

Отделение Институт проблем лазерных и информационных технологий – Шатура
Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт»

На правах рукописи

ЛОТИН АНДРЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**СВЕТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И
НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ФОТОННЫХ УСТРОЙСТВ**

2.6.6 - Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук

Олег Алексеевич Новодворский

Шатура – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОННЫХ УСТРОЙСТВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	18
1.1 Фазоизменяемые материалы.....	18
1.2 Фазовые переходы.....	23
1.2.1 Процесс зародышеобразования.....	23
1.2.2 Процесс кристаллизации. Классическая теория.....	32
1.2.3 Процесс аморфизации (стеклование).....	38
1.3 Возбуждение фазовых переходов.....	43
1.3.1 Термически индуцированные фазовые переходы.....	43
1.3.2 Электрически индуцированные фазовые переходы.....	44
1.3.3 Оптически индуцированные фазовые переходы.....	54
1.3.3.1 Фазовые переходы, индуцированные наносекундными импульсами.....	54
1.3.3.2 Фазовые переходы, индуцированные пико- и фемтосекундными импульсами.....	55
1.4 Применения фазоизменяемых материалов.....	60
1.4.1 Универсальная память на основе ФИМ.....	60
1.4.2 Оптоэлектронные устройства.....	60
1.4.3 Нанопотоника.....	62
1.4.4 Оптическая память и нейроморфные вычисления.....	63
1.5 Магнитные оптические полупроводники.....	69
1.6 Низкоразмерные и плазмонные наноструктуры.....	76
1.7 Результаты и выводы.....	80
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	81
2.1 Методы получения образцов.....	81
2.1.1 Импульсное лазерное осаждение.....	81

2.1.2 Вакуумное термическое распыление.....	83
2.1.3 Формирование оптических синапсов на основе полимерных волноводов.....	84
2.2. Экспериментальные методы исследования образцов.....	85
2.2.1 Pump-probe метод исследования динамики физических свойств тонких пленок ФИМ при лазерно-индуцированных фазовых переходах.....	85
2.2.2 Структурные свойства.....	89
2.2.2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	89
2.2.2.2 Электронная сканирующая и просвечивающая микроскопии	91
2.2.2.3 Элементный анализ образцов.....	92
2.2.2.4 Атомно-силовая сканирующая микроскопия.....	93
2.2.3 Исследование электрофизических свойств.....	94
2.2.4 Оптическая спектроскопия.....	94
2.2.4.1 Спектрофотометрия.....	94
2.2.4.2 Низкотемпературная и времяразрешенная фотолюминесценция.....	95
2.2.4.3 Эллипсометрия.....	97
2.2.4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	97
2.3. Исследования магнитных свойств образцов.....	97
2.3.1 Вибрационная магнитометрия.....	97
2.3.2 Магнитооптическая спектроскопия.....	99
2.4. Численные методы исследования.....	103
2.4.1 Модель поверхностного плазмонного резонанса.....	103
2.4.2 Модель модуляции оптического излучения в синапсодобной структуре.....	104
2.5. Результаты и выводы.....	109

ГЛАВА 3. МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ 3d МЕТАЛЛАМИ.....	110
3.1 Структурные, магнитные и оптические свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	110
3.1.1 Получение образцов тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	111
3.1.2 Структурные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	113
3.1.2.1 Структурные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от стехиометрии.....	113
3.1.2.2 Структурные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от содержания Co.....	115
3.1.2.3 Морфология тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	119
3.1.3 Оптические свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	120
3.1.4 Транспортные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	122
3.1.4.1 Транспортные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от вакансий кислорода.....	122
3.1.4.2 Транспортные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от концентрации кобальта.....	124
3.1.5 Магнитные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	127
3.1.6 Магнитооптический эффект Керра в тонких пленках $Zn_{1-x}Co_xO_y$...	132
3.2 Низкоразмерные магнитные гетероструктуры на основе ZnO.....	138
3.3 Мемристивные структуры на основе $Zn_{0.7}Co_{0.3}O$	141
3.4 Результаты и выводы.....	146
ГЛАВА 4. УСИЛЕНИЕ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНИСЦЕНЦИИ В ПЛАЗМОННЫХ И НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ.....	148
4.1 Усиление экситонной люминисценции в двумерных гетероструктурах.....	148
4.1.1 Люминесцентные свойства тонких пленок $Cd_xZn_{1-x}O$	148

4.1.2 Квантоворазмерные эффекты в двумерных гетероструктурах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$	155
4.1.3 Оптически-индуцированное стимулированное излучение двумерных экситонов в квантовых ямах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$	163
4.1.4 Исследование времязрешенных спектров фотолюминесценции в двумерных гетероструктурах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$	174
4.2 Усиление экситонной люминесценции в тонких пленках и наноструктурах на основе ZnO за счет поверхностно плазмонного резонанса.....	177
4.2.1 Результаты численного моделирования.....	177
4.2.2 Плазмонные наночастицы на основе благородных металлов.....	180
4.2.3 Усиление экситонной люминесценции в тонких пленках и наностержнях ZnO за счет поверхностно-плазмонного резонанса.....	189
4.3 Результаты и выводы.....	200
ГЛАВА 5. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и Ga_2Te_3 И ОПТИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ.....	202
5.1 Термокинетическая модель импульсного лазерного нагрева и радиационного остывания тонких пленок фазоизменяемых материалов (ФИМ).....	202
5.2 Структурные свойства тонких пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	210
5.2.1 Структурные свойства тонких пленок GeTe	210
5.2.2 Структурные свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	215
5.3 Модуляция оптических свойств тонких пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	223
5.4 Динамика физических свойств тонких пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и Ga_2Te_3 при лазерно-индуцированных фазовых переходах.....	226

5.4.1 Фазовые переходы при наносекундном лазерном воздействии.....	227
5.4.1.1 Динамика оптических характеристик тонких пленок GeTe.....	227
5.4.1.2 Динамика электрической проводимости тонких пленок GeTe...	231
5.4.1.3 Динамика оптических характеристик тонких пленок Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	235
5.4.1.4 Динамика оптических характеристик тонких пленок Ga ₂ Te ₃	239
5.4.2 Динамика физических свойств тонких пленок GeTe, Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ и Ga ₂ Te ₃ при фемтосекундном лазерном воздействии.....	241
5.5 Оптический синапс на основе полимерного волновода, покрытого тонкой пленкой Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	261
5.6 Результаты и выводы.....	268
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	271
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	276
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	277
ПРИЛОЖЕНИЕ №1. ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА, В КОТОРЫХ ОПУБЛИКОВАНЫ ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ.....	311
БЛАГОДАРНОСТИ.....	315

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Сегодня человечество живет в эпоху информационных технологий и потребность в хранении и обработке данных растет в геометрической прогрессии. Проблема обработки и хранения данных в первую очередь вызвана тем, что существующая полупроводниковая электроника достигла своего фундаментального физического и, как следствие, технологического предела, а самые современные суперкомпьютеры, основанные на архитектуре Джона фон Неймана, до сих пор даже не приблизились по энергоэффективности к возможностям человеческого мозга, состоящего из нейронов и синапсов, каждый из которых выступает как вычислительная ячейка, так и ячейка памяти.

Альтернативой полупроводниковой электронике, в которой носителем информации является «медленный» электрон может стать фотоника, где обработку, передачу и хранение информации будет осуществлять «быстрый» фотон. Преимущества оптических устройств по сравнению с устройствами полупроводниковой электроники очевидны - это высокие быстродействие (менее 100 фс), скорость передачи больших массивов информации (10-50 Гб/с, в перспективе до 1 Тб/с), помехозащищенность и низкий затраты энергии, необходимой для управления сигналами.

Другой уникальной функциональной особенностью фотонных материалов является существенное отличие оптических свойств объектов наноразмерного масштаба от свойств объемных материалов. Так, например, в наноразмерных структурах возникают квантово-размерные эффекты, плазмонные резонансы, люминесценция и др. Изменение размера и формы таких объектов позволяет управлять их оптическими свойствами. Исследование фотоиндуцированных процессов в наноструктурах и создание устройств на их основе привело к развитию новых направлений фотоники – нанофотоники и наноплазмоники.

Основной задачей нанофотоники является разработка функциональных наноматериалов с принципиально новыми оптическими и электрооптическими

свойствами, на основе которых можно создать фотонные устройства нового поколения. Среди множества таких устройств можно выделить наиболее перспективные: источники когерентного и некогерентного излучения с управляемыми характеристиками и высоким квантовым выходом; приемники излучения и детекторы нового поколения; фотонная (оптическая) память и вычислительные устройства; оптические переключатели и коммутаторы и многие другие. К новым перспективным функциональным фотонным наноматериалам относятся следующие: полупроводниковые квантово-размерные материалы (квантовые ямы, нити, точки); метаматериалы и плазмонные структуры.

Еще одной важной задачей нанофотоники является разработка и создание вычислительных и запоминающих устройств, имитирующих работу человеческого мозга – так называемые нейроморфные устройства. Наибольшие успехи в разработке нейроморфных устройств за последнее десятилетие были достигнуты на основе резистивных элементов – мемристоров. Однако, огромный интерес представляют фотонные нейроморфные системы на основе интегральной оптики как база для создания широкополосных искусственных нейронов, во многом идентичных своим биологическим аналогам.

Роль простейшего элемента нейроморфной системы - синапса может играть интерфейс между оптическим волноводом и оптически активной областью, в качестве которой могут быть использованы фазоизменяемые материалы (ФИМ) на основе халькогенидов переходных металлов. Отличительной особенностью этого класса материалов является высокий контраст в первую очередь оптических и электрических свойств между их аморфным и кристаллическим состояниями. Помимо этого, к новым ФИМ предъявляются высокие требования к количеству циклов и скорости фазовых переключений, что во многом определяется их структурными свойствами.

Данная диссертационная работа посвящена развитию новых научных направлений и подходов в разработке светууправляемых материалов и наноструктур на основе оксидов переходных металлов и теллуридов как компонентная база для фотонных приложений. В работе реализован комплексный

подход в экспериментально-теоретическом исследовании тонких пленок таких материалов, позволяющий изучить закономерности динамики изменения оптических характеристик таких материалов при лазерно-индуцированных быстропротекающих процессах. Понимание этих процессов открывает возможность управлять ими, что в дальнейшем позволит разработать и создать принципиально новую фотонную компонентную платформу, существенно превосходящую по производительности существующую «электронную» на основе кремния.

Целью работы является разработка и создание светуправляемых функциональных материалов и наноструктур на основе оксидов переходных металлов и теллуридов, а также и определение закономерностей динамики изменения оптических характеристик таких материалов при лазерно-индуцированных быстропротекающих процессах.

Для достижения поставленной цели были сформулированы **задачи**, потребовавшие следующих разработок:

1. Разработка экспериментальных методов синтеза тонких пленок и наноструктур на основе оксидов переходных металлов и теллуридов, а также методов исследования оптических характеристик люминесцентных и фазоизменяемых материалов с временным разрешением;
2. Разработка широкозонных полупроводников с высоким магнитным моментом и создание на их основе магнитоуправляемых низкоразмерных структур, перспективных для создания устройств спинтроники;
3. Разработка и создание низкоразмерных гетероструктур на основе широкозонных полупроводников $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ и плазмонных наноструктур типа «металлические наночастицы/люминесцентная пленка» как активная среда для лазерных источников УФ-синего спектрального диапазона;
4. Исследование динамики изменения физических характеристик тонких пленок GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и Ga_2Te_3 при фазовых переходах, индуцированных лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности.

5. Разработка, создание и исследование прототипа синапса на основе интегрального оптического устройства - полимерный волновод с активной областью на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Впервые показано, что наибольшей намагниченностью обладают пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, содержащие нанокластеры металлического кобальта размером 5-15 нм гексагональной структуры, строго ориентированные с осью c роста пленок. Кластерная природа намагниченности является причиной положительного знака аномального эффекта Холла (АЭХ) в пленках - противоположным знаком нормального эффекта Холла. Максимальная намагниченность насыщения $J_S=54,5 \text{ emu/cm}^2$ (54,5 кА/м) наблюдалась для образца с концентрацией Co $x=0.24$. Впервые исследован поперечный эффект Керра в тонких пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с разным содержанием магнитной примеси. Продемонстрирована существенная амплитудная и спектральная зависимость магнитооптического сигнала от концентрации кобальта и толщины образцов, что хорошо коррелирует с величиной их намагниченности. Это позволило разработать новый класс мемристоров на основе магнитных тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ перспективных для создания нейроморфных систем обработки информации и спинтронных устройств.
2. На примере квантовых ям $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ впервые показано, что порог возбуждения стимулированного излучения и время жизни двумерных экситонов при накачке импульсным лазерным излучением немонотонно зависит от ширины квантовой ямы вследствие их пространственной и энергетической локализации. Минимальное значение времени жизни для МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ составило $\tau_r=355 \text{ пс}$ при $L_w=2.6 \text{ нм}$, а для $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ достигает рекордно минимального значения $\tau_r=144 \text{ пс}$ при $L_w=10 \text{ нм}$, что открывает путь для создания импульсных УФ лазерных источников излучения пикосекундной длительности.

3. Разработан метод синтеза наночастиц золота и серебра с контролируемыми размерами в диапазоне от 3 до 20 нм. Показано, что спектральное положение резонансной плазмонной частоты ω_p существенно сдвигается в красную область с увеличением размеров наночастиц Au и Ag на сапфировой подложке. Продemonстрировано существенное усиление экситонной полосы (3-5 раз) в тонких пленках и наностержнях оксида цинка, покрытых наночастицами серебра за счет эффекта поверхностно-плазмонного резонанса, что позволит создавать усилители УФ-фиолетовых лазерных источников излучения.
4. Впервые обнаружен и изучен эффект временной задержки начала изменения коэффициента пропускания по отношению к коэффициенту отражения в тонкой пленке GeTe на подложке SiO₂ при лазерно-индуцированной реаморфизации. Данная задержка объясняется быстрым изменением коэффициента отражения, связанного с относительно быстрым уменьшением концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое тонкой пленки GeTe, в то время как для начала изменения пропускания требуется больший объем реаморфизованной пленки. На основе этого эффекта могут быть реализованы сверхкомпактные линии оптической задержки с временным диапазоном от субнано- до сотен наносекунд.
5. Впервые исследована динамика изменения удельного сопротивления в тонких пленках Ge₂Sb₂Te₅, в результате кристаллизации, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением. Показано, что вклад в переключение электрической проводимости на временном масштабе в несколько наносекунд вносят три основных процесса: фотоиндуцированные носители заряда, температурная зависимость коэффициента сопротивления и процесс кристаллизации. Результаты исследования могут послужить базой для создания нового класса элементов гибридных нейроморфных систем – оптомемристоров.
6. Впервые продемонстрирована 50-% модуляция оптического сигнала С-телекоммуникационного диапазона (1,55 мкм), проходящего через синаптический интерфейс на основе полимерного волновода, покрытого оптически активной пленкой Ge₂Sb₂Te₅ толщиной 50 нм, в результате фазовых

переключений (аморфное/кристаллическое), индуцированных наносекундным лазерным излучением. Такие структуры станут элементами интегральной оптики для фотонных интегральных схем нового поколения.

7. Впервые наблюдалась немонотонная температурная зависимость спектрального положения экситонной полосы излучения в спектрах ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, связанная с эффектом локализации носителей заряда на донорных уровнях.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная теоретическая модель динамики температурного поля при импульсном лазерном нагреве и радиационном остывании тонких пленок ФИМ позволяет моделировать лазерно-индуцированные процессы фазовых переходов. Практическая значимость работы заключается в возможности применения разработанных материалов и наноструктур для создания фотонных устройств нового поколения, таких как:

- Адаптивные зеркала и перестраиваемые интерференционные фильтры, которые могут быть использованы в системах оптической коррекции и спектроскопии;
- Оптические синапсы, имитирующие работу биологических нейронных сетей, что открывает новые перспективы для разработки нейроморфных вычислительных систем и энергоэффективных устройства памяти нового поколения;
- Магнитоуправляемые оптические устройства, которые могут быть применены в системах обработки информации и спинтронике;
- Лазерные источники УФ-синего диапазона, созданные на основе низкоразмерных гетероструктур.

Основные положения работы, выносимые на защиту:

1. Высокая коэрцитивная сила $H_C=0,24$ Т в магнетосопротивлении тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.2$) толщиной $d=60$ нм для поля, ориентированного перпендикулярно плоскости пленок, обусловлена их перпендикулярной магнитной анизотропией, вызванной «вытянутостью» кластеров металлического кобальта вдоль оси роста пленок.

2. Немонотонная температурная зависимость спектрального положения экситонного пика фотолюминесценции в тонких пленках $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ вызвана эффектом локализации носителей заряда на донорных уровнях с максимальной величиной 23.5 мэВ для значения концентрации атомов Cd $x=0.1$.
3. Порог возбуждения стимулированного излучения и время жизни двумерных экситонов в квантовых ямах $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ при накачке импульсным лазерным излучением немонотонно зависит от ширины квантовой ямы вследствие пространственной и энергетической локализации экситонов.
4. Эффект поверхностно-плазмонного резонанса позволяет достигать более чем трехкратное усиление интенсивности экситонной полосы люминесценции в тонких пленках и наностержнях оксида цинка, покрытых наночастицами серебра.
5. Плавление приповерхностного слоя тонкой кристаллической пленки GeTe на подложке SiO_2 при аморфизации, индуцированной наносекундными лазерными импульсами приводит к временной задержке начала изменения коэффициента оптического пропускания по отношению к коэффициенту оптического отражения, величина которой пропорциональна толщине пленки и плотности энергии лазерного импульса.
6. Субнаносекундное (300-500 пс) время изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 100 нм после воздействия фемтосекундного лазерного излучением обусловлено высокой скоростью изменения концентрации фотовозбужденных носителей заряда.
7. Многоимпульсное фемтосекундное лазерное возбуждение позволяет управлять размером и глубиной залегания поликристаллического слоя в толщине аморфной тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, что обеспечивает стабильные многоуровневые переключения оптических коэффициентов пропускания и отражения.

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы докладывались на российских и международных научных конференциях:

- 2024 г.:** International Conference “Functional Chalcogenides: Physics, Technology and Applications”, 23-28 июня, Зеленоград (приглашенный доклад);
- 2023 г.:** 30th International Conference on Advanced Laser Technologies, Самара (приглашенный доклад), XII международная конференция по фотонике и информационной оптике, XIX международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии», 21-ой Международной школы-конференции им. Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения и методы их исследования», XXX Всероссийской межвузовской научно-технической конференции «Микроэлектроника и информатика-2023», International Conference “Functional Materials” ICFM-2023, Крым, Конференция «Невская Фотоника – 2023», Санкт-Петербург,
- 2022 г.:** 29th International Conference on Advanced Laser Technologies, 11-16 September, Москва, (приглашенный доклад); XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике, Москва, Россия, 26-28 января; XXVI Международный симпозиум «Нанопфизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, Россия, 14-17 марта; 9-я Всероссийская школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами», Саратов, Россия, 24-25 мая; Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника – 2022», Красноярск, Россия, 19–24 сентября.
- 2021 г.:** Advances in Functional Materials International Conference, South Korea; 7-я научная конференция Российского форума «Микроэлектроника 2021», Алушта, 6-7 октября; AAAFM-UCLA International Conference on Advances in Functional Materials, Los Angeles, 18-20 August; 29-я Всероссийская научно-техническая конференция «Микроэлектроника и информатика-2022», Зеленоград/Россия, 21-22 апреля;
- 2020 г.:** 19th International Conference Laser Optics, Санкт-Петербург, Россия
- 2019 г.:** 20th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures – PLMCN, Moscow & Suzdal, Russia, 2 - 6 July

- 2018 г.:** The VII International conference «Modern nanotechnology and nanophotonics for science and industry»: сб. труд. конференции (г. Суздаль, Россия, 08-12 ноября)
- 2017 г.:** Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2017) (23-25.04); XIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, Россия (02-06.10);
- 2016 г.:** International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO LAT), Minsk, Belarus (16.09); Первый Российский Кристаллографический Конгресс, Москва, Россия; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, Беларусь (22-25.11);
- 2015 г.:** The 23th International Conference on Advanced Laser Technologies, Lisbon, Portugal (6-10.10); XII Российская конференция по физике полупроводников, Ершово, Россия;
- 2014 г.:** Moscow International Symposium on Magnetism, MISM, Moscow, Russia (29.06-3.07); Лазеры и лазерно-информационные технологии: фундаментальные проблемы и применения» (ILLA). Шатура, Россия (29.09-03.10); The 22th International Conference on Advanced Laser Technologies, Cassis, France (6-10.10);
- 2013 г.:** The 21th International Conference on Advanced Laser Technologies, Черногория; WorkShop IH MTU Dresden. Устный доклад. Dresden, Germany; International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO LAT), Moscow, Russia; International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Moscow, Russia; Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013» посвященный 100-летию со дня рождения профессора М.П. Шаскольской. Москва, Россия;
- 2012 г.:** The 20th International Conference on Advanced Laser Technologies, Стендовый доклады. Thun, Switzerland; Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). San Jose, USA; International conference «Nanoengineering: Fabrication,

Properties, Optics, and Devices IX», SPIE Symposium on NanoScience+Engineering, Optics and Photonics. Устный доклад. San-Diego, USA; The 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials. Nice, France XV Международная научная конференция "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". Устный доклад. Звенигород, Россия; 11-ая Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия». МАТИ, Москва, Россия; 22 Международная конференция «Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах» Астрахань, Россия;

Работа выполнена в соответствии с планами работ по программе фундаментальных исследований в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; субсидий Министерства науки и высшего образования № 075-15-2019-1950 (Мегагрант), № 075-15-2023-324 (синхротронная программа); гранта Президента РФ № МК-5538.2013.2; грантов РФФИ 16-07-00842, 15-32-50690, 15-29-01171, 15-07-03331, 12-02-33022; гранта РНФ № 16-13-10528.

Достоверность полученных результатов подтверждается и обеспечивается комплексным экспериментально-теоретическим подходом исследования образцов и анализа полученных данных. Все результаты, изложенные в диссертации, получены на современном технологическом и исследовательском оборудовании мирового уровня. Все защищаемые положения и основные результаты диссертационной работы опубликованы в ведущих научных журналах и прошли критическую оценку рецензентов.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в получении перечисленных выше результатов — от постановки задач, планирования и проведения ключевых экспериментов до обсуждения и оформления публикаций.

В серии ранних статей автор выполнял основную экспериментальную работу, проводил анализ результатов и готовил статьи к публикации. Часть экспериментальных результатов была получена сотрудниками лаборатории Нанопотоники и наноплазмоники, возглавляемой соискателем. Вклад соискателя в этом случае являлся концептуализацией основных идей, руководство в текущих работах и значительное участие в написании статей. Некоторые разработки были защищены патентами.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 30 статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, более 60 тезисах докладов на Российских и международных конференциях, в 4 патентах РФ на полезную модель и 1 патентах РФ на изобретение.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 375 наименований и 1 приложения. Основная часть работы изложена на 317 страницах, содержит 136 рисунка и 5 таблиц.

ГЛАВА 1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОННЫХ УСТРОЙСТВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В главе приведен исторический обзор литературы и современное состояние дел в области синтеза и исследования физических свойств фазоизменяемых материалов, широкозонных магнитных полупроводников, низкоразмерных и плазмонных наноструктур, а также разработке на их основе фотонных устройств нового поколения.

1.1. Фазоизменяемые материалы

Первый халькогенид с фазовым переходом – $\text{Ge}_{10}\text{Si}_{12}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$ – с обратимыми характеристиками резистивного переключения был синтезирован и исследован Овшинским в 1960-х годах [1], но его медленная кристаллизация и ограниченная устойчивость к циклическим нагрузкам препятствовали его применению. Он исследовал возможность фазового перехода возбуждением как импульсами электрического тока, так и оптическими импульсами. К 1971 году были продемонстрированы первые оптические переключения из аморфного состояния в кристаллическое в тонких пленках $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$ толщиной 100 нм оптическим излучением мощностью от 10 до 100 мВт с длительностью импульсов от 1 до 16 мкс [2]. Довольно быстро было показано, что процесс термического переключения ФИМ заметно отличается от переключения оптическими импульсами, что проявляется в различии как морфологии, так и других физических свойствах [3, 4]. В более поздних работах было показано, что сложные стабильные фазы практически не образуются при коротких иницирующих импульсах [5, 6]. ФИМ стали популярными в конце 1980-х годов после открытия двойного GeTe [7] и тройных соединений GeSbTe вдоль псевдобинарной связующей линии [8, 9] GeTe – Sb_2Te_3 , таких как $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ и $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$. В 1986 г. при работе с GeTe было достигнуто обратимое оптическое переключение с использованием импульсов в слоях от 50 до 100 нм [10]. В 1987 году интерес исследователей

вызвали соединения на основе GeTe-SbTe, таких как GeSb_2Te_4 , поскольку они обладали более высоким оптическим контрастом [11, 12]. В той же работе авторы продемонстрировали высокую скорость перезаписи, впервые достигнув скорости до 7 МГц при использовании 8 мВт-ых импульсов длительностью 50 нс.

Спустя десятилетия после этих исторических открытий был совершен большой скачок в области создания новых соединений, повышения контроля обратимых фазовых переходов и разработки оптических устройств хранения данных. Именно возможность применения этих материалов в энергонезависимом модуле памяти стимулировало исследования в этой области. В результате поиска новых соединений к концу 1990-х годов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) был признанным оптимальным для технологического применения материалом благодаря самой высокой скорости кристаллизации и аморфизации и наибольшим контрастом коэффициента экстинкции в аморфном и кристаллическом состояниях из всех известных на то время сплавов ФИМ [12-16]. В конечном итоге это соединение стало основой при разработке перезаписываемых оптических запоминающих устройств, включая компакт-диски, универсальные цифровые диски и диски Blu-ray. Несколько лет спустя легированные Sb_2Te и легированные соединения Sb были идентифицированы как кандидаты для перезаписываемых оптических приложений [17, 18]. Широко используется один сплав из класса легированных Sb_2Te , состав которого близок к $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (AIST) [19].

Три класса ФИМ показаны на тройной диаграмме Ge-Sb-Te на рисунке 1а. На более позднем этапе были разработаны более сложные диаграммы [20], обеспечивающие систематический поиск ФИМ. Эти диаграммы основаны на характеристиках связывания и используют тот факт, что кристаллическое состояние ФИМ демонстрирует нетрадиционный механизм химической связи, называемый метавалентной или резонансной связью, характеризующийся выраженной делокализацией электронов [21-24]. Фазовая диаграмма, показанная на рисунке 1а, помогает классифицировать различные ФИМ на основе сплавов Ge-Sb-Te. GeTe был первым халькогенидным материалом, который показал относительно быструю кристаллизацию с большим оптическим контрастом.

Впоследствии были подробно идентифицированы несколько сплавов GST, таких как $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$. При перемещении от GeTe к Sb_2Te_3 на псевдобинарной линии скорость кристаллизации увеличивается, T_g и T_m уменьшаются, а сохранение данных (то есть стабильность аморфного состояния) уменьшается. Другими словами, Sb_2Te_3 предлагает самую быструю скорость кристаллизации, но его аморфное состояние очень нестабильно. Напротив, GeTe предлагает очень стабильную аморфную фазу, но динамика его кристаллизации относительно медленная. Следовательно, компромисс между скоростью кристаллизации и стабильностью аморфной фазы может быть достигнут путем выбора тройного состава, близкого к центру псевдобинарной линии. Например, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обеспечивает высокую скорость кристаллизации (<20 нс) при умеренной T_g (100–150 °C), что обеспечивает долгосрочное сохранение данных (~ 10 лет). Также важно отметить, что отклонение от канонической стехиометрии (т.е. $(\text{GeTe})_n - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$; где n и m – целые числа) снижает скорость переключения, в первую очередь потому, что кристаллизация происходит через медленную стадию сегрегации фаз [25]. Параллельно с развитием индустрии оптических устройств хранения данных на основе ФИМ в 2000-х годах многие компании и исследовательские институты возобновили свой интерес к разработке модулей электронной памяти. В 2005 году короткое время программирования (<50 нс) было достигнуто с использованием устройств ФИМ, что указывает на создание нового типа универсальной памяти. Три класса ФИМ были протестированы в устройствах памяти, а соединения GeSbTe (в частности, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) (GST)) стали предпочтительными материалами из-за более высокой цикличности записи-перезаписи и впоследствии использовались в коммерческих продуктах [26, 27]. Однако для повышения скорости и повышения эффективности энергопотребления устройств универсальной памяти необходимы исследования фундаментальных свойств ФИМ.

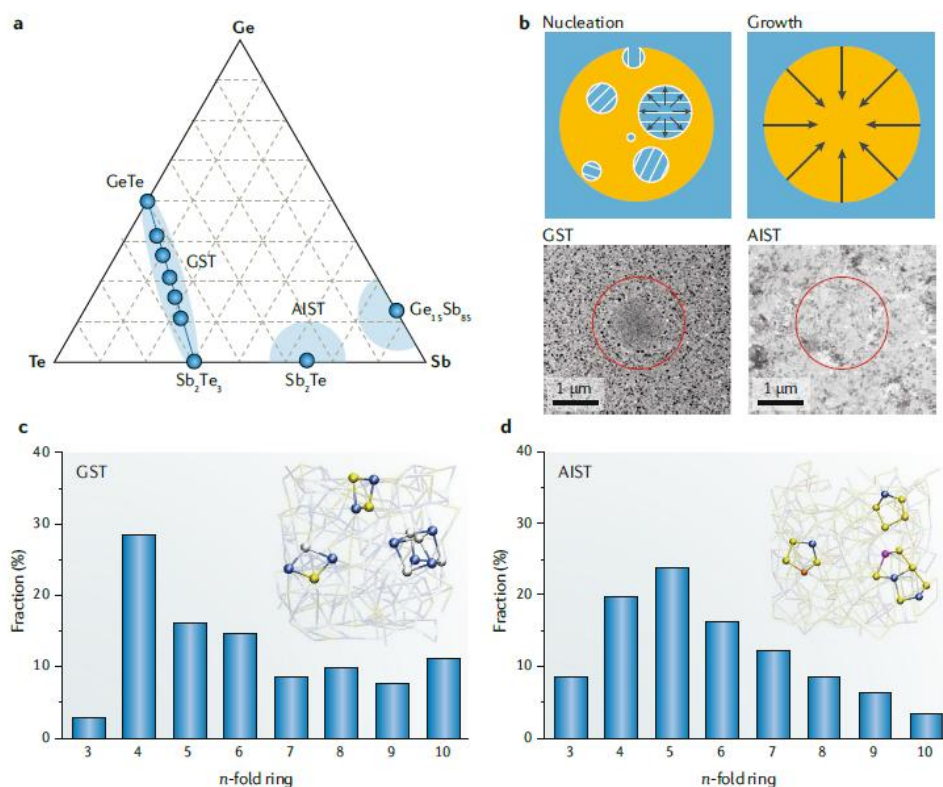


Рисунок 1 – Прототипы ФИМ. *a* - Важные классы материалов находятся на тройной диаграмме Ge–Sb–Te, включая соединения GeSbTe вдоль псевдобинарной линии GeTe– Sb_2Te_3 , легированный Sb_2Te и легированные соединения Sb. *b* - Режимы кристаллизации ФИМ управляются либо зародышеобразованием (например, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)), либо управляемым ростом (например, $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (AIST)). *c* - Четырехкратные примитивные кольца являются доминирующими структурными фрагментами в аморфном GST. *d* - В аморфном AIST примитивные кольца широко распространены. [28]

Чуть позже было разработано аналогичное по свойствам GST соединение AgInSbTe (AIST) [19]. На этих материалах были реализованы полностью оптические (где переключение и считывание осуществляется лазерным источником) энергонезависимые модули памяти, такие как компакт-диск (CD) и универсальный цифровой диск (DVD), в том числе и перезаписываемые [29].

Стоит отметить, что процессы кристаллизации (SET/запись) и аморфизации (RESET/стирание) существенно разнесены по энергетике. Так, чтобы закристаллизовать ФИМ нужно воздействовать на него продолжительным

импульсом, например, лазерным с энергией достаточной для достижения кристаллизации, в то время как для реаморфизации необходима существенно большая энергия импульса, чтобы расплавить материал. Для того, чтобы материал вернулся в исходное аморфное состояние требуется высокая скорость остывания $\sim 10^9\text{-}10^{12}$ К/с [30, 31] – данный процесс называется стеклованием. Этот процесс является циклическим, достигая количества повторений 10^{6-9} раз [20]. На рисунке 2 приведено графическое представление процессов кристаллизации и реаморфизации, индуцированных импульсным воздействием.

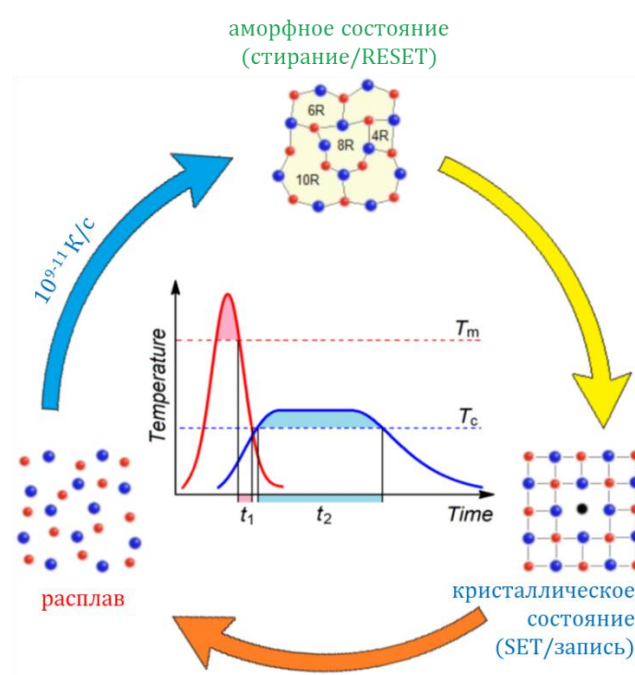


Рисунок 2 – Графическое представление светоиндуцированных процессов фазовых переходов в ФИМ

1.2 Фазовые переходы

1.2.1 Процесс зародышеобразования

Кинетика кристаллизации ФИМ при повышенных температурах обусловлена либо зародышеобразованием, либо ростом новой фазы [32] (рисунок 1b слева-вверху). Для ФИМ, обусловленных ростом (медленное зародышеобразование), кристаллизация аморфной области, окруженной кристаллической матрицей,

быстро проходит на границе раздела кристалл-аморф, и в течение короткого промежутка времени, связанного с процессом роста, не образуются крупные и устойчивые кристаллические зародыши. Исследования *in-situ* с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждают, что AIST – это ФИМ [33], управляемый ростом. Рекристаллизованная фаза образует единый кристаллит, поскольку нет очевидного контраста между рекристаллизованной областью и окружающими кристаллами (рисунок 1b, справа-верху). В ФИМ, вызванных зародышеобразованием (быстрое зародышеобразование), кристаллизация происходит через стохастическое образование зародышей критического размера и их последующий рост. Рекристаллизованная область – поликристаллическая, с зёрнами разной ориентации. Размер зёрен зависит от температуры и составляет от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. ПЭМ-эксперименты с GST показывают, что его кристаллизация происходит за счёт зародышеобразования [33]. На ПЭМ-изображении GST (рисунок 1b, слева-внизу) центральная рекристаллизованная область контрастирует с окружающими кристаллами из-за разницы в размере и ориентации зёрен.

Режимы кристаллизации GST и AIST различаются из-за большого различия в их скоростях зародышеобразования. Зародышеобразование – это стохастический (вероятностный) процесс, опосредованный тепловыми колебаниями. Два конкурирующих эффекта, движущая сила (объёмный эффект) и межфазная энергия (поверхностный эффект), определяют высоту барьера свободной энергии для зародышеобразования. Согласно классической теории зародышеобразования, свободная энергия системы возрастает по мере добавления атомов к ядру с размером, близким к критическому, на границе раздела. Эта свободная энергия начинает уменьшаться, когда зародыш достигает критического размера. Нарастивание ядер критического размера требует периода зародышеобразования [34]. Чем больше движущая сила и/или ниже межфазная энергия, тем меньше размер критического зародыша. Критический размер зависит от температуры, потому что движущая сила и межфазная энергия зависят от температуры (с

типичными межфазными энергиями порядка 35 мэВ на атом при 800 К [35,36]. В классической теории скорость зародышеобразования имеет четко выраженный максимум при температуре, определяемой двумя факторами, действующими в противоположном направлении друг от друга: с понижением температуры движущая сила увеличивается (уменьшая размер критического зародыша), но атомные взаимодействия также уменьшаются (снижая скорость присоединения атомов к ядрам) [34]. Однако такое приближение неадекватно для описания сверхбыстрых процессов зародышеобразования в ФИМ как следствие неизотермического состояния и неравновесной динамики в устройствах.

Процесс зародышеобразования при повышенных температурах занимает несколько наносекунд в GST [37], в то время как процесс занимает более 20 мкс в AIST [38]. В обоих случаях пленки имели толщину ~ 30 нм и покрыты подходящими материалами для подавления роста кристаллов с помощью границ (и предотвратить окисление). Эксперименты по определению структурных характеристик и моделирование из первых принципов для кристаллической и аморфной фаз пролили свет на большую разницу в скорости зародышеобразования между GST и AIST.

Анализ зародышеобразования

Внутренняя стохастическая природа. Прямое динамическое моделирование процесса кристаллизации ФИМ желательно для проверки предполагаемой связи между скоростью зародышеобразования при повышенных температурах и локальными структурными включениями в аморфной фазе при комнатной температуре. С этой целью обычно используется моделирование AIMD, поскольку оно обеспечивает квантово-механическую точность и, таким образом, способно описывать сложные и быстро меняющиеся химические конфигурации. Очень маленькие масштабы времени и длины, относящиеся к процессу кристаллизации в ячейках устройств памяти доступны с помощью моделирования AIMD по приемлемой вычислительной стоимости: например, траектория AIMD 0,5 нс для модели GST, содержащей 460 атомов (что соответствует размеру $\sim 2,4 \times 2,4 \times 2,4$ нм³), может быть получена за несколько месяцев вычислений на кластере

параллельных вычислений с использованием методов ускорения [39] и эффективных кодов AIMD [40]. Первое моделирование кристаллизации GST методом AIMD было выполнено для 72-атомной модели во время быстрого охлаждения из расплава [41]. Это моделирование выявило тенденцию к быстрой кристаллизации в GST, частично из-за сильных эффектов конечного размера в результате периодичных граничных условий. Для моделей GST, содержащих 180–460 атомов, паразитные эффекты конечных размеров уменьшаются. Моделирование при 600 К показало, что время кристаллизации колеблется от 0,12 нс до 8 нс, что отражает стохастический характер процесса зародышеобразования [42,43]. Эта стохастичность связана с тем фактом, что кристаллические предшественники, то есть квадраты и кубы ABAB, которые обнаруживаются в аморфном GST при комнатной температуре, нестабильны при повышенных температурах [43,44]. Квадраты ABAB ломаются и быстро реформируются [45] (рисунок 3а) при 600 К, со средним временем жизни ~ 5 пс, и даже внедренная кристаллическая затравка, содержащая 58 атомов в модели GST с 460 атомами, быстро исчезает при указанной температуре [44]. Следовательно, данная модель предполагает, что стохастический характер зародышеобразования препятствует дальнейшей оптимизации времени записи в устройство памяти на чистом GST.

Обход интенсивного зародышеобразования с помощью предварительного программирования. Хотя GST обладает высокой скорости зародышеобразования, эта скорость недостаточна для увеличения скорости работы устройств, чтобы конкурировать с быстрыми DRAM и SRAM, которые требуют субнаносекундного времени переключения. Кроме того, необходимо разработать стратегию для увеличения скорости кристаллизации при повышенных температурах, не оказывая значительного влияния на долговременное сохранение данных при комнатной температуре. Чтобы преодолеть узкое место, вызванное стохастическим зародышеобразованием, была разработана стратегия предварительного программирования [46]: в этой стратегии постоянный импульс низкого напряжения подавался в течение 10 нс на пористую ячейку памяти толщиной ~ 30 нм и время SET 0,5 нс, что на порядок быстрее, чем у устройств GST аналогичного размера с

одноимпульсной коммутацией [47]. Объяснением этого открытия был процесс структурного упорядочения, вызванный импульсом постоянного напряжения, который вызывает предварительный засев зародышей внутри аморфной матрицы. В результате ячейка памяти быстро переключается в кристаллическое состояние за счет роста кристаллов из нескольких ядер [46]. Однако эта стратегия предварительного программирования не подходит для высокочастотного доступа к данным, необходимого для замены DRAM и SRAM, поскольку время для каждой операции SET, включая стадию предварительной обработки, превышает 10 нс.

Снижение стохастичности зародышеобразования методами материаловедения. Для достижения субнаносекундной записи в отсутствие предварительного программирования была разработана ab-initio стратегия проектирования материалов для снижения внутренней стохастичности зародышеобразования: стабилизация кристаллических центров кристаллизации с незначительными изменениями в аморфной матрице [48]. Чтобы избежать структурной сложности, связанной с тетраэдрическими структурами, в качестве соединения-хозяина был выбран Sb_2Te_3 . Sb_2Te_3 при быстрой кристаллизации образует метастабильную кубическую фазу [49]; кроме того, в аморфной фазе [50] материал демонстрирует только дефектную октаэдрическую координацию, которая напоминает кристаллическую фазу. Аморфный Sb_2Te_3 кристаллизуется быстрее, чем GST, при высоких температурах, но имеет плохую термическую стабильность при комнатной температуре [49]. Небольшой процент легирующих добавок улучшает стабильность аморфной фазы [51], но выбор легирующих добавок важен, чтобы не изменять аморфную матрицу. Следовательно, при разработке материалов необходимо идентифицировать атомы примеси, которые могут способствовать образованию квадратов и кубов АВАВ с более высокой прочностью связи, чем кристаллические зародыши основного материала.

Переходные металлы являются хорошими легирующими добавками, потому что их теллуриды имеют высокие температуры плавления. Экранирование теллуридов переходных металлов (рисунок 3b) выявляет шесть соединений - Sc_2Te_3 , YTe , MnTe , ZnTe , CdTe и HgTe – которые соответствуют критерию

геометрии, поскольку они образуют кубические структуры с длинами связей, близкими к 3,0 Å (средняя длина связей Sb–Te в кубическом Sb_2Te_3). Эта геометрическая совместимость должна уменьшать энергию границы раздела и, следовательно, барьер зародышеобразования, облегчая кристаллизацию. Дальнейшие расчеты энергии когезии и квантово-химический анализ связи методом кристаллической орбитальной гамильтоновой заселенности [52,53] определили, что Sc является оптимальным легирующим элементом, поскольку он образует более сильные химические связи с Te, чем с Sb [48]. Стабилизированные кристаллические центры примесей эффективно увеличивают плотность центров зародышеобразования, сдвигая пик на диаграмме температура-время-превращение для ускорения кристаллизации.

Субнаносекундная кристаллизация. Последующие эксперименты показали, что концентрация атомов Sc $\sim 4\%$, соответствующая $\text{Sc}_{0,2}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (SST), является оптимальной, и что SST кристаллизуется в кубической фазе в температурном окне, аналогичном GST. Контраст сопротивления между аморфной и кубической кристаллической фазой был более двух порядков величины, тем самым подтверждая, что SST подходит для приложений PRAM [48]. Примечательно, что аморфная структура SST, созданная с помощью моделирования AIMD, была обнаружена преимущественно из четырехслойных примитивных колец (рисунок 3с), и все атомы Sc были включены в квадраты ABAB (A=Sc или Sb, B=Te). Прочные связи Sc–Te и кубики оставались нетронутыми в течение не менее 50 пс во время моделирования AIMD при 600 К: высокая устойчивость этих кристаллических примесных центров к тепловым флуктуациям из-за более прочных связей Sc – Te увеличивает вероятность образования зародышей большого размера.

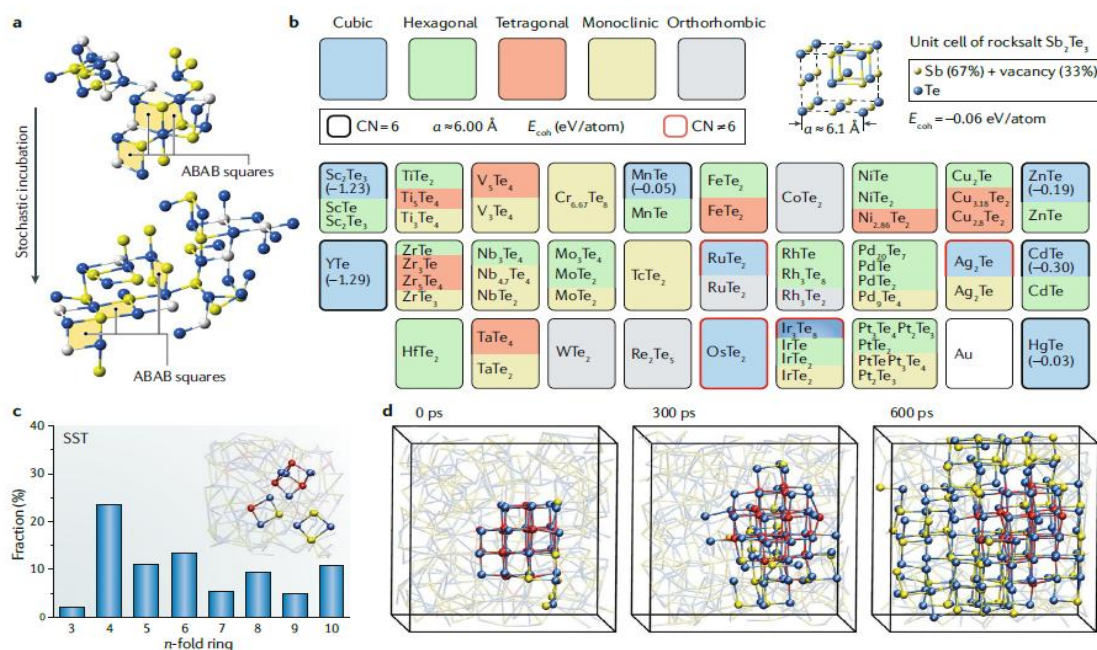


Рисунок 3 - Скорость зародышеобразования в зависимости от конструкции материалов. *a* - Эволюция потенциального ядра $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) при $\sim 600 \text{ K}$ на основе моделирования *ab initio* молекулярной динамики (AIMD), в котором квадраты и кубы АВАВ ломаются и быстро преобразуются. *b* - Экранирование материалов теллуридами переходных металлов. *c* - Анализ примитивных колец показывает, что небольшое добавление Sc в Sb_2Te_3 не изменяет аморфные структурные паттерны для быстрого зародышеобразования. *d* - AIMD-моделирование SST со встроенной кристаллической затравкой при $\sim 600 \text{ K}$. [28].

Фактически, в отличие от GST, кристаллические зародыши, содержащие ~ 50 атомов, могут выдерживать тепловые флуктуации SST при 600 K , будучи стабильными центрами для быстрого роста кристаллов. Одна такая затравка привела к быстрой кристаллизации в течение 600 пс в модели SST с 428 атомами [48] (рисунок 3*d*), что указывает на то, что SST может кристаллизоваться намного быстрее, чем GST при высоких температурах. Хотя было невозможно количественно определить критический размер зародыша из моделирования AIMD, из-за недостаточной статистической выборки, моделирования показали, что критический размер зародыша в SST меньше, чем в GST, что соответствует более высокой плотности центров зарождения в SST. Предсказание превосходной

кристаллизации было продемонстрировано устройствами на основе SST, которые показали реальное субнаносекундное (0,7 нс) время записи даже в больших обычных ячейках памяти [40], достигая уровней скорости SRAM. В заключение, обилие динамически устойчивых кристаллических примесных центров зародышей является ключом к контролируемому сверхбыстрому зародышеобразованию в ФИМ.

Анализ роста кристаллов в атомном масштабе

Даже если стадия стохастического зародышеобразования подавлена, быстрая кристаллизация не может быть достигнута, если скорость роста кристаллов не будет высокой. Например, максимальная скорость роста кристаллов из жидкого SiO_2 составляет всего $\sim 10^{-9}$ м/с, несмотря на обилие и надежность кристаллических зародышей [54], а именно, тетраэдрических включений SiO_4 в аморфной матрице. Эта низкая скорость соответствует времени фазового перехода порядка нескольких секунд в наноразмерной ячейке памяти, что слишком долго для практических требований. Ясно, что и GST, и SST должны иметь очень высокую скорость роста кристаллов, поскольку процесс SET завершается в течение 1 нс (без учета времени предварительной обработки для GST).

Рост из ядра. В AIMD-моделировании кристаллизации GST быстрый рост кристаллов из ядра (рисунок 4a,b) наблюдался в 180-атомных моделях (в сверх-ячейке $\sim 1.8 \times 1.8 \times 1.8$ нм³) при 600 К [42]. Экстраполяция изменения эффективных радиусов во времени (рисунок 4b) показывает скорость роста ~ 5 м/с, что больше экспериментального значения в этом температурном окне [55]. Это расхождение частично является следствием эффектов конечного размера. Считалось, что более крупные модели, содержащие 400–900 атомов, уменьшают эти ложные эффекты [44, 56, 57]. Усовершенствованный метод [58] отбора проб был использован для ускорения образования критического зародыша и уменьшения вычислительных затрат [56,57]. Параметр корреляции порядка связи [59], который отличал аморфно подобные атомные структуры от кристаллической части, был использован для расчета скорости роста. Среднее значение трех моделей с 460 атомами дало скорость роста $\sim 1,2$ м/с при ~ 600 К [56], которая снижена до $\sim 0,5$ м/с в модели

[57] с 900 атомами. Эти значения совместимы с экспериментальными данными [55,60].

Рост на плоской межфазной границе. Для количественного исследования процессов роста кристаллов необходимо упростить геометрию границы раздела кристалл – аморф. Например, кристаллизуемый за счет быстрого роста материал, AIST, с ориентацией роста вдоль направления [0001] кристалла, рассматривался в качестве примера модели [61]. За счет фиксации двух соседних кристаллических слоев во время процесса охлаждения расплава большая аморфная пластина ($> 4,2$ нм) содержала две гладкие границы раздела кристалл – аморф (из-за периодических граничных условий) (рисунок 4b). Всего модель содержала 810 атомов стехиометрии $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$, что соответствует размеру $\sim 2.2 \times 2.1 \times 5.1$ нм³. При нагревании до ~ 585 К кристаллизация быстро протекала через две границы раздела (рисунок 4c), и никаких крупных кристаллических зародышей в неупорядоченных областях не наблюдалось, что подтверждает процесс роста за счет с межфазных границ. Путем расчета изменения доли кристаллических атомов со временем была получена оценка скорости роста $\sim 7,8$ м/с вдоль направления (0001) (рисунок 4g). Это высокое значение соответствует экспериментальным значениям в заданном температурном окне [33]. Аналогичное моделирование было выполнено для GST вдоль направления (111) кубической фазы, для которого была получена скорость роста ~ 1 м/с [56], что снова совместимо с экспериментальными значениями [60]. Важно указать, если окружающие материалы способствуют стабильным межфазным границам рост кристаллов, даже ячейки памяти на основе GST могут стать управляемыми из-за высокой скорости роста кристаллов. Например, аморфный GST толщиной всего несколько нанометров может кристаллизоваться через быстрый рост до того, как произойдет стохастическое зародышеобразование [56,62].

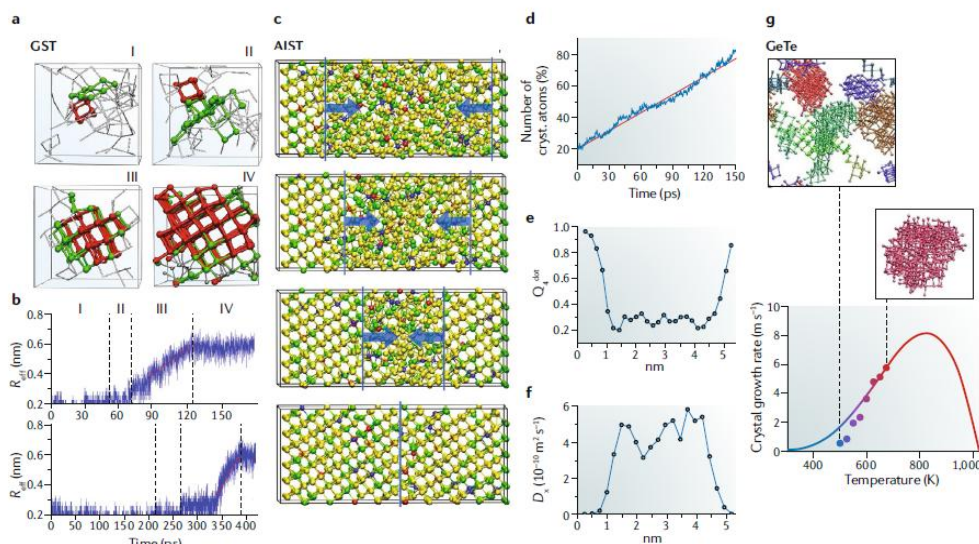


Рисунок 4 - Рост кристаллов из атомистического моделирования. *a* - Снимки кристаллизации модели $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) (содержащей 180 атомов) во время моделирования молекулярной динамики (AIMD) при ~ 600 К. *b* - Эволюция эффективного радиуса (R_{eff}) кристаллических кластеров, извлеченных из двух независимых траекторий кристаллизации GST. Наклон в области III определяет скорость роста, указывая на среднюю скорость ~ 5 м/с. *c* - AIMD-моделирование роста кристаллов на границах кристалл-аморф в $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (AIST) (содержащее 810 атомов) при ~ 585 К. *d* - Количество кристаллических (кристалльных) атомов, образовавшихся в процессе роста на границе раздела: расчетная скорость роста составляет $\sim 7,8$ м/с. *e* - Профиль параметра порядка связи (Q_4) для снимка на начальной стадии кристаллизации, указывающий на узкую границу раздела менее 1 нм. *f* - Коэффициенты диффузии вдоль направления роста (D_x) показывают узкую границу раздела субнанометров, соответствующую быстрому снижению атомной подвижности от аморфной области к кристаллическому фронту. *g* - Расчетная скорость роста GeTe от 500 К до 675 К.

Механизмы роста. Быстрый рост кристаллов AIST и GST объясняется высокой подвижностью, узкой границей раздела и эффективным процессом присоединения атомов (из-за глубокого переохлаждения и, следовательно, большой движущей силы) [63]. Расчетный коэффициент объемной диффузии составил $5,0 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ при 585 К для AIST и $1,6 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ при 600 К для GST. Профили параметра порядка связи и коэффициента диффузии вдоль направления роста выявили узкую границу раздела $< 0,8$ нм в обеих системах (рисунок 4*e,f*), что

гарантировало быстрое и частое попадание атомов в область кристаллизации. Коэффициенты присоединения определяют вероятность того, что атом, посетивший кристаллические узлы на границе раздела, навсегда прилипнет к кристаллу. Эти параметры при 600 К были рассчитаны как 0,38 и 0,20 для AIST и GST, соответственно, что указывает на эффективный процесс соединения [56,61].

1.2.2 Процесс кристаллизации. Классическая теория

Обычно кристаллизация происходит по механизму зарождения и роста. При таком механизме сначала образуются небольшие кристаллические зародыши, которые впоследствии растут [32]. Образование зародышей может происходить на поверхности/границе раздела и/или в объеме материала. В первом случае мы говорим о *гетерогенном* зародышеобразовании, тогда как *гомогенное* зарождение происходит в объеме [64]. Чтобы понять кинетику кристаллизации, сначала необходимо учесть энергию активации зародышеобразования. Поскольку ядра имеют поверхности, поверхностная энергия дает положительный вклад в свободную энергию системы. Таким образом, чистое изменение свободной энергии является суммой уменьшения объема свободной энергии из-за кристаллизации и увеличения свободной энергии из-за поверхностной энергии или, лучше сказать, энергии границы раздела ядер. Кроме того, может присутствовать член энергии деформации, если объем изменяется при кристаллизации. Радиус зародыша, при котором зародыши кинетически стабильны и рост предпочтительнее растворения зародыша, называется критическим размером зародыша.

Экспериментально легче всего измерить общую скорость трансформации вместо выделения стадий зародышеобразования и роста. Джонсон, Мел и Авраами обнаружили, что доля кристаллической фазы χ может быть описана формулой [65-67]:

$$\chi(t) = 1 - \exp\left[-(k * t)^n\right] \quad (1)$$

где n – показатель Аврами, константа, значение которой зависит от природы процесса зарождения и роста, k – константа скорости образования, а t – время. Константа скорости k описывается выражением

$$k = \left(\frac{1}{3} \pi u^3 * I \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

где u – скорость роста, I – скорость зародышеобразования. Для получения этого уравнения предполагается трехмерный режим роста и постоянная скорость зародышеобразования, что приводит к $n = 4$. Качественно подобное выражение с показателем Аврами $3 < n < 4$ справедливо, если скорость нуклеации уменьшается со временем [64]. Для температур ниже точки плавления скорость роста u и скорость зародышеобразования I могут быть выражены через соответствующие им активационные барьеры E_I и частоты попыток ν_i .

$$\begin{aligned} u &= \nu_u * \exp\left(-\frac{E_{growth}}{kT}\right) \\ I &= \nu_i * \exp\left(-\frac{E_{nucleation}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

Активационный барьер для роста можно идентифицировать как активационный барьер для самодиффузии E_a . Это активационный барьер, изображенный на рисунке 15. Следовательно, выше T_g модифицированная версия приведенного выше уравнения должна использоваться для большинства ФИМ, поскольку они демонстрируют хрупкое поведение, то есть вязкость, описываемую законом Фогеля-Фулчера. При реалистичном предположении, что кристаллизация ограничена диффузией, активационный барьер для зарождения – это энергия, необходимая для создания критического зародыша ΔG_c , плюс дополнительная стадия диффузии для добавления еще одного атома.

$$\begin{aligned} E_{growth} &= E_a \\ E_{nucleation} &= \Delta G_c + E_a \end{aligned} \quad (4)$$

Кристаллизация контролируется взаимодействием зарождения и роста. В этом случае наблюдается полный активационный барьер для кристаллизации E_{total} .

$$k = v_k * \exp\left(-\frac{E_{total}}{kT}\right) \quad (5)$$

Объединение этих уравнений даст выражение для E_{total} :

$$E_{total} = E_a + \frac{1}{4} \Delta G_c \quad (6)$$

что справедливо только в изотермических условиях. С помощью этого уравнения можно рассчитать ΔG_c , когда данные для E_{total} и E_a доступны для интересующего диапазона температур. Проблема в том, что скорость диффузии и кристаллизации настолько высоки при интересующих температурах, то есть для $T_g < T < T_m$, что описывает переохлажденное жидкое состояние, что до сих пор не сообщалось об успешных измерениях этих двух величин. Другой возможный способ определения общего активационного барьера для кристаллизации E_{total} – это определение температуры кристаллизации для различных скоростей нагрева и использование анализа Киссинджера [68-70]. Для материалов, где кристаллизация протекает через зародышеобразование и рост, уравнение для E_{total} можно использовать для определения активационного барьера для зародышеобразования, если задан активационный барьер для роста, который также соответствует активационному барьеру для диффузии. Уравнение Стокса-Эйнштейна:

$$\eta * D \propto kT \quad (7)$$

связывает вязкость η и коэффициент диффузии. Ниже T_g материал заморожен в изоконфигурационном состоянии. Следовательно, в режиме вязкого ньютоновского течения температурная зависимость η выражается как

$$\eta \propto kT * \exp\left(\frac{Q_{iso}}{kT}\right) \quad (8)$$

где Q_{iso} – изоконфигурационная энергия активации. Такое поведение типично для аморфных материалов при температуре ниже температуры стеклования, T_g . Однако выше T_g поведение Фогеля-Фулчера характеризует материалы с фазовым переходом [30]. Сравнивая уравнения с температурной зависимостью диффузии:

$$D \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

определяем

$$E_a \propto Q_{iso} \quad (10)$$

и, таким образом, предоставляет средства для измерения E_a путем определения температурной зависимости вязкости. В таблице 1 энергия активации вязкого течения в аморфном состоянии указана для трех разных ФИМ вместе с температурой плавления (температура ликвидуса) [71,72]. Получено масштабное соотношение, из которого следует, что для трех исследованных сплавов вязкость одинакова при одинаковой относительной температуре T/T_M . Для T_g по умолчанию предполагалось, что температура кристаллизации аморфного состояния является хорошей оценкой температуры стеклования, поскольку экспериментально определенных значений для этой температуры не существует. Следует отметить, что значения, приведенные в таблице 1, в значительной степени зависят от скорости нагрева, использованной в эксперименте.

Таблица 1 - Энергия активации вязкого течения выше T_g (E_u) и изо-конфигурационная вязкость E_η для трех ФИМ

Материал ФИМ	E_u , эВ	E_η^a , эВ	T_M , К	T_G , К
AgInSbTe	2.90 ± 0.05	1.33 ± 0.09	810	430
Ge ₄ Sb ₁ Te ₅	2.74 ± 0.03	1.94 ± 0.09	958	445
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	2.35 ± 0.05	1.76 ± 0.05	903	405

Недавно скорости роста кристаллов и активационный барьер для роста были также определены для температур немного выше T_g . Эти эксперименты показывают, что, хотя три сплава в таблице 1 показывают активационный барьер для роста кристаллов аналогичной величины, масштабирование активационного барьера с температурой плавления менее выражено. Следует также отметить четкое различие барьеров активации выше и ниже T_g .

Кристаллизация полностью аморфной пленки ФИМ происходит в процессе зародышеобразования и роста, как описано формулами, приведенными выше. Однако для (небольших) аморфных меток в кристаллическом слое материала ситуация может быть иной. Когда вероятность роста кристаллов намного выше, чем вероятность зародышеобразования, кристаллизация может происходить за счет роста от краев кристаллической аморфной метки. Это относится к некоторым ФИМ. В этом случае скорость кристаллизации можно просто выразить как

$$k = v_k * \exp\left(-\frac{E_{growth}}{kT}\right) \quad (11)$$

если материал с фазовым переходом образует прочное стекло или T ниже T_g .

На рисунке 5 схематично показана вероятность зарождения и роста кристаллов в зависимости от температуры для двух типов ФИМ. Из рисунка 5 видно, что процесс кристаллизации материала происходит через зародышеобразование и последующего роста (а), тогда как вероятность роста кристаллов преобладает над зародышеобразованием (б).

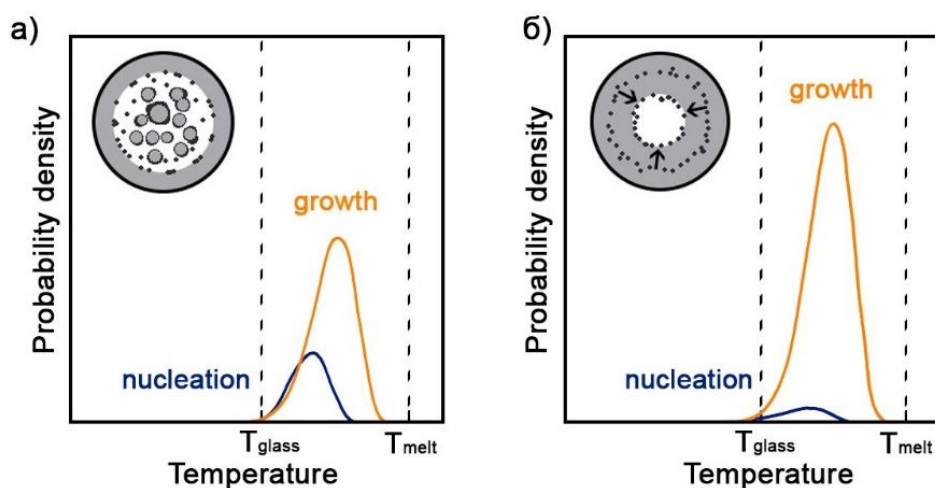


Рисунок 5 – Вероятность зарождения и роста кристаллических зародышей в аморфных метках в зависимости от температуры. а – кристаллизация происходит в процессе зарождения и роста, б – кристаллизация происходит в результате роста кристаллов от границ раздела аморфный-кристаллический к центру аморфной области [64]

Можно заметить, что ниже температуры стеклования T_g кристаллизация не происходит из-за (слишком) низкой подвижности атомов. Выше температуры плавления T_m жидкая фаза более стабильна, чем кристаллическая фаза, и движущая сила для кристаллизации отсутствует [30]. Кристаллизация происходит между T_g и T_m . В этой области подвижность атомов увеличивается с повышением температуры, но движущая сила уменьшается, что объясняет максимум вероятности кристаллизации.

В перезаписываемых оптических дисках кристаллизация играет доминирующую роль. Например, старые данные перезаписываются новыми после перекристаллизации материала под действием лазера. Здесь тепло, индуцированное лазером, настолько велико, что кристаллизация происходит в наносекундных временных масштабах. Иногда аморфные метки медленно перекристаллизуются даже при комнатной температуре. Если это произойдет, считывание данных станет более трудным, и в конечном итоге данные будут потеряны. Устойчивость аморфных меток к перекристаллизации при комнатной или слегка повышенных температурах определяет стабильность архивного срока службы. Показатель стабильности архивного срока службы может быть получен путем измерения времени (изотермической) кристаллизации аморфных меток в кристаллическом слое ФИМ при различных температурах с последующей экстраполяцией этих измерений на комнатную температуру [73,74]. В таблице 2 показаны типичные значения энергии активации для кристаллизации и стабильности архивного срока службы различных материалов.

Таблица 2 - Энергия активации для кристаллизации аморфных меток и расчетная архивная стойкость при 50 °C

Фазоизменяемый материал	E_{total} (эВ)	Стабильность при 50 °C (год)
$Ge_2Sb_2Te_5$	1,64	3
$Ge_3In_4Sb_{73}Te_{20}$	3,65	$5 \cdot 10^9$
$Ge_{13}Sn_{20}Sb_{67}$	4,02	$2 \cdot 10^{10}$

Следует отметить, что невозможно провести обратную экстраполяцию, т.е. использовать значения из измерений ниже T_g для оценки скорости кристаллизации при температурах между T_g и T_m . Основная причина этого – резкое изменение вязкости. Данные, приведенные в таблице 2 зависят от наличия центров зародышеобразования в фазе, полученной стеклованием из расплава, и, следовательно, чувствительны к способу получения аморфной фазы, присутствию кислорода и т.д.

1.2.3 Процесс аморфизации (стеклование)

При оптической записи на основе ФИМ информация сохраняется путем записи аморфных меток в кристаллическом слое материала [64]. В этом разделе будут рассмотрены основы процесса образования меток и структура образующейся аморфной фазы. На рисунке 6 рассматривается объем жидкости, которая остыла ниже температуры плавления. При температуре плавления T_m может происходить кристаллизация. Как показано на рисунке 6, кристаллизация сопровождается резким изменением объема при T_m . Однако также возможно, что жидкость станет «переохлажденной», станет более вязкой при понижении температуры, и в конечном итоге образуется твердая фаза [30]. Это твердое тело называется стеклом, а область температур, в которой переохлажденная жидкость приобретает свойства твердого тела, называется температурой стеклования. Стеклование характеризуется постепенным изменением наклона графика зависимости объема от температуры. Для данного состава значение температуры стеклования зависит от скорости охлаждения. Это также проиллюстрировано на рисунке 6. При медленном охлаждении (пунктирная линия на рисунке 6) температура стеклования сместится к более низким значениям, поскольку недоохлажденная жидкость имеет больше времени, чтобы привести свои свойства в соответствие с метастабильными равновесными значениями. Однако медленное охлаждение также увеличивает шанс кристаллизации.

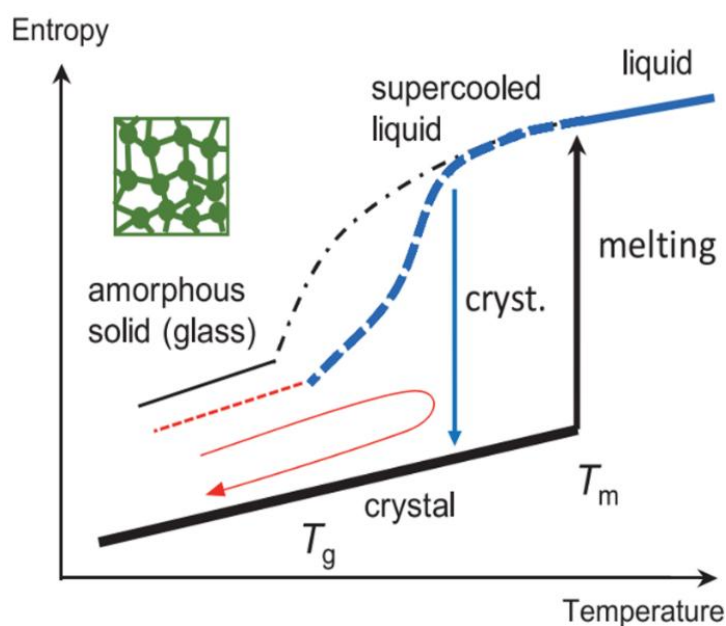


Рисунок 6 – Энтропия как функция температуры для жидкости, стекла и кристалла

Хотя температурная зависимость объема твердого тела уже дает первое представление о процессах, преобладающих в переохлажденных жидкостях, наиболее важным свойством стекла является вязкость. Эта величина обратно связана с подвижностью атомов через уравнение Стокса-Эйнштейна. На рисунке 7 представлена типичная температурная зависимость вязкости переохлажденной жидкости [28]. В этом метастабильном состоянии вязкость увеличивается при охлаждении. Ниже температуры стеклования подвижность материала настолько мала, что метастабильное равновесие больше не может быть достигнуто в доступных временных масштабах. Теперь система заморожена в аморфном состоянии (стекло). Структурная релаксация приводит к увеличению вязкости этого состояния и приближает его к переохлажденной жидкости. Однако это расслабление происходит в очень длительном масштабе.

Способность к стеклообразованию – почти универсальное свойство конденсированных сред. Чтобы получить аморфный материал, необходимо избежать кристаллизации. Кристаллизация требует времени, и поэтому аморфная фаза может быть достигнута путем быстрого охлаждения до температуры ниже точки стеклования. В оптическом диске с ФИМ быстрое охлаждение стало

возможным благодаря небольшому аморфизованному объему и специальной укладке слоев, составляющих диск [64].

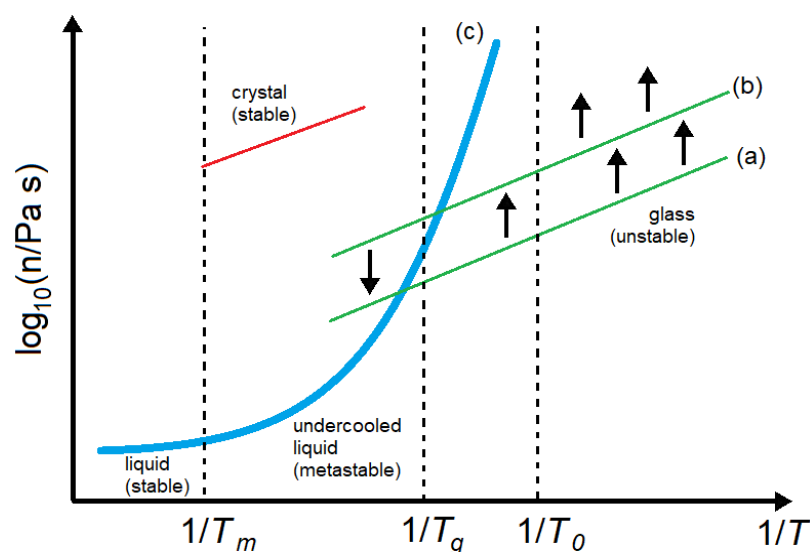


Рисунок 7 – Вязкость типичного хрупкого стекла. Температурная зависимость вязкости различается ниже и выше T_g [64]

Стекло или аморфный материал являются твердым телом, как и любое другое, если учесть макроскопические свойства, такие как форма, жесткость на сдвиг и т.д. Однако в атомном масштабе есть разница между кристаллическими и аморфными твердыми телами. Это показано на рисунке 8.

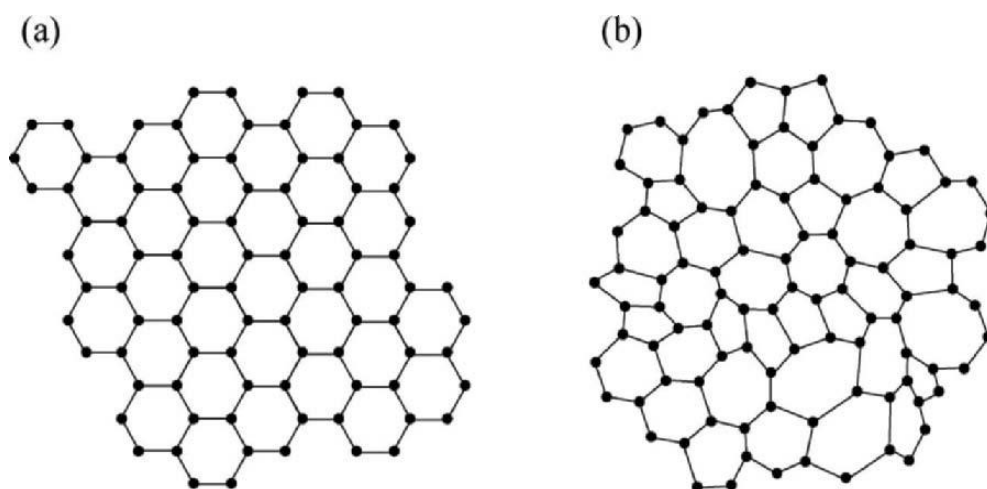


Рисунок 8 – Схематические изображения кристаллической (a) и аморфной (b) структуры

В кристаллическом материале атомы (или группы атомов) расположены по схеме, которая периодически повторяется в трех измерениях. Аморфный материал не обладает этим дальним порядком (периодичностью). Однако в локальном масштабе существует высокая степень корреляции или ближний порядок, как в кристаллических твердых телах. Например, все атомы на рисунке 8b имеют трех ближайших соседей на почти одинаковом расстоянии. Для ковалентных тетраэдрических полупроводников, таких как Si, Ge или GaAs, ближний порядок в кристаллическом и аморфном состояниях очень похож. Напротив, недавно было обнаружено, что хорошо известный материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ показывает существенное различие в ближнем порядке между аморфным и кристаллическим состояниями [25]. Еще предстоит уточнить, является ли это общей характеристикой фазоизменяемых материалов.

На рисунке 9 показано изображение аморфных меток в кристаллическом слое с фазовым переходом, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

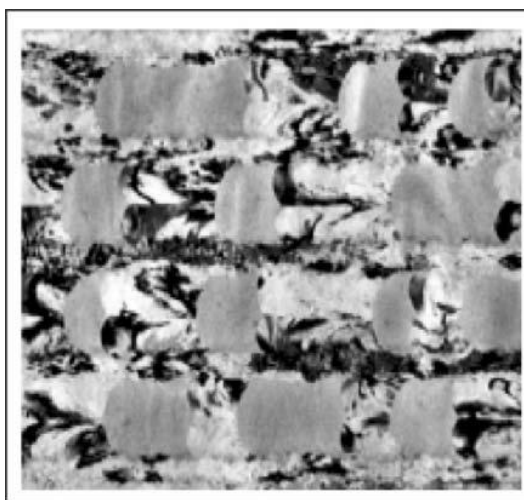


Рисунок 9 – ПЭМ-изображение аморфных меток в кристаллическом слое фазоизменяемого материала

В кристаллической фазе наблюдаются кристаллы с дифракционным контрастом, подобным «рыбьей кости». Эти вариации дифракционного контраста обусловлены небольшими изменениями кристаллографической ориентации.

Аморфная область имеет гладкий серый цвет, кристаллографический контраст не наблюдается (поскольку отсутствуют кристаллиты). На рисунке 9 показан контраст между аморфным и кристаллическим состояниями электронов. Оптически этот контраст выражен в большей степени.

В работе [75] показано, что связь между оптическими свойствами и структурой может быть нарушена. Считается, что оптический контраст возникает из-за изменения содержания кристаллической фазы. Используя комбинацию однократной фемтосекундной электронной дифракции и оптической спектроскопии, авторы одновременно отслеживали динамику решетки и диэлектрическую функцию в материале GST во время необратимого преобразования состояния. Диэлектрическая функция изменяется на 30% в течение 100 фс из-за быстрого истощения электронов из резонансно-связанных состояний. Это происходит без нарушения кристаллической решетки, которая нагревается с постоянной времени 2 пс. Изменения диэлектрической функции, очень похожие на изменения равновесия между кристаллическим и аморфным состояниями, наблюдаются сразу после возбуждения, что соответствует потере резонансной связи. Однако в этом масштабе времени решетка все еще холодная и дальний порядок все еще присутствует. Постоянное переключение в аморфное состояние – более медленный процесс, продиктованный тепловым откликом решетки, который возникает только тогда, когда индуцированный скачок температуры достаточен для плавления пленки. Приведенные в работе [75] оптические измерения на порядок выше, чем те, которые достигаются с помощью кремниевых электронных датчиков, и представляют новые способы управления светом в сверхбыстром временном масштабе без структурных изменений.

Анализ фононных колебаний в сверхрешетках GST при воздействии фемтосекундных импульсов ($47\text{--}284\text{ мкДж/см}^2$, 20 фс) по схеме pump-pump-probe проведен в работе [76]. Два pump-импульса с задержкой порядка 1 пс используются для возбуждения когерентных фононных колебаний в сверхрешетке, которые регистрируются через изменение отражения относительно импульса probe. Показано, что в структуре происходит сверхбыстрый локальный фазовый переход,

который заключается в смене координации расположения атомов германия от тетраэдрической (аморфной) до октаэдрической (кристаллической). В зависимости от параметров второго рупр-импульса сверхбыстрый нетепловой фазовый переход происходит всего за несколько циклов (1 пс) когерентного движения, соответствующего локальному колебанию GeTe_4 . Данные результаты позволяют сделать вывод, что кристаллизация может быть вызвана избирательным возбуждением фононной моды, содержащей атомы Ge.

Исследование сверхбыстрых нетепловых переходов в сверхрешетках GST продолжено в работе [77]. Исследования оптически возбужденных когерентных фононных спектров проводилось также в схеме рупр-рупр-probe. Более сильный начальный рупр-импульс ($10,6 \text{ мДж/см}^2$) переводит образец в состояние с последующей генерацией когерентных фононных колебаний, а более слабый рупр-импульс ($6,9 \text{ мДж/см}^2$) действует как управляющий для перевода амплитуды фононных колебаний за порог переходного локального изменения фазы вокруг атомов Ge. Второй рупр-импульс контролируется probe-импульсом с плотностью энергии $0,2 \text{ мДж/см}^2$. Путем анализа когерентных фононных спектров в различных временных диапазонах в сверхрешетке GST наблюдается сложная структурная динамика при оптическом воздействии двух сверхкоротких импульсов, которую авторы описывают как смещение двух различных координационных состояний атомов Ge. В отличие от сильного возбуждения с помощью одиночного рупр-импульса, инжекция горячих носителей заряда в сверхбыстрых временных масштабах подавляется, и устанавливаются условия для селективного возбуждения и усиления фононных колебаний решетки.

1.3 Возбуждение фазовых переходов

1.3.1 Термически индуцированные фазовые переходы

Как было сказано выше, природа фазовых переходов в ФИМ носит тепловой характер. Для стеклования материала необходимо осуществить быстрый процесс охлаждения. Поэтому различные термические способы воздействия

использовались для исследования процесса кристаллизации аморфных пленок [78-80].

Чтобы продемонстрировать потенциал ФИМ для разработки хорошо настраиваемой оптики метаповерхностей, Chen et al. исследовали использование промежуточных фазовых переходов в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, интегрированном в плазмонный кристалл [81]. Предлагаемая ими структура состоит из слоя ФИМ толщиной 20 нм, зажатого между массивом золотых дисков и кварцевой подложкой. Для реализации ступенчатой энергонезависимой настройки решеточного резонанса в диапазоне 500 нм (от ближнего до среднего ИК) изготовленный образец равномерно обжигался на горячей пластине в течение различных периодов времени (до 60 мин), но при фиксированной температуре 135 °С. Чтобы выявить связь между долей кристаллизации и временем отжига, экспериментальные результаты (спектры оптического отражения) были теоретически реконструированы в моделировании, схеме отображения, которая дает интуитивное понимание между степенью изменения фазы в слое ФИМ и оптическим откликом метаповерхности. После этих новаторских отчетов несколько других групп предложили альтернативные типы гибридных ФИМ-плазмонных архитектур для реализации динамических метаустройств [25].

1.3.2 Электрически индуцированные фазовые переходы

Энергонезависимые запоминающие устройства были ключевыми элементами для широкого спектра модулей памяти, таких как флэш-память, дисковые устройства и твердотельные накопители. Несмотря на то, что флэш-память широко используется в электронных устройствах в качестве основного блока хранения данных, необходимы новые технологические решения, чтобы обеспечить ее масштабируемость для аппаратного узла размером меньше 16 нм [82]. За последние несколько десятилетий запоминающее устройство на основе ФИМ стало интересным приложением для энергонезависимой памяти, учитывая простоту изготовления и небольшие размеры.

Концепция устройств памяти на основе ФИМ возникла в 1960-х годах. С улучшением производственных возможностей и методов создания материалов, халькогенидные соединения, в частности, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), стали предпочтительным материалом для энергонезависимой памяти. По сути, изменение электрического сопротивления, которое сопровождается изменением фазы, используется как средство представления двоичных данных. Одним из преимуществ ФИМ является то, что данная концепция предлагает гораздо более высокую скорость переключения. Флэш-память работает на основе модуляции сохраняющегося заряда. Для изменения состояния бита требуется удаление накопленного заряда, для осуществления данной операции необходимо значительное напряжение. Так как всплеск напряжения требует времени для увеличения потребляемого питания, общее время записи обычных флэш-устройств составляет порядка 100 мкс. В устройствах ФИМ элемент памяти может включаться и выключаться быстрее (в наносекундах), поэтому материал может обеспечить гораздо более высокую скорость работы. Еще одно преимущество ФИМ – заметно более высокая стабильность хранения данных, так как информация хранится в форме различий в структуре материала вместо электрического заряда во флэш-памяти. В зависимости от размера устройств ФИМ типичный импульс для операции SET имеет длительность около 100–500 нс и ток около 0,2 мА, тогда как типичное время RESET (сброс на 0) составляет 50–100 нс с более высоким током около 0,5 мА. Одна из основных трудностей интеграции ФИМ заключается в том, что электронике высокой плотности требуются большие программные токи, особенно для операции RESET, чтобы переключить элемент из кристаллического в аморфное состояние. Фактически, для уменьшения размера ячейки и интеграции в бытовую электронику ток записи для каждой ячейки должен быть уменьшен до мкА.

Чтобы преодолеть пределы масштабирования для обычной технологии флэш-памяти, одним из наиболее привлекательных подходов является архитектура кросс-точечной памяти [83]. Для перекрестных точек ФИМ-устройств обычно требуется селекторное устройство в каждой ячейке памяти, чтобы уменьшить

нежелательный ток утечки через незадействованные ячейки во время операции чтения. Каждая ячейка памяти содержит устройство PCRAM, использующее стандартный модуль типа «гриб» и селекторный транзистор. Доступ к ячейке может быть получен посредством линии битов, соединенной с затвором транзистора, и линии слов, соединенной с верхним электродом модуля ФИМ. В последнее время устройства памяти на ФИМ-ячейках были использованы для выполнения арифметических операций с использованием вычислительной схемы на основе накопления (мемристор) [84].

Как и другие резистивные запоминающие устройства, общая ячейка PCRAM представляет собой устройство с двумя подключенными управляющими модулями, как показано на рисунке 10а. Обычно он состоит из нижнего и верхнего электродов, слоя ФИМ и разветвленного проводящего элемента (также называемым «резистор», «нагреватель»), который способствует нагреву фазоизменяемого материала для осуществления перехода и обеспечивает подвод тока к слою материала [82]. При изготовлении фазоизменяемый материал обычно находится в кристаллическом состоянии, поскольку температура при создании металлических соединительных слоев достаточна для кристаллизации материала.

Одним из наиболее перспективных подходов к снижению тока записи является размещение ФИМ в небольшой структуре [85], которая дает лучшее тепловое соединение ФИМ и, таким образом, обеспечивает повышение эффективности джоулевого нагрева, как показано на рисунке 10с. Нижний столбовидный электрод часто изготавливается из вольфрама или TiN. В случае TiN особое внимание должно быть уделено областям с потенциально высоким содержанием Ti, так как Ti может легко реагировать с Te с образованием соединений Ti-Te. Ионы Ti также могут мигрировать под действием электрического поля во время работы. Как дополнительное преимущество, ограниченный размер ячейки при уменьшении создает высокий уровень плотности хранения данных.

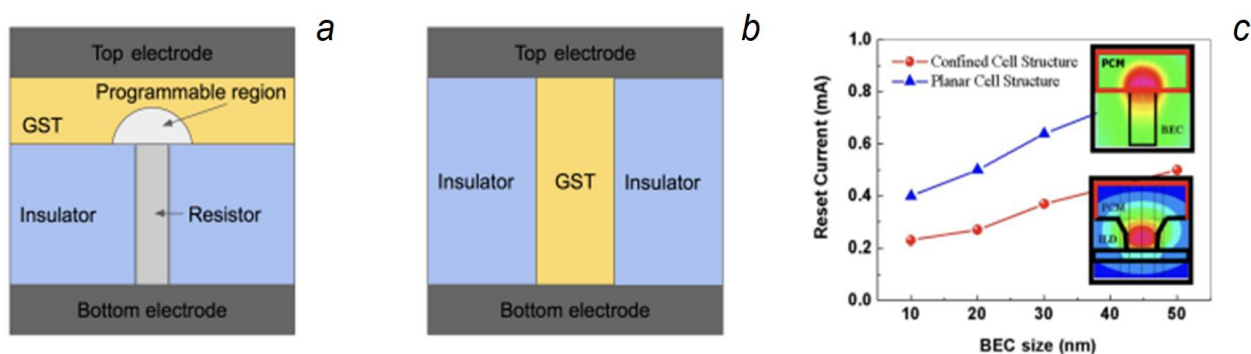


Рисунок 10 – (a) - Обычная структура ячейки. (b) - Сконцентрированная структура ячеек. (c) - сравнение требуемого тока для операции RESET между двумя видами структурами ячейки, а также диаметром контакта

Хотя микросхемы ФИМ уже массово производятся такими компаниями, как Micron и Samsung, их емкость была ограничена, поскольку они основывались на хранилище с одноуровневой ячейкой (SLC). Новые перспективы открывает реализация устройства, известного как многоуровневая ячейка (MLC). Несмотря на то, что было выполнено небольшое количество демонстраций выполнимости MLC, существует потребность в целостном применении поддерживающих технологий для полного решения основных проблем надежности.

Стратегия MLC заключается в использовании внутренней способности запоминающего устройства хранить аналоговые данные для кодирования более 1 бита информации на одно устройство. В случае технологии на основе ФИМ большой контраст удельного сопротивления, проявляемый этими материалами между кристаллическим и аморфным состояниями (обычно 3–4 порядка величины), и, следовательно, достигнутое высокое соотношение включения/выключения способствует возможности сохранения информации в промежуточном состоянии [86]. На рисунке 11 показаны типичные ВАХ этих устройств, измеренные при комнатной температуре. Помимо крайних состояний RESET (высокое сопротивление) и SET (низкое сопротивление), дополнительная информация может быть сохранена на любом из промежуточных уровней сопротивления.

