

„Studium odporového spínání v paměťových celách na bázi iontově vodivých chalkogenidů a nanoporézního oxidu hlinitého“

Autor práce: Ing. Jakub Kolář

Posudek vypracoval: Prof. RNDr. Zdeněk Cimpl, CSc.

Datum vypracování: 10. 12. 2013

Skoková změna elektrického odporu chalkogenidových vrstev o několik řádů při dosažení určité intenzity elektrického pole je jev, známý již dlouho. Jeho širšímu využití však brání nestabilita - postupná degradace spínací součástky. Autor se ve své práci zaměřil na studium odporového spínání založeného na migraci iontů Ag v chalkogenidovém materiálu, vloženém mezi dvě elektrody – stříbrnou, umožňující snadné uvolnění iontů a hliníkovou, která ionty neuvolňuje. Difúze kovu do chalkogenidového polovodiče může být řízena polaritou a intenzitou elektrického pole. Vodivé spojení mezi oběma elektrodami je možno změnou orientace elektrického pole zrušit. Základním cílem autora bylo připravit součástku obsahující strukturu vytvořenou na bázi porézního oxidu hlinitého (dále AAO), obsahující paměťové cely v měřítku nanometrů. Za chalkogenidový materiál, ve kterém dochází ke spínání, zvolil autor AsS_2 , vyznačující se velmi nízkou elektronovou vodivostí.

Důležitá a úspěšně zvládnutá část práce je věnována vytvoření nosných membrán AAO. Autorovi se podařilo připravit vzorky velmi dobré kvality, jak je demonstrováno na obr. 5.9. Pravidelnost jednotlivých buněk je po dostatečně dlouhé době leptání až překvapující a svým výsledkem výrazně předčil kvalitu komerčního AAO, který měl též k dispozici (obr. 5.8). Otvory v membráně AAO vyplnil autor elektrolyticky Ag. Na upravený povrch byla vakuovým napařováním nanosena chalkogenidová vrstva. Po expozici světlem došlo k difúzi Ag do chalkogenidu v místě styku vrstvy s Ag drátkem. Ke studiu spínacího jevu pokryl autor povrch chalkogenidové vrstvy Al elektrodami, kde každá překrývala větší počet jednotlivých buněk. V některých případech použil průhledné elektrody dávající možnost přímé světelné expozice.

Výsledky studia I - V charakteristik při různém režimu vkládání napětí jsou demonstrovány řadou obrázků v 5. kapitole. Při studiu charakteristik autor použil pulzního generátoru s možností změny řady parametrů charakterizující pulz. Prokázal, že dochází ke skokové změně odporu chalkogenidové vrstvy, tedy ke spínání mezi stavem s vysokou a nízkou vodivostí. Problémem však zůstává nestabilita – zejména měnící se rozdíl odporu ve vodivém a nevodivém stavu. Pokud jde o ni, lepší výsledky byly dosaženy na celách paralelně připravených na mikroskopickém skle. Jednou z příčin nestability v případě AAO, jak autor prokázal, může být i narušení kontaktu mezi Ag drátkem a chalkogenidovou vrstvou. Je ovšem zřejmé, že ve strukturách se stříbrnými nanodrátky, kde jejich velká skupina je překryta společnou Al elektrodou, nedávají získané výsledky obraz o činnosti jednotlivých buněk. Případné úvahy o možném praktickém využití paměťových prvků konstruovaných na popsaném principu a s využitím AsS_2 jsou v současné době předčasné a autor je si toho vědom. V žádném případě toto nelze připisovat na vrub autorovi disertační práce. Je možné, že při použití chalkogenidového materiálu jiného složení, by bylo dosaženo vyšší stability. Na tuto možnost upozornil v 6. kapitole, kde zároveň naznačil určité alternativní technologické postupy.

K práci mám následující připomínky a otázky:

Jak si autor představuje činnost paměti pracující na tomto principu? Mám na mysli záznam na jednotlivé buňky a čtení z nich?

Nedochází k boční difúzi Ag znehodnocující součástku již při světelné expozici?

Str. 27: Formulace „*mezi ionty s nejvyšší vodivostí patří ionty Ag^+* “ není příliš vhodná. Místo *vodivosti* by bylo lepší užít *pohyblivosti*.

