,0	–	100
21	10	49,5	39,0	11,5	100
16	14	48,2	29,6	22,2	100
12	18	49,0	19,6	31,4	100
7	23	51,9	6,5	41,6	100
–	15	53,1	–	46,9	100

Z ternárního diagramu zobrazeného na obr. 19 je patrné, že pseudobinární linie GaSb–GaTe je při RF naprašování přibližně rovnoměrně pokryta změnami elektrického výkonu na každé katodě, což lze vyhodnotit jako velmi uspokojivý výsledek.



Obrázek 19 Ternární diagram Ga-Sb-Te s vyznačeným složením naprašovaných tenkých vrstev

Morfologie připravených tenkých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe získaná pomocí SEM je ilustrována obrázkem 20. Na snímcích lze vidět tenké vrstvy následujícího atomárního složení:  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$  (a),  $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$  (b),  $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$  (c),  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$  (d),  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$  (e),  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  (f). Z těchto snímků je zřejmé, že připravené vrstvy jsou homogenní, povrch je hladký, bez trhlin. S přibývajícím atomárním obsahem telluru lze na vrstvě pozorovat opticky zrnitější povrch (obr. 20 e, f), podobně jako u snímků AFM.

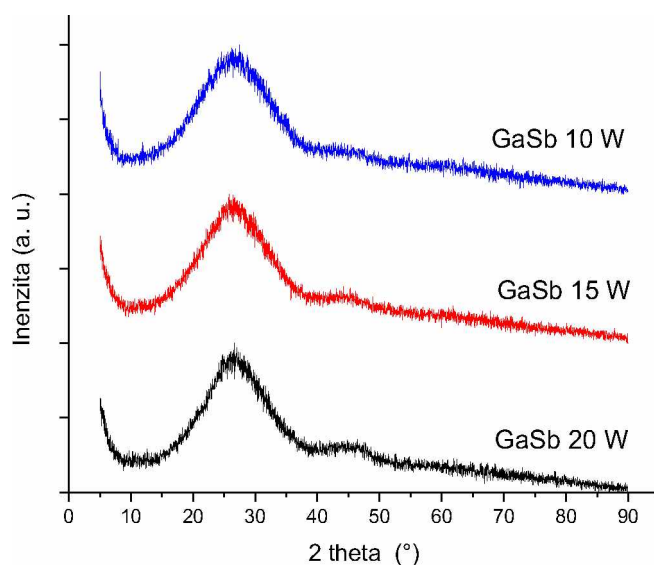


Obrázek 20 SEM snímky tenkých vrstev  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$  (a),  $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$  (b),  $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$  (c),  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$  (d),  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$  (e),  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  (f).

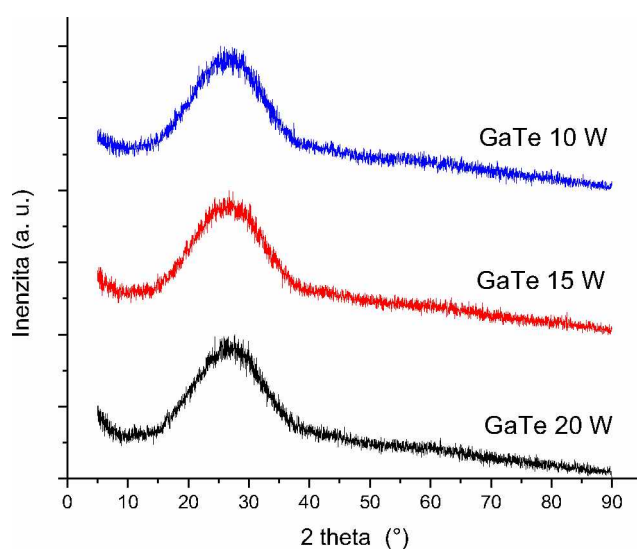
### 3.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

#### *Jednokatodové naprašování*

Na obrázku 21 a 22 jsou uvedeny difraktogramy tenkých vrstev připravených z terče GaSb (obr. 21) a GaTe (obr. 22) při použití napětí 10 W, 15 W, 20 W a depoziční doby 60 minut. Jak si lze z grafu všimnout, tyto vrstvy jsou amorfního charakteru, neboť v difraktogramech nejsou přítomné ostré pásy, které jsou typické pro krystalické materiály.



Obrázek 21 Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev GaSb 20 W, 15 W, 10 W s depoziční dobou 60 min.



Obrázek 22 Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev GaTe 20 W, 15 W, 10 W s depoziční dobou 60 min.

Difraktogram na obrázku 23 zobrazuje naprašované vrstvy Te s využitím elektrického výkonu/dobou depozice: 20 W/60 min, 15 W/60 min, 10 W/60 min, 10 W/15 min, 7 W/30 min, 5 W/60 min. Na všech deponovaných vrstvách Te si lze všimnout charakteristických píků značících krystalický charakter telluru.

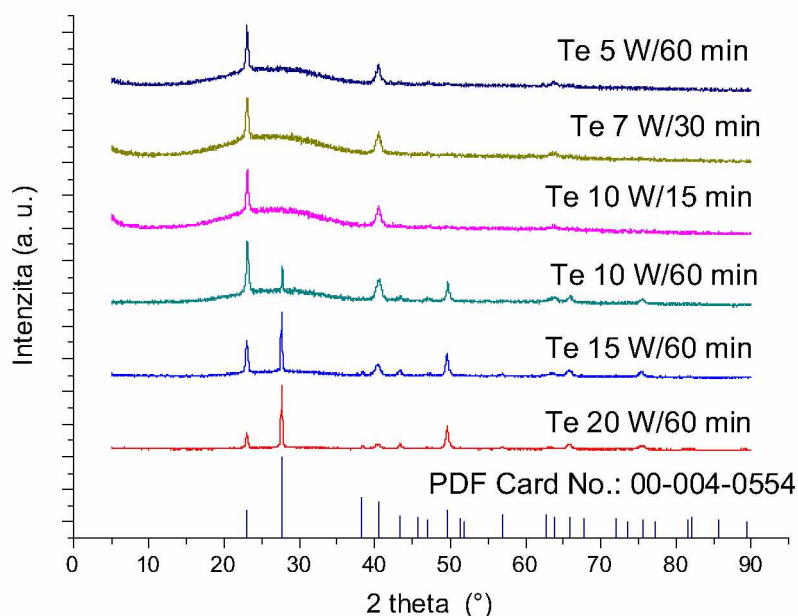
Vrstvy Te připravené při nižších hodnotách elektrického výkonu (5, 7, 10 W) jsou pouze částečně krystalické, jak lze soudit z přítomnosti širokého pásu nízké intenzity na pozadí

difraktogramů. Naopak vrstvy telluru připravené při vyšších výkonech na Te katodě (15, 20 W) jsou zcela krystalické.

Pomocí softwaru obsahujícího databázi difraktogramů bylo zjištěno, že difrakční píky přítomné v difraktogramech připravených tenkých vrstev Te 20 W/60 min a Te 15 W/60 min telluru odpovídají telluru s označením PDF Card No.: 00-004-0554. Tellur s označením PDF Card No.: 00-004-0554 vykazuje dominantní pík při  $\sim 27^\circ$ , jakož je tomu i u výše zmíněných vrstev. Další charakteristické intenzivní píky jsou  $\sim 23^\circ$ ,  $\sim 38^\circ$ ,  $\sim 40^\circ$ ,  $\sim 49^\circ$ ,  $\sim 65^\circ$ ,  $\sim 75^\circ$ . Krystaly mají hexagonální uspořádání s orientací (1, 0, 0).

U tenkých vrstev Te připravených při nižších výkonech (10, 7, 5 W) s tloušťkou 451–112 nm si lze všimnout, že intenzity píků poměrem neodpovídají difraktogramu z databáze. V literatuře [25] je uvedeno, že u tenkých vrstev může docházet k preferovaným orientacím. Tento jev se pravděpodobně vyskytuje u námi připravených tenkých vrstev telluru Te 10 W/60 min, Te 10 W/15 min, Te 7 W/30 min a Te 5 W/60 min. Některé difrakce v rentgenovém difrakčním obrazci jsou anomálně intenzivní nebo některé mohou naopak zcela chybět, jako je vidět na obr. 23, konkrétně u píku  $\sim 23^\circ$  a  $\sim 27^\circ$ .

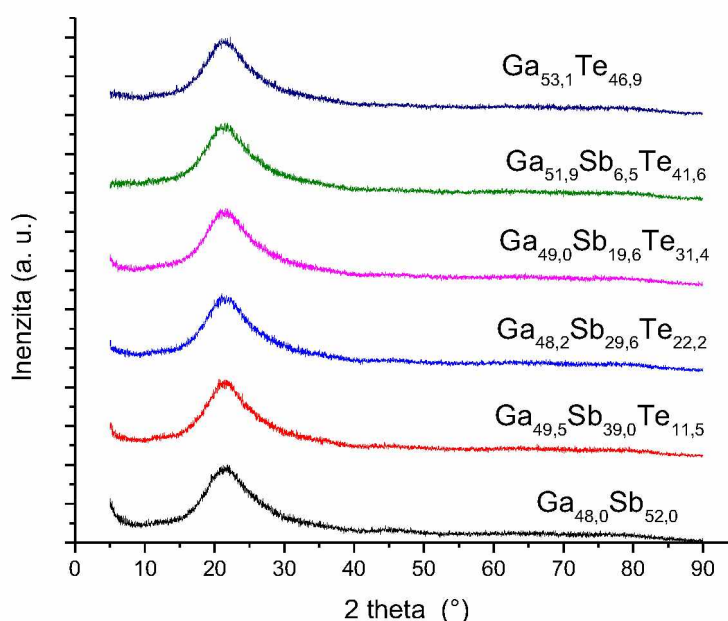
U vrstev Te 20 W/60 min a Te 15 W/60 min se vzhledem k větší tloušťce vrstev (1167 a 793 nm) preferovaná orientace krystalů neprojevuje.