Факторы, ограничивающие работу MLC

Несмотря на широкий диапазон сопротивления (между состояниями SET и RESET), благоприятствующий работе MLC в ФИМ, существуют различные факторы, которые строго ограничивают количество промежуточных уровней, которые могут быть надежно сохранены в одной ячейке. Наиболее важные факторы:

- Дрейф сопротивления
- Неоднородность устройства в массиве ФИМ
- Собственный шум ФИМ
- Шум в электрической цепи, возникающий из-за схемы программирования/считывания.

Обеспечение хранения MLC является довольно сложной задачей, поскольку обычно это достигается за счет надежности 1. В частности, учитывая, что несколько физических и технологических проблем препятствуют функциональности MLC на ФИМ, традиционные методы записи/чтения SLC недостаточно эффективны для надежного хранения и получить данные. Преобладающими проблемами надежности являются явление дрейфа сопротивления и неоднородность устройства [82]. В оставшейся части этого раздела кратко рассмотрены вышеупомянутые проблемы надежности.

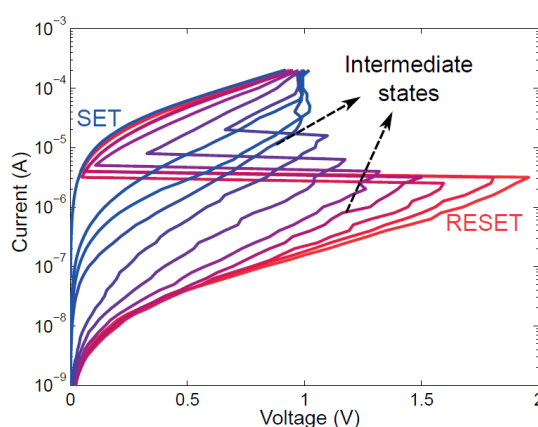


Рисунок 11 – Экспериментально измеренные ВАХ типичной ячейки памяти на основе PCM при комнатной температуре. Не только крайние состояния SET и RESET, но и промежуточные уровни сопротивления могут использоваться для хранения информации

Дрейф сопротивления

Дрейф сопротивления - это физическое явление, возникающее в результате перегруппировки атомов в аморфной фазе материалов с фазовым переходом [86-89]. Это проявляется в виде случайных колебаний вокруг амонотонного увеличения удельного сопротивления материала в зависимости от времени, прошедшего после программирования. Дрейф вызывает расширение распределений сопротивления запрограммированных уровней с течением времени и, таким образом, ограничивает количество уровней сопротивления, которые могут быть сохранены и надежно считаны.

Экспериментально подтверждено, что уровни с высоким сопротивлением имеют тенденцию демонстрировать устойчивое увеличение сопротивления с течением времени, и эволюцию дрейфа сопротивления можно смоделировать с помощью степенной модели [90, 91]:

$$R(t) = R(t_0) \left(\frac{t}{t_0} \right)^v \quad (12)$$

Эволюция запрограммированных уровней сопротивления из-за дрейфа была исследована путем мониторинга запрограммированного массива в различные моменты времени. Рисунок 12 показывает эволюцию запрограммированных состояний сопротивления во времени и средний показатель дрейфа (v) для каждого уровня сопротивления.

Из рисунка можно сделать вывод, что дрейф влияет на все сохраненные уровни, начиная с очень коротких временных масштабов, то есть через микросекунды после программирования. Уровни с высоким сопротивлением показывают более высокие значения v , подтверждая тот факт, что дрейф сопротивления является характеристикой аморфной фазы. Состояния с высоким сопротивлением возникают из-за большей доли аморфного объема внутри устройства ФИМ и, таким образом, более склонны к дрейфу, чем состояния с более низким сопротивлением. Помимо дрейфа сопротивления, на распределение сопротивления также влияют другие факторы, такие как изменчивость массива и шум цепи. Следовательно, в случае работы MLC дрейф уменьшает разделение

между соседними уровнями сигнала, поскольку стохастические колебания сопротивления вызывают расширение распределений уровней во времени, что ставит под угрозу надежное считывание данных. Это вредно для хранения MLC, потому что случайные колебания запрограммированного сопротивления близко расположенных уровней могут привести к перекрытию между ними, что приводит к ошибкам декодирования при извлечении данных и возможной потере данных.

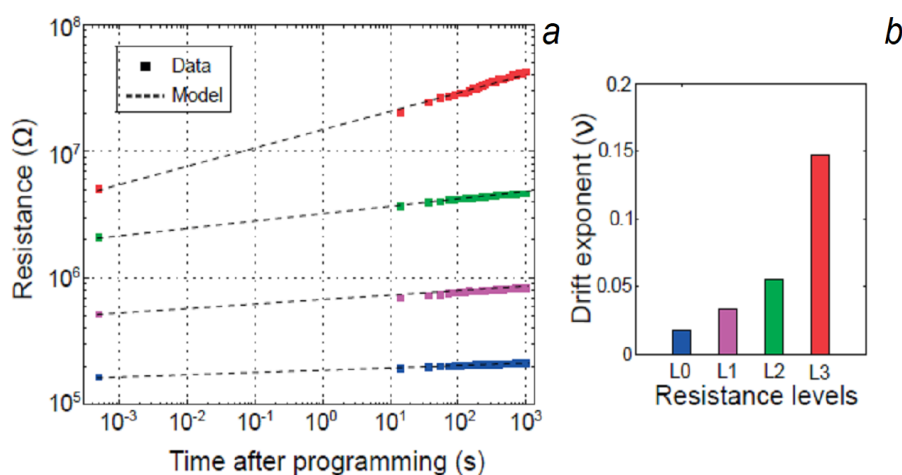


Рисунок 12 – (а) Изменение четырех запрограммированных уровней сопротивления во времени при комнатной температуре (300 K). Пунктирные линии изображают аппроксимацию степенной модели, а квадратные маркеры соответствуют экспериментальным измерениям на реальном устройстве. (b) Значения показателей дрейфа каждого из этих уровней. Состояния с высоким сопротивлением имеют более высокий коэффициент дрейфа

Температурная зависимость

Помимо временной зависимости дрейфа сопротивления, на поведение дрейфа также сильно влияют колебания температуры. Исследователи недавно исследовали и смоделировали зависимость дрейфа сопротивления от температуры и времени, используя модель структурной релаксации [92, 93]. Зависимая от температуры проводимость материалов с фазовым переходом имеет тенденцию к увеличению с повышением температуры. Показано, что более высокие температуры ускоряют явление дрейфа из-за увеличения энергии активации.

Следовательно, при плотной упаковке промежуточных резистивных уровней колебания температуры еще больше ставят под угрозу надежность хранения MLC. Рисунок 13 иллюстрирует температурную зависимость дрейфа для широкого диапазона температур.

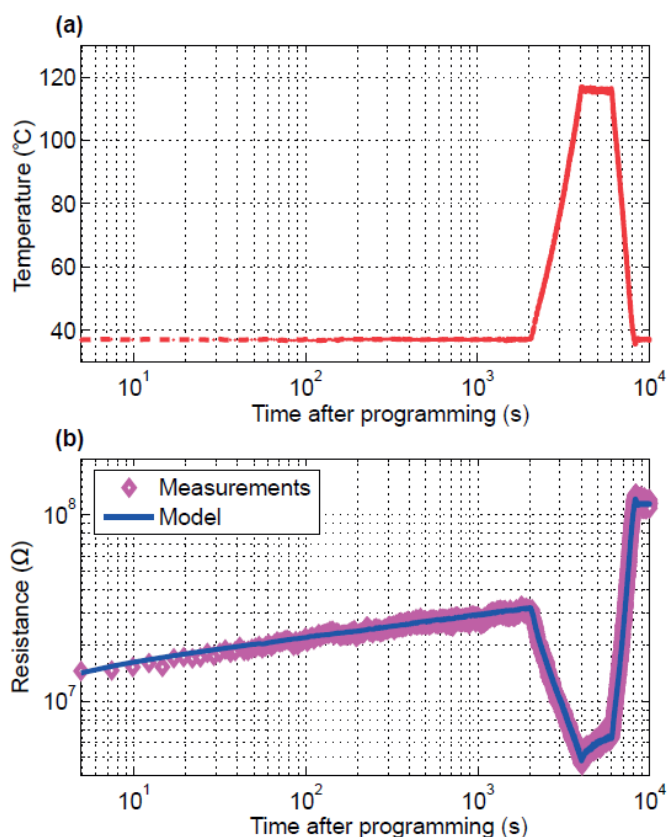


Рисунок 13 – (a) Температурные колебания устройства ФИМ в диапазоне от 40 °С до 120 °С. (b) Соответствующая эволюция сопротивления, как измеренные, так и смоделированные данные из модели структурной релаксации [92]

Неоднородность

Другим ограничивающим фактором для работы MLC является изменчивость (или неоднородность), связанная с ансамблевым массивом устройств ФИМ. Обычно в качестве устройств доступа используются диоды или транзисторы, а комбинация запоминающего элемента ФИМ и устройства доступа составляет устройство памяти. На рисунке 14 изображен типичный массив элементов памяти с транзисторами в качестве устройств доступа. К каждому устройству памяти

можно обращаться с помощью комбинации битовой строки (BL) и словарной строки (WL). Изменения в параметрах процесса и материалов во время изготовления устройств приводят к изменениям критических размеров (CD) устройств в массиве. Как следствие, один и тот же электрический стимул может вызвать разные тепловые профили в активном накопительном элементе.

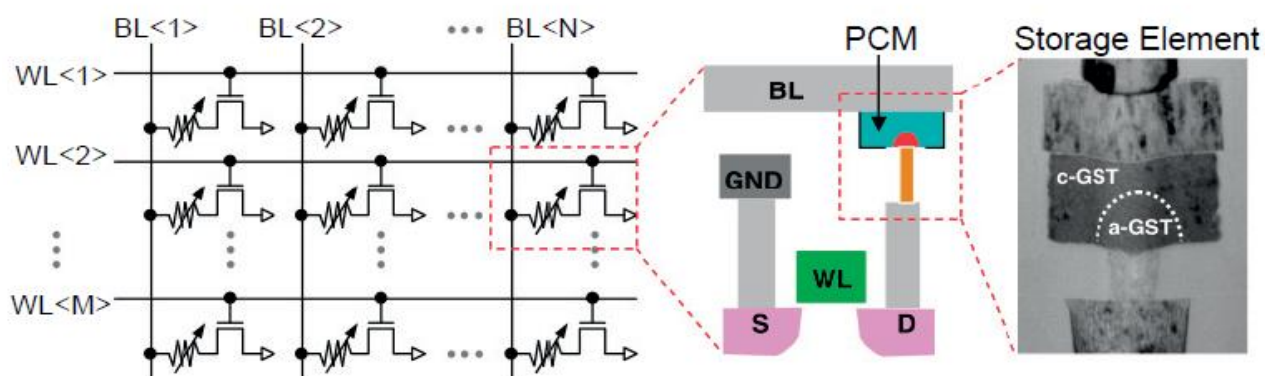


Рисунок 14 – Схема массива ячеек PCM, содержащего элемент хранения и устройство доступа. Доступ к каждому элементу памяти можно получить через соответствующую строку слов и битовую строку. Устройство доступа представляет собой тонкий оксидный NFET с $W/L = 240 \text{ нм}/120 \text{ нм}$

Следовательно, один и тот же программный импульс, приложенный к ансамблю устройств, приведет к разному сопротивлению. Это приводит к расширению запрограммированных уровней сопротивления. Это проиллюстрировано на рисунке 15, на котором показаны статические кривые однократного программирования (сопротивление-ток или R-I) для образца из 30 ячеек. Для программирования всех ячеек на промежуточном уровне сопротивления (например, 10^6 Ом) требуются импульсы тока в диапазоне от I_1 до I_2 . Неоднородность может быть либо межячейочной, возникающей в процессе изготовления, либо внутриячейочной из-за повторяющихся циклов программирования. При повторном программировании данной ячейки распределение температуры, достигаемое внутри устройства в течение одного цикла программирования, может отличаться от распределения температуры в

предыдущем цикле. Это приводит к вариациям в достигнутых уровнях устойчивости, известных как внутриклеточная изменчивость. Однако по сравнению с эффектами межклеточной изменчивости эти вариации обычно невелики и не наносят серьезного вреда хранению MLC.

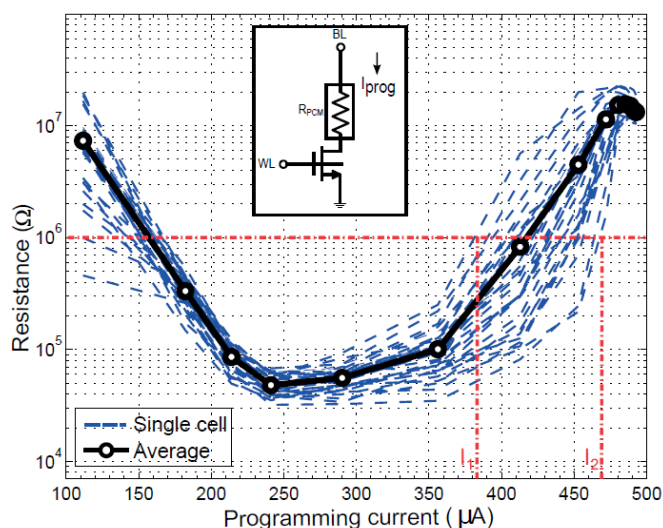


Рисунок 15 – Наложение статических кривых программирования при комнатной температуре для образца из 30 ячеек. Учитывая изменчивость, требуется диапазон токов (от I_1 до I_2), чтобы запрограммировать все ячейки на промежуточное сопротивление 1 МОм

Собственный шум материала

Помимо дрейфа, существуют также кратковременные колебания тока, протекающего через запрограммированные устройства ФИМ, смещенные при постоянном напряжении. Колебания тока имеют резкие изменения, напоминающие случайный телеграфный шум и низкочастотный шум. Хотя происхождение этого избыточного шума все еще неясно, его поведение можно смоделировать, предположив, что каждая ловушка носителей заряда колеблется между двумя метастабильными состояниями [94]. Close et al. измерил шумовой ток как функцию среднего тока считывания из примерно 200 тыс. отсчетов считывания. Затем они сравнили его с шумом, полученным при считывании показаний, встроенных поликремниевых калибровочных резисторов в тех же условиях. Было

подтверждено, что собственный шум ФИМ доминирует над шумом схемы считывания и ограничивает частоту ошибок по битам (BER) [95].

1.3.3 Оптически индуцированные фазовые переходы

Для приборного применения ФИМ важен не только контраст физических свойств, но также высокая скорость и обратимая воспроизводимость фазового перехода. Разработке и созданию устройств оптической записи информации предшествовали исследования светоиндуцированных фазовых переходов.

1.3.3.1 Фазовые переходы, индуцированные наносекундными импульсами

Раoux с соавторами в своей работе [96] провели подробное исследование время кристаллизации тонких (30 нм) пленок GeTe в зависимости от концентрации Ge (от 29,5 до 72,4 ат. %). Сильная зависимость времени кристаллизации от состава была показана для только что полученных аморфных пленок с минимальным значением для стехиометрического состава GeTe около 400 нс. Композиционная зависимость оказалось существенно слабее для реаморфизированных (стекол) пленок, и время кристаллизации составило 10 нс.

Гавельда и др. [97] изучали переключение фаз в тонких (15-20 нм) пленках $\text{Ge}_{46}\text{Te}_{54}$, полученные методом металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) на подложки SiO_2 , облученные фемто- (120 фс) и наносекундными (8 нс) лазерными импульсами. Исследования динамических характеристик фазовых переходов с временным разрешением, близким к 400 пс, показали, что циклирование возможно при облучении образцов фемто- и наносекундными импульсами с использованием одиночных импульсов для аморфизации и многократных импульсов для кристаллизации. При наносекундном облучении время фазового перехода из кристаллического в аморфное состояние составляет 15-40 нс.

Sun с соавторами в работе [98] показали, что полная кристаллизация тонких пленок GeTe, полученных методом импульсного лазерного осаждения (PLD), достигается только при многократном (5 импульсов) воздействии излучения эксимерного лазера при плотности энергии 26 мДж/см^2 на пленку GeTe. Обратный переход реаморфизации происходит при однократном импульсном воздействии с плотностью энергии 112 мДж/см^2 . Время переключения между аморфным и кристаллическим состояниями, определяемое оптическим методом, составляет 300 нс, а повторная аморфизация занимает 3 нс.

Известно, что скорость кристаллизации определяется скоростью зарождения и последующего относительно быстрого роста кристаллитов [29, 96]. В большинстве упомянутых выше работ было показано, что скорость кристаллизации в тонких пленках GeTe намного медленнее и происходит в течение нескольких лазерных импульсов по сравнению с процессом аморфизации, что является ограничением для применений этого материала.

1.3.3.2 Фазовые переходы, индуцированные пико- и фемтосекундными импульсами

Появление источников излучения, позволяющих генерировать ультракороткие импульсы позволило проводить исследования динамики фазовых превращений в схеме накачка-зондирование (pump-probe) в реальном времени. Так в 2004 г. была впервые подробно изучена динамика фазовых превращений в GST, индуцированная пикосекундным лазерным излучением [99]. В этой работе в процессе обратимых фазовых переключениях, индуцированных 30 пс импульсами, были измерены времена изменения отражательной способности в тонкой пленке GST. На основании термооптического эффекта – изменения отражения в реальном времени, вызванного возбуждением лазерного импульса и наблюдаемым в процессе его воздействия, - был сделан вывод, что температуропроводность играет решающую роль в определении временных масштабов переключения фаз. Было также обнаружено, что процесс аморфизации требует времени менее 1 нс, тогда как

для завершения кристаллизации требуется около 13 нс. В том же году был предложен первый теоретический подход. Проведя аналогичные эксперименты и сравнив с вычислительными моделями, микроскопическое фазовое превращение между обоими состояниями было описано как изменение координации иона Ge, который, в свою очередь, изменяет оптические свойства [100, 101]. Дальнейшие исследования динамики фазовых переходов в ФИМ проводились при возбуждении сверхбыстрыми фемтосекундными лазерными импульсами. Так была исследована кристаллизация [102] и локальная динамика структуры при наносекундной рекристаллизации в AgInSbTe и GST [103]. Недавние исследования в этом направлении показали, что оптические свойства GST могут быть изменены без изменения решетки, поскольку оптический отклик отвязан от структурного порядка [75]. Этот важный результат показывает, что перемещение электронов внутри атомной решетки происходит медленно - от пикосекунд до наносекунд, в то время как оптические свойства, например, диэлектрическая проницаемость, изменяются в фемтосекундном масштабе, поскольку сверхбыстрый импульс разрушает резонансную связь еще до начала любого изменения атомной структуры.

В работе [104] исследовалась динамика носителей заряда при воздействии фемтосекундным импульсом (схема pump-probe) пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 50 нм на основе измерений изменения пропускания и отражения. В качестве pump- и probe-излучения в эксперименте использовалось фемтосекундное (130 фс) излучение на частоте следования 200 Гц лазерной системы Spectra-Physics, состоящая из Ti:сапфирового лазера с синхронизацией мод и регенеративного усилителя. Импульс лазерного излучения разделялся на два: мощный - pump и существенно более слабый - probe. Длина волны probe-импульса составляла 800 нм, а в качестве pump-импульса использовалась вторая гармоника 400 нм, преобразованная ВВО кристаллом. Мощность лазера варьировалась фильтрами. Диаметр pump-излучения составлял 790 мкм, а размер probe-излучения был меньше и центрировался внутри pump-пучка.

Было показано, что при исходном значении плотности энергии возбуждались свободные носители заряда с концентрацией $\sim 10^{20}$ - 10^{21} см⁻³ в течение 1 пс и возвращались в исходное состояние менее чем за 3 нс. В пикосекундном временном масштабе процесс релаксации носителей заряда состоит из двух компонент: быстрого процесса в течение 5 пс и медленного процесса после 5 пс. Предполагается, что время релаксации быстрой компоненты является функцией плотности носителей, которая увеличивается с 1,9 до 4,3 пс при изменении плотности носителей с $9,7 \cdot 10^{20}$ см⁻³ до $3,1 \cdot 10^{21}$ см⁻³. В течение первых 5 пс процесс релаксации определяется внутризонной релаксацией носителей заряда и их захватом. За ним следует процесс рекомбинации захваченных носителей с большей временной задержкой.

Изменение отражательной способности, связанное с фазовым переключением, во многом зависит от состояния электронов. Динамика носителей заряда и может быть причиной инициирующего фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое, особенно для тонкопленочных структур. Характеристики временного отклика аморфных пленок GST в пикосекундной шкале времени могут быть использованы для сверхбыстрых оптоэлектронных переключений.

Для анализа динамики кристаллизации использовалась установка для сверхбыстрого измерения пропускания [105-107]. В этом эксперименте для реализации pump-probe схемы применялся фемтосекундная лазерная установка Spectra Physics импульсы со следующими параметрами: $\lambda=800$ нм, $\tau=120$ фс, с $f=1$ кГц. В качестве pump-луча использовалось излучение второй гармоники (400 нм). В качестве pump-импульса использовалась вторая гармоника (400 нм), а probe-основная полоса генерации (800 нм). Разделение излучения осуществлялось с помощью дихроичного светоделителя. За счет использования управляемой компьютером ступени задержки probe-импульс пропускаться через CaF₂-пластину для генерации полосы в спектральном диапазоне 810–850 нм. Пучки pump и probe пространственно перекрывались на образце, и измерялось изменение оптической плотности зондирующего луча. Было продемонстрировано, что фазовый переход

происходит при низких плотностях энергии: при $1,59 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ пленка закристаллизовалась на 31%, а при $4,78 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ почти на 68%. Авторы объясняют такую эффективность повторным возбуждением носителей заряда после их полной релаксации и увеличением времени перехода при пороговых плотностях энергии.

В работе [108] кристаллизация тонких (90 нм) пленок GST, полученных методом PLD, инициировалась одиночными лазерными импульсами УФ-диапазона, длительностью 20 нс и 500 фс. Фазовый переход в кристаллическое состояние исследован в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Кристаллические фазы анализировались методами РСА и ПЭМ после лазерного облучения нс-длительности с плотностью энергии $\geq 36 \text{ мДж/см}^2$ и фс-лазером $\geq 13 \text{ мДж/см}^2$, соответственно. Исследования электронной микроскопии выявили рост столбчатых кристаллов (от 20 до 60 нм) в тонких пленках GST после облучения одиночным фс-импульсом, тогда как после нс-импульса образовывались овальные кристаллиты. Кроме того, ни тетраэдрические, ни неоктаэдрические структуры атомов Ge не были обнаружены в бездефектных зернах после облучения fs-лазером. Контраст оптической отражательной способности увеличивался с увеличением плотности энергии лазерного излучения для обеих длительностей. Простая модель образования кристаллической фазы, индуцированного облучением, была использована для оценки среднего вклада лазерных фотонов в процесс фазового перехода. Изменение контраста оптической отражательной способности на 25% может быть получено при облучении одиночным фс-импульсом с энергией $\geq 15 \text{ мДж/см}^2$ или воздействии нс-импульса с энергией $\geq 67 \text{ мДж/см}^2$. Изменение контраста отражательной способности на 25% соответствует полной кристаллизации пленки GST. Представленные результаты и основанные на них расчеты позволяют сделать вывод о том, что воздействие одиночного фс-импульса более эффективно для кристаллизации тонких пленок GST, чем воздействие нс-импульса.

Кристаллизация GST при воздействии двойным 100 фс-импульсами исследовалась в работе [109]. Отдельные импульсы выделялись из серии импульсов с частотой 100 Гц с помощью электромеханического затвора.

Кристаллизация инициировалась двойными импульсами с временной задержкой. Для частично аморфизированных только нанесенных пленок прогрессивная кристаллизация может быть вызвана одиночными импульсами, что можно объяснить ростом уже существующих кристаллических зародышей. Для полностью аморфизированных пленок было невозможно вызвать кристаллизацию одним или двумя последовательными импульсами; три импульса являются порогом начала кристаллизации. При использовании двойного импульса лазера с регулируемой задержкой между импульсами частичная кристаллизация могла быть запущена в диапазоне задержек от 200 фс до 100 пс, в то время как для более длительных задержек кристаллизация была невозможна. Временное окно для стимулированной кристаллизации может быть связано с динамикой релаксации свободных электронов, возбуждаемых первым импульсом, которые затем возбуждаются вторым импульсом, все еще оставшимся в возбужденном состоянии. Результаты показывают, что время жизни возбужденных электронов в закаленном расплаве аморфном GST составляет 100 пс.

С другой стороны, как показано в работах [110-112], аналогичная эффективность достигается и при использовании наносекундных импульсов, но с плоским распределением интенсивности, что позволяет сделать вывод, что неэффективность переключения может быть связана с паразитными процессами рекалесценции, плавления и абляции вследствие неравномерного распределения энергии и соответственно нагрева по поверхности пленки [6, 113]. Снижение термодиффузии за счет уменьшения длительности импульса должно сочетаться с наиболее равномерным распределением интенсивности в воздействующем импульсе с целью избежать паразитных тепловых процессов, что позволит получить наиболее качественное, стабильное и энергоэффективное переключение в устройстве на основе фазоизменяемых материалов.

1.4 Применение фазоизменяемых материалов

1.4.1 Универсальная память на основе ФИМ

Универсальное запоминающее устройство оптимизирует иерархию памяти и тем самым значительно сократит временную задержку и энергопотребление, вызванное перераспределением данных. Замена DRAM и флэш-памяти на устройства ФИМ впервые была предусмотрена в 2005 году [114]. Спустя десять лет было выпущено [26, 83] заметное количество соответствующих коммерческих продуктов. Аспекты, которые необходимо улучшить для разработки универсальной памяти, включают скорость переключения, сохранение данных, устойчивость к циклическим нагрузкам, энергопотребление и емкость хранилища.

1.4.2 Оптоэлектронные устройства

Поглотители на основе метаматериалов и плазмонных наноструктур позволяют контролировать поглощение света и достигать практически полного поглощения (<99%). В частности, идеальные поглотители на основе метаматериалов в основном ориентированы на расширение полосы поглощения. Введение перестраиваемых материалов в плазмонные и метаматериальные конструкции позволило реализовать устройства с настраиваемым поглощением [115].

Путем включения перестраиваемых материалов, таких как графен, жидкие кристаллы и ФИМ (VO_2 и халькогениды), в системы на основе плазмонных взаимодействий были продемонстрированы различные поглотители. Управление осуществлялось посредством стимулы, тепловых, электрических и оптических воздействий. Поскольку графен, микро-электромеханические системы (MEMS) и поглотители на основе жидких кристаллов обычно перестраиваются исключительно с помощью электрического воздействия, возможность применения различных механизмов переключения стала серьезным преимуществом ФИМ [20].

Что еще более важно, реализация идеального поглощения в видимом спектре с помощью ФИМ обеспечивают большую полосу модуляции.

Для конструкции идеального поглотителя в широком спектральном диапазоне (от видимого до ТГц), большой интерес привлекли системы резонаторов Фабри-Перо на основе многослойных структур металл-диэлектрик. Одним из главных преимуществ указанных систем является то, их можно создавать без применения литографии. Подобный подход обеспечивает рентабельность и масштабируемость. Кроме того, многослойные тонкопленочные структуры, содержащие ФИМ (VO_2 и GST), продемонстрировали возможность настраиваемого идеального поглощения. Системы на основе GST обеспечивают почти идеальное поглощение в области видимого и ближнего ИК-диапазона, а системы на основе VO_2 обеспечивают идеальное поглощение исключительно на инфракрасных частотах [115].

Максимальное поглощение р-поляризованного света для аморфного и кристаллического GST в многослойной структуре достигается при угле Брюстера 62° и 66° , соответственно, поэтому при этих углах ожидается резкое изменение фазы падающего света.

Данный эффект лежит в основе таких явлений, как эффект Ааронова – Бома и фаза Бери. В частности, целое направление в фотонике основано на исследовании резких изменениях фазы световых волн (сингулярностей). Максимальное изменение фазы происходит в точке темноты, где падающий свет полностью поглощается. Это явление широко исследовалось с использованием различных материальных сред в рамках концепции топологической тьмы. Потенциальные применения данной концепции лежат в области сверхчувствительной биосенсорики.

Так же важным применением является возможность создать устройство с управляемым сдвигом Гуса-Хенхен. В геометрической оптике сдвиг Гуса-Хенхен (GH) – хорошо известное явление, которое описывает продольное смещение (относительно траектории распространения волнового пучка) отраженного луча от границы раздела двух сред, когда углы падения близки к критическому (при

полном внутреннем отражении). Смещение луча пропорционально глубине проникновения светового поля. Прямое наблюдение сдвига ГН очень сложно, так как его величина обычно порядка длины световой волны. Таким образом, были продемонстрированы различные подходы к увеличению сдвигов ГН.

1.4.3 Нанопотоника

Несмотря на поразительный прогресс электроники в обработке и хранении данных, а также в логических операциях, фотонные платформы предпочтительнее для передачи информации, в основном из-за более высокой скорости и большей пропускной способности [25, 116, 117]. Однако, чтобы побить основные преимущества электроники, такие как высокая интегрируемость и возможность перепрограммирования, фотоника должна развиваться в следующее поколение миниатюрных систем, включающих реконфигурируемые платформы с регулируемыми свойствами, чтобы полностью управлять ключевыми характеристиками фотонов, носителей информации в оптических устройствах.

Среди существующих подходов интеграция фазоизменяемых материалов, особенно халькогенидных сплавов, с нанопотонными платформами предлагает наиболее многообещающий путь к реконфигурируемым оптическим функциям. Это связано с уникальным свойством халькогенидных ФИМ, которое позволяет надежно и воспроизводимо переключать их оптические / электрические характеристики в течение миллиардов циклов переключения. Наиболее важной задачей для реализации полностью реконфигурируемых метаповерхностных структур (MS) и фотонных интегральных систем (PIC) на основе ФИМ является разработка надежного подхода к фазовому переходу в элементе ФИМ. До сих пор в большинстве исследований использовалось прямое тепловое преобразование простых или сложных массивов включений ФИМ под воздействием внешних стимулов, таких как громоздкие тепловые нагреватели или сфокусированный свет от лазера непрерывного действия с широкой областью луча, покрывающей всю поверхность структуры. Стоит отметить, что эти подходы являются

односторонними, что означает, что может быть достигнута только полная или частичная кристаллизация изначально аморфных ФИМ. Чтобы максимально использовать потенциал ФИМ, большое значение имеют перепрограммируемые пиксельные MS и PIC на их основе, способные локально управлять профилями амплитуды и фазы рассеянного или направляющего света. Чтобы сделать возможной настройку на уровне пикселей, важно использовать короткие электрические токи или лазерные импульсы в качестве внешних стимулов для селективного переключения состояния ФИМ в элементарных ячейках MS. Это также применимо к реконфигурируемым PIC, где оптические функции регулируются посредством локальной модификации состояния встроенных наноструктур ФИМ. Существующие методы переключения лазеров и оптические установки для определения характеристик нанофотонных устройств на основе динамических ФИМ были описаны в [118]. В настоящее время более доступным представляется оптическое переключение для адресации индивидуальных субволновых паттернов ФИМ; тем не менее, требуются значительные усилия, чтобы принять их как альтернативу электрическим воздействиям.

1.4.4 Оптическая память и нейроморфные вычисления

Хотя использование модулей памяти на основе фазоизменяемых материалов (PCRAM) считается лучшим кандидатом для памяти следующего поколения за ее выдающиеся характеристики, использование PCRAM блокируется передачей информации в архитектуре фон Неймана, где хранение и обработка данных разделены. В отличие от ограничения скорости электронов, фотоника превосходит передачу данных из-за своей неограниченной пропускной способности и сверхвысокой скорости передачи. Таким образом, была предложена быстрая, многоразрядная и многоуровневая энергонезависимая фотонная память, которая сочетает в себе оптические преимущества наноразмерных волноводов и

фазоизменяемых материалов (ФИМ), и в конечном итоге реализована в качестве помощника передовых нанотехнологий [119].

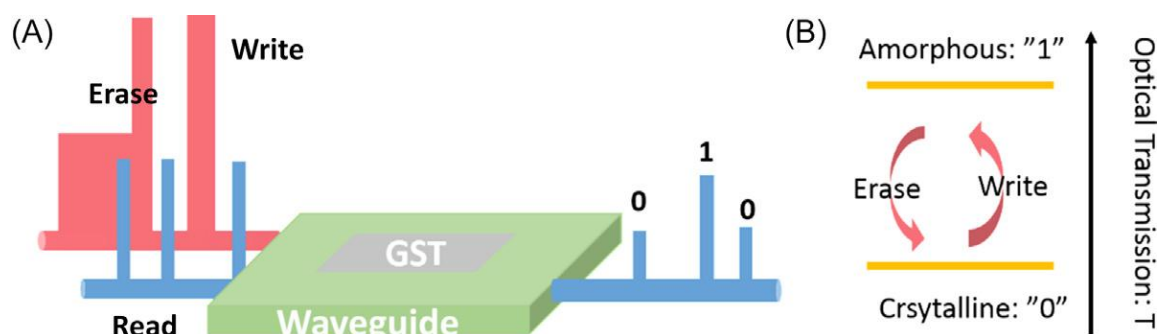


Рисунок 16 – Конфигурация и схема работы полностью оптического запоминающего устройства, сопровождающего излучение лазера, распространяющееся по волноводу (а). Информация записывается в ФИМ с различной структурой, которая может быть обнаружена путем изменения оптического пропускания волноводов (b) [119]

Рисунок 16а демонстрирует схему конфигурации устройства, в которой ФИМ наносится поверх нанофотонного волновода из нитрида кремния. Вместо обнаружения сигналов отражения, как на оптическом диске, информация записывается непосредственно через величину оптического пропускания по волноводам, управляемую нераспространяющимися импульсами, как показано на рисунке 16b. С помощью мощного лазерного импульса (запись/стирание) в масштабе времени нано- или субнано-секунд GST переключается между кристаллической и аморфной фазами. Кристаллический GST сильнее поглощает и ослабляет свет по сравнению с аморфным состоянием, что приводит к низкому показанию светопропускания по волноводу, которое принимается как «0». Чтобы оптимизировать фотонную память для более быстрого переключения и низкой энергии переключения, тонкие пленки ФИМ, такие как GST, не просто наносятся на волноводы с малой площадью основания [120, 121].

Кроме того, как правильно выбрать уровень (бит) – большая проблема в крупномасштабной структуре массива с растущей интеграцией. Отдельная насадка

встроена в специально разработанные кольцевые резонаторы, расположенные далеко от центрального волновода. Выбор битов с низким уровнем перекрестных помех легко осуществить путем ввода оптического импульса, длина волны которого близка к одному кольцевому резонатору, для формирования резонанса полости.

Между тем, на основе функции двоичной памяти, дальнейшее использование ФИМ с разным коэффициентом кристаллизации приводит к разному количеству передаваемой мощности при взаимодействии света с материей, представляя несколько уровней в одной ячейке памяти. В последнее время были улучшены некоторые стратегии воздействия излучения, такие как двойной импульс (двухшаговый импульс стирания или двухступенчатый программный импульс) для управления частичной кристаллизацией для улучшения многоуровневой работы [119]. Помимо всех приложений фотонной памяти, основанных на термооптических функциях, предполагается, что другие эффекты, такие как фотопроводящие, фотоиндуцированные термоэлектрические эффекты, вызывают новое поведение в ФИМ, привлекая широкое внимание в области встроенных оптических переключателей и вычислений [20, 28, 115].

Хотя ФИМ и полностью оптическая память на основе халькогенидов показали многообещающие характеристики для сверхплотной энергонезависимой памяти следующего поколения, их внедрение в традиционную архитектуру фон Неймана по-прежнему рассматривается как прогрессивное решение для повышения производительности существующей вычислительной системы, несмотря на ограничения, связанные с масштабированием устройств и узким местом при передаче данных. С расцветом технологий больших данных и искусственного интеллекта потребность в разработке вычислительной парадигмы, отличной от предложенной фон Нейманом, была поставлена как долгосрочная цель. По сравнению с другими новыми вычислительными методологиями, такими как квантовые вычисления, логика модулей памяти и стохастические вычисления, нейроморфные вычисления, основанные на принципах работы мозга, обеспечивают прорывное решение для выполнения надежных функций обучения и

сложных вычислений с более высокой энергоэффективностью и отказоустойчивостью, используя преимущества массивный параллелизм в нейронных сетях.

Помимо изобретения современного ФИМ, Стэнфорд Овшинский был также одним из первых, кто предложил возможность использования данных материалов для нейроморфных приложений в форме Ovonic-когнитивных устройств [122]. В своем подходе Овшинский подчеркивает использование того факта, что поведение фазового перехода в халькогенидах является нелетучим явлением и зависит от порогового эффекта. При запуске из аморфного состояния к устройству ФИМ может быть приложено несколько частично кристаллизующихся или слабых установочных импульсов (недостаточных для полной кристаллизации) до того, как внутри аморфной области сформируется полностью проводящая перколяционная нить и сопротивление сильно упадет. Это поведение чем-то похоже на срабатывание нейрона. Согласно моделям Integrate-Fire (IF) и Leaky-Integrate-Fire (LIF) нейрон должен срабатывать, когда сумма его синаптических входов достигает порога срабатывания [123]. Таким образом, работая с устройствами ФИМ в переходном режиме от сброса к установке, можно имитировать подобную нейроноподобную обработку. Более того, для любой точки перехода история предыдущего состояния также сохраняется благодаря нелетучей природе халькогенида. Таким образом, энергонезависимость и пороговое поведение позволяют объединить нейрон-синапсopодобные функции обработки и хранения информации одновременно в одном и том же функциональном компоненте. Этот тип вычислений представляет собой сдвиг парадигмы от традиционного подхода фон Неймана, в котором память и вычисления обрабатываются отдельно. Концепция когнитивных вычислений на основе халькогенидов была недавно продемонстрирована группой Райта в форме «процессора ФИМ» [124]. Процессор может выполнять простые арифметические функции, такие как сложение, вычитание, умножение и деление, с одновременным сохранением результатов. Конкретная величина процентного изменения отражательной способности аморфной фазы выбирается в качестве порогового параметра для конкретной

арифметической операции. Оптические импульсы тщательно отбираются путем выбора различных значений длительности и интенсивности импульса. Например, чтобы выполнить сложение, эксперимент начинается со слоя ФИМ в аморфной фазе. Применяются частично кристаллизующиеся возбуждения, равные по количеству первому слагаемому, с последующим применением возбуждений, равным по количеству второму слагаемому. Процессор автоматически суммирует два слагаемых благодаря своему свойству накопления, одновременно сохраняя результат (в одном и том же физическом месте). Чтобы получить доступ к сохраненному результату, возбуждения применяются до тех пор, пока не будет достигнут порог отражательной способности, количество возбуждений, необходимое для достижения порога, и база вычислений покажут результат. Весь процесс также можно проанализировать, наблюдая под микроскопом размер аморфных и кристаллических областей [125].

Для имитации синаптического поведения в крупномасштабных гибридных нейронных сетях наиболее важным требованием является модуляция свойств устройства ФИМ. Это связано с тем, что проводимость синапсов, соединяющих пре- и пост-нейрон в любой нейронной сети, претерпевает модификацию на основе определенных правил обучения, форм синаптической пластичности и стимулов [126, 127]. Стимулы в этом случае — это потенциал действия или электрические импульсы, генерируемые нейронными цепями. Эффективность связи между пре- и пост-синаптическим нейроном может как увеличиваться, так и уменьшаться. Предполагается, что потенциал действия или всплески, генерируемые нейронами в простых нейронных сетях с импульсами, идентичны. Считается, что информация закодирована в форме времени или частоты спайков нейронов, а не точно в форме спайков или амплитуде. Таким образом, чтобы имитировать импульсные нейронные сети, важно, чтобы синаптическое подавление и синаптическое усиление могли быть достигнуты путем применения идентичных импульсов. Использование неидентичных спайков для программирования синапсов приведет к дополнительной сложности нейронных цепей, производящих такие спайки. Таким образом, можно определить два типа импульсов: «подавляющий» или

аморфизирующий импульс (сброс) и «потенцирующий» или частично кристаллизующийся импульс (запись) [125].

В репрезентативной демонстрации группа Фельдмана с соавторами нанесли ячейки GST в точки пересечения прямоугольного массива волноводов, чтобы обеспечить независимое управление отдельными ячейками [128]. Эти счеты работают на основе прогрессивной кристаллизации встроенных ФИМ и могут выполнять арифметические операции, такие как сложение, умножение, вычитание и деление, - полный набор операций, необходимых для арифметического калькулятора, отличного от схемы фон Неймана. Ячейки GST изначально находятся в аморфном состоянии (высокая пропускная способность), что соответствует числу ноль. Посредством выполнения пошаговой кристаллизации ячейки GST с использованием групп идентичных пикосекундных импульсов (каждый устанавливает заранее определенную долю кристаллизации) генерируются разные числа. В этом случае каждая группа состоит из пяти последовательных импульсов с одинаковой энергией, и каждая группа вызывает одну стадию кристаллизации, равную числовой единице. Из-за работы в десятичной системе ширина и энергия импульсов выбираются так, чтобы 10 групп импульсов могли полностью кристаллизовать ячейку из ее исходного аморфного состояния, имитируя числа 0–9. Успешно была продемонстрирована реализация операции умножения матрицы на вектор (MVM) с использованием интегрированной фотонных устройств на основе ФИМ [129]. MVM – важная операция для современной науки о данных, такой как обработка изображений и машинное обучение (ML).

Еще одной привлекательной возможностью интегрированной фотонной платформы с ФИМ является ее способность реализовывать полностью оптические синапсы [130, 131] и нейроны [132] в качестве центральных компонентов для аппаратной реализации нейроморфных вычислений. Подобные устройства могут повысить эффективность многих важных вычислительных задач, таких как обработка изображений, распознавание речи, искусственный интеллект и глубокое обучение с точки зрения скорости работы и энергопотребления. Физическая

реализация интегрированного фотонного синапса на основе ФИМ была впервые представлена в работе [130]. Нейрон (пре-нейрон) генерирует потенциалы действия (или оптические импульсы с заданным временем срабатывания), которые распространяются вдоль аксона и передают через соединение следующему нейрону (пост-нейрону), который генерирует постсинаптические потенциалы действия (с отличным временем срабатывания). Это соединение и является синапсом с определенным синаптическим весом, который определяет силу связи между двумя нейронами. Изменение синаптического веса, называется синаптической пластичностью, которая определяется совместной активностью нейронов и синхронизацией спайков (импульсов) на основе хорошо известного правила обучения Хебба или правила пластичности, зависимой от времени спайков (STDP).

1.5 Магнитные оптические полупроводники

Одним из важнейших направлений современной полупроводниковой наноэлектроники является поиск и исследования новых магнитных полупроводниковых систем, сохраняющих спиновую поляризацию носителей при повышенных температурах. Наиболее интересными новыми магнитными материалами, появившимися в последние годы, являются группа разбавленных ферромагнитных оксидов и нитридов, которые представляют собой широкозонные полупроводники с температурами Кюри T_C , значительно превышающими комнатную температуру [133,134], что делает эти материалы привлекательным для полупроводниковой спинтроники и оптоэлектроники [135-137]. Интерес к этим материалам был вызван теоретически предсказанным [138] ферромагнетизмом при комнатной температуре в *p*-типе GaN или ZnO, легированных 5% Mn (рисунок 17). Понимание природы магнетизма в этих материалах необходимо для разработки тонкопленочных магнитооптических, спин-электронных и оптоэлектронных устройств нового поколения, способных работать при высоких температурах.

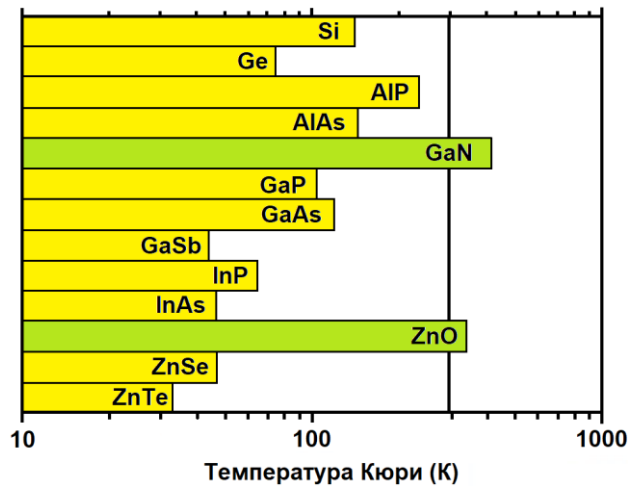


Рисунок 17 – Расчетные значения температуры Кюри T_C для различных полупроводников p -типа с концентрацией дырок $3,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и содержащих 5 ат.% Mn [138]

Оксиды, как правило, n -типа с высокой диэлектрической проницаемостью, но они могут быть частично компенсированы. Ферромагнетизм проявляется в вырожденных или невырожденных полупроводниках и даже в изоляторах при концентрациях $3d$ -легирующих веществ, лежащих значительно ниже *порога перколяции* x_p , связанного с катионной связью с ближайшим атомом-соседом [139]. Средний момент на катион легирующей примеси m_c приближается (или даже превышает) только спиновый момент при низких концентрациях легирующей примеси x , и он постепенно падает по мере увеличения x в направлении x_p . Наконец, свойства сильно различаются для образцов одного и того же состава, приготовленных различными методами. Результаты по зависимости ферромагнитных моментов от концентрации легирующей $3d$ примеси в широкозонном ZnO представлены на рисунке 18.

Как видно из рисунка 18 значения магнитного момента на $3d$ -катион при низких концентрациях легирующей примеси превышают значения m практически всех известных оксидов или сплавов, включая даже чистый металл [140,141] и не могут быть объяснены только лишь наличием металлических ферромагнитных фаз. Эти результаты порождают дополнительные вопросы в понимании магнетизма в оксидах.

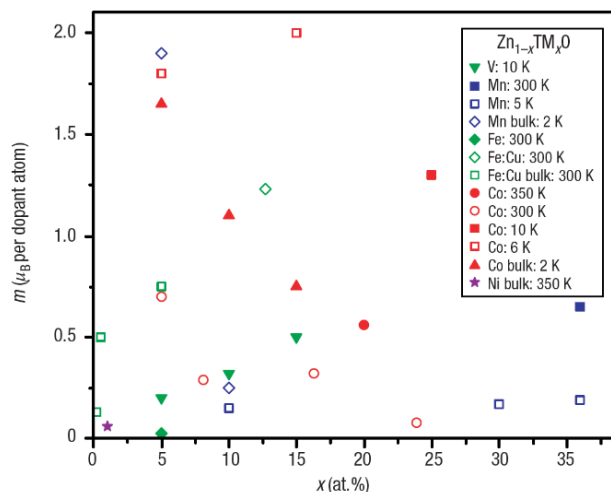


Рисунок 18 – Значения магнитного момента на катион переходного металла в оксиде цинка, легированном V, Mn, Co, Fe или Ni. Моменты катионов в их высокоспиновом состоянии составляют $5 \mu_B$ для Mn^{2+} или Fe^{3+} ; $4 \mu_B$ для Mn^{3+} , Fe^{2+} или Co^{3+} ; $3 \mu_B$ для Mn^{4+} или Co^{2+} [139]

Сверхобмен, который является преимущественно антиферромагнитным и короткодействующим [142], не может быть вызван в таком случае, поскольку магнитный порядок возникает при концентрациях магнитных катионов $x < x_p$. В любом случае средний момент на один магнитный катион в ферромагнитно упорядоченных системах со сверхобменом редко существенно превышает один магнетон Бора (μ_B). Ферромагнитный механизм двойного обмена, описанный Зенером применительно к манганитам со смешанной валентностью, может создавать большие моменты, но это также взаимодействие с ближайшим соседом, которое требует смешанной валентности катиона, так что могут возникать флуктуации конфигурации $3d^n \leftrightarrow 3d^{n+1}$. Нет никаких доказательств того, что смешанная валентность является общей для разбавленных магнитных оксидов.

Более дальнедействующий ферромагнитный обмен может быть вызван носителями заряда в спин-поляризованной зоне. Например, в модели Диелта [138] Mn дает дырки в p -полосу GaAs или GaN. Хорошо изученными примерами полупроводников являются: (1) монохалькогениды европия n -типа, такие как EuS, где носителями являются вверх поляризованные электроны ($\uparrow$) в спин-

расщепленной $5d/6s$ зоне проводимости, образованной легированием донорами, такими как Gd^{3+} ; и уровень магнитного ядра $Eu^{2+} 4f^7$ лежит в запрещенной зоне [143]. (2) разбавленные магнитные III-V полупроводники p -типа, такие как $(Ga_{1-x}Mn_x)As$, где носителями являются $\downarrow$ -дырки (вниз-ориентированные) в валентной зоне $4p$; уровень ядра $Mn^{2+} 3d^5$ лежит ниже верхней части этой полосы [144].

Температура Кюри в этих полупроводниках не превышает 170 К поэтому они непригодными для большинства практических применений. Температура Кюри не менее 500 К обычно необходима для того, чтобы ферромагнетик мог использоваться в устройстве комнатной температуры.

В работе [139] было предложено объяснение ферромагнитного обмена в разбавленных ферромагнитных оксидах и нитридах за счет мелких донорных электронов, образованием связанных магнитных поляронов, которые перекрываясь создают спин-расщепленную примесную полосу. На рисунке 19 проиллюстрирована основная идея формирования магнитных поляронов.

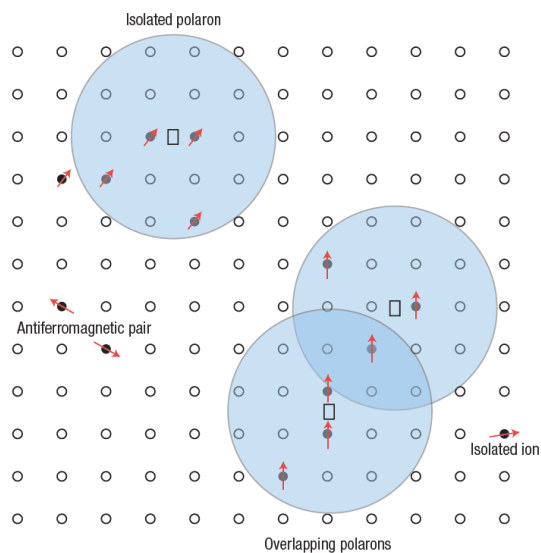


Рисунок 19 – Представление магнитных поляронов. Донорный электрон на своей орбите соединяется со спином, антипараллельным примесям, с трехмерной оболочкой, которая наполовину или более чем наполовину заполнена. Рисунок нарисован для $x=0.1$, $\gamma=12$. Катионные участки представлены маленькими кружочками. Кислород не показан; незанятые участки кислорода представлены квадратами [139]

Порог поляронной δ_p и катионной x_p перколяций являются двумя ориентирами на магнитной фазовой диаграмме (рисунок 20). При условии, что количество катионов достаточно велико, ферромагнетизм возникает при $\delta > \delta_p$ и $x < x_p$. Антиферромагнетизм или ферримагнетизм появляется за пределами x_p , где существуют непрерывные пути по всему кристаллу, соединяющие ближайшие соседние магнитные катионы. Когда $x < x_p$, антиферромагнитный супер-обмен не может создать дальнедействующий порядок; в лучшем случае он будет действовать в пределах небольших групп близлежащих соседних катионов, дающих кластеры антиферромагнитно связанных спинов, таких как $\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, ..., которые уменьшают средний момент на катион, как видно из рисунка 18.

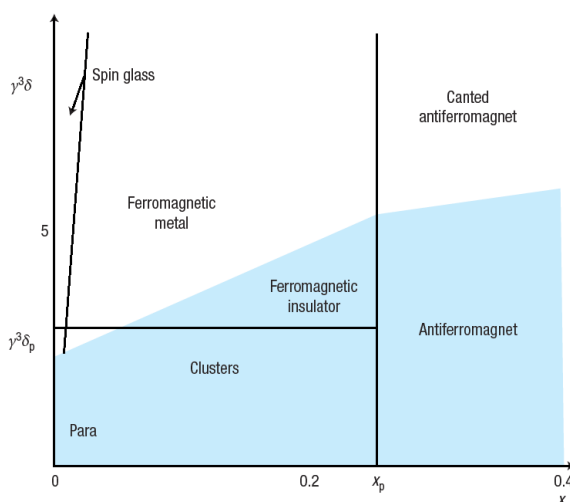


Рисунок 20 – Магнитная фазовая диаграмма для разбавленных ферромагнитных полупроводников. Электроны локализованы в затененной области. x_p и δ_p - пороги перколяции катиона и донорного полярона соответственно. γ - отношение радиуса донорной орбитали к радиусу Бора

На рисунке 21 представлена зонная структура оксидного материала с $3d$ -примесями и спин-расщепленной донорной примесной полосой, предложенная в работе [145]. Из рисунка видно, что существуют две области, где ожидается высокие значения температуры Кюри T_C : первая – когда собственная $3d$ зона ближе

к $2p$ -зоне кислорода, а примесные $3d$ -состояния пересекают уровень Ферми, и вторая ближе к концу, где $3d$ -состояния пересекают уровень Ферми.

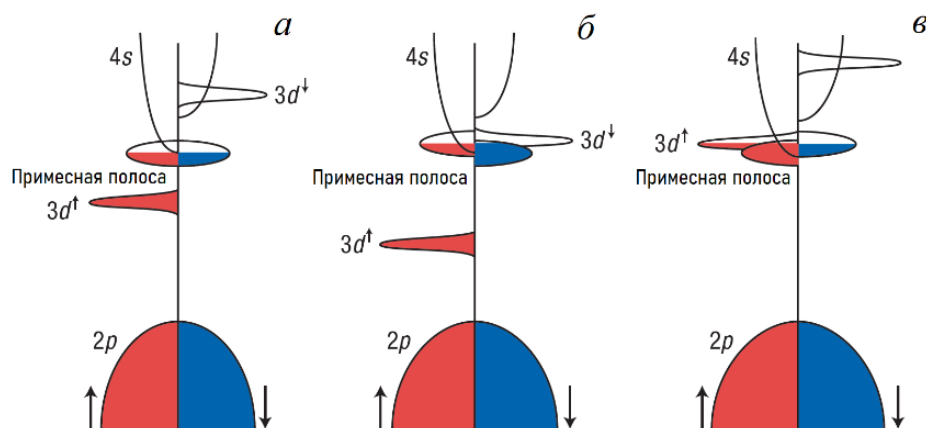


Рисунок 21 – Схематическая зонная структура оксидного материала с $3d$ -примесями и спин-расщепленной донорной примесной полосой. *a* - Положение $3d$ -уровня для низкой температуры Кюри T_C , когда расщепление примесной полосы мало. Рисунки *б* и *в* показывают положения неосновных (*б*) или основных спинов (*в*) в $3d$ -полосе соответственно, которые приводят к высокому T_C

Экспериментально было установлено, что из всех $3d$ -металлов (Mn, Fe, Co, Cr, Ni) кобальт имеет самый высокий предел растворимости в оксиде цинка в пленках ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$), полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [139, 146]. Некоторые из пленок тройного раствора $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, полученных таким способом, демонстрировали ферромагнетизм с температурой Кюри выше комнатной, причем их магнитные свойства зависели от концентрации ионов Co^{2+} и носителей заряда. Позднее было показано, что однофазные пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ со структурой вюрцита являются парамагнитными [147] или даже антиферромагнитными [148]. Высокотемпературный ферромагнетизм наблюдается только в пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ с металлическими нанокластерами Co (либо CoZn) [148-151], которые удастся выявить при использовании высокоразрешающих методов, в частности, типа EXAFS (extended X-ray absorption fine-structure), основанных на использовании синхротронного излучения. Обычные методы рентгеновского дифракционного анализа, использующие $\text{Cu } K_\alpha$ X-rays,

слабо чувствительны к такого рода нанокластерам. Подобная ситуация имеет место также и в магнитных полупроводниках типа III-Mn-V, в которых при наличии кластеров MnAs или MnSb наблюдалось ферромагнитное состояние при температурах выше комнатной (см. [152] и ссылки там). В [152] показано, что при относительно высоких значениях концентрации носителей заряда ($> 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в полупроводниковой матрице в этом случае ожидается заметное взаимодействие носителей с магнитными нанокластерами, приводящее к их спиновой поляризации.

Поэтому такого рода магнитные двухфазные материалы, также, как и однофазные, могут найти применение в качестве инжектора спина в обычные полупроводники [152]. Однако, как уже отмечалось выше существующие экспериментальные данные противоречивы и до сих пор нет четкого представления о физическом происхождении высокотемпературного ферромагнетизма в тонких пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Таким образом, анализ различных источников показывает, что магнитооптические свойства пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ в зависимости от концентрации кобальта и их структурных свойств не изучены.

Поэтому целью данной работы является комплексное исследование структурных, магнитных и магнитооптических свойств тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0-0.45$) различной толщины, выращенных на подложках *c*-сапфира методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), а также выявлению природы ферромагнетизма и наличия спиновой поляризации носителей заряда в данных материалах. Стоит отметить, что применяемый нами метод ИЛО является превосходным технологическим инструментом для получения тонких пленок [153-158] и по ряду характеристик существенно превосходит другие методы синтеза, такие как золь-гель [159,160], пиролиз [161], магнетронное распыление [162,163], метод электрохимического осаждения [164] и даже молекулярно-лучевая эпитаксия [165,166]. К основным достоинствам метода ИЛО относятся стехиометрия пленок, близкая к мишени, высокая скорость осаждения, низкая температура эпитаксиального роста и низкий уровень загрязнения компонентами камерных материалов.

1.6 Низкоразмерные и плазмонные структуры

Исследования в области физики экситонов являются активно развивающейся частью современной физики конденсированных сред. Широкое внимание исследователей получили широкозонные полупроводники A_3B_5 и A_2B_6 , а также перовскиты [167], поскольку они способны излучать в спектральном диапазоне от ИК- до УФ-области [168-170]. Особое место среди этих материалов занимает оксид цинка с запрещенной зоной 3,37 эВ при 300 К и с максимальной для бинарных полупроводников энергией связи экситонов 60 мэВ, что предопределяет экситонный характер излучения до комнатной температуры и выше [171]. Характерным свойством этого соединения является высокая химическая, термическая и радиационная стабильность, что значительно расширяет потенциальные области его применения [172].

Несмотря на проблемы получения *p*-типа проводимости в ZnO, вызванные высокой плотностью естественных дефектов [173], большие усилия направлены на создание низкоразмерных структур и изучение в них эффектов размерного квантования и стимулированного излучения. Применение квантоворазмерных систем на базе ZnO в качестве активной области оптоэлектронных устройств позволит увеличить их квантовую эффективность и, как следствие, получать лазерную генерацию при низких пороговых плотностях тока [174]. Экситоны в квантовых ямах на основе оксида цинка проявляют высокую температурную стабильность благодаря увеличению энергии связи по сравнению со значением для объемного ZnO [175], поэтому ожидается, что они должны доминировать при возбуждении стимулированного излучения в МКЯ. По этой причине получение квантовых ям на основе ZnO и исследование эффекта стимулированного излучения при комнатных температурах в условиях оптической накачки представляются весьма актуальным, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Последние результаты исследований по получению низкоразмерных структур на основе оксида цинка предполагают возможность создания высокотемпературных низкопороговых лазеров с оптической накачкой [176-179], а

эффект квантового ограничения, наблюдаемый в наноструктурах ZnO [180], позволят эффективно управлять спектром излучения. Кроме того, применение тройного раствора $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ в качестве активного слоя в квантовых ямах (КЯ) обеспечивает возможность излучения в видимом спектральном диапазоне [181]. Однако, несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных получению и исследованию множественных квантовых ям (МКЯ) $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$, квантоворазмерные гетероструктуры с активным слоем $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ изучены недостаточно [182,183]. В частности, изучено поведение высоты барьера для носителей заряда в зонах проводимости и валентных зонах при изменении состава активного слоя. По этой причине получение низкоразмерных структур на основе ZnO, в частности квантовых ям, и изучение эффектов квантового ограничения представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. А рекордная среди полупроводников энергии связи экситонов обеспечивает эффективную экситонную эмиссию при более высоких температурах по сравнению с $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ оптическими полупроводниками [184]. В связи с этим целью данной работы является создание низкоразмерных гетероструктур $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ и исследование эффектов квантового ограничения в этих структурах при изменении соотношения высот барьера для носителей заряда в валентной зоне и зоне проводимости, вынужденное излучение.

Сегодня металлические наночастицы являются предметом изучения многих исследователей благодаря их уникальным оптическим [185] и каталитическим [186] свойствам. Физические свойства наночастиц золота и серебра являются, пожалуй, наиболее изученными, поскольку их синтез относительно прост и дешев, они не окисляются, а малые значения показателей диэлектрической проницаемости этих металлов позволяют наблюдать эффект поверхностно-плазмонного резонанса (ППР) в видимой области спектра [187,188]. Локальное усиление электромагнитного поля вблизи наночастиц благородных металлов и связанное с ним усиление процессов излучения и поглощения света в пленках и наноструктурах активно используются в устройствах нанофотоники и

наноплазмоники [189] и наносенсорах [190-192]. Используя сложную структуру спектров плазмонных наночастиц, можно одновременно усиливать как поглощение, так и испускание света ими и, таким образом, создавать эффективные флуорофоры и наноразмерные источники света [193], и даже нанолазеры, так называемые спазеры (spaser) [194,195], а также высокоэффективные солнечные элементы [196].

На рисунке 22 приведена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая резонансную передачу энергии в спазере [195].

Согласно модели Друде-Лоренца [197] уравнение дисперсии для поверхностного плазмона в системе «металл-диэлектрик» имеет вид:

$$k_x = k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega)+\varepsilon_d(\omega)}} \quad (13)$$

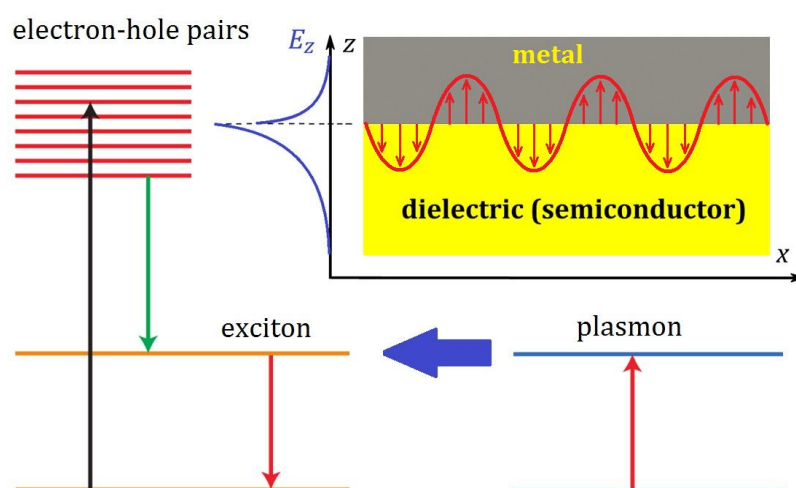


Рисунок 22 – Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая резонансную передачу энергии в системе плазмонная наночастица/люминесцентная пленка. На вставке - распределение полей поверхностного плазмона на границе «металл-диэлектрик»

где $\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ (14)

и $\varepsilon_d(\omega)$ частотно-зависимые диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика, соответственно. Для локализованных в металлической наночастице плазмонов частота колебаний будет определяться:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{Ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (15)$$

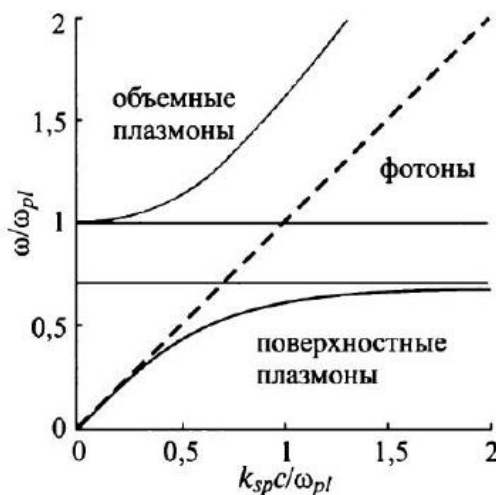


Рисунок 23 – Дисперсия плазмонных колебаний в системе «металл-диэлектрик» на основе модели Друде-Лоренца

В настоящее время существует ряд методов синтеза диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц и наноструктур [198]. Совокупность этих методов уже сейчас позволяет синтезировать наночастицы определенной формы и размера, что важно для приборного и медицинского применений. Наиболее популярным методом синтеза металлических наночастиц является осаждение из коллоидных растворов [199]. Среди физических методов синтеза наночастиц следует выделить абляцию твердотельных мишеней импульсным лазерным излучением в жидкостях [200]. Таким методом удастся получать наночастицы абсолютно любых материалов с дисперсией в несколько нанометров. Для использования эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастицы, синтезированные в жидкости, осаждаются на поверхность полупроводника или диэлектрика путем осушки (испарения) жидкости. Однако, существуют задачи, для которых необходим синтез наночастиц в условиях высокого вакуума [201] и описанный выше метод синтеза наночастиц не может быть использован. Примерами таких задач может служить создание светоизлучающих диодов с плазмонными наночастицами [202-204] с применением эффекта ППР для усиления люминесценции.

1.7 Результаты и выводы

Проведен подробный анализ современного состояния дел в области разработки и создания светоправляемых оптических материалов, структур и фотонных устройств на их основе.

Показано, что широкозонные магнитные полупроводники на основе оксида цинка и нитрида галлия обладают высокой температурой Кюри и демонстрируют высокую намагниченность. Сегодня эти материалы рассматриваются в качестве потенциальных кандидатов для создания мемристивных запоминающих устройств для нейроморфных приложений.

Благодаря высокой энергии связи экситонов в оксиде цинка, низкоразмерные и плазмонные наноструктуры на его основе должны стать платформой для создания фотонных устройств нового поколения.

Большая часть обзора выполнена по фазоизменяемым материалам. В частности, были определены механизмы фазовых переключений между аморфным и кристаллическим состояниями как при непрерывном нагреве, так и при импульсном наносекундном воздействии электрическим током и лазерным излучением. Последние исследования фазовых переходов, индуцированных ультракороткими (пс и фс) лазерными импульсами, указывают на нетепловую природу процессов фазовых переходов и требуют дополнительного изучения оптических и структурных свойств с использованием методов со сверхвысоким временным разрешением. Флагманы среди ФИМ, как например GST и AIST, уже нашли широкое применение в устройствах оптической записи информации и в настоящее время рассматриваются как потенциальные кандидаты для применения в нейроморфных запоминающих и вычислительных устройствах.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе приведено описание методов и условий получения тонких пленок, наноструктур и оптических синапсов на основе полимерного волновода, покрытого оптически активной пленкой фазоизменяемого материала. Описаны экспериментальные методы исследования физических, в том числе и динамических, свойств образцов. Разработаны расчетные модели, позволяющие моделировать процессы лазерного нагрева и радиационного остывания тонких пленок, поверхностного плазмонного резонанса на границе люминесцентная пленка/плазмонные наночастицы и модуляции оптического излучения в синапсодобной структуре.

2.1 Методы получения образцов

2.1.1 Импульсное лазерное осаждение

Экспериментальная установка для импульсного лазерного напыления была разработана на базе вакуумного универсального поста (ВУП-5) и импульсно-периодического эксимерного KrF-лазера (модель LC-7020, Россия). Экспериментальная установка выполнена по классической схеме и представлена на рисунке 23. Характеристики эксимерного лазера следующие: длина волны $\lambda=248$ нм, частота повторения импульсов $\nu=10$ Гц, длительность импульсов $\tau=15-20$ нс, энергия в импульсе $E=0\div 400$ мДж.

Процесс импульсного лазерного осаждения можно описать следующим образом. Импульсное излучение эксимерного лазера 1 фокусируется линзой 3 (с фокусным расстоянием $f=20$ см) на мишень 5, расположенную в рабочем объеме вакуумной камеры 4. Для равномерной выработки мишени использовалось поворотное зеркало, закрепленное на магнитном сканаторе 2. Плазменный факел, образованный при абляции мишени распространяется к подложке 7, которая расположена на нагревателе 8. Нагреватель обеспечивает равномерный нагрев

подложки в температурном диапазоне $20 \div 800$ °С. На барабане смены мишеней 6 одновременно можно закрепить до четырех мишеней различного состава, что позволяет выращивать многослойные структуры без развакуумирования рабочего объема. Управление лазером осуществлялось посредством персонального компьютера 12. Напуск буферных газов осуществлялся с помощью системы газонапуска 13, выполненной на основе системы Noriba 40E, которая позволяет прецизионно напускать в рабочий объем различные газы и смеси в диапазоне давлений $P = 10^{-6} \div 10^2$ Торр.

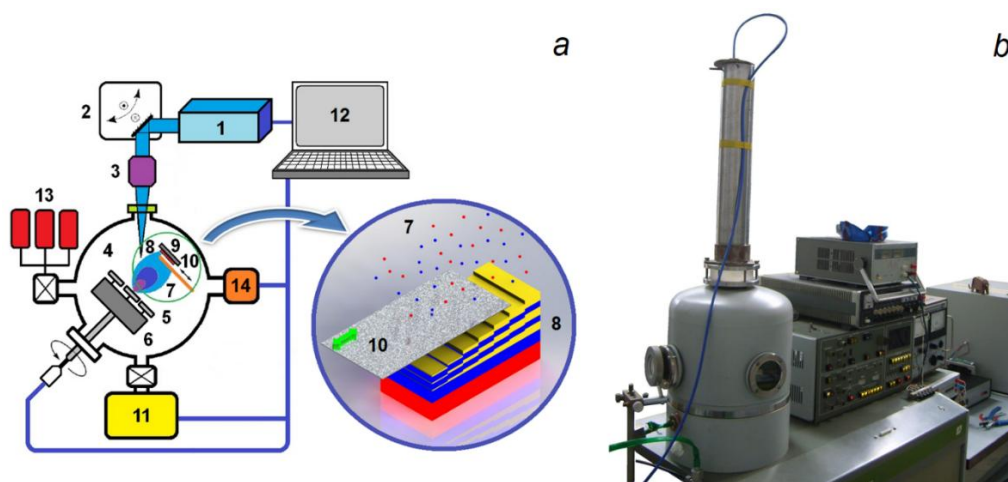


Рисунок 23 – Экспериментальная установка импульсного лазерного осаждения: *a* – Схема: 1 – эксимерный KrF лазер, 2 – сканатор, 3 – линза, 4 – вакуумная камера, 5 – мишень, 6 – барабан смены мишеней, 7 – лазерный факел, 8 – подложка и напыляемая структура со ступенчатым профилем, 9 – нагреватель подложки, 10 – подвижный экран, 11 – система вакуумных насосов, 12 – ПК, 13 – напуск газов, 14 – измеритель вакуума, 15 – спектрометр. *b* – Фото экспериментальной установки

Для исследования квантоворазмерных эффектов в квантовых ямах необходимо получать большое количество многослойных структур с различной толщиной активных слоев квантовых ям с предельно близкими параметрами и условиями получения других слоев. Это требует много времени и строгого поддержания технологических параметров при получении различных экземпляров структур. Для сокращения таких временных и технологических затрат было разработано и запатентовано устройство [205], позволяющее получать на одной

подложке пленки различной толщины или квантовые ямы с различной шириной активного слоя в одинаковых условиях без развакуумирования камеры. Конструкция и суть работы устройства заключается в следующем. Между подложкой и мишенью в непосредственной близости от подложки располагается плоский подвижный экран (10), который перемещается с помощью шагового двигателя, управляемого микроконтроллером. Задавая программным способом скорость и положение экрана можно получать ступенчатые, клиновидные и другие профили толщины пленки и многослойных структур.

2.1.2. Вакуумное термическое распыление

Образцы халькогенидов переходных металлов были получены методом вакуумного термического напыления на модернизированной установке ВАК-600. Контроль толщины осуществлялся кварцевым осциллятором. Температура подложек варьировалась в диапазоне 20-250 °С. Фотография установки приведена на рисунке 24.



Рисунок 24 – Фотография установки ВАК-600

2.1.3 Формирование оптических синапсов на основе полимерных волноводов

Волноводы для оптических синапсов были изготовлены из полимерного фоторезиста SU-8 2005 с показателем преломления $n=1.55$ на кремниевой подложке с термоокисленным слоем толщиной 3 мкм методом спин-коатинг. Этот полимер

хорошо зарекомендовал себя в С-телекоммуникационном диапазоне длин волн 1530-1565 нм. Процесс изготовления полимерных волноводов представлен на рисунке 25.

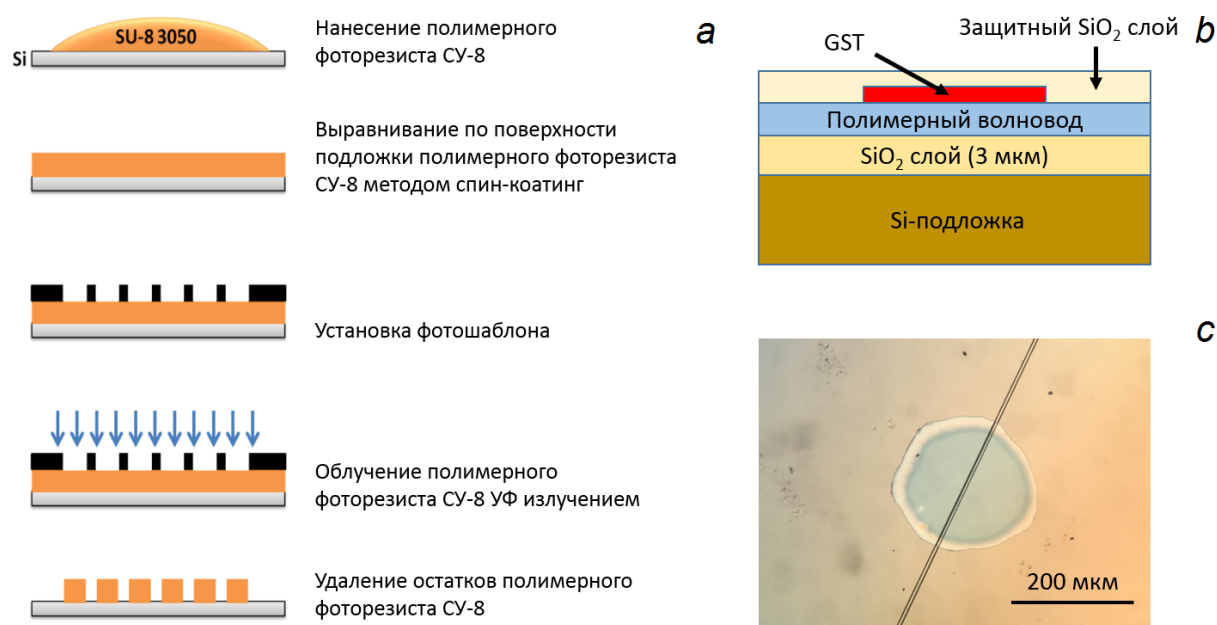


Рисунок 25 – Формирование оптических синапсов на основе полимерных волноводов, покрытых оптически активной пленкой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: *a* – этапы формирования полимерного волновода, *b* – изображение поперечного среза активной области оптического синапса, *c* – фото активной области оптического синапса

Поперечный размер полимерных волноводов задавался шириной окна в хромированной фотошаблоне (8 мкм). Толщина слоя СУ-8 задавалась путем регулировки скорости вращения покрытия и составляла 3 мкм. Данный метод очень простой и обеспечивает высокоскоростное изготовление полимерных волноводов на кремниевой подложке. На сегодняшний день это самый дешевый из полностью разработанных методов формирования волноводов для интегральной оптики [206,207]. Затем тонкие (50 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были нанесены на поверхность волновода методом термического вакуумного осаждения через круглые отверстия маски диаметром 200-500 мкм. Для защиты пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от окисления и

обеспечения волноводного режима сигнала образцы были покрыты слоем SiO_2 толщиной 100 нм (рисунок 25b). Подложки и волновод впоследствии были разделены поперек волноводов, чтобы получить высококачественный стык для ввода и вывода излучения через оптическое волокно. Таким образом, формировались прототипы оптических синапс-подобных структур, схема и фотография которого представлены на рисунке 25b,c.

2.2. Экспериментальные методы исследования образцов

2.2.1 Pump-probe метод исследования динамики физических свойств тонких пленок ФИМ при лазерно-индуцированных фазовых переходах

Исследование динамики изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения, а также электрической проводимости тонких пленок ФИМ при лазерно-индуцированных фазовых переходах проводилось на экспериментальной установке, представленной на рисунке 26. Образец располагался на моторизованном двухкоординатном держателе (1). Изменение фазового состояния образца осуществлялось 2 источниками импульсного лазерного излучения – наносекундной и фемтосекундной длительности. В качестве наносекундного источника ($\tau \approx 15\text{-}20$ нс на полувысоте) использовалось излучение второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) импульсно-периодического твердотельного лазера YAG:Nd^{3+} «Медилинкс-2000».

Источником фемтосекундного излучения служила лазерная система Astrella USP-1K (Coherent, США) на длине волны излучения $\lambda = 800$ нм и длительностью 50 фс. Частота следования импульсов регулировалась каскадом из трех дисковых чопперов в диапазоне от 1 кГц до 1 Гц. Моноимпульсный режим реализовывался ирисовым затвором. На рисунке 27 представлена осциллограмма фемтосекундного импульса.

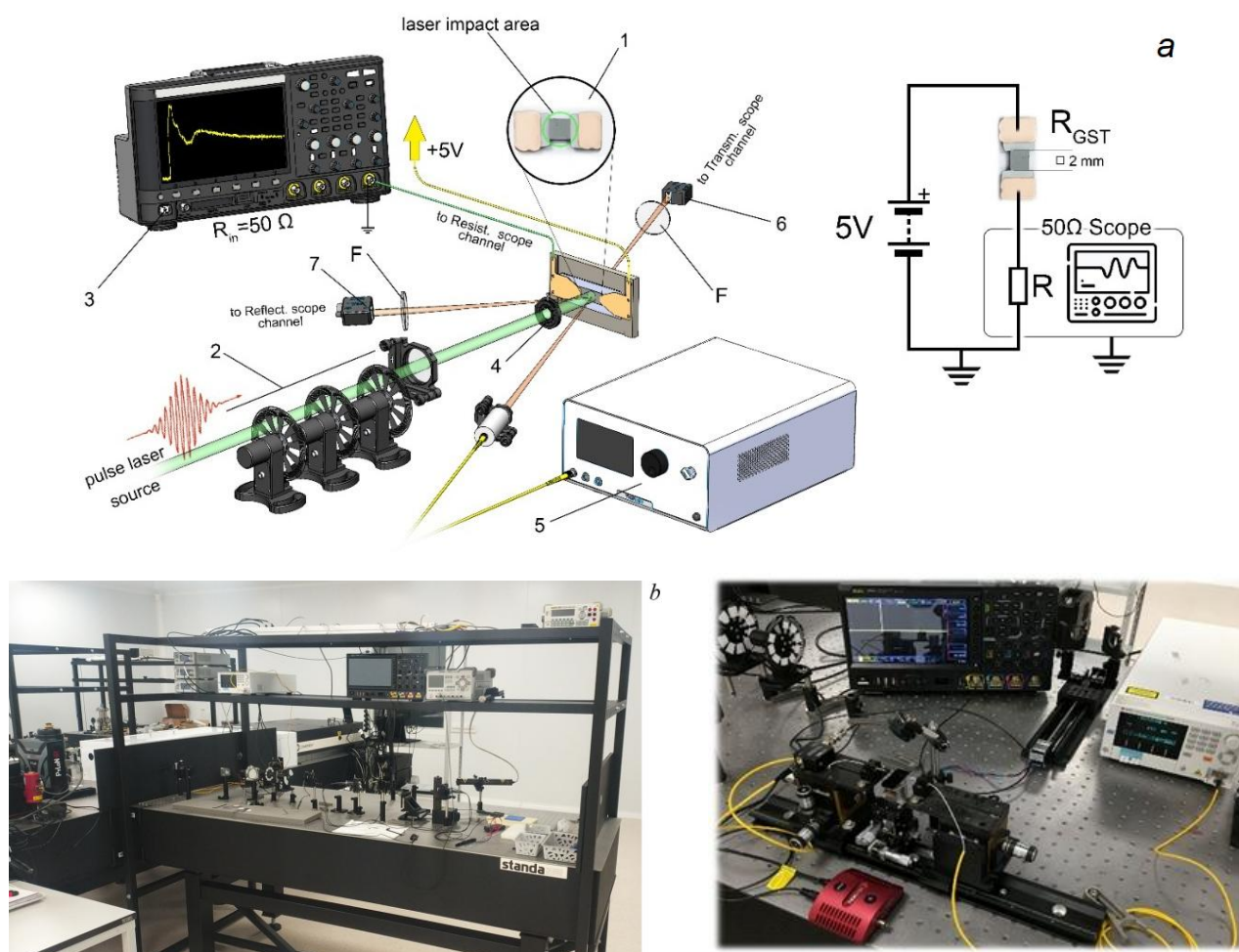


Рисунок 26 – Экспериментальная установка. *a* – Схема: 1 – моторизованный 2-хкоординатный столик с исследуемым образцом, 2 – каскад чопперов-селекторов с длинофокусной линзой, 3 – многоканальный осциллограф Rigol MSO 8204, 4 – ирисовый затвор, 5 – источник зондирующего излучения (probe), 6, 7 – InGaAs фотодетекторы, F – узкополосные фильтры, отсекающие рассеянное излучение накачки. *b* – фотография экспериментального стенда в чистой комнате ИПЛИТ

Исследование динамики изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения образцов при воздействии лазерными импульсами проводилась путем записи уровня напряжения на выходе InGaAs фотодетекторов с временным разрешением около 300 пс (6,7). Регистрация сигналов осуществлялась цифровым многоканальным осциллографом RIGOL MSO8204с полосой пропускания 2 ГГц (3). В качестве зондирующего излучения использовался непрерывный

полупроводниковый лазер с волоконным выводом TSL-550 (Santec, Япония) мощностью излучения до 10 мВт на длине волны $\lambda=1550$ нм (5). Пучок зондирующего излучения коллимировался (3) в пятно диаметром 2-3 мм. Входные окна фотодетекторов были закрыты узкополосными светофильтрами (F) с целью исключить паразитные засветки чувствительной области рассеянным индуцирующим фазовый переход излучением. Фотодетекторы (5,6) располагались эквидистантно относительно образца, с сохранением одинаковой длины электрических соединений. Уровень выходного напряжения фотодетекторов калибровался по уровню пропускания и отражения эталонного образца, что позволяет сопоставить зарегистрированные данные напряжения с данными спектрометрии.

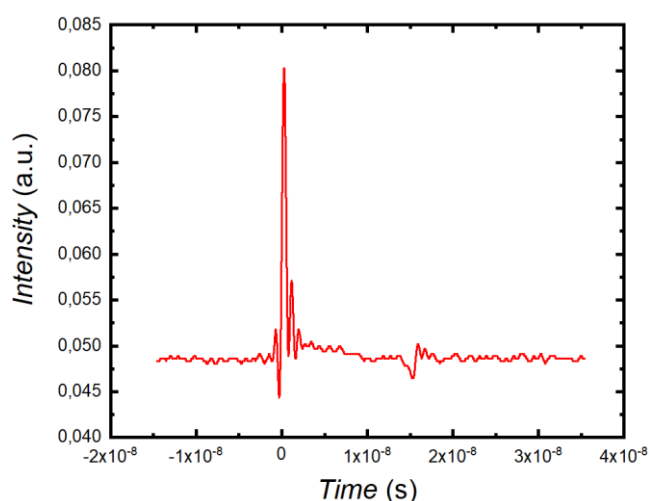


Рисунок 27 – Осциллограмма фемтосекундного импульса

Стоит отметить, что в экспериментах с использованием наносекундного возбуждающего лазерного источника дополнительно применялся гомогенизатор и ирисовая диафрагма, которые формировали из исходного гауссового профиля интенсивности близкий к плоскоцилиндрическому (top-hat). Такой профиль лазерного излучения позволяет равномерно воздействовать на поверхность тонкой пленки и переводить ее в другое фазовое состояние при минимизации количества начальной фазы по периметру пятна, что присуще лазерам с гауссовым распределением интенсивности. Профиль лазерного луча измерялся цифровой

камерой DCM130 В W (1,3 Мпикс). Динамические характеристики изменения проводимости образцов, связанные с фазовыми переходами, измерялись в схеме деления напряжения (оранжевая вставка на рисунке 28) с использованием базового резистора и постоянного напряжения +5 В от источника питания Rigol DP832. Осциллограммы регистрировались цифровым осциллографом Rigol MSO 5354 с полосой пропускания 350 МГц.

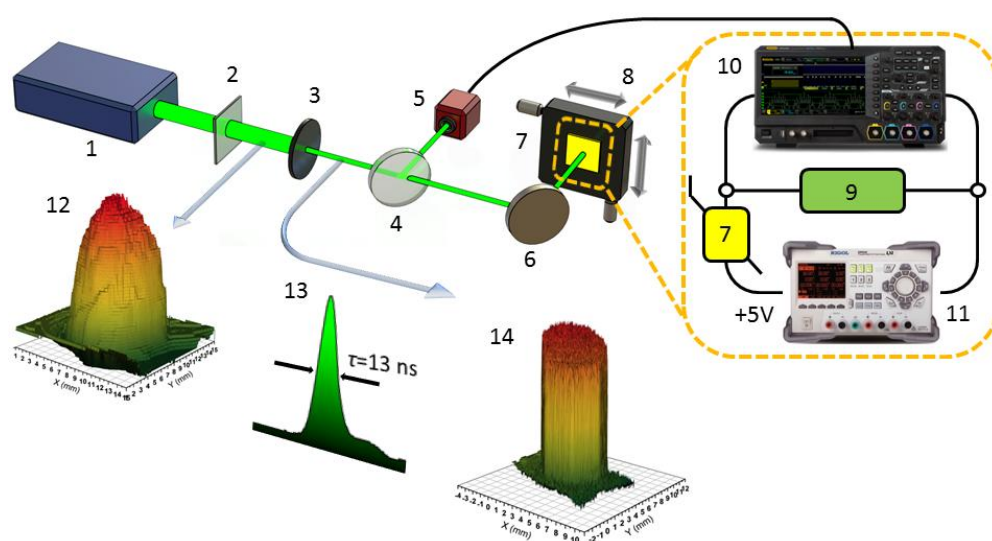


Рисунок 28 – Схема эксперимента по исследованию динамики электрической проводимости тонких пленок ФИМ при лазерно-индуцированных фазовых переходах: 1 – лазер, 2 – гомогенизатор, 3 – ирисовая диафрагма, 4 – светоделительная пластина, 5 – фотодетектор, 6 – зеркало, 7 – образец, 8 – моторизованный XY-столик, 9 – опорный резистор, 10 – осциллограф, 11 – источник питания, 12 – профиль интенсивности после гомогенизатора, 13 – осциллограмма лазерного импульса, 14 – профиль интенсивности после диафрагмы

2.2.2. Структурные свойства

2.2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) - один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление

дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла. Этот метод относится к методам неразрушающего контроля образцов.

Основным условием возникновения дифракционных пиков является сопоставимость длины волны радиации и межатомного расстояния. Рассеянный и падающий лучи будут иметь одну фазу при выполнении равенства, называемом *уравнением Брега* [208]:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (16)$$

где d – расстояние между плоскостями кристаллической решетки, λ – длина падающей волны, $n=1,2,3\dots$ – целое число, Θ – угол между падающим лучом и плоскостью решетки.