Str. 51: Dobře nerozumím výroku, že „*cely mají všechny tři rozměry v nanoměřítku*“.

Str. 53: Elektroda Al o průměru 1mm překrývá velké množství spínacích elementů. Následujících měření elektrických vlastností pak může být znehodnoceno jedním či několika špatně fungujícími elementy. Je možné sledovat nějakým způsobem činnost jednotlivých buněk?

Str. 69: Jaký je názor autora na příčinu pravidelnosti jednotlivých buněk v membráně AAO?

Str. 122: Termín „*ostré elektrické pole*“ není v češtině užíván. Místo „*ostré*“ lépe „*silné*“.

Závěr:

Disertační práce Ing. Koláře představuje originální postup při přípravě paměťových prvků. Oceňuji rozsah práce, kterou autor vykonal v souvislosti s přípravou kvalitních membrán AAO. Bylo prokázáno, že stabilita originálním způsobem připravených spínacích prvků na bázi AgS_2+Ag je v současné době podstatně nižší než např. u spínacích prvků na bázi Ag-Se-Ge připravených jinou technologií – viz citace [153]. Autor v závěru naznačil cestu, kterou by se měl ubírat další výzkum vedoucí ke zlepšení stability součástek. Ve své disertační práci využil k charakterizaci spínacích cel moderní laboratorní techniku a prokázal schopnost samostatné tvůrčí práce. Za pozitivní pokládám skutečnost, že disertant navázal kontakty s renomovanými zahraničními pracovišti a je spoluautorem řady referátů a posterů publikovaných v rámci mezinárodních konferencí. Zadané cíle disertační práce autor splnil.

Vzhledem k rozsahu autorovy práce, výsledkům předloženým v disertační práci, i vzhledem k jeho další činnosti,

doporučuji přijmout práci k obhajobě.



Oponentský posudek disertační práce:

Ing. Jakub Kolář: „Resistive switching in memory cells based on ionic conductive chalcogenides and nanoporous aluminium oxide“

Předložená disertační práce je věnována experimentálnímu studiu syntézy, charakterizace a aplikace tenkých vrstev amorfních chalkogenidů dopovaných stříbrem pro studium odporového spínání, což je jedna ze současných možností ukládání informací, kde autor využívá porézního oxidu hlinitého. Podařilo se připravit paměťovou celu nové generace v nanorozměrech s použitím nanostrukturované elektrody. Odporové spínání v aplikacích pro ukládání dat je založeno na iontové vodivosti materiálů, na migraci iontů mezi elektrodami oddělenými iontově vodivým prostředím. K dosažení nanorozměrů je možno využít samsopřádávacích systémů, jako je porézní Al_2O_3 (AAO). Z tohoto hlediska se jedná o vysoce aktuální problematiku studia materiálů s velkým aplikačním potenciálem. Zejména cenný je vývoj metodiky přípravy a využití různých materiálů a snadné řízení rozměrů připravených cel.

Práce samotná je po formální stránce členěna do sedmi kapitol včetně závěrečného shrnutí a návrhů na další pokračování výzkumu. Bibliografie práce obsahuje 173 citací. Následuje seznam publikací disertanta (8) včetně konferenčních příspěvků (16).

Po velmi stručném úvodu následuje přehledné shrnutí cílů práce, které autor rozděluje do šesti dílčích cílů. Třetí kapitolu tvoří teoretická část, ve které autor podává rešerši dostupných literárních pramenů. Nejprve se věnuje problematice chalkogenidových skel, poté popisuje přípravu a vlastnosti porézního oxidu hlinitého a v závěru kapitoly rozebírá odporové spínání, kdy v závislosti na polaritě přiloženého napětí dochází difuzí buďto k vytvoření či naopak k rozpuštění vodivého kontaktu.

Ve čtvrté kapitole se autor soustřeďuje na popis experimentálních metod a technik, v práci využitých. Jedná se jak o zobrazovací techniky, tak i o technologie přípravy skel, vrstev i AAO. V závěru kapitoly pak disertant popisuje vlastní přípravu paměťových cel, fotoindukovanou difuzi a měření odporového spínání.