Obrázek 23 Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev Te

### *Dvoukatodové naprašování*

Obrázek 24 uvádí difraktogramy tenkých vrstev Ga-Sb-Te připravených dvoukatodovým naprašováním z terčů GaSb a GaTe. Pro porovnání jsou uvedeny difraktogramy tenkých vrstev GaSb a GaTe (připravených při elektrickém výkonu na příslušných katodách 15 W). Z difraktogramů vrstev se složením  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$ ;  $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$ ;  $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$ ;  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$ ;  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$ ;  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  je zřejmé, že jsou v amorfním stavu.



Obrázek 24 Difraktogramy naprašovaných tenkých vrstev Ga-Sb-Te

### **3.5. Mikroskopie atomárních sil**

#### *Jednokatodové naprašování*

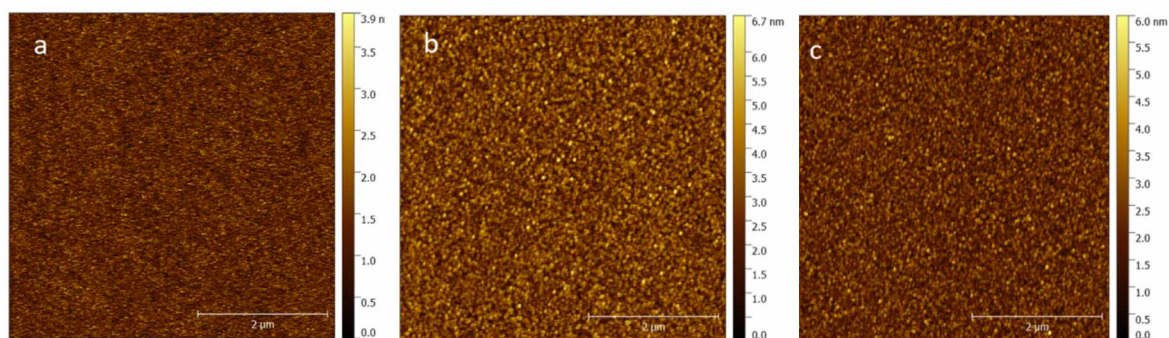
Jak již bylo zmíněno výše, ze změřených AFM skenů velikosti  $5 \times 5 \mu\text{m}$  byly získané tři kvadratické hodnoty drsnosti (RMS) vzorků, ze kterých byly následně vypočítané průměrné hodnoty. Výsledné průměrné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6. Byly zjištěny rozdíly v topografii u vrstev připravených z jednotlivých terčů. Průměrné střední kvadratické hodnoty drsnosti jednokatodově naprašovaných vrstev GaSb jsou  $\sim 0,1 \text{ nm}$  a ukazují tak velmi hladký povrch těchto vrstev. Pro vrstvy GaTe se RMS hodnota zvyšuje a pohybuje se v rozmezí  $\sim 0,6\text{--}1,0 \text{ nm}$ . Tenké vrstvy deponované z terče Te vykazují nejvyšší drsnost, která se zvyšuje se zvyšující se tloušťkou vrstvy.



Tabulka 6 Naměřené hodnoty RMS drsnosti jednodotodově naprášených vrstev

Terč/El. výkon (W)	Doba depozice (min)	Ø RMS drsnost 5 µm × 5 µm (± 0,1 nm)
GaSb (20)	60	0,09
GaSb (15)	60	0,13
GaSb (10)	60	0,11
GaTe (20)	60	0,56
GaTe (15)	60	0,97
GaTe (10)	60	0,69
Te (20)	60	62,54
Te (15)	60	34,80
Te (10)	60	23,12
Te (10)	15	3,45
Te (7)	30	5,29
Te (5)	60	5,66

Hodnoty RMS drsnosti lze porovnat se snímky pořízené z mikroskopu atomárních sil. Na obrázku 25 jsou uvedeny AFM snímky jednodotodově naprášených vrstev z terče GaTe. Dle snímků si lze všimnout, že vrstva GaTe s použitým elektrickým výkonem 20 W (a) a tloušťkou 215 nm ( $\pm 2$  nm) vykazuje z těchto vrstev nejnížší hrubost, naopak vrstvy GaTe 15 W a GaTe 10 W jsou více hrubé.



Obrázek 25 AFM snímky tenkých vrstev deponovaných z jednoho terče (velikost snímků 5×5 µm): GaTe 20 W (a), GaTe 15 W (b), GaTe 10 W (c).

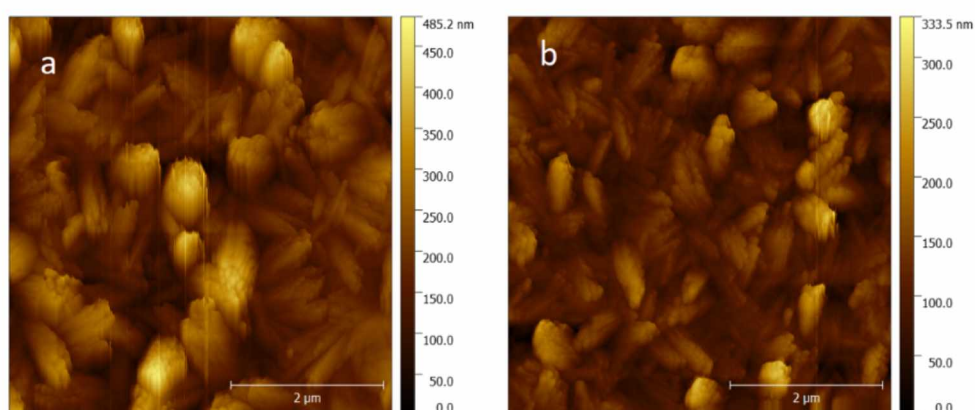
Na obrázku 26 jsou uvedeny AFM snímky tenkých vrstev telluru: Te 20 W (a), Te 15 W (b), Te 10 W (c), Te 5 W (d). Jak již bylo zjištěno z XRD analýzy, vrstvy telluru jsou částečně nebo zcela krystalické. Krystalický charakter tenkých vrstev telluru lze potvrdit i z AFM snímků. Na vrstvě Te 20 W (obr. 26 a) lze zřetelně pozorovat větší krystaly telluru. V souvislosti s větší tloušťkou a velkými krystaly telluru vykazuje tato vrstva nejvyšší střední kvadratickou hodnotu drsnosti, konkrétně  $\sim 63$  nm.

Na obrázku 26 b, na kterém je zobrazena vrstva Te 15 W lze taktéž pozorovat krystaly, které jsou však menší než na vrstvě Te 20 W. Střední kvadratická hodnota drsnosti pro tuto vrstvu je 34,80 nm. Rovněž na obrázku 26 c, kde je zobrazena vrstva Te 10 W, lze pozorovat malé krystaly telluru. Jejich velikost, která souvisí s drsností povrchu, výrazně závisí na tloušťce tenké vrstvy, jak je evidentní z výsledků uvedených v tab. 6.

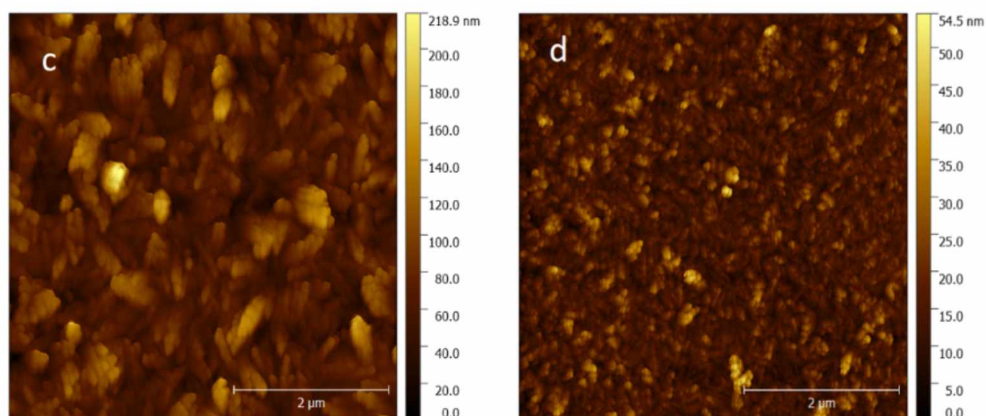
S ohledem na požadované tloušťky vrstvy 150–180 nm byl dále snížen elektrický výkon na terči Te. Po snížení elektrického výkonu na 5 W při depoziční době 60 min byla zhotovena tenká vrstva Te s tloušťkou 154 nm, jejíž AFM snímek je ilustrován obrázkem 26 d. Tenké vrstvy připravené za těchto podmínek mají krystalický charakter a na obrázku lze tudíž pozorovat malé krystaly telluru.

Vrstvy  $\text{Te}_{10/15}$ ,  $\text{Te}_{7/30}$  a  $\text{Te}_{5/60}$  se od sebe tloušťkou výrazně neliší (112–154 nm). Krystaly ve vrstvách by tak měly narůst do obdobné velikosti. Tím pádem jsou na podobné úrovni také hodnoty drsnosti (tab. 6).

Veškeré naprášené vrstvy Te mají obecně výrazně větší drsnost než ostatní zhotovené vrstvy z terče GaSb či GaTe. Drsnost je způsobena přítomností krystalického telluru a ovlivňuje ji zejména tloušťka vrstvy. Větší tloušťka vrstvy dovoluje krystalům narůst do větší velikosti.



Obrázek 26 AFM snímky tenkých vrstev deponovaných z jednoho terče (velikost snímků  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ):  
Te 20 W (a), Te 15 W (b)



Obrázek 26 AFM snímky tenkých vrstev deponovaných z jednoho terče (velikost snímků  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ):  
Te 10 W (c), Te 5 W (d).