Структурные исследования проводились на настольном рентгеновском дифрактометре MiniFlex-600 (Rigaku, Japan) и ДРОН-3М ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) в схеме низкого разрешения (шаг 0.1°). Схема измерения приведена на рисунке 29а. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка мощностью 600 Вт с медным анодом ($\lambda=1,541 \text{ \AA}$). вертикальным рентгеновским гониометром с зависимой схемой сканирования θ - 2θ , системой регистрации рассеянного излучения, включающей сцинтилляционный и полупроводниковый детекторы, системы охлаждения и трансформатор. Точность установки углов - $0,005^\circ$. Управление измерениями и обработка данных осуществляется с помощью персонального компьютера с установленным на нем специальным программным обеспечением. Внешний вид дифрактометра приведен на рисунке 29б.

Для определения параметров решетки c и a измерения проводили для двух отражений: (00.2) и (10.4). Положение рефлекса 2Θ для первого отражения определяется только параметром c . Зная c , по второму отражению определялся параметр a . Для расчета использовали следующее выражение для межплоскостного расстояния d в решетке гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (17)$$

где (hkl) – индексы Миллера соответствующего отражения (00.2) или (10.4).

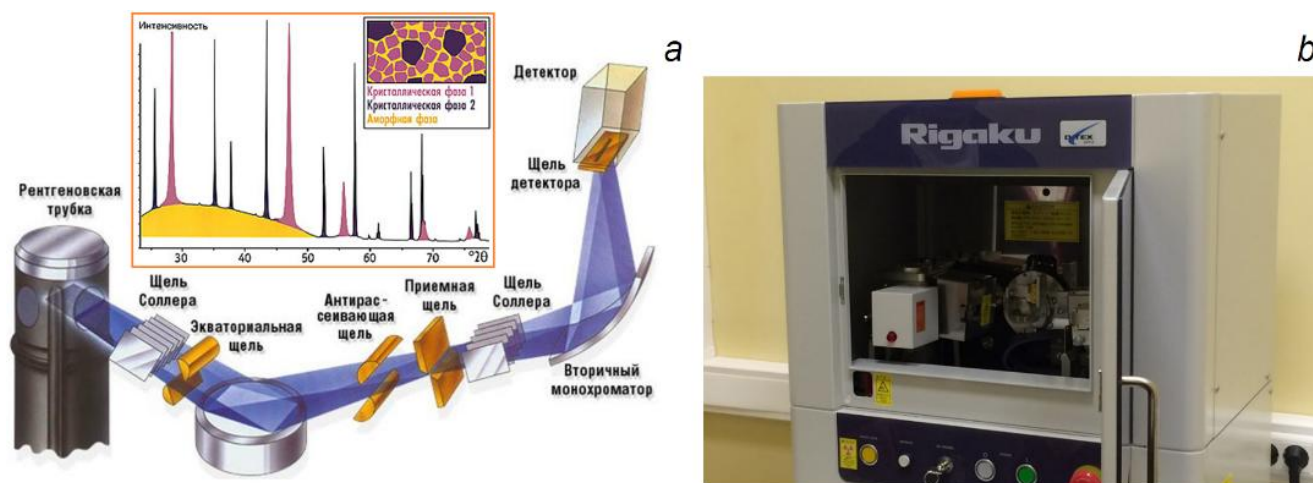


Рисунок 29 – Схематическое изображение эксперимента по исследованию кристаллической структуры образцов (а), б – Фото дифрактометра MiniFlex-600 (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$)

В отсутствие негетогенных напряжений размер кристаллита D (размер областей когерентного рассеяния) можно определить из ширины дифракционного отражения по формуле Дебая-Шеррера:

$$D = k\lambda / B \cos \theta_B \quad (18)$$

где B – полная ширина дифракционной линии на половине высоты (FWHM), θ_B – угол дифракции, k – постоянная Шеррера.

2.2.2.2 Электронная сканирующая и просвечивающая микроскопии

Исследование морфологии образцов осуществлялось методом *сканирующей электронной микроскопии* (СЭМ) на двух разных микроскопах. Так, изучение поверхности тонких пленок ФИМ проводилось на автоэмиссионном растровом электронно-ионном микроскопе Scios (FEI, США), а определение средних размеров и дисперсии распределения плазмонных наночастиц выполнялось на растровом

электронном микроскопе с полевой эмиссией JSM-7401F (JEOL, Япония). Разрешение обоих микроскопов составляло не хуже 1 нм. Фотографии обоих микроскопов представлена на рисунке 30. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа заключается в следующем. Электроны, идущие от источника - анода, ускоряются и фокусируются в узкий пучок на образце. Этот пучок перемещается по образцу отклоняющими катушками с током. Детекторы, расположенные выше образца, регистрируют рентгеновское излучение, вторичные и отраженные электроны. Электроны, отраженные от образца, пройдя через энергетический анализатор, используются для формирования изображения на экране. Для контрастности изображения образец и подложка, на которой он получен должны быть проводящими.



а



б

Рисунок 30 – (а) Фотография автоэмиссионного растрового электронно-ионного микроскопа Scios (FEI, США) и (б) растрового электронного микроскопа с полевой эмиссией JSM-7401F (JEOL, Япония)

Структурные свойства образцов ФИМ изучались с помощью высокоразрешающего метода *просвечивающей электронной микроскопии* (ПЭМ) на микроскопе Tescan Osiris (FEI, США). Для этого из исследуемого образца предварительно вырезалась ламель размером 5*3 мкм и толщиной <100 нм с помощью ионного пучка в автоэмиссионном растровом электронно-ионном (FIB) микроскопе. Разрешающая способность микроскопа составляла по точкам – 2,5 Å

и по линиям – 1,02 Å. На рисунке 31 приведена схема и фотография просвечивающего электронного микроскопа Tescnai Osiris (FEI, США).



Рисунок 31 – Схема (слева) и фото (справа) просвечивающего электронного микроскопа Tescnai Osiris (FEI, США)

2.2.2.3 Элементный анализ образцов

Химический состав образцов многокомпонентных тонких пленок определялся двумя методами: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией на установке ESCA 5700 (фирма Physic Electronics) и энергодисперсионной спектроскопией с помощью EDS приставки к растровому электронно-ионному (FIB) микроскопу Scios (FEI, США).

2.2.2.4 Атомно-силовая сканирующая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии зонда кантилевера с поверхностью исследуемого образца (рисунок 32).

Обычно под взаимодействием понимается притяжение или отталкивание зонда кантилевера, вызванное силами Ван-дер Ваальса. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности. В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Кроме того, АСМ способен измерять рельеф образца, погружённого в жидкость, что позволяет работать с органическими молекулами, включая ДНК. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от радиуса кривизны кончика зонда. Разрешение достигает атомарного по вертикали и существенно превышает его по горизонтали.

Морфология поверхности пленок определялись при помощи атомно-силового микроскопов DualScope 2401 (DME, Германия) и Solver P47H (НТ-МДТ, Россия) с разрешающей способностью по оси z не хуже 0.5 нм. Максимальное поле сканирования составляло 40×40 мкм.

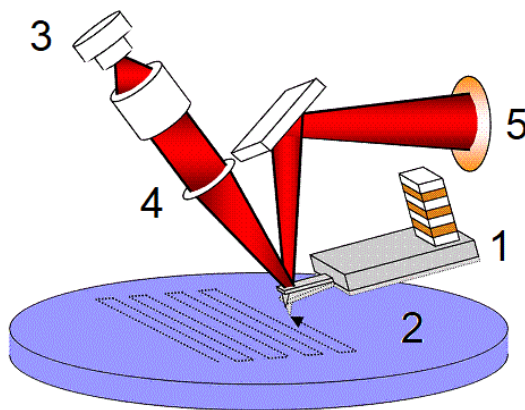


Рисунок 32 – Схема работы атомно-силового микроскопа: 1 – кантилевер, 2 – поверхность исследуемого образца, 3 – полупроводниковый лазер, 4 – фокусирующая система, 5 – фотодетектор

2.2.3 Исследование электрофизических свойств

Исследования электрофизических свойств полупроводниковых пленок, светоизлучающих гетероструктур и контактов металл-полупроводник в данной работе проводились посредством измерения следующих характеристик:

- электрическое сопротивление R (Ом),
- концентрация носителей заряда n (см⁻³),
- подвижность носителей заряда μ (см²/В×с),
- удельного электрического сопротивления ρ (Ом×см),
- вольтамперные характеристики $I(V)$ (А/В),

Определение типа, концентрации и подвижности носителей заряда в исследуемых образцах проводилось методом Холловских измерений с помощью автоматизированной установки HSM 3000, выполненной по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау в поле постоянного магнита 1 Тл.

Экспресс-измерения удельного электрического сопротивления образцов ρ проводилось по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау на приборе Pro4 (фирма Lucas Labs).

Исследования вольтамперных характеристик мемристоров и контактов металл-полупроводник проводились на специально разработанном стенде. В качестве источника напряжения и измерителя тока использовался универсальный автоматизированный двухканальный вольтметр Keithley 2612 со встроенным импульсным источником питания. Подвод тока к контактам осуществлялся через металлические иголки, закрепленные на прецизионных манипуляторах.

2.2.4 Оптическая спектроскопия

2.2.4.1 Спектрофотометрия

Исследование оптических свойств тонких пленок проводилось посредством измерения спектров пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$, в спектральном диапазоне от 0,2 мкм до 22 мкм.

Спектры пропускания и отражения измерялись на спектрофотометрах:

1. Cary-50 в диапазоне длин волн 200 – 1100 нм;
2. МДР-41 в диапазоне длин волн 1000 – 2500 нм;
3. ФСМ-2201 в диапазоне длин волн 2000 – 22000 нм.

Спектры измерялись в режиме вычитания оптической плотности подложки, поэтому характеризуют исключительно оптические свойства тонких пленок.

2.2.4.2 Низкотемпературная и времяразрешенная фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на разработанном стенде для исследования оптических характеристик образцов схематически изображенном на рисунке 33.

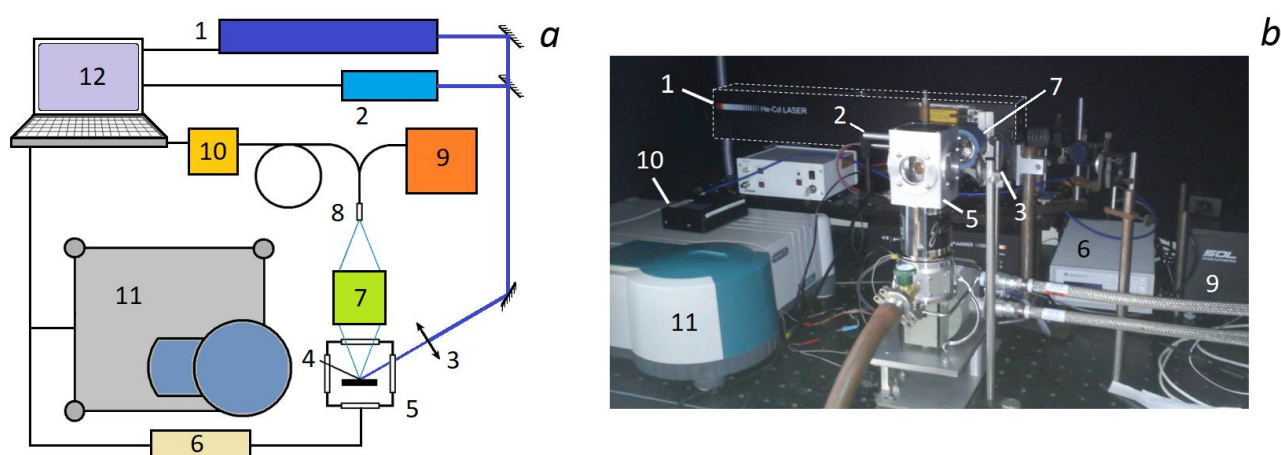


Рисунок 33 – Экспериментальный стенд для исследования оптических характеристик образцов: *a* - Схема стенда: 1 – непрерывный He-Cd-лазер ($\lambda = 325$ нм, $W = 20$ мВт), 2 – импульсно-периодический ($\tau=400$ пс) YAG:Nd³⁺-лазер или импульсно-периодический KrF-лазер ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 15$ нс, $f = 0,1 \div 30$ Гц), 3 – собирающая линза ($f = 10$ см), 4 – исследуемый образец, 5 – криостат ($T = 8 \div 325$ К), 6 – блок управления криостатом, 7 – конденсор, 8 – оптический волновод, 9 – спектрометр HR4000, 10 – монохроматор MS3504, 11 – спектрофотометр, 12 – персональный компьютер. *b* – фотография стенда

Для возбуждения фотолюминесценции исследуемых образцов использовалось излучение $\lambda=325$ нм ($P=20$ мВт) непрерывного He-Cd-лазера (Plasma), 3-я гармоника ($\lambda=355$ нм) импульсного ($\tau=400$ пс) YAG:Nd³⁺ лазера. Образец 3 помещался в криостат 4, который позволял поддерживать его

температуру в диапазоне от 325 до 8 К с точностью $\Delta T = \pm 1\%$. Излучение лазера 1 фокусировалось на образец 3 с помощью собирающей линзы 2 ($f=10$ см). Фотолюминесценция образца собиралась объективом 5 на вход оптического волновода 6 диаметром 400 мкм, через которое заводилось в спектрометр 7 HR4000 (Ocean Optics) с разрешением $\Delta\lambda=1$ нм. Для регистрации спектров ФЛ с высоким разрешением использовался монохроматор MS3504 (SOL Instruments) с разрешением $\Delta\lambda=0.06$ нм

Времяразрешенная спектроскопия

Определение времени жизни экситонов проводились с помощью *времяразрешенной спектроскопии* на спектрофлуориметре Fluorolog-3, Horiba Jobin-Yvon Spex (рисунок 34). Спектры ФЛ возбуждались полупроводниковым диодом и импульсной Хе-лампой на длине волны $\lambda_{\text{exc}}=344$ нм. Регистрация излучения проводилась на длине волны, близкой к максимуму пика.



Рисунок 34 – фотография Fluorolog-3, Horiba Jobin-Yvon Spex.

Низкотемпературные исследования

Для исследования температурных зависимостей спектров фотолюминесценции $I_{\text{PL}}(\lambda)$, спектров пропускания $T(\lambda)$, электрического сопротивления образцов использовалась криогенная установка CCS-150 (фирма

Janis), работающая на замкнутом цикле. В качестве рабочего газа применялся гелий (He). Контроль температуры образцов осуществлялся с помощью контроллера в температурном диапазоне $8 \div 325$ К с точностью ± 1 К.

2.2.4.3 Эллипсометрия

Эллипсометрия – это оптический метод измерения, применяющийся для исследования состояния поверхности, явлений на границе раздела двух фаз, структуры тонких поверхностных слоев и определения их толщины и показателя преломления.

Методом оптической эллипсометрии в диапазоне длин волн от 500 до 1800 нм проводилось исследование зависимости комплексного показателя преломления в зависимости от фазового состояния тонких пленок теллуридов (рисунок 35).

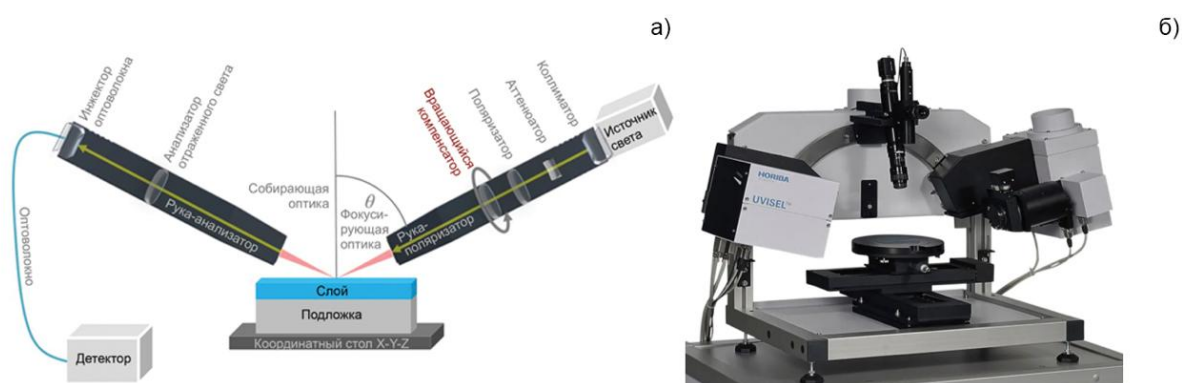


Рисунок 35 – а) - Принцип работы и б) - общий вид широкодиапазонного спектрального эллипсометра-гониометра Yovin Horiba UVISEL

2.2.4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

В спектроскопии комбинационного рассеяния света образец облучается монохроматическим светом лазера. Большая часть рассеянного материалом образца излучения будет иметь ту же длину волны, что и длина излучения воздействия (Рэлеевское рассеяние). Но крайне малая часть рассеянного материалом образца имеет длину волны, несколько отличную от длины волны исходного излучения воздействующего лазера (Рамановское рассеяние, рисунок

36). С позиций квантовой механики процесс комбинационного рассеяния заключается в том, что при взаимодействии фотонов с молекулой та может перейти в состояние, характеризующееся более высокой энергией. Существует несколько вероятных сценариев выхода молекулы из этого состояния. Согласно одному из них молекула может перейти в состояние с уровнем колебательной энергии, который отличается от начального, при этом происходит эмиссия фотона с другой энергией. Разница между энергией падающего фотона и энергией рассеянного фотона называется рамановским сдвигом. В результате анализа спектра таких фотонов (рамановской компоненты рассеяния) можно идентифицировать химические компоненты или изучать внутримолекулярные взаимодействия, наблюдая положение и интенсивность полос в спектре. КР спектроскопия широко используется для анализа таких физических свойств, как степень кристалличности, процессы фазового перехода и др.

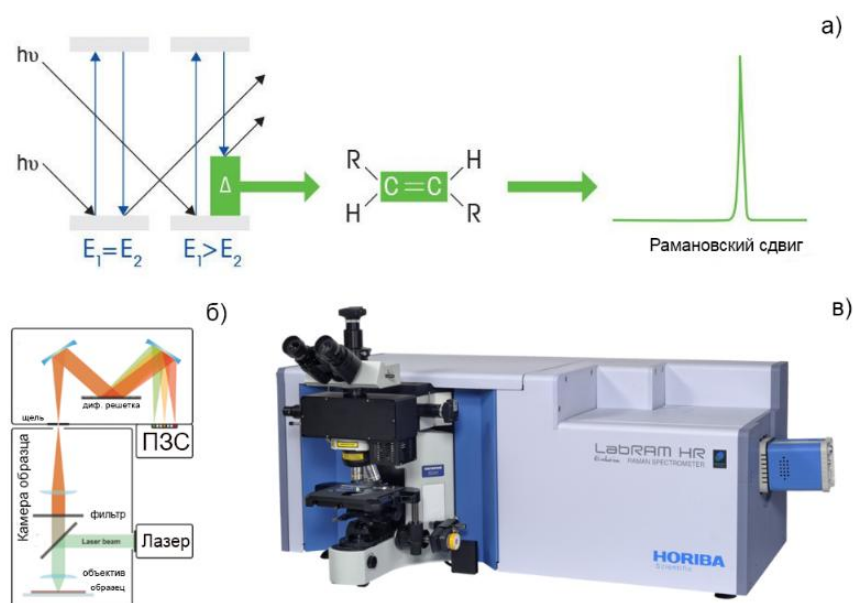


Рисунок 36 – а) - Принцип работы, б) – оптическая схема и в) - общий вид спектрометра комбинационного рассеяния Horiba LabRam HR800

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на приборе Horiba LabRam HR800 в диапазоне от 100 to 200 см^{-1} . В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с длиной волны 432 нм и мощностью до 10 mW.

Мощность лазерного излучения встроенными фильтрами была понижена до уровня, при котором, с учетом проекции в пятно 2 мкм оптической системой микроскопа Olympus BX41 с объективом 20X (NA 0.25) не происходило процессов кристаллизации образцов.

2.3 Исследования магнитных свойств образцов

Исследования магнитных свойств образцов осуществлялось методами вибрационной и СКВИД магнитометрии, а также магнитооптической спектроскопии.

2.3.1 Вибрационная магнитометрия

Вибрационная магнитометрия является высокочувствительным индукционным методом определения магнитных характеристик различных материалов. Принцип работы метода заключается в следующем: образец, закреплённый на держателе и помещённый в однородное магнитное поле электромагнита, приводится в колебательное движение параллельно плоскости измерительных катушек, расположенных на полюсах электромагнита. При движении образца вверх магнитный поток в верхних катушках возрастает, а в нижних - уменьшается. Благодаря встречному включению катушек, возникающие в них ЭДС разных знаков складываются. Регистрируемые сигналы преобразуются в полевые и температурные зависимости магнитного момента (намагниченности). Аналогичная ситуация наблюдается при движении образца вниз.

Исследования температурных и полевых зависимостей проводимости и эффекта Холла тонких плёнок ZnO, легированных 3d металлами осуществлялись с помощью:

- вибрационного магнитометра 7407 VSM (Lake Shore, США) в магнитном поле с индукцией до $B = 2,62$ Тл в диапазоне температур 80-450 К (чувствительность $\sim 10^{-7}$ эме);

- автоматизированной установке с использованием вакуумированной вставки со сверхпроводящим соленоидом, погружаемой в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, в магнитном поле с индукцией до $B = 2,5$ Тл;
- измерения намагниченности проводились СКВИД-магнетометром с ориентацией магнитного поля параллельно плоскости образцов.

Измерения намагниченности от температуры осуществлялись при охлаждении в магнитном поле (FC - field cooling) и в нулевом магнитном поле (ZFC - zero field cooling), и описано в работе [209].

Для получения полевой зависимости магнитного момента образца из фиксируемого сигнала магнитного момента $M(H)_{\text{изм}}$ вычитался диамагнитный вклад держателя образца $M(H)_{\text{держ}}$ и чистой подложки $M(H)_{\text{подл}}$, затем, зная объём образца, определялась его намагниченность $J(H)$.

Для уменьшения шумов и более точного определения намагниченности насыщения (J_s) и коэрцитивной силы (H_c) образцов, проводилась аппроксимация кривых $J(H)$ с помощью функции Ланжевена $L(z)$ (классического приближения функции Бриллюэна), имеющей следующий вид:

$$L(z) = P_1 \cdot \left(\operatorname{cth} \left(P_2(z - P_3) - \frac{1}{P_2 \cdot (z - P_3)} \right) \right) + P_4 \cdot z + P_5, \quad (19)$$

где P_1 – намагниченность насыщения, эме/м³; P_2 – коэффициент наклона линейной низкополевой части кривой $J(H)$ вблизи нуля; P_3 – коэрцитивная сила, Тл; P_4, P_5 – угловой коэффициент и постоянная в уравнении прямой, отражающей общий диамагнитный сигнал подложки и держателя образцов.

Для исследования проводимости и эффекта Холла часть образцов была изготовлена в форме двойного «холловского» креста с использованием прецизионных масок с шириной проводящего канала $W=1.2$ мм и расстоянием между потенциальными зондами $L=1.4$ мм и направляющих штифтов. Точность совмещения холловских зондов при этом обеспечивалась не хуже 10 мкм. На рисунке 37 в качестве примера представлено 3d-изображение образца $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$ в форме двойного холловского креста, полученное с помощью профилометра Zygo NewView 7300. На контактные площадки образцов наносились металлические слои

Au (30 нм)/Pt (10 нм), к которым при измерениях с помощью индия подпаивались медные проволоочки, покрытые серебром.

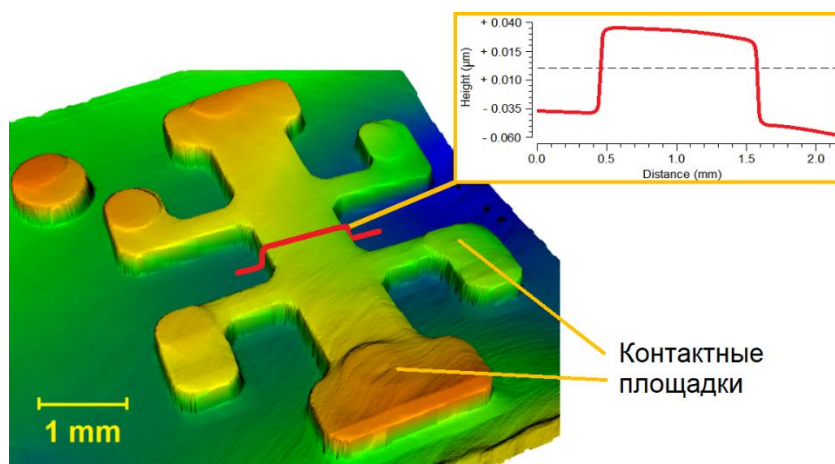


Рисунок 37 – 3d-изображение и профиль проводящего канала образца $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ в форме двойного «холловского» креста, полученное с помощью профилометра Zygo NewView 7300

2.3.2 Магнитооптическая спектроскопия

При отражении линейно поляризованного электромагнитного излучения от поверхности намагниченного материала наблюдается вращение плоскости его поляризации, а излучение становится эллиптически поляризованным. Данное явление получило название *магнитооптического эффекта Керра* [209]. С их помощью можно изучать различные процессы вблизи поверхности образца: фазовые превращения, изменения магнитной структуры, спонтанные магнитные образования.

В зависимости от взаимной ориентации намагниченности, направления световой волны и нормали к поверхности образца различают следующие виды эффектов Керра: полярный; меридиональный (продольный); экваториальный (поперечный). Первые два эффекта заключаются во вращении плоскости поляризации и появлении эллиптичности при отражении линейно поляризованного света от поверхности образца, когда вектор намагниченности направлен по

нормали к поверхности (полярный эффект Керра) и когда он лежит в плоскости образца и в плоскости падения света (меридиональный эффект Керра). В случае экваториального эффекта Керра (ЭЭК) вектор намагниченности направлен параллельно плоскости образца и перпендикулярно плоскости падения света.

Наибольший интерес представляют ЭЭК относительно изменения интенсивности прошедшего света (для p - и s -поляризаций):

$$\delta = \frac{I_M - I_0}{I_0}, \quad (20)$$

где I_M – интенсивность света для намагниченного образца, Вт/м², а I_0 – интенсивность света для ненамагниченного образца, Вт/м² [210].

Исследование ЭЭК проводилось на экспериментальной установке, разработанной на кафедре магнетизма МГУ. Схема и подробное описание принципа работы установки приведены в работе [211]. Основными элементами установки являлись галогеновая лампа, двойной монохроматор, потенциометр, поляризатор (призма Глана), фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) и селективный усилитель. Значение ЭЭК определялось следующим соотношением:

$$TKE = \frac{I_{пер.}}{I_{пост.} \cdot 10^K}, \quad (21)$$

где $I_{пер}$ – переменная составляющая сигнала ФЭУ, пропорциональная изменению интенсивности при перемагничивании, Вт/м²; $I_{пост}$ – постоянная составляющая сигнала ФЭУ, пропорциональная интенсивности отражённого света, Вт/м²; K – коэффициент усиления, задаваемый в зависимости от качества и величины сигнала.

Съёмка спектральных зависимостей ЭЭК для тонких плёнок осуществлялась в диапазоне энергий от 0,5 до 4 эВ при комнатной температуре и постоянной напряженности магнитного поля 0,3 Тл. Также при комнатной температуре получены полевые зависимости ЭЭК в полях до 0,35 Тл при постоянном значении длины волны. Минимальное регистрируемое значение ЭЭК равно $\sim 2 \cdot 10^{-5}$. Величина суммарной погрешности измерения ЭЭК (погрешности считывания приборов, шумы, погрешности оптической настройки) не превышала 10 %.

2.4 Численные методы исследования

2.4.1 Модель поверхностного плазмонного резонанса

Для математического моделирования сечения рассеяния и поглощения, а также максимального значения электрического поля, используется пакет Comsol Multiphysics 5.5 с модулем Electromagnetic Waves, Frequency Domain в формулировке рассеянного поля (Scattered Field). Геометрия задачи включает в себя прямоугольную подложку ZnO с металлической наночастицей на поверхности. Наночастица имеет форму капли радиусом r_0 . Подложка с наночастицей окружены воздухом. Целью является теоретическое исследование спектральной зависимости поглощения, рассеяния и усиления оптического излучения на наночастице. Геометрия показана на рисунке 38.

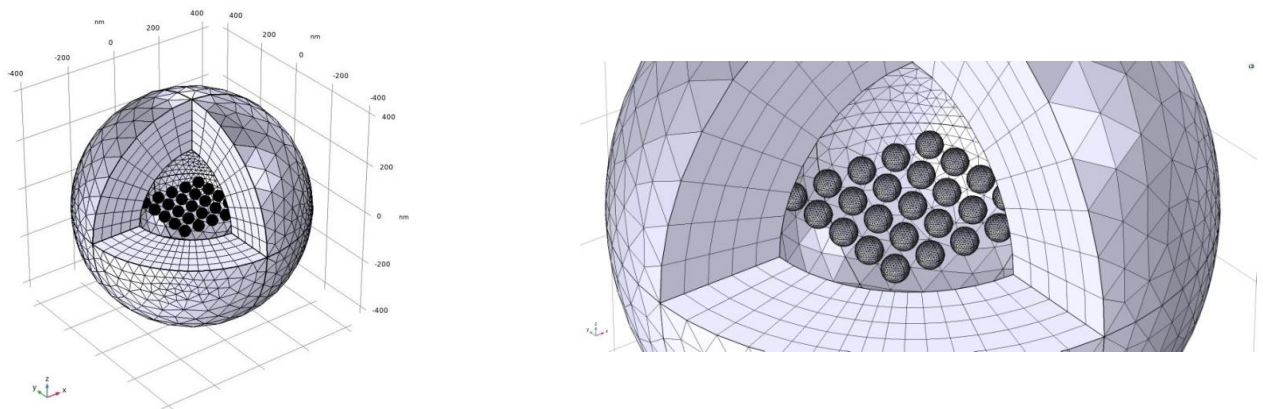


Рисунок 38 – Геометрия расчетной области

2.4.2 Модель модуляции оптического излучения в синапсодобной структуре

Первое приближение. Диэлектрический пластинчатый волновод.

Распространение моды в диэлектрическом пластинчатом волноводе.

Диэлектрическая пластина толщиной $h_{\text{slab}} = 1,5$ мкм и показателем преломления $n_{\text{core}} = 1,5$ образует сердцевину волновода и находится в свободном пространстве с $n_{\text{cladding}} = 1$. Свет, поляризованный вне плоскости распространения волны с длиной волны $\lambda = 1550$ нм идеально направляется вдоль оси структура волновода, как показано на рисунке 38. Здесь может распространяться только мода

TE₀. В структура меняется только в направлении y , а в двух других она бесконечна и инвариантна. направления. Аналитическое решение находится в предположении, что электрическое поле вдоль направления распространения изменяется как $E_z = E(y)\exp(-ik_x x)$, где $E(y) = C_1 \cos(k_y y)$ внутри диэлектрической сердцевины, а в оболочке $E(y) = C_0 \exp(-\alpha(|y| - (h_{\text{slab}}/2)))$. Поэтому электрические и магнитные поля должны быть непрерывными на границе раздела, условие

$$\alpha = k_y \tan\left(k_y \frac{t_{\text{slab}}}{2}\right) \quad (22)$$

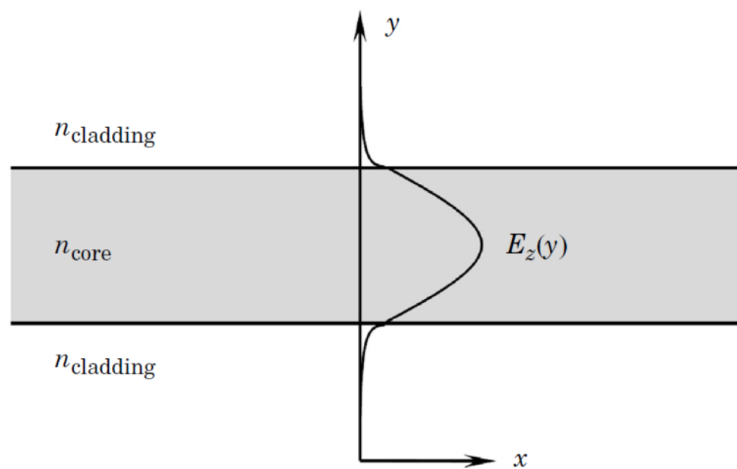


Рисунок 38 – Схема диэлектрического пластинчатого волновода

Где k_y и α соотносятся

$$k_y^2 = k_{\text{core}}^2 - k_{\text{cladding}}^2 - \alpha^2 \quad (23)$$

$$k_{\text{core}} = \frac{2\pi n_{\text{core}}}{\lambda} \text{ и } k_{\text{cladding}} = \frac{2\pi n_{\text{cladding}}}{\lambda}. \quad (24)$$

Есть возможность найти решение два вышеупомянутых уравнения с помощью метода Ньютона-Рафсона, который используется всякий раз, когда COMSOL Multiphysics обнаруживает систему нелинейных уравнений.

Эта модель рассматривает участок диэлектрического пластинчатого волновода, конечный по осям x и y направления. Поскольку поля экспоненциально спадают вне волновода, поля могут на некотором расстоянии предполагаться равным нулю.

Второе приближение. Моделирование рассеивателя, расположенного рядом с оптическим волноводом

Рядом с диэлектрическим пластинчатым волноводом расположен небольшой круглый металлический объект (в нашем случае меняется на область ФИМ), который будет взаимодействовать с проходящим по волноводу свету, приводить к некоторым потерям внутри самого рассеивателя и вызывать рассеяние света во всех направлениях (рисунок 39). Без такого дополнительного элемента этот пример сводится к идеальному диэлектрическому пластинчатому волноводу, который рассмотрен выше.

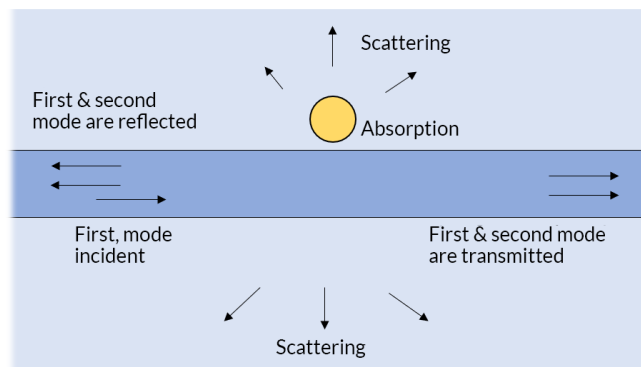


Рисунок 39 – Рассеиватель, расположенный рядом с оптическим волноводом

Падающий свет, направленный вдоль волновода, в такой системе может отражаться, проходить, поглощаться и рассеиваться.

Предположим, что свет, распространяющийся по волноводу в направлении рассеивателя, представляет собой первую основную или фундаментальную моду, поддерживаемую в системе. Из-за наличия рассеивателя некоторая доля падающего света будет:

1. Передаваться вперед на той же основной моде
2. Передаваться вперед, но преобразовываться во вторую моду
3. Отражаться назад на той же основной моде
4. Отражаться назад, но преобразовываться во вторую моду
5. Поглощаться металлическим элементом с потерями

6. Рассеиваться в других направлениях

Задание в модели и вычисление передачи в четырех возможных режимах (пункты 1-4) подразумевает введение четырех разных числовых портов (ГУ Port с опцией Numeric), по два с каждого торца волновода. Оценка поглощения в материале с потерями заключается в интегрировании переменной потерь по области, занимаемой металлическим объектом, в рамках постобработки. Но последняя интересующая нас величина, доля рассеянного света, требует особого внимания.

Оценка рассеяния света

В общем случае рассеянный свет от объекта, размещенного вблизи волновода, может идти в любом направлении. Однако мы знаем, что свет, распространяющийся вдоль оси волновода, представляет собой одну из двух первых мод системы. Если мы проведем границу, перпендикулярную к направлению распространения света внутри волновода, и проинтегрируем поток мощности, пересекающий эту границу, то мы можем считать, что этот интеграл будет суммой «направленного» света и прочего рассеянного света, распространяющийся почти, но не совсем параллельно, оси волновода. Доля «направленного» света описывается через коэффициенты отражения и прохождения, определяемые автоматически при использовании портов. Так что, если мы вычтем эту часть из полного интеграла, то у нас останется как раз рассеянная доля.

Мы можем добавить на уровне геометрии дополнительные внутренние границы, которые будут идти параллельно волноводу, чтобы также оценивать поток мощности через них. Вместе с двумя предыдущими дополнительными внутренними границами они будут образовывать прямоугольную рамку. Интеграл мощности, вытекающей из этой рамки, даст нам суммарную величину всего рассеянного излучения и «направленного» света.

Наряду с мониторингом рассеянного света нам также необходимо убедиться, что свет, распространяющийся из области моделирования, не отразится обратно. В численной модели это можно сделать с помощью идеально согласованных слоев

(PML), которые эффективно поглощают большую часть попадающего в них излучения уже при настройках по умолчанию. Для PML, примыкающего к торцевой части волновода, мы можем дополнительно повысить эффективность (производительность), отрегулировав т.н. эффективную длину волны в настройках PML так, чтобы она была связана с постоянной распространения фундаментальной моды в системе, т.к. что мы знаем, что большая часть мощности передается через неё.

Моделирование проводилось в несколько итераций, усложняя расчётную модель. Первично рассматривалась упрощённая модель с основными элементами в первом приближении – подложка, волновод, ФИМ, воздух без учёта геометрических размеров. Далее была построена рабочая модель с учётом геометрии волновода согласно второму приближению.

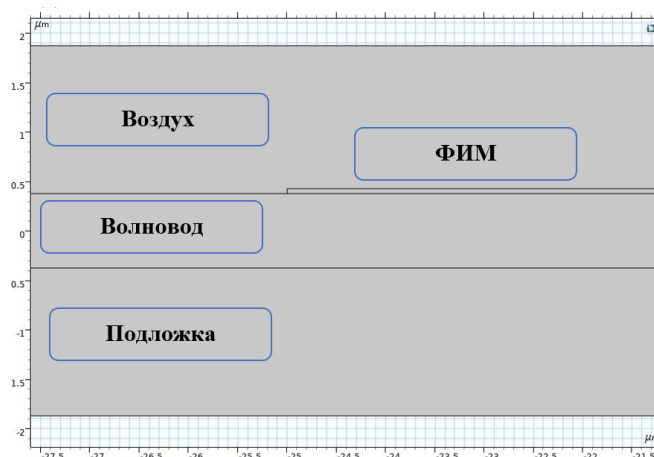


Рисунок 40 – Схема синапсеподобной структуры, используемой в расчетной модели

Расчётные параметры модели:

Волновод из полимера SU-8, $h = 3$ мкм, $n_{1,55\text{мкм}} = 1,55$

Подложка кремний Si $h = 3$ мкм, $n_{1,55\text{мкм}} = 3,48$, со слоем SiO₂ $h = 3$ мкм, $n_{1,55\text{мкм}} = 1,44$

ФИМ пленка Ge₂Sb₂Te₅ $h = 50$ нм,

аморфная $n_{1,55\text{мкм}} = 4$, $a = 0,1$,

кристаллическая $n_{1,55\text{мкм}}=6,5$, $a=2,1$

Защитное покрытие из SiO_2 $h = 100$ нм, $n_{1,55\text{мкм}}=1,47$

Свободное пространство – Воздух $h = 1$ мкм, $n_{1,55\text{мкм}}=1$

Расчёт ведётся численным методом согласно модулю «Полноволновый метод расчета распространения волн на основе метода конечных элементов (FEM)». Максимальный размер элемента сетки должен быть ограничен долей длины волны. Таким образом, размер домена, который можно смоделировать, зависит от объема доступной памяти компьютера и длины волны. Максимальный размер элемента сетки в диэлектрической среде - это размер в свободном пространстве, деленный на квадратный корень из произведения относительной диэлектрической проницаемости и проницаемости.

Сетка строится автоматически исходя из этих параметров (рисунок 41).

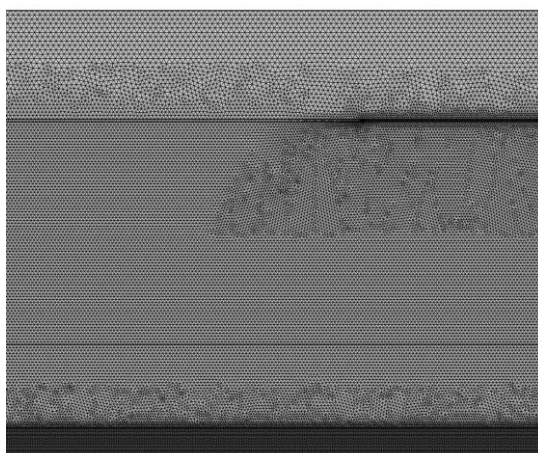


Рисунок 41 – Пример расчётной сетки, размер уплотняется в районе границ совмещения геометрий

2.5. Результаты и выводы

Было разработано, создано и запатентовано устройство, позволяющее получать ступенчатые или клиновидные тонкие пленки и структуры.

Для исследования структурных, оптических, электрических свойств, морфологии поверхности и химического состава образцов были использованы самые современные методы диагностики.

Разработаны численные модели, позволяющие рассчитывать:

- температурные поля в тонких пленках при импульсном лазерном нагреве и радиационном остывании;
- интенсивности электрических полей в плазмонных структурах металлические наночастицы/люминесцентная пленка;
- модуляцию оптического излучения в синапсодобной структуре на основе полимерного волновода, покрытого оптически активной пленкой ФИМ.

ГЛАВА 3. МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ 3d МЕТАЛЛАМИ

В данной Главе представлены экспериментальные и теоретические исследования структурных, оптических, транспортных и магнитополевых свойств тонких пленок ZnO:Co в зависимости от концентрации легирующей магнитной примеси в широком диапазоне, а также от наличия дефектов типа кислородных вакансий. Исследован эквитарный эффект Керра. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных с результатами численного моделирования *ab-initio*. Разработаны, созданы и исследованы магнитоуправляемые структуры $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\delta\text{-Ni}/d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$ с двумерным электронным газом, а также двухслойный мемристор на основе магнитного полупроводника $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}$.

3.1 Структурные, магнитные и оптические свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Новые функциональные возможности современной элементной базы нанoeлектроники и нанофотоники могут быть существенно увеличены при использовании инъекции, транспорта и поляризации спина носителя заряда при комнатной (и выше) температуре. В этом случае разбавленные магнитные полупроводники (РМП) – полупроводники, содержащие магнитные ионы (или нанокластеры) – рассматриваются как наиболее перспективные системы для создания спинтронных устройств нового поколения. Широкозонные полупроводниковые матрицы, легированные 3d-металлами, как было показано в работе [138], должны обладать более высокой температурой Кюри по сравнению с узкозонными материалами. Поэтому большой интерес среди таких материалов вызывает прямозонный оксид цинка (ZnO) с шириной запрещенной зоны - 3,37 эВ при комнатной температуре. Наблюдение ферромагнетизма в нелегированном ZnO

[212] дало надежду применения этого материала в магнитооптических приложениях.

Повышение температуры Кюри T_K в РМП, как правило, вызвано увеличением концентрации магнитной примеси в полупроводнике, а также наличием различных собственных дефектов типа вакансии. В РМП концентрация ограничена низкой растворимостью магнитных примесей в этих материалах.

Известно, что оксид цинка относится к соединениям нестехиометрического состава с некоторой областью существования фазы [213 Ozgur, 2005]. Отклонение от стехиометрического состава обусловлено возникновением «природных» точечных дефектов, таких как вакансии кислорода, являющиеся источниками электронов [214]. В результате нелегированный оксид цинка проявляет электронную проводимость. Поэтому давление кислорода в ростовой камере должно оказывать существенное влияние на физические свойства получаемых пленок. С целью определения характера этого влияния была выращена серия пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ с концентрацией кобальта 20 ат.% в диапазоне давлений буферного кислорода от 4×10^{-6} Торр до 5×10^{-3} Торр. Количество лазерных импульсов при напылении образцов было одинаковым и составляло 2×10^4 .

3.1.1 Получение образцов тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$

Две серии тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ с различным содержанием Co была получена методом ИЛО на эпи-полированных сапфировых подложках с-среза при температуре $T_S = 500$ °C. Точность поддержания температуры подложки составляла $\pm 2\%$. Первая серия пленок толщиной $d = 60-300$ нм была получена из составной мишени, состоящей из керамической таблетки ZnO со вставкой в виде сектора металлического пластины Co. Вторая серия образцов толщиной $10 \div 170$ нм была получена только из керамических мишеней ZnO- Co_3O_4 . Мишени массой 2 г изготавливались из порошков сверхвысокой чистоты ZnO и высокочистого Co_3O_4 (Alfa Aesar, Россия), смешанных в предварительно рассчитанных пропорциях Zn:Co. Смесь тщательно перемешивали в агатовой ступке и прессовались в

«таблетки» (15 мм диаметром; 3 мм толщиной) под давлением 10 т/см^2 после чего отжигались в муфельной печи при 1000°C в атмосфере кислорода в течение двух часов.

Во избежание попадания капель на поверхность растущей пленки нами был применен сепаратор осаждаемых частиц по скорости [215], который позволяет полностью избежать попадания капель на пленку. Подложки располагались на расстоянии 70 мм от мишени. Абляция мишеней осуществлялась эксимерным KrF-лазером с частотой повторения импульсов 10 Гц и плотностью энергии лазерного излучения на мишени 4.2 Дж/см^2 . Для равномерной выработки мишени использовался электромагнитный сканатор, а сама мишень вращалась с частотой 1 Гц. Исходный вакуум в рабочей камере (10^{-7} Торр) достигался с помощью турбомолекулярного и криогенного насосов. Синтез пленок проводился в диапазоне давления буферного кислорода от 4×10^{-6} Торр до 10 мТорр. Стабилизация давления буферного газа осуществлялась с помощью расходомера газа E-40 (Horiba) с точностью $\pm 5\%$. Все остальные параметры процесса роста были постоянными во времени и одинаковыми для всех образцов.

Было установлено, что скорость роста V пленок немонотонно зависит от давления кислорода в вакуумной камере, достигая максимального значения 0.0135 нм/имп при 5×10^{-4} Торр. Такое поведение скорости роста вызвано двумя конкурирующими механизмами: достижением стехиометрического состава пленок и рассеянием частиц лазерного эрозионного факела буферным газом. В диапазоне давлений буферного газа до 5×10^{-4} Торр преобладает первый механизм, а при больших давлениях – второй. Наименьшая скорость роста пленки 0.0022 нм/имп наблюдалась при давлении 4×10^{-6} Торр.

Отношение содержания Co к содержанию Zn в полученных пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке ESCA 5700 (фирма Physic Electronics). Спектры XPS образцов были получены после удаления самого верхнего слоя 3 нм методом распыления, чтобы избежать подавления сигнала Co из-за загрязнения углеродом. Структурные характеристики пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ исследовались на рентгеновском дифрактометре

ДРОН-3М ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) в схеме низкого разрешения (шаг 0.1°) и порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 7000 (Япония) с источником излучения Cu Ka ($\lambda=1,5415 \text{ \AA}$). Скорость роста пленок определялась оптическим интерферометром МИИ-4 ($\lambda=543 \text{ нм}$), а морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силовых микроскопов DME DualScope 2401 и NT-MDT Solver P47H (Россия). Спектры пропускания образцов измерялись спектрофотометром Cary-50 (Varian). Транспортные свойства пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ при комнатной температуре исследовались методом эффекта Холла в геометрии Ван-дер-Пау с использованием автоматизированной установки HSM 3000 в поле 1 Тл постоянного магнита на основе SmCo. Исследования температурных и полевых зависимостей проводимости и эффект Холла были выполнены в области температур $<300 \text{ К}$ на автоматизированной установке с использованием вакуумированной вставки со сверхпроводящим соленоидом, погружаемой в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, в магнитном поле величиной до 2.5 Тл. Дополнительно были также выполнены измерения намагниченности с помощью СКВИД магнетометра (поле было ориентировано параллельно плоскости образцов) и вибрационного магнитометра Lake Shore 7407 VSM (США). Эквитарийальный эффект Керра в тонких пленках измерялся в диапазоне энергий фотонов $0,5\div 4 \text{ эВ}$ в магнитном поле 3 кЭ.

3.1.2 Структурные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

3.1.2.1 Структурные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ в зависимости от стехиометрии

В результате исследования пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ методом рентгеновской дифракции было установлено, что образцы имеют кристаллическую структуру вюрцит ($P6_3/mc$) при концентрации кобальта вплоть до 35 ат.%. На рисунке 42 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x=0.2$), полученных в диапазоне давления кислорода в камере от $4\times 10^{-6} \text{ Торр}$ до 1×10^{-3}

Торр. Из рисунка видно, что дифракционный пик вблизи узла решетки (002) для пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, полученной при давлении кислорода 1×10^{-3} Торр совпадает с положением пика для чистой пленки оксида цинка, а при уменьшении давления пик смещается в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния.

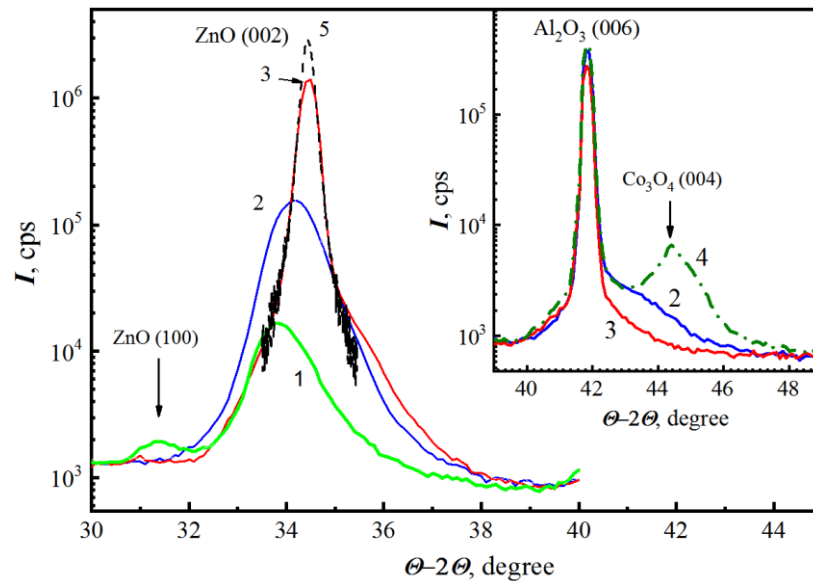


Рисунок 42 – Спектры рентгеновской дифракции вблизи узла решетки (002) образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$: 1 – $x=0.2$, $P=4 \times 10^{-6}$ Торр, $d=100$ нм; 2 – $x=0.2$, $P=2 \times 10^{-4}$ Торр, $d=160$ нм; 3 – $x=0.2$, $P=1 \times 10^{-3}$ Торр, $d=270$ нм; 4 – $x=0.45$, 4×10^{-6} Торр, $d=60$ нм; 5 – $x=0$, $P=1 \times 10^{-2}$ Торр, $d=300$ нм. На вставке - дифрактограммы образцов 2, 3 и 4 вблизи узла решетки сапфира (006)

Как видно из рисунка 42 (на вставке), на дифрактограмме тонкой пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ с содержанием кобальта $x=0.45$, полученной при давлении кислорода в камере 4×10^{-6} Торр, наблюдается дифракционный пик вблизи 44.5° соответствующий отражению от (004) кубической фазы Co_3O_4 , либо от плоскости (400) кубической фазы ZnCo_2O_4 . Т.е. в этом случае тройной раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ становится перенасыщенным с образованием крупноблочной кубической фазы оксида кобальта. Отметим, что этот пик практически не проявляется в образце с $x=0.2$, выращенном в аналогичных условиях. Достигнутый нами предел

растворимости кобальта в тройном растворе $Zn_{1-x}Co_xO_y$ с сохранением его кристаллической структуры типа вюрцит оказался выше 35 ат.% при получении пленок в условиях низкого давления буферного кислорода ($\sim 10^{-6}$ Торр), что согласуется с результатом работы [146].

Вместе с тем большая полуширина пика (0002) пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ (около 1°), полученных при давлении кислорода $\approx 5 \times 10^{-6}$ Торр, указывает на сильную их мозаичность и/или содержание большого количества в них кристаллических дефектов. По значению полуширины пика рентгеновского отражения можно оценить размер кристаллитов в пренебрежении их разориентацией и наличием дефектов по формуле Дэбая-Шеррера. Найденный таким образом размер кристаллитов оказывается достаточно небольшим (~ 10 нм), что указывает на существенную роль в спектрах рентгеновской дифракции мозаичности пленки, дефектов и напряжений, связанных с ними. Источником напряжений могут являться как нанокластеры Co (или CoZn), так и ионы Co, замещающие атомы Zn в узлах кристаллической решетки, или вакансии кислорода V_O . Из представленных данных следует также, что при увеличении давления кислорода в камере наблюдается монотонное уменьшение полуширины пика, свидетельствующее об улучшении кристаллической структуры пленок.

3.1.2.2 Структурные свойства тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в зависимости от содержания Co

Далее были проведены исследования структурных свойств тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ близких к стехиометрическому составу по содержанию аниона с разным содержанием магнитной примеси Co. На рисунке 43 представлены рентгеновские дифрактограммы тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ в полулогарифмическом масштабе в диапазоне концентраций кобальта $0 \div 30$ ат.%.

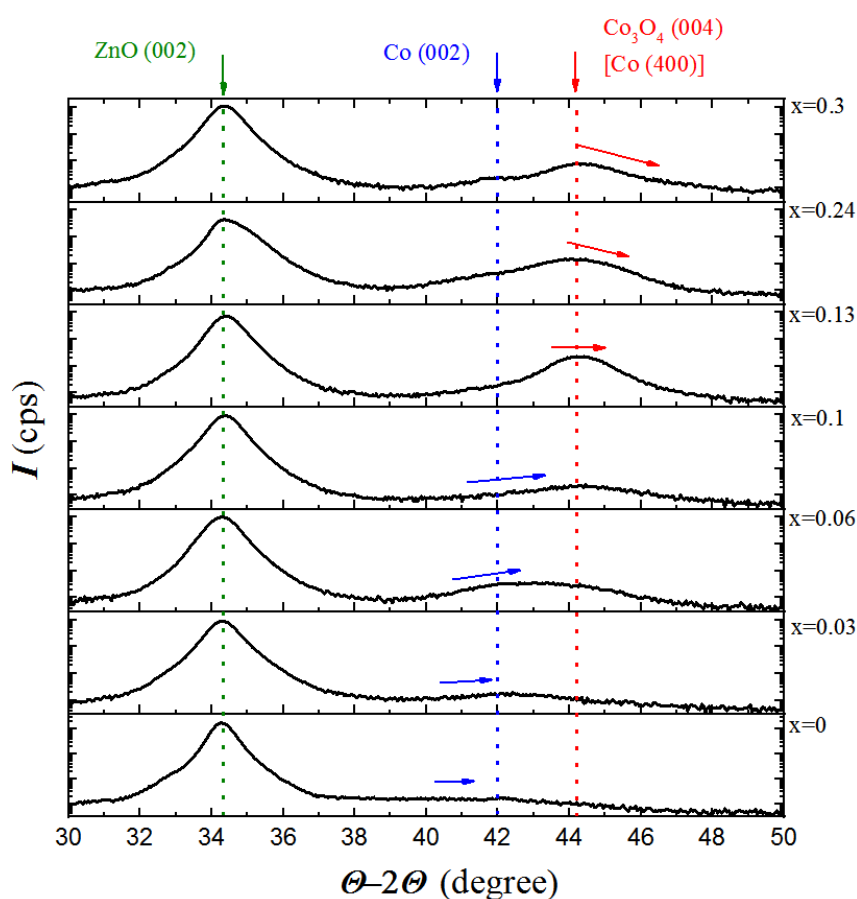


Рисунок 43 – Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с содержанием кобальта $x=0; 0.03; 0.06; 0.1; 0.13; 0.24; 0.3$ в диапазоне 2θ -углов $25^\circ \div 50^\circ$ (в полулогарифмической шкале)

Показано, что тонкие пленки сохраняют основную фазу структуры вюрцит ($P6_3/mc$), о чем свидетельствуют дифракционные пики вблизи 2θ -углов $34,4; 72,1; 123,8$, соответствующие порядкам дифракционного отражения от плоскости (001) $n=2; 4; 6$ [216, 217]. Ширина пиков в пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ на дифрактограммах определяется размерами областей когерентного рассеяния (ОКР), а также деформациями, вызванными снижением параметров кристаллической решетки за счет включения ионов Co и нестехиометрией образцов, полученных в условиях дефицита кислорода. Полная ширина на половине максимума ($\text{FWHM} = 1 \div 3^\circ 2\theta$) основного дифракционного пика (002) использовалась для расчета размера ОКР образцов с помощью уравнения Дебая-Шеррера (18) [218]. Было определено, что размеры ОКР пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ составляют $D=11.5 \div 85$ нм (см. Таблицу 3). Также

было установлено, что рассогласование параметров на границе подложка-пленка индуцирует напряжения, величина которого составляет $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0,602\%$ для кристаллической структуры ZnO. Увеличение содержания Co вызывает деформацию решетки (до $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0,873\%$), которая недостаточна для влияния на магнитные свойства пленок.

Таблица 3 - Структурные и магнитные характеристики тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0 \div 0.3$), выращенных на подложках *c*-сапфира методом ИЛО

Стехиометрия	d , нм	D , нм	$\Delta\varepsilon/\varepsilon$ (%)	Фаза	J_s (emu/cm ²)	$H_C \pm \Delta H_C$ (Oe)
ZnO	262	85	0.602	ZnO _{Вюрцит}	-	-
ZnO _{0.97} Co _{0.03} O _y	260	52.2	0.839	ZnO _{Вюрцит}	-	-
ZnO _{0.94} Co _{0.06} O _y	151	61	0.873	ZnO _{Вюрцит}	-	-
ZnO _{0.9} Co _{0.1} O _y	230	44.2	0.748	ZnO _{Вюрцит}	-	-
ZnO _{0.87} Co _{0.13} O _y	204	46.8	0.793	Co _{гекс}	54.5	24.1±12
ZnO _{0.76} Co _{0.24} O _y	170	42.3	0.839	ZnO _{Вюрцит}	58.7	40.2±15
ZnO _{0.7} Co _{0.3} O _y	180	60.3	0.799	ZnO _{Вюрцит}	20.9	28.5±17

Начиная с концентрации кобальта в 10 ат.% в дифрактограммах пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ наблюдается появление дифракционного пика, соответствующего гексагональной фазе металлического кобальта ($a=2.5031 \text{ \AA}$, $c=4.0605 \text{ \AA}$), температура Кюри которого составляет $T_C=848 \text{ K}$. Этот факт свидетельствует о формировании нанокластеров металлического кобальта. Следует отметить, что дифракционные пики кластеров металлического кобальта вблизи 2θ -углов (44.24° ; 97.89°), как и в случае ZnO, соответствуют отражениям от плоскостей (001). Это указывает на строгую ориентацию кластеров в основной фазе пленки ZnO. Наиболее интенсивный пик для гексагонального кобальта наблюдается вблизи 2θ -угла 44.24° (рисунок 43) и его интенсивность существенно снижается при достижении концентрации кобальта 13 ат.%. Это связано с окислением кобальта и,

как следствие, с изменением кристаллической структуры при переходе из кубической фазы Co ($a=8.0837 \text{ \AA}$) в гексагональную фазу Co_3O_4 . При этом кластеры Co окисляются постепенно: небольшое количество металлической фазы кобальта поддерживается на уровне 30 ат. %.

Было установлено, что увеличение концентрации Co в тонкой пленке $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ приводит к уменьшению c -параметра кристаллической решетки (рисунок 44). Этот факт связан с натяжением кристаллической решетки в плоскости пленки, вызванным различными радиусами замещенных ионов Zn и Co ($r[\text{Zn}^{2+}] = 0,074 \text{ нм}$; $r[\text{Co}^{2+}] = 0,072 \text{ нм}$) [219].

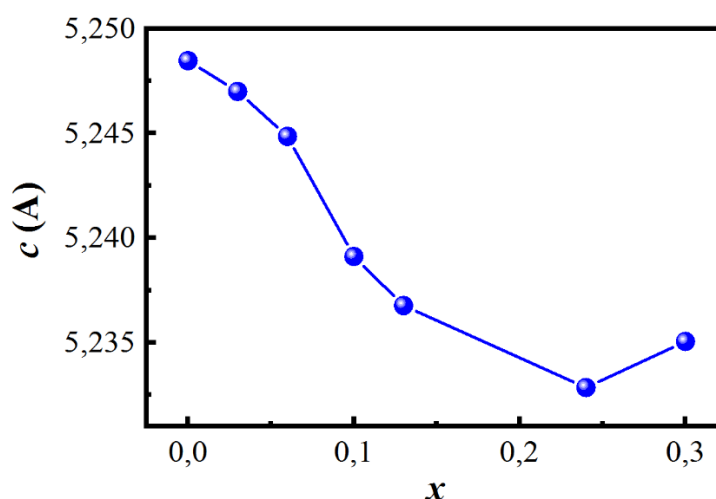


Рисунок 44 – Параметр c кристаллической решетки пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ как функция концентрации в них кобальта x

Из рисунка 44 видно, что c -параметр существенно уменьшается с увеличением концентрации кобальта, достигая минимума при $x=0,24$. Такая зависимость параметра решетки c соответствует закону Вегарда [220]. Незначительное увеличение параметра c при $x=0,30$, можно объяснить перенасыщенностью твердого раствора, когда ионы кобальта перестают встраиваться в узлы решетки ZnO и образует новые соединения. При этом параметр a кристаллической решетки не изменяется с увеличением концентрации Co и составляет $3,2495 \text{ \AA}$.

3.1.2.3 Морфология тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Результаты исследований морфологии тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, проведенных методом атомно-силовой микроскопии, показали, что шероховатость исследуемых образцов в диапазоне значений $x=0\div0.3$ не превышает 4 нм, а средний размер зерен лежит в диапазоне от 10 нм до 85 нм (± 5 нм). Результат исследований представлены на рисунке 45. Полученные значения размеров зерен хорошо согласуются с теоретическими оценками для пленок ZnO, синтезированных при $T\sim 450$ °C [221], а также размеров ОКР, приведенными выше. Размер зерен пленок в два раза меньше, чем у тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученных двухлучевым импульсным лазерным осаждением при температуре роста 650 °C [216]. Из рисунка 48а видно, что морфология поверхности нелегированной пленки ZnO и пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с концентрацией кобальта 10 ат.% и 30 ат.% схожи, а размер зерен лежит в диапазоне от 40 нм до 65 нм. Зернистая структура образцов свидетельствует, что рост тонких пленок происходил по режиму роста Странски-Крастанова [222]. Морфология поверхности $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{O}_y$ (рисунок 45b) существенно отличается от $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), поскольку пленка $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{O}_y$ имеет наименьшую толщину (64 нм) (см. Таблицу 1). Таким образом, установлено, что размер зерен исследуемых пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ зависит от толщины.

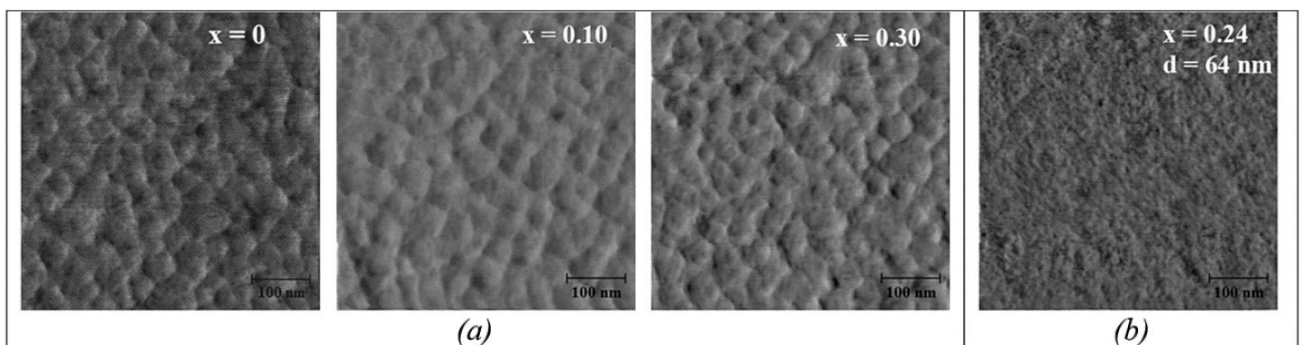


Рисунок 45 – Морфология поверхности ($0,5\times0,5$ мм²) тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с различным содержанием кобальта: *a* - пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x=0; 0,1; 0,3$); *b* - пленка $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{O}_y$ толщиной 64 нм

3.1.3 Оптические свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Оптические свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ изучались посредством измерения спектров пропускания в спектральном диапазоне от 200 нм до 1100 нм. На рисунке 46а приведены спектры пропускания стехиометрических тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, полученных при давлении кислорода 5×10^{-3} Торр с содержанием кобальта в диапазоне от 5 ат. % до 45 ат. %.

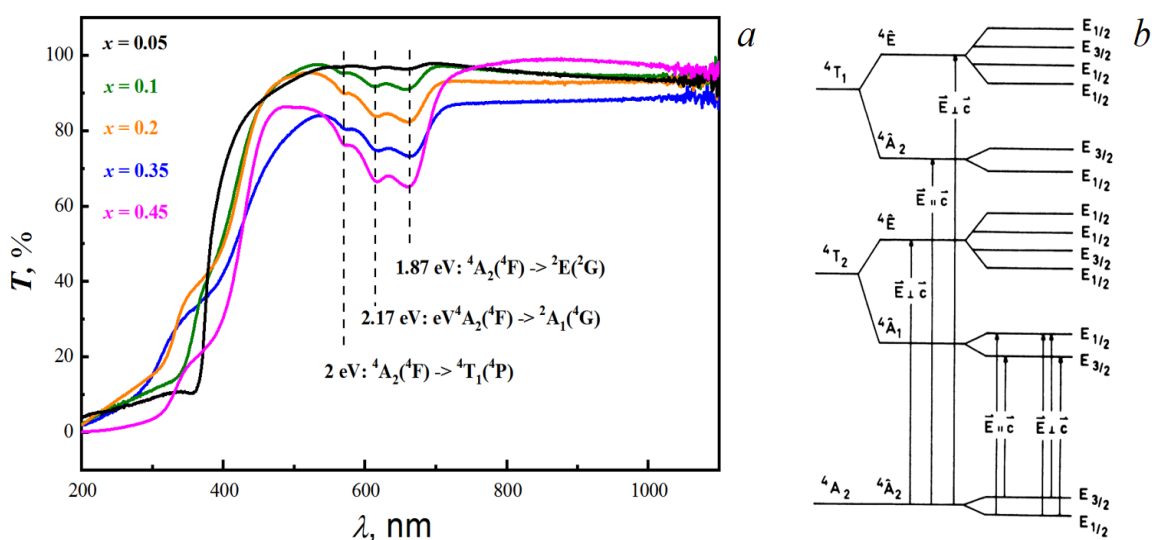


Рисунок 46 – Спектры пропускания пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ с содержанием Co: 45, 35, 20, 10 и 5 ат. %, полученных при давлении кислорода 5×10^{-3} Торр (а). Пунктирами указаны положения резонансных линий поглощений $d-d$ переходов ионов Co^{2+} , соответствующие тетраэдрической и тригональной симметрии (b) [231]

В видимом диапазоне спектров пропускания пленок наблюдаются экстремумы вблизи 663 нм (1.87 эВ), 618 нм (2 эВ), 571 нм (2.17 эВ) и 344 нм (3.6 эВ). Природа этих экстремумов обусловлена резонансным поглощением квантов света $d-d$ переходами ионов Co^{2+} : $4A_2(F) \rightarrow 2E(G)$, $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$, $4A_2(F) \rightarrow 2A_1(G)$ [223, 224] в структуре с тетраэдрической и тригональной симметрией (рисунок 46b). Поглощение на этих длинах волн увеличивается с ростом концентрации кобальта. В состоянии нейтрального заряда ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^7$. Атомное основное состояние $4F$ распадается под воздействием

тетраэдрической составляющей кристаллического поля на основное состояние 4A_2 и возбужденные состояния ${}^4T_2 + {}^4T_1$. Меньшее тригональное искажение и спин-орбитальное взаимодействие разделяют основное состояние 4A_2 на $E_{1/2} + E_{3/2}$. В работе [225] было продемонстрировано наличие экстремумов линий поглощения ионами Co^{2+} в инфракрасной области, соответствующие $d-d$ переходам ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4A_1(4G)$. Кроме того, при увеличении x также наблюдается сильный сдвиг края полосы фундаментального поглощения в длинноволновую область, что объясняется появлением «хвоста» плотности состояний в запрещенной зоне пленок [226] при высоком легировании вследствие $sp-d$ обменного взаимодействия между электронами в зоне проводимости и локализованными d -электронами ионов Co^{2+} , замещающих ионы Zn . Обменные взаимодействия $s-d$ и $p-d$ приводят к отрицательной и положительной коррекции краев зоны проводимости и валентной зоны соответственно, вызывая сужение запрещенной зоны [224] как и в случае магнитных разбавленных полупроводников, легированных Mn [227]. Наличие сильного $sp-d$ обменного взаимодействия также является причиной сильного магнитооптического эффекта вблизи области запрещенной зоны сплавов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Этот экспериментально наблюдаемый результат также подтверждается данными численного моделирования из первых принципов, полученных в работе [228].

При снижении давления P буферного кислорода в вакуумной камере наблюдалось уменьшения коэффициента пропускания образцов пленок $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$, что можно объяснить существенным увеличением поглотительной способности излучения дефектами типа кислородных вакансий. На рисунке 47 представлены спектры пропускания пленок $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$, полученных при значениях давления буферного кислорода в вакуумной камере в диапазоне от 4×10^{-6} Торр до 5×10^{-3} Торр.

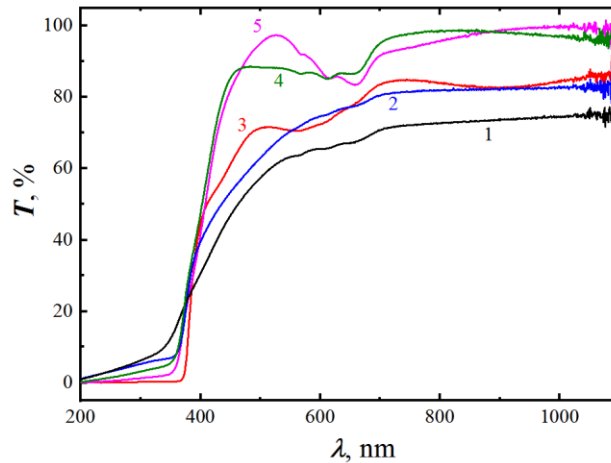


Рисунок 47 – Спектры пропускания пленок $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$, полученных при различных давлениях кислорода P , Торр: 1 – 4×10^{-6} , 2 – 5×10^{-6} , 3 – 6.5×10^{-6} , 4 – 5×10^{-4} , 5 – 5×10^{-3}

3.1.4 Транспортные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

3.1.4.1 Транспортные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ в зависимости от вакансий кислорода

В результате исследования эффекта Холла в тонких пленках $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$, выполненных при комнатной температуре, было установлено, что пленки обладают электронным типом проводимости, причем концентрация электронов n в них сильно уменьшается (от $1.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $5.9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) с ростом давления кислорода в диапазоне от 4×10^{-6} Торр до 5×10^{-3} Торр (рисунок 48). Очевидно, что столь высокая концентрация электронов в образцах, полученных в низкообогащенной кислородом атмосфере, обусловлена высокой плотностью вакансий кислорода V_O [227]. Из рисунка 48 видно, что увеличение давления кислорода в камере приводит к существенному снижению плотности вакансий кислорода V_O в пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, а их химический состав стремится к стехиометрии. При этом подвижность электронов μ в пленках возрастает на два порядка от 0.32 до $22.5 \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ в диапазоне давлений кислорода в ростовой камере от 4×10^{-6} Торр до 1×10^{-3} Торр (рисунок 48).

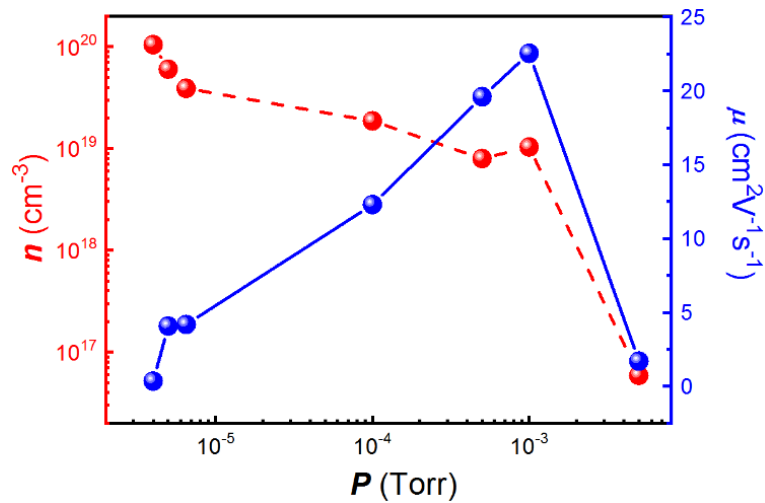


Рисунок 48 – Зависимости концентрации электронов n (красный цвет) и их подвижности μ (синий цвет) в пленках $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$ от давления буферного кислорода в вакуумной камере

Этот эффект можно объяснить снижением рассеяния электронов дефектами и захватом ловушками типа вакансий кислорода. Однако, при дальнейшем увеличении давления кислорода в ростовой камере до $P=5 \times 10^{-4}$ Торр подвижность электронов μ снижается, что, скорее всего, объясняется сильным фазовым расслоением пленок, вытекающим из данных рентгеноструктурного анализа, в частности, связанным с образованием кубической фазы типа Co_3O_4 , либо ZnCo_2O_4 . Стоит отметить, что толщина исследуемых образцов, полученных при давлении кислорода в ростовой камере в диапазоне от 4×10^{-6} до 1×10^{-4} Торр составляла от 70 нм до 270 нм, и уменьшалась до 130 нм при значении $P=5 \times 10^{-4}$ Торр.

Температурные исследования проводимости тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученных в обедненной кислородом среде, выявили типичную монотонно спадающую с ростом температуры зависимость продольного сопротивления R_{xx} . На рисунке 49 приведена температурная зависимость продольного сопротивления R_{xx} образца $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$, полученного при давлении кислорода в камере $P=5 \times 10^{-6}$ Торр. Из рисунка видно, что сопротивление образца незначительно увеличивается с уменьшением температуры (≈ 1.5 раза при понижении T от 300 до 5 К), что очень

похоже на температурное поведение металл-диэлектрических нанокомпозитов на металлической стороне перколяционного перехода [229, 230 Аронзон].

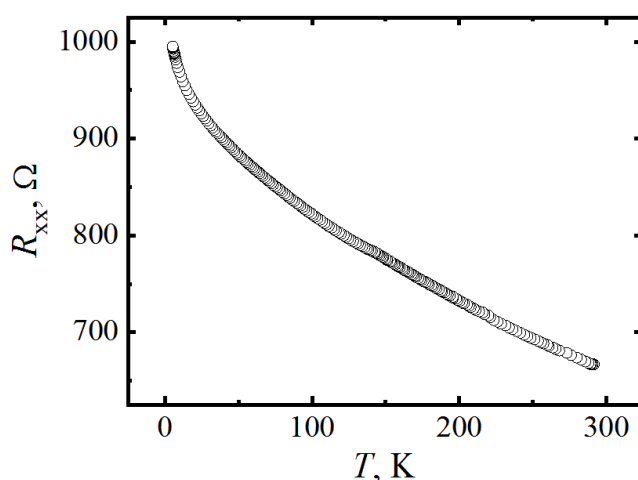


Рисунок 49 – Температурная зависимость продольного сопротивления $R_{xx}(T)$ пленки $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$ ($d=130$ нм), полученной при давлении 5×10^{-6} Торр

3.1.4.2 Транспортные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ в зависимости от концентрации кобальта

Предыдущие исследования транспортных свойств показали, что пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ имеют электронный тип проводимости, причем с ростом давления кислорода в ростовой камере концентрация электронов n в них уменьшается более чем на три порядка. В данном разделе рассмотрим влияние концентрации кобальта x в тонких пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ на их транспортные свойства.

На рисунке 50 представлены зависимости концентрации n , подвижности μ электронов и удельного сопротивления ρ тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ от содержания в них кобальта x . Аппроксимация экспериментальных значений концентрации электронов в исследуемом диапазоне x показало экспоненциальное уменьшение n с ростом содержания кобальта в пленках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$. Такая зависимость связана с увеличением энергии ионизации донорных состояний вследствие увеличения энергии обменного взаимодействия между электронами на донорных состояниях и электронами d -оболочки ионов кобальта [231]. Однако, теоретические оценки [232,

233] показали, что энергетические уровни ионов Co залегают глубоко в запрещенной зоне оксида цинка и не могут быть термически активированы и, следовательно, участвовать в проводимости (давать электроны проводимости). Этот факт хорошо согласуется с ранее выдвинутым предположением о природе высокой концентрации электронов в исследуемых образцах, полученных в слабо обогащенной кислородом атмосфере, связанной с высокой плотностью вакансий кислорода V_O .

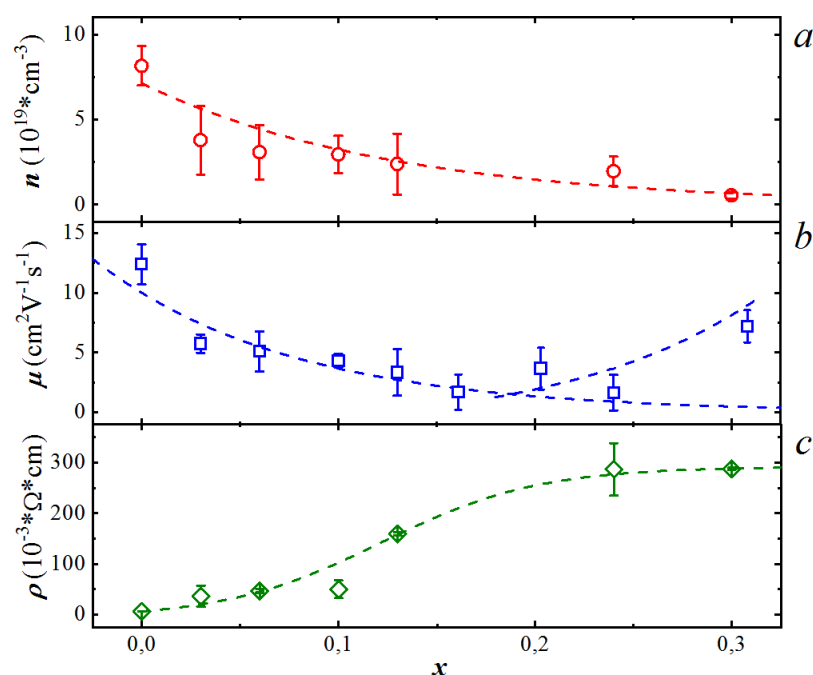
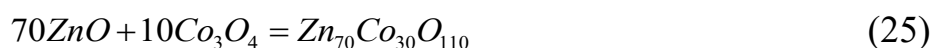


Рисунок 50 – Зависимости концентрации (a), подвижности (b) электронов и удельного сопротивления (c) в тонких пленках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ от содержания кобальта

Известно, что широкозонные полупроводники со структурой вюрцит обладают достаточно низкой подвижностью носителей заряда [234], а высокая плотность вакансий анионов в нестехиометрических пленках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ порождает дополнительные внутрикристаллические поля, приводящие к уменьшению подвижности носителей заряда. Зависимость подвижности μ носителей заряда от концентрации кобальта x в пленках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ представлена на рисунке 50b. Из рисунка видно, что подвижность экспоненциально убывает ($\mu=10 \times \exp(-0.1 \times x)$) при увеличении концентрации кобальта вплоть до 24 ат.%, что можно объяснить

деформацией кристаллической решетки. Однако, при дальнейшем увеличении содержания кобальта до 30 ат.% наблюдается рост подвижности. Вероятно, этот факт связан с технологической особенностью изготовления мишеней, из которых получают исследуемые образцы. Синтез мишеней осуществляется из порошков ZnO и Co₃O₄, поэтому увеличение доли Co₃O₄ приводит к росту содержания кислорода при одинаковой массе мишени. Например, в мишени с содержанием кобальта 45 ат.% концентрация кислорода на 10 % выше, чем в чистой мишени ZnO:



Возрастание кислорода в мишени, в свою очередь, приводит к его увеличению в пленках, что делает более совершенным их кристаллическую структуру и стехиометрию. Вследствие этого наблюдается увеличение подвижности электронов μ в тонких пленках Zn_{1-x}Co_xO_y. Об этом также свидетельствует возросшее пропускание в образце Zn_{0.7}Co_{0.3}O_y, представленное на рисунке 51. Приближение к стехиометрическому составу пленок Zn_{1-x}Co_xO_y также является причиной экспоненциального снижения концентрации электронов с ростом содержания кобальта.

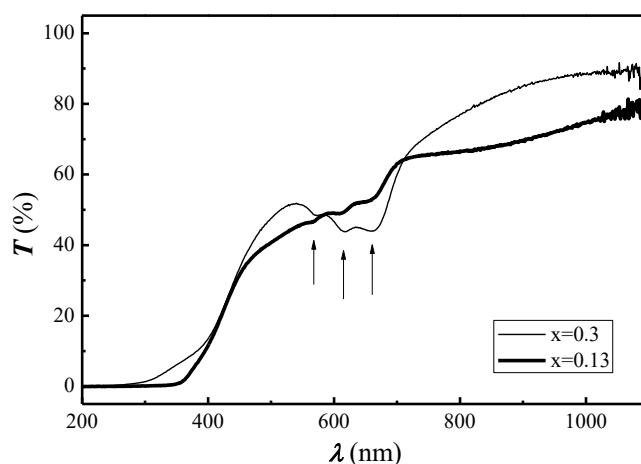


Рисунок 51 – Спектры пропускания пленок Zn_{1-x}Co_xO_y (x=0.13, 0.3)

Удельное сопротивление ρ пленок Zn_{1-x}Co_xO_y при увеличении концентрации кобальта возрастает, достигая насыщения при x=0.24 (рисунок 50с). Это связано с

увеличением содержания кислорода и окислением металлической фазы, как было показано выше.

3.1.5 Магнитные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Для анализа особенностей магнитного упорядочения кислород обеднённых пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ наряду с исследованиями намагниченности был изучен вклад аномальной компоненты в холловское сопротивление, который, как известно, указывает на наличие спиновой поляризации носителей заряда [235]. Известно, что в магнитных материалах холловское сопротивление R_H определяется суммой нормальной и аномальной компонент эффекта Холла:

$$R_H d = \rho_H = R_0 B + R_s M, \quad (26)$$

где d – толщина слоя магнитного материала, R_0 – константа нормального эффекта Холла, обусловленного силой Лоренца, пропорционального магнитной индукции B , а $R_s \propto (\rho_{xx})^\alpha$ – константа аномального эффекта Холла (АЭХ), определяемая спиновой поляризацией носителей и пропорциональная намагниченности M . Показатель степени $\alpha=1$ в случае “skew-scattering” механизма АЭХ и $\alpha=2$ для “intrinsic” и “side-jump” механизмов [235, 236].

Согласно уравнению (26) в сильных полях в условиях насыщения намагниченности зависимость $R_H(B)$ линейна и определяется нормальной компонентой эффекта Холла, знак которой в нашем случае отрицательный и соответствует электронному типу проводимости. Величина нормальной компоненты эффекта Холла находилась путем подгонки линейной зависимостью кривых $R_H(B)$ в полях ≥ 0.7 Тл. Вычитая затем из полного холловского сопротивления $R_H(B)$ нормальную компоненту эффекта Холла, находилось сопротивление R_H^a , определяемое только вкладом АЭХ.

Полевая зависимость аномальной компоненты холловского сопротивления R_H^a для образца $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.2$), полученная при 5 и 77 К представлена на рисунке 52a и b, соответственно. На этих же рисунках для сравнения приведены

зависимости от поля магнитного момента M_Σ в данном образце в условиях, когда поле ориентировано вдоль пленки. Из представленных данных вытекает, что знак АЭХ для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.2$) является положительным так же, как и в сплошных пленках Co [237]. Это свидетельствует о том, что АЭХ в данном случае определяется, скорее всего, взаимодействием носителей заряда с кластерами Co (или ZnCo). Аналогичное поведение наблюдалось в двухфазных пленках GaMnSb [238], в которых знак АЭХ являлся положительным и имел место лишь при высокой концентрации носителей заряда, когда барьер Шоттки, окружающий кластеры MnSb , не препятствовал их взаимодействию с носителями заряда (в однофазных пленках GaMnSb АЭХ демонстрирует отрицательный знак [239]). Дело в том, что при достаточно высокой концентрации носителей заряда ширина барьера Шоттки становится меньше глубины проникновения волновой функции носителя заряда под этим барьером.

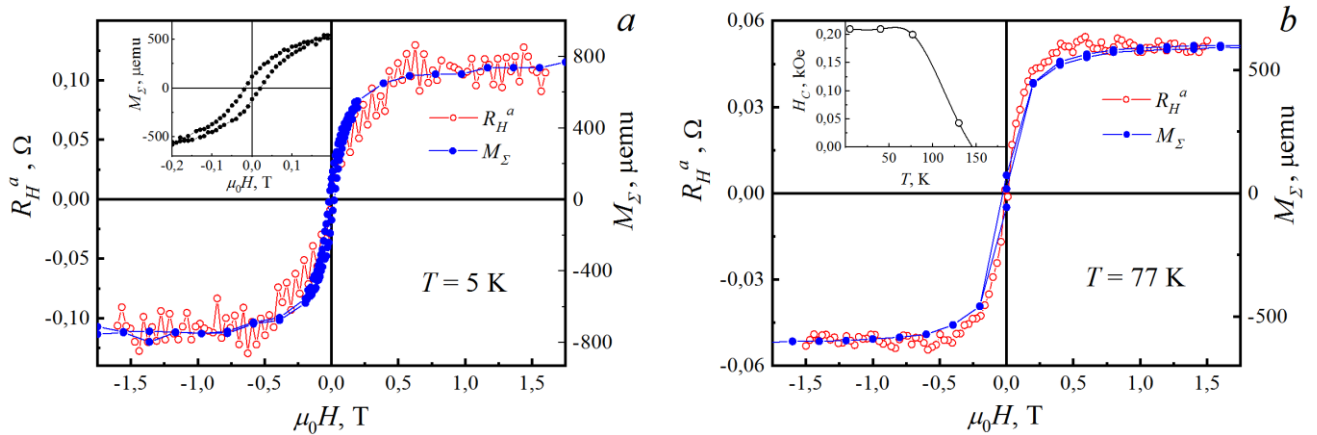


Рисунок 52 – Зависимости аномального холловского сопротивления R_H^a и магнитного момента M_Σ от магнитного поля B , полученные при 5 (a) и 77 К (b) для образца пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.2$) толщиной $d=130$ нм. Пленка получена при давлении кислорода в камере $P=5 \cdot 10^{-6}$ Торр. На вставке к рисунку 52a – магнитополевая зависимость магнитного момента при 5 К в увеличенном масштабе. На вставке к рисунку 52b – температурная зависимость коэрцитивной силы H_C , определенная из магнитополевой зависимости магнитного момента

Обращает на себя внимание также тот факт, что полевая зависимость намагниченности в целом совпадает с зависимостью $R_H^a(B)$, хотя направления магнитных полей относительно плоскости пленки в этих экспериментах разные (поле параллельно и перпендикулярно плоскости образца). В частности, в этом случае одинаковыми оказываются поля насыщения намагниченности (около 0.4 Тл). Такое поведение наблюдается обычно в металл-диэлектрических нанокompозитах на диэлектрической стороне перколяционного перехода, в которых отсутствует четко выделенная ось легкого намагничивания [240, 241]. При этом в полевой зависимости намагниченности $M_\Sigma(B)$ может проявляться небольшой гистерезис, что наблюдается в данном образце (см. вставку к рисунку 52a).