Těžiště vlastní práce začíná pátou kapitolou, která je věnována experimentálnímu studiu připravených vzorků a přehledné prezentaci naměřených dat. Šestá kapitola je pak věnována diskusi naměřených dat. Zde bych autorovi vytkl horší čitelnost práce, kdy je čtenář odkazován do následující či předchozí kapitoly práce, dle toho, zda zrovna čte naměřené výsledky či jejich diskusi. V závěru šesté kapitoly autor stručně shrnuje výsledky diskuse a podává výhledy dalšího výzkumu do nejbližší budoucnosti. Následuje závěr práce, kde autor pouze stručně shrnuje dosažené cíle celé práce.

Zde považuji za nutné zdůraznit, že za tímto stručným popisem se skrývá obrovské množství práce ve vývoji metodiky, v získání experimentálních dat a jejich vyhodnocení. Z formálního hlediska bych autorovi vytkl nejednotnost uvádění jednotek (v hranatých či kulatých závorkách) u grafů. Na druhou stranu bych rád ocenil přehlednost popisů grafů a jejich dobrou čitelnost, výjimky, jako např. na obr. 5.40, považuji za záměrné zvýraznění chaotičnosti jevu. Drobné překlepy a občasné gramatické nesrovnalosti pomímám, pouze bych vytkl dnes tolik módní přemíru cizích slov i tam, kde existuje plnohodnotný český ekvivalent. U práce psané v češtině to pak působí až směšně.

K práci samé mám následující dotazy či náměty k zamyšlení:

- 1) Z obrázku 5.1 (str. 64) vyplývá, že napařovaná vrstva stříbra vykazuje největší nehomogenity. Čím si to vysvětlujete?
- 2) Snímek 5.22 ukazuje výhody mechanického odbrušování. Jaký je Váš názor na omezení zmiňovaných nevýhod použitím kotoučové leštičky s automatizovaným přitlakem vzorku na diamantovém brusném kotouči?

- 3) Měření odporu vzorku probíhalo patrně dvoubodovou metodou, což je pochopitelné při řádových změnách vodivosti vzorku. Pak ovšem nelze zanedbat kontaktní odpor měřicích hrotů a hradlový jev na vzorku. Daly by se tyto parazitní jevy nějak omezit či úplně eliminovat?

Uvedenými dotazy nechci nikterak zpochybňovat kvalitu předložené práce, pouze tím dokumentuji svůj zájem o studovanou problematiku. Rád konstatuji, že Ing. Jakub Kolář předložil práci, která je zejména po metodologické stránce významným příspěvkem do vysoce aktuálního výzkumného programu. Ing. Kolář jednoznačně prokázal schopnost samostatné vědecké práce, využití dostupného experimentálního vybavení, kritické analýzy výsledků a jejich interpretace v rámci současných modelových představ. Práce rozhodně není uzavřenou kapitolou, autor má předpoklady pro samostatnou tvořivou práci. Domnívám se, že práce rozhodně splňuje požadavky kladené na disertační práci.

Práci doporučuji k obhajobě a věřím, že po úspěšné obhajobě bude Ing. Kolářovi přiznán titul Doktor.

V Praze, 27.12.2013


doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

Oponentský posudek disertační práce Ing. Jakuba Koláře

Název práce: Studium odporového snímání v paměťových celách na bázi iontově vodivých chalkogenidů a nanoporézního oxidu hlinitého.

Školitel: Prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.

Konzultant: Dr.-Ing. Jan Macák

Téma posuzované práce, popis fenoménu odporového snímání v paměťových celách využívající iontově vodivé chalkogenidové sklo, je významné a vědecky vysoce zajímavé a zapadá do současných světových trendů v oblasti materiálového výzkumu se zaměřením na konstrukci prvků pro ukládání dat. Téma disertace je součástí dlouhodobého výzkumného programu, který je na školícím pracovišti řešen na vysoké mezinárodně srovnatelné úrovni, což garantuje i odpovídající úroveň posuzované disertační práce.