### Dvoukatodové naprašování

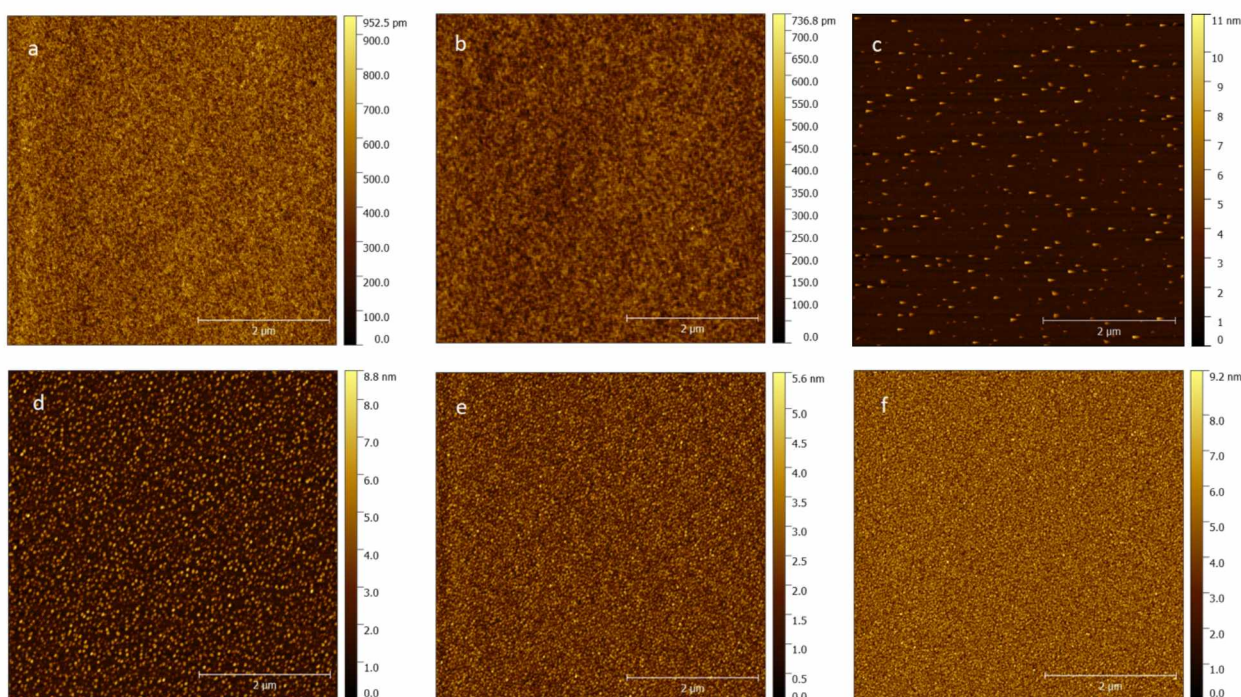
Pro vyhodnocení tenkých vrstev požadované tloušťky a složení byl použit stejný postup jako u jedнокatodově naprašených vrstev. Výsledné průměrné hodnoty střední kvadratické drsnosti pro snímky  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Průměrné naměřené hodnoty RMS drsnosti pro skeny  $5 \times 5 \mu\text{m}$  vícekatodových naprašených vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe

Složení vrstev (at. %)	Tloušťka ( $\pm 2 \text{ nm}$ )	$\varnothing$ RMS drsnost $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ( $\pm 0,1 \text{ nm}$ )
Ga <sub>48,0</sub> Sb <sub>52,0</sub>	168	0,10
Ga <sub>49,5</sub> Sb <sub>39,0</sub> Te <sub>11,5</sub>	146	0,07
Ga <sub>48,2</sub> Sb <sub>29,6</sub> Te <sub>22,2</sub>	170	0,30
Ga <sub>49,0</sub> Sb <sub>19,6</sub> Te <sub>31,4</sub>	183	0,59
Ga <sub>51,9</sub> Sb <sub>6,5</sub> Te <sub>41,6</sub>	166	0,64
Ga <sub>53,1</sub> Te <sub>46,9</sub>	158	1,06

Hodnoty střední kvadratické drsnosti naprašených tenkých vrstev se složením Ga<sub>48,0</sub>Sb<sub>52,0</sub>; Ga<sub>49,5</sub>Sb<sub>39,0</sub>Te<sub>11,5</sub>; Ga<sub>48,2</sub>Sb<sub>29,6</sub>Te<sub>22,2</sub>; Ga<sub>49,0</sub>Sb<sub>19,6</sub>Te<sub>31,4</sub>; Ga<sub>51,9</sub>Sb<sub>6,5</sub>Te<sub>41,6</sub>; Ga<sub>53,1</sub>Te<sub>46,9</sub> s rozsahem tloušťky  $\sim 146\text{--}183 \text{ nm}$  se zvyšují s narůstajícím obsahem telluru a klesajícím obsahem antimonu od  $\sim 100 \text{ pm}$  (GaSb) do  $1 \text{ nm}$  (GaTe). Jednotlivé vrstvy se od sebe topograficky liší. Opticky zrnitější povrch je pozorován u vrstvy Ga<sub>48,2</sub>Sb<sub>29,6</sub>Te<sub>22,2</sub>;

$\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$ ;  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$  a  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$ , jak lze vidět na obr 27, který uvádí AFM snímky naprášených tenkých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ).



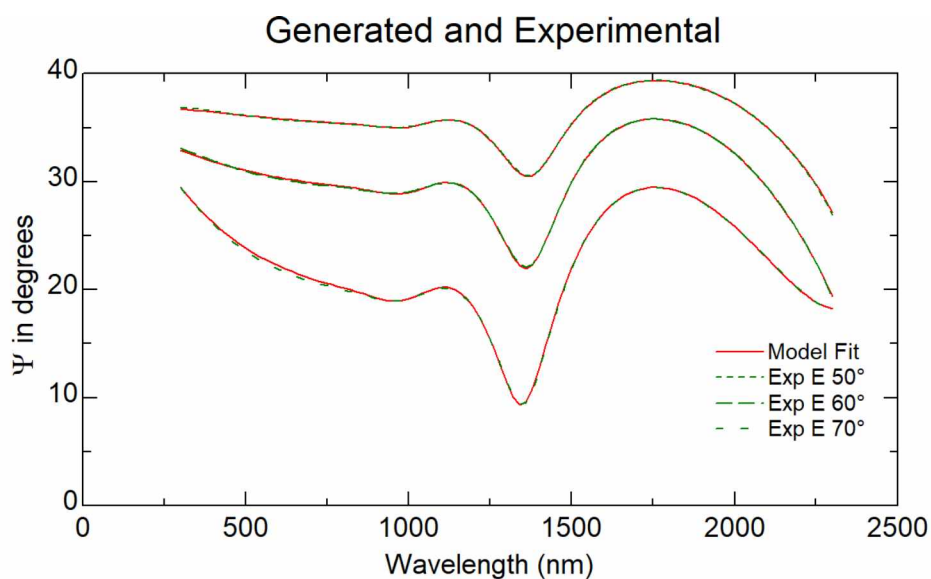
Obrázek 27 AFM snímky naprášených tenkých vrstev (velikost snímků  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ):  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$  (a),  $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$  (b),  $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$  (c),  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$  (d),  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$  (e),  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  (f)

Struktura povrchu tenkých filmů závisí na terči použitým pro depozici. Jednokatodově naprášená tenká vrstva  $\text{Ga}_{48}\text{Sb}_{52}$  bez přítomnosti telluru má velmi hladký povrch (obr. 27 a) potvrzený nízkou střední kvadratickou hodnotou drsnosti. Během vícekatodového naprašování s využitím GaSb a GaTe terčů se hodnota střední kvadratickou hodnotou drsnosti zvyšuje s navyšujícím se obsahem telluru a snižujícím se obsahem antimonu v tenkých vrstvách Ga-Sb-Te (obr. 27 b–e). Jednokatodově naprášená tenká vrstva  $\text{Ga}_{53,11}\text{Te}_{46,89}$  bez obsahu antimonu, ovšem s nejvyšším atomárním procentem telluru vykazuje nejvyšší drsnost povrchu (obr. 27 f).

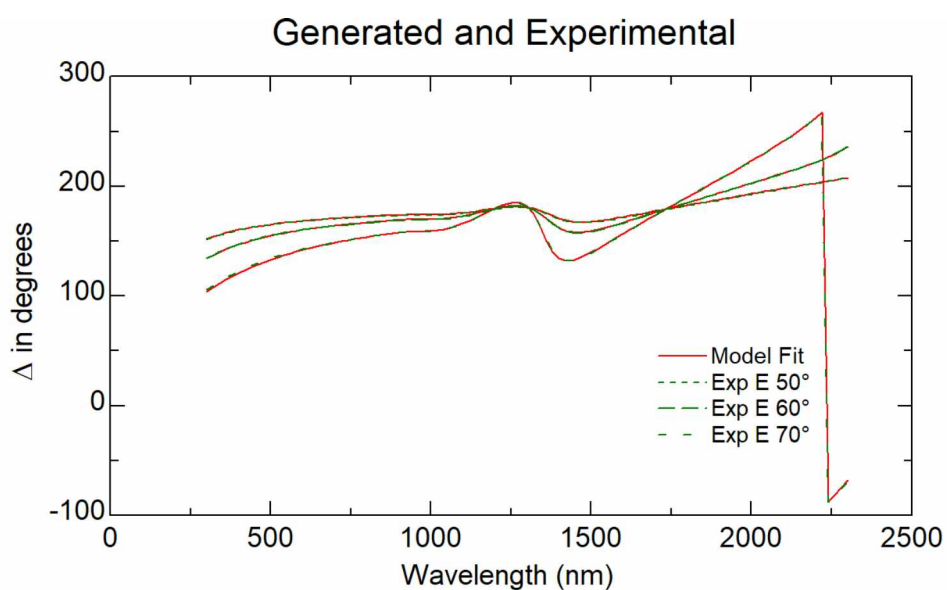
### 3.6. Spektrální elipsometrie

Příklad spektrálních závislostí elipsometrických parametrů  $\Delta$  a  $\Psi$  pro tři různé úhly dopadu ( $50^\circ$ ,  $60^\circ$  a  $70^\circ$ ) ukazují obrázky 28 a 29. Obrázky 28 a 29 zobrazují naměřená experimentální data vrstvy GaSb (20 W) pro dané úhly dopadu a tato data jsou porovnána s hodnotami vypočtenými na základě modelu Codyho-Lorentze. Na základě výsledných hodnot  $\text{MSE} < 2$  (vyjma jednokatodově naprášených vrstev Te) uvedených v tab. 8 a 9 je zřejmé, že

vypočtená a experimentální data jsou ve velmi dobré shodě, což ukazuje na správnost použitého modelu.