Температурная зависимость значения коэрцитивной силы H_C представлена на вставке рисунка 52b. Из рисунка видно, что ферромагнитное упорядочение наблюдается до температуры блокирования $T_b \approx 140$ К, выше которой, по-видимому, происходит переход к суперпарамагнитному поведению Co гранул.

Неожиданным оказалось поведение транспортных свойств тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ толщиной $d=60$ нм, в которых наблюдалась сильная гистерезисная зависимость продольного сопротивления R_{xx} от поля B , ориентированного перпендикулярно пленки (в образцах толщиной $d>100$ нм гистерезис в зависимости $R_{xx}(B)$ практически отсутствовал). Полевая зависимость продольного сопротивления $R_{xx}(B)$ для пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.2$) толщиной $d=60$ нм представлена на рисунке 53a. Видно, что магнетосопротивление является отрицательным. Такое поведение магнетосопротивления (МС) присуще гранулярным металлам в условиях спин-зависящего рассеяния носителей заряда, когда величина МС пропорциональна M^2 [240, 242]. Сопротивление в этом случае уменьшается при параллельной ориентации магнитных моментов гранул и максимально при $M=0$, т.е. в поле $H=H_C$ [240].

На рисунке 53b для сравнения показана также полевая зависимость магнитного момента $M_\Sigma(B)$, полученного для поля в плоскости пленки. Из

сравнения зависимостей $R_{xx}(B)$ и $M_\Sigma(B)$ видно, что коэрцитивное поле в гистерезисе $R_{xx}(B)$ достигает 2.4 кЭ, тогда как в намагниченности величина H_C не превышает 100 Э. Данное наблюдение, свидетельствует о перпендикулярном направлении магнитной анизотропии, который в металл-диэлектрических нанокompозитах часто связан со столбчатой их структурой [241] (с вытянутостью гранул вдоль оси роста пленки). Причиной такой структуры в этом случае могут являться механические напряжения, возникающие в тонких пленках в отсутствие буферных слоев из-за рассогласования решеток подложки и пленки. Отметим, что гистерезис зависимости $R_{xx}(B)$ для тонких образцов наблюдался вплоть до 130 К.

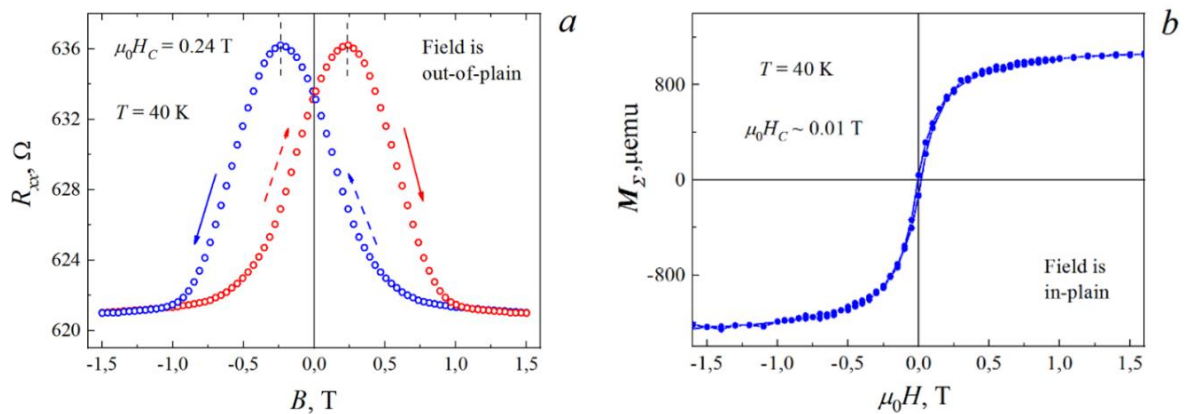


Рисунок 53 – Магнитополевые зависимости *a)* - продольного R_{xx} сопротивления в поле, перпендикулярном пленке и *b)* - магнитного момента M_Σ в поле, параллельном пленке, для образца $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.2$, $P=4 \cdot 10^{-6}$ Торр) толщиной $d=60$ нм. Температура измерений $T=40$ К. При более высоких температурах (77 К) амплитуда отрицательного магнетосопротивления и ширина гистерезиса уменьшаются в качественном согласии с температурной зависимостью коэрцитивной силы H_C , определенной из магнитополевой зависимости магнитного момента и показанной на вставке к рисунку 52*b*, хотя и остается на порядок большей

Магнитные свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ при увеличении концентрации легирующей примеси изменяются немонотонно. На рисунке 54 показаны полевые зависимости намагниченности тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ с

концентрацией кобальта от 0 до 30 ат.%. после вычитания вкладов магнитного момента подложки и держателя образцов.

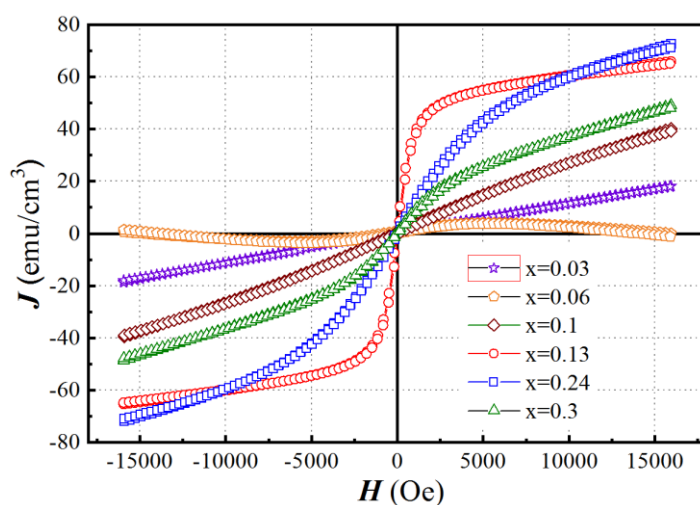
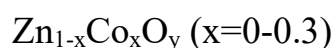


Рисунок 54 – Полевые зависимости намагниченности тонких плёнок



Как видно из рисунка, образцы с содержанием кобальта $x=0$; 0.03 и 0.1 являются парамагнитными. Наибольший ферромагнитный сигнал имеет тонкая плёнка $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_y$, значение намагниченности насыщения, для которой J_s составляет 55 Эме/см^3 , а коэрцитивной силы H_c – 26 Э. Остальные исследуемые образцы обладают слабым ферромагнетизмом при комнатной температуре. Уменьшение намагниченности насыщения J_s в исследуемом диапазоне магнитных полей объясняется суммарным вкладом ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения в образцах. Ферромагнитный отклик обусловлен кластерами металлического кобальта [242], в то время, как антиферромагнетизм связан с образованием оксида кобальта (II, III) в процессе окисления нанокластеров Co, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Дальнейшее увеличение содержания кобальта в мишени (а соответственно и кислорода), начиная с $x=0.1$, приводит к увеличению количества антиферромагнитных кластеров Co_3O_4 в тонких плёнках, что в свою очередь ослабляет ферромагнитный сигнал.

3.1.6 Магнитооптический эффект Керра в тонких пленках $Zn_{1-x}Co_xO_y$

Исследования экваториального эффекта Керра (ЭЭК) проводились для тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$, имеющих наиболее сильные магнитные сигналы. Полевые зависимости ЭЭК образцов, полученные при комнатной температуре, имеют линейный вид.

Также были получены спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ при комнатной температуре и постоянной напряжённости магнитного поля ($H = 0,3$ Тл). Из зависимостей на рисунке 55а видно, что наименьший магнитооптический (МО) отклик имеет образец $Zn_{0,9}Co_{0,1}O_y$, а наибольший - $Zn_{0,87}Co_{0,13}O_y$, что согласуется с данными магнитных исследований, при этом характер спектральных зависимостей этих образцов схож, что свидетельствует о схожести их фазового состава и структуры ($ZnO_{(вюрц)}$; $Co_{(гекс)}$). Тонкие плёнки $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ ($d = 170$ нм) и $Zn_{0,7}Co_{0,3}O_y$ имеют меньшие МО сигналы по сравнению с сигналом образца $Zn_{0,87}Co_{0,13}O_y$. Синий сдвиг МО спектра образца $Zn_{0,7}Co_{0,3}O_y$ относительно спектра $Zn_{0,87}Co_{0,13}O_y$ обусловлен изменением фазового состава плёнки ($Co_{(гекс)} \rightarrow Co_3O_{4(куб)}$). Форма спектральной кривой ЭЭК для плёнки $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ значительно отличается от формы спектров других легированных плёнок как в инфракрасном, так и в ультрафиолетовом диапазонах длин волн. Это может быть связано с её меньшей толщиной ($d = 170$ нм), а также с меньшим размером ОКР (Таблица 3).

На рисунке 55b показано, что МО спектры плёнок $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ разной толщины имеют схожий вид, что связано с одинаковым фазовым составом плёнок ($ZnO_{(вюрц)}$; $Co_{(гекс)}$; $Co_3O_{4(куб)}$). Спектральный сдвиг интерференционных экстремумов МО в красную область обусловлен увеличением толщины образцов. Для всех плёнок состава $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ показатели преломления и методика МО измерений одинаковые. Таким образом, установлено, что амплитуда МО сигнала возрастает с увеличением намагниченности образцов $Zn_{1-x}Co_xO_y$, а спектральные свойства зависят от их толщины [243].

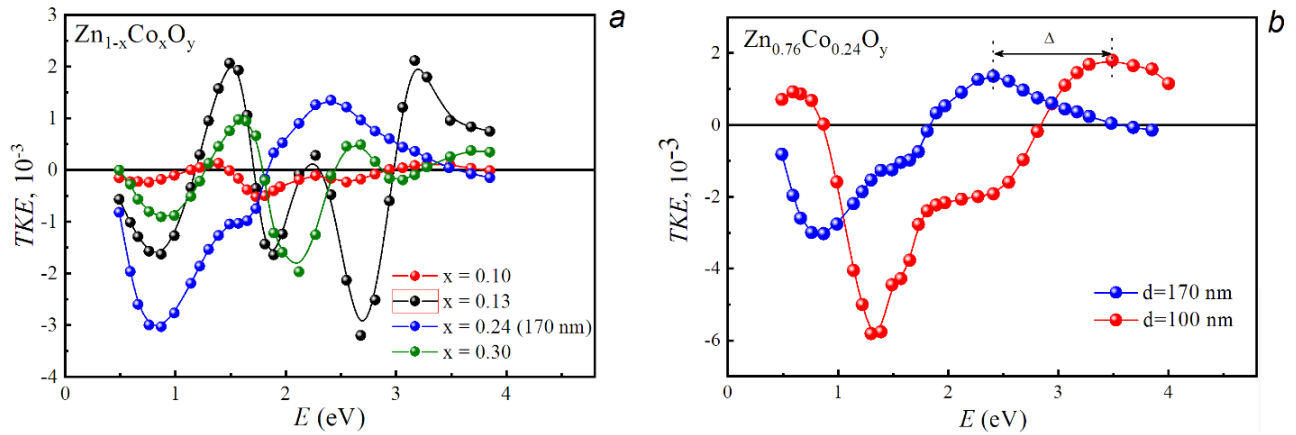


Рисунок 55 – Спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок (a) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при $x=0.10; 0.13; 0.24$ ($d=170$ нм); 0.30 ; (b) $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{O}_y$ толщиной $d = 10; 64; 100; 170$ нм

В работе Кулатова [228] были проведены численные расчеты из первых принципов (стандартный DFT) двух ячеек ZnO легированного Co. Расчеты функционала плотности выполнялись в пределах суперячейки (гексагональной элементарной ячейки типа вюрцит $2 \times 2 \times 2$), соответствующей 32 атомам. Два или четыре атома Co входили в суперячейку, которая также содержит вакансии Zn в качестве двойного акцептора. Замещающее легирование, при котором атомы Zn-хозяина заменяются атомами Co, проиллюстрированы на рисунке 56. Таким образом, обе концентрации Co в расчетах $x=0,14$ и $0,28$ соответствуют экспериментальным значениям. Для расчетов применялись следующие параметры решетки для ZnO $a_0 = 3,26$ Å, $c_0 = 5,22$ Å и $u_0 = 0,384$ [244].

Полная разность энергий между ферромагнитными (ФМ) и антиферромагнитными (АФМ) коллинеарными упорядочениями была рассчитана стандартным методом DFT для обеих концентраций кобальта, чтобы найти основное состояние в ZnO:Co. Поскольку правильная ширина запрещенной зоны очень важна для предсказания транспортных и оптических свойств, особое внимание было уделено обменному потенциалу, действующему на электроны. Для этого был использован модифицированный потенциал Бекке-Джонсона (МБД) [245], который очень хорошо имитирует поведение орбитально-зависимого

потенциала. Потенциал МБД локально зависит от электронной плотности, и его использование в сочетании с L(S)DA-корреляцией обеспечивает правильный расчет запрещенной зоны для полупроводников и диэлектриков, которые хорошо согласуются с экспериментом. Магнитооптический поперечный эффект Керра в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ с концентрациями кобальта $x=0,14$ и $0,28$ с вакансиями Zn рассчитан в рамках релятивистского метода WIEN2k [246], учитывающего эффект спин-орбитальной связи и обменно-корреляционный потенциал МБД.

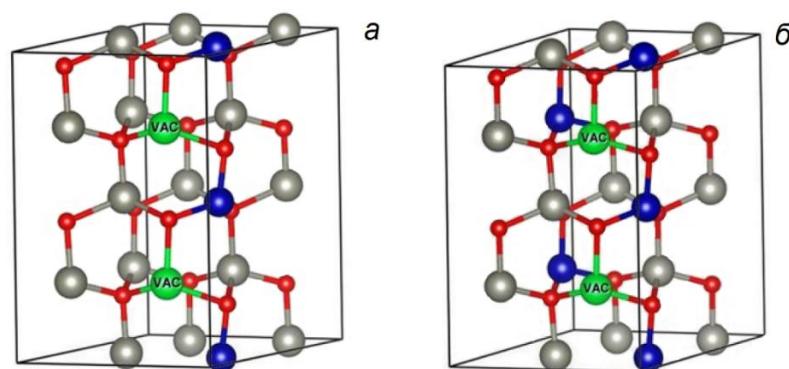


Рисунок 56 – Суперячейка $2 \times 2 \times 2$ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ для $x=0,14$ (а) и для $x=0,28$ (б). Серые шары – это атомы Zn, красные – O, синие – Co, зеленые – вакансии Zn. Обе структуры ненапряжены

Оптимизация положения всех атомов в суперячейке показывает, что в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,14$ и $0,28$) длина связи Co-O уменьшается на $\sim 10\%$ в z-направлении и на $\sim 9\%$ в xy-плоскости по сравнению с неосевым случаем. Установлено, что релаксационные эффекты для связей Co-Zn невелики (максимальное удлинение $\sim 2\%$). Рассчитанная релятивистская МБД плотность состояний (ПС) для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,14$ и $0,28$) показана на рисунке 57. Видно, что $\text{ZnO}:\text{Co}$ при обеих концентрациях Co представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $0,4$ ($x=0,14$) и $1,1$ ($x=0,28$) эВ, соответственно. Основными характеристиками, показанными ПС является полное занятие большинства 3d-состояний Co, в то время как меньшая часть 3d-состояния Co частично занята и расположены внутри запрещенной зоны ZnO ($E_g(\text{ZnO}) \sim 3$ эВ).

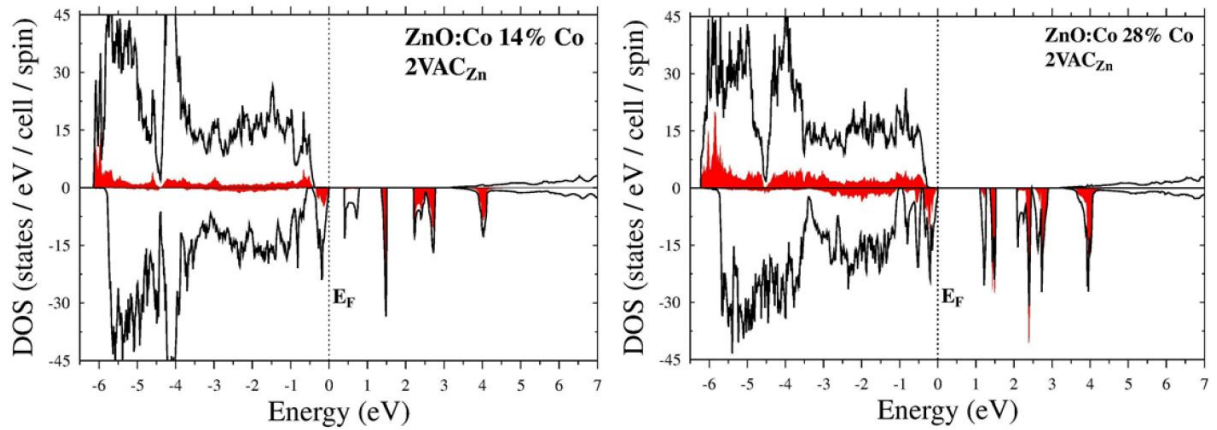


Рисунок 57 – Результаты численного моделирования методом релятивистского MBJ DOS с двумя вакансиями Zn в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ для $x=0,14$ (слева) и для $x=0,28$ (справа). Жирная линия – полная DOS, заштрихованная красная область – 3d Co частичная DOS, E_F – уровень Ферми

Таблица 4 - Разности АФМ и ФМ энергий ($\Delta(E_{\text{АФМ}}-E_{\text{ФМ}})$), суммарные ($M_{\text{ФМ}}$, $M_{\text{АФМ}}$) и локальные (в скобках) спиновые магнитные моменты в ФМ и АФМ фазах, m_{orb} -орбитальный магнитный момент в фазе ФМ

Концентрация атомов Co, ат.%	$\Delta(E_{\text{АФМ}}-E_{\text{ФМ}})$, мЭВ/ячейка	$M_{\text{ФМ}}$, μ_B/Co	$M_{\text{АФМ}}$, μ_B/Co	m_{orb} , μ_B/Co
14%	+30	5.0 (+2.92)	0.0 (± 2.91)	+0.035
28%	+24	4.0 (+2.82)	0.0 (± 2.90)	+0.043

Таким образом, ФМ порядок является стабильным магнитным состоянием при обеих концентрациях атомов Co (Таблица 4, 2-й столбец). Магнитный спиновый момент на ион Co^{2+} составляет $\sim 3 \mu_B$, в то время как орбитальный момент Co почти погашен и имеет положительный знак в соответствии с правилом Хунда. Известно [247], что ЭЭК определяется как магнитооптическими, так и оптическими параметрами среды. Величина ЭЭК, $\delta_p = (I(H) - I_0)/I_0$, представляет собой относительное изменение интенсивности отраженного света, вызванное намагничиванием образца во внешнем магнитном поле, направление которого поперечно плоскости падения света. ЭЭК, наблюдаемый при угле падения ϕ , может

быть выражена диагональной и недиагональной составляющими диэлектрической проницаемости в виде [247]:

$$\delta_p = 2 \sin 2\varphi \left(\frac{A}{A^2+B^2} \right) \varepsilon'_1 + \left(\frac{B}{A^2+B^2} \right) \varepsilon'_2 = a\varepsilon'_1 + b\varepsilon'_2 \quad (27)$$

где ε'_1 и ε'_2 - дисперсионная и поглощающая части недиагонального диэлектрического тензора $i\varepsilon'_{xy}$ соответственно, а $A=\varepsilon_2(2\varepsilon_1\cos^2\varphi-1)$ и $B=(\varepsilon_2^2-\varepsilon_1^2)\cos^2\varphi+\varepsilon_1-\sin^2\varphi$ - функции недиагональных компонент диэлектрического тензора ε_1 и ε_2 . Рассчитанные спектры ЭЭК демонстрируют некоторые экстремумы в видимой области спектра (рисунок 58).

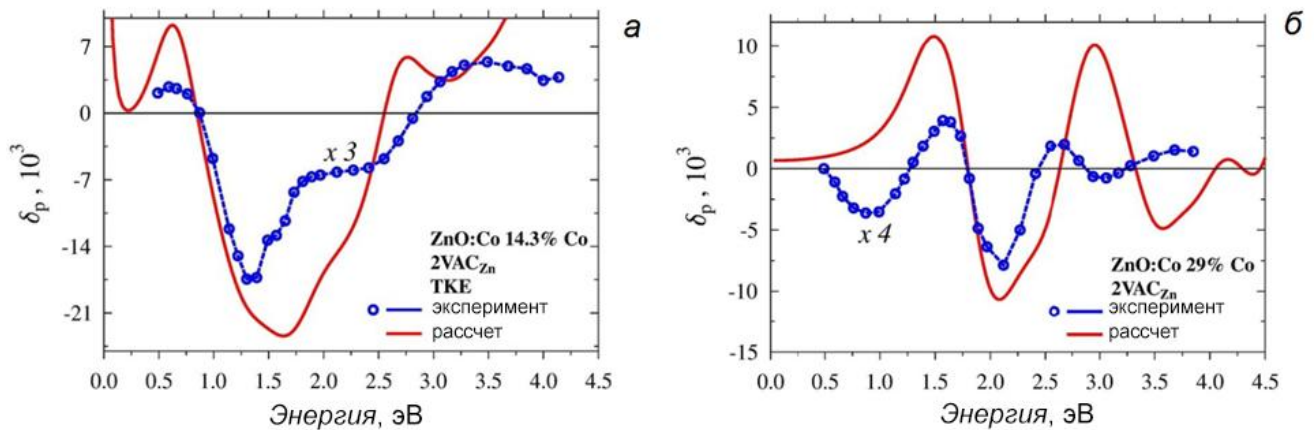


Рисунок 58 – Расчетный (красная линия) и экспериментальный (синие круги + ломаная линия [1]) ЭЭК в $Zn_{1-x}Co_xO$ для двух концентраций Co - 14% Co (а) и 28% Co (б)

Установлено, что энергетические положения расчетных резонансов МО в $Zn_{1-x}Co_xO$ с вакансиями O достаточно хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными спектрами ЭЭК [243], приведенными на (рисунок 55). Хотя магнитооптические свойства являются довольно сложной функцией диагональной и недиагональной составляющих тензора диэлектрической проницаемости, расчет дает четкое представление о его происхождении. Большие значения величины ЭЭК, наблюдаемые в $Zn_{1-x}Co_xO$, можно объяснить, как комбинацию диагональных и недиагональных компонент диэлектрической проницаемости, возникновением неосновных 3d-состояний Co внутри запрещенной зоны и большой спин-

орбитальной связью (рисунок 59а,б). Дополнительное усиление пиков ЭЭК вблизи значений энергии фотонов 1,5, 2,0 и 3,0 эВ вызвано плазменными резонансами при тех же энергиях, которые возникают в расчетном спектре потерь энергии электронов.

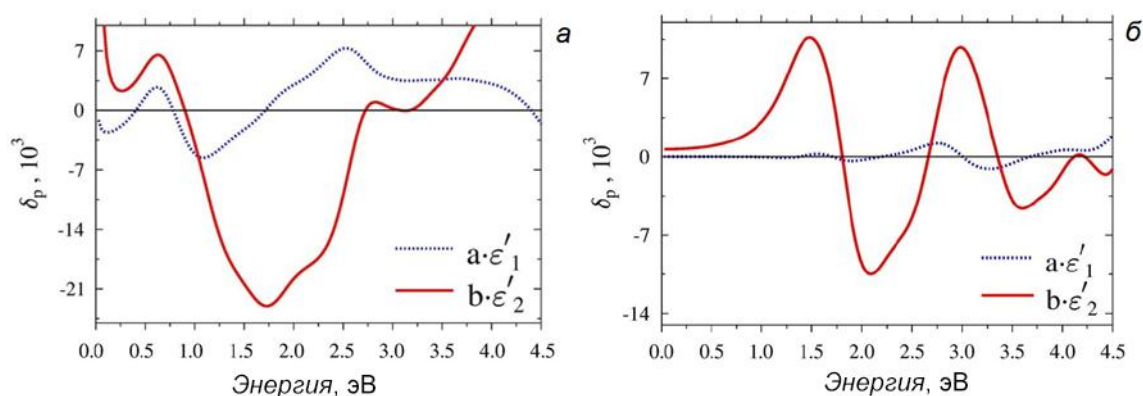


Рисунок 59 – Расчетные спектры составных компонент δ_p согласно уравнению (27) для концентрации Co $x=0.14\%$ (а) и $x=0.28$ (б). Угол падения излучения $\varphi=68^\circ$

3.2 Низкоразмерные магнитооптические гетероструктуры на основе ZnO

Транспортные свойства двумерного электронного газа в гетероструктурах MgZnO/ZnO уже были изучены для применения в транзисторах с высокой подвижностью электронов [248] и в устройствах с квантовым переносом спина [249]. Пространственное разделение носителей заряда в проводящих каналах и ионизованных примесей в барьерах структур с модулированным легированием позволяет значительно повысить подвижность первых. Увеличить расстояние между подвижными носителями и ионизованными примесями можно путем введения в барьеры нелегированных прослоек (спейсеров). В работе [250] было показано, что в структурах GaAs/AlGaAs с ростом толщины прослойки от 0 до 15 нм подвижность монотонно увеличивается. Поэтому целью данной работы было изучение влияния толщины нелегированной барьерной прослойки $d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ на транспортные свойства гетероструктур $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\delta\text{-Ni}/d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$ с δ -слоем Ni.

Методом импульсного лазерного осаждения на *c*-сапфировых подложках выращены гетероструктуры $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\delta\text{-Ni}/d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$ с δ -слоем Ni в диапазоне толщин d барьерной прослойки $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ от 0 нм до 15 нм. Абляция мишеней осуществлялась эксимерным KrF-лазером с частотой повторения импульсов 10 Гц и плотностью энергии лазерного излучения на мишени 4-4,2 Дж/см². Исходный вакуум в рабочей камере составлял $\sim 10^{-7}$ Торр. Подложки располагались на расстоянии 70 мм от мишени. Рост пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ осуществлялся при температуре подложки $T_s=450$ °C и давлении буферного кислорода 5 мТорр. Сначала на сапфировой подложке ориентации (0001) выращивался буферный слой ZnO толщиной 300 нм, который затем подвергался высокотемпературному отжигу муфельной печи с точностью $\Delta T = \pm 7$ °C.

Исследование морфологии поверхности буферных слоев ZnO методом атомно-силовой микроскопии показали, что шероховатость поверхности только что выращенных пленок составляет $R_z=5$ нм. Такая шероховатость поверхности буферных слоев ZnO обусловлена высокой плотностью дислокаций, вызванных рассогласованием параметров решетки в плоскости роста. Для уменьшения R_z и снижения плотности дислокаций тонкие пленки ZnO были подвергнуты высокотемпературному отжигу в атмосфере кислорода в диапазоне температур 700÷1100 °C. На рисунке 61а представлена морфология поверхностей, полученная методом атомно-силовой микроскопии, пленок ZnO, выращенных на сапфировых подложках и отожженных при температурах 800 °C и 1000 °C и соответствующие им поперечные профили поверхностей. Было установлено, что минимальная шероховатость поверхности ($R_z=1$ нм) достигается при температуре отжига 1000 °C [251].

Результаты исследований структурных свойств пленок методом рентгеновской дифракции показали, что полуширина пиков отражения $\Delta\theta$ вблизи узла решетки (002) буферных слоев составляет 0,225° (рисунок 60b). Высокотемпературный отжиг буферных слоев в атмосфере кислорода приводит к уменьшению полуширины пиков рентгеновского отражения почти на порядок (вплоть до $\Delta\theta=0,035^\circ$). Резкое уменьшение шероховатости поверхности R_z и

полуширины пиков рентгеновского отражения связано с уменьшением количества дефектов и, соответственно, с улучшением кристалличности пленок ZnO. В конечном итоге, рассогласование параметра кристаллической решетки пленок ZnO и $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ не превышало 0.66% [252].

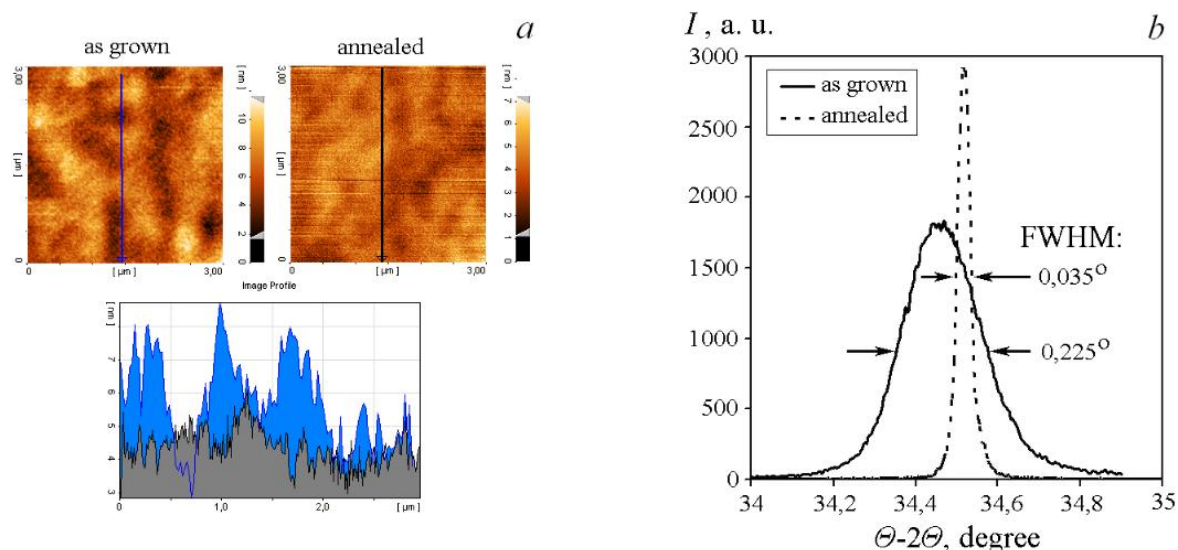


Рисунок 60 – Морфология поверхности (a) и рентгенограммы (b) пленок ZnO только что выращенной и отожженной

Далее на подготовленных буферных слоях ZnO выращивалась прослойка $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$, толщина которой варьировалась от 0 до 6 нм с шагом 1 нм, а в диапазоне от 2 до 4 нм с шагом 0.5 нм. Затем напылялся тонкий слой 3d-металла Ni толщиной 1.6 нм. После этого структура покрывалась слоем $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ толщиной 30 нм. Структуры были выращены с помощью металлических масок в виде креста Холла. Бислои Au(50 нм)/Ni(10 нм) напылялись в качестве омических контактов. На рисунке 61a приведено изображение полученных структур, а на рисунке 61b – зонная диаграмма полученных структур.

Были проведены исследования продольного сопротивления R_{xx} полученных структур $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\delta\text{-Ni}/d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$ при комнатной температуре. Зависимость сопротивления R_{xx} от толщины d прослойки $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ приведено на рисунок 61в. Из рисунка видно, что сопротивление R_{xx} структур экспоненциально уменьшается от 154,5 кОм до 21,4 кОм с увеличением толщины

прослойки d от 0 нм до 3 нм. Это связано с уменьшением рассеяния двумерных носителей заряда локальным электрическим полем, которое наводится примесными ионами δ -слоя Ni [253]. При дальнейшем увеличении толщины диэлектрической прослойки $d > 3$ нм значение сопротивления R_{xx} начинало экспоненциально возрастать. Это объясняется наличием других механизмов рассеяния, возможно связанных с неконтролируемыми примесями или с остаточным рассеянием на гетерогранице, которые становятся доминирующими при больших расстояниях до слоя ионов, а также уменьшением концентрации носителей на границе раздела при увеличении толщины прослойки d .

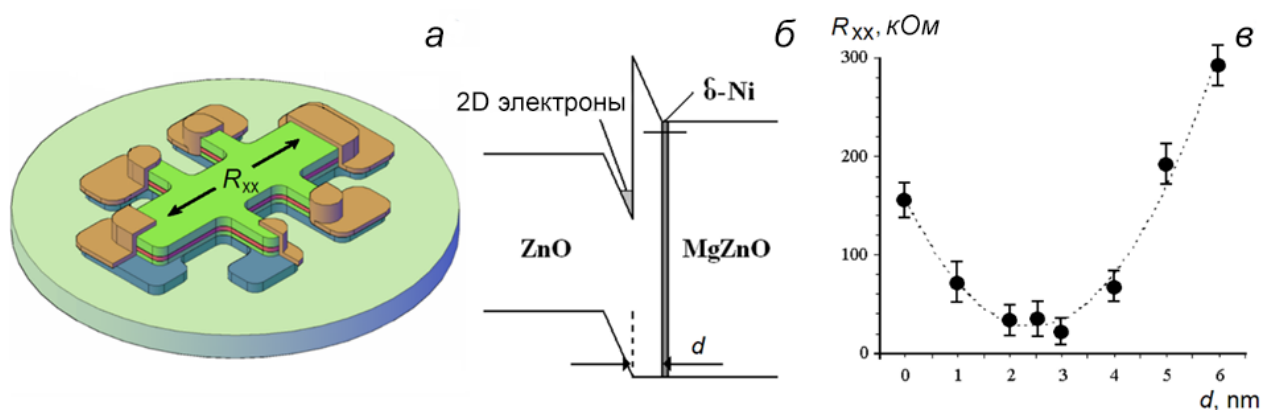


Рисунок 61 – Изображение (а) и зонная диаграмма (б) структур $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\delta\text{-Ni}/d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$. в - Зависимость продольного сопротивления R_{xx} полученных структур от толщины d прослойки $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ при комнатной температуре

Изучено влияние температуры термического отжига буферных слоев ZnO на их морфологию и структурные свойства. Было установлено, что продольного сопротивления R_{xx} исследуемых структур немонотонно зависит от толщины барьерной прослойки $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ с минимумом при $d=3$ нм.

3.3 Мемристивные структуры на основе ZnO:Co

В настоящее время мемристивный эффект обнаружен во многих бинарных оксидах и нитридах металлов. В данной работе мемристивные структуры на основе магнитного

полупроводника ZnCoO создавались методом импульсного лазерного осаждения с применением масочных технологий. Активная область мемристоров толщиной ~ 50 нм состоит из двух равных по толщине слоев – изолирующего стехиометрического по составу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ и проводящего $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с содержания кобальта $x=0,10-0,3$, синтезированных в атмосфере кислорода и условиях высокого вакуума соответственно. В качестве металлических электродов напылялись пленки золота. Массивы мемристорных структур двух конфигураций формировались по схемам, представленным на рисунках 62а,б. Мемристивные свойства исследовались методом циклических вольт-амперных характеристик. ВАХ такой структуры продемонстрировала мемристивный эффект при комнатной температуре.

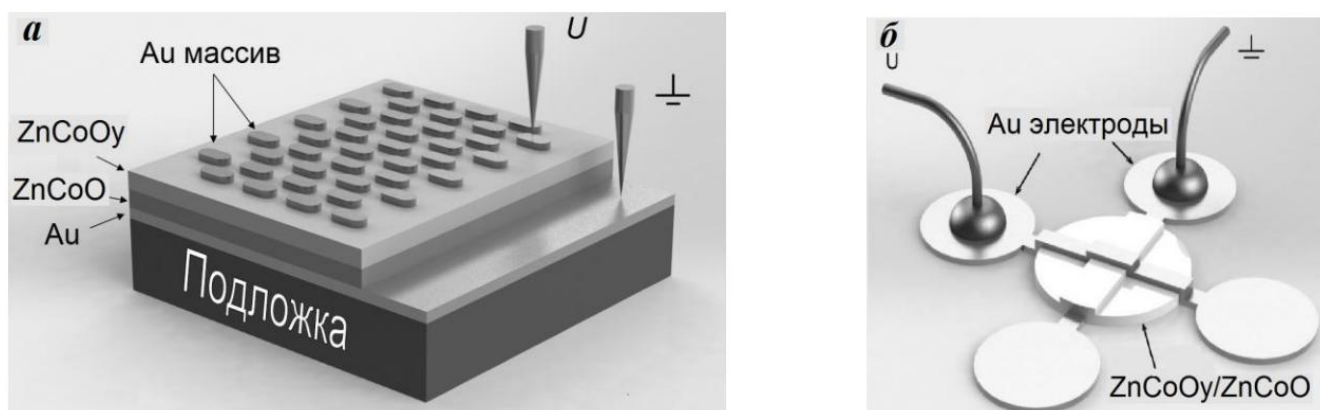


Рисунок 62 – 3d-модели массива мемристорных структур (а) и одиночного мемристора в схеме кросс-бар (б)

В случае кросс-бар структуры площадь мемристора составила $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. Как ранее было показано [243] для образцов с концентрацией Co 12 % наличия нанокристаллов Co в пленках $\text{Zn}_{0,88}\text{Co}_{0,12}\text{O}_y$ обнаружено не было. Циклические ВАХ структур при подаче импульсов амплитудой до 20 В представлены на рисунке 63а,б.

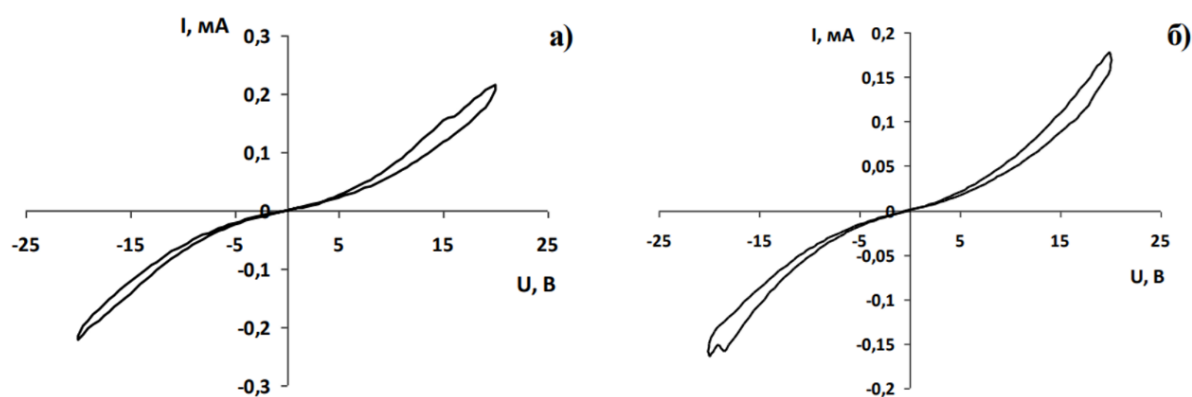


Рисунок 63 – Циклические ВАХ структуры $\text{Au/Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O/Au/Al}_2\text{O}_3$:

а) – первый цикл, б) – пятый цикл

Из рисунка видна повторяемость циклических ВАХ. Существует гистерезис при циклическом изменении напряжения, однако отношение сопротивлений $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ составляет $15,5 \text{ МОм}/12 \text{ МОм}=1,3$ при напряжении 17 В. Далее были сформированы массивы мемристивных структур на базе ZnO:Co с содержанием Co 20 % на сапфире с нижним золотым электродом. Нижний проводящий слой $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с дефицитом кислорода напыляли в вакууме. Верхний изолирующий слой $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ напыляли поверх проводящего при давлении кислорода в напылительной камере 30 мТорр. Верхние контактные площадки золота толщиной 100 нм напылялись через маску в виде массива овальных отверстий (рисунок 62а). Площадь каждого электрода мемристора $0,36 \text{ мм}^2$. На ВАХ, приведенных на рисунке 64, видно, что структура демонстрирует мемристивные свойства при подаче циклического напряжения амплитудой 2 В.

Структура демонстрирует мемристивные свойства при максимальном токе мемристора 300 мА. При напряжении около 0,5 В структура из высокоомного состояния (15 кОм) переходит в низкоомное состояние с сопротивлением 16 Ом. При напряжении 2 В происходит резкий переход в более проводящее омическое состояние (6,6 Ом), которое не изменяется при снижении напряжения до -2 В.

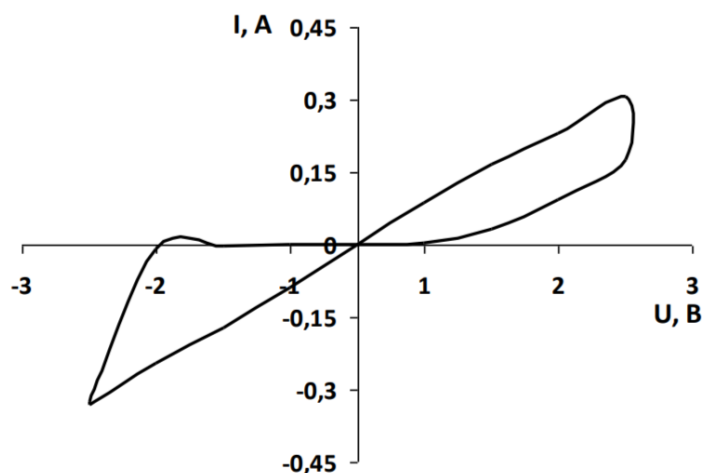


Рисунок 64 – ВАХ первого цикла мемристора $\text{Au}/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20% Co)

При напряжении -2 В происходит переход в высокоомное состояние (500 Ом), которое, однако, ниже исходного высокоомного состояния. По-видимому, по этой причине уже на четвертом цикле ВАХ практически становится линейной. Из пленок этого же состава $\text{ZnO}:\text{Co}$ с содержанием Co 20% были сформированы массивы мемристивных структур с гладким нижним золотым электродом. Получены ВАХ структур при подаче циклического напряжения до 2 В, демонстрирующие мемристивные свойства. Результаты представлены на рисунке 65.

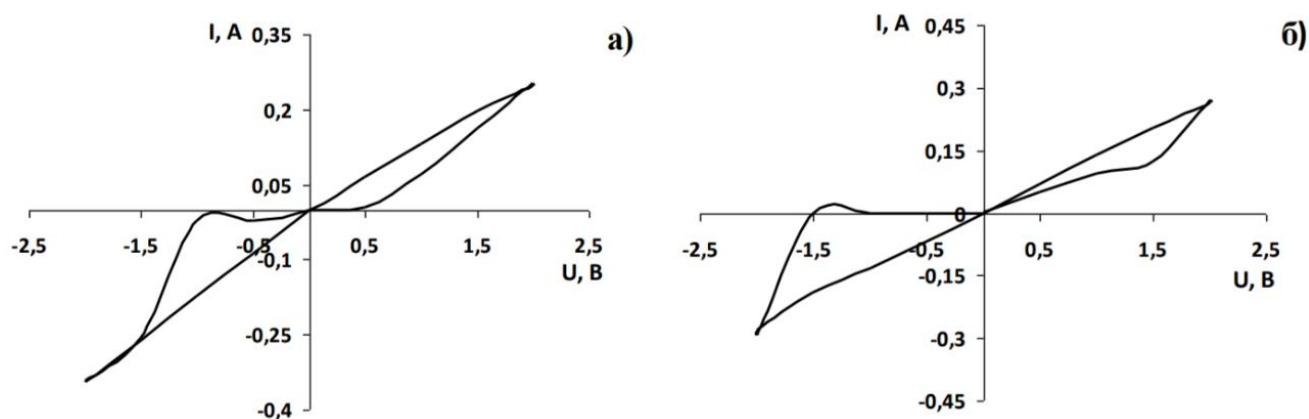


Рисунок 65 – Циклические ВАХ мемристора (20% Co) с верхним расположением проводящего слоя $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, где а) - первый, б) - шестой циклы

ВАХ структур демонстрируют повторяемость, несмотря на ток мемристора 250 мА. Далее были получены и исследованы массивы мемристоров $\text{Au}/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией Co 30%. Результаты измерения ВАХ мемристора представлены на рисунке 66. На циклической кривой ВАХ при положительном смещении наблюдается переход из высокоомного 20 МОм в более низкоомное состояние 10 МОм. Однако гистерезис переключения выражен слабо. Структура $\text{Au}/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием Co 45 % и удельным сопротивлением проводящего слоя $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 3×10^{-2} Ом $\times$ см, сформированная при таких же условиях, демонстрирует линейную ВАХ.

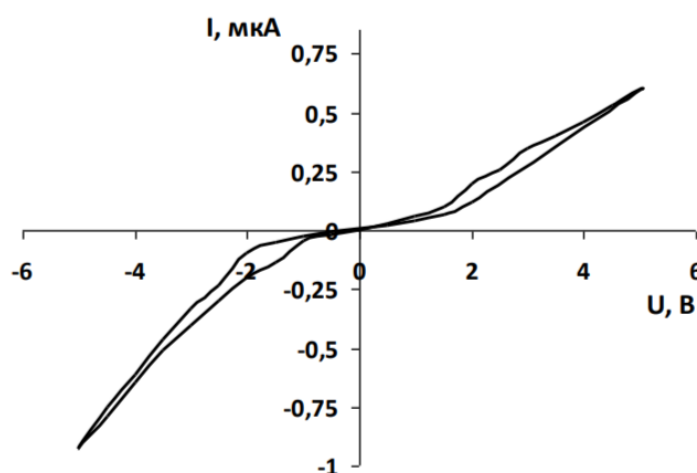


Рисунок 66 – Циклическая ВАХ мемристора $\text{Au}/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y/\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30 % Co)

Впервые была изучена температурная зависимость вольт-амперной характеристики мемристивных структур (рисунок 67). Было установлено, что величина тока и площадь кривой ВАХ, определяющие величину мемристивного эффекта значительно увеличиваются при повышении температуры.

Следует отметить, что такое температурное поведение проводимости характерно для металлов и в данном случае обусловлено нанокластерами металлического кобальта в обеднённых кислородом пленках $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_y$ [243]. При достаточно высокой концентрации Co ($> 16\%$) нанокластеры могут образовывать проводящие нити [253], которые обеспечивают металлическую проводимость в

температурной зависимости от ВАХ. Разрывающиеся химические связи нанокластеров металлов под воздействием внешнего электрического поля образуют лавины, и этот эффект сильнее проявляется при низкой температуре.

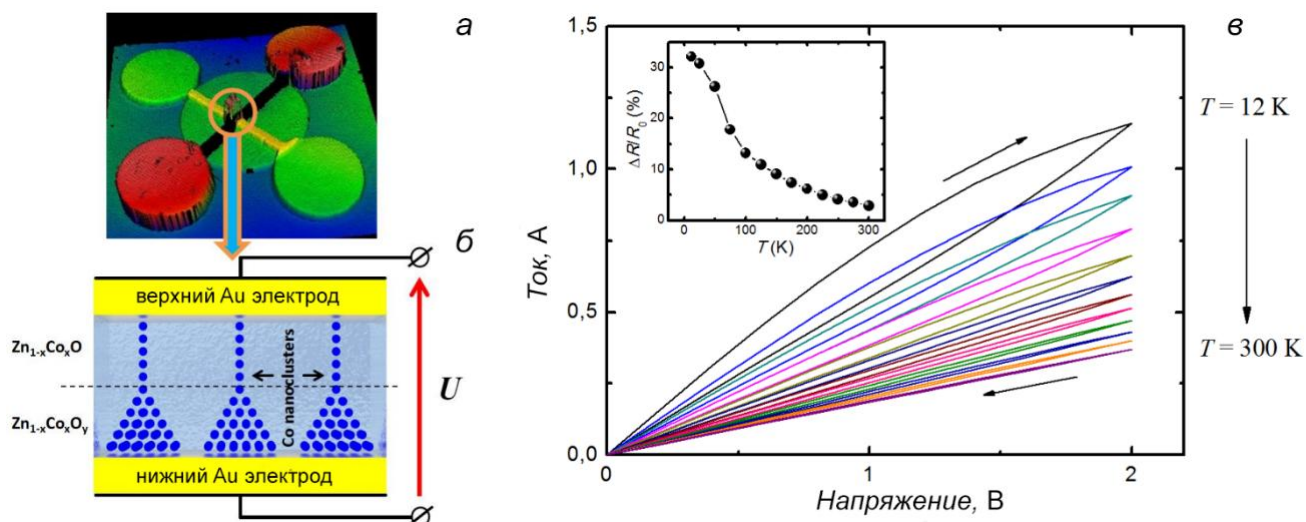


Рисунок 67 – 3d-изображение (а), профиль поперечного сечения (б) и вольтамперная характеристика в зависимости от температуры (в) двухслойного мемристора на основе $Zn_{0.7}Co_{0.3}O$. Вставка – изменение сопротивления в зависимости от температуры

Таким образом, методом импульсного лазерного осаждения с применением масочных технологий были получены продемонстрированы мемристивные свойства тонкопленочных структур $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$ на сапфировых подложках с различной концентрацией кобальта в пленках. Площадь структур составляла 0.36 или 0.01 мм². Установлено, что поведение ВАХ полученных мемристивных структур существенно зависит от концентрации кобальта и от площади структуры.

3.4 Результаты и выводы

Представлены результаты комплексного исследования структурных, магнитных и магнитооптических свойств пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ толщиной 10-262 нм

($x=0-0.45$), выращенных на подложках *c*-сапфира методом импульсного лазерного осаждения. Выявлено, что образцы $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ охраняют структуру вюрцит с параметрами решетки: $a=3.2495 \text{ \AA}$, $c=5.2329-5.2485 \text{ \AA}$ вплоть до концентрации кобальта 30 ат.%. Методом рентгеноструктурного анализа тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ было обнаружено наличие в них фазы металлического кобальта гексагональной структуры, строго ориентированной вдоль оси *c* роста пленок. При увеличении концентрации кобальта доля этой фазы уменьшается, за счет ее окисления и образования Co_3O_4 кубической структуры. Намагниченность пленок изменяется немонотонно с увеличением содержания кобальта, что можно объяснить окислением металлических нанокластеров кобальта вследствие увеличения кислорода в мишенях.

Установлено, что амплитуда магнитооптического сигнала при ЭЭК возрастает с увеличением намагниченности образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, а спектральные свойства зависят от их толщины. Методом численного моделирования из первых принципов было показано, что большие значения величины ЭЭК, наблюдаемые в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, объясняется комбинацией диагональных и недиагональных компонент тензора проводимости, возникновением неосновных 3d-состояний Co внутри запрещенной зоны и большой спин-орбитальной связью.

Пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученные в условиях низкого давления буферного кислорода ($\sim 10^{-6}$ Торр), вследствие большого содержания донорных вакансий кислорода имеют электронную проводимость с концентрацией носителей вплоть до 10^{20} см^{-3} . Ферромагнетизм в намагниченности и аномальном эффекте Холла в таких образцах начинают проявляться при температурах выше 100 К. Знак АЭХ в пленках оказался положительным и противоположным знаку нормального эффекта Холла, что указывает на кластерную природу ферромагнетизма пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Таким образом, показано, что кислородные вакансии существенно влияют на магнитные и транспортные свойства тонких пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$.

В тонких слоях $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.2$) толщиной $d=60$ нм выявлен сильный гистерезис в магнетосопротивлении для поля, ориентированного перпендикулярно плоскости пленок, что указывает на их перпендикулярную магнитную

анизотропию. Такая анизотропия, вызвана «вытянутостью» кластеров металлического кобальта вдоль оси роста пленок из-за напряжений в них, усиливает их ферромагнетизм.

Были разработаны и получены магнитоуправляемые структуры $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\delta\text{-Ni}/d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$ с двумерным электронным газом. Показано, что оптимальное (наименьшее) значение сопротивления в такой структуре достигается при толщине диэлектрической прослойки $d\text{-Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$ равной 3 нм. Разработан и создан двухслойный мемристор на основе магнитного полупроводника $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}$. Продемонстрирован эффект резистивной памяти в такой структуре, величина которого существенно возрастает с уменьшением температуры. Полученные результаты важны для приложений спинтроники, и могут быть применены, например, в устройствах записи информации и в фотонных устройствах нового поколения.

ГЛАВА 4. УСИЛЕНИЕ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНИСЦЕНЦИИ В ПЛАЗМОННЫХ И НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

В главе приведены результаты исследований люминесценции тонких пленок $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$, экситонная полоса излучения которых спектрально зависит от содержания кадмия. Продемонстрированы квантоворазмерные эффекты и оптически возбужденное стимулированное экситонное излучение в двумерных периодических гетероструктурах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$. Определены времена жизни двумерных экситонов в таких структурах. Разработан метод синтеза плазмонных наночастиц на основе благородных металлов с заданными размерами. Показано усиление экситонной люминесценции в тонких пленках и наностержнях ZnO , покрытых наночастицами серебра за счет поверхностного плазмонного резонанса.

4.1 Усиление экситонной люминесценции в двумерных гетероструктурах

4.1.1 Люминесцентные свойства тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Возможность люминесцировать в видимой области спектра обеспечивает тройной раствор $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. В этом случае частичное замещение катиона Zn на Cd приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g тройного раствора $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [254]. Однако, достаточно большая разница между ионными радиусами Cd^{2+} (0.97 Å) и Zn^{2+} (0.6 Å) не позволяет ожидать высокой растворимости кадмия в оксиде цинка с кристаллической структурой вюрцит. Более того, оксид цинка имеет гексагональную кристаллическую структуру вюрцит, а оксид кадмия кубическую, поэтому рост тонких пленок тройного раствора $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ со структурой вюрцит во всем диапазоне значений x не представляется возможным [255].

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных получению и исследованию физических свойств тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, температурная динамика люминесценции данного оптического

материала почти не изучалась. Поэтому целью нашей работы было получение тонких пленок тройного раствора $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в широком диапазоне концентраций кадмия и исследование их люминесцентных свойств в диапазоне температур от 10 К до 325 К.

Тонкие (300 нм) пленки $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ были получены методом импульсного лазерного осаждения из керамических мишеней. Для изготовления керамических мишеней использовались порошки ZnO и CdO высокой чистоты (99.999%). Была изготовлена серия смесей порошков $(\text{CdZn})\text{O}$ с содержанием CdO до 35 ат.%. Полученные смеси порошков прессовались в таблетки, и затем отжигались в течение 2 часов при температуре 800 °С в атмосфере кислорода. В качестве подложек был использован сапфир с ориентацией (00.1) с эпитолировкой рабочей поверхности. Рост пленок осуществлялся при температуре подложки 450 °С и давлении кислорода в рабочей камере $5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Детали синтеза пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ описаны в работе [256].

Содержание Cd в пленках определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке ESCA 5700 (Physic Electronics). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок возбуждались непрерывным He-Cd лазером HCCL-15UM «Плазма» ($\lambda=325$ нм, $W=20$ мВт) в температурном интервале от 10 К до 325 К. Охлаждение образцов осуществлялось криогенной установкой замкнутого цикла CCS-150 «Janis». Регистрация спектров ФЛ проводилась с помощью спектрометра MS3504 фирмы «SOL Instruments» ($\Delta\lambda=0.06$ нм). Исследование морфологии, структурных и электрических характеристик пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ были проведены нами ранее и подробно описаны в работе [257].

Известно, что уширение линии излучения в твердом теле может быть, как однородным, так и неоднородным и к его возникновению приводят различные факторы. Например, однородное уширение возникает за счет взаимодействия атомов с фононами решетки и описывается функцией Лоренца. Неоднородное уширение возникает за счет случайного распределения частот атомных переходов. Например, если локальное электрическое поле кристалла случайным образом изменяется от точки к точке вследствие дефектов кристаллической решетки, то

благодаря эффекту Штарка [258] возникнут локальные сдвиги энергетических уровней, а вместе с ними и частот атомных переходов. Поскольку в настоящей работе обсуждаются преимущественно низкотемпературные спектры фотолюминесценции, то механизмом уширения пиков излучения, вызванного фононами решетки можно пренебречь. Поэтому далее мы будем рассматривать только неоднородное уширение, которое хорошо описывается функцией Гаусса:

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) \times \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (28)$$

где $I(\lambda_0)$ – интенсивность излучения в максимуме, σ – дисперсия.

На рисунке 63 приведены низкотемпературные (10 К) спектры фотолюминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ содержащих кадмий в диапазоне $x = 0.05 \div 0.3$. Для сравнения приведен спектр ФЛ пленки оксида цинка. Каждый спектр ФЛ был аппроксимирован функцией Гаусса (пунктирные линии). Было установлено, что донорно-связанный экситонный пик (D_0X) пленки чистого (неразбавленного) оксида цинка при низких температурах хорошо аппроксимируется одной кривой Гаусса, в то время как аппроксимация спектров ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.05-0.3$) возможна только суммой нескольких кривых Гаусса. Это связано как с более высоким кристаллическим совершенством пленки ZnO по сравнению с пленками $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, так и неоднородным распределением концентрации кадмия. Поэтому в спектре ФЛ пленки оксида цинка наблюдается только один «основной» пик, вызванный рекомбинацией экситона D_0X . Введение любой примеси (в данном случае кадмия) в полупроводник приводит к неизбежному возникновению дефектов и формированию дополнительных энергетических уровней вблизи дна зоны проводимости. По этой причине в спектрах ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ помимо экситонного пика наблюдаются несколько дополнительных. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что пленка $\text{Cd}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$ аморфная и спектр ФЛ не наблюдался во всем диапазоне исследуемых температур. Как видно из рисунка 63 увеличение содержания кадмия в диапазоне от 0 ат. % до 30 ат. % приводит к монотонному сдвигу экситонного пика ФЛ пленок

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в красную область спектра от 369.36 нм (3.357 эВ) до 540.86 нм (2.293 эВ), что свидетельствует о смещении фундаментального края поглощения. В спектрах ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с $x=0.15$ и 0.3 наблюдались пики с энергиями, превышающими значение экситонного пика. Это связано с неоднородным распределением кадмия в объеме этих пленок и, как следствие, наличием участков с меньшими концентрациями Cd. Необходимо отметить, что эти пики не наблюдались при комнатной температуре, а рентгеноструктурный анализ образцов [181] не позволяет выявить наличие других фаз. Возможно, постростовый высокотемпературный отжиг позволит достичь большей однородности по составу пленки $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

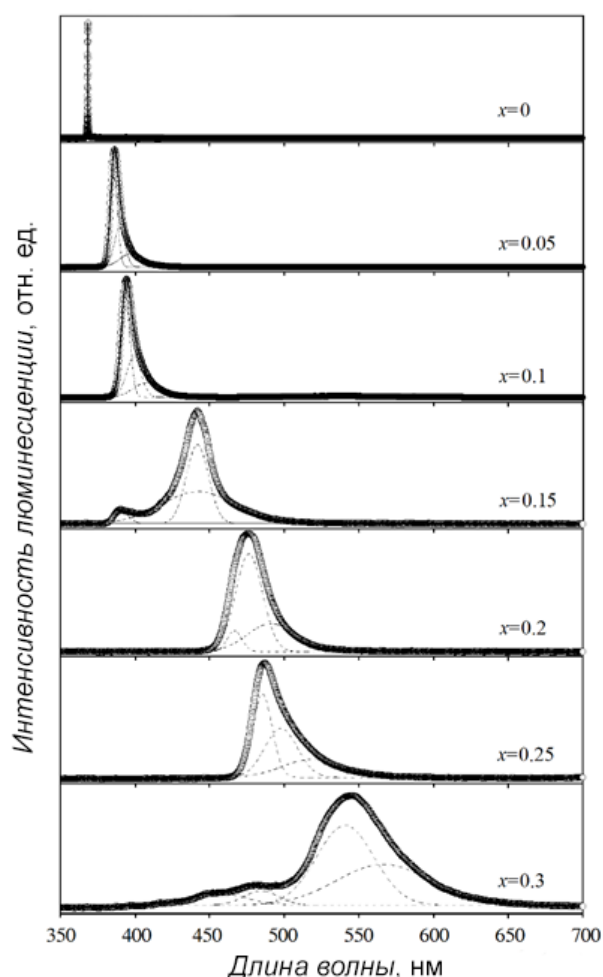


Рисунок 63 – Спектры ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с содержанием кадмия от 0 ат.% до 30 ат.%, полученные при температуре 10 К. Пунктирными тонкими линиями обозначены аппроксимации функциями Гаусса (28) экспериментального спектра ФЛ

Было установлено, что увеличение концентрации кадмия в пленках $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ приводит к росту полуширины пиков люминесценции от 3.1 мэВ для пленки ZnO до 242 мэВ для пленки с содержанием Cd $x = 0.3$. Данный результат хорошо коррелирует со значениями полуширин пиков отражения θ - 2θ и ω -сканов, полученных методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии параллельного пучка, что подтверждает прямую связь уширения пиков ФЛ со структурным совершенством образцов. Зависимости спектрального положения E_{ex} и полуширины ΔE_{ex} экситонного пика в низкотемпературных спектрах ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от содержания кадмия приведены на рисунке 64.

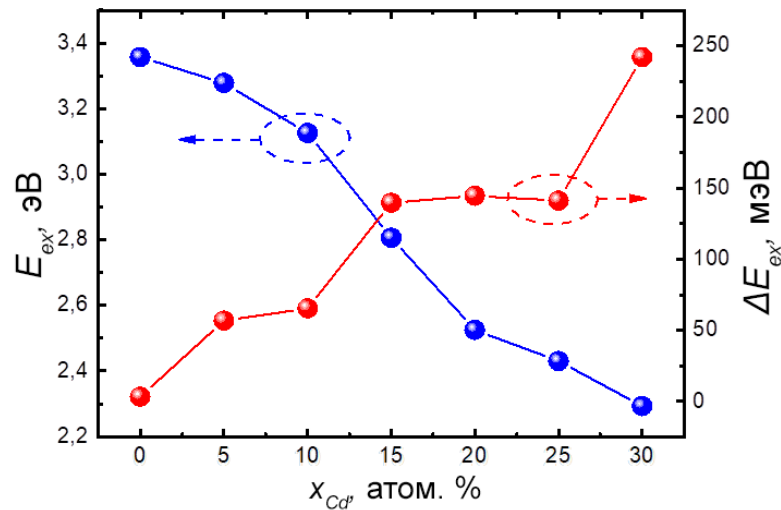


Рисунок 64 – Зависимости спектрального положения E_{ex} и полуширины ΔE_{ex} экситонного пика в спектрах ФЛ пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от содержания кадмия x_{Cd}

Температурную зависимость спектрального положения экситонного пика в прямозонном полупроводнике можно описать с помощью выражения на основе статистического распределения Бозе-Эйнштейна [257]:

$$E_{\text{ex}}(T) = E_0 - \frac{2\alpha}{\exp(\Theta_E / T) - 1}, \quad (29)$$

где E_0 – значение ширины запрещенной зоны полупроводника при $T = 0$ К, α – постоянная, отвечающая за экситон-фононное взаимодействие, $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ – характеристическая температура Эйнштейна, а $E = k_B \cdot \Theta_E$ – является усредненной

энергией фононов, h – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, f_E – частота фононных колебаний. В приближении этой модели все атомы в кристаллической решетке твердого тела колеблются с одинаковой частотой f_E и ширина запрещенной зоны изменяется монотонно с ростом температуры.

При исследовании температурозависимых спектров фотолюминесценции тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ было обнаружено, что положение экситонного пика ФЛ имеет немонотонную (S-образную) зависимость от температуры в диапазоне от 50 К до 150 К (рисунок 65). Такое температурное поведение экситонного пика вызвано эффектом локализации носителей заряда [258].

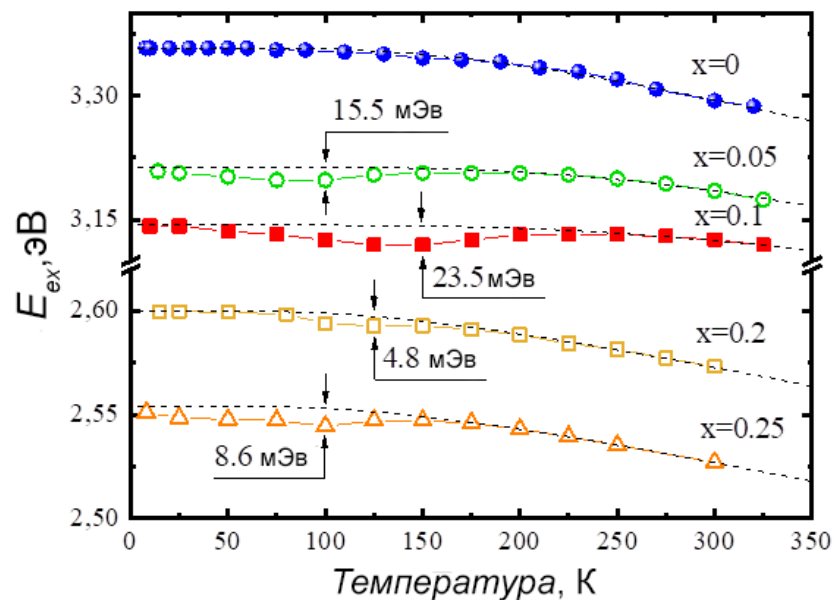


Рисунок 65 – Зависимости спектрального положения E_{ex} экситонного пика пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от температуры T в диапазоне от 10 К до 325 К. Пунктирными линиями обозначены теоретические аппроксимации, полученные с помощью уравнения (29)

Красный сдвиг экситонного пика в области низких температур ранее был обнаружен в спектрах люминесценции InGaN схожего по характеристикам с исследуемым материалом $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [259]. Авторы этой работы предложили следующую модель на основе модифицированного уравнения Варшни для описания S-образной зависимости спектрального положения пика ФЛ:

$$E_{ex}(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} - \frac{\sigma^2}{k_B T}, \quad (30)$$

где β – характеристическая температура, связанная с температурой Дебая Θ_D . Позднее теми же авторами было показано, что стоксов сдвиг между Гауссовским пиком поглощения и квазиравновесным низкоинтенсивным пиком ФЛ равен $\sigma^2 \cdot k^{-1} \cdot T^{-1}$ [260]. Подобная зависимость определяется Кулоновски связанными флуктуациями в сильно легированных полупроводниках, либо в полупроводниках с изменяемым химическим составом. Параметр уширения σ может быть получен из спектральных измерений. Стоит отметить, что в спектрах ФЛ тонких пленках ZnO и $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ зависимости экситонного пика от температуры были монотонными.

Интенсивность фотолюминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с понижением температуры существенно возрастает (рисунок 66).

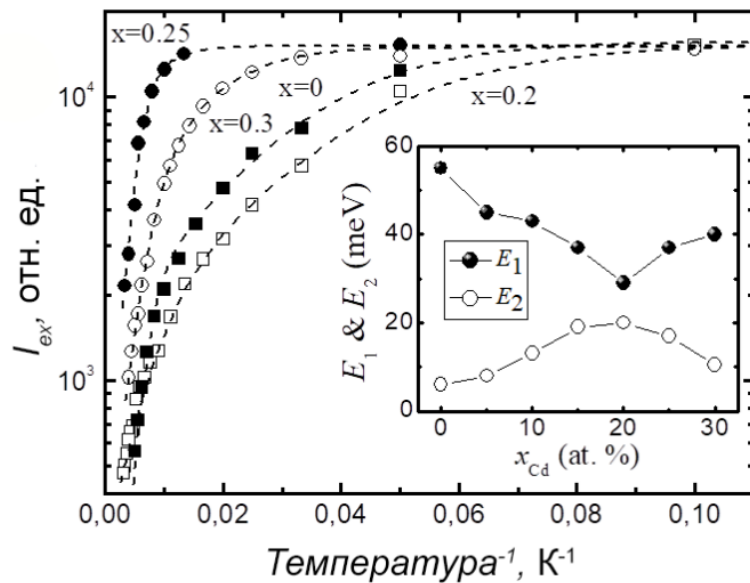


Рисунок 66 – Зависимости интенсивности I_{ex} экситонного пика пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от температуры T в диапазоне от 10 К до 325 К. Пунктирные линии – теоретические аппроксимации, полученные с помощью уравнения (31). На вставке приведены зависимости энергий активации экситона в области высоких E_1 и низких E_2 температур для пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от концентрации кадмия x_{Cd}

Это вызвано затуханием амплитуды тепловых колебаний кристаллической решетки и, как следствие, ослаблением фонон-электронного взаимодействия. В результате этого внутренняя квантовая эффективность исследуемых образцов увеличивается. Температурная зависимость интенсивности экситонного пика может быть описана двухэкспонентным выражением Аррениуса [261]:

$$I_{ex}(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_1/k_B T} + Be^{-E_2/k_B T}}, \quad (31)$$

где I_0 – интенсивность экситонного пика в абсолютном температурном нуле ($T = 0$ К), A и B – константы, E_1 и E_2 – термические энергии активации экситонов в области высоких и низких температур соответственно. В результате аппроксимации температурных зависимостей интенсивности пиков ФЛ были получены термические энергии активации экситона в области высоких и низких температур. На вставке рисунка 66 приведены зависимости энергии активации E_1 и E_2 для пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от концентрации кадмия. Из рисунка видно, что зависимости имеют ярко выраженный экстремум вблизи значения $x=0.2$.

4.1.2 Квантоворазмерные эффекты в двумерных гетероструктурах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$

С помощью описанного в Главе 2 запатентованного устройства методом импульсного лазерного осаждения на сапфировых подложках c -среза с предварительно выращенным буферным слоем $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}$ толщиной 150 нм были выращены множественные квантовые ямы (МКЯ) $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ со ступенчатым изменением толщины активного слоя [262]. Процесс получения буферных слоев, обеспечивающих ненапряженный рост (согласованный по параметру решетки в плоскости роста) множественных квантовых ям, описан в работе [263]. Число квантовых ям на каждом шаге составляло десять. Размер d каждой ступени

составлял $1 \div 1,5$ мм. Ширина L_W отдельного ямного слоя ZnO (или $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$) соответствующей ступени составляла n нм, а толщина d_{br} барьерного слоя $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ поддерживалась одинаковой для всех ступеней - 6 нм. Всего на одной подложке размером 8×16 мм было сформировано 13 ступеней с шириной ямного слоя L_W от 1 нм до 13 нм.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) структур возбуждались непрерывным He-Cd HCCL-15UM лазером ($\lambda=325$ нм, $W=20$ МВт) и импульсно-периодическим YAG:Nd³⁺ лазером ($\lambda=355$ нм, $\tau=0,4$ нс, $f=10$ кГц) и регистрировались в диапазоне температур образца от 10 К до 325 К. Охлаждение образцов осуществлялось криогенной установкой замкнутого цикла CCS-150 (Janis). Спектры PL регистрировались спектрометром MS3504 (SOL Instruments) ($\Delta\lambda=0,06$ нм), откалиброванным для всего спектрального диапазона.

На рисунке 67 приведены энергетические диаграммы двумерных гетероструктур $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, построенные согласно модели Андерсона [264].

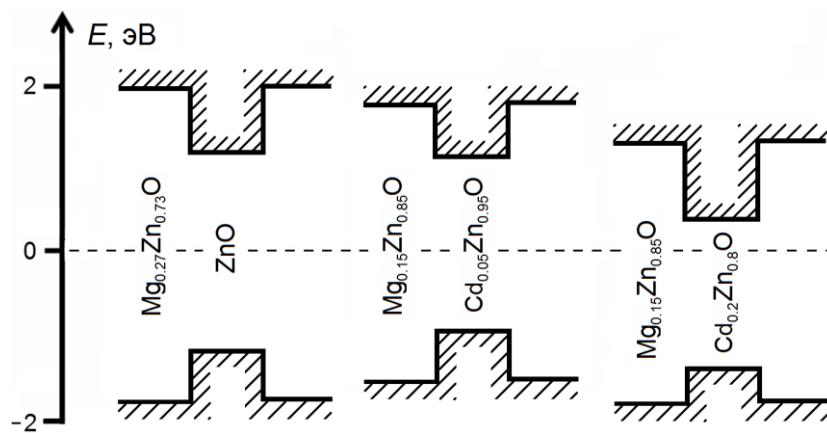


Рисунок 67 – Энергетические диаграммы квантовых ям $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$

Была исследована зависимость положения экситонного пика в спектрах ФЛ от ширины активного слоя квантовой ямы в МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ and $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$. В качестве примера на рисунке 68а представлены низкотемпературные (10 К) спектры ФЛ МКЯ

$\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ при изменении ширины ямы от 1 нм до 12 нм. Было установлено, что интегральная интенсивность фотолюминесценции I_{tot} в диапазоне длин волн 350-750 нм для МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ при комнатной (300 К) и криогенной (10 К) температурах немонотонно изменяется при уменьшении ширины КЯ в диапазоне от 1 нм до 12 нм, достигая максимума при $L_{\text{W}}=7$ нм (вставка рисунка 68а). Вклад в величину интенсивности I_{tot} вносят интегральные интенсивности экситонного пика I_{ex} в спектральном диапазоне 350-420 нм и зеленой полосы I_{GB} в диапазоне длин волн от 450 нм до 650 нм. На вставке рисунка 68а представлены значения нормированной интенсивности фотолюминесценции, где максимум интегральной интенсивности фотолюминесценции I_{tot} в точке $L_{\text{W}}=7$ нм принимается за 100%. Из рисунка видно, что величина I_{ex} монотонно возрастает при уменьшении ширины КЯ, достигая почти 80% от общей интегральной интенсивности I_{tot} при $L_{\text{W}}=6$ нм.

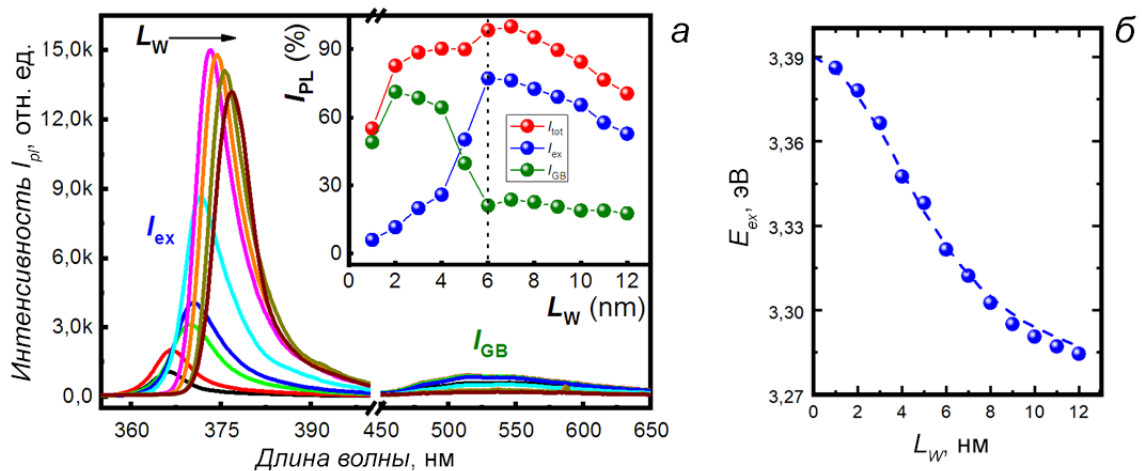


Рисунок 68 – Спектры ФЛ (а) и спектральное положение экситонного пика E_{ex} (б) МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ как функции ширины КЯ L_{W} . На вставке - зависимости нормированных интегральных интенсивностей экситонного пика I_{ex} (350-420 нм), зеленой полосы I_{GB} (420-750 нм) и полной интенсивности I_{tot} (350-750 нм) в ФЛ спектрах от ширины КЯ L_{W}

Такое поведение интенсивности экситонного пика можно объяснить увеличением внутренней квантовой эффективности в МКЯ [184]. Поскольку

экситонный газ локализован в квантовой яме, уменьшение ее ширины приводит к увеличению концентрации экситонов внутри КЯ при оптическом возбуждении [265]. Это в свою очередь приводит к увеличению рассеяния экситонов и к существенному увеличению скорости их рекомбинации, что приводит к росту квантовой эффективности [175]. При этом интегральная интенсивность зеленой полосы I_{GB} в диапазоне ширин КЯ от 12 нм до 6 нм остается практически неизменной и составляет $\approx 20\%$ от общей интегральной интенсивности I_{tot} . Природа излучения в зеленой области спектра объясняется глубокими энергетическими уровнями внутри запрещенной зоны ZnO, образованными дефектами типа вакансий и замещений [266-268]. Другие исследователи связывают ее с излучательной рекомбинацией носителей заряда в поверхностном слое образцов, где имеются ненасыщенные химические связи и другие поверхностные активные состояния [269]. При низких значениях интенсивности накачки I_{exc} основная доля излучения поглощается в приповерхностном слое, эффективно накачивая поверхностные состояния. Зеленая полоса при этом отчетливо наблюдается в спектрах ФЛ. С увеличением интенсивности накачки I_{exc} глубина проникновения излучения возрастает, заселенность электронных и дырочных энергетических уровней внутри КЯ увеличивается и соотношение интенсивностей УФ пика и зеленой полосы резко возрастает.

Резкий спад интенсивности I_{ex} при дальнейшем уменьшении ширины КЯ L_w обусловлен возрастанием безызлучательного рассеяния экситонов на границах раздела, поскольку ширина КЯ становится соизмеримой с радиусом экситона. Напротив, интенсивность зеленой полосы I_{GB} растет при уменьшении ширины КЯ, достигая почти 70% при $L_w=2$ нм, и уменьшается до 50% при $L_w=1$ нм. Было установлено, что глубокие энергетические уровни, рекомбинация носителей заряда из которых образует зеленую полосу I_{GB} в спектрах ФЛ, являются, как будет показано ниже, метастабильными с временем жизни $t_{GB}=51,5\pm 1,3$ мкс [179]. Таким образом, при малых значениях ширины квантовой ямы L_w (1-5 нм) носители заряда осуществляют безызлучательный переход на глубокие метастабильные уровни, а

затем излучательно рекомбинируют, образуя зеленую полосу, что приводит к гашению экситонной люминисценции.

Аналогичные зависимости поведения экситонного пика в спектрах ФЛ наблюдались для МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ с максимумами при $L_w=2,6$ нм и $L_w=7$ нм соответственно.

На рисунке 68б представлена зависимость спектрального положения экситонного пика E_{exc} в низкотемпературных спектрах фотолюминесценции МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ от ширины квантовой ямы L_w . В данном случае это толщина слоев $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$. Пунктирная линия соответствует расчетной зависимости энергии основного $1e-1h$ перехода в одиночной КЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ от ее ширины L_w [263]. Из рисунка видно, что спектральное положение экситонного пика E_{ex} , соответствующее основному электрон–дырочному переходу, монотонно сдвигается в синюю область при уменьшении ширины КЯ, что свидетельствует об увеличении значений энергетических уровней электронов и дырок в квантовой яме при уменьшении ее ширины, т.е. демонстрирует эффект квантового ограничения в этих структурах.

Значения эффективных масс электрона m_e и дырки m_p для активного (ямого) и барьерного слоев [270, 271], а также использованная в расчетах концентрация электронов n приведены в Таблице 5. Для определения концентрации носителей заряда n методом Холловского измерения (ZnO , $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$, $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}$, $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ и $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$) предварительно были выращены тонкие пленки (300 нм). Значения разности запрещенных зон для барьерного и ямого слоев составляет $\Delta E = E_g^{br} - E_g^{qw}$ а соотношение высот барьера $\Delta E_C/\Delta E_V$ для носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне для гетеропереходов $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ and $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, а также данные о рассогласовании параметров кристаллической решетки $\Delta a/a$ слоев в плоскости их роста, определенные ранее методом рентгеновской дифракции [256], содержатся в Таблице 6. Отношение высоты барьеров для носителей заряда в квантовой яме

$\Delta E_C/\Delta E_V$ было использовано в качестве подгоночного параметра при численных расчетах в модели.

Таблица 5 - Значения эффективных масс электрона и дырки и концентрации электронов для ZnO, Mg_{0.15}Zn_{0.85}O, Mg_{0.27}Zn_{0.73}O, Cd_{0.05}Zn_{0.95}O и Cd_{0.2}Zn_{0.8}O пленок

Параметр	ZnO	Mg _{0.15} Zn _{0.85} O	Mg _{0.27} Zn _{0.73} O	Cd _{0.05} Zn _{0.95} O	Cd _{0.2} Zn _{0.8} O
m_e/m_0	0.24	0.26	0.28	0.23	0.2
m_p/m_0	0.59	0.65	0.7	0.55	0.5
$n, \text{см}^{-3}$	7×10^{17}	5×10^{17}	1.6×10^{16}	3.8×10^{18}	2×10^{19}

Таблица 6 - Значения разницы ширины запрещенной зоны для барьерных и ямных слоев и отношения высот барьеров для носителей заряда в валентной зоне и зоне проводимости для Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO, Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.05}Zn_{0.95}O и Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O гетероструктур

Параметры	Mg _{0.27} Zn _{0.73} O/ZnO	Mg _{0.15} Zn _{0.85} O/Cd _{0.05} Zn _{0.95} O	Mg _{0.15} Zn _{0.85} O/Cd _{0.2} Zn _{0.8} O
$\Delta E, \text{эВ}$	0.45	0.12	0.77
$\Delta E_C/\Delta E_V$	0.65/0.35	0.65/0.35	0.9/0.1
$\Delta a/a, \%$	0.66	0.031	0.46

Ранее было установлено, что отношение высот барьера для носителей заряда в зонах проводимости и валентности в Mg_xZn_{1-x}O/ZnO MQW составляет приблизительно $\Delta E_C/\Delta E_V=0.65/0.35$ для концентраций магния $x=0.12, 0.18$ и 0.27 [263, 175]. В работе [182] значение $\Delta E_C/\Delta E_V=0.9/0.1$ было использовано для оценки энергии перехода 1e-1h в двумерных структурах Mg_{0.12}Zn_{0.88}O/Cd_{0.004}Zn_{0.996}O. Опираясь на результаты измерения спектров люминесценции, было показано, что соотношение $\Delta E_C/\Delta E_V=0.65/0.35$ сохраняется и для квантовых ям Mg_{0.15}Zn_{0.85}/Cd_yZn_{1-y}O с концентрацией кадмия в активном слое до 5 ат. %. Однако, это соотношение увеличивается с увеличением содержания Cd в слоях Cd_yZn_{1-y}O, достигая значения $\Delta E_C/\Delta E_V=0.9/0.1$ для структур Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O.

На рисунке 69 представлены экспериментальные зависимости спектрального положения экситонного пика E_{ex} (маркеры) и расчетные зависимости энергии перехода $1e-1h$ (пунктирные линии) для $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ от ширины квантовой ямы L_W .

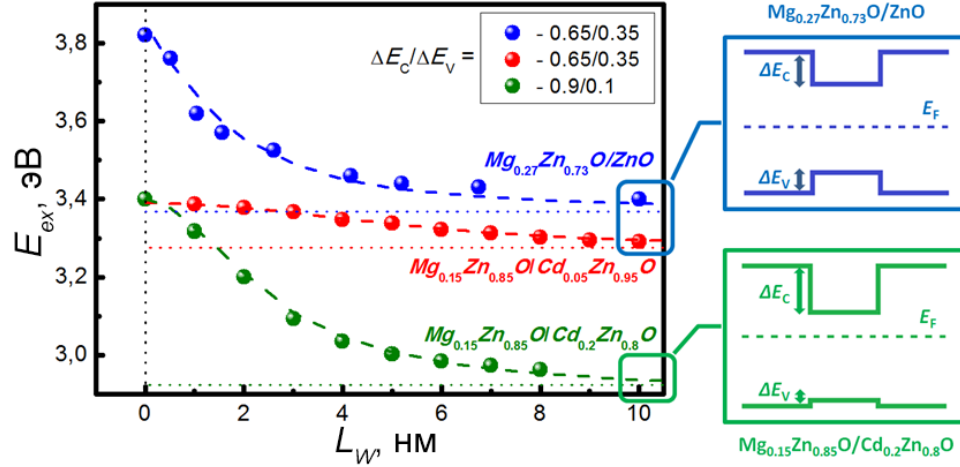


Рисунок 69 – Экспериментальные и расчетные зависимости энергетического положения экситонного пика для МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ от ширины КЯ L_W

Соотношение барьеров $\Delta E_C/\Delta E_V=0,9/0,1$ в зонах проводимости и валентности для $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ MQW, вероятно, определяется тем, что концентрация электронов n в пленках $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ ($n \approx 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) увеличивается более чем на порядок по сравнению с таковой в пленках ZnO ($n \approx 7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) [181]. В результате уровень Ферми смещается в нижнюю часть зоны проводимости в соответствии с выражением [208]:

$$F = \frac{E_g}{2} - kT \ln \left(\frac{N_C}{n} \right), \quad (32)$$

где $N_C = 2 \left(\frac{m_e kT}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\hbar$ – постоянная Планка. Поэтому рост концентрации носителей заряда приводит к сдвигу уровня Ферми и увеличению

соотношения высот барьера в зонах проводимости и валентности, что вызывает изменение уровневого положения электронов и дырок в МКЯ.

Следует отметить, что эффект квантового ограничения наблюдался в диапазоне температур от 10 К до 325 К для всех ступенчатых МКЯ структур.

Полная ширина на половине максимума ΔE экситонного пика в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции МКЯ также немонотонно зависит от ширины отдельного L_w КЯ (рисунок 70). На рисунке 70 представлены экспериментальные и расчетные зависимости полуширины ΔE экситонного пика от L_w для структуры $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$. Видно, что экспериментальная зависимость хорошо описывается расчетной моделью, разработанной ранее [263, 272].

При построении расчетной зависимости была определена начальная полуширина пика $\Delta E=60$ мэВ, обусловленная естественными дефектами и, возможно, неравномерным распределением концентрации кадмия в активном слое $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$. В качестве подгоночного параметра была выбрана флуктуация ширины квантовой ямы L_w . Установлено, что наилучшее согласование расчетных данных с экспериментальными достигается при $L_w=\pm 0,5$ нм. В диапазоне ширин КЯ от 12 до 3 нм наблюдается увеличение полуширины ΔE экситонного пика от 62 мэВ до 83 мэВ. Более того, в диапазоне значений ширины КЯ L_w от 5 нм до 3 нм величина полуширины ΔE интенсивности экситонного пика значительно превышает расчетное уширение. Такое отклонение экспериментально-измеренных значений уширения ΔE , вероятно, связано с усилением поглощения излучения за счет увеличения плотности носителей заряда, а также с описанными выше процессами, приводящими к гашению интенсивности пика экситона. Дальнейшее уменьшение ширины КЯ с 3 до 1 нм приводит к резкому уменьшению уширения экситонного пика ΔE . Однако, в работе [273] наблюдалось противоположное поведение уширения экситонного пика с минимумом при $L_w=3$ нм. И этот факт требует дополнительных исследований.