Samotná disertační práce je zpracována velmi pečlivě a systematicky. Již v úvodní části autor prokazuje dobré znalosti vlastní řešené problematiky disertační práce a je schopen ji přesně zasadit do širších souvislostí. Uváděná literatura použitá v disertaci zahrnuje významné a uznávané zdroje v této mezioborové problematice. Autor prokazuje dobré znalosti jak materiálové stránky řešené problematiky tak i související problematiky chemické.

Cíl práce je definován jasně a srozumitelně. Metodika experimentů i použité syntetické postupy jsou dobře popsány a umožňují čtenáři orientaci ve výsledcích. Výsledková část disertace je podle mého názoru jak svým obsahem, tak i rozsahem nadprůměrná ve srovnání s většinou podobných disertací, které jsem měl možnost posuzovat a plně vyhovuje požadavkům, kladeným na disertační práce tohoto typu. Je napsána srozumitelně, je přehledně členěna a diskuse výsledků je adekvátní. Hloubka diskuse výsledků prokazuje, že autor nejen problematice velmi dobře rozumí, ale že má i celkově velmi dobré znalosti jak z oblasti chalkogenidových skel, tak i vysokou úroveň všeobecných chemických znalostí.

Práce je zaměřena na hledání možností využití netradičních postupů pro přípravu prvků pro odporové spínání založených na využití principu samouspořádání nanosystémů. Tento princip je v oblasti nano obecně platný, dosud se však prakticky ve srovnání s litografickými postupy příliš nevyužívá. Autor si v práci stanovil velmi náročné cíle, mohu jen konstatovat, že presentované výsledky jsou s těmito cíli v souladu. Je zřejmé, že práce v presentované podobě nepředstavuje zcela uzavřený celek. Autor zcela správně zařazuje na konec disertace kapitoly výhledy do budoucna, kdy osobně považuji za velmi pravděpodobné, že další výzkumné úsilí povede k dalšímu zlepšení vlastností studovaných materiálů. Tento snahu vidím jako velmi pozitivní.

Charakterizace materiálů je založena především na mikroskopii, optické i elektronové. Presentované výsledky prokazují, že autor dobře rozumí možnostem i omezením těchto metod a použil je adekvátně řešeným problémům. Vlastnosti studovaných materiálů jsou evidentně do značné míry určeny jejich strukturou v nanoměřítku a hluboké porozumění této struktuře formované při přípravě vzorků umožní pochopit souvislosti mezi podmínkami vzniku a vlastnostmi nanostruktur. Autor použil pro mikroskopickou charakterizaci materiálů velmi kvalitní FEG SEM mikroskopy, existují však i jiné mikroskopické techniky v oblasti transmisní elektronové mikroskopie, které by mohly přinést další poznatky o struktuře materiálů. Doporučuji proto, aby v budoucnu autor věnoval pozornost i možnostem těchto technik.

Použité metody jsou v kombinaci schopné poskytnout komplexní pohled na struktury studovaných vzorků a po korelaci s materiálovými vlastnostmi pochopit parametry, určující

finální vlastnosti produktů. Diskuse výsledků je zajímavá a nenašel jsem v ní žádná tvrzení, která by bylo možné zpochybnit.

Dotazy:

1. Čím je způsobeno kolísání hodnot odporu na obrázku 5.37 a proč v některých případech k odporovému sepnutí vůbec nedošlo.
2. Na obr. 5.9. je zobrazen vliv leptání AAO po různou dobu a následné ztenčování stěn pórů. Nedocházelo při dlouhodobém leptání k úplné degradaci stěn pórů a jejich spojování a pokud ano, ve kterém stadiu? Jak přesně byl vyhodnocován průměr pórů?

Jako celek hodnotím práci jako velmi kvalitní. Negativní připomínky k ní nemám. Pozitivně hodnotím i dosavadní publikační aktivitu disertanta, výsledky již částečně publikoval v kvalitních mezinárodních časopisech. Publikační aktivita je odpovídající. Závěrem proto konstatuji, že podle mého názoru Ing. Jakub Kolář splnil všechny požadavky vyžadované pro udělení titulu PhD. příslušnými zákony. Doporučuji proto, aby práce byla k obhajobě přijata.

V Řeži 16. 12. 2013



Ing. Jan Šubrt, CSc.