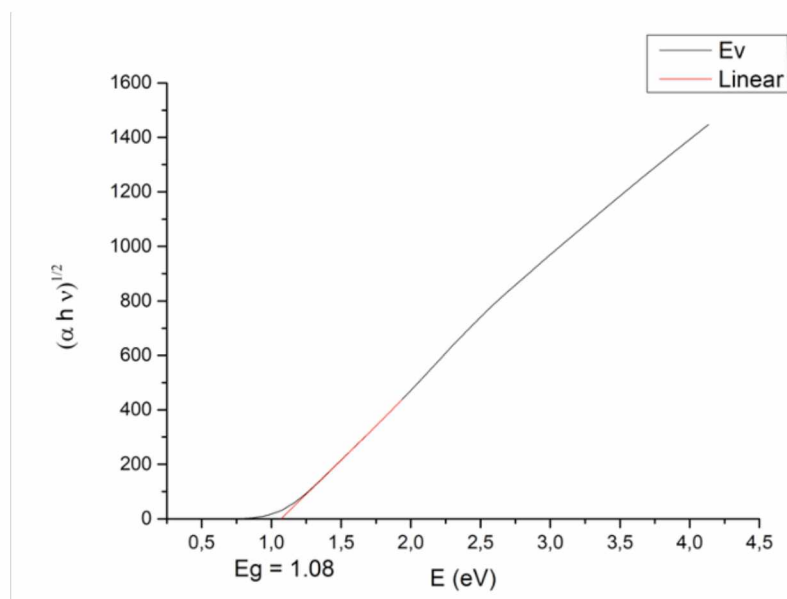
Obrázek 28 Spektrální závislost  $\Delta$  na vlnové délce pro úhly dopadu  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  a  $70^\circ$  (vrstva GaSb 20 W)



Obrázek 29 Spektrální závislost  $\Psi$  na vlnové délce pro úhly dopadu  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  a  $70^\circ$  (vrstva GaSb 20 W)

Jelikož parametrický oscilátor neobsahuje vyhodnocení parametru  $E_g^{opt}$ , bylo nutné tyto hodnoty určit pomocí Taucova grafu. Na obrázku 30 je uveden příklad Taucova grafu pro vrstvu GaTe (10 W) se znázorněným určením hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií  $E_g^{opt}$ , která je získána extrapolací lineární části přímky. Tento postup byl použit pro vrstvy GaTe,

naopak u vrstev GaSb, Ga-Sb-Te byla hodnota  $Eg^{opt}$  určena pomocí elipsometrie za použití CL modelu.



Obrázek 30 Taucův graf vrstvy GaTe 10 W

### 3.6.1 Jednokatodové naprašování

Výsledná tloušťka jednokatodově naprašovaných vrstev je uvedena v tab. 2. Zjištěné optické vlastnosti (optická šířka zakázaného pásu energií  $Eg^{opt}$ , index lomu pro 405 nm) a střední kvadratická chyba společně s povrchovou nerovností jsou uvedeny v tab. 8. Vzhledem k velké hodnotě drsnosti (tab. 6) a silné absorpci jednokatodově naprašovaných vrstev Te nebylo možné elipsometrická data relevantně vyhodnotit v UV-VIS-NIR oblasti. Proto byl použit spektrální elipsometr pracující v odlišné části spektra (IR), jak je uvedeno v kap. 2.2.4.

Odchylka MSE se pro jednokatodově naprašované vrstvy GaSb a GaTe pohybuje od  $\sim 0,60$  do 1,74. Optické hodnoty šířky zakázaného pásu energií  $Eg^{opt}$  získané pomocí CL modelu jsou nižší pro jednokatodově naprašované vrstvy GaSb ( $\sim 0,49$ – $0,54$  eV) a vyšší pro jednokatodově naprašované vrstvy GaTe, jejichž  $Eg^{opt}$  byla získána pomocí Taucova grafu ( $\sim 1,10$ – $1,07$  eV). Hodnoty  $Eg^{opt}$  získané pomocí Taucova grafu jsou vyšší, než hodnoty  $Eg^{opt}$  získané na základě CL modelu.

Hodnoty  $Eg^{opt}$  a index lomu pro vrstvy Te nejsou vzhledem k vysoké hodnotě MSE relevantní a nejsou proto v tab. 8 uvedeny.

Tabulka 8 Optické vlastnosti určené pomocí elispometrie ( $Eg^{opt}$ , index lomu pro 405 nm), MSE a povrchová nerovnost jednatodově naprášených vrstev GaSb, GaTe, Te s různým el. výkonem (W)

<b>Terč/El. výkon (W)</b>	<b>Doba depozice (min)</b>	<b>MSE</b>	<b><math>Eg^{opt}</math> (<math>\pm 0,01</math> eV)</b>	<b>Index lomu 405 nm (<math>\pm 0,01</math>)</b>	<b>Povrchová nerovnost (nm)</b>
<b>GaSb (20)</b>	60	1,36	0,49	3,26	$2,36 \pm 0,05$
<b>GaSb (15)</b>	60	1,17	0,54	3,46	$3,69 \pm 0,09$
<b>GaSb (10)</b>	60	0,60	0,52	3,30	$2,65 \pm 0,05$
<b>GaTe (20)</b>	60	1,74	1,10	2,16	$5,18 \pm 0,27$
<b>GaTe (15)</b>	60	1,03	1,07	2,27	$11,74 \pm 0,09$
<b>GaTe (10)</b>	60	0,97	1,08	2,58	$6,46 \pm 0,09$
<b>Te (20)</b>	60	10,87	–	–	$88,51 \pm 0,78$
<b>Te (15)</b>	60	5,38	–	–	$61,55 \pm 0,50$
<b>Te (10)</b>	60	7,35	–	–	$29,84 \pm 0,42$
<b>Te (10)</b>	15	2,16	–	–	$1,22 \pm 0,24$
<b>Te (7)</b>	30	1,71	–	–	$4,29 \pm 0,20$
<b>Te (5)</b>	60	1,88	–	–	$7,33 \pm 0,18$

#### *Vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu energií*

V publikovaných studiích je krystalický GaTe považován za přímý polovodič s optickou šířkou zakázaného pásu 1,7 eV [76, 77]. Některé ze studií zmiňují také optické šířky zakázaného pásu pro GaTe získané výpočetní metodou DFT (z angl. density-functional theory – metoda kvantového mechanického modelování napomáhající zkoumání elektronové struktury látek). Např. ve studii [26] bylo touto metodou vypočítáno a uvedeno, že monovrstva GaTe se chová jako nepřímý polovodič s hodnotou  $Eg^{opt}$  1,41 eV. Fonseca uvádí  $Eg^{opt}$  pomocí DFT 1,72 eV pro GaTe jako vrstvený polovodič [71].

Amorfnní vrstvy GaTe studované v této práci vykazují  $Eg^{opt}$  od 1,07–1,10 eV, což je v porovnání s výše zmíněnými vrstvami GaTe nižší hodnota. V případě charakterizace amorfnního GaTe lze uvést studii [38], kde byly zjištěny hodnoty  $Eg^{opt}$  1,30 eV.

Rozdílné hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií mohou být způsobeny tím, že vrstva připravená v této práci má amorfnní charakter, kdežto uvedené vrstvy ve výše zmíněných člancích [76, 77, 78] mají krystalickou strukturu. Tento předpoklad potvrzuje J. Tauc [41], který

zmiňuje posun absorpční hrany směrem k nižším nebo vyšším energiím, jakmile se polovodič stane amorfním.

Pro amorfní stechiometrickou tenkou vrstvu GaSb literatura uvádí hodnotu  $E_g^{opt}$  0,58 eV [72], čemuž odpovídají také hodnoty  $E_g^{opt}$  jednokatodově naprášených vrstev GaSb (~0,49–0,54 eV).

#### *Vyhodnocení povrchové nerovnosti*

Povrchová nerovnost získaná pomocí elipsometrie pro jednokatodově naprášené vrstvy GaSb a GaTe se pohybovala v rozmezí (od ~ 2,36 do 11,74 nm) a dosahovala tedy vyšších hodnot než hodnoty střední kvadratické drsnosti získané pomocí mikroskopu atomárních sil, které se pohybovaly v rozmezí od ~ 0,09 do 0,97 nm. To může být způsobené dvěma příčinami.

- Plocha vzorku měřená pomocí elipsometrie je výrazně větší než oblast měřená pomocí AFM.
- Povrchová nerovnost získaná pomocí elipsometrie udává spíše součet povrchové nerovnosti a tenké vrstvy oxidu na povrchu vrstvy, zatímco AFM udává pouze skutečnou povrchovou drsnost.

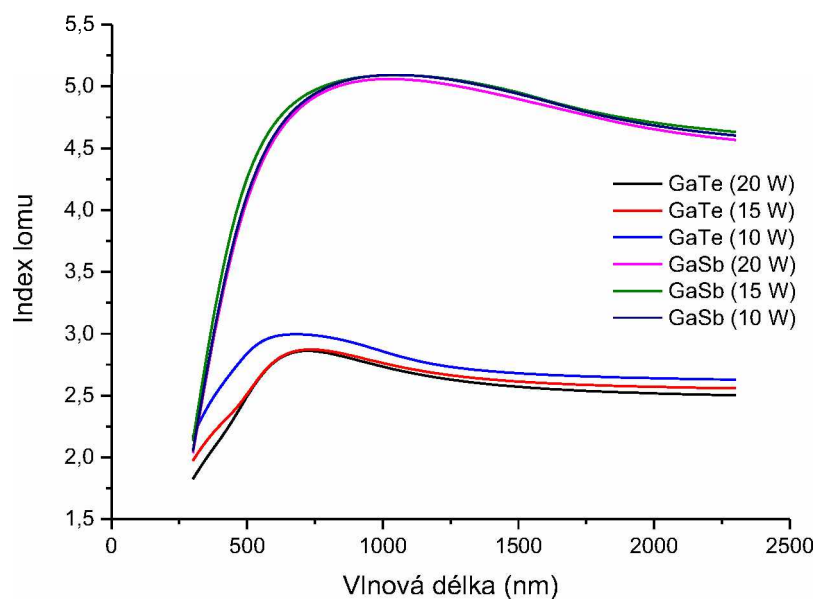
Výše zmíněné důvody udávají příčinu vyšších hodnot povrchové nerovnosti získané z elipsometrického měření oproti hodnotám získaným pomocí AFM snímků.