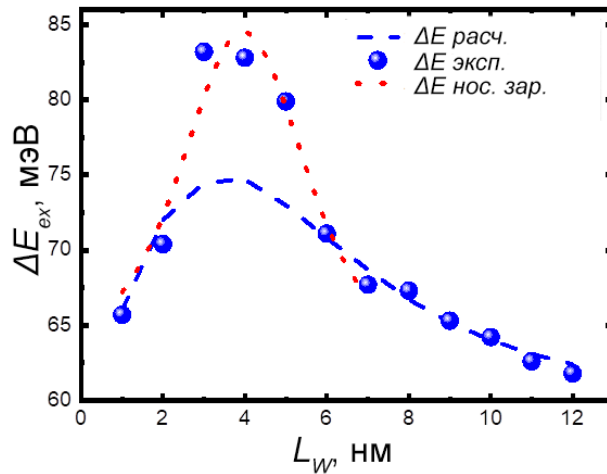


Рисунок 70 – Зависимость ширины ΔE на полувысоте интенсивности экситонного пика, соответствующего переходу $1e-1h$ в низкотемпературных (10 K) спектрах ФЛ МКЯ $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.05}Zn_{0.95}O$, от ширины КЯ L_w (синие точки). Синяя пунктирная линия – уширение, рассчитанное согласно модели, приведенной в [267, 276] при флуктуации ширины КЯ $L_w = \pm 0,5$ нм и начальном значении $\Delta E = 60$ мэВ. Красная пунктирная линия – уширение, вызванное увеличением плотности носителей заряда

4.1.3 Оптически-индуцированное стимулированное излучение двумерных экситонов в квантовых ямах $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$, $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O$ и $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.05}Zn_{0.95}O$

Для понимания природы стимулированного излучения двумерных экситонов были исследованы спектры фотолюминесценции МКЯ при возбуждении как непрерывным, так и импульсно-периодическим УФ лазерными излучениями в широком диапазоне интенсивностей. На рисунке 71 представлены спектры фотолюминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре для МКЯ $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/ZnO$ с шириной ямы $L_w = 5.2$ нм, возбужденные импульсным лазерным излучением ($\lambda_{exc} = 355$ нм, $\tau = 0,4$ нс) в диапазоне интенсивности накачки I_{exc} от 0 кВт/см² до 320 кВт/см². Из рисунка видно, что при накачке до порогового значения $I_{th} < 90$ кВт/см² в спектрах ФЛ двумерной структуры доминирует спонтанный экситонный пик. При интенсивности накачки $I_{th} \geq 90$ кВт/см² на длинноволновом

крыле спонтанного излучения появлялась узкая линия с пиком вблизи 3.14 эВ, интенсивность которой возрастала сверхлинейно с увеличением плотности мощности накачки. Полуширина этой линии скачкообразно (ступенчато) уменьшалась на порядок величины при переходе от спонтанного излучения к стимулированному. Интенсивность максимума зеленой полосы увеличивалась по степенному закону с ростом накачки и асимптотически достигала насыщения при значении накачки $I_S \approx 300 \text{ кВт/см}^2$. Стоит отметить, что при импульсной накачке высокой интенсивности зеленая полоса в спектрах ФЛ МКЯ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ практически не наблюдалась.

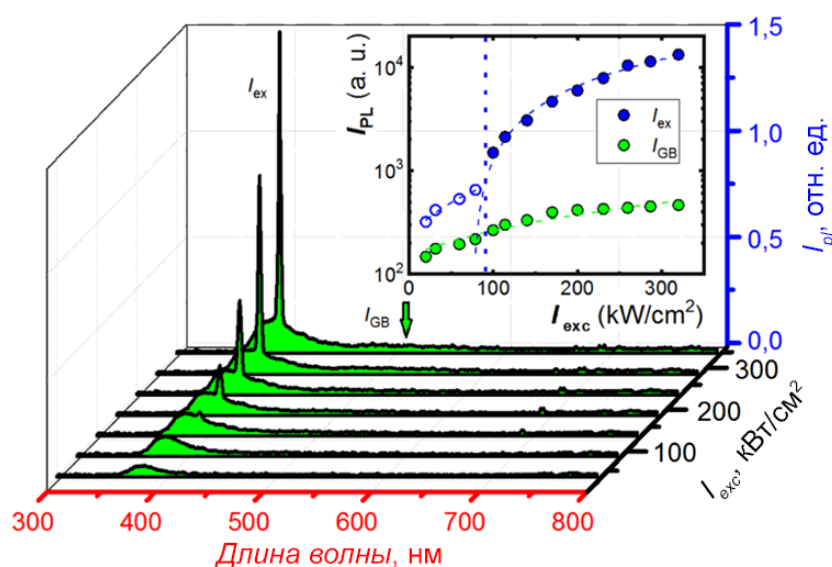


Рисунок 71 – Спектры ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{ZnO}$ ($L_W=5.2 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{exc}}=355 \text{ нм}$, $T=300 \text{ К}$). Вставка – зависимости интенсивностей стимулированной экситонной полосы I_{ST} и спонтанной зеленой полосы I_{SP} излучений от интенсивности I_{exc} оптической накачки

При средней интенсивности оптической накачки возникновение стимулированного излучения может быть вызвано несколькими механизмами - излучением биэкситонов, экситон-экситонным рассеянием и электрон-дырочной рекомбинацией. Но излучение биэкситонов наблюдается только при криогенных температурах [274]. При высоких температурах концентрация свободных

носителей возрастает и вероятность излучения при рассеянии экситона на свободном носителе заряда увеличивается. При очень высокой плотности оптического возбуждения доминирует излучение электрон-дырочной плазмы [275]. Рекомбинация электрон-дырочной плазмы характерна для эпитаксиальных слоев [267], тогда как экситонное рассеяние доминирует в низкоразмерных структурах, где имеет место дополнительное увеличение энергии связи экситона [268].

Природа пика 3.14 эВ вызвана излучательной рекомбинацией экситона в результате неупругого экситон-экситонного рассеяния [275, 276], а его спектральное положение (в эВ) определяется соотношением [277]:

$$h\nu = E_{ex} - E_b \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) - \frac{3}{2} k_B T, \quad (33)$$

где E_{ex} – энергия свободного экситона, E_b – энергия связи экситона, n – квантовое число, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Подставляя в уравнение (33) типичные значения $E_{ex}=3,24$ эВ, $E_b=60$ мэВ, $n=\infty$, $T=300$ К получаем для энергии излучаемого фотона в результате экситон-экситонного рассеяния $h\nu=3.14$ эВ, что близко с положением линии стимулированного излучения, полученной экспериментально.

Следует отметить, что стимулированное излучение для этой серии МКЯ $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/ZnO$ наблюдалось только для структур с шириной КЯ $L_w=3,2$ нм и 4 нм. Пороговая плотность накачки для МКЯ с $L_w=4$ нм при возбуждении стимулированного излучения составило $I_{th} \geq 160$ кВт/см². В спектрах люминесценции МКЯ $Mg_{0.18}Zn_{0.82}O/ZnO$ с другими значениями L_w , стимулированного излучения не наблюдалась во всем диапазоне мощности накачки. Даже при возбуждении эксимерным KrF-лазером, наблюдался широкий УФ пик, обусловленный спонтанной рекомбинацией экситонов. На рисунке 72 приведены спектры ФЛ квантовых ям шириной $L_w=2$ нм. Из рисунка видно, что интенсивность пика ФЛ достигает насыщения при плотности оптической накачки $I_s \geq 480$ кВт/см² (вставка рисунка 72), а стимулированное излучение не наблюдалось вплоть до порога абляции (~ 30 МВт/см²). По-видимому, это связано с насыщением

электронных и дырочных уровней внутри квантовых ям, что приводит к оттоку носителей заряда в барьерные слои $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}$, где происходит их безизлучательная рекомбинация.

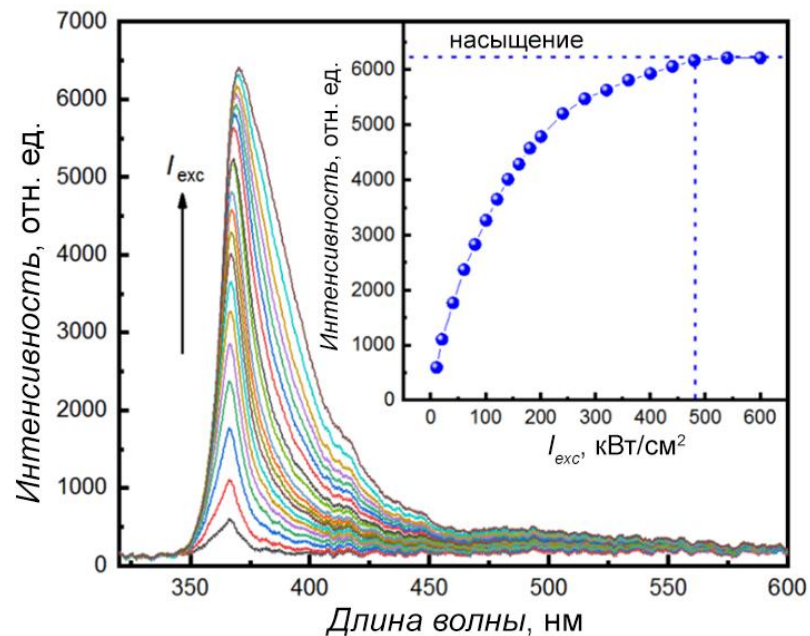


Рисунок 72 – Спектры фотолюминесценции МКЯ $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{O}/\text{ZnO}$ с шириной $L_w=2$ нм, возбужденные эксимерным KrF-лазером. На вставке – зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции I_{PL} МКЯ от интенсивности оптической накачки I_{exc}

Зависимость спектрального положения максимума пика E_{ex} (в эВ) от интенсивности накачки I_{exc} приведена на рисунке 73. Из рисунка видно, что значение энергии кванта в диапазоне накачки от 0 до 600 кВт/см^2 почти линейно смещается в красную область на 36.1 мэВ.

Как уже отмечалось выше, при высоких плотностях накачки концентрация экситонов достигает плотности Мотта, при которой теряется их индивидуальный характер и образуется электрон-дырочная плазма. Плотность Мотта в объемном оксиде цинка составляет [276]:

$$n_M^{\text{ZnO}} \approx 0.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3} \quad (34)$$

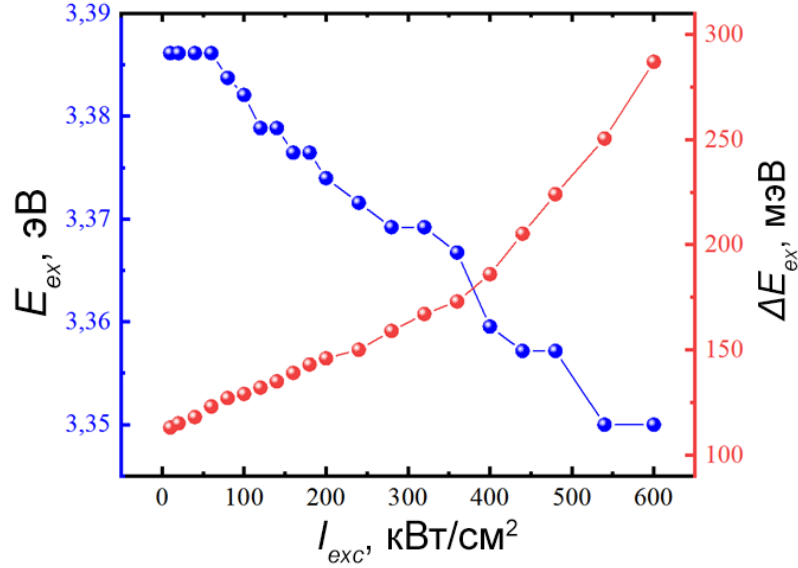


Рисунок 73 – Зависимости положения пика E_{ex} и его полуширины от интенсивности накачки I_{exc} для КЯ $Mg_{0.18}Zn_{0.82}O/ZnO$ шириной $L_W=2$ нм

Предположим, что каждый поглощенный фотон рождает электрон-дырочную пару в КЯ, тогда выражение для концентрации электрон-дырочных пар n_p имеет вид [276]:

$$n_p = \frac{I_{exc} \tau_{exc}}{h\nu_{exc} j L_W} \quad (35)$$

где I_{exc} , τ_{exc} и $h\nu_{exc}$ – интенсивность, длительность и энергия фотона импульса накачки, L_W – ширина квантовой ямы, j – количество ям. Подставляя в уравнение (35) следующие значения $I_{exc}=480$ кВт/см², $\tau=15$ нс, $h\nu_{exc}=5$ эВ, $jL_W=50$ нм получаем концентрацию электрон-дырочных пар $n_p=1.8 \times 10^{21}$ см⁻³ значительно превышающую плотность Мотта для объемного ZnO.

Таким образом, в двумерной структуре $Mg_{0.18}Zn_{0.82}O/ZnO$ ($L_W=2$ нм) при высоких значениях накачки возбуждается электрон-дырочная плазма высокой концентрации, что приводит к существенному уширению спонтанного УФ пика E_{ex} и к сдвигу его положения в красную область спектра. В работе [278] было показано, что красный сдвиг положения УФ пика в спектрах ФЛ двойной гетероструктуры GaN/AlGaN при накачке высокой интенсивности связан с концентрацией фотовозбужденных электрон-дырочных пар соотношением:

$$E_{ex} = E_0 - 2An_p^{\frac{1}{3}}, \quad (36)$$

где A – константа, E_0 – исходная энергия экситона.

В работе [278] было показано, что при сопоставимых (и больших) значениях интенсивности накачки на длине волны 266 нм возможно насыщение квантовой ямы экситонами и даже их миграцией на соседние барьеры $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$. Полная ширина на полувысоте экситонного пика ΔE_{ex} возрастала нелинейно с увеличением плотности накачки (рисунок 73).

Также были изучены спектры фотолюминесценции квантовых ям $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ с более высокими барьерами при атомарном содержании магния $x=0.27$ ат.%. На рисунке 74 представлены спектры ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ с шириной ямы $L_w=5.2$ нм, возбужденные импульсным излучением 3-ей гармоники (355 нм) в диапазоне интенсивности I_{exc} от 0 до 520 кВт/см² при комнатной температуре.

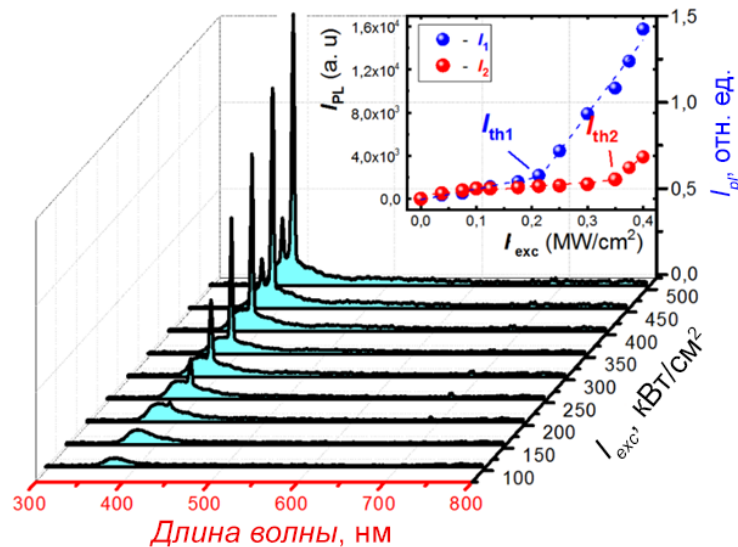


Рисунок 74 – ФЛ спектры МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ ($L_w=5.2$ нм, $T=300$ К), возбужденные импульсным излучением ($\lambda=355$ нм) и интенсивность стимулированного излучения как функция накачки I_{exc} (вставка)

При плотности оптической накачки до $I_{th1} \leq 210$ кВт/см² в спектрах наблюдался широкий пик вблизи 3.31 эВ, соответствующий спонтанному

излучению экситонов в квантовых ямах. При дальнейшем увеличении плотности импульсной накачки на длинноволновом крыле спонтанного излучения начинала доминировать узкая линия вблизи 3.14 эВ, интенсивность которой возрастала сверхлинейно с увеличением накачки (вставка рисунка 74). При интенсивности накачки $I_{th2} \geq 350$ кВт/см² появлялась вторая узкая линия вблизи 3.24 эВ. На рисунке 75а приведены зависимости интенсивности линий стимулированного излучения МКЯ $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ с разной шириной квантовой ямы. Из рисунка видно, что пороговая плотность мощности накачки I_{th} , необходимая для возбуждения стимулированного излучения немонотонно зависит от ширины квантовой ямы L_W .

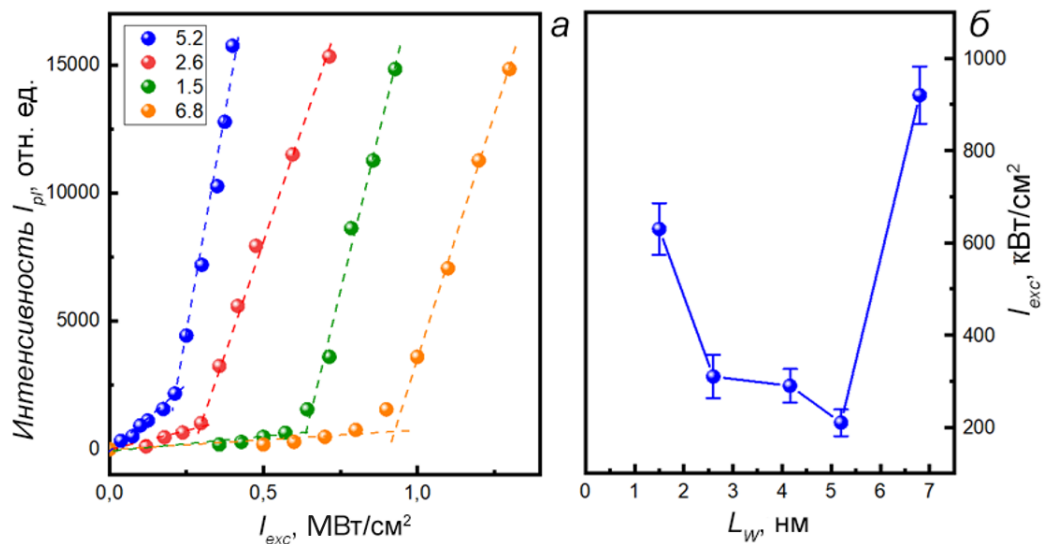


Рисунок 75 – а - Зависимости интенсивности линий стимулированного излучения МКЯ $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ с разной шириной ямы L_W от интенсивности накачки I_{exc} :

1 – 5.2 нм, 2 – 2.6 нм, 3 – 1.5 нм и 4 – 6.8 нм. б - Зависимость пороговой интенсивности накачки от ширины квантовой ямы $I_{th}(L_W)$

Исследования спектров люминесценции МКЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ в диапазоне температур 10÷325 К показали, что интенсивности и спектральные положения линий стимулированного излучения, в отличие от спонтанного, слабо зависят от температуры. Кроме того, стимулированное излучение наблюдалось только в двумерных гетероструктурах $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ в диапазоне значений $L_W=1.5\div6.8$ нм. В этом же диапазоне ширины ямы наблюдалось значительное увеличение

квантовой эффективности [274]. Другими словами, усиление в квантовых ямах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ начинает преобладать над потерями, и среда становится усиливающей, что в конечном итоге дает возможность наблюдать стимулированное излучение при комнатной температуре. Это связано с тем, что при уменьшении ширины квантовой ямы удается получать высокие значения объемной концентрации носителей. При этом происходит вырождение основных энергетических уровней электрона и дырки в КЯ и выполняется условие инверсии населенностей (условие Бернара – Дюррафура) [279]:

$$F_n - F_p \geq E_{n,p}^1, \quad (37)$$

где F_n и F_p – квазиуровни Ферми для электронов и дырок, $E_{n,p}$ – энергия основного перехода в КЯ. Кроме того, было установлено, что порог возбуждения стимулированного излучения зависит от ширины квантовой ямы (рисунок 75б), что свидетельствует о квантоворазмерном эффекте.

На рисунке 76 представлены спектры ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ ($L_w=6$ нм), возбужденные импульсно-периодическим YAG:Nd^{3+} -лазером при температуре $T=10$ К. Вблизи порога возбуждения стимулированного излучения на длинноволновом крыле спонтанного излучения в спектрах ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ наблюдалась генерация двух конкурирующих пика с максимумами при $\lambda_1=376,12$ нм (3,297 эВ) и $\lambda_2=378,1$ нм (3,28 эВ) (рисунок 76б). Спектральные положения наблюдаемых пиков соответствуют экситонам P -диапазона на энергетических уровнях P и P_2 . При увеличении плотности возбуждения выше $I_{\text{exc}}=70$ кВт/см² пики сливались в один с максимумом при 376,21 нм (3,296 эВ), что вызвано размытием энергетических уровней из-за резкого увеличения концентрации экситонов. Показано, что порог возбуждения стимулированного излучения в МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ ($P_{\text{th}} \approx 30$ кВт/см²) ниже, чем в структурах с другим содержанием Mg и Cd.

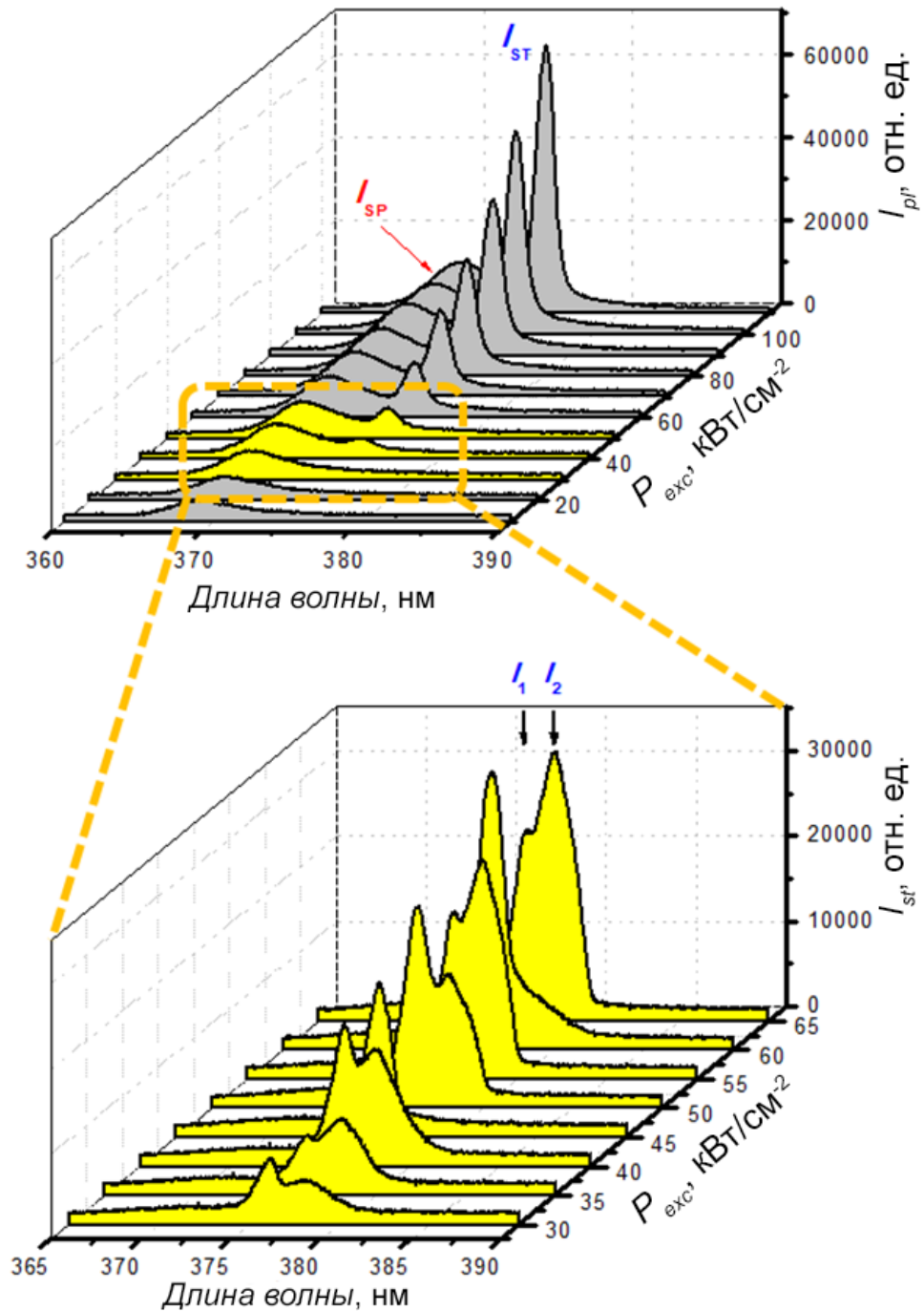


Рисунок 76 – Спектры ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ ($L_w=6$ нм) как функция интенсивности излучения накачки I_{exc} ($T=10$ K)

На рисунке 77 представлены зависимости интегральной интенсивности I_{pl} и полуширины σ пиков ФЛ спонтанного (SP) и стимулированного (ST) излучения МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ от интенсивности возбуждения I_{exc} , полученные в результате аппроксимации функции Гаусса.

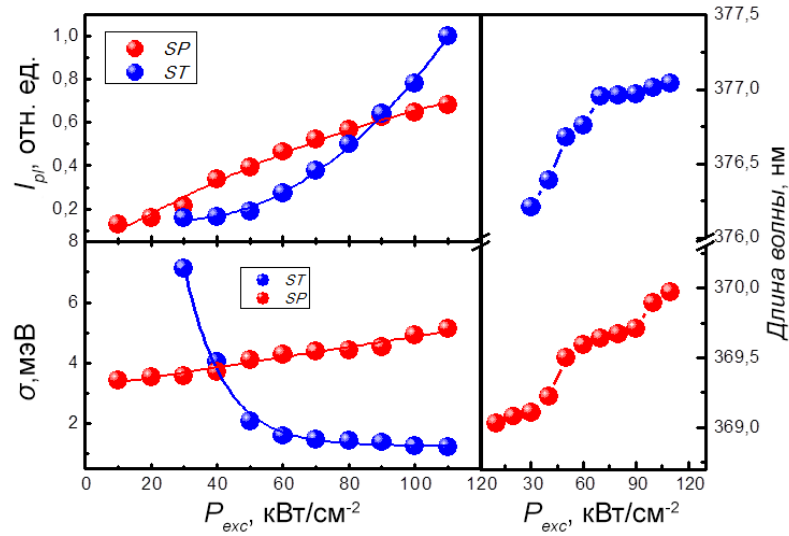


Рисунок 77 – Зависимости интегральной нормированной ФЛ интенсивности I_{pl} и полуширины σ спонтанного (SP) и стимулированного (ST) излучений МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ от интенсивности накачки I_{exc}

Стимулированное излучение в МКЯ наблюдалось вплоть до комнатной температуры. На рисунке 78 представлены спектры ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, записанные в диапазоне температур от 10 К до 325 К.

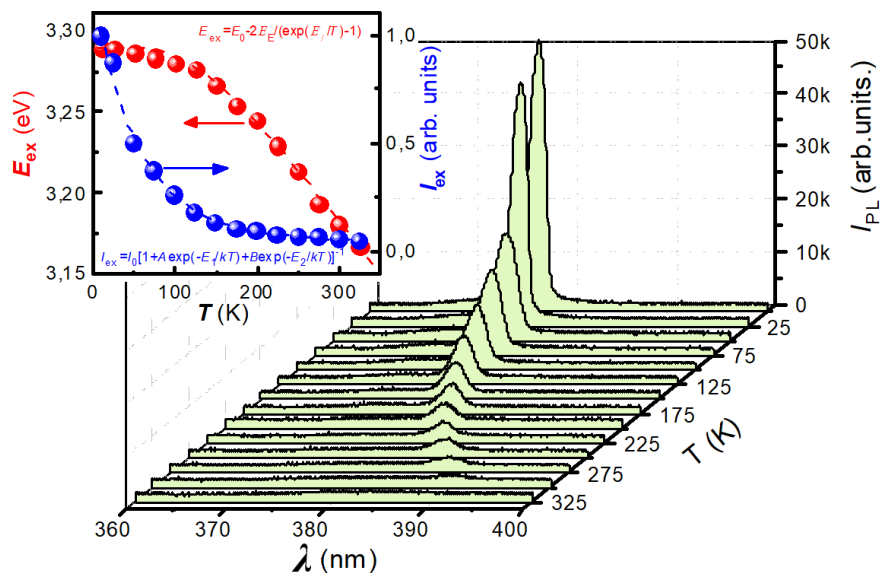


Рисунок 78 – Спектры ФЛ МКЯ $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ как функция температуры T . На вставке температурные зависимости спектрального положения пика стимулированного излучения E_{ex} и его интегральной интенсивности I_{ex}

Спектральное положение пика стимулированного излучения монотонно смещается в длинноволновый диапазон, а его интенсивность экспоненциально затухает с ростом температуры, вследствие чего экситон-фононное взаимодействие увеличивается с ростом амплитуды и частоты фононных флуктуаций. Красное смещение пика стимулированного излучения хорошо аппроксимируется выражением (29) в модели Бозе-Эйнштейна [257] с характерной температурой $\Theta=400$ К и постоянной $\alpha_E=0,15$ эВ, описывающей экситон-фононное взаимодействие. Температурное поведение интегральной пиковой интенсивности может быть описано двухэкспонентным выражением (31) Аррениуса [261] с энергиями экситонной термической активации в полях высоких ($E_1=45$ мэВ) и низких ($E_2=8$ мэВ) температур соответственно.

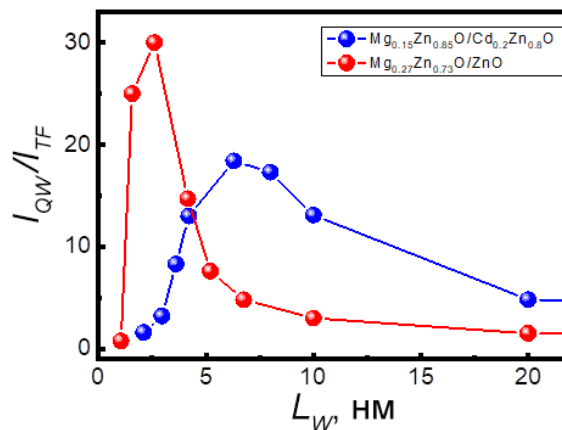


Рисунок 79 – Зависимости отношений интенсивностей экситонных пиков I_{QW} в МКЯ $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ и $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O$ к интенсивности ФЛ тонкой пленки ZnO (300 нм) от ширины КЯ L_W

На рисунке 79 представлены отношения интегральных интенсивностей пика экситонной люминесценции I_{QW} в спектрах ФЛ для МКЯ $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ и $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O$ к экситонной люминесценции I_{TF} тонкой пленки ZnO (300 нм) в зависимости от ширины КЯ L_W . Немонотонный характер зависимостей отношения I_{QW}/I_{TF} с экстремумами вблизи значения $L_W=2,6$ нм для двумерных гетероструктур $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ и $L_W=6,7$ нм для $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O$,

соответственно, говорит о существенном увеличении внутренней квантовой эффективности из-за локализации экситонов [175].

4.1.4 Исследование времяразрешенных спектров фотолюминесценции в двумерных гетероструктурах $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$

Известно, что интенсивность люминесценции в полупроводнике при рекомбинации экситонов пропорциональна их концентрации и убывает экспоненциально со временем:

$$n(t) \sim I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (38)$$

где I_0 – исходное значение интенсивности фотолюминесценции, а τ – рекомбинационное время жизни. В свою очередь рекомбинационное время жизни определяется излучательным τ_r и безизлучательным τ_{nr} временами жизни:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}. \quad (39)$$

Рассеяние носителей заряда (экситонов) на шероховатостях интерфейсов приводит к их безизлучательной рекомбинации. При малых толщинах и, соответственно, при большом количестве квантовых ям этот эффект существенно влияет на эффективное время жизни и его необходимо учитывать. Поэтому эффективное время жизни представляет собой комбинацию всех времен жизни конкурирующих процессов [280]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{NS}{L_w} + 2B_r n, \quad (40)$$

где S – средняя скорость безизлучательной рекомбинации на интерфейсе, N – количество интерфейсов, B_r – коэффициент излучательной рекомбинации ($\text{см}^3/\text{с}$), n – плотность фотовозбужденных носителей заряда, определяемых выражением (4.11).

Внутренняя квантовая эффективность, соответственно, определяется как:

$$\eta_i = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \quad (41)$$

Для определения излучательного времени жизни двумерных экситонов были измерены спектры фотолюминесценции разрешенные во времени на спектрофлуорометре Fluorolog-3 (Horiba) при комнатной температуре. Возбуждение осуществлялось полупроводниковым диодом на длине волны $\lambda_{exc}=344$ нм (3.6 эВ), а регистрация спектров на длине волны максимума экситонного пика. Для возбуждения зеленой полосы использовалась импульсная Хе лампа, регистрация излучения проводилась на длине волны $\lambda_{GB}=510$ нм. На рисунке 80 приведены кривые затухания фотолюминесценции (кинетика ФЛ), полученные для МКЯ $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ с шириной квантовой ямы $L_w=3.2$ нм. Путем аппроксимации кривых затуханий экспоненциальной зависимостью (38) были определены излучательные времена жизни для каждой двумерной структуры и тонкой (300 нм) пленки оксида цинка. Было установлено, что время жизни экситонного пика в данной структуре составляет $\tau_{ex}=648\pm 25$ пс.

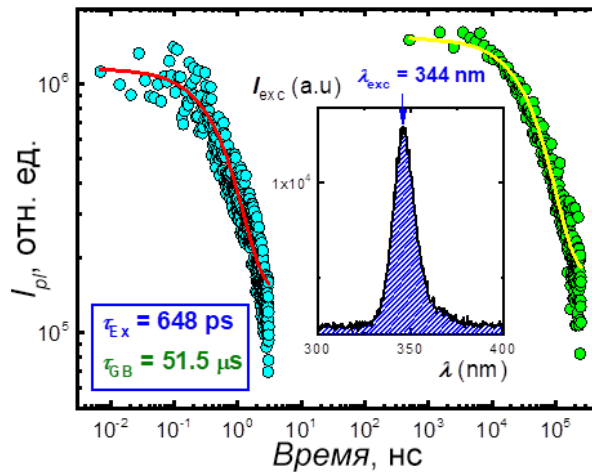


Рисунок 80 – Кривые затухания экситонного пика (E_x) и зеленой полосы (GB) МКЯ $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/ZnO$ ($L_w=3.2$ нм, $T=300$ К). Вставка - спектр диода накачки

Для зеленой полосы излучения время жизни составило $\tau_{GB}=51.5\pm 1.3$ мкс, т.е. на пять порядков величины выше времени жизни для экситонов. В работе [281] значение τ_{GB} составило несколько микросекунд для нелегированной тонкой пленки

оксида цинка. Таким образом, большое время жизни поверхностных состояний τ_{GB} является причиной быстрого насыщения населенности глубоких уровней при увеличении интенсивности накачки и, как следствие, насыщение интенсивности зеленой полосы. Поэтому интенсивность зеленой полосы значительно меньше интенсивности УФ пика (или отсутствует вовсе) в спектрах ФЛ квантовых ям $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$, возбужденных импульсами длительностью $\tau_{\text{exc}}=15$ нс.

Зависимость излучательного времени жизни τ_r от ширины квантовой ямы представлена на рисунке 81. Излучательное время жизни τ_r двумерных экситонов в квантовых ямах немонотонно зависит от ширины квантовой ямы L_W . Минимальное значение было получено для МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ с шириной ямы $L_W=2.6$ нм и составило $\tau_r=355$ пс, что ниже значений, полученных для множественных квантовых ям [282] и совпадает со значением времени жизни, полученным для одиночных КЯ шириной 2-3 нм [283]. Максимум интенсивности спонтанной фотолюминесценции наблюдался при ширине ямы $L_W=3.2$ нм для серии МКЯ с содержанием магния в барьерных слоях $x=0.18$ и при $L_W=2.6$ нм для серии с $x=0.27$.

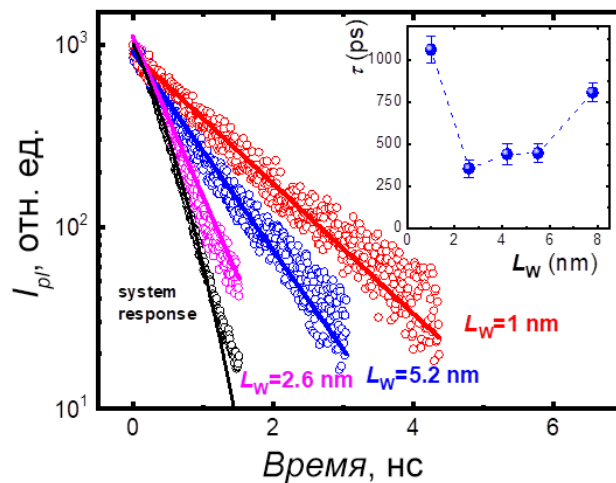


Рисунок 81 – Кривые затухания ФЛ и время жизни экситонов (вставка)
МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ в зависимости от L_W

Излучательное время жизни экситонов, полученное для монокристаллической пленки оксида цинка, составило $\tau_r=2.52$ нс и хорошо согласуется с литературными данными [284].

4.2 Усиление экситонной люминесценции в тонких пленках и наноструктурах на основе ZnO за счет поверхностно плазмонного резонанса

4.2.1 Результаты численного моделирования

Взаимодействие металлов и электромагнитных полей может быть описано путем анализа макроскопических уравнений Максвелла. Расчет частотных зависимостей сечения рассеяния (**xSca**), сечения поглощения (**xAbs**) и максимального значения амплитуды электрического поля (**Max. Electric Field**) для массива наночастиц золота (**Au NPs**) **4x4**, находящихся в воздухе осуществлялся в среде Comsol Multiphysics. Предполагалось, что частицы имеют форму скошенной сферы радиусом **r0** и расположены на расстоянии **distance** (см. рисунок 82).

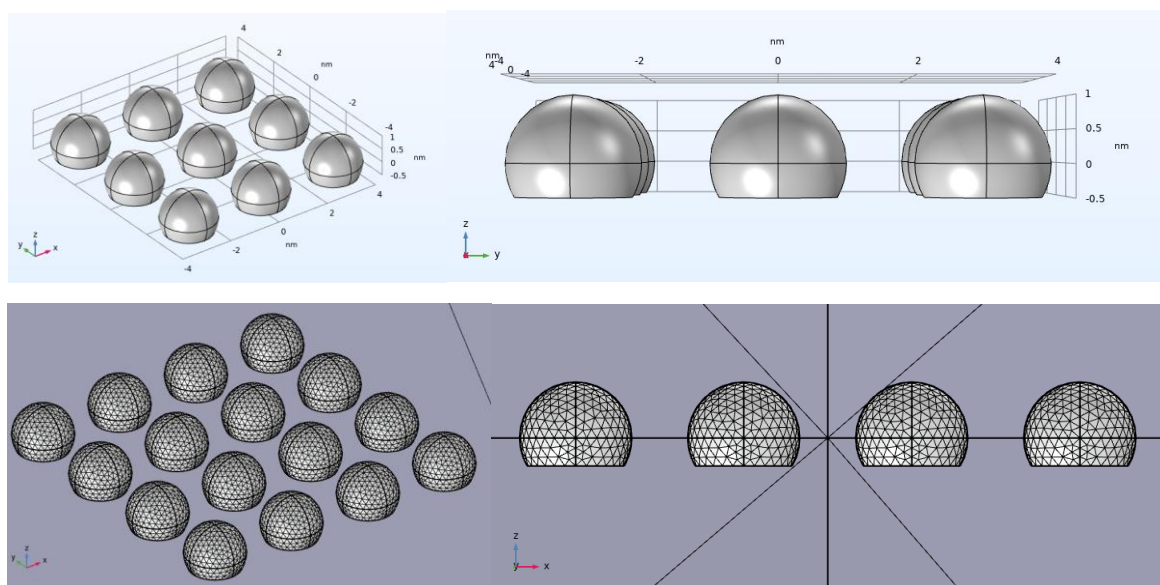


Рисунок 82 – Геометрия расчетной модели

Для оценки влияния коллективного эффекта проведено сравнение положения резонанса от количества частиц в массиве от 2x2 до 10x10 при фиксированном расстоянии 1 нм и радиусе 1 нм. Было установлено, что увеличение числа частиц в массиве не влияет на положение резонанса, а амплитуда электрического поля изменяется незначительно, поэтому для дальнейших расчетов был выбран массив 4x4 для экономии вычислительных ресурсов. Кроме того, было обнаружено, что

при расстоянии между частицами, равном радиусу, не происходит сдвиг резонансы при увеличении радиуса. Зависимости показаны на рисунке 83.

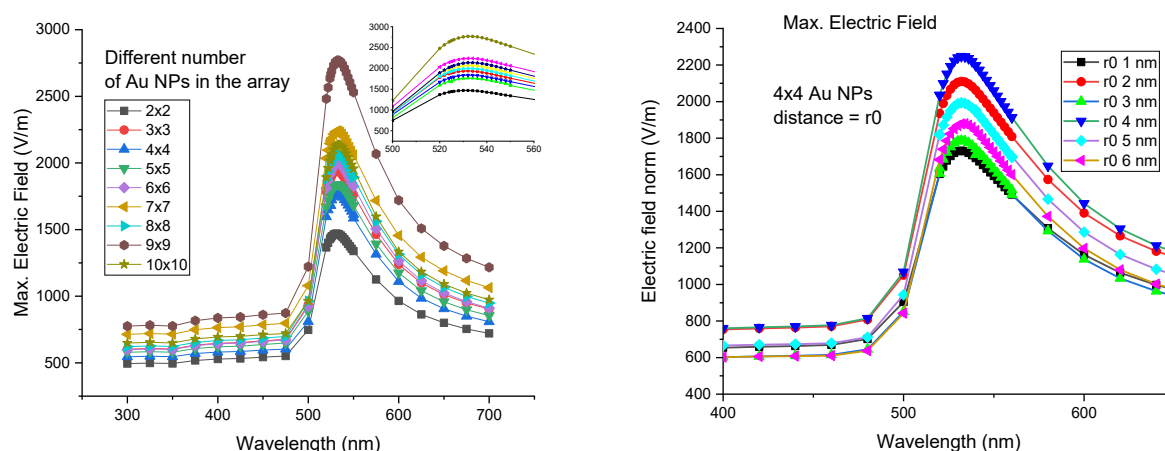


Рисунок 83 – Спектральные зависимости нормированного электрического поля и максимальной амплитуды

Дальнейшие расчеты представляют собой зависимости сечений рассеяния и поглощения, а также величины максимальной амплитуды электрического поля во всем объеме расчетной области (рисунок 84). Они проведены для разных значений расстояния между частицами в диапазоне от 0,5 нм до 6 нм и трёх характерных значений размера частиц 6 нм, 3 нм и 1 нм. Увеличение радиуса наночастиц приводит к сдвигу резонанса в красную область, а увеличение расстояния между ними наоборот к сдвигу в синюю область спектра. Кроме того, уменьшение расстояния между частицами оказывает существенное влияние на величину смещения резонанса при увеличении размера самих частиц, что хорошо видно из представленных ниже графиков для амплитуды поля и сечения поглощения.

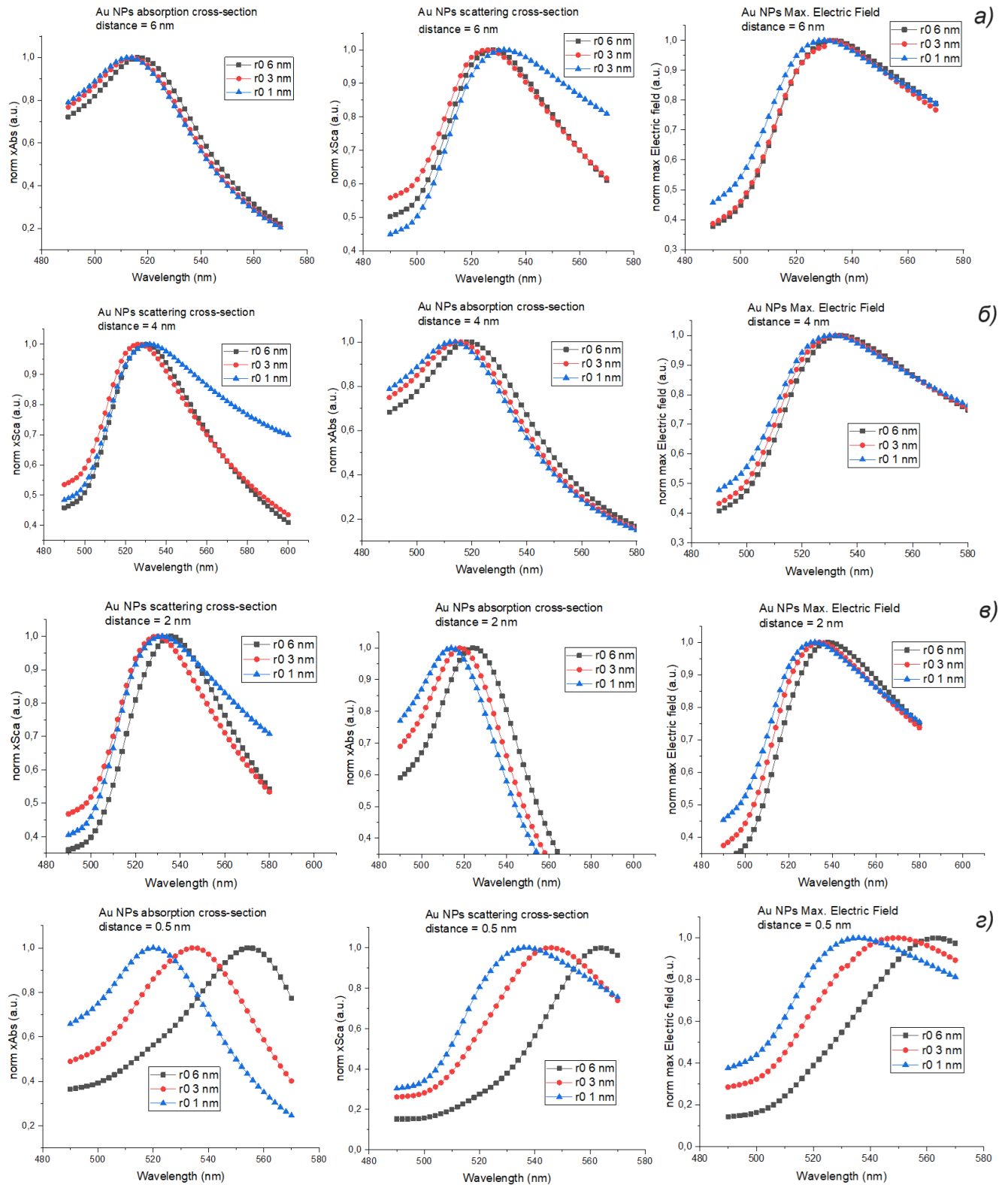


Рисунок 84 – Спектральные зависимости для амплитуды электрического поля, сечения поглощения и рассеяния для частиц размером 6 нм, 3 нм и 1 нм с расстояниями между ними 6 нм (а), 4 нм (б), 2 нм (в) и 0,5 нм (г).

Зависимости положения резонанса сечений рассеяния, поглощения и амплитуды поля от расстояния между наночастицами приведены на рисунке 85. Как видно из рисунка, эти величины демонстрируют немонотонную зависимость от расстояния наночастиц, т.е. от их плотности. Более того, эта немонотонность возрастает с увеличением радиуса наночастиц.

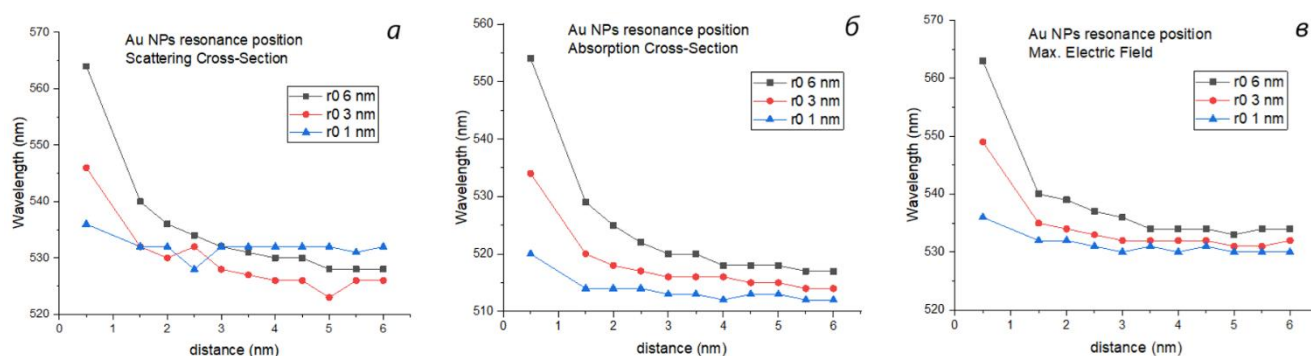


Рисунок 85 – Зависимости положения резонанса сечений рассеяния (а), поглощения (б) и амплитуды (в) поля от расстояния между наночастицами

4.2.2 Плазмонные наночастицы на основе благородных металлов

Методом импульсного лазерного осаждения с помощью описанного в Главе 2 запатентованного устройства [205] были получены ступенчатые тонкие пленки золота и серебра на *c*-сапфировых и *p*-Si (100) эпитопированных подложках. Схема процесса формирования ступенчатых пленок приведена на рисунке 86а. Абляция металлических мишеней осуществлялась эксимерным KrF-лазером ($\lambda=248$ нм, $f=20$ Гц, $W=4$ Дж/см²). Остаточный вакуум в рабочей камере был не хуже 10^{-7} Торр. Рост пленок Au и Ag осуществлялся при комнатной температуре. Ширина s каждой ступени составляла $1 \div 1.5$ мм, а толщина d отдельной ступени составляла n нм. В общей сложности на одной подложке размером 8×16 мм формировалось от 8 до 10 ступеней с $n=(1 \div 10)$ нм. После осаждения пленки подвергались нагреву до температуры (700 ± 2) °С, в результате переконденсации [285] на поверхности подложки формировались наночастицы золота и серебра [286].

Последовательность процесса формирования наночастиц с помощью постростового отжига приведена на рисунке 86б.

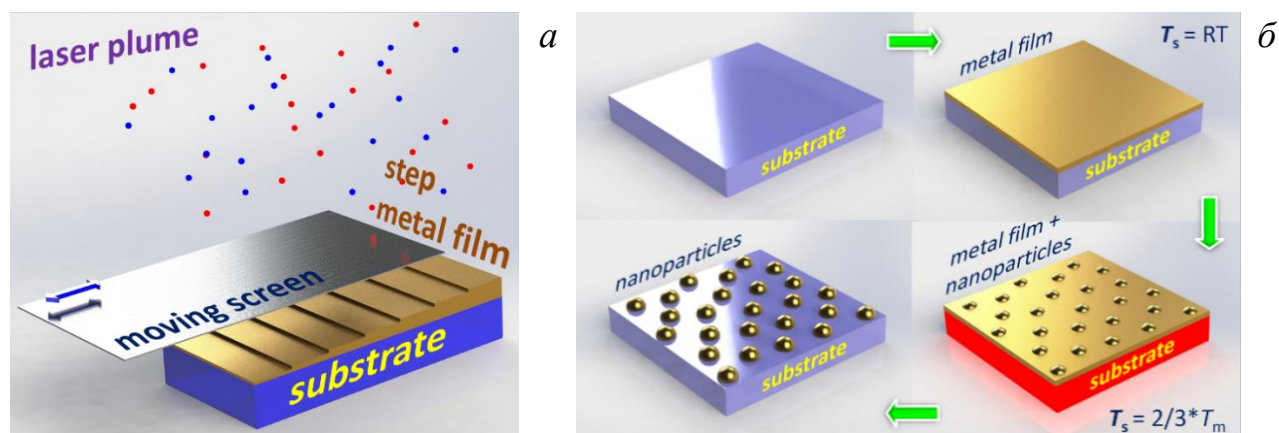


Рисунок 86 – Процесс формирования ступенчатой пленки (а) и схематическое изображение этапов формирования наночастиц (б)

Морфология и поперечные размеры металлических наночастиц были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-7401F с автоэмиссионным катодом (JEOL, Япония) в случае проводящей подложки *p*-Si. Исследование наночастиц, синтезированных на диэлектрической сапфировой подложке осуществлялось методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе DME DualScope 2401. Спектры пропускания наночастиц Au и Ag измерялись с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian).

Формирование наночастиц на поверхности подложки с помощью постростового отжига можно качественно описать в терминах натяжения поверхности и границы раздела [287]. Поверхностное натяжение γ определяется как сила, действующая на единицу длины границы раздела. Рассмотрим точку контакта между каплей металла и подложкой (рисунок 87). Если угол смачивания равен φ , то баланс сил можно записать в виде следующего соотношения:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi, \quad (42)$$

где γ_S – натяжение поверхности подложки, γ_F – натяжение поверхности металлической капли, а $\gamma_{S/F}$ – натяжение границы раздела «капля/подложка», а φ –

угол смачивания. Выражение (42) дает баланс сил, действующих вдоль поверхности подложки.

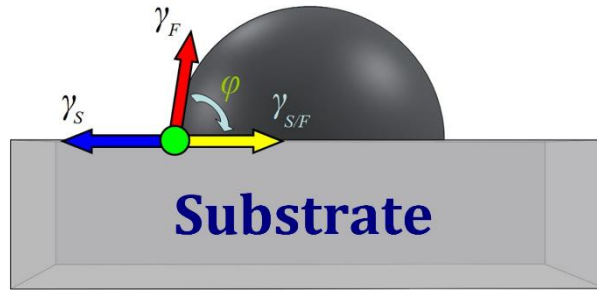


Рисунок 87 – Схематическое изображение капли металла на подложке и векторы поверхностного натяжения: γ_S – натяжение поверхности подложки, γ_F – натяжение поверхности капли металла, а $\gamma_{S/F}$ – натяжение границы раздела «капля/подложка», φ – угол смачивания

В случае:

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{условие образования тонкой пленки}), \quad (43)$$

капля растекается в тонкую пленку. Условие $\varphi < 0$ необходимо для формирования капли и, следовательно, соответствующее уравнение принимает вид:

$$\gamma_S \leq \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{условие образования капли}), \quad (44)$$

В этом случае жидкость не смачивает поверхность подложки и образуется капля.

Температура плавления T_m тонких металлических пленок нанометрового диапазона значительно ниже температуры плавления объемных материалов T_b и ее зависимость от толщины d пленки может быть определена следующим модифицированным выражением [288]:

$$T_m(d) = T_b \left[1 - \frac{4}{\rho_s \lambda} \left(\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right) \frac{1}{d} \right], \quad (45)$$

где λ – теплота плавления, ρ и γ – плотность и свободная энергия поверхности для твердого тела (s) и жидкости (l), граничное поверхностное натяжение. Для серебра эти константы имеют следующие значения: $T_b = 960.7$ °C; $\lambda = 1.06 \times 10^2$ Дж/г; $\rho_s = 10.49$ г/см³; $\rho_l = 9.35$ г/см³; $\gamma_s = 1.84 \times 10^{-3}$ Н/см; $\gamma_l = 9.1 \times 10^{-3}$ Н/см. Для золота: $T_b = 1064$ °C;

$\lambda=6.6 \times 10^2$ Дж/г; $\rho_s=19.3$ г/см³; $\rho_l=17.1$ г/см³; $\gamma_s=2.34 \times 10^{-3}$ Н/см; $\gamma_l=1.1 \times 10^{-2}$ Н/см. На рисунке 88 приведены теоретические зависимости температуры плавления T_m тонких пленок золота и серебра от их толщины d полученные с помощью ур. (45).

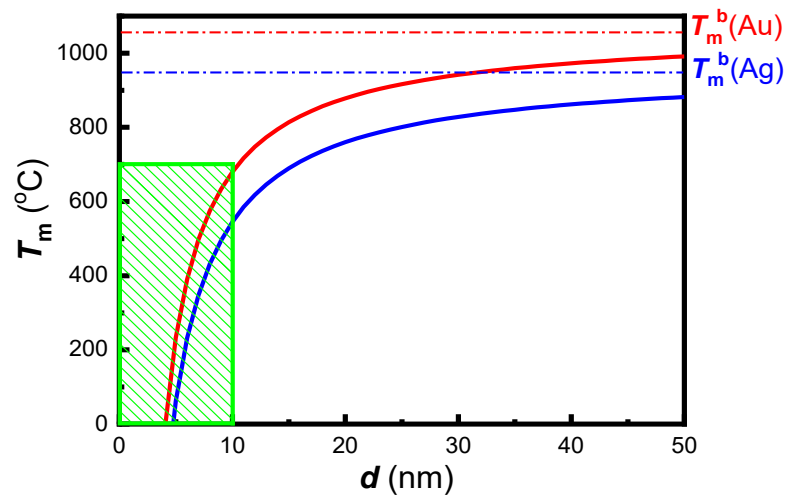


Рисунок 88 – Зависимость температуры плавления T_m тонких пленок золота и серебра от их толщины d

Были получены серии тонких пленок золота и серебра в диапазоне толщин от 1 нм до 8 нм. После постростового отжига на поверхности подложек из пленок были сформированы наночастицы. В качестве примера на рисунке 89 приведено изображение наночастиц золота на поверхности p -Si (100), полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Поскольку поверхность кремния окисляется, то правильнее будет говорить о частицах, сформированных на поверхности пленки SiO_x .

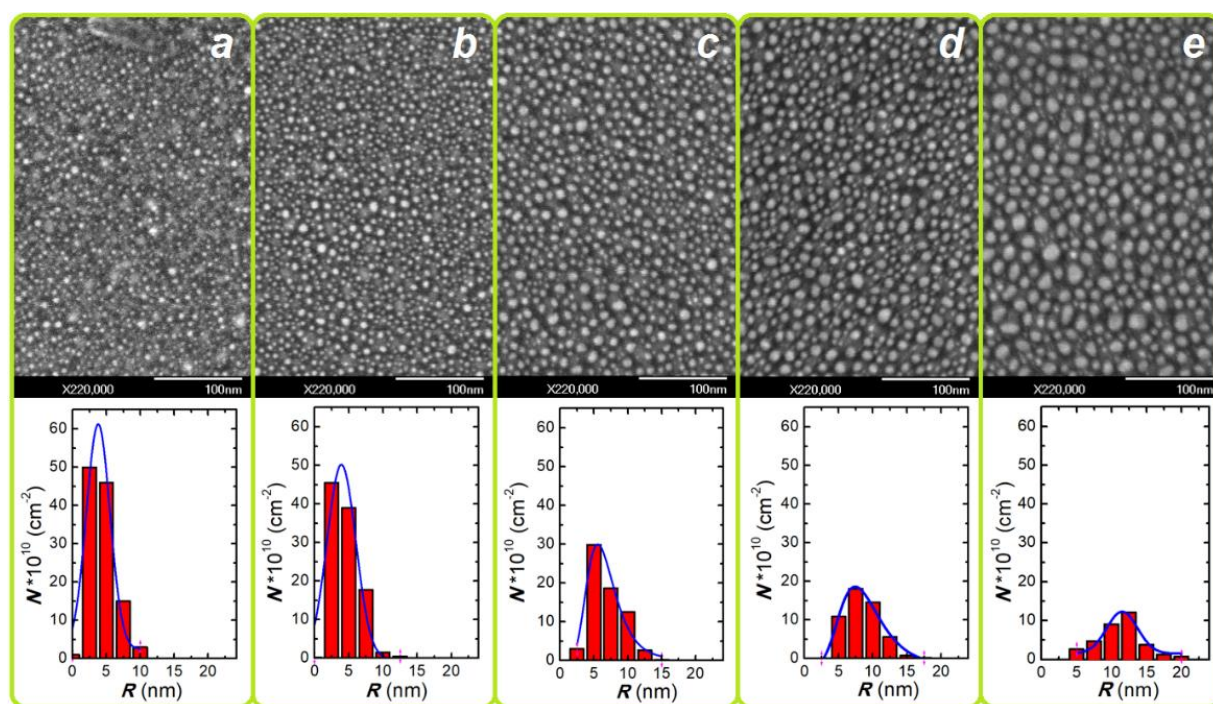


Рисунок 89 – СЭМ-изображения и гистограммы распределения по размерам (снизу) наночастиц золота на поверхности *p*-Si (100)

На нижних графиках рисунка 89 приведена гистограмма распределения наночастиц Au по размерам, построенная по результатам статистического анализа СЭМ-изображения. Максимум распределения R_0 , т.е. средний размер наночастиц, и его дисперсия w были определены путем аппроксимации гистограммы функцией Гаусса (28) и составили 7.8 нм и 8.9 нм соответственно. Из гистограмм, приведенных на рисунке 89 было определено, что средний поперечный размер R_0 металлических наночастиц возрастает с увеличением толщины исходной пленки золота, а их плотность N , напротив, снижается. На рисунке 90 приведены зависимости поперечного размера R_0 и плотности N наночастиц золота на поверхности кремниевой подложки от толщины d исходной пленки. Кроме того, было установлено, что только на окисленных кремниевых подложках удастся сформировать наночастицы золота со средним поперечным размером менее 4 нм и плотностью вплоть до $n=1,15 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

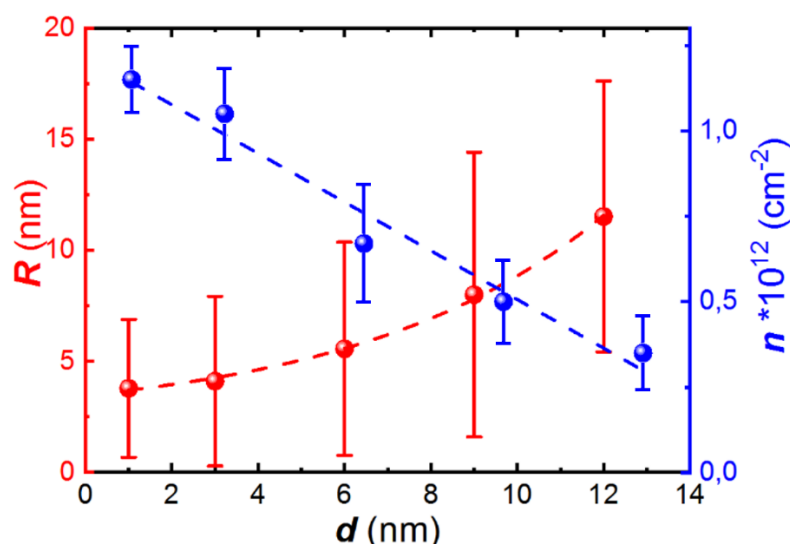


Рисунок 90 – Зависимости среднего размера R и плотности n наночастиц золота от исходной толщины пленки d

Спектры пропускания $T(\lambda)$ наночастиц золота и серебра исследовались с помощью спектрофотометра УФ-видимого диапазона Cary-50 в интервале длин волн 200–1100 нм со спектральным разрешением 1.5 нм. Спектры измерялись в режиме вычитания оптической плотности подложки, поэтому характеризуют поглощающие и рассеивающие свойства только массивов металлических наночастиц. На рисунке 91 приведены спектры пропускания $T(\lambda)$ наночастиц золота (a) и зависимости плазмонной частоты от их среднего размера R (b). Из рисунка 91a видно, что экстремум в видимой области спектра, соответствующий плазмонному резонансу, монотонно сдвигается в красную область от $\omega_p=545$ нм (2,275 эВ) до $\omega_p=663$ нм (1,87 эВ) с увеличением среднего размера наночастиц R в диапазоне от 3,78 нм до 11,52 нм. Следует отметить, что плазмонный пик в спектрах пропускания наночастиц Au (и других наночастиц благородных металлов) по сравнению со сплошными пленками золота более ярко выражен из-за локализации в них плазмонов. В диапазоне размеров наночастиц Au от 3,78 нм до 6,1 нм наблюдается максимальное красное смещение плазмонной частоты в $\omega_p=0,365$ эВ.

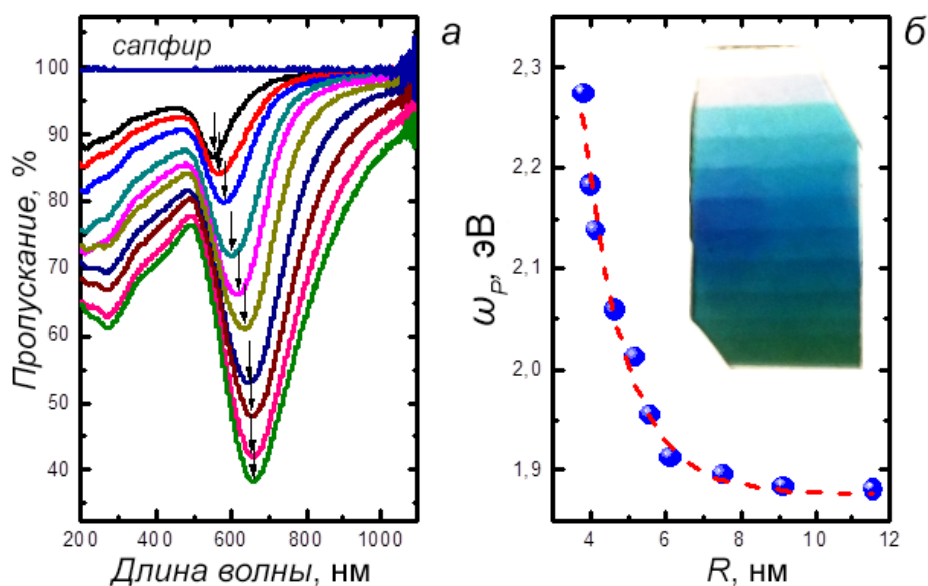


Рисунок 91 – Спектры пропускания наночастиц Au (*а*) и спектральное положение плазмонного пика ω_p (*б*) в зависимости от среднего размера наночастиц R . На вставке приведено фото ступенчатых наночастиц Au, синтезированных на с-сапфировой подложке

Однако, при дальнейшем увеличении среднего размера наночастиц, его спектральная зависимость проявляется слабо и наблюдается незначительный сдвиг в длинноволновую область всего $\Delta\omega_p=0,04$ эВ для диапазона значений R_0 от 6,1 нм до 11,52 нм.

Далее были исследованы свойства наночастиц серебра. На рисунке 92 представлены АСМ-изображения наночастиц серебра, синтезированных на поверхности сапфировой подложки при толщине d исходной пленки Ag – 1 нм (*а*) и 10 нм (*б*). Как и в случае с золотыми наночастицами, наблюдались аналогичные зависимости среднего поперечного размера R_0 и их плотности N серебряных наночастиц от толщины исходной пленки Ag. Как можно видеть из рисунка 92*б* наночастицы Ag очень плотно упакованы, однако электрический ток между ними не протекает, что, вероятно, обусловлено их окислением. На вставке рисунка 92 приведена гистограмма распределения наночастиц Ag по размерам, аппроксимированная ф. Гаусса. Максимум распределения составил $R_0=46,1$ нм, а его дисперсия $w=31,6$ нм.

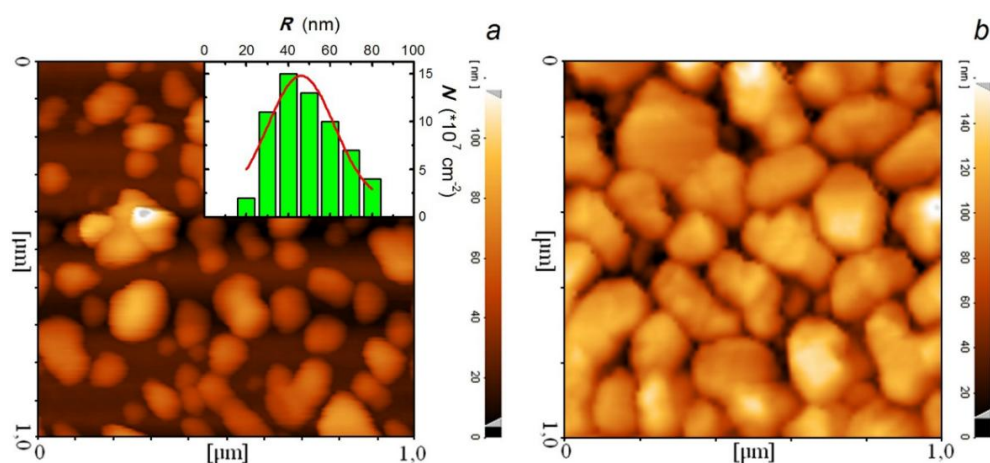


Рисунок 92 – АСМ-изображения наночастиц Ag на поверхности сапфировой подложки *c*-среза. Толщина d исходной пленки Ag: a – 1 нм и b – 10 нм. На вставке приведена гистограмма распределения наночастиц Ag по размерам

На рисунке 93 приведены СЭМ-изображения наночастиц серебра на кремниевой подложке p -типа проводимости.

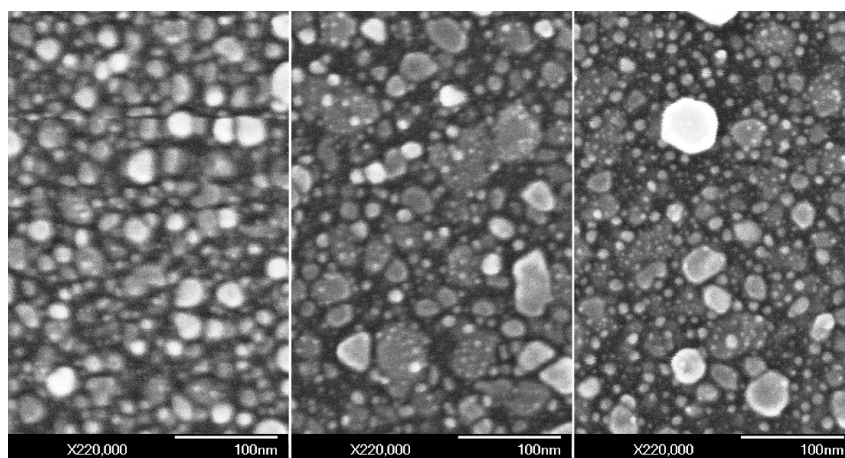


Рисунок 93 – SEM-изображения наночастиц серебра на поверхности p -Si (100) подложки

Для серебрянных наночастиц положение полосы ППП сдвигалось в красную область от $\omega_p=460$ нм (2.7 эВ) до $\omega_p=532$ нм (2.33 эВ) с увеличением толщины d исходной пленки Ag (следовательно, среднего размера наночастиц R_0) от 1 нм до 10 нм (рисунок 94).

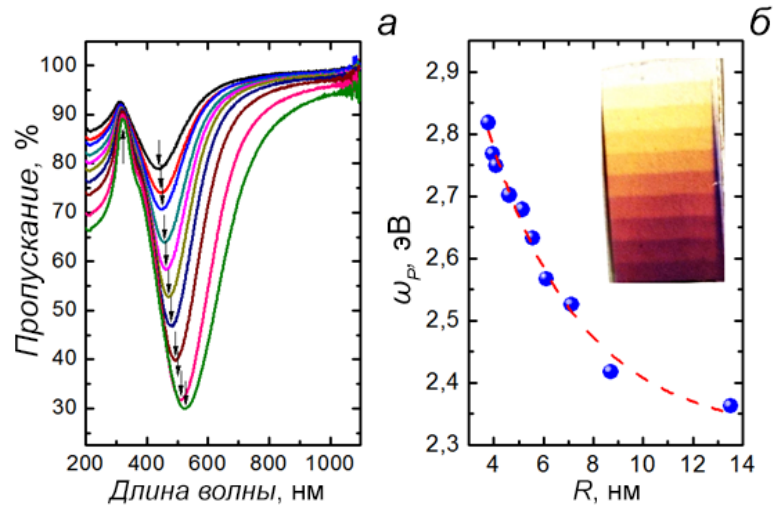


Рисунок 94 – Спектры пропускания наночастиц серебра и спектральное положение плазмонного пика (на вставке) в зависимости от толщины d исходной пленки Ag, полученной на c -сапфировой подложке. Фото ступенчатой структуры наночастиц Ag

Из рисунка 94 видно, что полуширина полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектрах пропускания возрастает с увеличением толщины d исходной пленки Ag от 0.704 эВ до 1.15 эВ, что вызвано увеличением дисперсии распределения наночастиц w на поверхности сапфировой подложки.

Согласно теории Ми [289] суммарное сечение поглощения и рассеяния света C_{ext} частицей радиуса R равно:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (46)$$

где ε_m – вещественная часть диэлектрической проницаемости среды, λ – длина волны падающего света, диэлектрическая проницаемость материала $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Отсюда следует: резонансное взаимодействие происходит при выполнении условия минимальности $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$, что для случая малой ε_2 упрощается до $\varepsilon_1 = 2\varepsilon_m$. Данное соотношение выражает также зависимость резонансной частоты и, следовательно, положения ППР от диэлектрических свойств среды. При увеличении ε_m происходит смещение ППР в длинноволновую область. Такой эффект связан с тем, что области положительного и отрицательного

заряда, сформировавшиеся вблизи поверхности наночастицы, могут вызывать поляризацию окружающей среды и приводить к уменьшению частоты колебаний индуцированного плазмона и, как следствие, к сдвигу положения ППР. Из выражения (46) следует, что при увеличении размера наночастицы возрастает интенсивность полосы ППР. Более того, мы наблюдаем смещение полосы ППР в длинноволновую область. Данное смещение более заметно для наночастиц серебра (рисунок 94), так как мнимая часть диэлектрической проницаемости, ответственная за рассеяние, для серебра невелика. Таким образом, влияние размера частиц на положение полосы ППР связано с тем, что диэлектрическая проницаемость золота [290] и серебра [291] зависит от размера наночастиц.

4.2.3 Усиление экситонной люминесценции в тонких пленках и наностержнях ZnO за счет поверхностно-плазмонного резонанса

Оксид цинка представляет большой интерес для прикладных задач, не только благодаря своим оптическим характеристикам, но и возможности конструировать из него различные микро- и наноструктуры, такие как наностержни [291], нанодиски [293] и квантовые точки [294]. Большой интерес представляет анализ закономерностей УФ- и видимого излучения в наноструктурах на основе ZnO и определение способов его усиления, в частности с помощью поверхностного плазмонного резонанса (ППР).

Для анализа люминесценции ZnO была предложена модель на основе системы скоростных уравнений (ССУ) [295]. Она содержит набор параметров, характеризующих процессы, участвующие в люминесценции: межзонное возбуждение и рекомбинация, образование и рекомбинация экситонов, образование и исчезновение фотонов и локализованных поверхностных плазмонов (ЛПП). Показано, что экспериментальная зависимость интенсивности люминесценции пленок ZnO от уровня фотовозбуждения может быть смоделирована с помощью ССУ [296]. Таким образом, значения этих параметров могут быть оценены и использованы для анализа процесса фото возбуждённой

люминесценции. Для того чтобы использовать предложенную модель на основе скоростных уравнений, необходимо учитывать, что все участники процессов имеют корпускулярную природу. С помощью SRE вычисляются временные зависимости концентраций для: электронов в зоне проводимости (n_1), дырок в валентной зоне (n_3), экситонов (n_4), фотонов, вызванных экситонной рекомбинацией и образующих плазмоны (n_2), фотонов с частотой рекомбинационной люминесценции, упрощенно описывающих поле, создаваемое плазмонами в наноразмерной области между островной пленкой Ag и ZnO (n_5), электронов на энергетическом уровне в запрещенной зоне (n_6), фотоны, вызванные переходом электронов с энергетического уровня в запрещенной зоне в валентную зону (n_7), и фотоны с частотой перехода электронов с энергетического уровня в запрещенной зоне в валентную зону, которые упрощенно описывают поле, создаваемое плазмонами в наноразмерной области между пленкой островка Ag и ZnO (n_8). Пример наночастиц Ag на наностержнях ZnO приведен на рисунке 95. Наностержни ZnO были получены термическим осаждением, а наночастицы Ag были нанесены магнетронным напылением.

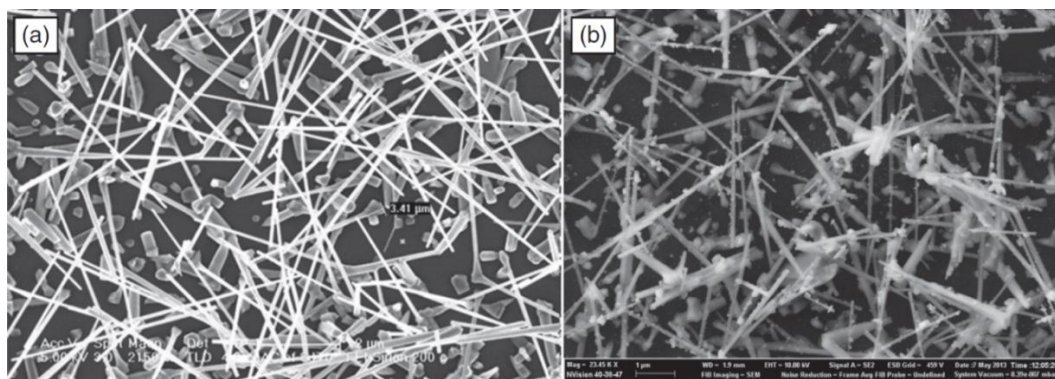


Рисунок 95 – Наностержни ZnO непокрытые (a) и покрытые наночастицами Ag (b)

В ряде экспериментальных исследований [297-299], было показано, что введение диэлектрического тонкого слоя (спейсер) между эмиттером и металлом может значительно увеличить плазмонное усиление интенсивности люминесценции. Установлено, что существует оптимальная толщина такого

диэлектрического спейсера, которая определяется свойствами эмиттера, металла и материалом самого спейсера. В работах [297-299] высказано предположение, что введение спейсера может существенно снизить следующие эффекты: 1) перенос электронов к металлу в случае покрытия эмиттера непосредственно металлической пленкой; 2) безызлучательный перенос энергии между эмиттером и металлом. Эти эффекты приводят к снижению эффективности ППР.

Использование диэлектрического спейсера оптимальной толщины позволяет исключить такие потери. Этот слой также может увеличить площадь существования плазмонного поля, которая определяется диэлектрическими свойствами металла и спейсера. Однако, в работе [300] наблюдалось снижение усиления интенсивности люминесценции за счет ППР после введения спейсера MgO между тонкой пленкой ZnO и пленкой Ag. Возможно, этот результат предполагает другую интерпретацию влияния диэлектрического спейсера на усиление за счет ППР (с использованием CCY), наряду с приведенной выше.

Далее будет показано, что зависимость интенсивности люминесценции ZnO от толщины диэлектрической прослойки между ZnO и Ag может быть смоделирована с помощью модели на основе скоростных уравнений. Это было сделано с учетом изменения параметров SRE, определяющих скорость выхода фотона из ZnO и степень влияния SPR на вероятности радиационного перехода. В то же время установлено, что при определенном наборе параметров наблюдается снижение усиления интенсивности люминесценции за счет ППР после введения спейсера MgO между тонкой пленкой ZnO и слоем наночастиц Ag.

В экспериментах с диэлектрической прослойкой возбуждение осуществлялось непрерывным маломощным He-Cd лазером, поэтому был использован стационарный вариант системы скоростных уравнений, без учета образования фононов.

$$\begin{cases} P - (B + M)n_1n_3 - B_2n_1(n_0 - n_6) = 0 \\ En_4 + An_4n_5 - Cn_2 - Sn_2 + Ln_2n_4 = 0 \\ P - (B + M)n_1n_3 - B_1n_3n_6 - A_1n_3n_6n_8 = 0 \\ Mn_1n_3 - Dn_4 - An_4n_5 - Ln_2n_4 = 0 \\ N_0Sn_2(1 - Jn_2) - Tn_5 = 0 \\ B_2n_1(n_0 - n_6) - B_1n_3n_6 - A_1n_3n_6n_8 - L_1n_6n_7 = 0 \\ \alpha B_1n_3n_6 + A_1n_3n_6n_8 - C_1n_7 - S_1n_7 + L_1n_6n_7 = 0 \\ N_{01}S_1n_7(1 - J_1n_7) - T_1n_8 = 0 \end{cases} \quad (47)$$

В системе скоростных уравнений приняты следующие обозначения: P - уровень возбуждения; в уравнениях для n_1 и n_3 параметр B - вероятность межзонной рекомбинации; параметр M - вероятность образования экситона; параметр B_2 - вероятность перехода электрона из зоны проводимости на энергетический уровень в запрещенной зоне; n_0 - общая концентрация дефектов; в уравнении для экситонов (n_4) параметр D - вероятность спонтанной рекомбинации экситонов; параметр A - вероятность рекомбинации экситонов под воздействием резонансного поля, формируемого плазмонами. В уравнении для фотонов, образующихся при экситонной рекомбинации (n_2), параметр E - вероятность рекомбинации экситонов излучения ($E < D$); параметр C - вероятность потери фотонов из системы (во все стороны, включая подложку); параметр S - вероятность частичного выхода фотонов в сторону наночастиц Ag и взаимодействия фотонов с ними, сопровождающегося образованием плазмонов; параметр L - стимулированное рекомбинационное излучение. В уравнении для фотонов, упрощенно описывающем поле, создаваемое плазмонами n_5 , параметр N_0 - коэффициент, относящийся к полю плазмонов, возрастающему по отношению к полю фотонов n_2 , образующих плазмоны; параметр J - характеристики Джоулевых потерь в наночастицах Ag, определяемые удельным электрическим сопротивлением в этом материале Ag; параметр T - характеристика радиационного распада плазмонов. В уравнении для концентрации электронов на энергетическом уровне в запрещенной зоне (n_6) параметр B_1 относится к вероятности перехода электрона в валентную зону с энергетического уровня в запрещенной зоне. В уравнении для концентрации фотонов в видимой

области спектра (n_7), параметр α - это степень излучательных переходов электронов с энергетического уровня в запрещенной зоне в валентную зону. Параметры A , C , S , L , J , N_0 и T с индексом «1» имеют то же значение для видимого излучения, что и соответствующие параметры для межзонного рекомбинационного излучения.

Система скоростных уравнений была решена методом Ньютона и определены зависимости интенсивности рекомбинационного излучения (n_2) и видимого излучения (n_7) от толщины спейсера. Для этого предварительно была определена аппроксимированная зависимость параметров, описывающих выход фотона из системы, от толщины спейсера.

Как уже упоминалось выше, в ряде работ [297-299] было показано, что введение диэлектрической прослойки между люминесцентной пленкой и металлическими наночастицами может значительно увеличить плазмонное усиление интенсивности люминесценции. Аналогичный результат (рисунок 96) был получен в эксперименте, когда введение подслоя MgO между пленкой ZnO и островковой пленкой Ag методом импульсного лазерного осаждения обеспечивало увеличение рекомбинационного излучения при увеличении толщины спейсера до 20 нм.

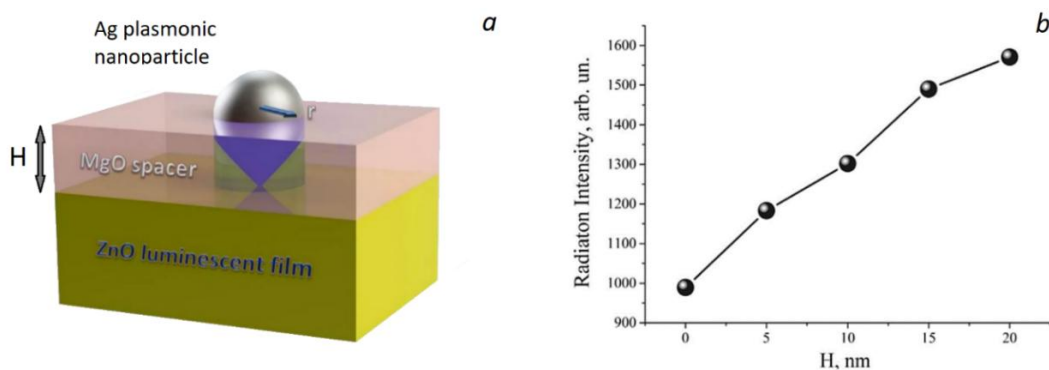


Рисунок 96 – а) 3d - схематическое изображение системы ZnO/MgO-спейсер/Ag-НЧ. б) - Зависимость интенсивности рекомбинационной экситонной люминесценции пленки ZnO от толщины диэлектрической прослойки MgO

Исходя из предложенного упрощенного подхода к анализу люминесценции с использованием системы скоростных уравнений, можно отметить наличие в

системе параметров S и C (и S_1 , C_1 для излучения видимого спектрального диапазона), определяющие скорость снижения концентрации фотонов за счет выхода фотонов из системы. В то же время параметр S определяет увеличение концентрации фотонов (которые упрощенно описывают поле, создаваемое плазмонами). При наличии спейсера увеличение его толщины приводит к уменьшению выхода фотона из системы, и соответственно уменьшается величина $(C+S)$. Следовательно, концентрация фотонов возрастает. В то же время с увеличением толщины спейсера уменьшается поле локализованных поверхностных плазмонов (ЛПП) — это поле увеличивает вероятность рекомбинации экситонов (A) и перехода электронов с энергетического уровня в запрещенной зоне в валентную зону в пленке ZnO. Поле ЛПП экспоненциально уменьшается с расстоянием от металлических наночастиц. Благодаря этому эффекту концентрация фотонов может уменьшаться. Можно предположить, что в результате таких конкурирующих тенденций зависимость интенсивности люминесценции от толщины спейсера может выглядеть аналогично наблюдаемой в экспериментах.

Чтобы проверить это предположение, необходимо оценить зависимость $(C+S)$ от толщины диэлектрической прослойки. Рассмотрим спейсер как слой, состоящий из наноразмерных частиц. Для оценки эффекта обратного рассеяния целесообразно использовать выражение для обратного рассеяния, полученное при решении одномерной двухпоточной задачи распространения излучения в средах со случайно распределенными наночастицами серебра [301].

$$\frac{F_{bs}}{F_0} = \frac{\rho HR}{\rho HR + 1 - R} = K \quad (48)$$

где F_{bs} — поток обратного рассеяния, F_0 — падающий поток, H — толщина диэлектрической прослойки, R — коэффициент отражения наночастицы, ρ — плотность частиц в слое. На самом деле K — это коэффициент отражения фотона от спейсера. $(C+S)$ во 2 - м уравнении ССУ и (C_1+S_1) в 7-м уравнении приближенно описывают скорости выхода фотонов из пленки ZnO ($1/\tau$). Среднее время до первого обратного рассеяния на спейсере равно L/v , где L — среднее диффузионное

расстояние до спейсера, $v=c/n$ – скорость света в люминесцентной пленке ZnO. После достижения спейсера фотоны подвергаются обратному рассеянию, то есть эффективно отражаются от спейсера с коэффициентом отражения K . Отраженная часть падающего потока возвращается в пленку, где эта часть остается в течение того же среднего времени L/v . Если общее число отражений равно n , то время жизни фотона в средах приблизительно можно оценить как:

$$\tau \approx \frac{L}{v} \sum_{n=0}^{\infty} K^n \approx \frac{L}{v} \frac{1}{1-K} \quad (49)$$

Следует учитывать потерю фотонов из системы ZnO/Ag двумя путями: на сторону Ag-покрытия и на другие стороны (к подложке и боковым сторонам). Скорость бегства в другие стороны не зависит от наличия спейсера, т. е. $C=C_0+C_S$, где C_0 =константа. Без спейсера фотоны, выходящие на сторону Ag-покрытия, создают плазмоны, то есть их скорость выхода определяется параметром S_0 , а общая скорость выхода равна $(C_0+S_0)=1/(L/v)$. Соотношение C_S/S зависит от толщины пленки ZnO. При наличии диэлектрической прослойки:

$$C_S + S = (1 - K) \times S_0 \quad (50)$$

Для грубой оценки отношения C_S/S предположим, что оно равно соотношению между цилиндрической площадью под частицей Ag (покрытие Ag образует островковую пленку) ($2\pi rH$) и площадью самой частицы Ag (πr^2), где r - радиус частицы (см. рисунок 92a). Предположим, например, что $r=50$ нм, а уменьшение параметра A определяется выражением $A=A_0 e^{H/\delta_d}$. Для оценки значений δ_d воспользуемся результатом для расстояния проникновения поля, создаваемого плазмонами в MgO, приведенным в [302]:

$$\delta_d = \frac{1}{\gamma_d}; \quad \gamma_d = \frac{2\pi\epsilon_d}{\lambda\sqrt{\epsilon_m+\epsilon_d}} \quad (51)$$

где ϵ_d и ϵ_m [303] - диэлектрическая проницаемость для диэлектрика и металла соответственно; λ - длина световой волны. Для рекомбинационного излучения (~ 380 нм) мы нашли $\delta_d=1/\gamma_d \approx 55$ нм; для видимого излучения (≈ 550 нм) мы нашли $\delta_{d1}=118$ нм. Чтобы смоделировать рассматриваемый эффект, влияние спейсера на люминесценцию, следует рассчитать интенсивность люминесценции при различных толщинах (H) спейсера. Для этого необходимо рассчитать

концентрации фотонов: n_2 для рекомбинационного излучения (УФ) и n_7 для излучения с уровня в запрещенной зоне (видимой). Кроме того, необходимо оценить скорость выхода фотона из системы в приемник, так как она зависит от H . Эта скорость равна $(C+\xi S)$, где ξ - доля фотонов, прошедших через пленку островка Ag без поглощения. С учетом этих соображений и следующих достаточно обоснованных значений основных параметров: $R=0,1$, $R_1=0,08$, $\rho=0,2$, $S_0=4$, $C_0=6$, $(S_0)_1=2$, $(C_0)_1=3$, $\xi=0,43$, $\xi_1=0,7$, $P=2$, $A=200$, $A_1=150$, $L=200$, $L_1=150$, получена зависимость интенсивности люминесценции УФ-излучения (рисунок 97a) и видимого излучения (рисунок 93b) от H .

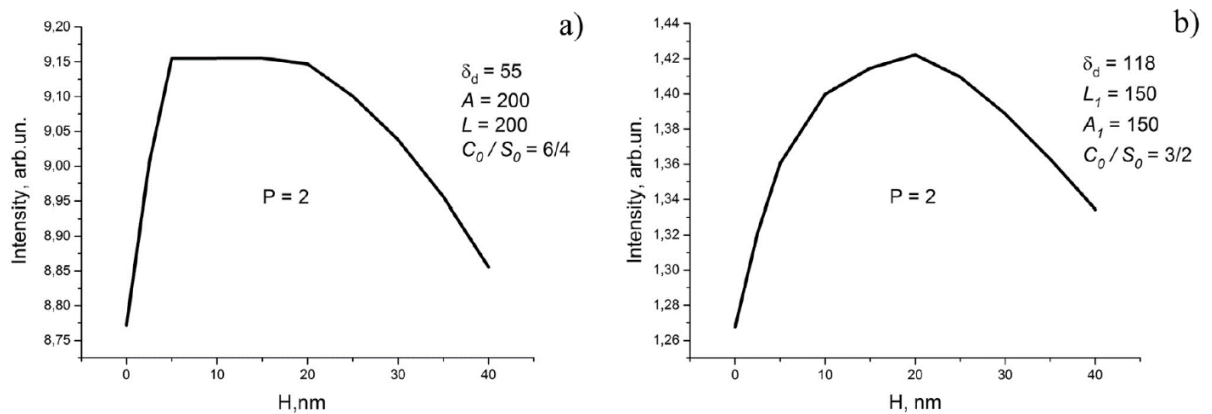


Рисунок 97 – Зависимость интенсивности УФ-излучения (a) и интенсивности зеленой полосы излучения (b) от толщины H диэлектрического спейсера

Понятно, что результаты моделирования качественно аналогичны экспериментальным. Следует отметить, что учет возможного переноса электронов с энергетического уровня в запрещенной зоне на металлическую пленку в случае отсутствия спейсера (толщина спейсера $H=0$ нм) не вызывает существенного изменения зависимостей на рисунках 97 (моделирование, в котором учитывается перенос электронов, было проведено в работе [296] для широкого диапазона уровней возбуждения). Если C_0 значительно больше S_0 , то зависимость интенсивности излучения от толщины диэлектрической прослойки, по-видимому, уменьшается (т.е. соответствует результату [298]) (рисунок 98).

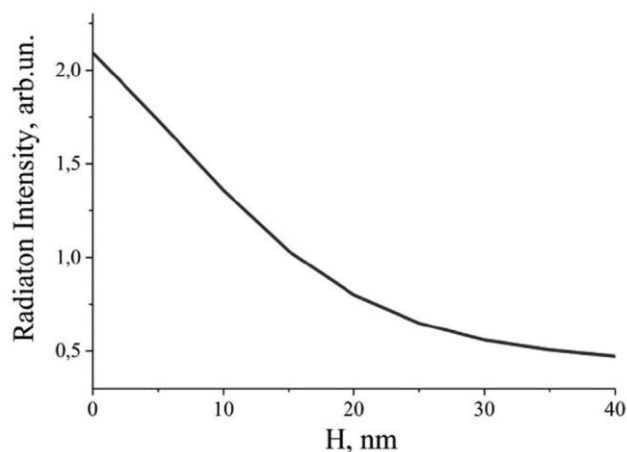


Рисунок 98 – Пример затухающей интенсивности люминесценции от толщины диэлектрического спейсера

Интересно отметить новый эффект, который мы наблюдали: покрытия MgO, нанесенное методом импульсного лазерного осаждения на ZnO с увеличением толщины MgO может приводить к увеличению интенсивности люминесценции в отсутствие покрытия Ag. Пример приведен на рисунке 99. Здесь приведена зависимость спектров от толщины MgO. Предложенный подход (ССУ) также позволяет качественно моделировать зависимость интенсивности люминесценции от толщины диэлектрического спейсера (рисунок 99).

В результате исследований усиления люминесценции пленок ZnO, покрытых наночастицами Ag, было обнаружено, что усиление под действием поверхностно-плазмонного резонанса имеет место только при низкой плотности накачки, в то время как при высокой плотности накачки наблюдается только тушение [296]. Мы объясняем этот эффект наличием потерь (Джоулевские потери) в системе ZnO/Ag, которые линейно зависят от плотности накачки. Экспериментальные зависимости интенсивности экситонной люминесценции пленок ZnO, покрытых Ag от плотности накачки, достаточно близки к упрощенным теоретическим зависимостям, основанным на этом предположении.

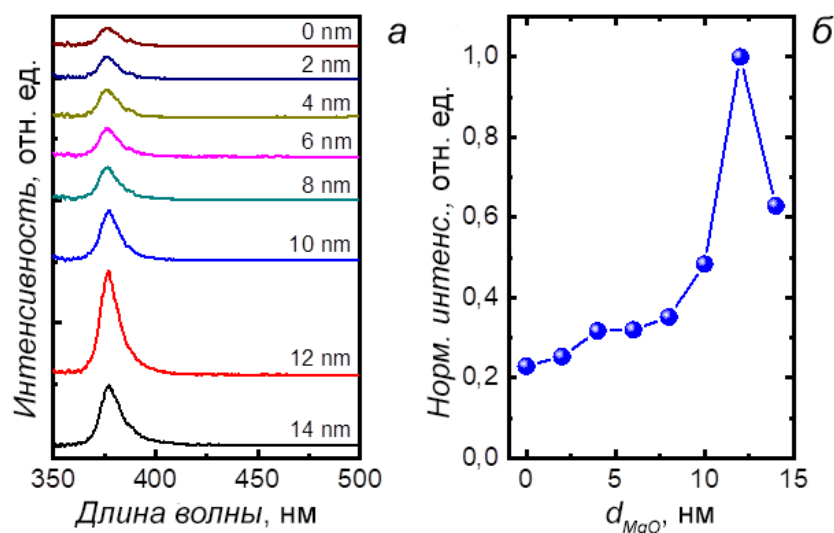


Рисунок 99 – Спектры ФЛ образца пленки ZnO, покрытой спейсером MgO разной толщины, возбужденные непрерывным He-Cd лазером (а). Отношение интегральной интенсивности ФЛ пленки покрытой спейсером MgO к пленке ZnO без покрытия в зависимости от толщины спейсера d (b)

На рисунке 100 приведены спектры пропускания пленки оксида цинка толщиной 300 нм, покрытой ступенчатой структурой наночастиц серебра в диапазоне d исходной пленки от 1 нм до 6 нм. Из рисунка видно, что пропускание в видимой (500 нм) и экситонной (380 нм) областях спектра существенно снижается с ростом d не только из-за рассеяния (отражения) излучения наночастицами, но и поглощения в результате ППР.

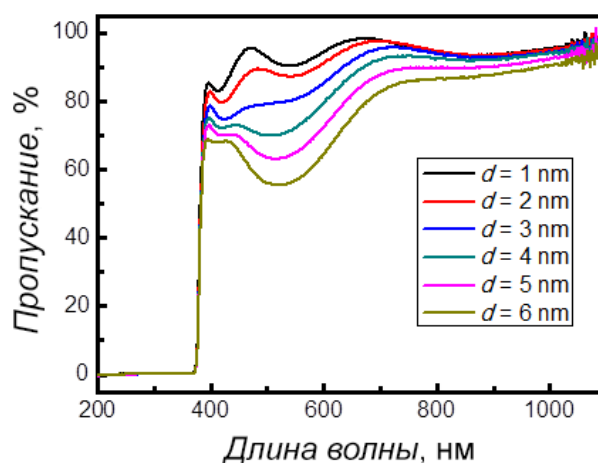


Рисунок 100 – Спектры пропускания пленки ZnO толщиной 300 нм, покрытой наночастицами серебра в зависимости от толщины d исходной пленки Ag

Экспериментально было обнаружено, что усиление люминесценции пленок ZnO, покрытых серебром, за счет ППР присутствовало при накачке непрерывным He-Cd лазером с $\lambda=325$ нм (максимальное усиление ≥ 5 раз) (см. рисунок 101a). Плотность мощности накачки составляла ~ 1 кВт/см². При накачке импульсным N₂-лазером с $\lambda=337.1$ нм и частотой повторения импульсов $f=100$ Гц максимальное усиление в области использовавшихся энергий накачки (Вт/см²) составляло 2 – 3 раза (см. рисунок 101b).

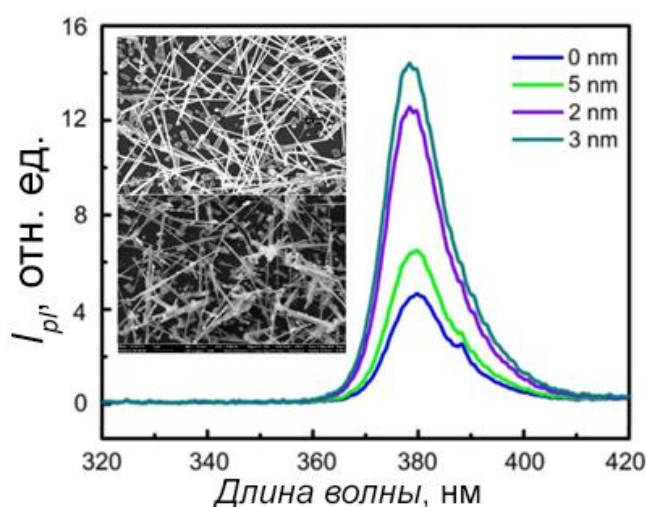


Рисунок 101 – Спектры ФЛ наностержней ZnO, покрытых наночастицами серебра в зависимости от толщины d исходной пленки Ag

Однако, при накачке третьей гармоникой импульсно-периодического YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda=355$ нм и $f=15$ Гц) при плотностях накачки ~ 100 кВт/см² усиление практически не наблюдалось, а с ростом I_{exc} , наоборот, наблюдалось уменьшение интенсивности излучения пленок ZnO, покрытых серебром (I_{Ag}) по отношению к интенсивности излучения пленки ZnO без покрытия (I) (здесь I_{Ag} и I – интегральные значения люминесценции, посчитанные как площади под измеренными спектрами).

4.3 Результаты и выводы

Были проведены исследования люминесцентных пленок ZnO и низкоразмерных структур на их основе. Был достигнут рекордный предел растворимости Cd 30 ат.% в пленках $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ со структурой вюрцит. В низкотемпературных (10 K) спектрах фотолюминесценции пленок $\text{Cd}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$ и $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ помимо экситонного пика, наблюдались дополнительные пики, вызванные неоднородным распределением кадмия в образцах. Наблюдалась немонотонная (S-образная) температурная зависимость спектрального положения экситонного пика фотолюминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, связанную с эффектом локализации носителей заряда. Максимальное значение энергии локализации электронов 23.5 мэВ наблюдалось для образца $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$.

При накачке импульсным лазерным источником в спектрах фотолюминесценции возбуждалось стимулированное излучение, порог возбуждения которого немонотонно зависит от ширины квантовой ямы. При этом минимальное значение времени жизни экситонов для МКЯ $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ составило $\tau_r=355$ пс при $L_w=2,6$ нм, а для $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}/\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ достигало рекордного минимального значения $\tau_{rad}=144$ пс при $L_w=10$ нм.

Разработан метод управляемого синтеза наночастиц золота и серебра с размерами в диапазоне от 7 нм до 120 нм. Проведены исследования эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в системах плазмонные наночастицы/полупроводниковая пленка в зависимости от размеров и плотности упаковки металлических наночастиц. Показано, что плазмонный пик в спектрах пропускания таких структур сдвигается более чем на 100 нм в длинноволновую область спектра при увеличении размеров частиц от единиц до сотен нанометров. В спектрах фотолюминесценции пленок оксида цинка, покрытых наночастицами серебра, наблюдался немонотонный рост интенсивности экситонного пика при увеличении размеров наночастиц, что может быть использовано в дальнейшем для разработки и создания высокоэффективных фотонных устройств с применением эффекта поверхностного плазмонного резонанса.

ГЛАВА 5. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ и Ga₂Te₃ И ОПТИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

В главе представлены результаты исследования статических физических свойств, а также динамики изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения, электрической проводимости тонких пленок GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ и Ga₂Te₃ при обратимых фазовых переходах, индуцированных фемто- и наносекундными лазерными импульсами. Методами просвечивающей микроскопии и рентгеновской дифракции исследованы структурные свойства тонких пленок GeTe и Ge₂Sb₂Te₅ в кристаллическом и аморфном состояниях. Проведен анализ данных экспериментальных исследований динамики изменения оптических параметров и энергетических порогов лазерно-индуцированных фазовых переходов в сравнении с результатами численного моделирования динамики импульсного лазерного нагрева и радиационного остывания тонких пленок ФИМ, а также движения границы фаз. Впервые разработан и создан модулятор оптического телекоммуникационного сигнала на основе полимерного волновода, покрытого оптически активной пленкой Ge₂Sb₂Te₅, имитирующий работу биологического синапса.

5.1 Термокинетическая модель импульсного лазерного нагрева и радиационного остывания тонких пленок ФИМ

Для расчета динамики нагрева тонких пленок ФИМ импульсным лазерным излучением была разработана модель на основе уравнения теплопроводности в твердом теле:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot q = Q \quad (52),$$

$$\text{где } q = -k \nabla T \quad (53),$$

где ρ – плотность материала, c_p – удельная теплоемкость, q – тепловой поток, k – теплопроводность, Q – источник нагрева.

Граничные условия для расчетной модели включают теплоизоляцию на боковых границах и условие для нижней границы подложки:

$$T_{bot} = T_{in} \quad (54),$$

где T_{bot} – нижняя температура подложки, T_{in} – начальная (окружающая среда) температура.

Радиационное остывание поверхности пленки описывается законом Стефана-Больцмана:

$$I_{em}(T) = \sigma(T^4 - T_{in}^4) \quad (55),$$

где I_{em} – интенсивность поверхностного излучения, σ – постоянная Стефана-Больцмана.

Схема теоретического эксперимента по нагреву тонкой пленки ФИМ импульсным лазерным излучением и ее радиационному остыванию представлена на рисунке 102.

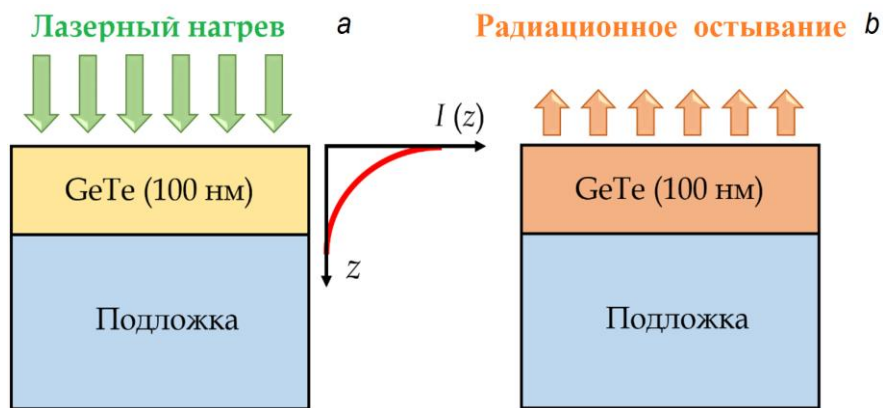


Рисунок 102 – Схема расчетно-теоретического эксперимента по нагреву тонкой пленки ФИМ импульсным лазерным излучением (a) и ее радиационному остыванию (b)

Источником нагрева являлся лазерный импульс, а время нагрева пленки равнялось его длительности, которая определялась экспериментально. Лазерный нагрев в модели - это источник излучения, равный поглотителю света:

$$Q = \sum_i \kappa I_i \quad (56),$$

где κ – коэффициент поглощения;

I_i – интенсивность излучения (плотность мощности), движущаяся в дискретном i -ом направлении.

Коэффициенты поглощения оценивались с помощью уравнения [304]:

$$\kappa = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (57),$$

где d – толщина пленки;

R – оптический коэффициент отражения;

T – оптический коэффициент пропускания.

Для моделирования процесса нагрева тонкой пленки ФИМ использовалось импульсное лазерное излучение с однородным цилиндрическим распределением интенсивности по площади поверхности исследуемой пленки. В качестве временного профиля источника нагрева использовалась экспериментально измеренная осциллограмма лазерного импульса с распределением интенсивности близким к Гауссову. Интенсивность лазерного излучения с учетом отражения от поверхности и поглощения в тонкой пленке экспоненциально затухает согласно закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I(z) = (1 - R)I_0 \exp(-\kappa z) \quad (58),$$

где I_0 – исходная интенсивность падающего излучения.

$$I_0 = \frac{W_0}{\tau}, \quad (59),$$

где W_0 – исходная плотность лазерной энергии, τ – длительность импульса на полувысоте.

Переход вещества из одного фазового состояния в другое сопровождается резким изменением теплофизических и оптических свойств, при этом учет фазовых переходов, вызванных лазерным нагревом, существенно усложняет моделирование процессов теплообмена. Значения физических констант для различных фазовых состояний могут отличаться на несколько порядков. Изменение фазы вещества

также сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты фазового перехода, и этот фактор должен учитываться при расчете баланса тепла. Инструменты и физические интерфейсы, реализованные в пакете COMSOL Multiphysics 5.5 и модуле «Теплопередача в твердых телах», позволяют учесть подобные превращения и рассчитать свойства системы. Также поддерживается автоматический расчет термодинамических свойств, позволяющий учесть изменение свойств вещества при фазовом превращении и обеспечить непрерывность решения.

Для моделирования процессов плавления и затвердевания решалась классическая задача Стефана, которая характеризуется постоянной температурой на границе фазового перехода. В рассматриваемой задаче нагрев как кристаллической, так и аморфной фаз анализируются одним уравнением (52). Теплофизические свойства среды зависят от температуры, т.е. в уравнениях (52-53): $\rho=\rho(T)$, $c_p=c_p(T)$, $k=k(T)$, $R=R(T)$ для разных фаз. В рассматриваемой модели фазовых превращений кристалл-аморфная фаза задается зона перехода, в которой теплофизические коэффициенты вычисляются по следующим формулам:

$$c_p = \theta_1 c_{p,1} + \theta_2 c_{p,2} + L \frac{d\alpha}{dT} \quad (60),$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_1 + \theta_2} \quad (61),$$

$$k = \theta_1 k_1 + \theta_2 k_2 \quad (62),$$

$$\theta_1 + \theta_2 = 1 \quad (63),$$

где L – скрытая теплота перехода, $\theta_{1,2}$ – доли кристаллической и аморфной фаз.

Следует обратить внимание, что скрытая теплота фазового перехода включена в уравнение теплопроводности через эффективную теплоемкость (60) – это связано с тем, что при моделировании фазового перехода согласно задаче Стефана, соблюдаются условия непрерывности температуры на границе контакта двух фаз и разрывность теплового потока вследствие скрытой теплоты перехода.

Результаты численного моделирования позволяют рассчитать динамику движения границы кристаллизации-аморфизации и сравнить результат с

экспериментальными данными (электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ). Рассматриваемая модель включает в себя изменение коэффициента отражения материала в зависимости от температуры поверхностного слоя $R=R(T)$ на основе эмпирических данных.

Значения физических коэффициентов для тонких пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и кристаллическом (ромбоэдрическая и кубическая фазы) состояниях, подложек, на которых они были получены, а также некоторых параметров эксперимента, используемых в расчетной модели представлены в Таблице 5. Для численного расчета уравнения (60) помимо модуля «Теплопередача в твердых телах» использовались также модули «Распространение излучения в поглощающих средах» и «Фазоизменяемые материалы» учитывающие скрытую теплоту, выделяемую или поглощаемую при фазовых переходах.

На рисунке 103 приведены результаты численного расчета уравнения (60), определяющего динамику изменения температуры тонкой пленки GeTe, полученной на SiO_2 (a) и естественно-окисленной $p\text{-Si}$ (b) подложках в результате воздействия импульсного лазерного излучения. Для численного расчета были использованы значения плотности энергии лазерного излучения из экспериментальных данных, представленных ниже. Для примера на рисунке представлена осциллограмма формы лазерного импульса. Расчет температурных кривых проводился с учетом линейного динамического изменения значений физических параметров от аморфного к кристаллическому состоянию и наоборот. Например, для расчета кривой $T(t)$ (синие линии), приводящей к образованию ромбоэдрической α -фазы GeTe, были использованы значения физических параметров аморфного состояния GeTe в интервале температур 273-473 К.

Таблица 7 - Значения физических констант материалов GeTe и Ge₂Sb₂Te₅ (аморфные, α-/β-фазы), SiO₂, Si, c-Al₂O₃

Параметр	Значение							
	GeTe			Ge ₂ Sb ₂ Te ₅		SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃
	аморфное	α-фаза	β-фаза	аморфное	α-фаза	аморфное	(100)	(0001)
Плотность материала, кг/м ³ [305]	5600	5910	6100	5880	6280	2203	2330	3900
Удельная теплоемкость, Дж/К·кг [305]	278	252		188	188	703	700	800
Теплопроводность, Вт/м·К [305-307]	0.23	3.08		0.18	1.03	1.38	149	2073
Коэффициент отражение	0.395	0.237		0.665	0.7469	-	-	0
Коэффициент пропускания	0.002	0.001		0.0012	0.0001	-	-	1
Коэффициент поглощения, см ⁻¹ (λ=532 нм)	5.71·10 ⁵	6.64·10 ⁵		5.63·10 ⁵	1.013·10 ⁶	1·10 ⁻⁵	0.8·10 ⁴	0
Толщина, м	10 ⁻⁷					10 ⁻³	10 ⁻³	5×10 ⁻⁴
Температура кристаллизации, К [308-310]	-	473-673	673-970	-	420-560	-	-	-
Температура плавления, К	998			873		-	-	-
Исходная температура, К	293							

Далее в интервале времени от момента дохстижения пленкой GeTe температуры 473 К и до последующего охлаждения до той же температуры устанавливалось линейное изменение значений физических параметров (Таблица 7), а из аморфного состояния в кристаллическое, эти значения сохранялись до окончания расчета.

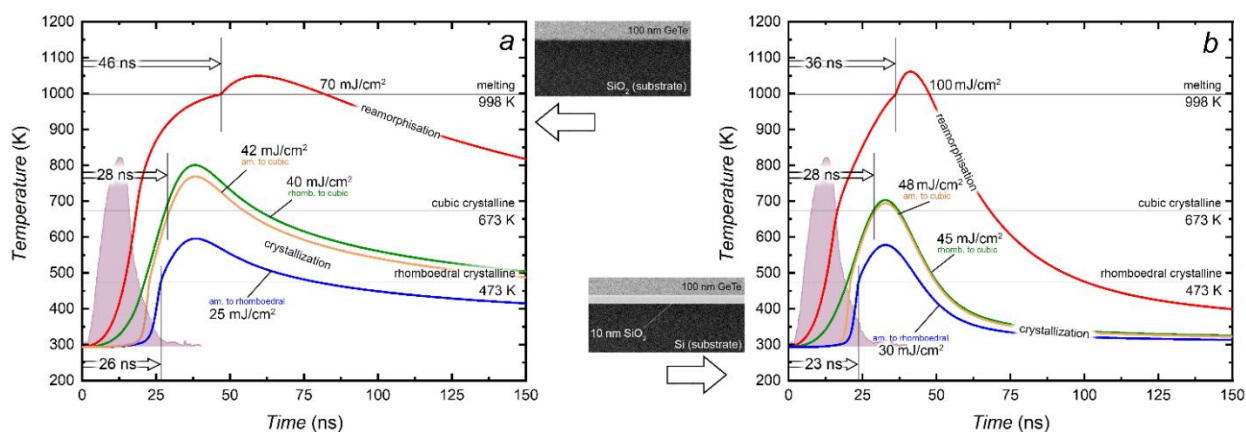


Рисунок 103 – Расчетные профили температуры тонкой пленки GeTe на SiO_2 (a) и естественно-окисленной $p\text{-Si}$ (b) подложках для различных плотностей энергии лазерного излучения: синие кривые – 22 мДж/см² и 29 мДж/см² соответственно, зеленые кривые – 38.7 мДж/см² и 45 мДж/см² соответственно, красные кривые – 70 мДж/см² и 86 мДж/см² соответственно

Для следующего температурного интервала (673-998K) (зеленые кривые), в котором образуется кубическая β -фаза GeTe, использовались значения физических параметров только для кристаллического состояния. Чтобы реаморфизировать (застекловать) тонкую пленку GeTe, необходимо сначала расплавить ее, нагрев выше температуры $T=998$ К и быстро охладить (красные кривые). Скорости остывания при этом должны лежать в диапазоне от 10^9 до 10^{11} К/с согласно работе [30]. При этом в расчетах использовались значения физических параметров кристаллического состояния пленки GeTe в интервале температур 273-998 К. Далее в интервале времени от момента, когда температура пленки GeTe достигла температуры плавления 998 К и до

последующего охлаждения до той же температуры, использовались физические параметры с линейным изменением от кристаллического состояния к аморфному, и эти значения сохранялись до окончания расчета.

Поскольку толщина естественно-окисленного поверхностного слоя кремниевой подложки обычно составляет 5-10 Нм, то для согласования экспериментальных и численных данных по значениям плотности лазерной энергии в расчетной модели учитывалась 10-нм прослойка SiO₂ между пленкой GeTe и подложкой Si (вставка - рисунок 103b).

Численные расчеты на основе термодинамической модели показали, что температурный диапазон 473-673 К, необходимый и достаточный для перехода в α -фазе, реализуется при облучении поверхности аморфной тонкой пленки GeTe, полученной на подложке SiO₂ импульсным лазерным излучением в диапазоне плотностей энергии от 18,6 мДж/см² до 32 мДж/см². При $E \geq 32$ мДж/см² температура тонкой пленки GeTe превышает критическую точку 673 К, при которой образуется β -фаза. Образование стабильной β -фазы происходит в интервале температур вплоть до температуры плавления 998 К.

Аналогичные температурные кривые были получены для тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ на SiO₂ и *p*-Si подложках при воздействии лазерными импульсами с плотностями энергии определенными экспериментально (рисунок 104).

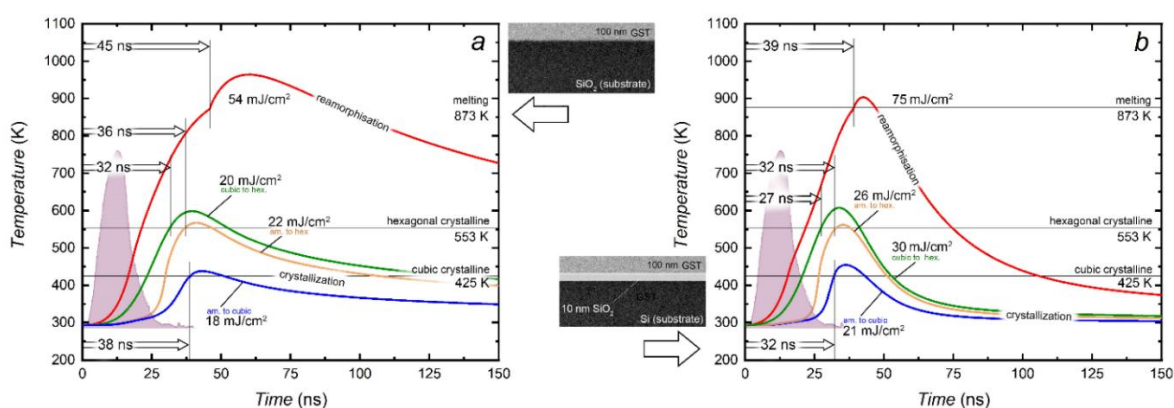


Рисунок 104 – Расчетные профили температуры тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ на SiO₂ (a) и естественно-окисленной *p*-Si (b) подложках для различных

плотностей энергии лазерного излучения: синие кривые – 18 мДж/см² и 21 мДж/см² соответственно, зеленые кривые – 20 мДж/см² и 30 мДж/см² соответственно, красные кривые – 54 мДж/см² и 75 мДж/см² соответственно

Следует отметить, что фазовые переходы в тонких пленках GeTe и Ge₂Sb₂Te₅, полученных на естественно-окисленной подложке *p*-Si, происходят при плотностях лазерной энергии примерно на 20-30% превышающих плотности энергии для образцов на кварцевой подложке, что обусловлено существенно большим значением коэффициента теплопроводности подложки *p*-Si по сравнению с SiO₂. Фазовые переходы в тонких пленках Ge₂Sb₂Te₅ реализуются при более низких значениях плотности лазерной энергии по сравнению с GeTe в следствии меньших температур кристаллизации и плавления.

5.2 Структурные свойства тонких пленок GeTe и Ge₂Sb₂Te₅

5.2.1 Структурные свойства тонких пленок GeTe

Теллурид германия имеет одну из простейших кристаллических структур в параэлектрической фазе - структуру типа кубической каменной соли (β -GeTe, пространственная группа *Fm-3m*). Эта структура образуется при температурах 693-973 К в зависимости от стехиометрии. GeTe кристаллизуется при температурах 473-673 °С в ромбоэдрической структуре α -GeTe с пространственной группой *R3m*, которая является «искаженной» версией гранецентрированной кубической решетки [308, 309].

Рентгеновский анализ показал, что тонкие пленки GeTe на подложках SiO₂ и Si, полученные при «холодном» росте (температура подложки 25°С), являются аморфными. Это подтверждается дифрактограммами, приведенными на рисунках 105а и 105е. Широкий ореол в диапазоне углов 15°<2 θ <35° на рисунке 99а характеризует аморфную структуру кварцевой

SiO₂ подложки, а дифракционный пик вблизи угла $2\theta \approx 32.92^\circ$ на рисунке 99e принадлежит подложке Si. Отдельных пиков элементов Ge и Te обнаружено не было.

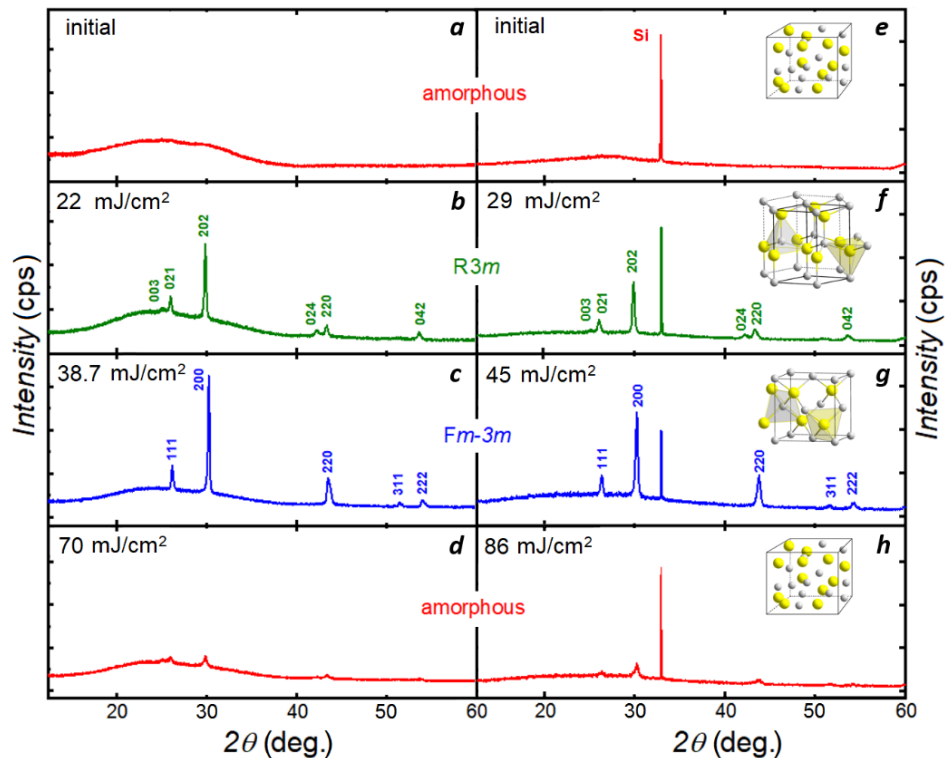


Рисунок 105 – Дифрактограммы тонких пленок GeTe на подложке SiO₂ (a-d) и на естественно окисленной подложке p-Si (e-h) при различных условиях:

(a,e) – исходная аморфная фаза пленки, (b,f) – α -фаза пленки GeTe, индуцированная лазерным излучением $E=22$ мДж/см² и $E=29$ мДж/см² соответственно, (c,g) – β -фаза пленки GeTe, индуцированная лазерным излучением $E=38.7$ мДж/см² и $E=45$ мДж/см² соответственно, (d,h) – реаморфизованная фаза, индуцированная лазерным излучением $E=70$ мДж/см² и $E=86$ мДж/см² соответственно

Кратковременный нагрев тонкой пленки GeTe импульсом лазерного излучения приводит к упорядочиванию ее атомной структуры, пленка кристаллизуется. Поверхность образца приобретает металлический блеск, характерный для кристаллической фазы. Появление кристаллических фаз

подтверждается пиками дифракционного отражения на дифрактограммах, приведенных на рисунках 105 *b, c, f, g*. Как видно из этих рисунков микроструктура пленок GeTe на разных типах подложек схожа. Скорее всего, это связано с наличием тонкого слоя естественного окисла SiO_x ($1 \leq x \leq 2$) на поверхности кремниевой подложки. Минимальное значение плотности лазерной энергии, необходимое и достаточное для начала фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние, составило 7.5 мДж/см^2 для пленок GeTe, полученных на подложке SiO_2 , и 9 мДж/см^2 для образцов, выращенных на подложке *p*-Si. При плотности энергии выше $E=18.6 \text{ мДж/см}^2$ тонкая пленка GeTe на подложке из оксида кремния SiO_2 кристаллизуется в ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}m$) фазе α -GeTe (карточка PDF # 00-047-1079) с параметрами решетки $a=4.1675(3) \text{ \AA}$ и $c=10.680(1) \text{ \AA}$.

Для образцов, выращенных на подложке *p*-Si, образование α -фазы GeTe начинается при значении $E=25 \text{ мДж/см}^2$. Двойные пики дифракционного отражения от плоскостей (024) и (220) в диапазоне углов 2θ между 41° и 44° дополнительно подтверждают наличие ромбоэдрической фазы (рисунки 105*b* и *f*). При более высоких плотностях энергии лазерного излучения в дифрактограммах появляются пики отражения, которые характеризуют кубическую структуру образцов - β -GeTe фазу (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ согласно PDF # 03-065-0305) с параметром решетки $a=5.882(1) \text{ \AA}$. На рисунках 102*c* и 102*g* представлены дифрактограммы тонких пленок GeTe в β -фазе после воздействия одного лазерного импульса с плотностью энергии $E=38.7 \text{ мДж/см}^2$ для пленки, полученной на SiO_2 подложке и $E=45 \text{ мДж/см}^2$ для образца, выращенного на подложке *p*-Si, соответственно. Дальнейшее увеличение плотности энергии лазерного импульса приводит к существенному росту температуры тонкой пленки, кратковременно достигая температуру плавления. Далее расплав быстро остывает за счет высокой теплопроводности подложки наблюдается обратный переход в аморфное состояние – реаморфизация (стеклование). На рисунках 105*d* и 105*h*

представлены дифрактограммы тонких пленок GeTe после воздействия на них одного лазерного импульса с плотностью энергии $E=70$ мДж/см² для GeTe/SiO₂ и $E=86$ мДж/см² для GeTe/Si соответственно. Из рисунков 105d и 102h видно, что дифракционные пики стали существенно шире и значительно уменьшились в интенсивности по сравнению с отражениями на рисунках 105c и 105g, что свидетельствует об уменьшении области когерентного рентгеновского рассеяния в следствии уменьшения количества кристаллической фазы. Никаких других фаз обнаружено не было. Следует отметить, что процесс реаморфизации начинается при плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца GeTe при $E=62$ мДж/см² и наблюдается вплоть до $E=93$ мДж/см² [311].

Динамика изменения морфологии поверхности образцов тонких (100 нм) пленок GeTe изучалась методом СЭМ. Для достижения максимального контраста изображения исследовались образцы, выращенные на ориентированной проводящей подложке *p*-Si (100). Вставка на рисунке 106a демонстрирует СЭМ-изображение поверхности аморфной тонкой пленки GeTe. На снимке видно, что пленка имеет однородную поверхность без видимых структурных дефектов и признаков кристаллической структуры. После воздействия лазерного излучения на поверхности тонкой пленки GeTe появилась зернистая структура (кристаллиты) с выраженными границами зерен. На вставке рисунка 106b показано СЭМ-изображение поверхности тонкой пленки GeTe после воздействия одиночного лазерного импульса с плотностью энергии $E=29$ мДж/см². Эта морфология соответствует ромбоэдрической структуре α -GeTe, представленной на рисунке 105f. При увеличении плотности энергии морфология пленки становится полностью зернистой (поликристаллической) с выраженными границами зерен. Морфология поверхности пленки GeTe с такой структурой, индуцированной лазерным излучением с плотностью энергии $E=45$ мДж/см², показана на рисунке 106c и соответствует кубической β -фазе GeTe (рисунок 105g).

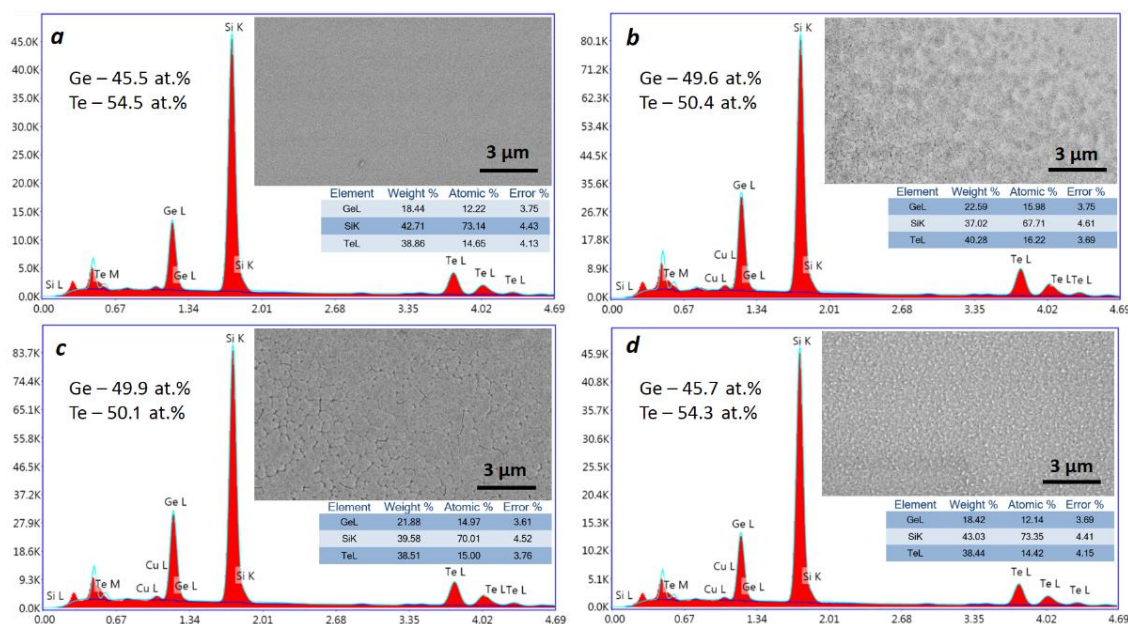


Рисунок 106 – ЭДС-спектры и СЭМ-изображения поверхности тонких пленок GeTe, выращенных на естественно окисленной подложке *p*-Si при разных плотностях энергии лазерного излучения: *a* – исходная аморфная фаза пленки, *b* – α -фаза пленки GeTe, индуцированная лазерным излучением $E=29$ мДж/см², *c* – β -фаза пленки GeTe, индуцированная лазерным излучением $E=45$ мДж/см², *d* – реаморфизованная фаза лазерным излучением $E=86$ мДж/см²

Природа зернистой (гранулярной) структуры поверхности исследуемых образцов связана с напряжениями, вызванными дефектами типа «дислокации» из-за существенного ($\geq 7\%$) рассогласования параметров кристаллической решетки кубической β -фазы тонкой пленки GeTe и монокристаллической *p*-Si (100) подложки. В результате упорядочивания атомов Ge и Te, а также релаксации напряжений происходит «разрыв» пленки. Такая поликристаллическая структура не зависит от метода и скорости кристаллизации и характерна как для быстрых лазерно-индуцированных фазовых переходов [312, 313], так и медленной термической кристаллизации в ФИМ [314].

Как было показано выше, лазерные импульсы с плотностью энергии, превышающей $E=62$ мДж/см² на поверхности образцов GeTe, полученных на *p*-Si подложке, индуцируют процесс реаморфизации (стеклования). Морфология поверхности такой реаморфизованной тонкой пленки GeTe приведена на рисунке 106*d* и является результатом воздействия одиночного лазерного импульса с плотностью энергии $E=86$ мДж/см² на поверхности ранее кристаллической пленки. Поверхность напоминает быстро затвердевший расплав, зернистая структура отсутствует. При значениях плотности энергии выше 130 мДж/см² наблюдается абляция пленки.

Согласно результатам работы [315], стехиометрическое содержание германия и теллура, близкое к 1:1, демонстрирует самую низкую температуру ($T_C \sim 180$ °C) и энергию активации ($E_A \sim 2.71 \pm 0.21$ эВ) фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое для нестехиометрического соединения Ge_xTe_{1-x} , что делает тонкие пленки GeTe энергетически выгодными для приборного применения. Как видно из анализа ЭДС, представленного на рисунке 106, соотношение атомов Ge и Te соответствует стехиометрии соединения.

5.2.2 Структурные свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Известно, что $Ge_2Sb_2Te_5$ кристаллизуется в двух основных фазах: метастабильной кубической при $T_C=160$ °C и высокотемпературной гексагональной $T_H=300$ °C. При этом процесс кристаллизации происходит за счет интенсивного стохастического зародышеобразования, когда в объеме аморфной матрицы $Ge_2Sb_2Te_5$ образуются кристаллические нанокластеры и их последующий рост, заполняющий весь объем материала [316]. Закристаллизованная область представляет собой поликристалл с зернами разной ориентации, размер которых зависит от температуры и лежит в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров [317].

Обратный переход в аморфное состояние (реаморфизация) осуществляется через расплав (стеклование), который достигается при температурах $T_M \geq 600$ °C и последующим быстрым (10^9 - 10^{11} °C/c) остыванием [30]. Тепловые переключения между основными фазовыми состояниями в «популярных» ФИМ легко реализуются при воздействии как электрическими [318], так и оптическими [319] импульсами фемто-, пико- и наносекундной длительностями.

На рисунке 107 приведены результаты рентгеноструктурных исследований кристаллической структуры образцов тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на подложках из кварцевого стекла. Из рисунка 107 видно, что только что выращенные пленки являются аморфными, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо рефлексов присущих кристаллической фазе для этого материала. Широкое гало вблизи углов $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$, как и в случае с GeTe , характеризует аморфную структуру подложки из кварцевого стекла. После воздействия одиночным лазерным импульсом с плотностью энергии 10 мДж/см^2 в пленке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ формируется кристаллическая фаза, о чем свидетельствуют дифракционные рефлексы вблизи углов 30° и 43° . Увеличение плотности энергии лазерного излучения до 22 мДж/см^2 приводит к образованию метастабильной кубической фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Дифракционные пики при углах 25.8° (111), 29.8° (200), 42.7° (220), 53° (222) идентифицируются, как кубическая фаза с пространственной группой $Fm-3m$. Следов гексагональной фазы не обнаружено, что связано с высокой скоростью нагрева при наносекундном воздействии лазерного импульса [319], а также с меньшим значением энергии необходимой для формирования метастабильной кубической фазы по сравнению со сложной гексагональной [320]. Экспериментальные значения плотности энергии обеспечивают полный фазовый переход по всей толщине пленки и хорошо согласуются со значениями, полученными с помощью расчётной модели, представленной выше и опубликованной в [307, 321].

Далее закристаллизованные образцы подвергались воздействию лазерными импульсами с плотностью энергии 35 мДж/см² и 54 мДж/см². Было определено, что процесс реаморфизации пленки Ge₂Sb₂Te₅ начинается при значениях выше 30 мДж/см².

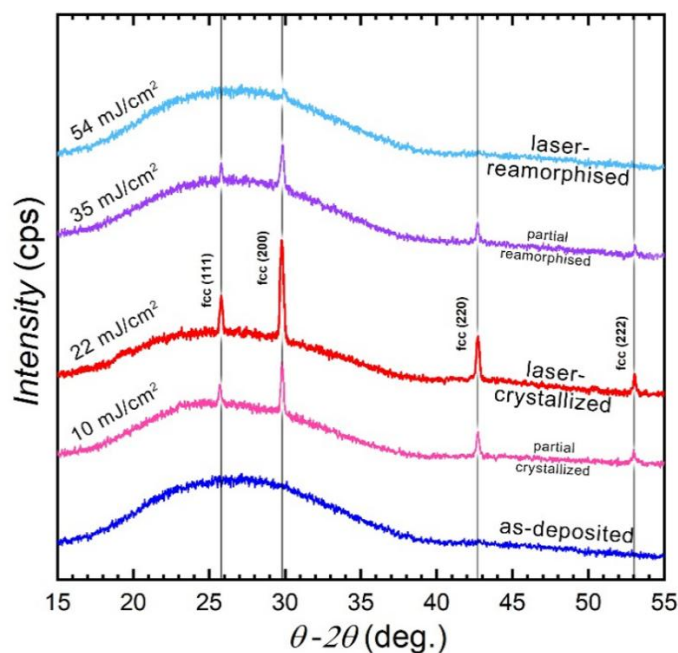


Рисунок 107 – Рентгенограммы тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ на кварцевой подложке, подвергнутых воздействию лазерными импульсами с разной плотностью энергии

На рисунке 108*a,b,c* представлено ПЭМ-изображение поперечного среза тонкой пленки Ge₂Sb₂Te₅, облученной импульсом с плотностью энергии $E=35$ мДж/см². Из рисунка видно, что граница раздела между кристаллической и аморфной фазами резкая, а нижний слой состоит из плотно упакованных вертикальноориентированных кристаллитов кубической фазы Ge₂Sb₂Te₅. Кристаллический слой, толщиной около 55 нм, имеет столбчатую зернистую структуру с характерным поперечным размером зёрен 15-40 нм. Кубическая сингония кристаллической фазы подтверждается также с помощью метода Фурье – дифрактограмм изображений ПЭМ (рисунок 108*d*).

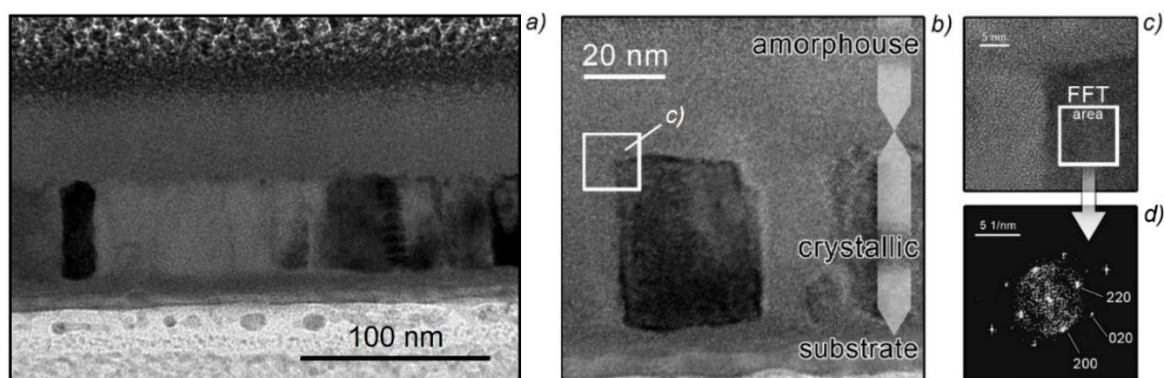


Рисунок 108 – ПЭМ-изображения закристаллизованной плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на кварцевой подложке после воздействия лазерным излучением с плотностью энергии 35 мДж/см^2 : *a* –панорамное изображение; *b* – увеличенное изображение участка границы между аморфной и кристаллической фазами; *c* – ВРЭМ-изображение зерна плёнки; *d* – Фурье-электронограмма отмеченного участка

Такая структура кристаллической фазы с перекрытием границ плотно упакованных зерен характерна для процесса фазового перехода с преобладанием интенсивного зародышеобразования [322]. Такой процесс кристаллизации является гетерогенным. Форма кристаллических зерен близка к овальной, что характерно при воздействии импульса наносекундной длительности [108]. Крупный размер свидетельствует о высокой температуре кристаллизации [323], что подтверждается приведенным ниже расчетом. На границе некоторых зерен можно заметить пустоты, которые, возможно, образуются под действием механического напряжения, как было показано Do et al. [324].

Процессы лазерно-индуцированной кристаллизации и реаморфизации тонкой (100 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке, покрытой защитным слоем Al_2O_3 , были исследованы методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 109 приведены дифрактограммы в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

после воздействия импульсами лазерного излучения с разной плотностью энергии.

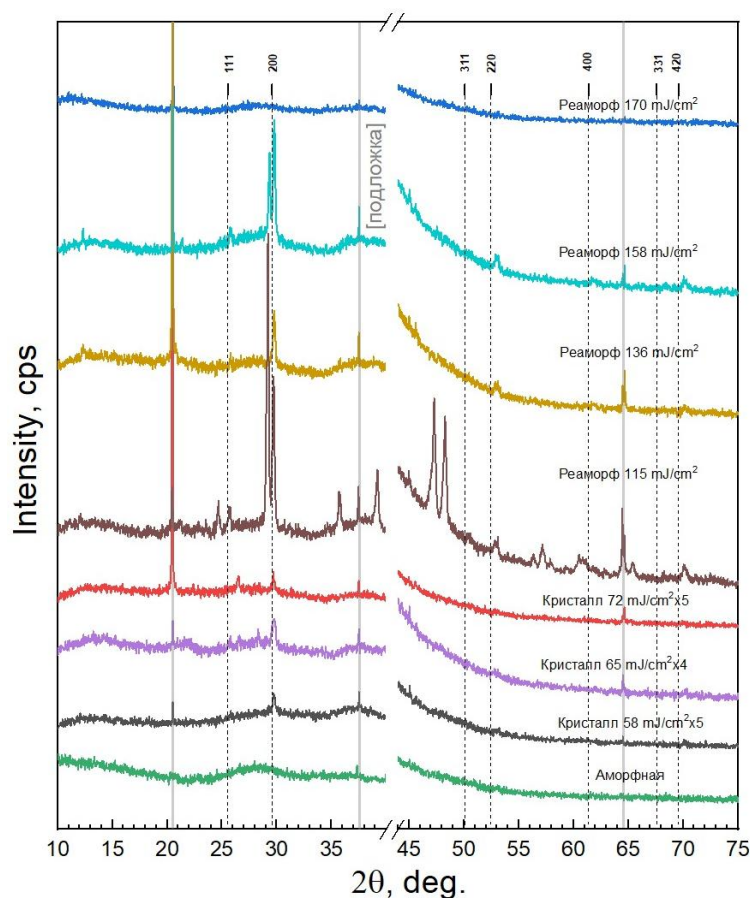


Рисунок 109 – Дифрактограммы тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке, покрытой защитным слоем Al_2O_3 после воздействия импульсами лазерного излучения с разной плотностью энергии

Было установлено, что исходная пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ является аморфной. Кристаллизация пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ начинается при значении плотности излучения $E \geq 12$ мДж/см². При увеличении плотности лазерной энергии наблюдалось увеличение доли кристаллической фазы в объеме образца, о чем свидетельствует резкий рост интенсивностей дифракционных пиков вблизи углов 25.82° (111), 29.76° (200), 42.72° (220), 53.06° (222), соответствующих метастабильной кубической фазе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($Fm-3m$). Параметр элементарной ячейки для этой фазы, определенный с помощью программного пакета Jana

2006 составил $a=5.882(1)$ Å. Из рисунка 109 видно, что максимальная доля кристаллической фазы наблюдалась для образца $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, облученного импульсом с плотностью энергии 115 мДж/см^2 . При дальнейшем увеличении плотности энергии наблюдалось существенное снижение интенсивностей дифракционных пиков вплоть до полной реаморфизации при $E=170 \text{ мДж/см}^2$.

Следует отметить, что для процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке требуется существенно большие значения плотности энергии лазерного излучения по сравнению с образцами на кварцевой подложке. В первую очередь это объясняется значительной разницей в теплопроводности подложек. Кроме того, тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ кристаллизуются в кубической фазе как в случае аморфной SiO_2 , так и монокристаллической сапфировой подложке.

На рисунке 110 приведено ПЭМ-изображение и элементный анализ исходной тонкой (100 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке, покрытой защитным слоем Al_2O_3 . Из рисунка видно, что пленка аморфная и однородная, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа.

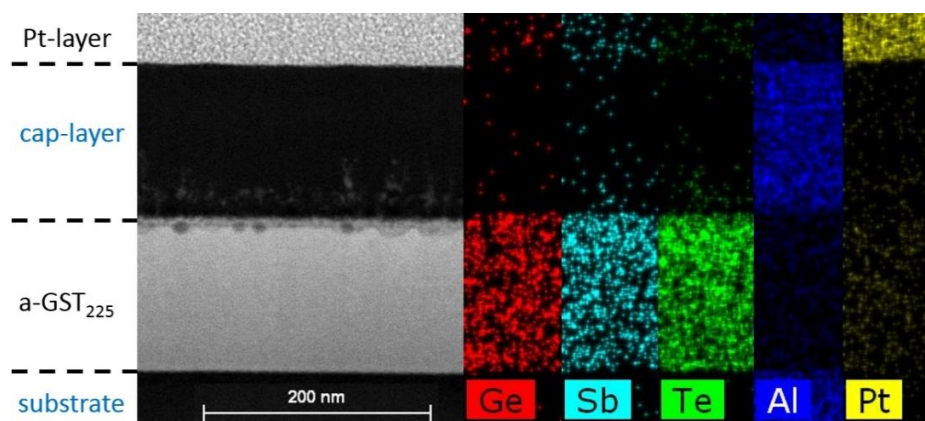


Рисунок 110 – ПЭМ-изображение и элементный анализ тонкой (100 нм) исходной аморфной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке

Воздействие лазерными импульсами на пленку $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ приводит к зародышеобразованию и росту кристаллитов, причем этот процесс

происходит не послойно как в случае с пленками $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на кварцевой подложке, а стахостически по всему объему пленки. На рисунке 111 приведены ПЭМ-изображение и элементный анализ образца $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке после воздействия на него импульсом лазерного излучения с плотностью энергии 72 мДж/см^2 .

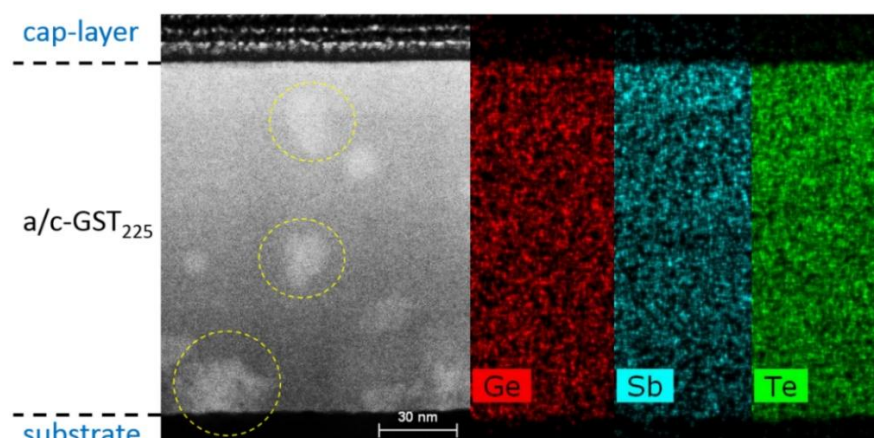


Рисунок 111 – ПЭМ-изображение и элементный анализ тонкой (100 нм) тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке, облученная одиночным лазерным импульсом с плотностью энергии 72 мДж/см^2

Из рисунка 111 видно, что в объеме образца $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ появились кристаллиты (обозначены желтыми маркерами) со средним размером 5-20 нм. С помощью обратного преобразования Фурье было установлено, что это кристаллиты кубической фазы, что также подтверждает данные рентгеноструктурного анализа. Обращает на себя внимание стохастический характер зародышеобразования и роста кристаллитов. Такая кристаллизация называется гомогенной.

При дальнейшем увеличении плотности лазерной энергии кристаллиты вырастали до размеров 50-80 нм. На рисунке 112 приведено ПЭМ-изображение тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке подвергнутой воздействию одиночным лазерным импульсом с плотностью энергии 115

мДж/см². Видно, что кристаллит кубической фазы произрастает от поверхности пленки, а его размер превышает 60 нм.

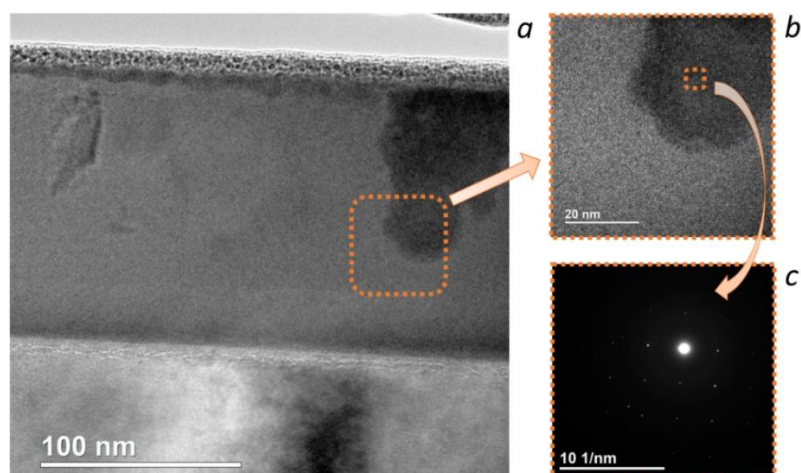


Рисунок 112 – ПЭМ-изображение тонкой (100 нм) тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфировой подложке, облученная одиночным лазерным импульсом с плотностью энергии 115 мДж/см²: *a* – панорамное изображение; *b* – увеличенное изображение кристаллизованного участка; *c* – Фурье-электронограмма отмеченного участка

Процесс реаморфизации представляет из себя стеклование, которое происходит при быстром остывании расплавленной пленки. Температура стеклования сильно зависит от скорости охлаждения расплава и для достижения реаморфизации по всей толщине пленки, как отмечалось выше, необходимы ее высокие значения 10^9 - 10^{11} К/с, поэтому теплопроводность подложки здесь играет ключевую роль. Стеклование при высокой скорости остывания исключает формирование кристаллических зародышей, которые впоследствии могут вызвать низкотемпературную спонтанную рекристаллизацию и тем самым обеспечивает большую стабильность твердого аморфного раствора [322]. Исследование структуры реаморфизированных образцов демонстрируют практически полный обратный фазовый переход из кристаллического в аморфное состояние. Как видно из дифрактограммы на

рисунке 108, основные рефлексy, соответствующие кристаллической фазе, стали значительно шире и менее интенсивными. Увеличить скорость остывания расплава, а значит и скорость реаморфизации, можно за счет применения подложек с большей теплопроводностью и/или с текстурированной поверхностью, увеличив при этом эффективную площадь поверхности.

5.3 Модуляция оптических свойств тонких пленок GeTe и Ge₂Sb₂Te₅

Исследования спектров пропускания и отражения образцов тонких пленок GeTe и Ge₂Sb₂Te₅, полученных на подложках ZnSe, проводились в спектральном диапазоне от 500 нм до 20000 нм. На рисунке 113 представлены спектры пропускания и отражения исходно аморфной и отожженной кристаллической тонкой пленки GeTe.

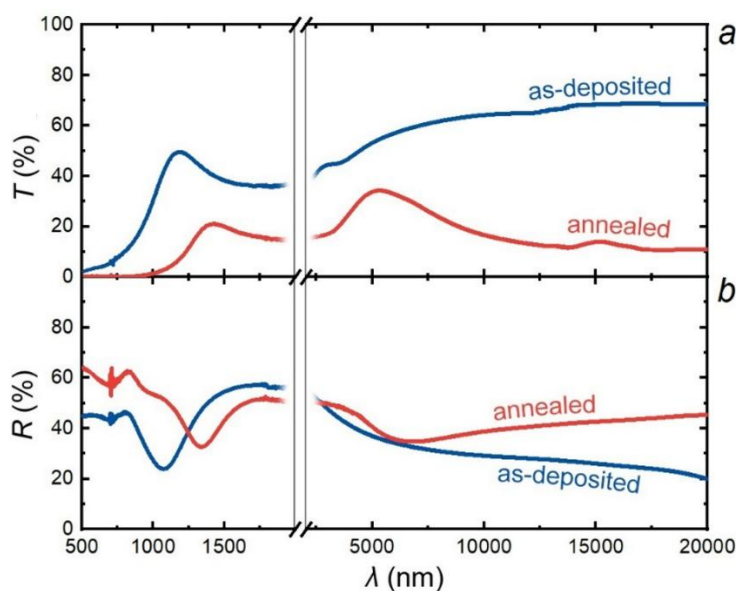


Рисунок 113 – Спектры оптических коэффициентов отражения R (a) и пропускания T (b) кристаллической (красная линия) и аморфной (синяя линия) тонкой пленки GeTe

На рисунке 114 приведены спектры пропускания и отражения исходно аморфной и отожженной кристаллической тонкой пленки Ge₂Sb₂Te₅. Из

рисунков видно, что в ближнем и среднем ИК - диапазонах спектра аморфная и кристаллическая фаза тонких пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ демонстрируют высокий контраст оптических коэффициентов, особенно пропускания, обусловленный электронной структурой материалов [325, 326]. Так, например, контраст коэффициента оптического пропускания GST на длине волны С-телекоммуникационного диапазона (1,55 мкм) составляет приблизительно 67%. Это свойство делает материалы GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ весьма привлекательными для устройств оптоволоконной связи и других приложений в спектральном диапазоне от 1 мкм до 20 мкм.

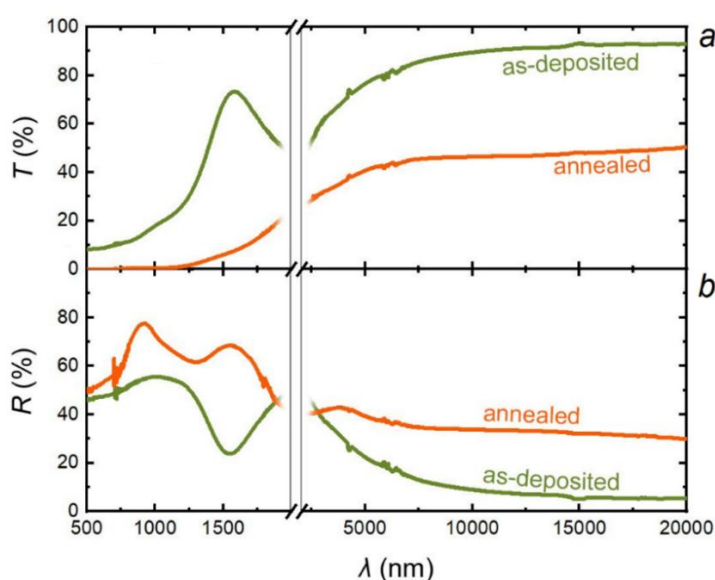


Рисунок 114 – Спектры оптических коэффициентов отражения R (a) и пропускания T (b) кристаллической (оранжевая линия) и аморфной (зеленая линия) тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Оптические свойства пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ достаточно хорошо изучены для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Был продемонстрирован контраст отражательной способности 13% на длине волны 405 нм (3 эВ) для аморфной и кубической фаз [327]. В ближнем ИК-диапазоне поглощение кристаллических пленок GeTe выше, чем в аморфном состоянии [328]. Выбор данного спектрального диапазона большинством

исследователей обусловлен коммерческим применением ФИМ материалов в области конструирования оптических фильтров и перестраиваемых поглотителей. Wuttig с соавторами сравнили экспериментальные и расчетные спектры поглощения аморфных и кристаллических тонких пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в диапазоне длин волн от 230 нм до 12.4 мкм [329]. Было показано, что экстремум вблизи 2.5 мкм для кристаллической пленки (пик Друде) связан с незанятыми дырочными состояниями вблизи потолка валентной зоны, вызванными вакансиями Ge [330]. Однако, исследований спектральных характеристик пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в дальнем ИК-диапазоне в литературе не найдено.

На рисунке 115 представлены спектральные зависимости коэффициента преломления $n(\lambda)$ и экстинкции $k(\lambda)$, полученные в диапазоне 500-1800 нм для образцов GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 100 нм в кристаллическом и аморфном фазовых состояниях.

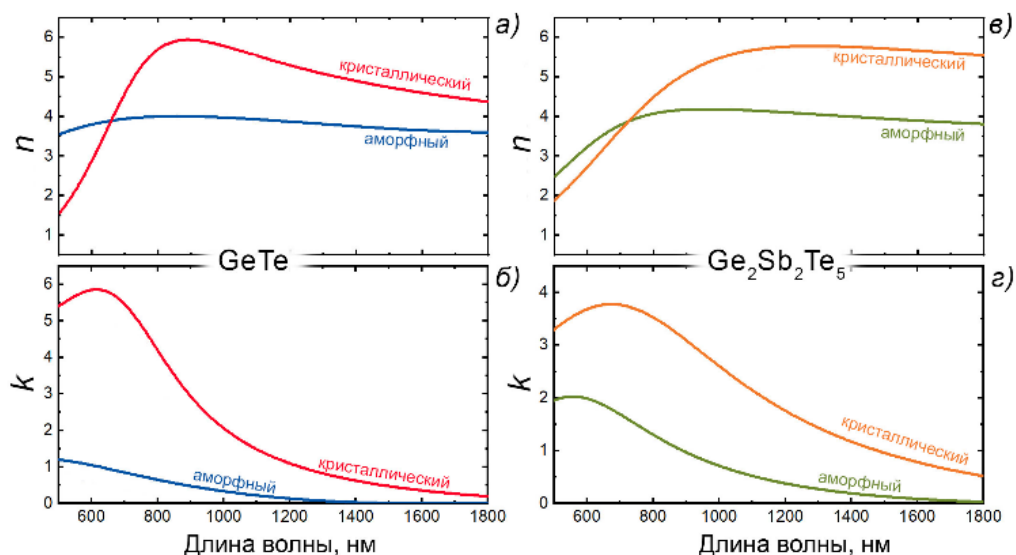


Рисунок 115 – Спектральные зависимости коэффициента преломления и экстинкции; а) – аморфного и б) – кристаллического GeTe; в) – аморфного и г) – кристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Из рисунка видно, что максимум разницы показателя преломления n (почти 2) для пленок GeTe находится в спектральном диапазоне 800 – 1000 нм, а для образца Ge₂Sb₂Te₅ в спектральном диапазоне 1200 – 1800 нм.

5.4 Динамика физических свойств тонких пленок GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ и Ga₂Te₃ при лазерно-индуцированных фазовых переходах

В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований кинетики/динамики пропускания и отражения тонких пленок GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ и Ga₂Te₃ при фазовых переходах, вызванных воздействием лазерных импульсов нано- и фемтосекундной длительностью с плоскоцилиндрическим («top hat») и Гауссовым пространственным распределением интенсивности, соответственно. Проведено аналитическое сравнение экспериментальных результатов с данными численного моделирования динамики температуры пленок и движения фазовой границы при нагреве импульсным лазерным излучением. Динамика изменения оптических свойств тонких пленок ФИМ при лазерно-индуцированных фазовых переходах изучалась на экспериментальной установке, схема которой описана в Главе 2.

5.4.1 Фазовые переходы при наносекундном лазерном воздействии

5.4.1.1 Динамика оптических характеристик тонких пленок GeTe

На рисунке 115 приведены временные зависимости температуры тонкой пленки GeTe при лазерном импульсном нагреве для двух значений толщины 50 нм и 100 нм. Из рисунка видно, что при воздействии лазерным импульсом с плотностью энергии $E=29$ мДж/см² поверхность дна пленки GeTe толщиной 50 нм нагревается до температуры кристаллизации в кубической фазе за 32 нс, а при повторном воздействии лазерным излучением с плотностью энергии 60

мДж/см² температура тонкой пленки превышает точку плавления и, достигнув экстремума через 42 нс после начала нагрева, диффузно остывает и переходит в исходное аморфное состояние. Скорость остывания расплавленной тонкой пленки, согласно результатам расчетов, составляет $\approx 5 \cdot 10^9$ К/с и находится, хоть и на краю, в диапазоне скоростей остывания, при которых происходит стеклование (аморфизация) [30].

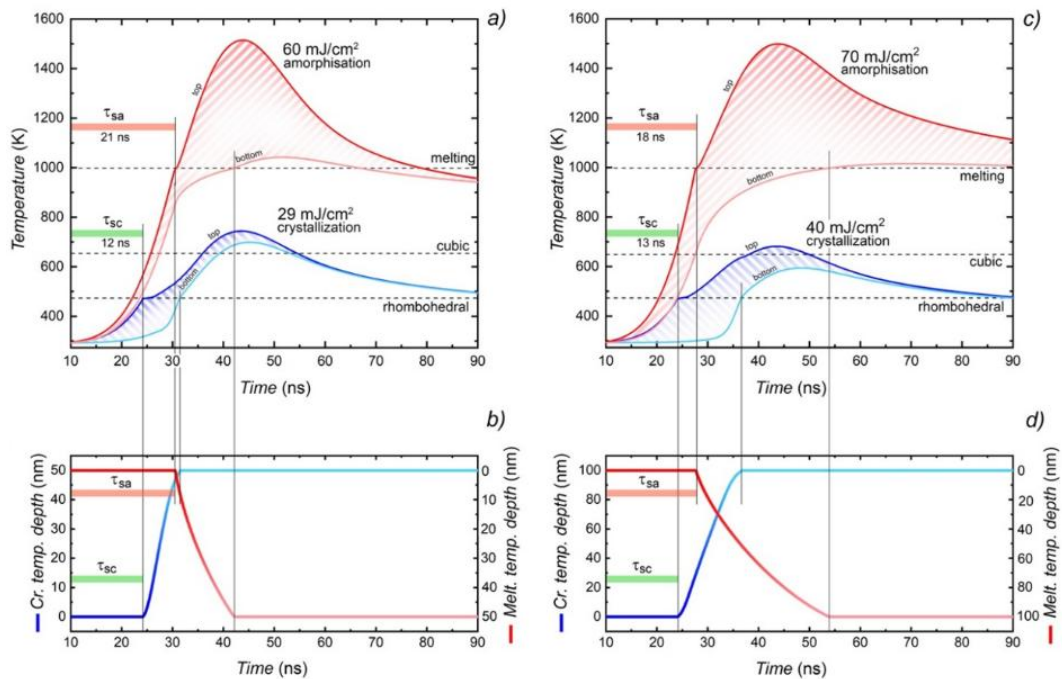


Рисунок 115 – Результаты численного моделирования динамики температуры при лазерно-индуцированной кристаллизации и реаморфизации 50 нм (a) и 100 нм (b) тонкой пленки GeTe и движения границы раздела фаз (c и d соответственно). Начало инициирующего лазерного импульса соответствует временной отметки 10 нс

Для пленки GeTe толщиной 100 нм полная кристаллизация происходит за 37 нс, а плавление за 54 нс (рисунок 115c). При этом скорость остывания расплавленной пленки составляет $\approx 3 \cdot 10^9$ К/с.

В работе [311] было показано, что для исходных (as-deposited) аморфных образцов тонких пленок GeTe толщиной 100 нм значения отражения

составляет $R=28\%$, а пропускание $T=40\%$. В результате in-situ исследования кинетики изменения оптических свойств тонких пленок GeTe было показано, что при воздействии импульсным лазерным излучением с плотностью энергии $E=40$ мДж/см² значения отражения R возрастает до 40%, а пропускание уменьшается до значения $T=0.9\%$ в результате полной кристаллизации аморфной пленки [311].

На рисунке 116 представлены графики изменения коэффициентов отражения R и пропускания T при лазерно-индуцированном фазовом переходе пленки GeTe толщиной 100 и 50 нм как из аморфного состояния в кристаллическое, так и из кристаллического состояния в аморфное.

Из рисунка 116а видно, что для образца пленки GeTe толщиной 100 нм время изменения коэффициента отражения при лазерно-индуцированной кристаллизации составляет $\tau_{Rc}=20$ нс, а время изменения коэффициента пропускания $\tau_{Tc}=30$ нс. При этом коэффициент отражения пленки изменяется от 28% до 40%, а коэффициент пропускания в диапазоне значений от 40% до менее 1%. При воздействии лазерным излучением с плотностью энергии $E \approx 70$ мДж/см² наблюдался обратный фазовый переход (реаморфизация), в результате которого время изменения коэффициента отражения образца составило $\tau_{Ra}=40$ нс, а время изменения коэффициента пропускания - $\tau_{Ta}=45$ нс. Полученные временные характеристики сопоставимы с временем лазерно-индуцированной реаморфизации пленки GeTe, определенным с помощью исследования кинетики изменения проводимости пленки [331].

Измерение коэффициента отражения R эффективно при оценке фазового перехода, в частности, по его динамике возможно точно определить долю образовавшейся новой фазы и прогресс кристаллизации [332, 333]. Результаты данной диссертации позволяют внести корректировки и существенно расширить анализ с учетом измерений коэффициента пропускания T , а модель фазового перехода довольно точно описывает процессы кристаллизации-аморфизации при неполном фазовом переходе. Данную модель можно

применять для описания разных механизмов фазового превращения: как при интенсивном зародышеобразовании, так и при кристаллизации за счет быстрого роста кристаллитов новой фазы. Это позволяет эффективно использовать модель для анализа как прямого, так и обратного переходов.

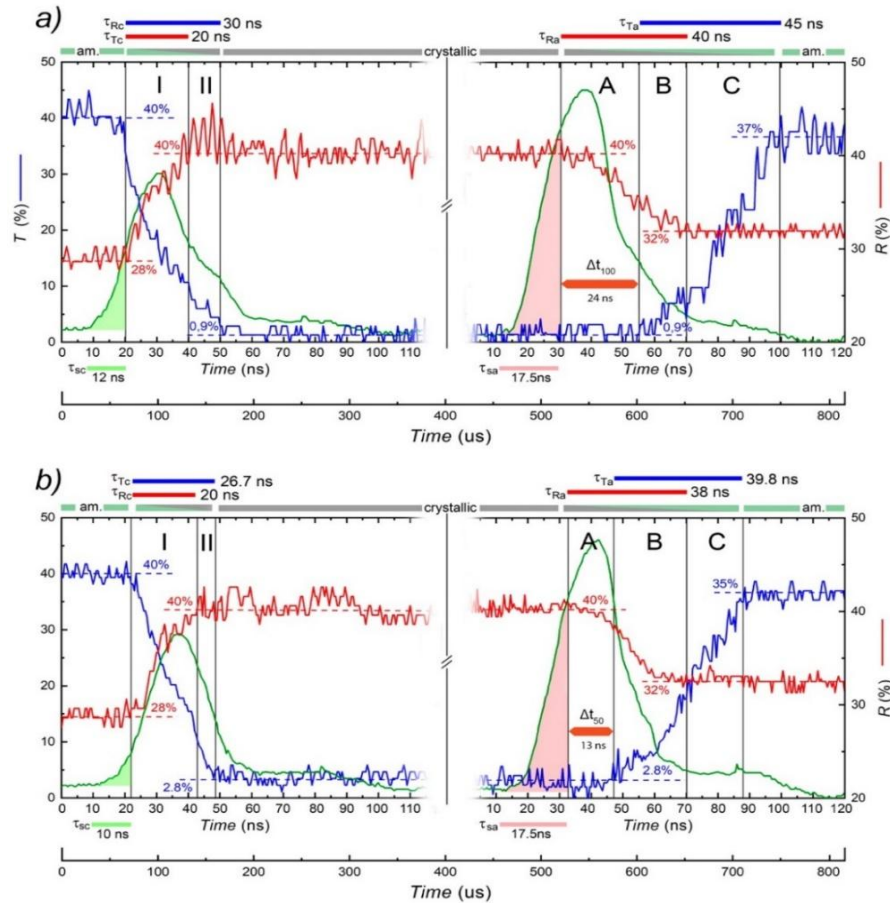


Рисунок 116 – Осциллограммы динамики изменения оптических коэффициентов при прямом и обратном фазовых переходах (R - красная линия, T - синяя линия) пленки GeTe при воздействии лазерным импульсным излучением (зеленая линия) толщиной 100 нм (a) и 50 нм (b). Зеленым и красным цветом отмечены временные области индуцирующего импульса, определяющие пороговые значения лазерной энергии необходимой и достаточной для нагрева поверхностного слоя до температуры соответствующего фазового перехода. Плотности энергии возбуждающего излучения 38 мДж/см² для кристаллизации, 70 мДж/см² для аморфизация для 100 нм образца и 29 мДж/см² и 60 мДж/см² для 50 нм образца, соответственно

Многоуровневая запись, в отличие от обычной двоичной, позволяет записывать информацию в виде «веса» и может найти применение в нейроморфных приложениях. Поэтому были проведены исследования динамики оптических характеристик образцов при импульсно-периодическом лазерном воздействии. На рисунке 117 представлены осциллограммы изменения оптических коэффициентов пленки GeTe при воздействии лазерным излучением с частотой 10 Гц и плотностью энергии чуть выше порога кристаллизации $E=10-15$ мДж/см². Как видно из рисунка, оптические коэффициенты изменяются ступенчато с высокой дискретизацией. Амплитуда и, соответственно, количество таких ступеней зависит от плотности лазерной энергии в импульсе. Такой характер изменения оптических коэффициентов пропускания и поглощения связан с послойными процессами кристаллизации и аморфизации.

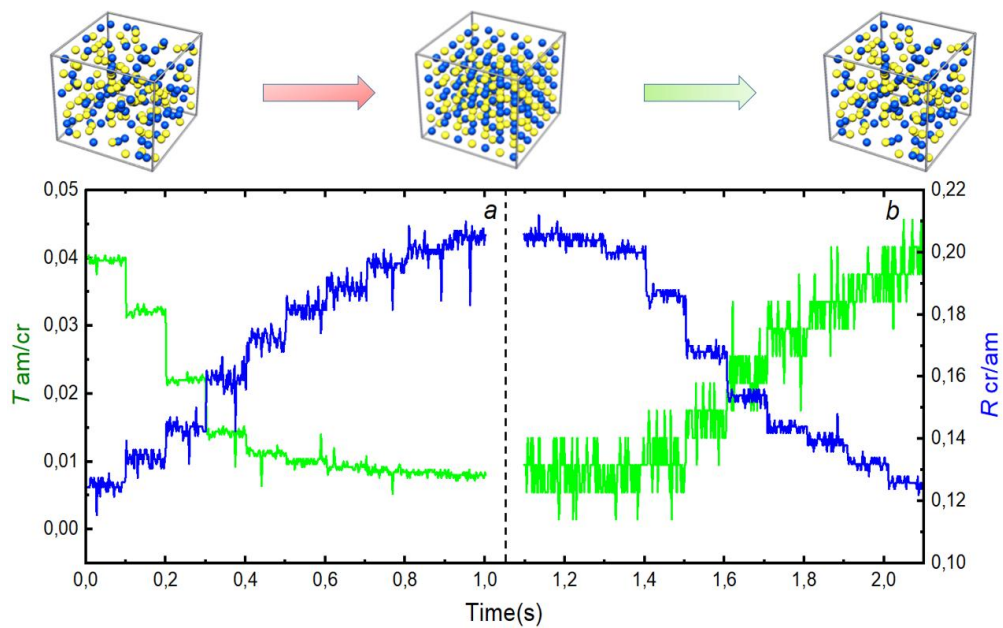


Рисунок 117 – Ступенчатые изменения оптических коэффициентов GeTe: *a* – процесс кристаллизации изначально аморфного образца тонкой пленки GeTe при воздействии импульсами при плотности энергии 10 мДж/см², *b* – процесс реаморфизации кристаллизованного образца GeTe при воздействии импульсами плотностью энергии 65 мДж/см²

5.4.1.2 Динамика электрической проводимости тонких пленок GeTe

Кроме оптического контраста между двумя фазовыми состояниями кристаллическим (SET) и аморфным (RESET) большое прикладное применение находит также контраст электрической проводимости ФИМ. Поэтому усилия многих исследователей в последние годы были направлены на определение диапазона изменения и фундаментальных ограничений значений этих параметров. В работе [334] показана скорость кристаллизации тонких пленок GeTe (20 нм) порядка единиц наносекунд при нагреве образцов импульсами тока длительностью менее 16 нс. Позже в работе Anbarasu et al. [335], когда образцы тонких пленок GeTe₆ нагревались точечно (60 мкм) серией наносекундных импульсов тока, их рекристаллизация наблюдалась в течение минимального времени 5 нс.

Многоимпульсная кристаллизация в тонких пленках GeTe безусловно является ограничением для применения этого материала. Поэтому целью данного раздела является исследование многоуровневых обратимых фазовых переходов (в том числе определение их времен) в тонких пленках GeTe, индуцированных импульсным излучением наносекундной длительности на длине волны 532 нм с распределением интенсивности пучка, близким к цилиндрическому. Лазерные импульсы генерировались пакетами по 10 импульсов с частотой 5 Гц. При облучении образца тонкой пленки GeTe импульсным лазерным излучением на осциллографе наблюдалось увеличение/падение напряжения, связанное со свето-индуцированными фазовыми переходами. Известно, что кристаллизация GeTe приводит к скачкообразному увеличению его электрической проводимости [336]. Исходя из этого и согласно электрической схеме эксперимента процесс кристаллизации пленки GeTe должен сопровождаться увеличением измеряемым напряжением на образце. Из рисунка 118а видно, что при значениях плотности энергии лазера $E=18,38$ мДж/см² образец полностью

кристаллизуется за 5 импульсов, что подтверждается дифрактограммой на рисунке 105b.

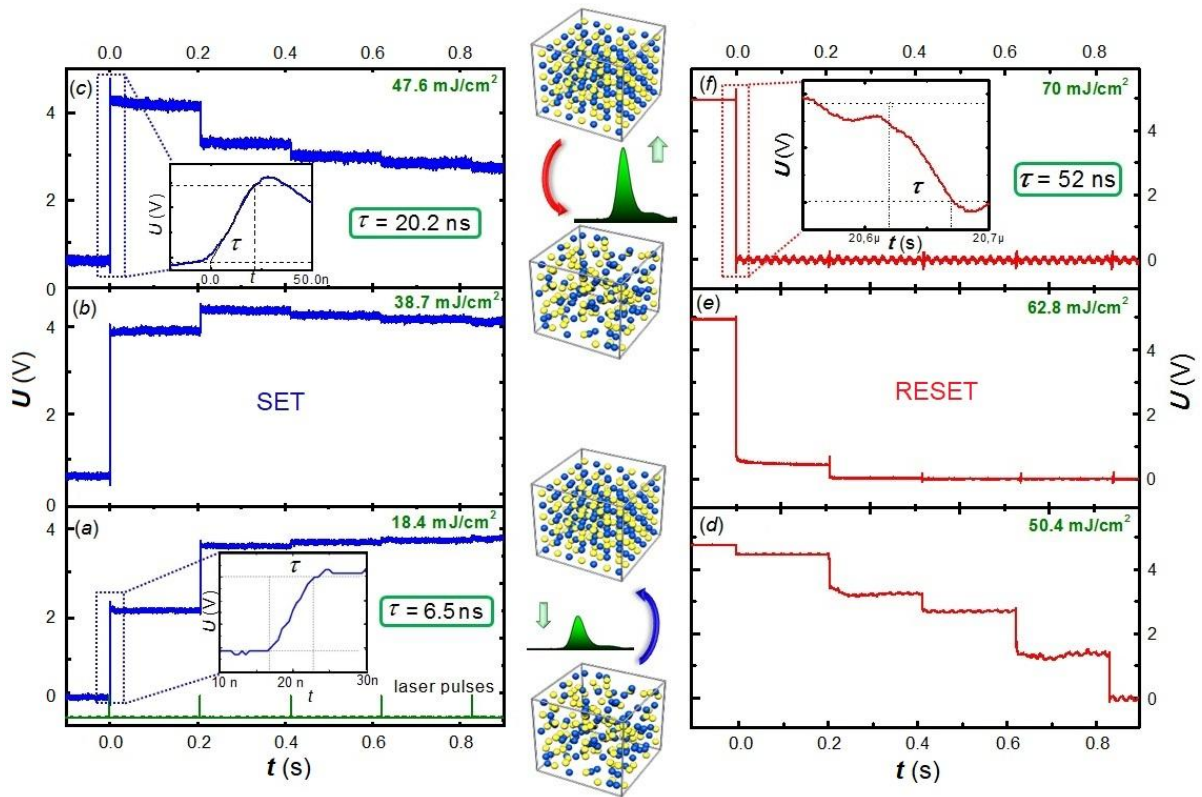


Рисунок 118 – Осциллограммы напряжения на базовом сопротивлении, иллюстрирующие динамику проводимости тонкой пленки GeTe в зависимости от плотности энергии лазерного излучения E на поверхности образца

Минимальное зарегистрированное время изменения электрической проводимости по наклону падения напряжения составило $t_{AC}=6,5$ нс (вставка рисунка 118a). В результате исследования предельного времени прямого (аморф-кристалл) фазового перехода, было установлено, что оно ограничено фронтом возбуждающего лазерного импульса длительностью ~ 6 нс [337]. С увеличением значения плотности энергии лазерного излучения E число импульсов уменьшается, и полная кристаллизация пленок GeTe толщиной 100 нм достигается за один лазерный импульс при $E=47,6$ мДж/см² (рисунок 118c).

При этом время изменения электрической проводимости образца тонкой пленки GeTe увеличивается с ростом плотности лазерной энергии и достигает предельного значения для данной толщины $t_{AC}=20,2$ нс при полной одноимпульсной кристаллизации (рисунок 118с). Известно, что скорость кристаллизации определяется скоростью зародышеобразования и их последующего относительно быстрого роста в кристаллиты [96]. В работе [338] было показано, что время кристаллизации в аналогичных фазоизменяемых материалах Ge_xSb_{1-x} составляет 7-10 нс при размере области кристаллизации 60-80 нм, что очень близко к значениям, полученным здесь.