Povrchová nerovnost získaná pomocí elipsometrie se pro vrstvy Te pohybovala od ~ 1,22 do 88,51 nm v závislosti na tloušťce vrstvy. Se zvyšující se tloušťkou se zvyšovala hodnota povrchové nerovnosti. Tuto závislost potvrzují i hodnoty střední kvadratické drsnosti získané pomocí AFM, které se pro vrstvy Te zvyšovaly se zvětšující se tloušťkou vrstvy (od ~ 5,29 do 62,54 nm). U obou metod vyhodnocení má nejmenší hodnotu povrchové nerovnosti, resp. RMS drsnosti vrstva deponovaná z GaSb terče bez přítomnosti telluru.

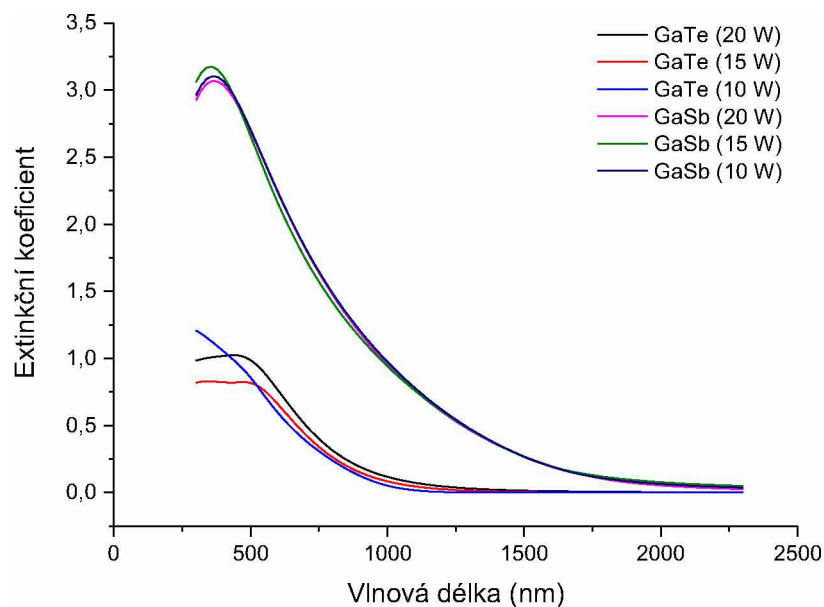
#### *Vyhodnocení indexu lomu a extinkčního koeficientu*

Následně jsou uvedeny spektrální závislosti indexu lomu (obr. 29) a spektrální závislosti extinkčního koeficientu (obr. 30). Z obr. 29 a 30 je patrné, že pro jednokatodově naprášené vrstvy GaSb a GaTe index lomu v UV-VIS oblasti strmě stoupá a v NIR oblasti mírně klesá. Extinkční koeficient limituje k nule.





Obrázek 29 Závislost indexu lomu na vlnové délce jednokatodově naprášených vrstev



Obrázek 30 Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce jednokatodově naprášených vrstev

Vrstvy s přítomností antimonu – GaSb (20, 15, 10 W) při vlnové délce 400 nm vykazují ve srovnání s vrstvami GaTe výrazně vyšší index lomu  $\sim 3,04\text{--}3,10$ . Hodnoty  $n$  vrstev GaSb (20, 15, 10 W) v celém spektru se od sebe výrazně neliší.

Vrstvy GaTe (20, 15, 10 W) vykazují při vlnové délce 400 nm index lomu  $\sim 2,15\text{--}2,56$ , který se zvyšuje se snižujícím použitým elektrickým výkonem na katodě v pořadí 20, 15, 10 W. Pro vlnové délky  $> 700$  nm se hodnoty  $n$  vrstev GaTe (20, 15, 10 W) od sebe výrazně neliší. Hodnoty indexu lomu pro vrstvu GaTe získané ve studii [38] vzhledem k vrstvě GaTe zhotovené v této práci vykazují při stejné vlnové délce obdobné hodnoty  $n$  ( $\sim 2,5$ ).

Extinkční koeficient dosahuje nejnižší hodnoty pro vrstvu GaTe (15 W), nepatrně větší pro GaTe (20 W) a GaTe (10 W)  $\sim 0,8\text{--}1,1$ . Pro vlnové délky  $> 600$  nm se hodnoty  $k$  vrstev GaTe (20, 15, 10 W) od sebe razantně neliší. Hodnoty  $k$  pro vrstvu GaTe získané ve studii [38] vzhledem k vrstvě GaTe zhotovené v této práci vykazují při stejné vlnové délce mírně vyšší hodnoty  $k$  ( $\sim 1,4$ ).

Vrstvy s přítomností antimonu – GaSb (20, 15, 10 W) při vlnové délce 400 nm dosahují ve srovnání s vrstvami GaTe výrazně vyššího extinkčního koeficientu  $\sim 3,22\text{--}3,41$  a v celém spektru vykazují se zvyšující se vlnovou délkou v podstatě stejný trend poklesu hodnot  $k$ , jak je zobrazeno na obr. 30.

Extinkční koeficient pro vrstvy GaSb (20, 15, 10 W) i GaTe (20, 15, 10 W) se od vlnové délky  $> 2000$  nm razantně neliší.

Z těchto výsledků je možné usoudit, že přítomnost antimonu ve vrstvě výrazně zvyšuje hodnoty indexu lomu. Porovnání hodnot indexu lomu a extinkčního koeficientu vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe s dalšími publikacemi jsou uvedeny níže.

### 3.6.2 Dvoukatodové naprašování

Jak již bylo zmíněno výše, požadovaná tloušťka vrstev byla v rozmezí 150–180 nm, získaná pak  $\sim 146\text{--}183$  nm (tab. 3). V tabulce 9 jsou zobrazené hodnoty střední kvadratické chyby,  $Eg^{opt}$  a index lomu při vlnové délce 405 nm získané pomocí CL modelu a hodnoty povrchové nerovnosti. Hodnoty MSE se pro naprašované vrstvy požadované tloušťky pohybují od  $\sim 0,57$  do 1,44; což ukazuje na velmi dobrou shodu mezi experimentálními daty a použitým modelem. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií  $Eg^{opt}$  se zvyšují s rostoucím atomárním zastoupením telluru ve vrstvě ( $\sim$  od 0,6 do 1,13 eV). Nejnižší hodnota  $Eg^{opt}$  byla nalezena pro tenkou vrstvu deponovanou z terče GaSb ( $\sim 0,46$  eV).

Tabulka 9 Optické vlastnosti ( $Eg^{opt}$ , index lomu pro 405 nm), MSE a povrchová nerovnost tenkých vrstev GaSb, Ga-Sb-Te a GaTe.

Kompozice (at. %)	MSE	$Eg^{opt}$ ( $\pm 0,01$ eV)	Index lomu 405 nm ( $\pm 0,01$ )	Povrchová nerovnost (nm)
Ga <sub>48,0</sub> Sb <sub>52,0</sub>	0,84	0,46	3,27	2,37 $\pm$ 0,07
Ga <sub>49,5</sub> Sb <sub>39,0</sub> Te <sub>11,5</sub>	0,96	0,60	3,30	3,46 $\pm$ 0,05
Ga <sub>48,2</sub> Sb <sub>29,6</sub> Te <sub>22,2</sub>	0,71	0,73	3,18	3,46 $\pm$ 0,05
Ga <sub>49,0</sub> Sb <sub>19,6</sub> Te <sub>31,4</sub>	1,07	0,91	3,04	2,28 $\pm$ 0,06
Ga <sub>51,9</sub> Sb <sub>6,5</sub> Te <sub>41,6</sub>	1,44	1,13	2,58	3,91 $\pm$ 0,13
Ga <sub>53,1</sub> Te <sub>46,9</sub>	0,57	1,10	2,44	7,40 $\pm$ 0,10

#### *Vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu energií*

Článek [37] se věnuje studiu tenkých vrstev Ga-Sb-Te zhotovených RF magnetronovým vícekatodovým naprašováním (z terčů GaTe a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Hodnoty  $Eg^{opt}$  se pohybují  $\sim 0,66$ – $0,90 \pm 0,02$  eV. Hodnoty  $Eg^{opt}$  (eV) klesají s rostoucím obsahem Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ve sloučenině. Zmíněné hodnoty jsou porovnatelné s výslednými hodnotami pro vrstvy Ga-Sb-Te získanými v této práci, které se pohybují v rozmezí od  $\sim 0,60$  do  $1,13 \pm 0,01$  eV. Tendence  $Eg^{opt}$  (eV) klesat se projevuje se zvyšujícím se obsahem GaTe v deponovaných vrstvách.

U dvoukatodového naprašování byly provedeny i depozice z jednotlivých katod. Výsledná hodnota  $Eg^{opt}$  pro tenkou vrstvu Ga<sub>48,0</sub>Sb<sub>52</sub> je  $\sim 0,46 \pm 0,01$  eV a pro vrstvu Ga<sub>53,1</sub>Te<sub>46,9</sub>  $\sim 1,10 \pm 0,01$  eV. Tyto hodnoty jsou stejné jako u jednodotodově naprašovaných vrstev zmíněné výše (tab. 8).  $Eg^{opt}$  uváděné v literatuře jsou zmíněné výše v kapitole 3.6.1.