В работах [97, 98] было показано, что процесс кристаллизации тонких пленок GeTe невозможен в моноимпульсном режиме и реализуется только за несколько лазерных импульсов. В этих работах утверждалось, что ни высокие интенсивности при фемтосекундном излучении [97], ни высокий коэффициент поглощения УФ-лазерного излучения [98] не позволяют реализовать моноимпульсный фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние. Поскольку последующий процесс кристаллизации начинается со смешанных фаз [97], причиной такого эффекта (невозможности переключения за моноимпульс) является смешение фаз при однократном воздействии лазерного импульса с гауссовым профилем интенсивности, что наглядно продемонстрировано в работе [339] методом сканирующей микроскопии. По этой причине авторы данной работы были вынуждены снизить плотность энергии до порога образования аморфной фазы и облучать участок пленки несколькими импульсами до полной кристаллизации. Лазерное излучение с близким к «цилиндрическому» профилю пучка лишено таких недостатков.

Из рисунка 118с видно, что при значениях плотности энергии лазерного излучения $E=47,6$ мДж/см² на поверхности образца GeTe после второго и последующих импульсов происходит изменение электрической проводимости тонкой пленки в сторону увеличения сопротивления, связанного с фазовым переходом из кристаллического состояния в аморфное. При дальнейшем

увеличении плотности энергии лазерного излучения число импульсов уменьшается до одного при $E=70$ мДж/см². Время изменения электрической проводимости $t_{CA}=52$ нс, связанное с реаморфизацией облученной области пленки GeTe, определялось по наклону кривой падения напряжения, характерным для скорости стеклования пленок заданной толщины и ограниченным только константами теплопроводности как самой пленки, так и подложки. Многоуровневый характер изменения электрической проводимости, показанный на рисунке 118, обусловлен процессами послойной кристаллизации/реаморфизации, вызванной импульсным лазерным излучением.

5.4.1.3 Динамика оптических характеристик тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅

Рисунок 119 иллюстрирует осциллограммы динамики фазовых переходов при кристаллизации и реаморфизации, как результат изменения оптических коэффициентов пропускания T и отражения R тонкой пленки Ge₂Sb₂Te₅. На рисунке 119а представлены осциллограммы динамики изменения оптических параметров тонкой пленки Ge₂Sb₂Te₅ при фазовом переходе из аморфного состояния в кристаллическое, индуцированное лазерным импульсом с плотностью энергии 22 мДж/см². Начало инициирующего импульса соответствует временной отметке в 0 нс. Как видно из рисунка 119а, кристаллизация образца в кубическую структуру приводит к существенному увеличению коэффициента отражения R от 45% до 58%, в то время как коэффициент пропускания, наоборот, уменьшается с 16 до 1%. При этом времена таких изменений 100 нм пленки Ge₂Sb₂Te₅ составляет 23 нс для ΔR и 32 нс для ΔT .

На рисунке 119b приведены осциллограммы изменения оптических параметров пленки Ge₂Sb₂Te₅ при обратном фазовом переходе - из кристаллического в аморфное состояние, инициированном лазерным

импульсом с плотностью энергии в 54 мДж/см^2 . В этом случае наблюдается падение коэффициента отражения с 58% до 46% и увеличение коэффициента пропускания на 14%, что близко к значениям исходно аморфной пленки. При этом время изменения коэффициента отражения составило 62 нс, а пропускания - 65 нс. Учитывая толщину образцов, оценённая по временам изменения оптических параметров скорость кристаллизации пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ составила $\sim 3,125 \text{ м/с}$, в то время как скорость реаморфизации $\sim 1,535 \text{ м/с}$.

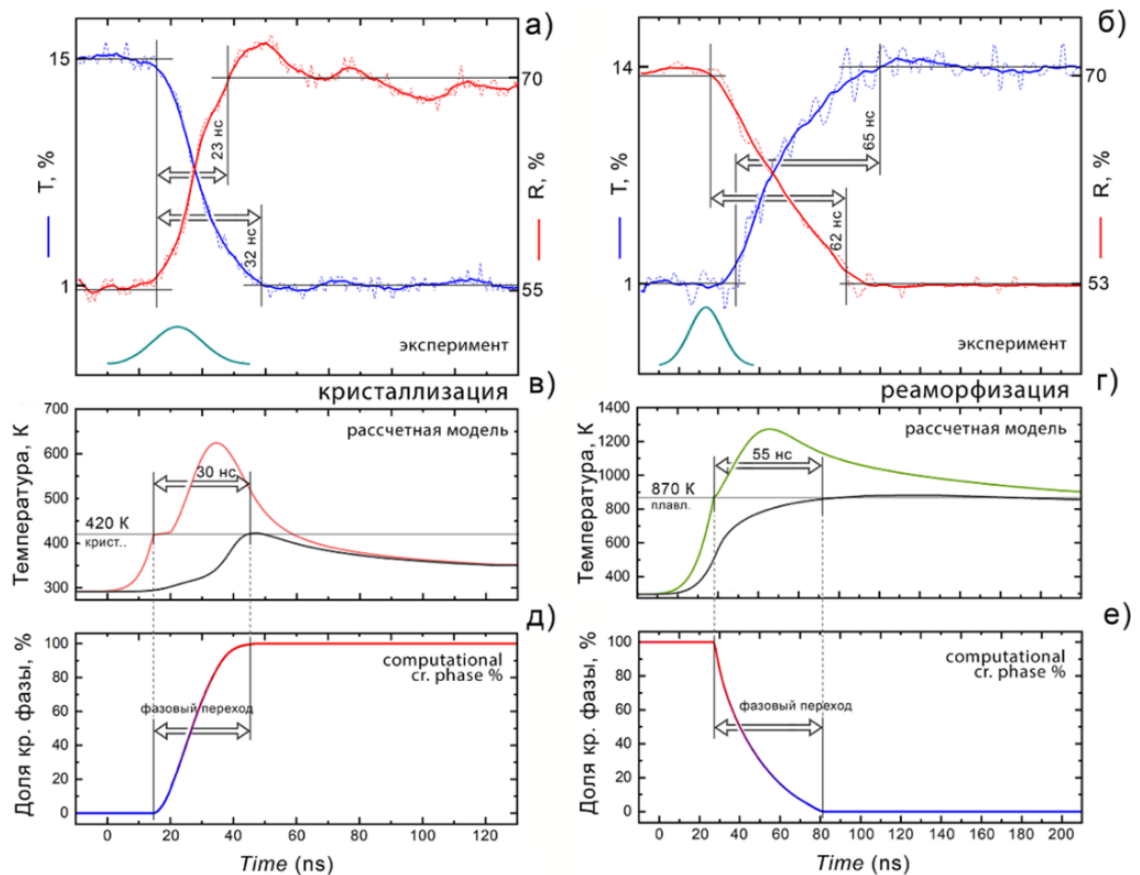


Рисунок 119 – Динамика коэффициентов пропускания и отражения в процессе кристаллизации тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, индуцированной лазерным излучением с плотностью энергии $E=22 \text{ мДж/см}^2$ (а) и реаморфизации при $E=54 \text{ мДж/см}^2$ (б) и расчётная динамика температуры и границы фаз образца при кристаллизации (в, д) и реаморфизации (г, е)

Восстановление оптических констант в исследуемых образцах $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ свидетельствует о высокой степени обратимости светоиндуцированных фазовых переключений в таких материалах. Несущественное отличие значений оптических параметров от исходных, вероятно, объясняется наличием незначительной остаточной доли «предыдущей» фазы, о чем свидетельствуют едва заметные дифракционные пики на рисунке 119а. Другой причиной «неполного» восстановления физических параметров при фазовых переходах может быть процесс окисления поверхности, скорость которого по Аррениусу экспоненциально зависит от температуры.

Скорости нагрева и охлаждения после воздействия импульсного лазерного излучения анализировались с помощью математической модели на основе уравнения теплопроводности и классической задачи Стефана с учетом скрытой теплоты перехода, представленных в разделе 5.1. Расчеты были выполнены на основе параметров материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, приведенной в Таблице 5. Результаты моделирования температурной динамики при кристаллизации и реаморфизации приведены на рисунке 119в и 119г соответственно. Оценочные времена нагрева и охлаждения совпадают с измеренными экспериментально. Оценки кристаллизации и аморфизации всего объема пленки согласно, модели Стефана, приведены на рисунке 119д и 119е соответственно.

Как и в случае с GeTe при импульсно-периодическом лазерном воздействии также наблюдалось многоступенчатое изменение коэффициентов пропускания и отражения тонкой (100 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. На рисунке 120а представлены осциллограммы динамики изменения оптических коэффициентов пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на подложке SiO_2 при кристаллизации и аморфизации. Из рисунка видно, что при воздействии на образец импульсами с плотностью энергии 20 мДж/см^2 дискретность изменения оптических коэффициентов ниже по сравнению с тонкими пленками GeTe , а полная

кристаллизация достигается за 3 импульса. Это связано с более сильным механизмом роста по сравнению с GeTe.

Схожая картина наблюдается и для обратного процесса реаморфизации при плотности энергии лазерных импульсов 50 мДж/см² (рисунок 120b).

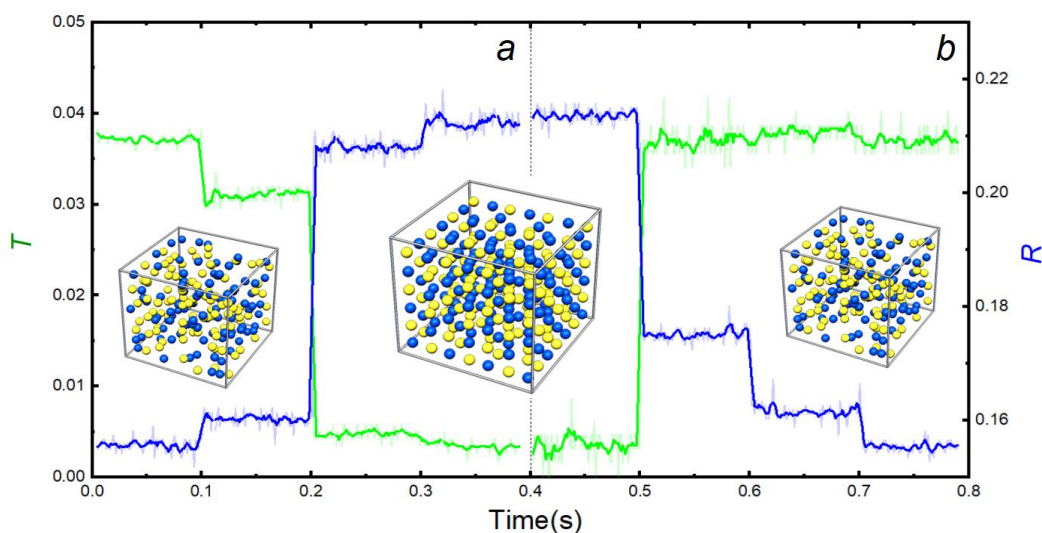


Рисунок 120 – Осциллограммы ступенчатого изменения оптических коэффициентов Ge₂Sb₂Te₅ на подложке SiO₂ при свето-индуцированных фазовых переходах: *a* - процесс кристаллизации при воздействии импульсами с плотностью энергии 20 мДж/см², *b* - процесс реаморфизации при воздействии импульсами с плотностью энергии 50 мДж/см²

Несмотря на высокую воспроизводимость фазовых переходов Ge₂Sb₂Te₅, при циклическом нагреве происходит окисление его поверхности и постепенная деградация материала. Поэтому, для защиты от окисления и механических повреждений была получена серия образцов тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ покрытых 100 нм слоем Al₂O₃. На рисунке 121 представлены осциллограммы циклического изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения тонкой пленки Ge₂Sb₂Te₅ на подложке Al₂O₃ при воздействии импульсно-периодическим лазерным излучением. Из рисунка видно, что при таких условиях возбуждения амплитуды изменений

оптических коэффициентов хорошо воспроизводятся и можно легко реализовать не менее 3 логических уровней для коэффициента пропускания T и не менее 4 уровней для коэффициента отражения R записи информации. Этот результат демонстрирует возможность реализации устройств на основе данного материала в качестве оптически активной области в разной конфигурации по отношению к сигнальному излучению.

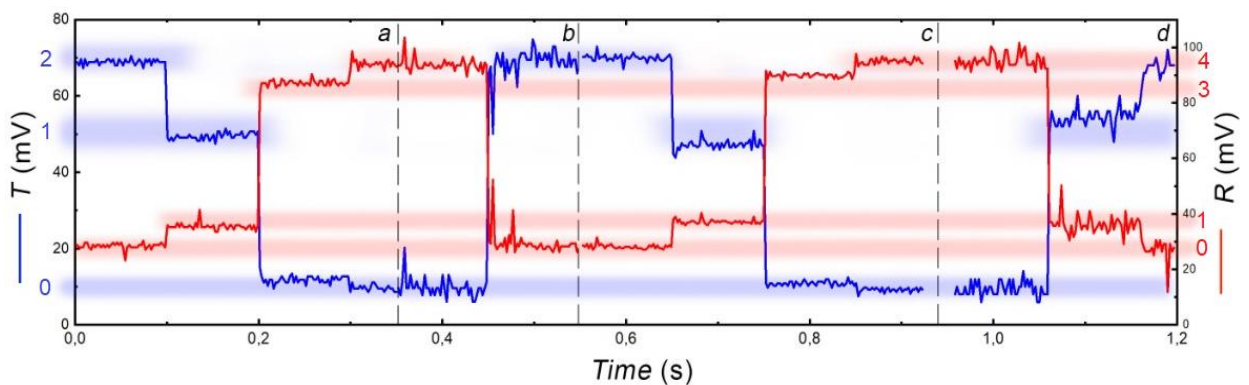


Рисунок 121 – Осциллограммы лазерно-индуцированной динамики оптических коэффициентов тонкой (100 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: *a, c* - процесс кристаллизации изначально аморфного образца при воздействии импульсами с плотностью энергии 26 мДж/см², *b, d* - процесс реаморфизации закристаллизованного образца при воздействии импульсами плотностью энергии 55 мДж/см²

5.4.1.4 Динамика оптических характеристик тонких пленок Ga_2Te_3

Результаты исследований динамики оптических характеристик тонких пленок Ga_2Te_3 в схеме pump-probe подтвердили быстрые и обратимые переходы с изменением фазы в тонких пленках Ga_2Te_3 , полученных методом ИЛО, о которых сообщалось ранее для электрической переключений [340-342]. Один импульс наносекундной длительностью 532 нм с плотностью энергии 50 мДж/см² полностью кристаллизует аморфный материал, уменьшая

при этом оптическое пропускание $T(t)$ и увеличивая отражение $R(t)$ (рисунок 122).

Пороговая плотность энергии для кристаллизации пленки Ga_2Te_3 толщиной 100 нм оказалась довольно низкой и составила ≈ 20 мДж/см² для излучения на длине волны $\lambda=532$ нм. Плотность энергии 50 мДж/см² немного превышает SET порог. Во время кристаллизации относительное пропускание $T(t)$ показывает минимум при $t \approx 40$ нс, а затем увеличивается, достигая плато выше 150 нс. Наблюдаемое немонотонное поведение может быть связано с локальным нагревом, вызванным наносекундным импульсом, и/или с частичной повторной аморфизацией [343]. Импульсы с более высокой плотностью энергии, 65 мДж/см², постепенно восстанавливают логическое состояние RESET (полная повторная аморфизация), рисунок 122*b*. Здесь можно легко реализовать многоуровневую запись, управляя количеством соответствующих наносекундных импульсов. Эти предварительные измерения без какой-либо оптимизации демонстрируют возможность оптических переключений Ga_2Te_3 , сопоставимую с широко распространёнными ФИМ.

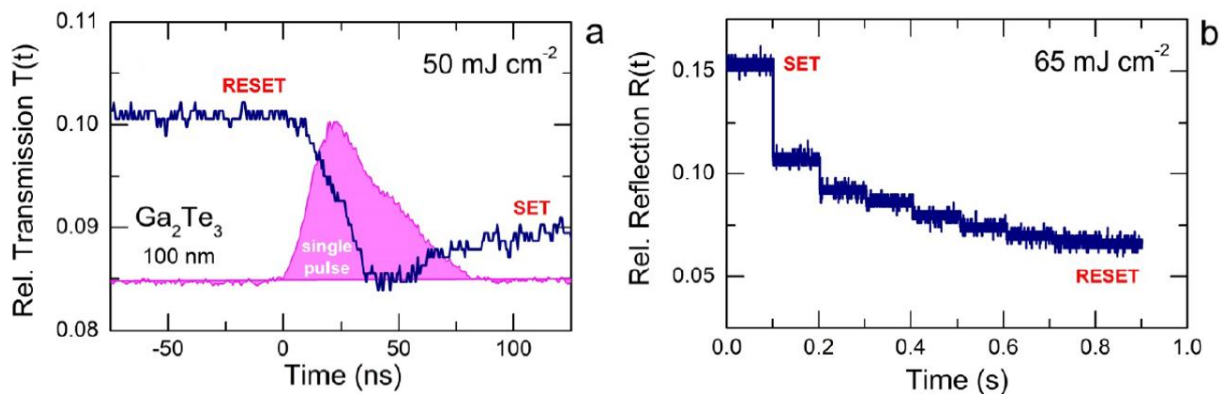


Рисунок 122 – Лазерно-индуцированные оптические SET-RESET переходы в тонких (100 нм) пленках Ga_2Te_3 , полученных методом ИЛО: *a* - одиночный импульс с плотностью энергии 50 мДж/см² (режим пропускания); *b* - серия из нескольких импульсов с плотностью энергии 65 мДж/см² (режим отражения) с частотой повторения 10 Гц.

5.4.2 Фазовые переходы в тонких пленках GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ и Ga₂Te₃ при фемтосекундном лазерном воздействии

В данном разделе исследовалась динамика оптических модуляций в тонких пленках Ge₂Sb₂Te₅ в результате фазовых переходов, индуцированных лазерными фемтосекундными импульсами. Детали эксперимента приведены в Главе 2.

На рисунке 123 представлены осциллограммы динамики изменения контраста коэффициентов оптического отражения и пропускания, связанных с кристаллизацией, индуцированной двумя последовательными фемтосекундными лазерными импульсами с интервалом 1 секунда. Контраст коэффициента оптического отражения рассчитывался как $(R - R_{\text{am}})/R_{\text{am}}$, где R – конечное значение коэффициента оптического отражения после облучения импульсами лазера, а R_{am} представляет начальное значение коэффициента оптического отражения аморфной тонкой пленки. Таким же образом определялся контраст коэффициента оптического пропускания.

Из графиков видно, что динамика изменения контраста оптических коэффициентов, имеет два временных участка: резкий субнаносекундный скачок контраста отражения/пропускания и его медленную (10 - 100 нс) релаксацию. Такое поведение характерно для классических тепловых процессов зародышеобразования и роста кристаллитов [344, 30]. При воздействии первым фс импульсом наблюдается монотонное увеличение контраста отражения в диапазоне от 0,2 до 1,5 с увеличением плотности лазерной энергии от 3,5 мДж/см² до 32,5 мДж/см². Однако, этот контраст медленно релаксирует и при низких значениях плотности лазерной энергии $E = 3,5 - 6,4$ мДж/см² почти полностью возвращается к исходному. При увеличении плотности лазерной энергии до $E = 10,2 - 32,5$ мДж/см² максимальное значение контраста отражения δ_R снижается примерно до значения 0,2 - 0,5. Изменение контраста отражения при воздействии вторым

лазерным импульсом уже имеет немонотонный характер. В диапазоне значений E от 3,5 мДж/см² до 19,8 мДж/см² δ_R возрастает от 0,2 до 3, а затем снижается до 1,5 при увеличении E вплоть до 32,5 мДж/см².

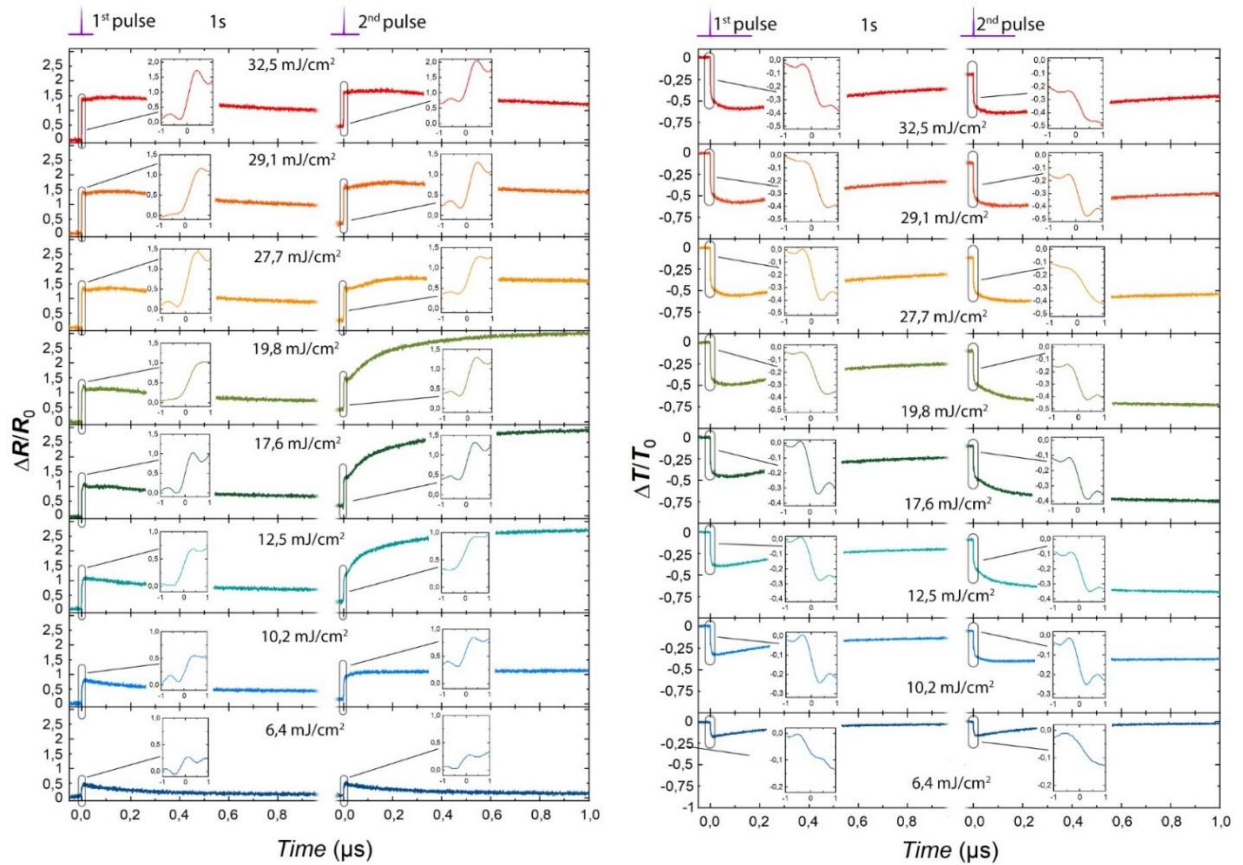


Рисунок 123 – Динамика изменения контраста коэффициентов оптического отражения и пропускания тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при кристаллизации, индуцированной двухимпульсным воздействием фемтосекундного лазерного излучения с разной плотностью энергии

На рисунке 123b представлены осциллограммы динамики изменения контраста коэффициента оптического пропускания, связанной с кристаллизацией, индуцированной фемтосекундными лазерными импульсами. Динамика изменения контраста оптического пропускания схожа с динамикой отражения тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Для первого возбуждающего импульса наблюдается также монотонное увеличение контраста δ_T в диапазоне значений от 0,2 до 0,6 во всем диапазоне плотности

энергии с полной релаксацией при низких значениях E . Для второго возбуждающего импульса контраст δ_T немонотонно возрастает от 0,2 до 0,75 в диапазоне E от 3,5 мДж/см² до 19,8 мДж/см² и снижается до значения 0,6 при увеличении E вплоть до 32,5 мДж/см².

В основном контраст коэффициентов оптического отражения и пропускания определяется двумя процессами – резким увеличением концентрации фотоиндуцированных носителей заряда и кристаллизацией. На рисунке 124 представлены изменение контраста коэффициентов оптического отражения (а) и пропускания (б) тонкой пленки Ge₂Sb₂Te₅ как функция плотности энергии.

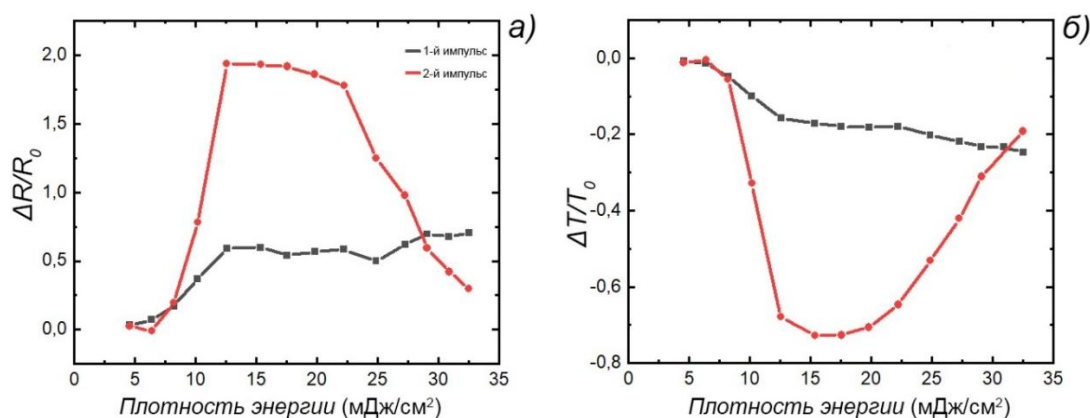


Рисунок 124 – Изменение контраста коэффициентов оптического отражения (а) и пропускания (б) как функция плотности энергии E

Согласно классической теории кристаллизация ФИМ происходит в два этапа: зародышеобразование и рост кристаллов. В сплавах линии GeTe-Sb₂Te₃ преобладает зародышеобразование, что экспериментально подтверждается наличием множества зародышей с различным радиусом. Из динамики коэффициента отражения видно, что процесс кристаллизации, соответствующий кривым, на которых конечное значение коэффициента оптического отражения выше исходной, из аморфного состояния является многостадийным. Под воздействием лазерного импульса коэффициент

оптического отражения сначала резко возрастает, затем снижается до метастабильного состояния и, наконец, быстро возрастает до конечного стабильного состояния. Первоначальный всплеск возрастает с увеличением плотности энергии импульса, что можно связать с вкладом возбужденных носителей заряда.

Подобные многоступенчатые процессы фазовых переходов обычно наблюдались в тонких пленках при облучении пикосекундными лазерными импульсами [345, 346]. Считается, что в такой многостадийной кристаллизации участвует процесс рекалесценции. При облучении импульсом свежесозданная аморфная тонкая пленка нагревается выше порога кристаллизации, и из-за ультракороткого времени нагрева образуется небольшое количество зародышей и кристаллитов. Этот процесс частичной твердотельной кристаллизации может объяснить резкое увеличение отражательной способности на первой стадии. Затем с выделением теплоты кристаллизации температура на поверхности пленки может повышаться выше температуры плавления, о чем свидетельствует постепенное снижение отражения. Однако при последующем снижении температуры и процессах затвердевания выделяющаяся энтальпия снижает скорость охлаждения, препятствует попытке аморфизации и способствует зарождению и росту кристаллической фазы. Это явление рекалесценции может привести ко второму увеличению коэффициента оптического отражения.

Затухающий всплеск контраста оптических коэффициентов, индуцированный первым фс импульсом, связан в большей степени с фотоиндуцированными носителями заряда – возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости (0,6 эВ) фотонами с энергией 1,55 эВ. Для подтверждения этого эффекта нами был проведен эксперимент по исследованию динамики проводимости пленок тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, индуцированных фс лазерными импульсами аналогично проведенному в работе [110]. Осциллограммы динамики проводимости тонкой пленки

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ приведена на рисунке 125. Из рисунка видно, после первого импульса с малой плотностью энергии (до 15 мДж/см^2) доля кристаллической фазы пренебрежимо мала, тогда динамика изменения напряжения после первого импульса соответствует динамике фотоиндуцированных носителей заряда в полностью аморфном образце. А второй импульс вызывает формирование слоя кристаллической фазы и динамика температурной зависимости сопротивления меняется.

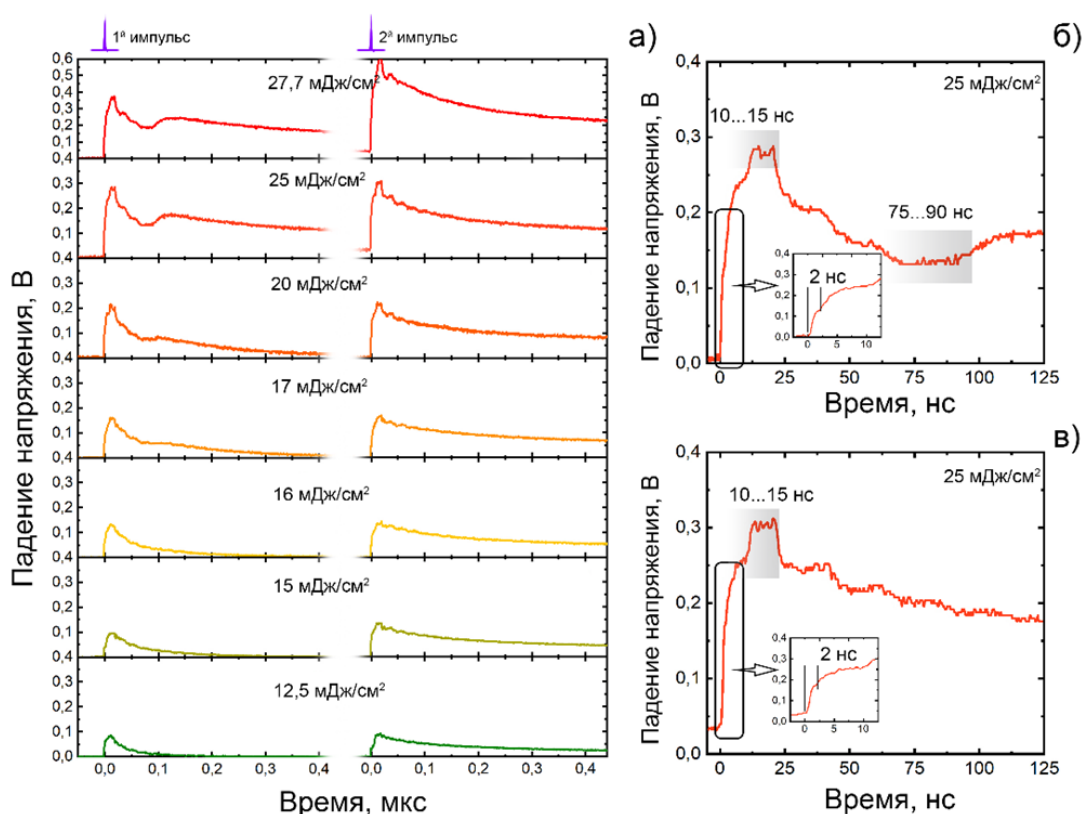


Рисунок 125 – Динамика изменения напряжения тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при двухимпульсном воздействии фемтосекундным лазерным излучением с плотностью энергии $E = 6,4 \text{ мДж/см}^2$

При этом время переключения в низкоомное состояние после второго импульса составляет всего несколько наносекунд, наиболее резкий рост напряжения происходит в первые 2 нс и обусловлен генерацией значительного количества неравновесных фотоиндуцированных носителей заряда с

последующей передачей их энергии тепловым колебаниям решетки [104, 344]. Было показано, что изменение сопротивления может быть объяснено преобладанием механизма рассеяния за счет взаимодействия с атомами решетки и фононами [118]. Дальнейший рост напряжения (до 15 нс) вызван интенсивным процессом зародышеобразования и роста кристалла, что приводит к образованию участков материала высокой температуры с низким сопротивлением. Через 75 - 90 нс после первого импульса большой энергии отчетливо виден перегиб измеренной динамики, вызванный предположительно процессом резкого роста токопроводящих путей. Дальнейшее медленное изменение напряжения скорее всего вызвано остыванием образца и, следовательно, увеличением сопротивления и аморфной, и кристаллической фазы.

Для первых импульсов с большей плотностью энергии ($E \geq 15$ мДж/см²) наблюдается немонотонное изменение напряжения подобное изменению коэффициентов оптического пропускания и отражения на рисунке 125 с экстремумом вблизи 75-90 нс. При этом следует отметить, что до экстремума/перегиба характер затухания соответствует затуханию фотоиндуцированных носителей заряда в полностью аморфном образце, а после перегиба – как для образца со слоем кристаллической фазы. Вероятно, это следствие образования токопроводящих путей между кристаллическими доменами. Во временном интервале до 100 нс происходит рост кристаллитов, которые при 100 нс перколируют [122, 347], образуя токопроводящие пути. На малых плотностях энергии образец разогревается недостаточно и кристаллиты не успевают вырасти до размеров, достаточных для образования путей тока.

Результаты исследований образцов методами просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ, полученные после воздействия двумя импульсами, подтверждают гипотезу формирования токопроводящего кристаллического слоя (рисунок 126).

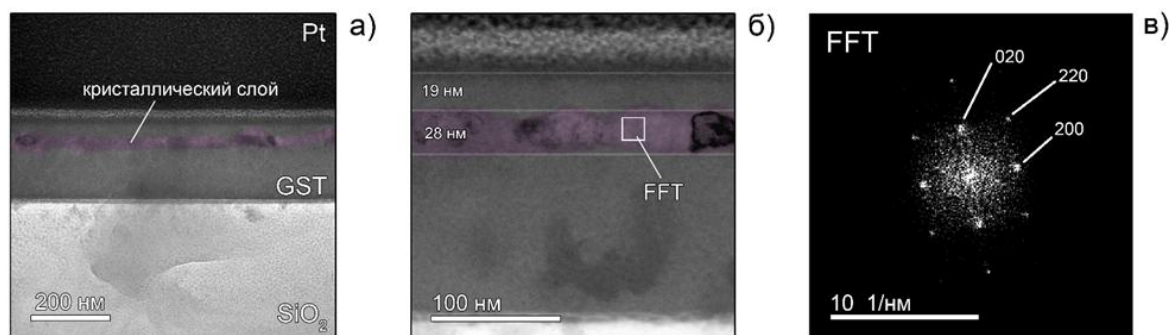


Рисунок 126 – ПЭМ изображение (а, б) поперечного среза и электронограммы (в) тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после воздействия двумя импульсами с плотностью энергии 19 мДж/см^2

На рисунке 126 показана тонкая пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ между стеклянной подложкой и верхним слоем Pt после воздействия двух импульсов с плотностью энергии 19 мДж/см^2 . Видно, что на глубине 19 нм от поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ сформировался токопроводящий слой, состоящий из плотноупакованных кристаллитов кубической фазы (подкрашен сиреневым цветом). Толщина этого слоя составила 28 нм. На рисунке 126в приведена электронограмма выделенной области токопроводящего слоя. Электронограмма показывает характерную поликристаллическую структуру гомогенного роста кристаллитов [112, 108]. Такой характер кристаллизации тонкого слоя в глубине образца можно объяснить слишком высокой температурой на поверхности пленки после воздействия фемтоимпульса, превышающей температуру плавления. Быстрое радиационное охлаждение приводит к реаморфизации материала в приповерхностном слое, в то время как температурная динамика на небольшой глубине способствует росту кристаллической фазы. О высокой температуре кристаллизации свидетельствует относительно крупный размер кристаллитов [112]. Перекрывание границ плотно упакованных зерен характерно для процесса фазового перехода с преобладанием интенсивного зародышеобразования [331, 32]. При увеличении мощности лазера не происходит перехода из аморфного

состояния в гексагональное кристаллическое состояние. Это связано с высокой скоростью нагрева при ультракоротком лазерном импульсе [5], а также с меньшим значением энергии необходимой для формирования метастабильной кубической фазы по сравнению со сложной гексагональной [70, 6].

В работах [104,105] акцент исследований делается на изучение нетепловых процессов при воздействии ультракоротких оптических импульсов на ФИМ, таких как истощение электронов из резонансно-связанных состояний и оптического поглощения свободными носителями, происходящих за пико-субпикосекундные времена [348]. Концентрацию носителей заряда как функцию плотности энергии фемтосекундного лазерного импульса можно оценить с помощью уравнения (35). Оценочная концентрация носителей заряда для плотности энергии в диапазоне 6,4 - 32,5 мДж/см² составляет $N_e = 1,5-7,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что близко к оценкам, полученным в работе [104].

Константы, используемые при аппроксимации на рисунке 124 и константы использованные на рисунке 125 отличаются не более чем на несколько десятков процентов. Это может быть вызвано аппаратными погрешностями или неточностями при постановке эксперимента, а также тем, что фемтосекундный импульс создает наибольшую неравновесную концентрацию фотоиндуцированных носителей в приповерхностном слое, что влияет на отражение в значительно большей степени, чем на пропускание. Однако, даже такая разница в константах при аппроксимации двух независимых массивов данных, говорит о том, что решение близко к истинному, не смотря на некорректность поставленной обратной коэффициентной задачи.

Такая хорошая аппроксимация может свидетельствовать о том, что процесс релаксации коэффициента отражения к новому равновесному

значению вызван в основном уменьшением концентрации фото- и термоиндуцированных носителей заряда в веществе.

На рисунке 127 приведены зависимости скорости изменения контрастов коэффициентов отражения и пропускания тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от плотности лазерной энергии, определяемой скоростью кристаллизации. Из рисунка видно, что скорость изменения контраста коэффициента оптического пропускания немонотонно возрастает, достигая максимального значения $v_T = 1$ отн.ед./с при $E = 27,7$ мДж/см² для первого возбуждающего импульса и $v_T = 0.8$ отн.ед./с при $E = 29,1$ мДж/см² для второго. Такой характер зависимости можно объяснить увеличением температуры и, соответственно, ростом скорости кристаллизации. Увеличение скорости кристаллизации при высоких температурах изучалось как экспериментально, так и с помощью моделирования DFT [348, 349], однако исследование кинетической хрупкости ФИМ все ещё остается важнейшей фундаментальной задачей [350]. Увеличение скорости кристаллизации с увеличением температуры обычно описывают через подвижность атомов (величина, обратная вязкости). Вязкость $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ объясняется ярко выраженной неаррениусовской зависимостью (закон Vogel–Fulcher–Tammann) по отношению к температуре, являясь хрупкой жидкостью [351]. Быстрое снижение вязкости с повышением температуры при хрупком поведении вместе с нелинейным поглощением приводит к сложной зависимости скорости кристаллизации при повышении энергии. При дальнейшем увеличении E наблюдается насыщение и даже снижение скорости кристаллизации. Как показано в работах [349, 352], насыщение при повышении энергии лазерного излучения связано как со стабильностью кристаллических ядер при высоких температурах, так и с возрастанием теплоотвода в подложку.

Как показано ниже, скорость кристаллизации так же зависит от образования нескольких видов кубической фазы и более быстрых переходах кристалл-кристалл помимо известного аморф-кристалл.

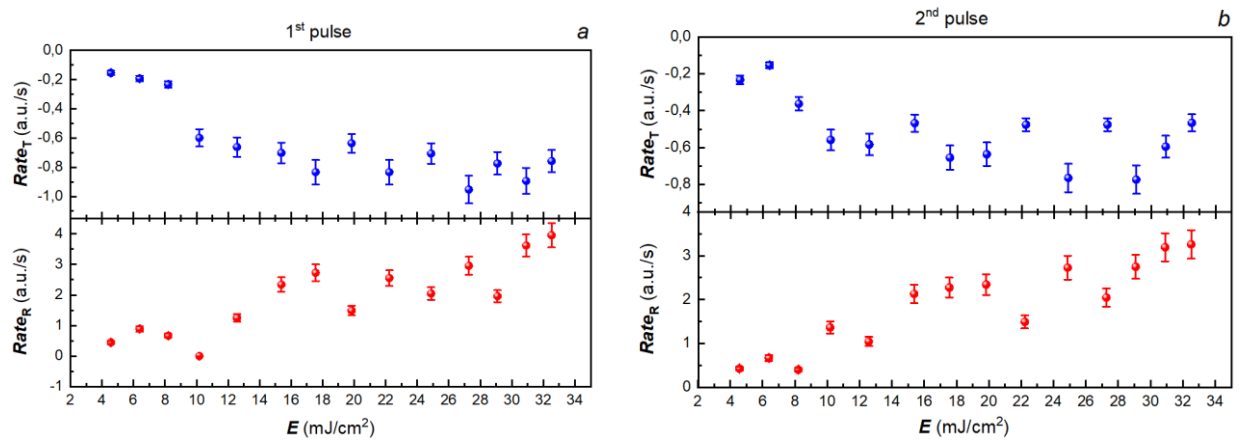


Рисунок 127 – Зависимости скорости изменения контрастов коэффициентов отражения и пропускания тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от плотности лазерной энергии

Различные оптические состояния отражают разницу в степени кристаллизации тонких пленок ФИМ [353]. Как известно, относительное изменение отражательной способности позволяет довольно точно контролировать соотношение фаз в элементе ФИМ [354].

Двухступенчатый процесс кристаллизации, связанный с зародышами с размерами меньше критического, рассматривается и в работах [109, 347, 355]. В частности, в работе [355] указывается о необходимости плавления-стеклования нанесенных пленок для получения крупных зародышей, обеспечивающих более быстрый и стабильный процесс роста кристаллитов при последующей серии воздействующих импульсов. Применение серии фемтосекундных импульсов позволяет реализовать двухступенчатый процесс в одном цикле. Cotton и Siegel [109] подробно исследовали кристаллизацию аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, застеклованных из расплава, при облучении фемтосекундными лазерными импульсами. Аморфные области были получены путем воздействия одного лазерного импульса и охарактеризованы с помощью микроскопии *in situ* в соответствии с их уровнем отражательной способности. Используя облучение одиночными лазерными импульсами различной плотности энергии, было подтверждено, что для приведенного

образца (толщина 40 нм, буферный слой SiO_2 100 нм на подложке Si) кристаллизация невозможна, требуется минимальное количество импульсов (три одиночных импульса) для запуска частичной кристаллизации. Напротив, можно было запустить частичную кристаллизацию путем облучения двойным импульсом при условии, что задержка между импульсами находилась в диапазоне 200 фс – 100 пс. При нулевой задержке наблюдалась абляция из-за локального увеличения интенсивности импульсов. При задержках более 100 пс кристаллизация не индуцировалась. Приводится вывод, что максимальная задержка для стимулированной кристаллизации (100 пс) является прямой мерой времени жизни свободных электронов, возбужденных первым импульсом, которые далее возбуждаются вторым импульсом, все еще находясь в возбужденном состоянии. Для условий, когда стеклование расплава давало только частично аморфизированные пленки, наблюдалась прогрессивная кристаллизация одиночными импульсами (без необходимости импульсов с временной задержкой), что можно объяснить ростом уже существующей кристаллической фазы. В работе [347] описано всестороннее исследование того, как кристаллизация аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ может быть достигнута с помощью многократных усиленных фемтосекундных лазерных импульсов различной плотности энергии. Авторы указывают, что осажденные аморфные пленки не удалось кристаллизовать с помощью одного импульса, и что более высокие плотности энергии приводят сначала к плавлению и реаморфизации, а затем к необратимым повреждениям. Для плотностей энергии ниже порога повреждения требовалось минимум около 200 импульсов, чтобы вызвать кристаллизацию. Обычно кристаллическая область имела кольцевую форму, при этом плотность потока энергии в центре метки была достаточной, чтобы вызвать плавление. Сплошная эллиптическая область была получена только для меньших плотностей энергии.

На рисунке 128 представлены осциллограммы динамики изменения контраста коэффициентов оптического пропускания и отражения тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при аморфизации, индуцированной двухимпульсным воздействием фемтосекундного лазерного излучения с плотностью энергии 70 мДж/см^2 . Из рисунка видно, что изменение оптических констант существенно отличается от процесса кристаллизации. В осциллограммах коэффициента отражения наблюдается резкий обратимый всплеск длительностью несколько наносекунд. При этом оба коэффициента сначала отклоняются в противоположную аморфному состоянию сторону. Такое поведение, вероятно, связано с кратковременным расплавом материала и его металлизацией.

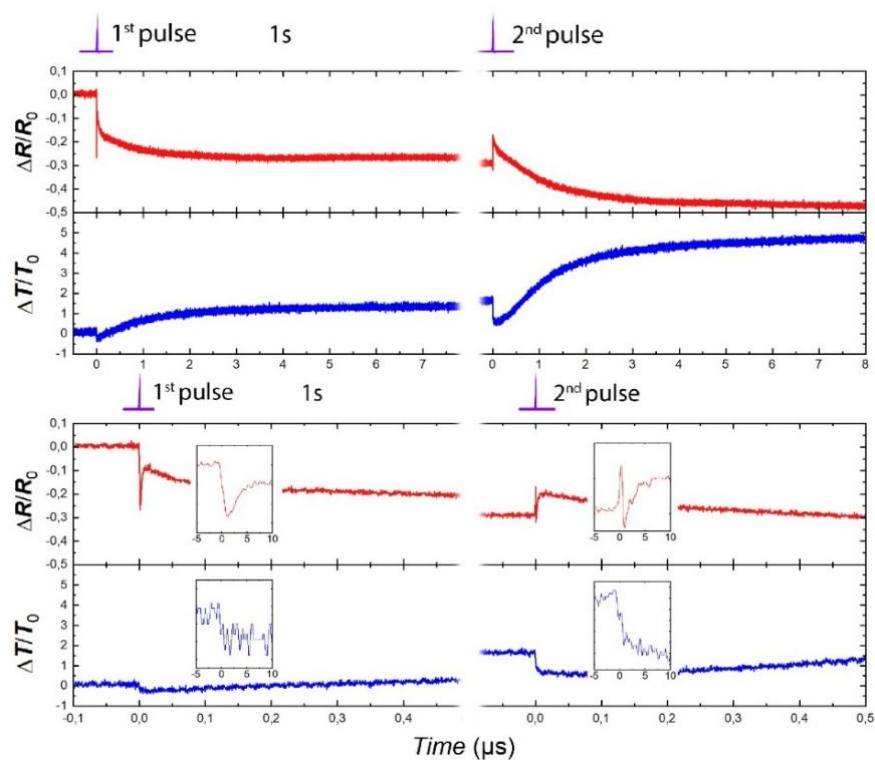


Рисунок 128 – Динамика изменения контраста коэффициентов оптического отражения и пропускания тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при аморфизации, индуцированной двухимпульсным воздействием фемтосекундного лазерного излучения с плотностью энергии 70 мДж/см^2 в разных временных масштабах

Структурные свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, облученных фс импульсами, изучались методом РСА. На рисунке 129 приведены рентгеновские дифрактограммы тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Из рисунка видно, что небольшие (малоинтенсивные) пики дифракционного отражения вблизи углов $29,7^\circ$ и 43° , идентифицирующие кубическую фазу с пространственной группой $Fm-3m$, начинают появляться после воздействия как одним, так и двумя лазерными импульсами с плотностью энергии $E = 9,5 \text{ мДж/см}^2$ и достигает максимальной интенсивности в точке образца, облученной двумя импульсами с плотностью энергии $E = 30,2 \text{ мДж/см}^2$.

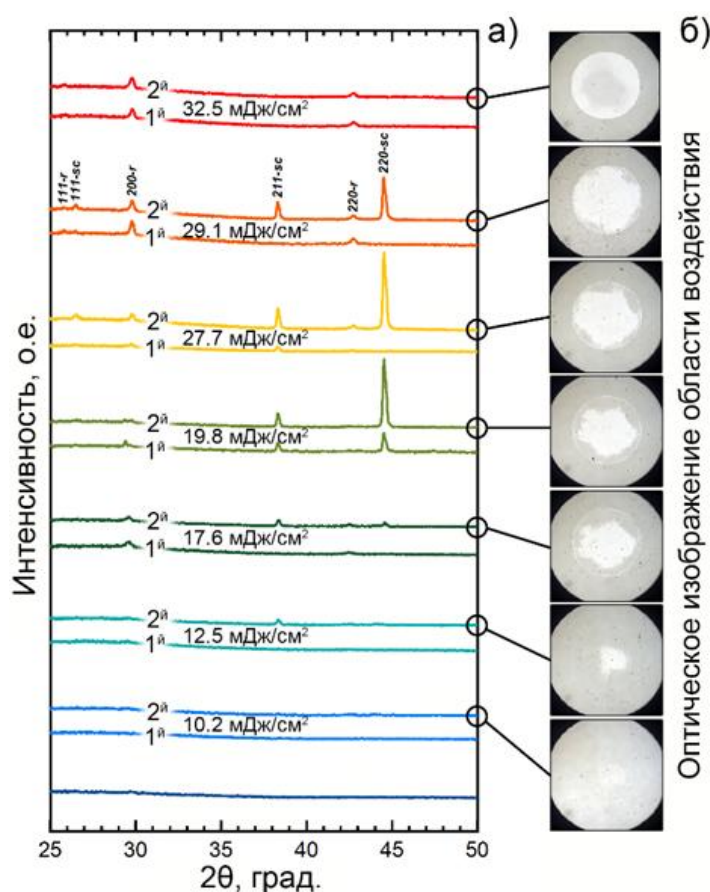


Рисунок 129 – Рентгеновские дифрактограммы тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при воздействии одним (отмечены $E \times 1$) и двумя (отмечены $E \times 2$) фс лазерными импульсами с разной плотностью энергии (а) и фотографии поверхности пленки, полученные после воздействия импульсов

На дифрактограммах образца, облученного фс импульсами с плотностью энергии $E = 17,1$ мДж/см² появляются дифракционные пики вблизи углов $26,7^\circ$, $38,3^\circ$ и $44,6^\circ$, идентифицирующие «искаженную» кубическую фазу с пространственной группой $R\bar{3}m$ [356]. Другие разновидности кубической фазы, в частности, объёмно-центрированная уже наблюдались в исследуемом материале при высоком давлении [357]. Данная фаза по характерным дифракционным пикам соответствует простой кубической фазе (primitive or simple cubic). В работе [358] эта фаза подробно проанализирована теоретическими методами на основе поверхности потенциальной энергии. Простая кубическая фаза является более плотно упакованной по сравнению со структурой каменной соли, вследствие отсутствия вакансий и гомеополярных химических связей (Te-Te, Sb-Sb, Ge-Ge и Ge-Sb). Образование кубической структуры без вакансий, наряду с опустошением и перестройкой химических связей под действием фемтосекундных импульсов, может обеспечить быстрые фазовые трансформации за счет мартенситного сдвига атомного слоя с последующей локальной релаксацией. Представленные результаты демонстрируют, что простая кубическая фаза играет важную роль при быстрых фазовых переходах в ФИМ. При этом, интенсивность пика вблизи угла $44,6^\circ$ для образца, облученного двумя импульсами более чем в 5 раз превышает интенсивность образца, облученного одним импульсом. Стоит отметить, что доля аморфной фазы превалирует над кристаллической для всех исследуемых образцов. Вероятно, это связано с высокой скоростью нагрева небольшой части пленки ультракороткими высокоинтенсивными лазерными импульсами [347] по сравнению с воздействием лазерными импульсами наносекундной длительности [108, 357], а также с меньшим значением энергии необходимой для формирования метастабильной кубической фазы по сравнению со сложной гексагональной [358].

Что касается процесса аморфизации, то для него характерно монотонное уменьшение контраста отражательной способности. Как только достигается точка плавления при воздействии импульсов с достаточной плотностью энергии, тонкая пленка материала теряет свой кристаллический порядок и переходит в неупорядоченное жидкое состояние. При достаточно быстром отводе тепла при плавлении может быть достигнута необходимая скорость стеклования, и, таким образом, пленка ФИМ остается в неупорядоченном состоянии переохлажденной жидкости [352]. Однако при относительно низкой плотности импульса переохлаждения недостаточно для полной аморфизации, и происходит образованию промежуточных состояний с меньшей степенью кристаллизации [359]. Все процессы аморфизации до определенного конечного состояния (независимо от того, полностью или частично аморфное состояние) имеют, по существу, один и тот же процесс стеклования [360]. Кроме того, продолжительность процесса аморфизации чувствительна к плотности энергии импульса. Такое поведение можно объяснить увеличением глубины расплава при более высокой энергии, что приводит к увеличению времени остывания. Фактически, увеличение глубины расплава не влияет на изменение отражательной способности после достижения оптической глубины проникновения [361]. При сравнении с импульсами наносекундной длительности, достигается более высокая степень переохлаждения, приводит к гораздо более коротким временам фазового превращения и стабильности аморфной фазы [362].

Важно отметить, что применение ультракоротких импульсов позволяет достичь более высокой энергетической эффективности как при аморфизации [362], так и при кристаллизации ФИМ [354]. На ведущую роль тепловых эффектов, таких как подавление термодиффузии и сильное влияние рекалесценции и теплоотвода, указывает и тот факт, что увеличения эффективности можно достичь и с помощью применения равномерного распределения излучения риптр-импульса по поверхности образца [108, 344].

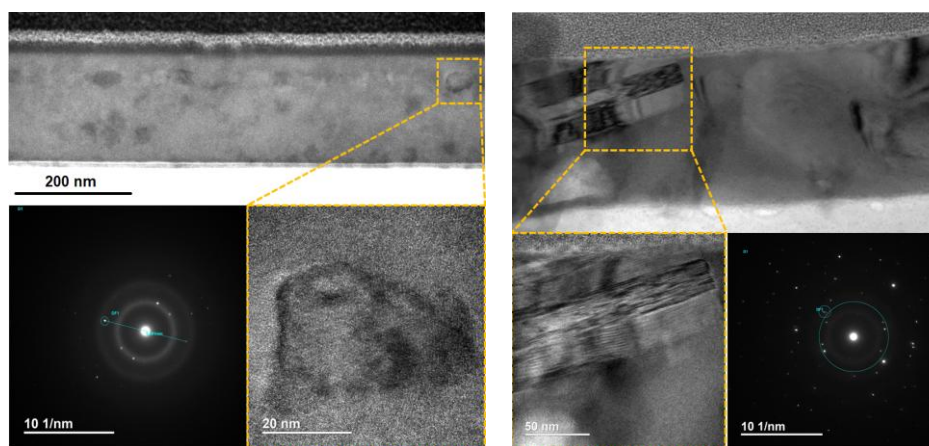


Рисунок 130 – ПЭМ изображения двух участков поперечного среза тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, облученной фс лазерными импульсами с плотностью энергии 27 мДж/см^2

Многоуровневая модуляция оптических констант. Весовые функции.

Далее был проведен анализ возможности многоуровневого оптического переключения (кодирование-перекодирование) тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ импульсно-периодическим излучением фемтосекундного лазера. Как показано на рисунке 131 и 132, каждое состояние (уровень) может многократно трансформироваться в другие уровни, в результате чего отражательная способность приобретает «ступенчатую форму», где каждая «ступенька» соответствует частично кристаллическому (аморфному) состоянию.

Как было показано в работе [321] двухимпульсное воздействие позволяет лучше управлять процессом кристаллизации, что необходимо для многоуровневой записи и обработки информации. Стабильные обратимые многоуровневые переходы являются наиболее привлекательными с точки зрения создания оптической памяти нового поколения и реализации нейроморфных вычислений [348]. Согласно моделям Integrate-Fire и Leaky-Integrate-Fire нейрон должен срабатывать, когда сумма его синаптических входов достигает порога срабатывания. Таким образом, работая с устройствами на основе ФИМ, можно имитировать подобную

нейроноподобную обработку. Более того, для любой точки перехода история предыдущего состояния также сохраняется. Таким образом, эргонезависимость и пороговое поведение позволяют объединить нейрон-синапсоподобные функции обработки и хранения информации одновременно в одном и том же функциональном компоненте [356].

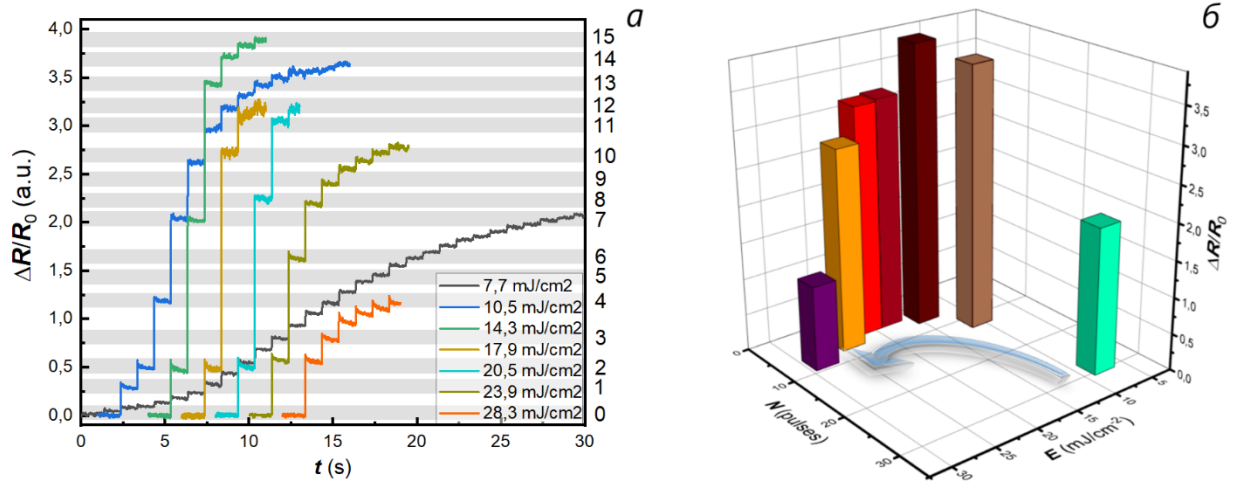


Рисунок 131 – Контраст коэффициента оптического отражения тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при импульсно-периодическом воздействии фс импульсами с разной плотностью энергии E (a) и весовая функция (б)

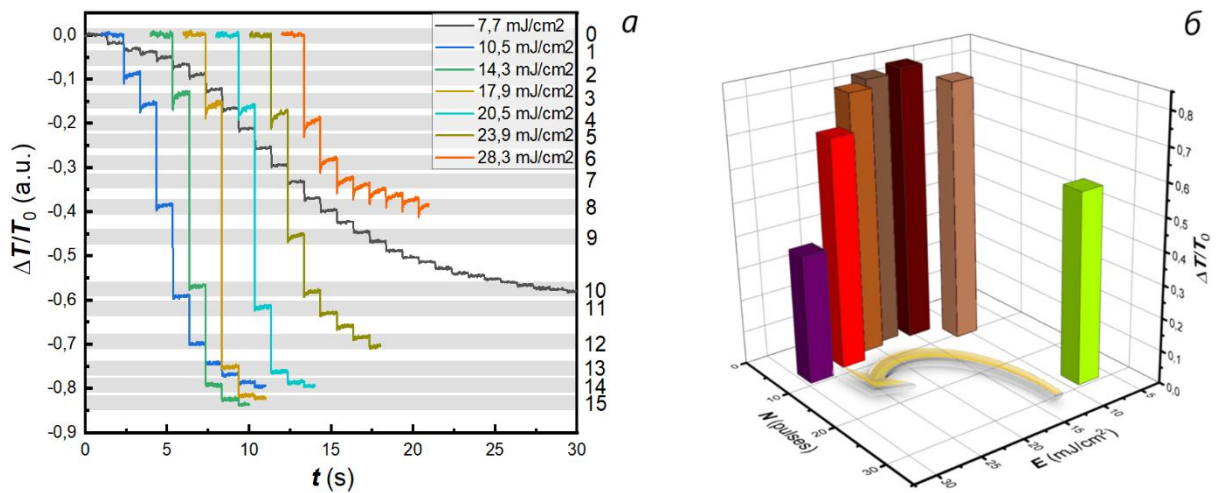


Рисунок 132 – Контраст коэффициента оптического пропускания тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при импульсно-периодическом воздействии фс импульсами с разной плотностью энергии E (a) и весовая функция (б)

Для имитации синаптического поведения в крупномасштабных гибридных нейронных сетях наиболее важным требованием является модуляция свойств устройства ФИМ. Это связано с тем, что проводимость синапсов, соединяющих пре- и пост-нейрон в любой нейронной сети, претерпевает модификацию на основе определенных правил обучения, форм синаптической пластичности и стимулов [349, 364, 365]. Стимулы в этом случае - это потенциал действия или электрические импульсы, генерируемые нейронными цепями. Эффективность связи между пре- и пост-синаптическим нейроном может как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличение синаптической силы (потенцирование) можно смоделировать, увеличив отражение синапса ФИМ, или, другими словами, создав кристаллические области внутри халькогенидного материала. Точно так же снижение синаптической силы (или депрессия / подавление) можно смоделировать, уменьшая отражение ФИМ или создавая аморфные области в халькогениде. Предполагается, что потенциал действия или всплески, генерируемые нейронами в простых нейронных сетях с импульсами, идентичны. Считается, что информация закодирована в форме времени или частоты спайков нейронов, а не точно в форме спайков или амплитуде. Таким образом, чтобы имитировать импульсные нейронные сети, важно, чтобы синаптическое подавление и синаптическое усиление могли быть достигнуты путем применения идентичных импульсов. Использование неидентичных импульсов для программирования синапсов приведет к дополнительной сложности нейронных цепей, производящих такие импульсы. Изменяя уровень отражения и пропускания, можно контролировать как силу связи (вес) в нейросинаптических системах на основе пленочных управляемых элементов на базе фазоизменяемых материалов [354, 365, 366].

На рисунке 133 приведены осциллограммы изменения коэффициентов оптического пропускания и отражения тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при

реаморфизации, индуцированной лазерным излучением с плотностью энергии 60 мДж/см² и 40 мДж/см².

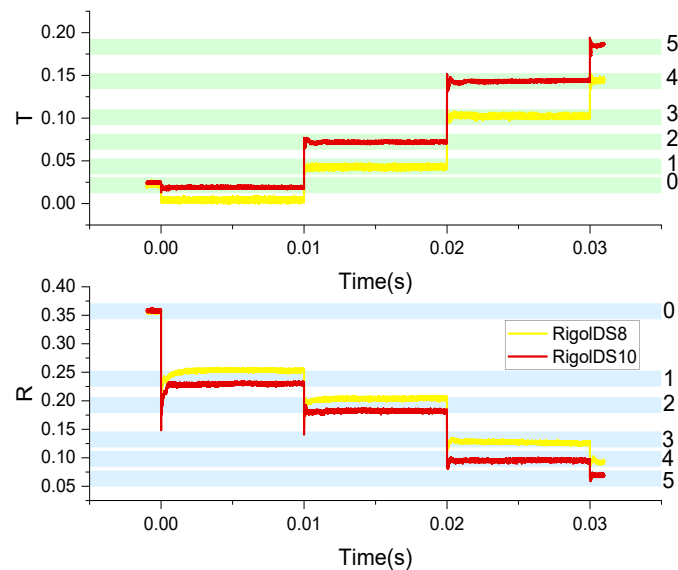


Рисунок 133 – Осциллограммы изменения коэффициентов оптического пропускания и отражения тонкой (100 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при реаморфизации, индуцированной лазерным излучением с плотностью энергии 60 мДж/см² и 40 мДж/см²

Полученные результаты позволяют реализовать более эффективные стабильные многоуровневые переходы в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Использование фемтосекундных импульсов для быстрых фазовых переходов открывает путь к созданию высокоскоростных элементов полностью оптической системы нейроморфных вычислений.

5.5 Оптический синапс на основе полимерного волновода, покрытого тонкой пленкой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Бурное развитие фотоники в последние десятилетия в основном связано с разработкой устройств оптической памяти и вычислительных систем нового поколения, основанных на принципах работы биологических синапсов и

нейронов. Наиболее заметные успехи в реализации данной концепции были достигнуты при использовании фазоизменяемых материалов, таких как $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Существенный контраст оптических свойств между аморфной и кристаллической фазами, а также высокие скорости фазовых переключений при воздействии коротких и ультракоротких оптических или электрических импульсов делают эти материалы перспективными для нейроморфных и оптоэлектронных приложений. Возможность переключать как между конечными, так и промежуточными (слоевыми) фазовые состояниями при воздействии короткими оптическими или электрическими импульсами обеспечивают multifunctionality этого материала и уникальную способность не только управлять светом, но и быть им управляемым.

Параллельно с развитием технологий изготовления оптических планарных волноводов шел поиск методов и архитектур, способных обеспечить платформу для создания модулей хранения данных и полностью оптических вычислений. Для обеспечения высокой скорости обработки параллельных потоков данных нежелательно преобразовывать данные в электрические сигналы [367]. Материалы, используемые в настоящее время в интегральной оптике, не идеальны для активного управления. С другой стороны, оптические свойства халькогенидных ФИМ можно настраивать, и в сочетании с нанофотонными схемами их можно использовать для изготовления оптических фильтров и модулей памяти.

На их основе предложены простые реализации синапсов и нейронов, поскольку в одной ячейке памяти можно достичь нескольких логических состояний непрерывным изменением электрического сопротивления или оптических коэффициентов. Более конкретно, несколько состояний RESET могут быть получены путем частичной аморфизации элемента, в то время как операция постепенного SET может быть завершена путем применения нескольких коротких импульсов среднего уровня, соответствующих ступенчатому процессу кристаллизации [122, 351]. Во время этих операций

значение сопротивления текущего состояния зависит от предыстории возбуждения в одном устройстве ФИМ и может использоваться для построения сложных нейронных сетей на основе огромного массива таких устройств. Чтобы имитировать биологические синапсы, основное внимание уделяется реализации обучения Хебба, которое описывает силу связи между пресинаптическими и постсинаптическими нейронами [123]. Эта теория предлагает объяснение адаптации нейронов в процессе обучения в человеческом мозге. Более конкретно, предполагается, что синаптический вес (сила связи) между пресинаптическими и постсинаптическими нейронами увеличивается, если они активируются одновременно, но уменьшается, если они активируются по отдельности. Для компьютерных приложений, основанных на нейронах, веса между искусственными нейронами должны быть изменены в соответствии с этим принципом обучения. Пластичность, зависящая от временных пиков (STDP), форма обучения Хебба, была реализована с одной ячейкой ФИМ на синапс, и эта искусственная синаптическая динамика очень напоминала биологический синапс [122, 368].

В [369] приводятся схемы конфигурации устройства, в которой ФИМ наносится поверх оптического волновода из нитрида кремния. Вместо обнаружения сигналов отражения, как на оптическом диске, информация записывается непосредственно через величину оптического пропускания по волноводам, управляемую нераспространяющимися импульсами. С помощью мощного лазерного импульса в масштабе времени нано- или субнано-секунд $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ переключается между кристаллической и аморфной фазами. Кристаллический $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ сильнее поглощает и ослабляет свет по сравнению с аморфным состоянием, что приводит к низкому показанию светопропускания по волноводу, которое принимается как «0». Чтобы оптимизировать данную схему для более высокой скорости и снижения энергии переключения, тонкие пленки ФИМ, такие как $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, не просто наносятся на волноводы с малой площадью основания. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ специально

зажимается наноантеннами, состоящими из серебра, для получения плазмонного усиления в полностью оптическом запоминающем устройстве [369].

Как известно из опубликованных литературных источников [351, 370], лежащий в основе механизм сильно связан с взаимодействием излучения и материи в ФИМ. Хотя эта полностью фотонная память значительно уменьшает размер ячейки, нарушая дифракционный предел в традиционной оптической системе, занимаемая площадь все еще остается большой по сравнению с электронными схемами, которые требуют дальнейших исследований и улучшений. Помимо всех приложений фотонной памяти, основанных на термооптических функциях, предполагается, что другие эффекты, такие как фотопроводящие, фотоиндуцированные термоэлектрические эффекты, вызывают новое поведение в ФИМ, привлекая широкое внимание в области встроенных оптических переключателей и вычислений [371, 372]. Например, несколько детерминированных уровней передачи могут использоваться для выполнения вычислительных задач в оптической области. Было реализовано прямое скалярное и матричное векторное умножение, что открывает путь для развития полностью фотонных компьютеров [129].

Несмотря на достигнутые успехи в экспериментальной реализации прототипов устройств оптических синапсов, создание синапсов на основе твердотельных оптических волноводов несет в себе определенные технологические трудности, что обуславливает сложность и дороговизну при производственном внедрении. Интегрированная фотоника на основе полимеров предлагает ряд преимуществ по сравнению с кремнием в ряде применений. Электрические, термические и механические свойства полимеров могут быть в значительной степени адаптированы для конкретных требований в каждом случае. В интегральной оптике полимеры широко используются, например, для улучшения электрооптических и оптических нелинейных эффектов. Серьезным недостатком является низкая устойчивость

к высоким температурам, которые часто используются в обычных процессах микро- и нанопроизводства. С другой стороны, если можно избежать высоких температур, полимеры обычно представляют собой более дешевую производственную платформу [373]. Замена стандартной кремниевой технологии или технологии АП – BV полимерами может дать дополнительные преимущества, такие как гибкость изготовления, надежность, низкое энергопотребление и возможность массового производства, сопровождаемое сокращением производственных затрат. Примерами таких полимерных материалов являются негативные фоторезисты, которые имеют полимерную основу и возможность УФ-отверждения. Фоторезист SU-8 обладает возможностью УФ-отверждения, прозрачен в области видимого и инфракрасного спектра оптического излучения и используется при создании полимерных планарных оптических волноводов [374].

Были изготовлена серия прототипов оптических синапсов. Детали их изготовления подробно описаны в Главе 2. Для проведения эксперимента по регистрации модуляции оптического сигнала телекоммуникационного диапазона в полимерном волноводе, покрытом слоем $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, была использована схема, показанная на рисунке 134б.

В качестве источника излучения использовался перестраиваемый источник с волоконным выводом Suntec TSL-550 с установленными параметрами выходного излучения: CW, 5 мВт, 1550 нм. В качестве приемника излучения использовался InGaAs фотодетектор с волоконным вводом. Для обоих приборов в качестве оптического транспорта использовалось одномодовое оптическое волокно диаметром сердечника 9 мкм. Подготовленные свободные концы оптоволоконных ввода и вывода были закреплены на кинематических держателях, обеспечивающих возможность подвода волокон к сколу волноводной структуры по трем осям и наклону. Кремниевая подложка с волноводной структурой была закреплена на подвижном держателе, обеспечивающем достаточное число степеней свободы

для позиционирования ее относительно осей оптических волокон ввода и вывода. Источником инициирующего (модулирующего) излучения служил твердотельный лазер 532 нм, с длительностью импульса 15 нс и профилем распределения интенсивности на поверхности образца близким к цилиндрическому.

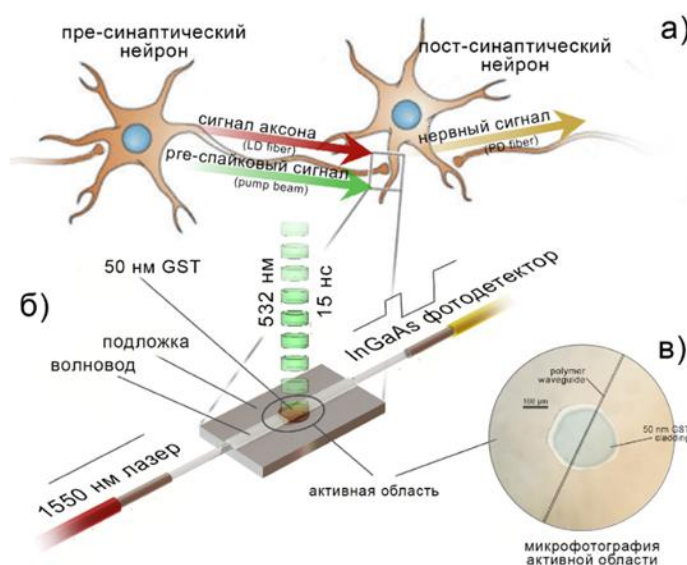


Рисунок 134 – Модель волноводного оптического синапса: *а* – принцип работы биологического синапса, *б* – 3d-модель экспериментальной схемы, *в* – изображение в оптическом микроскопе оптического синапса на основе полимерного волновода, покрытого $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

После выполнения операций совмещения оптических волокон с входным и выходным окнами представленной на рисунке выше волноводной структуры, активный элемент из фазоизменяемого материала был подвергнут воздействию импульсного лазерного излучения. На рисунке 135а представлена осциллограмма выходного сигнала на выходе исследуемой синапс-подобной структуры после воздействия одиночного импульса плотностью энергии 33 мДж/см². На осциллограмме мы можем наблюдать уменьшение интенсивности на 47%, что связано с изменением оптических характеристик покрывного активного слоя, в свою очередь связанных с

лазерно-инициированным изменением фазового состояния [321, 337, 349]. Рисунок 135б иллюстрирует модуляцию выходного сигнала при периодическом воздействии на активный покрывной РСМ слой импульсного излучения плотностью энергии 19 мДж/см².

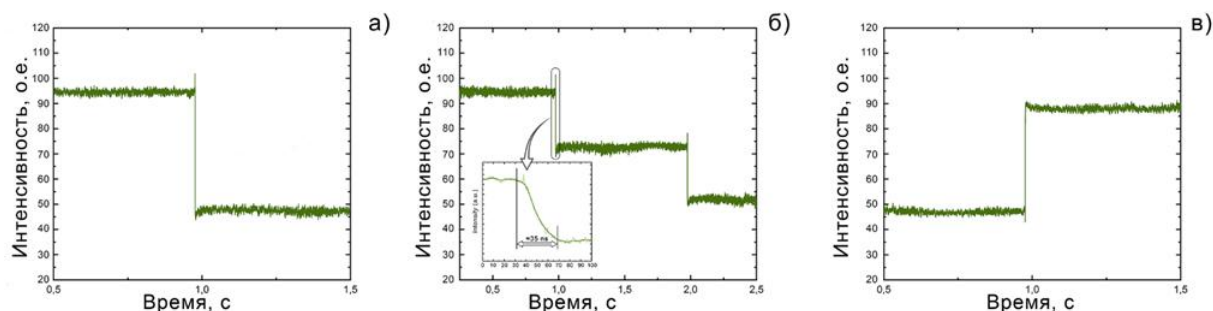


Рисунок 135 – Осциллограммы модуляции зондирующего излучения в оптическом синапсе на основе полимерного волновода, покрытого $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ пленкой при различных значениях плотности лазерной энергии на оптическом активном $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -интерфейсе: а – 33 мДж/см², б – 19 мДж/см², в – 35 мДж/см²

В аморфном состоянии ячейка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обеспечивает большее пропускание в волноводе, соответственно, с кристаллизацией материала пропускание падает. Как показано на рисунке 135б, полной кристаллизации ячейки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ можно достичь за несколько импульсов. В этом случае пропускание падает ступенчато, по мере того как большее количество материала переходит в кристаллическое состояние. Восстановление уровня сигнала в синапсе можно достичь, воздействуя на ячейку энергией, достаточной для достижения энергии плавления и последующего быстрого стеклования (рисунок 135в). Преимуществом приведенной схемы является использование лазерного импульса с плоским профилем, что обеспечивает равномерный нагрев и фазовый переход по всей толщине пленки. Как было показано в ряде работ, применение стандартного распределения энергии по Гауссу приводит к паразитным процессам вследствие неравномерного

прогрева, таким как рекалесценция, плавление и абляция. Указанные процессы могут привести к определенным трудностям при переключении, в частности, фазовый переход может происходить на большей площади ячейки при аморфизации, а с увеличением энергии вызывать частичное испарение материала. По этой же причине при кристаллизации сложно достичь перехода по всей толщине пленки.

Равномерное распределение энергии по поверхности пленки и особенности оптических свойств разных фаз $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ позволяют проводить процессы кристаллизации и аморфизации при одинаковой плотности энергии инициирующего излучения. Так при кристаллизации плотностью энергией 30-35 мДж/см², происходит поглощение только 90% энергии, а при обратном процессе даже с учётом возрастания отражения, так же поглощается 90% излучения из-за возрастания коэффициента поглощения. Таким образом можно обеспечить управление фазовым состоянием плёнок едиными стабильными инициирующими импульсами, без необходимости их перестройки по энергии.

На рисунке 136 приведены результаты численного моделирования распространения probe-излучения (1,55 мкм) в полимерном оптическом волноводе, покрытом оптически активной тонкой пленкой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в трёх различных фазовых состояниях, аморфное ($n=4$, $k=0$), кристаллическое ($n=6,5$, $k=2$), среднее ($n=6,5$, $k=1$).

Из рисунка видно, что при увеличении n от 4 до 6,5 и k от 0 до 2 интенсивность пучка, прошедшего оптически активную область существенно снижается. Таким образом, результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными [375].

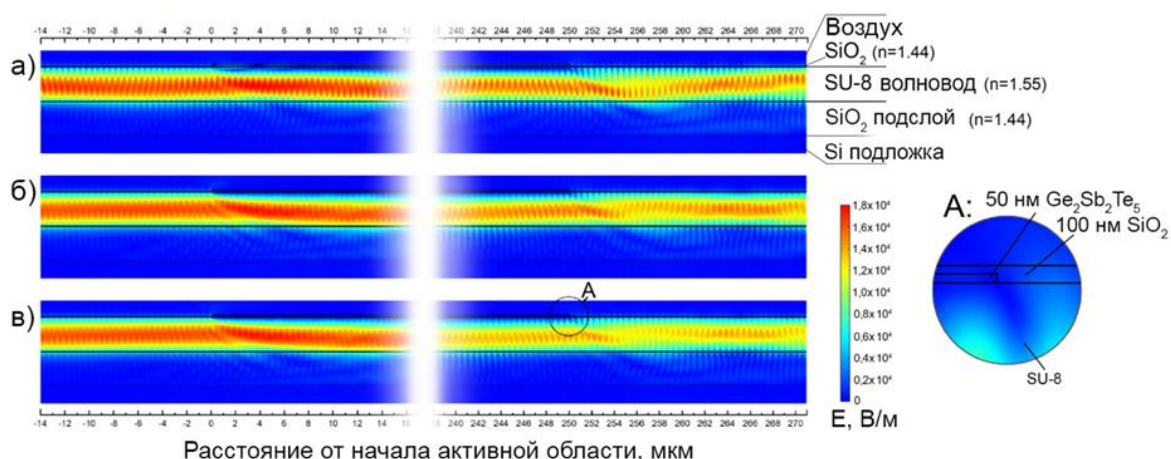


Рисунок 136 – Результаты численного моделирования распространения излучения в полимерном волноводе при различных структурных состояниях области покрытия $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: *a* - исходное аморфное ($n = 4, k = 0$), *б* – промежуточное ($n = 6,5, k = 1$) и *в* – конечное кристаллическое ($n = 6,5, k = 2$)

5.6 Результаты и выводы

Продemonстрирован высокий (более 50 %) оптический контраст в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне между аморфным и кристаллическим фазовыми состояниями пленок GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, обусловленный электронной структурой материала.

Впервые продемонстрирован полный фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое и обратно в тонких пленках GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Ga_2Te_3 как в моноимпульсном, так и в многоимпульсном (5 и более) режимах благодаря цилиндрическому распределению интенсивности импульсного лазерного излучения.

На основе результатов исследования динамики изменения оптических констант тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в следствии фазовых переходов, индуцированных наносекундным лазерным излучением было показано, что скорость кристаллизации составляет $\sim 3,125$ м/с, а скорость реаморфизации $\sim 1,535$ м/с. Для теллурида германия эти скорости составили ~ 5 м/с и $\sim 1,92$ м/с соответственно.

Установлено, что для фазовых переходов в образцах GeTe и Ge₂Sb₂Te₅ на *p*-Si подложках необходимо примерно на 30% выше значения плотности лазерной энергии, чем для образцов, полученных на SiO₂ из-за существенной разницы теплопроводности подложек.

Впервые обнаружен и объяснен эффект запаздывания между изменениями коэффициентов отражения и пропускания тонких пленок GeTe при лазерно-индуцированных фазовых переходах, составивший $\Delta t_{100} = 24$ нс для образца толщиной 100 нм и $\Delta t_{50} = 13$ нс для образца 50 нм.

Впервые проведены исследования динамики изменения электрической проводимости в тонких пленках Ge₂Sb₂Te₅, в результате кристаллизации, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением. Предполагается, что вклад в переключение электрической проводимости на временном масштабе в несколько наносекунд вносят три основных процесса: фотиндуцированные носители заряда, термоиндуцированные носители заряда и процесс кристаллизации.

Время изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения в процессе кристаллизации тонкой (100 нм) пленки Ge₂Sb₂Te₅, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением лежит в субнаносекундном диапазоне и определяется фотиндуцированными носителями заряда.

Продемонстрирована принципиальная возможность управления оптическим сигналом в С-телекоммуникационном диапазоне, проходящим через синаптический интерфейс, посредством внешнего лазерного воздействия на оптически активную пленку Ge₂Sb₂Te₅. Экспериментально было достигнуто 40% одно- и многоуровневой модуляции интенсивности оптического сигнала. Результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. На основе такого принципа модуляции оптического сигнала могут быть разработаны полностью оптические запоминающие и вычислительные устройства следующего

поколения, имитирующие работу биологических синапсов и нейронов. Предложенная концепция создания оптических синапсов является самой дешевой из всех известных планарных технологий создания волноводных оптических синапсов и позволяет реализовать вычислительные элементы и архитектуры на их основе с высокой степенью гетерогенной интеграции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке тонких пленок и наноструктур на основе оксидов переходных металлов и теллуридов для фотонных устройств.

В литературном обзоре было показано, что широкозонные магнитные полупроводники на основе оксида цинка и нитрида галлия обладают высокой температурой Кюри и демонстрируют высокую намагниченность. Сегодня эти материалы рассматриваются в качестве потенциальных кандидатов для создания мемристивных запоминающих устройств для нейроморфных приложений. Благодаря высокой энергии связи экситонов в оксиде цинка, низкоразмерные и плазмонные наноструктуры на его основе должны стать платформой для создания фотонных устройств нового поколения.

Особая роль при создании фотонных устройств нового поколения отводится фазоизменяемым материалам. Поэтому в первой главе был сделан подробный обзор по механизмам фазовых переключений между аморфным и кристаллическим состояниями как при импульсном воздействии электрическим током, так и лазерным излучением. Последние исследования фазовых переходов, индуцированных ультракороткими (пс и фс) лазерными импульсами, указывают на нетепловую природу процессов фазовых переходов и требуют дополнительного изучения оптических и структурных свойств с использованием методов сверхвысокого временного разрешения.

В процессе выполнения диссертации было разработано, создано и запатентовано устройство, позволяющее получать ступенчатые или клиновидные тонкие пленки и структуры. Исследование структурных, оптических, электрических свойств, морфологии поверхности и химического состава образцов проводились на самом современном диагностическом оборудовании Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны и верифицированы численные модели, позволяющие рассчитывать:

- динамику температурного поля в тонкой пленке при импульсном лазерном нагреве и радиационном остывании;
- электрическое поле в плазмонной структуре «металлические наночастицы/люминесцентная пленка»;
- модуляцию оптического излучения в синапсодобной структуре на основе полимерного волновода, покрытого оптически активной пленкой ФИМ.

При исследовании магнитных свойств пленок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ толщиной 10-262 нм ($x=0-0.3$) было установлено, что их намагниченность при комнатной температуре изменяются немонотонно с увеличением концентрации Co. Намагниченность образцов определяется наличие нанокластеров металлического кобальта гексагональной структуры, строго ориентированной вдоль оси с роста пленок. При увеличении концентрации кобальта доля этой фазы уменьшается, за счет ее окисления и образования Co_3O_4 кубической структуры.

Было показано, что намагниченность и аномальный эффект Холла в образцах, полученных в условиях низкого давления буферного кислорода ($\sim 10^{-6}$ Торр), определяется также высокой (вплоть до 10^{20} см $^{-3}$) концентрацией электронов из-за большого содержания донорных вакансий кислорода. Знак АЭХ в пленках оказался положительным и противоположным знаку нормального эффекта Холла, что указывает на кластерную природу ферромагнетизма пленок $Zn_{1-x}Co_xO$.

В тонких пленках $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.2$) толщиной $d=60$ нм выявлен сильный гистерезис в магнетосопротивлении для поля, ориентированного перпендикулярно плоскости пленок, что указывает на их перпендикулярную магнитную анизотропию. Такая анизотропия, возможно, связана со структурированностью слоев («вытянутостью» кластеров вдоль оси роста пленок из-за напряжений в них), усиливает их ферромагнетизм и важна для приложений магнитных полупроводниковых пленок в спинтронике.

Установлено, что амплитуда магнитооптического сигнала при ПЭК возрастает с увеличением намагниченности образцов $Zn_{1-x}Co_xO_y$, а спектральные свойства зависят от их толщины. Методом численного моделирования из первых принципов было показано, что большие значения величины ПЭК, наблюдаемые в $Zn_{1-x}Co_xO_y$, объясняется комбинацией диагональных и недиагональных компонент тензора проводимости, возникновением неосновных 3d-состояний Co внутри запрещенной зоны и большой спин-орбитальной связью.

В низкотемпературных (10 K) спектрах фотолюминесценции пленок $Cd_xZn_{1-x}O$ наблюдалась немонотонная температурная зависимость спектрального положения экситонного пика, связанная с эффектом локализации носителей заряда.

Были получены и исследованы множественные квантовые ямы $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$, $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.2}Zn_{0.8}O$ и $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.05}Zn_{0.95}O$, демонстрирующие высокую квантовую эффективность в диапазоне ширины ям L_w от 2,5 нм до 6 нм. При накачке импульсным лазерным источником в спектрах фотолюминесценции возбуждалось стимулированное излучение, порог возбуждения которого немонотонно зависит от ширины квантовой ямы. При этом минимальное значение времени жизни для МКЯ $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O/ZnO$ составило $\tau_f=355$ пс при $L_w=2.6$ нм, а для $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O/Cd_{0.05}Zn_{0.95}O$ достигало рекордного минимального значения $\tau_{rad}=144$ пс при $L_w=10$ нм.

Разработан метод управляемого синтеза наночастиц золота и серебра с размерами в диапазоне от 2 нм до 120 нм. Проведены исследования эффекта поверхностного плазмонного резонанса в системах «плазмонные наночастицы/полупроводниковая пленка» в зависимости от размеров и плотности упаковки металлических наночастиц. Показано, что плазмонный пик в спектрах пропускания таких структур сдвигается более чем на 100 нм в длинноволновую область спектра при увеличении размеров частиц от единиц до сотен нанометров. В спектрах фотолюминесценции тонких пленок и

наностержней оксида цинка, покрытых наночастицами серебра, наблюдался немонотонный рост интенсивности экситонного пика при увеличении размеров наночастиц, что может быть использовано в дальнейшем для разработки и создания высокоэффективных фотонных устройств с применением эффекта поверхностного плазмонного резонанса.

Продemonстрирован высокий (более 50 %) контраст оптического коэффициента пропускания в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне между аморфным и кристаллическим фазовыми состояниями пленок GeTe и Ge₂Sb₂Te₅, обусловленный электронной структурой материала.

Впервые продемонстрирован полный фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое и обратно в тонких пленках GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, Ga₂Te₃ как в моноимпульсном, так и в многоимпульсном (5 и более) режимах благодаря цилиндрическому распределению интенсивности импульсного лазерного излучения.

На основе результатов исследования динамики изменения оптических констант тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ в следствии фазовых переходов, индуцированных наносекундным лазерным излучением было показано, что скорость кристаллизации составляет ~3,125 м/с, а скорость реаморфизации ~1,535 м/с. Для теллурида германия эти скорости составили ~5 м/с и ~1,92 м/с соответственно.