#### *Vyhodnocení povrchové nerovnosti*

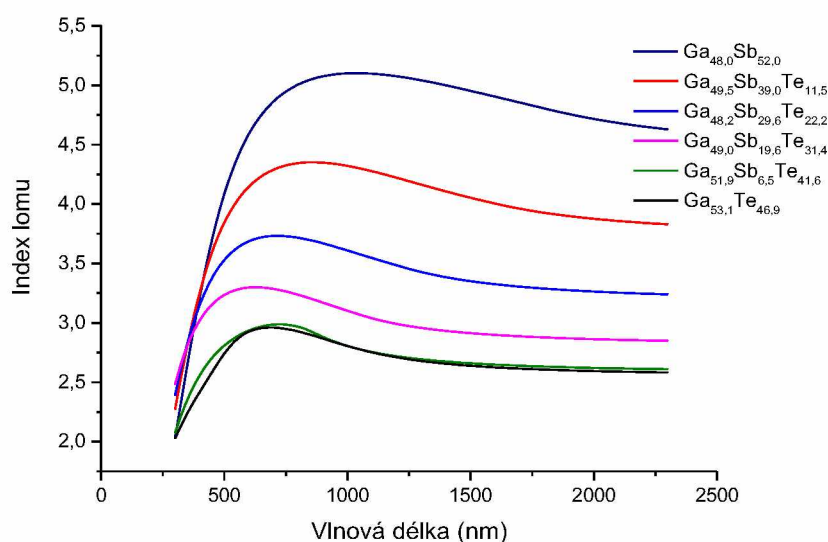
Povrchová nerovnost získaná pomocí elipsometrie pro tenké vrstvy požadované tloušťky a složení se pohybovala v rozmezí (od  $\sim 2,37$  do  $7,4$  nm) a dosahovala tedy vyšších hodnot než hodnoty povrchové drsnosti získané pomocí mikroskopu atomárních sil, které se pohybovaly v rozmezí od  $\sim 0,10$  do  $1,06$  nm. Důvod těchto rozdílných hodnot je popsán výše.

U obou metod vyhodnocení má nejmenší hodnotu povrchové nerovnosti, resp. RMS drsnosti vrstva deponovaná z GaSb terče. Povrchová nerovnost, resp. RMS drsnost u vícekatodově naprašovaných vrstev Ga-Sb-Te roste se zvyšujícím se atomárním zastoupením

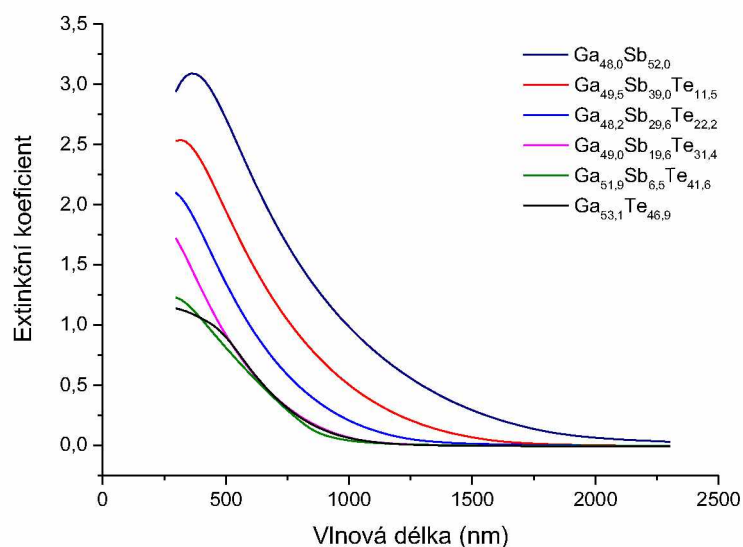
telluru a snižujícím se atomárním zastoupením antimonu. Nejvyšší hodnota je dosažena u tenké vrstvy  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  deponované z terče GaTe.

### Vyhodnocení indexu lomu a extinkčního koeficientu

Spektrální závislosti indexu lomu a spektrální závislosti extinkčního koeficientu jsou uvedeny na obrázku 31, 32. Z obrázku 31 a 32 je patrné, že tenké vrstvy požadované tloušťky vykazují stejné chování  $n$ ,  $k$ . Index lomu v UV-VIS oblasti strmě stoupá a v NIR oblasti mírně klesá. Extinkční koeficient limituje k nule.



Obrázek 31 Závislost indexu lomu na vlnové délce naprášených vrstev



Obrázek 32 Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce naprášených vrstev

Pro sérii tenkých vrstev  $\sim 146\text{--}183$  nm z obrázku 31 a 32 lze pozorovat, že index lomu spolu s extinkčním koeficientem dosahuje nejnižších hodnot u vrstvy  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$ , deponované z terče GaTe, která dosahuje obdobných hodnot  $n$ ,  $k$  jako vrstva  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$  s malým atomárním zastoupením antimonu.

Hodnoty indexu lomu a extinkčního koeficientu se pro další tenké vrstvy zvyšovaly se zvyšujícím se atomárním zastoupením antimonu a snižujícím se obsahem telluru za přibližně stejného atomárního množství gallia v tomto pořadí:  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$ ;  $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$ ;  $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$ ;  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$ .

Extinkční koeficient pro tenké vrstvy  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$ ;  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$  a  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$  je od vlnové délky  $> 500$  nm v podstatě stejný, což neplatí pro ostatní tenké vrstvy, které se razantně neliší až od vlnové délky  $> 2000$  nm.

Nejvyšší hodnotu indexu lomu i extinkčního koeficientu vykazuje vrstva deponovaná z jednoho terče GaSb bez přítomnosti Te. Je tedy možné tvrdit, že přítomnost antimonu a nepřítomnost telluru v tenkých vrstvách Ga-Sb-Te zvyšuje hodnoty indexu lomu.

V článku [76] je uvedeno, že hodnoty indexu lomu při vlnové délce 405 nm pro vrstvu GaSb dosahují hodnoty  $\sim 3,8$ ; což je v porovnání se zkoumanou vrstvou  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$  ( $\sim 3,3$ ) vyšší hodnota. Při porovnání extinkčního koeficientu při vlnové délce 405 nm pro tenkou vrstvu GaSb ( $\sim 2,2$ ) uvedenou v článku [76] je možné pozorovat značně nižší hodnotu  $k$  oproti hodnotě  $k$  pro vrstvu GaSb uvedenou v této práci, která se pohybuje  $\sim 3$ . Zmíněné rozdíly mohou být způsobeny použitím jiného modelu pro vyhodnocení dat a rozdílné hodnoty MSE.

V článku [37] je uvedeno, že hodnoty indexu lomu při vlnové délce 405 nm pro tenkou vrstvu  $\text{Ga}_{52,9}\text{Te}_{47,1}$  dosahují hodnoty  $\sim 2$ , což je v porovnání se zkoumanou vrstvou  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  ( $\sim 2,44$ ) nižší hodnota. Hodnoty indexu lomu ternárních vrstev Ga-Sb-Te uvedené v [37] vykazují  $n \sim 3\text{--}3,2$ ; zatímco tenké vrstvy Ga-Sb-Te připravené v této práci vykazují v zásadě srovnatelné hodnoty  $n \sim 2,58\text{--}3,30$ .

Při porovnání hodnoty extinkčního koeficientu při vlnové délce 405 nm pro tenkou vrstvu  $\text{Ga}_{52,9}\text{Te}_{47,1}$  ( $\sim 0,8$ ) uvedenou v článku [37] je možné pozorovat značně nižší hodnotu  $k$  oproti hodnotě  $k$  pro tenkou vrstvu uvedenou v této práci ( $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$ ), která se pohybuje  $\sim 1,06$ . Extinkční koeficient v článku [37] pro tenké vrstvy Ga-Sb-Te se pohybuje od  $\sim 2$  do  $2,8$ ; zatímco v této práci  $\sim 2,4\text{--}3,03$ .

Výše zmíněné rozdíly v hodnotách optických konstant  $n$ ,  $k$  mohou být zapříčiněny různým atomárním složením ternárních tenkých vrstev Ga-Sb-Te. Atomární složení telluru

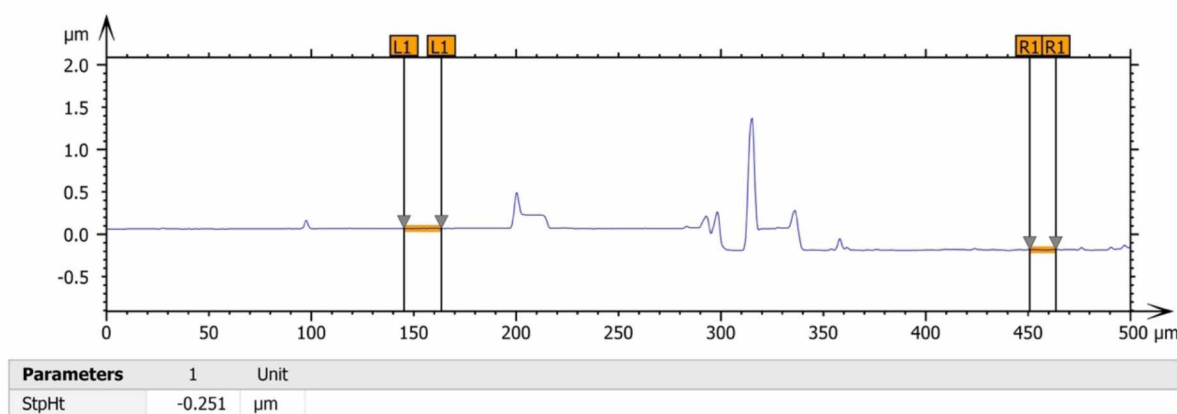
v článku [37] se výrazně neliší (47,1–55,6 at. %), naopak atomární složení telluru v této práci roste od 11,5 do 46,9 at. %.

### 3.7. Profilometrie

Vzhledem k nízké hodnotě drsnosti vzorku a rozlišovací schopnosti profilometru byl profilometr použit pouze pro ověření tloušťky vrstev, které byly primárně určeny pomocí spektrální elipsometrie. Výsledné tloušťky získané pomocí elipsometrie jsou uvedeny v tab. 2 v kapitole 3.1 a tabulce 3 v kapitole 3.2.

Jako příklad lze uvést vrstvu GaSb (20 W), pro kterou byla pomocí spektrální elipsometrie zjištěna tloušťka  $274 \pm 2$  nm, naopak pomocí profilometrie byla zjištěna hodnota tloušťky 251 nm. Znázorněné určení tloušťky pro vrstvy GaSb (20 W) je zobrazeno na obr. 35.

Odchyłka ve výsledných hodnotách je způsobena vyhodnocením za použití rozdílných metod. Jak bylo zmíněné výše v kap. 2.2.5, pro vyhodnocení tloušťky pomocí profilometrie bylo nutné na vrstvě vzorku udělat rýhu tak, aby její hloubka dosahovala na substrát a bylo tak možné změřit výškový rozdíl mezi vrstvou a substrátem. Použití tohoto postupu není zcela přesné a může zkreslovat výsledné hodnoty, nicméně získané hodnoty posloužily k potvrzení tlouštěk naměřených elipsometrií.