Установлено, что для фазовых переходов в образцах GeTe и Ge₂Sb₂Te₅ на *p*-Si подложках необходимо примерно на 30 % выше значения плотности лазерной энергии, чем для образцов, полученных на SiO₂ из-за существенной разницы теплопроводности подложек.

Впервые обнаружен и объяснен эффект запаздывания между изменениями коэффициентов отражения и пропускания тонких пленок GeTe при лазерно-индуцированных фазовых переходах, составивший $\Delta t_{100} = 24$ нс для образца толщиной 100 нм и $\Delta t_{50} = 13$ нс для образца 50 нм.

Впервые проведены исследования динамики изменения электрической проводимости в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, в результате кристаллизации, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением. Предполагается, что вклад в переключение электрической проводимости на временном масштабе в несколько наносекунд вносят три основных процесса: фотиндуцированные носители заряда, термоиндуцированные носители заряда и процесс кристаллизации.

Время изменения оптических коэффициентов пропускания и отражения в процессе кристаллизации тонкой (100 нм) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, индуцированной фемтосекундным лазерным излучением лежит в субнаносекундном диапазоне и определяется фотиндуцированными носителями заряда.

Продемонстрирована принципиальная возможность управления оптическим сигналом в С-телекоммуникационном диапазоне, проходящим через синаптический интерфейс, посредством внешнего лазерного воздействия на оптически активную пленку $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Экспериментально было достигнуто 40% одно- и многоуровневой модуляции интенсивности оптического сигнала. Результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. На основе такого принципа модуляции оптического сигнала могут быть разработаны полностью оптические запоминающие и вычислительные устройства следующего поколения, имитирующие работу биологических синапсов и нейронов. Предложенная концепция создания оптических синапсов является самой дешевой из всех известных планарных технологий создания волноводных оптических синапсов и позволяет реализовать вычислительные элементы и архитектуры на их основе с высокой степенью гетерогенной интеграции.

Полученные автором результаты являются оригинальными. Работа вносит существенный вклад в области разработки низкоразмерных гетероструктур и плазмонных систем как высокоэффективные активные элементы лазерных источников ближнего УФ спектрального диапазона. Диссертационное исследование открывает новые перспективы для изучения динамики лазерно-индуцированных фазовых переходов в фазоизменяемых материалах и созданию на их основе элементов интегральной оптики для фотонных интегральных схем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСМ	– атомно-силовая микроскопия;
АФМ	– антиферромагнитный;
АЭХ	– аномальный эффект Холла;
ВАХ	– вольтамперная характеристика;
ИК	– инфракрасный;
ИЛО	– импульсное лазерно осаждение;
ЛПП	– локализованный поверхностный плазмон;
МБД	– модифицированный потенциал Бекке-Джонсона;
МКЯ	– множественные квантовые ямы;
ОКР	– область когерентного рассеяния;
ППР	– поверхностно-плазмонный резонанс;
ПС	– плотность состояний;
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия;
РМП	– разбавленные магнитные полупроводники;
РСА	– рентгеноструктурный анализ;
ССУ	– система скоростных уравнений;
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия;
УФ	– ультрафиолет;
ФИМ	– фазоизменяемые материалы;
ФЛ	– фотолюминесценция;
ФМ	– ферромагнитный;
ФЭУ	– фотоэлектронный умножитель;
ЭДС	– энерго-дисперсионный спектр;
ЭЭК	– эквитарийный эффект Керра;
DFT	– density functional theory (теория плотности функционала);

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ovshinsky S. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – V. 21. – P. 1450–1453
- [2] Feinleib J. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors / J. Feinleib, J. DeNeufville, S.C. Moss & S.R. Ovshinsky // *Applied Physics Letters.* – 1971. – V. 18. – Is. 6. – P. 254-257.
- [3] Lewis J.E. Optical properties and energy gap of GeTe from reflectance studies // *Physica status solidi (b).* – 1973. – V. 59. – Is. 1. – P. 367-377.
- [4] Bahl S.K. Electrical and optical properties of amorphous vs crystalline GeTe films / S.K. Bahl, K.L. Chopra // *Journal of Vacuum Science and Technology.* 1969. – V. 6(4). – P. 561-565
- [5] Lu H., Thelander E., Gerlach J.W., Decker U., Zhu B., Rauschenbach B. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23 – Is. 29. – P. 3621–3627
- [6] Liu F.R., Bai N., Zhao J.J., Han X.X., Zhou W.P., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 051905.
- [7] Bahl S.K. Amorphous versus crystalline GeTe films. III. Electrical properties and band structure / S.K. Bahl, K.L. Chopra // *Journal of Applied Physics.* – 1970. – V. 41. – Is. 5. – P. 2196-2212.
- [8] Yamada N. High speed overwritable phase change optical disk material / N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K.I. Nishiuchi, K.I. Nagata, M. Takao // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1987. – V. 26. – Is. S4. – P. 61
- [9] Akahira N. Recent advances in erasable phase-change optical disks. In *Optical Storage Technology and Applications* / N. Akahira, N. Yamada, K. Kimura & M. Takao // *International Society for Optics and Photonics.* – 1988. – V. 899. – P. 188-195.
- [10] Chen M. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage / M. Chen, K.A. Rubin, R.W. Barton // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – V. 49. – Is. 9. – P. 502-504

- [11] Nishimura K. Ge–Te–Sb Based Overwritable Phase Change Optical Disk / K. Nishimura, M. Suzuki, I. Morimoto, K. Mori // Jap. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – Is. S3. – P. 135.
- [12] Yokota R. Electronic dielectric constants of crystalline and amorphous GeSb_2Te_4 and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ semiconductors // Jap. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – Is. 8R. – P. 1407.
- [13] Park J. Characterization of amorphous phases of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change optical recording material on their crystallization behavior / J. Park, M.R. Kim, W.S. Choi, H. Seo, C. Yeon // Jap. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – Is. 8 – P. 4775.
- [14] Först M. Phase change in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films investigated by coherent phonon spectroscopy / M. Först, T. Dekorsy, C. Trappe, M. Laurenzis, H. Kurz, B. Béchevet // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – Is. 13. – P. 1964-1966.
- [15] Kim J.H. Correlation between microstructure and optical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 86. – Is. 12. – P. 6770-6772.
- [16] Yamada N. Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory / N. Yamada, T. Matsunaga // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – Is. 12. – P. 7020-7028.
- [17] Gosain D.P. Some properties of $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ for nonvolatile memory based on phase transition / D.P. Gosain, T. Shimizu, M. Ohmura, M. Suzuki, T. Bando, S. Okano // J. Mat. Sci. – 1991. – V. 26. – Is. 12. – P. 3271-3274.
- [18] Miao X.S. New additional layer to realize initialization-free function for DVD-RAM disk / X.S. Miao, T.C. Chong, L.P. Shi, P.K. Tan, W. Li // In Joint International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage 1999. International Society for Optics and Photonics. – 1999. – 3864. – P. 38642J.
- [19] Borg H.J. AgInSbTe materials for high-speed phase change recording / H.J. Borg, P.W. Blom, B.A. Jacobs, B. Tieke, A.E. Wilson, I.P. Ubbens, G.F. Zhou // In Proc. SPIE. – 1999. – V. 3864. – P. 191.

- [20] Guo P. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators / P. Guo, A.M. Sarangan and I. Agha // *Appl. Sci.* – 2019. – V. 9. – P. 530.
- [21] Shportko K., et al. Resonant bonding in crystalline phase-change materials // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 653–658.
- [22] Zhu M. et al. Unique bond breaking in crystalline phase change materials and the quest for metavalent bonding // *Advanced Materials.* – 2018. – V. 30. – Is. 18. – P. 1706735
- [23] Kooi B.J. Chalcogenides by design: Functionality through metavalent bonding and confinement / B.J. Kooi, M. Wuttig // *Advanced Materials.* – 2020. – V. 32. – Is. 21. – P. 1908302.
- [24] Edwards A.H., Pineda A.C., Schultz P.A., et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – Is. 32. – P. L329–L335.
- [25] Abdollahramezani S. Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials / S. Abdollahramezani, O. Hemmatyar, H. Taghinejad, A. Krasnok, et al. // *Nanophotonics.* – 2020. – V. 9. – Is. 5. – P. 1189-1241.
- [26] Hruska J. Intel, Micron reveal Xpoint, a new memory architecture that could outclass DDR4 and NAND. ExtremeTech <https://www.extremetech.com/extreme/211087-intel-micron-reveal-xpoint-new-memory-architecture-that-claims-tooutclass-both-ddr4-and-nand> (2015)
- [27] Choe J. Intel 3D XPoint memory die removed from Intel Optane™ PCM (Phase Change Memory). TechInsights <http://www.techinsights.com/abouttechinsights/overview/blog/intel-3D-xpointmemory-die-removed-from-intel-optane-pcm> (2017)
- [28] Zhang W. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing / W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma // *Nature Reviews Materials.* – 2019. – V. 4. – Is. 3. – P. 150-168.

- [29] Kuwahara M., et al. Measurements of temperature dependence of optical and thermal properties of optical disk materials // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 45. – Is. 2S. – P. 1419.
- [30] Raoux S. & Wuttig M. *Phase Change Materials: Science and Applications* // Springer. US. – 2008.
- [31] Kolobov A.V., et al. Understanding the phase- change mechanism of rewritable optical media // *Nat. Mater.* – 2004. – V. 3. – P. 703–708.
- [32] Zhou G.-F. *Materials Science and Engineering A.* – 2001. – V. 304. – P. 73-80
- [33] Salinga M., et al. Measurement of crystal growth velocity in a melt-quenched phase-change material // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – P. 2371.
- [34] Kelton K.F. & Greer A.L. *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology* // Elsevier, Oxford. – 2010.
- [35] Kalb J. Calorimetric measurements of phase transformations in thin films of amorphous Te alloys used for optical data storage / J. Kalb, F. Spaepen, M. Wuttig // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – P. 2389.
- [36] Kalb J.A. Kinetics of crystal nucleation in undercooled droplets of Sb- and Te-based alloys used for phase change recording / J.A. Kalb, F. Spaepen, M. Wuttig // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 054910.
- [37] Loke D., et al. Breaking the speed limits of phase-change memory // *Science.* – 2012. – V. 336. – P. 1566–1569.
- [38] Lee B.S., et al. Observation of the role of subcritical nuclei in crystallization of a glassy solid // *Science.* – 2009. – V. 326. – P. 980–984.
- [39] Kühne T. Efficient and accurate Car-Parrinello-like approach to Born-Oppenheimer molecular dynamics / T. Kühne, M. Krack, F. Mohamed & M. Parrinello // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98. – P. 066401.
- [40] Hutter J. *CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems.* Wiley Interdiscip / J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann & J. VandeVondele // *Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2014. – V. 4. – P. 15-25.

- [41] Hegedüs J. Microscopic origin of the fast crystallization ability of Ge-Sb-Te phase-change memory materials / J. Hegedüs, S.R. Elliott, J. Hegedüs, S.R. Elliott // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 399-405.
- [42] Lee T.H. Ab initio computer simulation of the early stages of crystallization: application to $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change materials / T.H. Lee, S.R. Elliott // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – P. 145702.
- [43] Kalikka J. Nucleus-driven crystallization of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: a density functional study / J. Kalikka, J. Akola, J. Larrucea, R.O. Jones // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 144113.
- [44] Kalikka J. Crystallization processes in the phase change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: unbiased density functional/molecular dynamics simulations / J. Kalikka, J. Akola, R.O. Jones // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94. – P. 134105.
- [45] Akola J. Speeding up crystallization / J. Akola, R.O. Jones // *Science.* – 2017. – V. 358. – P. 1386-1386.
- [46] Loke D., et al. Breaking the speed limits of phase-change memory // *Science.* – 2012. – V. 336. – P. 1566-1569.
- [47] Wang W.-J., et al. Fast phase transitions induced by picosecond electrical pulses on phase change memory cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 043121.
- [48] Rao F., et al. Reducing the stochasticity of crystal nucleation to enable subnanosecond memory writing // *Science.* – 2017. – V. 358. – P. 1423–1427.
- [49] Zheng Y., et al. Direct observation of metastable face-centered cubic Sb_2Te_3 crystal // *Nano Res.* – 2016. – V. 9. – P. 3453–3462.
- [50] Guo Y.-R., et al. Structural signature and transition dynamics of Sb_2Te_3 melt upon fast cooling // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – P. 11768-11775.
- [51] Rao F. et al. Direct observation of titanium-centered octahedra in titanium-antimony-tellurium phase-change material // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 10040.

- [52] Deringer V.L. Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets / V.L. Deringer, A.L. Tchougreeff, R. Dronskowski // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V 115. – P. 5461-5466.
- [53] Maintz S. LOBSTER: a tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT / S. Maintz, V.L. Deringer, A.L. Tchougreeff, R. Dronskowski // *J. Comput. Chem.* – 2016. – V. 37. – P. 1030-1035.
- [54] Wuttig M. Phase-change materials: fast transformers / M. Wuttig, M. Salinga // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11. – P. 270-271.
- [55] Jeyasingh R., et al. Ultrafast characterization of phase-change material crystallization properties in the melt-quenched amorphous phase // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 3419-3426.
- [56] Ronneberger I. Crystallization properties of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change compound from advanced simulations / I. Ronneberger, W. Zhang, H. Eshet & R. Mazzarello // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 25. – P. 6407–6413.
- [57] Ronneberger I. Crystal growth of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ at high temperatures / I. Ronneberger, W. Zhang, R. Mazzarello // *MRS Commun.* – 2018. – V. 8. – P. 1018-1023.
- [58] Laio A. Escaping free-energy minima / A. Laio, M. Parrinello // *Proc. Natl Acad. Sci. USA.* – 2002. V. 99 – P. 12562-12566.
- [59] Wolde P. Simulation of homogeneous crystal nucleation close to coexistence / P. Wolde, M.J. Ruiz-Montero, D. Frenkel // *Faraday Discuss.* – 1996. – V. 104. – P. 93-110.
- [60] Orava J. Characterization of supercooled liquid $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and its crystallization by ultrafast-heating calorimetry / J. Orava, A.L. Greer, B. Gholipour, D.W. Hewak, C.E. Smith // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11. – P. 279-283.
- [61] Zhang W., et al. How fragility makes phase-change data storage robust: insights from ab initio simulations. *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – P. 6529.

- [62] Hegedus J. Computer-simulation design of new phase-change memory materials / J. Hegedus, S.R. Elliott // *Phys. Status Solidi A*. – 2010. – V. 207. – P. 510-515.
- [63] Zhang W. et al. Density functional theory guided advances in phase-change materials and memories // *MRS Bull.* – 2015. – V. 40. – P. 856-865.
- [64] Meinders E.R. Optical data storage: Phase-change media and recording / E.R. Meinders, A.V. Mijiritskii, L. Pieterse van, et al. Springer Science & Business Media. – 2006
- [65] Johnson W.A. and Mehl R.F., *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* – 1939. – V. 135. – P. 416.
- [66] Avrami M. // *J. Phys. Chem.* – 1939. – V. 7. – P. 1103.
- [67] Avrami M. // *J. Phys. Chem.* – 1941. – V. 9. – P. 177.
- [68] Kissinger H.E. // *Anal. Chem.* – 1957. – V. 29. – P. 1702.
- [69] Mao Z.L., Chen H., Jung A.L. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 2338.
- [70] Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N. and Takao M. // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 69. – P. 2849.
- [71] Kalb J.A., Viscosity and elastic constants of amorphous Te alloys used for optical data storage / J.A. Kalb, F. Spaepen, T. Pedersen, M. Wuttig // *J. Applied Physics*. – 2003. – V. 94. – P. 4908.
- [72] Kalb J.A., Spaepen F., Wuttig M. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – P. 5240.
- [73] Lankhorst M.H.R. and Borg H.J. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2001. – V. 674. – P. V1.4.1.
- [74] Lankhorst M.H.R., Pieterse van L., Schijndel M. van, Jacobs B.A.J. and Rijkers J.C.N. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 42. – P. 863.
- [75] Waldecker L., Miller T.A., Rudé M., Bertoni R., Osmond J., Pruneri V., Wall S. // *Nature Materials*. – 2015. – V. 14. – Is. 10. – P. 991-995.

- [76] Makino K. Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials / K. Makino, J. Tominaga, M. Hase // Optics express. – 2011. – V. 19. – Is. 2. – P. 1260-1270.
- [77] Hase M. Femtosecond structural transformation of phase-change materials far from equilibrium monitored by coherent phonons / M. Hase, P. Fons, K. Mitrofanov, A.V. Kolobov, J. Tominaga // Nature communications. – 2015. – V. 6. – Is. 1. – P. 1-6.
- [78] Wuttig M., Bhaskaran H., Taubner T. // Nat. Phot. – 2017. – V. 11. – P. 465-476.
- [79] Kolb A.N.D. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. – 2019. – V. 1. P. 701-710.
- [80] Krbal M., et al. // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 023506.
- [81] Chen Y., Kao T., Ng B., et al., // Optics Express. – 2013. – V. 21. – P. 13691-13698.
- [82] Athmanathan A. Multi-level cell phase-change memory-modeling and reliability framework // Ph. D. Dissertation. EPFL. – 2016.
- [83] Fong S.W. Phase-change memory - towards a storage-class memory / S.W. Fong, C.M. Neumann, H.-S.P. Wong // IEEE Trans. Electron Devices. – 2017. – V. 64. – P. 4374-4385.
- [84] Wright C.D., Wang L., Aziz M.M., et al. // Phys. Status Solidi (B). – 2012. – V. 249. – Is. 10. – P. 1978-1984.
- [85] Pozidis H. A framework for reliability assessment in multilevel phase-change memory / H. Pozidis, N. Papandreou, A. Sebastian, T. Mittelholzer, M. BrightSky, C. Lam, and E. Eleftheriou // IEEE International Memory Workshop (IMW). – 2012. – P. 1-4.
- [86] Papandreou N., Programming algorithms for multilevel phase-change memory / N. Papandreou, H. Pozidis, A. Pantazi, A. Sebastian, M. Breitwisch, C. Lam, E. Eleftheriou // In 2011 IEEE International Symposium of Circuits and Systems (ISCAS). – 2011. – P. 329-332.

- [87] Ielmini D. Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices / D. Ielmini and Y. Zhang // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 102. – Is. 5. – P. 054517.
- [88] Ielmini D. Recovery and drift dynamics of resistance and threshold voltages in phase-change memories / D. Ielmini, A.L. Lacaita, and D. Mantegazza // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2007. – V. 54. – Is. 2. – P.308-315.
- [89] Boniardi M. Statistics of resistance drift due to structural relaxation in phase-change memory arrays / M. Boniardi, D. Ielmini, S. Lavizzari, A.L. Lacaita, A. Redaelli, and A. Pirovano // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2010. – V. 57. – Is. 10. – P. 2690-2696.
- [90] Pirovano A., Lacaita A.L., Pellizzer F., Kostylev S.A., Benvenuti A., and Bez R. Low-field amorphous state resistance and threshold voltage drift in chalcogenide materials // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2004. – V. 51. – Is. 5. – P. 714-719.
- [91] Pirovano A. Reliability study of phase-change nonvolatile memories / A. Pirovano, A. Redaelli, F. Pellizzer, F. Ottogalli, M. Tosi, D. Ielmini, A.L. Lacaita, and R. Bez // Device and Materials Reliability. IEEE Transactions on. – 2004. – V. 4. – Is. 3. – P. 422-427.
- [92] Sebastian A. A collective relaxation model for resistance drift in phase change memory cells / A. Sebastian, D. Krebs, M. Le Gallo, H. Pozidis, and E. Eleftheriou // In IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). – 2015. – P. MY.5.1–MY.5.6.
- [93] Wimmer M. Role of activation energy in resistance drift of amorphous phase change materials / M. Wimmer, M. Kaes, C. Dellen, and M. Salinga // Frontiers in Physics. – 2014. – V. 2. – Is. 75 – P. 1321-1328.
- [94] Fugazza D. Temperature- and time-dependent conduction controlled by activation energy in PCM / D. Fugazza, D. Ielmini, G. Montemurro, and A.L. Lacaita // In Electron Devices Meeting (IEDM). 2010 IEEE International. – 2010. – P. 29.3.1-29.3.4.

- [95] Close G.F. A 256-mcell phase-change memory chip operating at 2+ bit/cell / Close G.F., Frey U., Morrish J., Jordan R., Lewis S., Maffitt T., BrightSky M., Hagleitner C., Lam C., and Eleftheriou E. // IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers. – 2013. – V. 60. – Is. 6. – P. 1521-1533.
- [96] Raoux S., Cheng H.-Y., Caldwell M.A., and Wong H.-S. P. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95. – P. 071910.
- [97] Gawelda W., Siegel J., Afonso C.N., Plausinaitiene V., Abrutis A., and Wiemer C. // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. P. 123102.
- [98] Sun X., Lotnyk A., Ehrhardt M., Gerlach J.W., and Rauschenbach B. // Adv. Opt. Mater. – 2017. – V. 5. – P. 1700169.
- [99] Siegel J. et al. Rewritable phase-change optical recording in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films induced by picosecond laser pulses // Applied physics letters. – 2004. – V. 84. – Is. 13. – P. 2250-2252.
- [100] Welnic W. Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials / W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blügel, and M. Wuttig // Nat. Mater. – 2006. – V. 5. – Is. 1. – P. 56.
- [101] Kolobov A.V. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media / A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, and T. Uruga // Nat. Mater. – 2004. – V. 3. – Is. 10. – P. 703.
- [102] Zhang G. Femtosecond laser-induced crystallization in amorphous Sb-rich AgInSbTe films / G. Zhang, D. Gu, F. Gan // Solid state communications. – 2004. – V. 131. – Is. 3. – P. 211-215.
- [103] Wang Q.F. Ultrafast dynamics and phase changes in phase change materials triggered by femtosecond laser / Diss. PHD Thesis. National University of Singapore. Singapore. – 2005.
- [104] Zhang G., Gan F., Lysenko S., and Liu H. // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – P. 033127.

- [105] Sahu S., Sharma R., Adarsh K.V., and Manivannan A. // Optics Letters. – 2017. – V. 42. – Is. 13. – P. 2503.
- [106] Sahu S., Sharma R., Adarsh K.V., and Manivannan A. // Optics Letters. – 2018. – V. 57. – Is. 2. – P. 178.
- [107] Nakayama T., Amijima Y., Ibuki K., and Hamanoue K. // Review of Scientific Instruments. – 1997. – V. 68. – P. 4364.
- [108] Sun X., et al. // Nature Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 28246.
- [109] Cotton R.L. and Siegel J. // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – P. 123520.
- [110] Ionin V.V., Kiselev A.V., Eliseev N.N., Mikhalevsky V.A., Pankov M.A., Lotin A.A. // Appl. Phys. Lett. – 2020. – V. 117. P. 011901.
- [111] Sun X. Nanosecond laser-induced phase transitions in pulsed laser deposition-deposited GeTe films / X. Sun, E. Thelander, P. Lorenz, Jürgen W. Gerlach, U. Decker, B. Rauschenbach // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 133501.
- [112] Kiselev A.V. Dynamics of reversible optical properties switching of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films at laser-induced phase transitions / A.V. Kiselev, V.V. Ionin, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, N.A. Arkharova, D.N. Khmelenin and A.A. Lotin // Optics and Laser Technology. – 2022. – V. 147. – P. 107701.
- [113] Zhang K., Li S., Liang G., Huang H., Wang Y., Lai T., Wu Y. // Physica B. – 2012. – V. 407. – P. 2447-2450.
- [114] Wuttig M. / Towards a universal memory // Nat. Mater. – 2005. – V. 4. – P. 265-266.
- [115] Sreekanth K.V. New Directions in Thin Film Nanophotonics / K.V. Sreekanth, M. ElKabbash, V. Caligiuri, R. Singh, A. De Luca, G. Strangi // Springer Nature Singapore Pte Ltd. – 2019.
- [116] Thomson D. Roadmap on silicon photonics / D. Thomson, A. Zilkie, J.E. Bowers, et al. // J. Optic. – 2016. – V. 18. – Is. 7. – P. 073003.

- [117] Genevet P. Recent advances in planar optics: from plasmonic to dielectric metasurfaces / P. Genevet, F. Capasso, F. Aieta, M. Khorasaninejad, and R. Devlin // *Optica*. – 2017. – V. 4. – Is. 1. – P. 139-152.
- [118] Behera J.K. Laser switching and characterisation of chalcogenides: systems, measurements, and applicability to photonics / J.K. Behera, X. Zhou, J. Tominaga, and R.E. Simpson // *Opt. Mater. Express*. – 2017. – V. 7. – Is. 10. – P. 3741-3759.
- [119] Han S-T. and Zhou Y. Photo-electroactive non-volatile memories for data storage and neuromorphic computing, edited by Y. Zhou // Woodhead Publishing. – 2020.
- [120] Rios C. Controlled switching of phase-change materials by evanescent-field coupling in integrated photonics / C. Rios, M. Stegmaier, Z. Cheng, N. Youngblood et al. // *Opt. Mater. Express*. – 2018. – V. 8. – P. 2455-2470.
- [121] Gemo E. Plasmonically enhanced all-optical integrated phase-change memory / E. Gemo, S. Garcia-Cuevas Carrillo, C.R. De Galaretta et al. // *Opt. Express*. – 2019. – V. 27. – P. 24724-24737.
- [122] Ovshinsky S.R. Optical cognitive information processing // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43. – P. 4695.
- [123] Sebastian A. Brain-inspired computing using phase-change memory devices / A. Sebastian, M.L. Gallo, G.W. Burr et al. // *J. Appl. Phys.* – 2018. – V. 124. – P. 111101.
- [124] Wright C.D. Arithmetic and biologically-inspired computing using phase change materials / C.D. Wright, Y. Liu, K.I. Kohary, M.M. Aziz, R.J. Hicken // *Adv Mater*. – 2011. – V. 23. – P. 3408-3413.
- [125] Kozma R., Pino R.E., Pazienza G.E. (eds.) *Advances in Neuromorphic Memristor Science and Applications*. – 2012.
- [126] Purves D. *Neuroscience* // 3rd ed. Sinauer Associates Inc. Massachusetts. – 2004.
- [127] Feng J. (ed) // *Computational neuroscience*. Chapman & Hall/CRC (2004)

- [128] Feldmann J. Calculating with light using a chip-scale all-optical abacus / J. Feldmann, M. Stegmaier, N. Gruhler, et al. // Nat. Commun. – 2017. – V. 8. – Is. 1. – P. 1256.
- [129] Ríos C. In-memory computing on a photonic platform / C. Ríos, N. Youngblood, Z. Cheng, et al. // Sci. Adv. – 2019. – V. 5. – Is. 2. – P. eaau5759.
- [130] Cheng Z. On-chip photonic synapse / Z. Cheng, C. Ríos, W.H. Pernice, C.D. Wright, and H. Bhaskaran // Sci. Adv. – 2017. – V. 3. – Is. 9. – P. e1700160.
- [131] Kuzum D. Synaptic electronics: materials, devices and applications / D. Kuzum, S. Yu, and H.P. Wong // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – Is. 38. – P. 382001.
- [132] Feldmann J. All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities / J. Feldmann, N. Youngblood, C. Wright, H. Bhaskaran, and W. Pernice // Nature. – 2019. – V. 569. – Is. 7755. – P. 208.
- [133] Prellier W. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status / W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. R1583-R1601.
- [134] Pearton S.J., et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 1-13.
- [135] Wang X.L. Giant negative magnetoresistance in manganese-substituted zinc oxide / X.L. Wang, Q. Shao, A. Zhuravlyova, M. He, Y. Yi, R. Lortz, J.N. Wang, A. Ruotolo // Sci. Rep. – 2015. – V. 5. – P. 9221.
- [136] Fukuma Y. Large magnetic circular dichroism of Co clusters in Co-doped ZnO / Fukuma Y., Asada H., Yamamoto J., Odawara F., Koyanagi T. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93. – Is. 11. – P. 142510.
- [137] Bakhtiar R. Ul Haqa. Comparative study of Fe doped ZnO based diluted and condensed magnetic semiconductors in wurtzite and zinc-blende structures by first-principles calculations / R. Ul Haqa Bakhtiar, Ahmed A. Shaari, N. Ali, Y. Al-Douri, A.H. Reshak // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2016. – V. 43. – P. 123-128.

- [138] Dietl T. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrnd // Science. – 2000. – V. 287. – P. 1019-1022.
- [139] Coey J.M.D. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides / Coey J.M.D., Venkatesan M. and Fitzgerald C.B. // Nature materials. – 2005. – V. 4. – P. 173-179.
- [140] Rode K., et al. Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 7676-7678.
- [141] Ramachandran S. $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ -based diluted magnetic semiconducting thin films / Ramachandran S., Tiwari A., Narayan J. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 5255-5257
- [142] Goodenough J.B. Magnetism and the Chemical Bond // Interscience, New York. – 1963.
- [143] Holtzberg F., von Molnar S., Coey J.M.D. // Handbook on Semiconductors. 3 (ed. Keller, S.). North Holland, Amsterdam. – 1980. – P. 850
- [144] Dietl T. Ferromagnetic semiconductors // Semicond. Sci. Technol. – 2002. – V. 17. – P. 377-392.
- [145] Wilson J.A. Systematics of breakdown of Mott insulation in binary transition-metal compounds // Adv. Phys. – 1972. – V. 21. – P. 143.
- [146] Ueda K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films / K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – P. 988-990.
- [147] Jin Z., Fukumura T., Kawasaki M., Ando K., Seito H., Sekiguchi T., Yoo Y.Z., Murakami M., Matsmoto Y., Hasegawa T., and Koinuma H. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 78. – P. 3824
- [148] Kobayashi M., Ishida Y., Hwang J.I., Mizokawa T., Fujimori A., A.K. Mamiya, Okamoto J., Takeda Y., Okane T., Saitoh Y., Muramatsu Y., Tanaka A., Saeki H., and Kawai T. // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 201201(R).

- [148] Bardeleben H.J. von, Jedrecy N., and Cantin J.-L. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 142505.
- [149] Kaspar T.C., Droubay T., Heald S.M., Engelhard M.H., Nachimuthu P., and Chambers S.A. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 201303(R).
- [150] Norton D.P., Overberg M.E., Pearton S.J., Pruessner K., Budai J.D., Boatner L.A., Chisholm M.F., Lee J.S., Khim Z.G., Park Y.D., and Wilson R.G. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 5488.
- [151] Heald S.M., Kaspar T., Droubay T., Shutthanandan V., Chambers S., Mokhtari A., Behan A.J., Blythe H.J., Neal J.R., Fox A.M., and Gehring G.A. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 075202.
- [152] Рыльников В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В. // *ЖЭТФ.* – 2005. – Т. 127(4). – С. 838.
- [153] Zhao J. Epitaxial growth of ZnO thin films on Si substrates by PLD technique / J. Zhao, L. Hu, Z. Wang, Z. Wang, H. Zhang, Y. Zhao, X. Liang // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 280. – Is. 3. – P. 455-461.
- [154] Kaur G. Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications / G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2015. – V. 25. – Is. 1. – P. 12-21.
- [155] Ali S. Sn doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition for photovoltaic applications / S. Ali, Z. Ullah, K. Siraj, M.S. Rafique, M. Khaleeq-ur-Rahman // *Int. J. Thin Film. Sci. Tech.* – 2014. – V. 3. – Is. 3. – P. 107-111.
- [156] Jagadish C. Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures: processing, Properties, and Applications // Elsevier, London – 2011.
- [157] Al-Douri Y. Structural investigations through cobalt effect on ZnO nanostructures / Y. Al-Douri, A.J. Haider, A.H. Reshak, A. Bouhemadou, M. Ameri // *Optik.* – 2016. – V. 127. – Is. 20. – P. 10102-10107.

- [158] Salim E.T. Optical properties of cauliflower-like Bi_2O_3 nanostructures by reactive pulsed laser deposition (PLD) technique / E.T. Salim, Y. Al-Douri, M.S. Al Wazny, M.A. Fakhri // Sol. Energy. – 2014. – V. 107. – P. 523-529.
- [159] Saleh W.R. Synthesis sol-gel derived highly transparent ZnO thin films for optoelectronic applications / Saleh W.R., Saeed N.M., Twej W.A., Alwan M. // Adv. Mater. Phys. Chem. – 2012. – V. 2. – Is. 1. – P. 11-16.
- [160] Xu L. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness / L. Xu, X. Li, Y. Chen, F. Xu // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257. – Is. 9. – P. 4031-4037.
- [161] Al-Douri Y. Structural and optical investigations of in doped ZnO binary compound / Y. Al-Douri, A.H. Reshak, W.K. Ahmed, A.J. Ghazai // Mater. Express. – 2014. – V. 4. – Is. 2. – P. 159-164.
- [162] Gao W. ZnO thin films produced by magnetron sputtering / W. Gao, Z. Li // Ceram. Int. – 2004. – V. 30. – Is. 7. – P. 1155-1159.
- [163] Mukhtar S. Microstructure of ZnO thin films produced by magnetron sputter oblique deposition / S. Mukhtar, A. Asadov, W. Gao // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – Is. 9. – P. 3453-3457.
- [164] Hassan N.K. Current dependence growth of ZnO nanostructures by electrochemical deposition technique / N.K. Hassan, M.R. Hashim, Y. Al-Douri, K. Al-Heuseen // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – V. 7. – P. 4625-4635.
- [165] Opel M. Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures / M. Opel, S. Gepréags, M. Althammer, T. Brenninger, R. Gross // J. Phys. D Appl. Phys. – 2014. – V. 47. – Is. 3. – P. 034002.
- [166] Heo Y.W. Growth of ZnO thin films on c-plane Al_2O_3 by molecular beam epitaxy using ozone as an oxygen source / Y.W. Heo, K. Ip, S.J. Pearton, D.P. Norton, J.D. Budai // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252. – P. 7442-7448.
- [167] Eremchev I.Yu. Lack of photon antibunching supports supertrap model of photoluminescence blinking in perovskite sub-micrometer crystals / I.Yu.

- Eremchev, A.O. Tarasevich, J. Li, A.V. Naumov, I.G. Scheblykin // *Adv. Opt. Mat.* – 2021. – V. 9. – Is. 3. – P. 2001596.
- [168] Шуберт Ф. Светодиоды // Москва, ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – 496 с.
- [169] Rempel A.A. Quantum dots: modern methods of synthesis and optical properties / A.A. Rempel, O.V. Ovchinnikov, I.A. Weinstein, S.V. Rempel, Yu.V. Kuznetsova, A.V. Naumov et al. // *Russ. Chem. Rev.* – 2024. – V. 93. – Is. 4. – P. RCR5114.
- [170] Новодворский О.А., Лотин А.А., Панченко В.Я., Паршина Л.С., Хайдуков Е.В., Зуев Д.А., Храмова О.Д. // *Квант. Элект.* – 2011. – Т. 41. – вып. 4. – С. 1-4.
- [171] Thomas D.G., *J. Phys. Chem. Solids.* – 1960. – V. 15. – P. 86.
- [172] Klingshirn C. ZnO: material, physics and applications // *Chem. Phys. Chem.* – 2007. – V. 8. – P. 782.
- [173] Look D.C. P-type doping and devices based on ZnO / D.C. Look and B. Claflin // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2004. – V. 241. – P. 624.
- [174] Alferov Zh.I. The history and future of semiconductor heterostructures // *Semicond.* – 1998. – V. 32. – P. 1.
- [175] Coli G. Excitonic transitions in ZnO/MgZnO quantum well heterostructures / G. Coli and K.K. Bajaj // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 2861.
- [176] Gruzintsev A.N., Emelchenko G.A., Red'kin A.N., Volkov W.T., Yakimov E.E. and Visimberga G // *Semiconductors.* – 2010. – V. 44. – P. 1217.
- [177] Dai J., Xu C.X., Shi Z.L., Ding R., Guo J.Y., Li Z.H., Gu B.X. and Wua P. // *Opt. Mater.* – 2011. – V. 33. – P. 288.
- [178] Su S.C., Zhu H., Zhang L.X., He M., Zhao L.Z., Yu S.F., Wang J.N. and Ling F.C.C. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 03. – P. 131104.
- [179] Lotin A.A. Room temperature stimulated emission in 2D $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterostructures at optical pumping / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky and D.A. Zuev // *Las. Phys. Lett.* – 2013. – V.10. – P. 055902.

- [180] Bowen W.E., Wang W., Cagin E. and Phillips J.D. // J. Elect. Mater. – 2008. – V. 37. – P. 749.
- [181] Лотин А.А. Тройные сплавы $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ и $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ - материалы для оптоэлектроники / А.А. Лотин, О.А. Новодворский, В.Я. Панченко, Л.С. Паршина, Е.В. Хайдуков, Д.А. Зуев, В.В. Рочева, О.Д. Храмова, К.Д. Щербачев // Физика Твёрдого Тела. – 2011. – Т. 53. – вып. 3. – С. 438-442
- [182] Makino T., Chia C.H., Nguen T. Tuan, Segawa Y., Kawasaki M., Ohtomo A., Tamura K. and Koinuma H. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 1632.
- [183] Sadofev S., Blumstengel S., Cui J., Puls J., Rogaschewski S., Schafer P. and Henneberger F. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 201907.
- [184] Makino T., Segawa Y., Kawasaki M., Koinuma H. // Semicond. Sci. Technol. – 2005. – V. 20. – P. S78.
- [185] Khlebtsov N.G. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles / N.G. Khlebtsov, L.A. Dykman // J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2010. – V. 111. – P. 1-35.
- [186] Huang X.Q. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties / X.Q. Huang, S.H. Tang, X.L. Mu, Y. Dai, G.X. Chen, Z.Y. Zhou, F.X. Ruan, Z.L. Yang, N.F. Zheng // Nature Nanotechnology. – 2011. – V. 6. – Is. 1. – P. 28-32.
- [187] Prashant K. Jain. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine / Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, And Mostafa A. El-Sayed // Accounts Of Chemical Research. – 2008. – V. 41. – Is. 12. – P. 1578-1586.
- [188] Rycenga M. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications / M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, Ch.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – 3669–3712 ()

- [189] Zhou W. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays / W. Zhou, M. Dridi, J.Y. Suh, Ch.H. Kim, D.T. Co, M.R. Wasielewski, G.C. Schatz and T.W. Odom // *Nature Nanotechnology*. – 2013.
- [190] Nie S.M. and Emery S.R. // *Science*. – 1997. – V. 275. – P. 1102.
- [191] Kovalets N.P. Giant Raman scattering on plasmon metal surfaces as a method to control their functional and supramolecular structural characteristics / N.P. Kovalets, I.V. Razumovskaya, S.A. Bedin & A.V. Naumov // *Optics and laser physics*. – 2023. – V. 118. – P. 249-254.
- [192] Anker Jeffrey N. Biosensing with plasmonic nanosensors / Jeffrey N. Anker, W. Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C. Shah, Jing Zhao and Richard P. Van Duyne // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 442.
- [193] Okamoto K. Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaN/GaN quantum wells probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy / K. Okamoto, I. Niki, A. Scherer, Y. Narukawa, T. Mukai, Y. Kawakami // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – P. 071102
- [194] Noginov M.A. Demonstration of a spaser-based nanolaser / Noginov M.A., G. Zhu, A.M. Belgrave, R. Bakker, V.M. Shalaev, E.E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner // *Nature*. – 2009. – V. 460. – P. 27.
- [195] Berini P. and De Leon I. // *Nature Photonics*. – 2012. – V. 6. – P. 16-24.
- [196] Linic S. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy / S. Linic, P. Christopher and D.B. Ingram // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10. – P. 911.
- [197] Вартамян Т.А. Основы физики металлических наноструктур. Учебное пособие, курс лекций. – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – 133 с.
- [198] Sun Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles / Y. Sun, Y. Xia // *Science*. – 2002. – V. 298. – P. 2176-2179.
- [199] Zhang D., Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications / D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – P. 3990-4103.

- [200] Yang G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – P. 648-698.
- [201] Kim M. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A Review / Kim M., S. Osone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto // *Powder and Particle Journal*. – 2017. – V. 34. – P. 80-90.
- [202] Xiao Y. Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles / Y. Xiao, J.P. Yang, P.P. Cheng, J.J. Zhu, Z.Q. Xu, Y.H. Deng, S.T. Lee, Y.Q. Li, and J.X. Tang // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – P. 013308.
- [203] Yang K.Y. Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic lightemitting device structure: Cathode structure for plasmonic application / K.Y. Yang, K.C. Choi, and C.W. Ahn // *Applied Physics Letters*. – 2009. – 94. – V. 173301.
- [204] Shi Z.F. Localized surface plasmon enhanced all-Inorganic perovskite quantum dot light-emitting diodes based on coaxial core/shell heterojunction architecture / Z.F. Shi, Y. Li, S. Li, X.J. Li, D. Wu, T.T. Xu, Y.T. Tian, Y.S. Chen, Y.T. Zhang, B.L. Zhang // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – V. 28. – Is. 20. – P. 1707031.
- [205] Пат. № 135638 Российская Федерация, Устройство импульсного лазерного осаждения наноструктурированных материалов, Лотин А.А., Зуев Д.А., Новодворский О.А.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. наук Ин-т проблем лазерных и информационных технологий. № 2013120679/28, заявл. 06.05.2013; опубл. 20.12.2013
- [206] Sokolov V.I. Formation of channel optical waveguides in polymethylmethacrylate with embedded electro-optic chromophore DR13 by the photo-induced bleaching method / V.I. Sokolov, A.S. Akhmanov, I.M. Asharchuk et al. // *Opt. Spectrosc.* – 2017. – V. 122. – P. 469-474.

- [207] Sokolov V.I. Routes to polymer-based photonics / V.I. Sokolov, G.V. Mishakov, V.Y. Panchenko et al. // Opt. Mem. Neural Networks. – 2007. – V. 16. – Is. 2. – P. 67-74.
- [208] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Киттель Ч., М.: ФИЗМАТЛИТ, 1978, 789 с.
- [209] Грундман М. Основы физики полупроводников. Нанопизика и технические приложения / М. Грундман, пер. с англ. под ред. В.А. Гергеля. - 2-е изд. - М.: Физматлит, 2012. - 772 с.
- [210] Звездин А.К. Магнитооптика тонких плёнок / А.К. Звездин, В.А. Котов. – М.: Наука, 1988. – 192 с.
- [211] Кочнева М.Ю. Магнитооптические свойства нанокмползитных материалов на основе 3d металлов (Fe и Co): дис. канд. ф.-м. н.: 01.04.11 / Кочнева Марина Юрьевна. – М., 2005. – 139 с.
- [212] Yang S.G. Room temperature magnetism in sputtered (Zn,Co)O films / S.G. Yang, A.B. Pakhomov, S.T. Hung, and C.Y. Wong // IEEE Transactions on Magnetism. – 2002. – V. 38. – Is. 5. – P. 2877-2879.
- [213] Özgür Ü. A comprehensive review of zno materials and devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, Michael A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – Is. 4. – P. 041301.
- [214] Ko H.J., Yao T., Chen Y.F., Hong S.K. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – 4354.
- [215] Пат. № 89906 Российская Федерация, Устройство для лазерно-плазменного напыления, О.А. Новодворский, А.А. Лотин, Е.В. Хайдуков; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. наук Ин-т проблем лазерных и информационных технологий. № 2009125756/22; заявл. 06.07.2009; опубл. 20.12.2009, Бюл. № 35.

- [216] Peng Y.Z. Growth and characterization of dual-beam pulsed-laser-deposited $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films / Y.Z. Peng, T. Liew, T.C. Chong, W.D. Song, H.L. Li, W. Liu // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 114909.
- [217] Лотин А.А. Свойства пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, полученных методом импульсного лазерного осаждения с использованием скоростной сепарации осаждаемых частиц / А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова, М.А. Панков, Б.А. Аронзон, В.В. Рыльков, А.С. Семисалова, Н.С. Перов, А. Lashkul, E. Lahderanta, В.Я. Панченко // Физика и Техника Полупроводников. – 2014. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 556-563.
- [218] Al-Gaashani R. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods / R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – P. 2283-2292.
- [219] Al-Douri Y. Structural investigations through cobalt effect on ZnO nanostructures / Y. Al-Douri, A.J. Haider, A.H. Reshak, A. Bouhemadou, M. Ameri // Optik. – 2016. – V. 127. – Is. 20 – P. 10102-10107.
- [220] Vegard L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome // Zeitschrift für Physik. – 1921. – V. 5. – Is. 1. – P. 17-26.
- [221] Straumal B.B. Ferromagnetism of zinc oxide nanograined films / B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, G. Schütz, E. Goering, B. Baretzky, P.B. Straumal // JETP Lett. – 2013. – V. 97. – Is. 6. – P. 367-377.
- [222] Li Y. Stranski-Krastanov model grown ZnO thin films, in: International Conference on Manipulation / Y. Li, R. Jia, W. Zhang, M. Ni, Z. Wang // Manufacturing and Measurement on the Nanoscale. – 2015. – V. 5. – P. 286-289.
- [223] Koidl P. Optical Absorption of Co^{2+} in ZnO // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15. – P. 2493-2499.
- [224] Kim K.J., Park Y.R. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 1420.

- [225] Jin Z.-W. Optical and electrical properties of Co-doped epitaxial ZnO films / Z.-W. Jin, T. Fukumura, K. Hasegawa, Y.-Z. Yoo, K. Ando, T. Sekiguchi, P. Ahmet, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki / Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 237. – P. 548.
- [226] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука. – 1977. – 679 с.
- [235] Lee Y.R., Ramdas A.K., and Aggarwal R.L. // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38. – P. 10600.
- [227] Ko J., Yao T., Chen Y.F., Hong S.K. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – P. 4354.
- [228] Kulatov E. Electronic and magneto-optical properties of ZnO:Co / E. Kulatov, O. Novodvorskii, A. Lotin, V. Rylkov, E. Gan'shina, D. Shevyakov, V. Tugushev and Y. Uspenskii // EPJ Web of Conferences. – 2018. – V. 185. – P. 06012.
- [229] Denardin J.C., Knobel M., Zhang X.X., Pakhomov A.B. // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – V. 262. – P. 15.
- [230] Аронзон Б.А., Грановский А.Б., Давыдов А.Б., Докукин М.Е., Калинин Ю.Е., Николаев С.Н., Рыльков В.В., Ситников А.В., Тугушев В.В. // ЖЭТФ. – 2006. – V. 130. – Is. 7. – P. 127.
- [231] Kytin V.G., Kulbachinskii V.A., Glebov D.S., et al. // Semiconductors. – 2010. – V. 44. – P. 155.
- [232] Langer J., Delerue C., Lannoo M., Heinrich H. // Phys Rev. B. – 1988. – V. 38. – P. 7723.
- [233] Zunger A. // Solid State Phys. – 1986. – V. 39. – P. 275.
- [234] Лотин А.А. Влияние кислородных вакансий на магнитные свойства пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ / А.А. Лотин, А.С. Кузьмина, О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, В.А. Михалевский, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, Н.С. Перов, Л.А. Макарова, А.Г. Шнейдер, М.П. Кузьмин // Поверхность,

- рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – V. 4. – С. 37-41.
- [235] Dietl T. Modern aspects of spin physics, Lecture notes in physics, edited by Walter Potz, Jaroslav Fabian, Ulrich Hohenester. – V. 712 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007), p. 1–46.
- [236] Jungwirth T., Sinova J., Mašek J., Kucera J., MacDonald A.H. // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – V. 78. – P. 809.
- [237] Hou D., Li Y., Wei D., Tian D., Wu L. and Jin X. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24. – P. 482001.
- [238] Рыльников В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В. // *ЖЭТФ.* – 2005. – Т. 127. – вып. 4. – С. 838.
- [239] Abe E., Matsukura F., Yasuda H., Ohno Y., Ohno H. // *Physica E.* – 2000. – V. 7. – P. 981.
- [240] Batlle X., Labarta A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2002. – V. 35. – P. R15.
- [241] Гриднев С.А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / Гриднев С.А., Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней // М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2012. 352 с.
- [242] Ivill M. Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films / Ivill M., S.J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A.F. Hebard, M. Chisholm, J.D. Budai, D.P. Norton // *New J. Phys.* – 2008. – V. 10. – P. 065002.
- [243] Kuz'mina A.S., A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, N.S. Perov, E.A. Gan'shina, L.A. Makarova, Magnetism and magnetooptics features of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ thin films grown by pulsed laser deposition / Kuz'mina A.S., A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, N.S. Perov, E.A. Gan'shina, L.A. Makarova, A.S. Semisalova, A.G. Shneider, M.P. Kuz'min and S.S. Kolesnikov // *Materials Chemistry and Physics.* – 2017. – V. 198. – P. 291-296.
- [244] NIMS Materials Database, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan, <http://crystaldb.nims.go.jp/crystaldb>

- [245] Tran F. and Blaha P. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102. – P. 226401.
- [246] Blaha P. Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Blaha P., K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz // Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien. Austria. 2001
- [247] Krinchik G.S. and Nurmukhamedov G.M. // Sov. Phys. JETP. – 1965. – V. 21. – P. 22.
- [248] Koike K. Ion-sensitive characteristics of an electrolyte-solution-gate ZnO/ZnMgO heterojunction field-effect transistor as a biosensing transducer / K. Koike, D. Takagi, M. Kawasaki, T. Hashimoto, T. Inoue, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano // Jpn. J. Appl. Phys. – 2007. – V. 46. – P. L865.
- [249] Tsubaki K., Maeda N., Saitoh T. and Kobayashi N. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80. – P. 3126.
- [250] Stormer H.L. Influence of an undoped (AlGa)As spacer on mobility enhancement in GaAs-(AlGa)As superlattices / H.L. Stormer, A. Pinczuk, A.C. Gossard, W. Wiegmann // Appl. Phys. Lett. – 1981. – V. 38. – P.691.
- [251] Lotin A.A. Two-dimensional heterostructures based on ZnO / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, E.V. Khaydukov, D.A. Zuev, O.D. Khramova, and V.Ya. Panchenko // Applied Physics B. – 2011. – V. 105. – P. 565.
- [252] Ченг Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Л. Ченг, К. Плог // М.: Мир. – 1989. – 584 с.
- [253] Kim K.M. Electrically configurable electroforming and bipolar resistive switching in Pt/TiO₂/Pt structures / K.M. Kim, G.H. Kim, S.J. Song, et al. // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – P. 305203-305210.
- [254] Schleife A., Rödl C., Furthmüller J. and Bechstedt F. // New J. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 085012.
- [255] Yin W.-J., Dai L., Zhang L., Yang R., Li L., Guo T., and Yan Y. // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 115. – P. 023707.

- [256] Лотин А.А. Люминесцентные свойства тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, В.А. Михалевский // Физика и Техника Полупроводников. – 2018. – V. 52. – Is. 2. – P. 274-277.
- [257] Lautenschlager P., Garriga M., Logothetidis S., Cardona M. // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – P. 9174.
- [258] Cho Y.H., Gainer G.H., Fischer A.J., Song J.J., Keller S., Mishra U.K., DenBaars S.P. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73. – P. 1370.
- [259] Eliseev P.G., Perlin P., Lee J., Osinski M. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 71. – P. 569.
- [260] Eliseev P.G. // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 5404.
- [261] Wu Y.-H., Arai K., Yao T. // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. – P. R10485.
- [262] Lotin A.A. Dimensional effects in exciton and defect-related luminescence of ZnO-based step quantum wells / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky // Laser Physics Letters. – 2015. – V. 12. – Is. 9. – P. 095901.
- [263] Lotin A.A. The quantum confinement effect observed in the multiple quantum wells $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}/\text{ZnO}$ / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, E.V. Khaydukov, O.D. Khramova, V.Ya. Panchenko // Las. Phys. – 2011. – V. 21. – P. 582.
- [264] Anderson R.L. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions // Solid-State Electron. – 1962. – V. 5. – Is. 5. – P. 341-351.
- [265] Bowen W.E., Wang W., Cagin E., Phillips J.D. // J. Elect. Mater. – 2008. – V. 37. – P. 749.
- [266] Lotin A.A., Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Parshina L.S., Zuev D.A., Lebedev F.V., Bartha J.W., Wenzel C. // Opt. Materials. – 2013. – V. 35. – P. 1564.
- [267] Ozgur U., A. Teke, C. Liu, S.-J. Cho, H. Morkoc, and H. O. Everitt, Stimulated emission and time-resolved photoluminescence in rf-sputtered ZnO thin films

- / U. Ozgur, A. Teke, C. Liu, S.-J. Cho, H. Morkoc, and H. O. Everitt // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 3223.
- [268] F.H. Leiter, H.R. Alves, N.G. Romanov, D.M. Hoffmann, and B.K. Meyer, Oxygen vacancies in ZnO / F.H. Leiter, H.R. Alves, N.G. Romanov, D.M. Hoffmann, and B.K. Meyer // *Physica B.* – 2003. – V. 340. – P. 201.
- [269] Teke A., Ozgur U., Doğan S., Gu X., Morkoc H., Nemeth B., Nause J., Everitt H.O. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 195207.
- [270] Hellwege K-H (ed) Landolt – Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, 22a, Group III. Berlin: Springer. – 1982.
- [271] Lotin A.A. 2D heterostructures based on ZnO / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, E.V. Khaydukov, D.A. Zuev, O.D. Khramova, V.Ya. Panchenko // *Appl. Phys. B.* – 2011. – V. 105. – P. 565.
- [272] Лотин А.А. Квантоворазмерные эффекты в двумерных гетероструктурах на основе ZnO, полученных методом импульсного лазерного напыления // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук. – 2011.
- [273] Lu X-Q, Zhang J-Y, Ying L-Y, Liu W-J, Hu X-L, Zhang B-P, Qiu Z-R, Kuboya S and Onabe K // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – V. 7. – P. 605.
- [274] Bagnall D.M. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers / D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M.Y. Shen, and T. Goto // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73. – P. 1038.
- [275] Sun H.D. Stimulated emission induced by exciton–exciton scattering in ZnO/ZnMgO multiquantum wells up to room temperature / H.D. Sun, T. Makino, N.T. Tuan, Y. Segawa, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 4250.

- [276] Klingshirn C. Room-temperature stimulated emission of ZnO: alternatives to excitonic lasing / C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert and H. Kalt // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 115203.
- [277] Klingshirn C. The luminescence of ZnO under one and two-quantum excitation // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1975. – V. 71. – P. 547.
- [278] Maksimov M.V. Characteristics of stimulated emission from an optically pumped GaN/AlGaIn double heterostructure / M.V. Maksimov, A.V. Sakharov, V.V. Lundin, A.S. Usikov, B.V. Pushnyi, I.L. Krestnikov, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, V.P. Rozum // *Tech. Phys. Lett.* – 1997. – V. 23. – P. 597.
- [279] Maurice G.A. Laser Conditions in Semiconductors / G.A. Maurice Bernard, Georges Duraffourg // *Phys. Stat. solidi (b).* – 1961. – V. 1. – P. 699.
- [280] Nakamura S. Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes / S. Nakamura, S.F. Chichibu // CRC Press, Boca Raton London. New York Washington. D.C. – 2000.
- [281] Studenikina S.A. Time-resolved luminescence and photoconductivity of polycrystalline ZnO films / S.A. Studenikina, and M. Cocivera // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 5060.
- [282] Shalish I. Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires / I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 245401.
- [283] Shubina T.V. Recombination dynamics and lasing in ZnO/ZnMgO single quantum well structures / T.V. Shubina, A.A. Toropov, O.G. Lublinskaya, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, A. El-Shaer, M. Al-Suleiman, A. Bakin, A. Waag, A. Voinilovich, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, J.P. Bergman, G. Pozina, B. Monemar // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 201104.
- [284] Fujimoto E. Reduction of nonradiative recombination center for ZnO films grown under Zn-rich conditions by metal organic chemical vapor deposition /

- E. Fujimoto, K. Watanabe, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and M. Sumiya // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. – P. 131913.
- [285] Ostwald W.Z. // Phys. Chem. – 1900. – V. 34. – P. 495.
- [286] Eliseev N.N. The plasmonic nanoparticles with controlled optical properties / Eliseev N.N., A.S. Kuz'mina, A.G. Putilov, A.E. Shepelev, S.M. Arakelian, A.A. Lotin // Journal of physics. Conference series. – 2019. – V. 1331. – P. 012014.
- [287] Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма // М.:Наука. – 2006. – 490 с.
- [288] Wronski C.R.M. The size dependence of the melting point of small particles of tin // Br. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 18. – P. 1731.
- [289] Mie G. // Ann. Phys. – 1908. – V. 25. – P. 377.
- [290] Stephan L., Mostafa A. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – Is. 21. – P. 4212.
- [291] Liebsch A. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – Is. 15. – P. 11317.
- [292] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions // Advanced Materials. – 2003. – V. 15. – Is. 5. – P. 464-466.
- [293] Kim Ch. Whispering-gallery-modelike-enhanced emission from ZnO nanodisk / Ch. Kim, Y.-J. Kim, E.-S. Jang, G.-Ch. Yi, and H. Ha Kim // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – P. 093104.
- [294] Lu J.G. Self-assembled ZnO quantum dots with tunable optical properties / J.G. Lu, Z.Z. Ye, Y.Z. Zhang, Q.L. Liang, Sz. Fujita, and Z.L. Wang // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – P. 023122.
- [295] Ryzhkov M.V. Influence of Surface Plasmon Resonance on ZnO Films Photoluminescence. Role of Excitation Level / M.V. Ryzhkov, V.M. Markushev, Ch.M. Briskina, S.I. Rumyantsev, A.P. Tarasov, and V.L. Lyaskovskii // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2014. – V. 9. – P. 769-772.

- [296] Rumyantsev S. Using of radiation intensity dependence on excitation level for the analysis of surface plasmon resonance effect on ZnO luminescence / S. Rumyantsev, A. Tarasov, C. Briskina, M. Ryzhkov, V. Markushev, A. Lotin // *Journal of Nanophotonics*. – 2016. – V. 10. – Is. 1. – P. 016001.
- [297] Zhang D. Photoluminescence modulation of ZnO via coupling with the surface plasmon resonance of gold nanoparticles / D. Zhang, H. Ushita, P. Wang, Ch. Park, Ri. Murakami, Sh. Yang, and X. Song // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 093114.
- [298] Liu W.Z. Localized surface plasmon-enhanced ultraviolet electroluminescence from n-ZnO/i-ZnO/p-GaN heterojunction light-emitting diodes via optimizing the thickness of MgO spacer layer / W.Z. Liu, H.Y. Xu, L.X. Zhang, C. Zhang, J.G. Ma, J.N. Wang, Y.C. Liu // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 142101.
- [299] Shen K.-Ch. Effects of the intermediate SiO₂ layer on polarized output of a light-emitting diode with surface plasmon coupling / K.-Ch. Shen, C.-H. Liao, Z.-Y. Yu, J.-Y. Wang, Ch.-H. Lin, Y.-W. Kiang, and C.C. Yang // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 113101.
- [300] Lai C.W. Surface-plasmon-mediated emission from metal-capped ZnO thin films / C.W. Lai, J. An, and H.C. Ong // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 251105.
- [301] Rogatkin D., et al. On one simple and analytical “photon-migration” solution in 1-D light scattering theory and its consequences for the laser medical diagnostic problems // *Proc. SPIE*. – 2004. – V. 5319. – P. 385-390.
- [302] Khokhlov N. Resonance optical effects under optical, magnetic and acoustical impact up on plasmon-polaritons in layered structures // *Ph.D. thesis*. – 2015.
- [303] Shalaev V. Optical properties of bulk and nano, Nanophotonics and Metamaterials, course, (https://engineering.purdue.edu/shalaev/ECE_695_Fall_2015/Lectures/Lecture_3-2015.pdf) (last accessed:6August2016)

- [304] El-Denglaweya A. The effect of thickness on the structural and optical properties of nano GeTe-Cu films / A. El-Denglaweya, M.M. Makhoulfa, M. Dongol // – 2018. – V. 10. – P. 714-720.
- [305] Podpirka A., Lee W.-K., Ziegler J.I., Brintlinger T.H., Felts J.R., Simpkins B.S., Bassim N.D., Laracuenta A.R., Sheehan P.E. and Ruppalt L.B. // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – Is. 25. – P. 8815-8824.
- [306] Okhotin A.S., Krestovnikov A.N., Gorbachev V.V., Aivazov A.A., Pushkarskii A.S. // *Phys. Stat. Sol.* – 1969. – V. 36. – P. 439.
- [307] Levin E.M., Besser M.F., Hanus R. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P. 083713.
- [308] Leger J.M., Redon A.M. *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1990. – V. 2. – P. 5655.
- [309] Onodera A., Sakamoto I., Fujii Y. // *Phys. Rev. B*. – 1997. – V. 56. – Is. 13. – P. 7935.
- [310] Schlieper A., Feutelais Y., Fries S.G., Legendre B., Blachnik R. *Calphad*. – 1999. – V. 23. – Is. 1. – P. 1-18.
- [311] Eliseev N.N. Wide range optical and electrical contrast modulation by laser-induced phase transitions in GeTe thin films / N.N. Eliseev, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, M.A. Pankov, D.N. Karimov, A.A. Lotin // *Results in Physics*. – 2020. – V. 19. – P. 103466
- [312] Nakayoshi Y., Kanemitsu Y., Masumoto Y., Maeda Y. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 31. – P. 471-475.
- [313] Li W.Q., Liu F.R., Zhang Y.Z., Han G., Han W.N., Liu F., Sun N.X. // *J. Non-Crys. Sol.* – 2019. – V. 516. – P. 99-105.
- [314] Sun X., Thelander E., Gerlach J.W., Decker U., Rauschenbach B. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2015. – V. 48. – P. 295304.
- [315] J. Xue, Pei M., Sui Y., Zhu X., Wu W., Zheng L. // *J. Mater. Science: Materials in Electronics*. published online: 02.03.2020. DOI: 10.1007/s10854-020-03158-4

- [316] Matsunaga T., Akola J., Kohara Sh., Honma T., Kobayashi K. et al. // *Nature Mater.* – 2011. – V. 10. – P. 129-134.
- [317] Kolobov A.V., Fons P., Tominaga J., Frenkel A.I., Ankudinov A.L., Uruga T. // *J. Ovonic. Res.* – 2005. – V. 1. – Is. 1. – P. 21-24.
- [318] Guo P., Sarangan A.M., Agha I. // *Appl. Sci.* – 2019. – V. 9. – P. 530.
- [319] Lu H., Thelander E., Gerlach J.W., Decker U., Zhu B., Rauschenbach B. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – Is. 29. – P. 3621-3627.
- [320] Liu F.R. An explanation of the crystallization of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films induced by a short Gaussian laser pulse / F.R. Liu, N. Bai, J.J. Zhao, X.X. Han, W.P. Zhou et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 051905.
- [321] Kiselev A.V., Mikhalevsky V.A., Burtsev A.A., Ionin V.V., Eliseev N.N., Lotin A.A. // *Optics and Laser Technology.* – 2021. – V. 143. – P. 107305.
- [322] Zhu Z., Liu F.R., Wang Z.M., Fan Z.K., Liu F., Sun N.X. // *Applied Surface Science.* – 2015. – V. 335. – P. 184-188.
- [323] Guo J.C., Liu F.R., Li W.Q., Fan T., Zhang Y.Z., Sun N.X., Liu F. // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2018. – V. 498. – P. 1-7.
- [324] Do K., Lee D., Ko D.-H., Sohn H. and Cho M.-H. // *Electrochemical and Solid-State Letters.* – 2010. – V. 13. – Is. 8. – P. H284-H286.
- [325] Park W., Eom S.H., Lee H., Juarez L., Da Silva F., Kang Y.-S., Lee T.-Y., Ho Khang Y. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 115209.
- [326] Caravati S., Bernasconi M., Parrinello M. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 315801.
- [327] David J. Singh // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113. – P. 203101.
- [328] Zhao Y., Tang L., Yang Sh., Seng Teng K., Ping Lau S. // *Opt. Lett.* – 2020. – V. 45. – Is. 5. P. 1108-1111.
- [329] Welnick W., Botti S., Reining L., Wuttig M. // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98. – P. 236403.
- [330] Edwards A.H., Pineda A.C., Schultz P.A., Martin M.G., Thompson A.P., Hjalmarson H.P., Umrigar C.J. // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 045210.

- [331] Berthier R., Bernier N., Cooper D., Sabbione C., Hippert F., Noé P. // J. Appl. Phys. – 2017. – V. 122. – P. 115304.
- [332] Huber E., Marinero E.E. // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36. – Is. 3. – P. 1595-1604.
- [333] Weidenhof V., Friedrich I., Ziegler S., Wuttig M. // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 3168.
- [334] Bruns G., Merkelbach P., Schlockermann C., Salinga M., Wuttig M., Happ T.D., Philipp J.B., Kund M. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95. – P. 043108.
- [335] Anbarasu M., Wimmer M., Bruns G., Salinga M., Wuttig M. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 143505.
- [336] Siegrist T. Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials / T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, et al. // Nature Mater. – 2011. – V. 10. – P. 202-208.
- [337] Ionin V.V. Multilevel reversible laser-induced phase transitions in GeTe thin films / V.V. Ionin, A.V. Kiselev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, M.A. Pankov, A.A. Lotin // Appl. Phys. Lett. – 2020. – V. 117. – P. 011901.
- [338] Pieterse L. van, Schijndel M. van, J.C.N. Rijpers M. Kaiser, Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 1373-1375.
- [339] Li W.Q., Liu F.R., Zhang Y.Z., Han G., Han W.N., Liu F., Sun N.X. // J. Non-Crys. Sol. – 2019. – V. 516. – P. 99-105.
- [340] Zhu H. Ga₂Te₃ Phase change material for low-power phase change memory application / H. Zhu, J. Yin, Y. Xia and Z. Liu // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. – P. 083504.
- [341] Lee D. Highly reliable threshold switching behavior of amorphous Ga₂Te₃ films deposited by RF sputtering / D. Lee, T. Kim and H. Sohn // Appl. Phys. Express. – 2019. – V. 12. – P. 085504.
- [342] Lee D. Effect of nitrogen doping on threshold voltage in amorphous Ga₂Te₃ for application of selector devices / D. Lee, T. Kim, J. Kim, and H. Sohn // Phys. Stat. Solidi A. – 2020. – V. 217. – P. 2000478.

- [343] Tverjanovich A. Atypical phase-change alloy Ga_2Te_3 : atomic structure, incipient nanotectonic nuclei, multilevel writing / A. Tverjanovich, M. Khomenko, C.J. Benmore, S. Bereznev, A. Sokolov, D. Fontanari, A. Kiselev, A. Lotin and E. Bychkov // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – V. 9. – Is. 47. – P. 17019-17032.
- [344] Wuttig M. Phase-change materials for rewriteable data storage / M. Wuttig, N. Yamada // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 824-832.
- [345] Siegel J. Bulk solidification and recalescence phenomena in amorphous Ge films upon picosecond pulsed laser irradiation / J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, C. Garcia // *Journal of applied physics*. – 1996. – V. 80. – Is. 12. – P. 6677-6682.
- [346] Ronneberger I. Crystal growth of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ at high temperatures / I. Ronneberger, W. Zhang, R. Mazzarello // *MRS Communications*. – 2018. – V. 8. – Is. 3. – P. 1018-1023.
- [347] Nevzorov A.A. Two-stage conductivity switching of GST thin films induced by femtosecond laser irradiation / A.A. Nevzorov, V.A. Mikhalevsky, N.N. Eliseev, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, V.V. Ionin, A.M. Maliutin, D.N. Khmelenin, V.N. Glebov and A.A. Lotin // *Optics and Laser Technology*. – 2023. – V. 157. – P. 108773.
- [348] Yu T. All-chalcogenide programmable all-optical deep neural networks / T. Yu, X. Ma, E. Pastor, et al. // *arXiv preprint arXiv:2102.10398*. – 2021.
- [349] Muralidharan A. An Investigation into the Kinetics and Mechanism of Phase Transitions in Optical Phase Change Ternary Alloy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *arXiv preprint arXiv:2202.01918*. – 2022.
- [350] Zhang W. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing / W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, et al. // *Nat. Rev. Mater.* – 2019. – V. 4. – P. 150-168.
- [351] Cho J.Y. The phase-change kinetics of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and device characteristics investigated by thin-film mechanics / J.Y. Cho, D. Kim, Y.J.

- Park, T.Y. Yang, Y.Y. Lee & Y.C. Joo // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 94. – P. 143-151.
- [352] Behrens M. Direct measurement of crystal growth velocity in epitaxial phase-change material thin films / M. Behrens, A. Lotnyk, J.W. Gerlach, M. Ehrhardt, P. Lorenz, and B. Rauschenbach // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – Is. 44. – P. 41544-41550.
- [353] Wen S. Multi-level coding-recoding by ultrafast phase transition on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films / S. Wen, Y. Meng, M. Jiang, Y. Wang // *Scientific reports*. – 2018. – V. 8. – Is. 1. – P. 1-8.
- [354] Raoux S. Phase Change Materials: Science and applications / S. Raoux and M. Wuttig // Springer. Berlin. – 2009.
- [355] Kunkel T. Experimental observation of two-stage crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphous thin films under the influence of a pulsed laser / T. Kunkel, Y. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, V. Veretennikov, V. Sigaev, S. Kozyukhin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 851. – P. 156924
- [356] Kittel Charles. Introduction to solid state physics Eighth edition. – 2021.
- [357] Kiselev A.V. Dynamics of reversible optical properties switching of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films at laser-induced phase transitions / A.V. Kiselev, V.V. Ionin, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, N.A. Arkharova, D.N. Khmelenin, A.A. Lotin // *Optics & Laser Technology*. – 2022. – V. 147. – P. 107701.
- [358] Liu F.R. An explanation of the crystallization of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films induced by a short Gaussian laser pulse / F.R. Liu, N. Bai, J.J. Zhao, X.X. Han, W.P. Zhou et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 051905.
- [359] Krbal M. Initial structure memory of pressure-induced changes in the phase-change memory alloy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / M. Krbal, A.V. Kolobov, J. Haines, et al. // *Physical review letters*. – 2009. – V. 103. – Is. 11. – P. 115502.

- [360] Song W.X. Inherent simple cubic lattice being responsible for ultrafast solid-phase change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / W.X. Song, Z.P. Liu, L.M. Liu // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – V. 8. – Is. 12. – P. 2560-2564.
- [361] Konishi M., et al. Ultrafast amorphization in $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ thin film induced by single femtosecond laser pulse // *Appl. Opt.* – 2010. – V. 49. – P. 3470.
- [362] Yang Q. Controllable crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change memory thin films driven by multiple femtosecond laser pulses / Q. Yang, Z. Cai, Y. Wang, H. Huang, Y. Wu // *Materials Science and Engineering: B.* – 2015. – V. 193. – P. 189-197.
- [363] Liang G., et al. Comparison of optical and electrical transient response during nanosecond laser pulse-induced phase transition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 507. – P. 203-207.
- [364] Li X. Fast and reliable storage using a 5 bit, nonvolatile photonic memory cell / X. Li, N. Youngblood, C. Rios, Z. Cheng, C.D. Wright, W.H.P. Prenice, et al. // *Optica.* – 2019. – V. 6. – P. 1-6.
- [365] Kozma R. *Advances in Neuromorphic Memristor Science and Applications* / R. Kozma, R.E. Pino, G.E. Paziienza (eds.) // Springer, Dordrecht. – 2012.
- [366] Menshikov E. Reversible laser imprinting of phase change photonic structures in integrated waveguides / E. Menshikov, P. Lazarenko, V. Kovalyuk, S. Dubkov, N. Maslova, A. Prokhodtsov, A. Vorobyov, S. Kozyukhin, G. Goltsman, I.S. Sinev // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2024. – V. 16. – Is. 29. – P. 38345–38354.
- [367] Chai Z., Hu X., Wang F. et al. // *Adv. Opt. Mater.* – 2017. – V. 5. – Is. 7. – P. 1600665.
- [368] Kuzum D. Nanoelectronic programmable synapses based on phase change materials for brain-inspired computing / D. Kuzum, R.G. Jeyasingh, B. Lee et al. // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 2179-2186.

- [369] Gemo E. Plasmonically enhanced all-optical integrated phase-change memory / E. Gemo, S. Garcia-Cuevas Carrillo, C. R. De Galaretta et al. // *Opt. Express*. – 2019. – V. 27. – P. 24724-24737.
- [370] Borisenko K.B. Photo-induced optical activity in phase-change memory materials / K.B. Borisenko, J. Shanmugam, B.A.O. Williams et al. // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 8770.
- [371] Sarwat S. Engineering interface-dependent photoconductivity in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nanoscale devices / S. Sarwat, N. Youngblood, Y.-Y. Au et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – V. 10. – Is. 51. – P. 44906-44914.
- [372] Cheng Z. Device-level photonic memories and logic applications using phase-change materials / Z. Cheng, C. Rios, N. Youngblood et al. // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 1802435.
- [373] Kirzhner M.G. High resolution optically addressed spatial light modulator based on a nematic liquid crystal and nanodimensional chalcogenide glass photosensor / M.G. Kirzhner, M. Klebanov, V. Lubin et al. // *Opt. Lett.* – 2014. – V. 39. – P. 2048.
- [374] Ramirez J.C. Low-loss modified SU-8 waveguides by direct laser writing at 405 nm / J.C. Ramirez, J.N. Schianti, M.G. Almeida et al. // *Opt. Mater. Express*. – 2017. – V. 7. – Is. 7. – P. 2651.
- [375] Ionin V.V. Optical synapse based on polymer waveguide with GST_{225} active layer / V.V. Ionin, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, I.M. Asharchuk, V.I. Sokolov and A.A. Lotin // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – V. 119. – Is. 8. – P. 081105.

ПРИЛОЖЕНИЕ №1. ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА, В КОТОРЫХ ОПУБЛИКОВАНЫ ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Lotin A.A.** Influence of growth temperature on physical properties of ZnO films produced by pulsed laser deposition method / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, O.D. Khramova, L.S. Parshina, D.A. Zuev, F.V. Lebedev, J.W. Bartha, C. Wenzel // Optical Materials. – 2013. – V. 35. – Is. 8. – P. 1564-1570. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.03.027 (**Scopus**)
2. **Lotin A.A.** Room temperature stimulated emission in two-dimensional $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ heterostructures at optical pumping / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, D.A. Zuev // Laser Physics Letters. – 2013. – V. 10. – Is. 5. – P. 055902-056000. DOI: 10.1088/1612-2011/12/9/095901 (**Scopus**)
3. **Лотин А.А.** Свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$, полученных методом импульсного лазерного осаждения с использованием скоростной сепарации осаждаемых частиц / А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова, М.А. Панков, Б.А. Аронзон, В.В. Рыльков, А.С. Семисалова, Н.С. Перов, А. Lashkul, E. Lahderanta, В.Я. Панченко // Физика и Техника Полупроводников. – 2014. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 556-563. (**Scopus**)
4. **Lotin A.A.** Dimensional effects in exciton and defect-related luminescence of ZnO-based step quantum wells / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky // Laser Physics Letters. – 2015. – V. 12. – Is. 9. – P. 095901. DOI: 10.1088/1612-2011/12/9/095901 (**Scopus**)
5. Rumyantsev S. Using of radiation intensity dependence on excitation level for the analysis of surface plasmon resonance effect on ZnO luminescence / S. Rumyantsev, A. Tarasov, C. Briskina, M. Ryzhkov, V. Markushev, **A. Lotin**, // Journal of Nanophotonics. – 2016. – V. 10. – Is. 1. – P. 016001. DOI: 10.1117/1.JNP.10.016001 (**Scopus**)
6. **Lotin A.A.** Optical properties of ZnO-based step quantum wells / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, O.D. Khramova, V.A. Mikhalevsky, E.A. Cherebilo // Optical and Quantum Electronics. – 2013. – V. 48. – Is. 6. – P. 318. DOI: 10.1007/s11082-016-0587-x (**Scopus**)

7. Tarasov A. Interpretation of the dielectric spacer influence on ZnO/Ag luminescence / A. Tarasov, V. Markushev, C. Briskina, S. Rumyantsev, **A. Lotin** // Journal of Luminescence. – 2017. – V. 184. – P. 217–220. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.036 (**Scopus**)
8. Kuz'mina A.S. Magnetism and magnetooptics features of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ thin films grown by pulsed laser deposition / A.S. Kuz'mina, **A.A. Lotin**, O.A. Novodvorsky, N.S. Perov, E.A. Gan'shina, L.A. Makarova, A.S. Semisalova, A.G. Shneider, M.P. Kuz'min, S.S. Kolesnikov // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 198. – P. 291-296. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.06.015 (**Scopus**)
9. **Лотин А.А.** Люминесцентные свойства тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / **А.А. Лотин**, О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, В.А. Михалевский // Физика и Техника Полупроводников. – 2018. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 274-277. (**Scopus**)
10. **Лотин А.А.** Влияние кислородных вакансий на магнитные свойства пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ / А.А. Лотин, А.С. Кузьмина, О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, В.А. Михалевский, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, Н.С. Перов, Л.А. Макарова, А.Г. Шнейдер, М.П. Кузьмин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – Т. 4. – С. 37-41. (**Scopus, Chemical Abstracts**)
11. Kuz'mina A.S. Stabilization of the hole conductivity of $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ thin films fabricated by pulsed laser deposition / A.S. Kuz'mina, **A.A. Lotin**, N.A. Strokin, M.P. Kuz'min and A.V. Kazantsev // Materials Research Express. – 2019. – V. 6. – P. 086523. DOI: 10.1088/2053-1591/ab1c29 (**Scopus**)
12. Kuz'mina A.S. Composition, structure and morphology of $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ ceramic targets in the process of pulsed laser thin film deposition / A.S. Kuz'mina, **A.A. Lotin**, N.A. Strokin, M.P. Kuz'min, A.V. Kazantsev // Journal of Crystal Growth. – 2020. – V. 535. – P. 125506. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125506 (**Scopus**)
13. Ionin V.V. Multilevel reversible laser-induced phase transitions in GeTe thin films / V.V. Ionin, A.V. Kiselev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, M.A. Pankov, **A.A. Lotin**

// Applied Physics Letters. – 2020. – V. 117. – P. 011901. DOI: 10.1063/5.0014375
(Scopus)

14. Eliseev N.N. Wide range optical and electrical contrast modulation by laser-induced phase transitions in GeTe thin films / N.N. Eliseev, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, M.A. Pankov, D.N. Karimov, **A.A. Lotin** // Results in Physics. – 2020. – V. 19. – P. 103466. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103466 (Scopus)
15. Kiselev A.V. Transmissivity to reflectivity change delay phenomenon observed in GeTe thin films at laser-induced reamorphization / A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, **A.A. Lotin** // Optics and Laser Technology. – 2021. – V. 143. – P. 107305. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107305 (Scopus)
16. Ionin V.V. Optical synapse based on polymer waveguide with GST₂₂₅ active layer / V.V. Ionin, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, I.M. Asharchuk, V.I. Sokolov, **A.A. Lotin** // Applied Physics Letters. – 2021. – V. 119. – Is. 8. – P. 081105. DOI: 10.1063/5.0063349 (Scopus)
17. Tverjanovich A. Atypical phase-change alloy Ga₂Te₃: atomic structure, incipient nanotectonic nuclei, multilevel writing / A. Tverjanovich, M. Khomenko, C.J. Benmore, S. Bereznev, A. Sokolov, D. Fontanari, A. Kiselev, **A. Lotin**, E. Bychkov // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – V. 9. – Is. 47. – P. 17019-17032. DOI: 10.1039/D1TC03850H (Scopus)
18. Kiselev A.V. Dynamics of reversible optical properties switching of Ge₂Sb₂Te₅ thin films at laser-induced phase transitions / A.V. Kiselev, V.V. Ionin, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, N.A. Arkharova, D.N. Khmelenin, **A.A. Lotin** // Optics and Laser Technology. – 2022. – V. 147. – P. 107701. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107701 (Scopus)
19. Burtsev A.A. Physical properties' temperature dynamics of GeTe, Ge₂Sb₂Te₅ и Ge₂Sb₂Se₄Te₁ phase change materials / A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, V.V. Grebenev, D.N. Karimov and **A.A. Lotin** // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – V. 150. – P. 106907. DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106907 (Scopus)

20. Nevzorov A.A. Two-stage conductivity switching of GST thin films induced by femtosecond laser irradiation / A.A. Nevzorov, V.A. Mikhalevsky, N.N. Eliseev, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, V.V. Ionin, A.M. Maliutin, D.N. Khmelenin, V.N. Glebov, **A.A. Lotin** // Optics and Laser Technology. – 2023. – V. 157. – P. 108773. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108773 (**Scopus**)
21. Nevzorov A.A. The GST thin films' optical properties controlling by ultrashort laser pulses series impact / A.A. Nevzorov, V.A. Mikhalevsky, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.V. Ionin, **A.A. Lotin** // Optical materials. – 2023. – V. 141. – P. 113925. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113925 (**Scopus**)
22. Асеев С.А. Сверхтонкий кристалл теллурида германия в сильном фемтосекундном лазерном поле: проявление квантоворазмерного эффекта / С.А. Асеев, Б.Н. Миронов, И.В. Кочкиков, **А.А. Лотин**, А.А. Ищенко, Е.А. Рябов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2023. – Т. 117. – Вып. 11. – С. 814-818. (**GeoRef**)
23. Nevzorov A.A. The GST thin films' optical properties controlling by ultrashort laser pulses series impact / A.A. Nevzorov, V.A. Mikhalevsky, A.V. Kiselev, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.V. Ionin, **A.A. Lotin** // Optical materials. – 2023. – V. 141. – P. 113925. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113925 (**Scopus**)
24. Елисеев Н.Н. Переключение электрических свойств тонкопленочных мемристивных элементов на основе GeTe последовательностями сверхкоротких лазерных импульсов / Н.Н. Елисеев, А.А. Невзоров, В.А. Михалевский, А.В. Киселев, А.А. Бурцев, В.В. Ионин, **А.А. Лотин** // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2023. – Т. 23. – Вып. 5. – С. 911-919. (**Scopus**)
25. Burtsev A.A. Controlled Optical Contrast Caused by Reversible Laser-Induced Phase Transitions in GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films in the Spectral Range from 500 to 20,000 nm / A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, M.E. Fedyanina, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, O.A. Novodvorsky, **A.A. Lotin** // Journal of Russian Laser Research. – 2023. – V. 44. – Is. 6. – P. 700-706. DOI 10.1007/s10946-023-10180-4 (**Scopus**)

26. Burtsev A.A. Low-loss Se-based phase change materials for IR photonics application / A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, N.N. Eliseev, M.E. Fedyanina, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, V.V. Ionin, V.V. Grebenev, A.M. Maliutin, V.N. Glebov, O.A. Novodvorsky and **A.A. Lotin** // Optical Materials. – 2024. – V. 157. – P. 116117 DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116117 (**Scopus**)
27. Nevzorov A.A., Chaotic computing cell based on nanostructured phase-change materials / A.A. Nevzorov, A.A. Burtsev, A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, **A.A. Lotin** // Journal of Computational Electronics. – 2024. – V. 23. – P. 1448–1454. DOI: 10.1007/s10825-024-02221-1 (**Scopus**)
28. Kiselev A.V. Optically controlled fine-tuning phase shift cell based on thin-film $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for light beam phase modulation / A.V. Kiselev, A.A. Nevzorov, A.A. Burtsev, V.A. Mikhalevsky, N.N. Eliseev, V.V. Ionin, **A.A. Lotin** // JETP Letters. – 2024. – V. 120. – Is. 6. P. 440-444. DOI: 10.1134/S0021364024602598 (**Scopus**)
29. Kiselev A.V. Multi-bit subnanosecond optical switching of GST_{225} for photonic memory and computing / A.A. Burtsev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Nevzorov, N.N. Eliseev, V.V. Ionin, and **A.A. Lotin** // Journal of Russian Laser Research. – 2024. – V. 4. – P. DOI: 10.1007/s10946-024-10224-3 (**Scopus**)
30. Бурцев А.А. Особенности кинетики лазерной кристаллизации тонких пленок халькогенидных фазоизменяемых материалов GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / А.А. Бурцев, А.В. Киселев, В.А. Михалевский, В.В. Ионин, А.А. Невзоров, Н.Н. Елисеев, **А.А. Лотин** // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – Т. 16. – С. 603 – 611. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.603 (**Chemical Abstracts**)

Патенты

1. Пат. № 135638, Российская Федерация, Устройство импульсного лазерного осаждения наноструктурированных материалов, **Лотин А.А.**, Зуев Д.А., Новодворский О.А.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. наук Ин-т проблем лазерных и информационных технологий. № 2013120679/28, заявл. 06.05.2013; опубл. 20.12.2013, Бюл. № 35.

2. Пат. № 203240, Российская Федерация, Адаптивное зеркало на основе фазоизменяемых материалов, Ионин В.В., Киселев А.В., **Лотин А.А.**, Панков М.А., Притоцкий Е.М., заявитель и патентообладатель: ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Заявка № 2020137320 Приоритет ПМ от 13 ноября 2020 г., Дата госрегистрации 29 марта 2021 г.
3. Пат. № 203242, Российская Федерация, Составной интерференционный фильтр, Панков М.А., Притоцкий Е.М., Киселев А.В., **Лотин А.А.**; заявитель и патентообладатель: ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН; Заявка № 2020139813, Приоритет ПМ от 04 декабря 2020 г.; Дата госрегистрации 29 марта 2021 г.
4. Пат. № 2788438, Российская Федерация, Оптический синапс, Минаев Н.А., Киселев А.В., Бурцев А.А., Ионин В.В., **Лотин А.А.**; заявитель и патентообладатель: ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН; Заявка № 2021133121/28.
5. Пат. № 232291, Российская Федерация, Элемент памяти на основе фазоизменяемого халькогенидного полупроводникового материала, А.А. Бурцев, А.А. Невзоров, В.В. Ионин, А.В. Киселев, **А.А. Лотин.**; заявитель и патентообладатель: НИЦ "Курчатовский институт"; Заявка № 2024133407 от 07.11.2024

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне признателен своему учителю д.ф.-м.н. Олегу Алексеевичу Новодворскому. Большая часть диссертационной работы была выполнена вместе с ним в его лаборатории, работать в которой была большая честь для автора.

Большой вклад в концептуальное определение вектора моих научных исследований внес академик РАН Владислав Яковлевич Панченко, за что бесконечно ему благодарен. На протяжении всей моей работы в ИПЛИТ он пристально наблюдал за моей научной деятельностью и оказывал всестороннюю поддержку.

Отдельно хочу поблагодарить член-корреспондента РАН Александра Павловича Шкуринова, который по сути явился тем самым мощным импульсом, инициирующим написание данной диссертационной работы.

Большая часть данной работы по исследованию фазоизменяемых материалов и структур на их основе была выполнена вместе с научными сотрудниками лаборатории «Нанофотоники и наноплазмоники», руководить которой - большая честь для меня.

Безусловно считаю своим долгом поблагодарить своих первых учителей, сотрудников Волгоградского государственного университета – заведующего кафедрой Лазерной физики д.ф.-м.н., профессора Аникеева Бориса Васильевича и к.ф.-м.н., доцента Храмова Владимира Николаевича. Эти люди 20 лет назад определили мое «лазерное будущее».

Отдельно хочу поблагодарить своего соратника и товарища д.ф.-м.н. Евгения Валерьевича Хайдукова за содействие в написании данной работы.

Автор выражает искреннюю благодарность всем, с кем ему пришлось работать при написании данной диссертационной работы, кто помогал советом, иногда жесткой критикой, обсуждениями и личным участием в проведении экспериментальных и теоретических исследований.