Obrázek 35 Určení tloušťky vrstvy GaSb (20 W) pomocí profilometru

## ZÁVĚR

V předložené diplomové práci byla studována příprava a charakterizace vrstev systému Ga-Sb-Te se zaměřením na výzkum jejich složení, morfologie a topografie a optických vlastností.

Nejprve byly připraveny jednodotově naprášené vrstvy z terčů GaSb, GaTe a Te při použití napětí (od 5 do 20 W) a různé depoziční rychlosti. Cílem těchto depozic bylo zjistit, jaké napětí a depoziční rychlost jsou vhodné pro přípravu tenkých vrstev o tloušťce 150-180 nm. Na základě těchto informací byly následně pomocí RF magnetronového vícekatodového naprašování připraveny tenké vrstvy o složení  $\text{Ga}_{48,0}\text{Sb}_{52,0}$ ,  $\text{Ga}_{49,5}\text{Sb}_{39,0}\text{Te}_{11,5}$ ,  $\text{Ga}_{48,2}\text{Sb}_{29,6}\text{Te}_{22,2}$ ,  $\text{Ga}_{49,0}\text{Sb}_{19,6}\text{Te}_{31,4}$ ,  $\text{Ga}_{51,9}\text{Sb}_{6,5}\text{Te}_{41,6}$ ,  $\text{Ga}_{53,1}\text{Te}_{46,9}$  s přibližnou tloušťkou vrstvy ~ 146–183 nm. Jednotlivé tenké vrstvy byly deponovány na třech typech substrátu (mikroskopické sodno-vápenaté sklo, BK7 sklo a monokrystalický křemík). Pro charakterizaci vrstev byla použita skenovací elektronová mikroskopie s energiově-díserzním rentgenovým analyzátozem (SEM+EDX), rentgenová difrakční analýza (XRD), mikroskopie atomárních sil (AFM), spektrální elipsometrie (VASE) a profilometrie.

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem byla zjištěna morfologie vrstev. S rostoucím elektrickým výkonem na katodě GaSb rostl obsah Ga ve vrstvách GaSb, podobný trend vykazovaly vrstvy GaTe. Povrch vrstev je homogenní. U některých vrstev lze pozorovat mikrodefekty, způsobené manipulací se vzorkem.

Rentgenovou difrakcí bylo potvrzeno, že jednodotově naprášené vrstvy GaSb, GaTe a dvoukatodově naprášené vrstvy Ga-Sb-Te jsou amorfní. Vrstvy telluru jsou naopak krystalické (20, 15, 10 W), resp. částečně krystalické při nižších hodnotách elektrického výkonu (5, 7, 10 W). Krystalický charakter telluru potvrzují jak AFM, tak i SEM snímky.

Mikroskopie atomárních sil poskytla informace o povrchu vrstev. Byly zjištěny rozdíly v topografii u vrstev připravených z jednotlivých terčů. Vrstvy GaSb vykazují velmi hladký povrch, naopak vrstvy GaTe mají vyšší hodnoty drsnosti povrchu. Vrstvy deponované z Te vykazují nejvyšší hodnotu drsnosti povrchu, která se zvyšuje se zvyšující se tloušťkou vrstvy. Větší tloušťka vrstvy dovoluje krystalům Te narůst do větší velikosti.

V tenkých vrstvách Ga-Sb-Te se drsnost povrchu získaná z AFM měření zvyšuje s narůstajícím obsahem telluru a klesajícím obsahem antimonu od ~ 100 pm (GaSb) do 1 nm (GaTe). Vrstvy s vyšším obsahem telluru na snímcích AFM vykazují opticky zrnitější charakter. Struktura povrchu tenkých filmů závisí na terči použitém pro depozici.

Elipsometrií byly zjištěny optické vlastnosti (optická šířka zakázaného pásu energií  $E_g^{opt}$ , index lomu pro 405 nm), hodnoty povrchové nerovnosti a tloušťka tenkých vrstev, která byla ověřena pomocí profilometrie. Výsledné hodnoty MSE dosahovaly hodnoty  $< 2$  (vyjma jedнокatodově naprášených vrstev Te), což ukazuje na správnost použitého modelu.

Optické hodnoty šířky zakázaného pásu energií  $E_g^{opt}$  získané pomocí CL modelu jsou nižší pro jedнокatodově naprášené vrstvy GaSb (~ 0,49-0,54 eV) a vyšší pro jedнокatodově naprášené vrstvy GaTe, jejichž  $E_g^{opt}$  byla získána pomocí Taucova grafu (~ 1,10–1,07 eV). Hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií  $E_g^{opt}$  u dvoukatodově naprášených vrstev se zvyšují s rostoucím atomárním zastoupením telluru ve vrstvě (~ od 0,6 do 1,10 eV).

Pro jedнокatodově naprášené vrstvy GaSb a GaTe a dvoukatodově naprášené vrstvy Ga-Sb-Te index lomu v UV-VIS oblasti strmě stoupá, v NIR oblasti mírně klesá a extinkční koeficient limituje k nule. Přítomnost antimonu ve vrstvě výrazně zvyšuje hodnoty indexu.

Výzkum ukázal, že vhodným nastavením depozičních podmínek lze metodou RF magnetronového vícekatodového naprašování připravit homogenní amorfnní vrstvy Ga-Sb-Te, které by v budoucnosti mohly mít uplatnění v paměťových médiích jako jsou např. paměti s fázovou změnou, případně optických discích. Dále by tyto vrstvy mohly být předmětem studia v oblasti fázových změn a jejich kinetiky.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ELLIOTT, S. R., *Physics of amorphous materials*. Longman Scientific & technical, 1990. ISBN 9780470215791.
- [2] FELTZ, A. *Amorphous inorganic materials and glasses*. VCH, 1993. ISBN 3527284214.
- [3] ADAM, J., X. Zhang. *Chalkogenide glasses. Preparation, properties and application*. Woodhead Publishing Limited, 2014. ISBN 9780857093561.
- [4] RAOUX, S., M. Wuttig. *Phase change materials: science and applications*. Springer, 2008. ISBN 0387848738.
- [5] RAOUX, Simone, W. Welnic, D. Ielmini. *Phase Change Materials and Their Application to Nonvolatile Memories*. Chemical Reviews. 2009, 110(1), 240–267.
- [6] BARTOŇ, M. *Jak funguje zápis na CD-R*. 1999. [cit. 2020-03-01] Dostupné z: <https://diit.cz/clanek/jak-funguje-zapis-na-cd-r/199>.
- [7] RAOUX, S., G. W. Burr, M. J. Breitwisch, et al. *Phase-change random access memory: A scalable technology*. IBM Journal of Research and Development. 2008, 52(4.5), 465–479.
- [8] BOUZID, A., S. Gabardi, C. Massobrio. *First-principles study of amorphous Ga<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>3</sub> phase-change alloys*. Physical Review B. 2015, 91(18), 184201.
- [9] ZHANG, W., R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma. *Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing*. Nature Reviews Materials. 2019, 4(3), 150–168.
- [10] LEE, C., Y. Lin, T. Chin. *Crystallization kinetics of amorphous Ga–Sb–Te chalcogenide films: Part I. Nonisothermal studies by differential scanning calorimetry*. Journal of Materials Research. 2004, 19(10), 2929–2937.
- [11] CHENG, H., K. Kao, C. Lee, T. Chin. *Crystallization kinetics of Ga–Sb–Te films for phase change memory*. Thin Solid Films. 2008, 516(16), 5513–5517.
- [12] REIFENBERG, J. P., M. A Panzer., S.B. Kim, Gibby et al. *Thickness and stoichiometry dependence of the thermal conductivity of GeSbTe films*. Appl. Phys. Lett. 2007, 91(11), 111904.
- [13] CHENG, H., S. Raoux, J.L. Jordan-sweet. *The crystallization behavior of stoichiometric and off-stoichiometric Ga–Sb–Te materials for phase-change memory*. Applied Physics Letters. 2011, 98(12), 121911.
- [14] LEE, C. M., W. S. Yen, R. P. Chen, T. S. Chin. *Performances of phase-change recording disks based on GaSbTe media*. IEEE Trans. Magn. 2005, 41(2), 1022–1024.

- [15] KRATOCHVÍL, B., V. Švorčík, D. Vojtěch. *Úvod do studia materiálů*. Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [16] WUTTIG, M., N. Yamada. *Phase-change materials for rewritable data storage*. Nat. Mater. 2007, 6(11), 824–832.
- [17] BURR, W.G., M. J. Breitwisch et al. *Phase change memory technology*. 2010, 28(2), 223–262.
- [18] CHARPENTIER, C. *Investigation of deposition conditions and annealing treatments on sputtered ZnO:Al thin films: Material properties and application to microcrystalline silicon solar cells*. Plasma Physics. Ecole Polytechnique X, 2013.
- [19] CHENG, H., K. Kao, C. Lee, T. Chin. *Characteristics of Ga–Sb–Te Films for Phase-Change Memory*. IEEE Transactions on Magnetics. 2007, 43(2), 927–929.
- [20] MIAO, X. S.; Chong, T. C.; Huang, Y. M.; Lim, K. G.; Tan, P. K.; Shi, L. P. *Dependence of Optical Constants on Film Thickness of Phase-Change Media*. Japan Journal Appl. Phys. 1999, 38(3B), 1638–1641.
- [21] OVSHINSKY, S. R. *Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures*. Phys. Rev. Lett. 1968, 21(20), 1450–1453.
- [22] MUSGRAVES, J. David, J. Hu, L. Calvez. *Springer Handbook of glass*. Springer, 2019. ISBN 978-3-319-93726-7.
- [23] LEŽAL, D., P. Macko. *Nekryštalické polovodiče*. Alfa, 1988.
- [24] ZHU, YQ., Z. Zhang, S. Song et al. *Ni-doped GST materials for high speed phase change memory applications*. Mater Res Bull. 2015; 64, 333–336.
- [25] SURYANARAYANA, C., M. Norton. *X-Ray Diffraction, a practical approach*. Springer Science+Business Media NY, 1998. ISBN 978-1-4899-0150-7.
- [26] VO, T.T. Vi, N. H. Nguyen. *Modulation of electronic and optical properties of GaTe monolayer by biaxial strain and electric field*. Superlattices and Microstructures. 2020, 140, 106435.
- [27] HALENKOVIČ, T. *Chalcogenide thin films*. Disertační práce. Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická. Pardubice, 2019.
- [28] VOLF, M. B. *Chemie skla*. Nakladatelství technické literatury Praha, 1978.
- [29] KRATOCHVÍL, B. *Chemie a fyzika pevných látek I*. 2. vydání. VŠCHT Praha, 1994. ISBN 80-7080-196-4
- [30] CHANG, C, T. Yew, T. Chin. *Crystallization behaviors of an ultra-thin Ga–Sb film*. CrystEngComm. 2011, 13(19), 5642–5643.

- [31] KAO, K., C. Lee, M. Chen, M. Tsai, T. Chin. *Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> – A Candidate for Fast and Ultralong Retention Phase-Change Memory*. *Advanced Materials*. 2009, 21(17), 1695–1699.
- [32] CHENG, H., S. Raoux, L. Jean. L. Jordan-Sweet. *Crystallization properties of materials along the pseudo-binary line between GeTe and Sb*. *Journal of Applied Physics*. 2014, 115(9), 093101.
- [33] CHANG, Y., L. CHOU. *Laser-Induced Crystallization in AgInSbTe Phase-Change Optical Disk*. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2005, 44(5A), 3042–3048.
- [34] KIKUKAWA, T. a H. Utsunomiya. *Scanning Probe Microscope Observation of Recorded Marks in Phase Change Disks*. *Microscopy and Microanal.* 2001, 7(4), 363–367
- [35] CHANG, Y. Y. a L. H. Chou. *Erasing Mechanisms of Ag–In–Sb–Te Compact Disk (CD)-Rewritable*. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000, 39(4A), 363.
- [36] NISHI, Y., H. Kando, M. Terao. *Simulations of Marks Formed on Phase-change, Land/Groove Disks*. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2002, 41(5A), 631.
- [37] BOUŠKA, M., V. Nazabal, J. Gutwirth. *GaTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films phase change characteristics*. *Optics Letters*. 2020, 45(5), 1067–1070.
- [38] POPESCU, M., F. Sava, A. Lőrinczi, et al. *Amorphous thin films in the gallium-chalcogen system*. *Physica status solidi (b)*. 2016, 253(6), 1033-1037.
- [39] MOTT, N.F. a E. A. Davis, *Elektronové procesy v nekystalických látkách*, Praha: Jednota československých matematiků a fyziků, 1974.
- [40] TAUC, J., A. Menth. *States in the gap*. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1972, 8–10, 569–585.
- [41] TAUC, J., B. G. Bagley. *Amorphous and liquid semiconductors*. Springer. 1974. ISBN 9780306307775.
- [42] LEE, C. M., Y. I. Lin, T. S. Chin. *Crystallization kinetics of amorphous Ga–Sb–Te films: Part II. Isothermal studies by a time-resolved optical transmission method*. *Journal of Materials Research*. 2004, 19(10), 2938-2946.
- [43] KOZYUKHIN S.A., A.A. Sherchenkov, V.M. Novotortsev et al. *Phase-change-memory materials based on system chalcogenides and their application in phase-change random-access memory*. *Nanotechnologies in Russia*. 2011, 6(3-4), 227–236.
- [44] SPENCE C.A., Elliott S.R., *Light-induced oxidation and band-edge shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses*. *Physical Review B*. 1989; 39(8), 5452–5463.
- [45] RAOUX, S., A. K. König. *Phase transitions in Ga–Sb phase change alloys*. 2012, 249(10), 1994–2004.

- [46] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2. vydání. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 9780815520375.
- [47] ZHANG, W., R. Mazzarello, M. Wuttig et al. *Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing*. Nature Reviews Materials. 2019, 4(3), 150–168. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41578-018-0076-x>
- [48] OHRING, M. *The materials science of thin films*. Academic Press, 1992. ISBN 012524990
- [49] NĚMEC, P., M. Frumar, J. Jedelsky. *Thin amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition*. Journal of Non-Crystalline Solids. 2002, 299–302, 1013–1017.
- [50] MADELUNG, O. *Semiconductors: Data Handbook*. 3. edice. New York: Springer-Verlag, 2004. ISBN 9783642188657.
- [51] GAO, Q., L. Chen. *Effect of Cu doping on microstructure and thermal stability of  $Ge_2Sb_2Te_5$  thin film*. Applied Physics A-Mater Sci Process. 2019; 125(8), 564.
- [52] BULLER, S., C. Koch, W. Bensch et al. *Influence of Partial Substitution of Te by Se and Ge by Sn on the Properties of the Blu-ray Phase-Change Material  $Ge_8Sb_2Te_{11}$* . Chem Mat. 2012, 24(18), 3582–3590.
- [53] LI, ZG., Y. Lu, Y. Ma et al. *Changes in electrical and structural properties of phase-change Ge-Sb-Te films by Zr addition*. J. Non-Cryst Solids. 2016; 452, 9–13.
- [54] SESHAN, K. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. Principles, methods, equipment and applications. 2. vydání. Noyes publications, 2002. ISBN 0815514425.
- [55] PARK, TJ., S. Choi, M. Kang. *Phase transition characteristics of Bi/Sn doped  $Ge_2Sb_2Te_5$  thin film for PRAM application*. Thin Solid Films. 2007, 515(12), 5049–5053.
- [56] PIERSON, H. *Handbook of chemical vapor deposition*. Principles, technology, and applications. 2. vydání. Noyes publications. 1999. ISBN 9780815514329.
- [57] BRAGA, P., D. Ricci. *Atomic force microscopy: biomedical methods and applications*. Humana Press, 2004. ISBN 1588290948.
- [58] BOWEN, R., N. Hilal, N. *Atomic force microscopy in process engineering*. Elsevier, 2009. ISBN 9781856175173.
- [59] HUANG, S., T. Yuki, L. Xi. *In-Plane Optical Anisotropy of Layered Gallium Telluride*. Acs nano. 2016, 10(9), 8964–8972.
- [60] FUJIWARA, H., *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 9780470016084.
- [61] BRUNDLE, R., *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 0750691689.

- [62] NĚMEC, P. *Mikroskopické metody: optická a elektronová mikroskopie 1,2*. Univerzita Pardubice.
- [63] AMELINCKX, S., D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. VCH, 1997. ISBN 3527294732.
- [64] WASEDA, Y., E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer, 2011.
- [65] NĚMEC, P., S. Zhang, V. Nazabal et al. *Photo-stability of pulsed laser deposited  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  amorphous thin films*. Optics Express. 2010, 18(22), 22944–22957.
- [66] NĚMEC, P., A. Moreac, V. Nazabal et al. *Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: An ellipsometry and Raman scattering spectroscopy study*. Journal of Applied Physics. 2009, 106(10), 103509.
- [67] ZHENG Y.-X., R.-J. Zhang, L.-Y. Chen. *Ellipsometry and Its Applications in Stoichiometry*. Stoichiometry and Materials Science – when Numbers Matter, 2012.
- [68] SURYANARAYANA, C., M. Norton. *X-Ray Diffraction, a practical approach*. New York: Springer Science+Business Media, 1998. ISBN 9781489901507.
- [69] CHO, JY., D. Kim, Y. Park, T. Yang, Y. Lee, Y. Joo. *The phase-change kinetics of amorphous  $Ge_2Sb_2Te_5$  and device characteristics investigated by thin-film mechanics*. Acta Mater. 2015, 94, 143–151.
- [70] WEI, SJ., H. Zhu, K. Chen et al. *Phase change behavior in titanium-doped  $Ge_2Sb_2Te_5$  films*. Appl Phys Lett. 2011; 98(23), 231910.
- [71] FONSECA, J. J., T. Sefaattin, T. Mehmet. *Bandgap Restructuring of the Layered Semiconductor Gallium Telluride in Air*. Adv. Mater. 2016, 28(30), 6465–6470.
- [72] DIAS DA SILVA, J. H., J. I. Cisneros. *Effect of deviation from stoichiometry and thermal annealing on amorphous gallium antimonide films*. Physical review. 1995, 51(10), 6272–6279.
- [73] J.A. Woollam Co., Inc. Guide to using WVASE. *Spectroscopic ellipsometry data acquisition and analysis software*. 2012.
- [74] ZHAO, Y., G. Wang, T. Lu. *Characterization of amorphous and crystalline rough surface: Principles and applications*. Academic press, 2001.
- [75] KLA, P-7 Stylus Profiler, [online]. [cit. 2020-01-01]. Dostupné z: <https://www.kla-tencor.com/products/surface-profilers/p-7-stylus-profiler>.
- [76] ASPNES, D. E., A. Studna. *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*. Physical Review B, 1983, 27(2), 985–1009.

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava a vlastnosti tenkých vrstev Ga-Sb-Te
Autor práce	Patricie Absatzová
Obor	Polygrafie
Rok obhajoby	2020
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
Anotace	<p>Cílem předložené práce je příprava a následná charakterizace tenkých vrstev Ga-Sb-Te, které mají potenciál pro využití jako paměti s fázovou změnou.</p> <p>Teoretická část práce se zabývá popisem paměťových materiálů s fázovou změnou, systémem Ga-Sb-Te a následně metodami pro přípravu tenkých vrstev. Experimentální část práce se věnuje naprašování tenkých vrstev GaSb, GaTe, Te za použití jedné katody a vícekatodovému naprašování tenkých vrstev Ga-Sb-Te. V návaznosti na přípravu tenkých vrstev byla provedena charakterizace vzorků. K charakterizaci chemického složení a studiu morfologie byl použit skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem. Informace o povrchu vrstev poskytla mikroskopie atomárních sil. Dále byla využita rentgenová difrakční analýza, sloužící ke zjištění fázového stavu vrstev. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem dopadu byla použita pro zjištění optických vlastností a tloušťky vrstev. Tloušťky vrstev byly ověřeny pomocí profilometru.</p>
Klíčová slova	Amorfni chalcogenidy, Ga-Sb-Te, vícekatodové naprašování, tenké vrstvy