

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ШПОРТЬКО КОСТЯНТИН ВАЛЕНТИНОВИЧ

УДК 538.958, 535.016,620.19

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФАЗОЗМІННІ ХАЛЬКОГЕНІДНІ СПОЛУКИ ТА
ДИФОСФІДИ: ВПЛИВ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ НА
ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В ІЧ ДІАПАЗОНІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Науковий консультант:
Венгер Євген Федорович
доктор фізико-математичних наук, професор,
чл.-кор. НАН України

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела.

_____ К.В. Шпортько

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Шпортько К.В. Фазозмінні халькогенідні сполуки та дифосфіди: вплив структури та складу на оптичні властивості в ІЧ діапазоні. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – «Фізика твердого тіла». – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2020.

Фазозмінні халькогенідні матеріали є окремим класом халькогенідних сполук, які характеризуються рядом унікальних властивостей. Ці матеріали демонструють відмінності у фізичних властивостях між аморфною та кристалічною фазами. На відміну від інших халькогенідних сполук, при кристалізації фазозмінних халькогенідних матеріалів відбувається зміна ближнього порядку. Водночас, перехід з аморфної в кристалічну фазу відбувається протягом менш ніж 100 нс. Такий набір властивостей фазозмінних халькогенідів робить їх перспективними для використання для запису інформації у двійковому коді, поставивши у відповідність логічному «0» аморфний стан, а логічній «1» - кристалічний стан фазозмінних халькогенідів. На даний час халькогенідні фазозмінні матеріали використовуються в якості функціональних матеріалів в оптичних запам'ятовуючих пристроях. Вони є перспективними для створення електронної енергонезалежної пам'яті, яка прийде на заміну пристроям, які використовуються в наш час. Відмінність оптичних властивостей у видимому діапазоні відкриває перспективи для використання фазозмінних халькогенідних сполук у фотоніці та у створенні енергонезалежних дисплеїв.

Тетрагональні дифосфіди цинку та кадмію характеризуються анізотропією властивостей, вони є перспективними функціональними матеріалами для застосування в пристроях нано- та оптоелектроніки, теплових детекторах, приймачах теплового випромінювання та сонячних елементах нового покоління.

Розвиток технологій потребує використання матеріалів з наперед визначеними властивостями. Це може бути досягнуто декількома шляхами: використанням нових матеріалів, або шляхом модифікації властивостей відомих сполук. Для розширення сфери застосування фазозмінних халькогенідів необхідне більш глибоке розуміти фізичні причини, які спричиняють відмінність у їх фізичних властивостях між аморфною та кристалічною фазами. Модифікація властивостей функціональних матеріалів можлива завдяки зміні їх складу та структури. Останнє можна досягти також і, зокрема, завдяки зміні неупорядкування в функціональних матеріалах. Важливими напрямками сучасного розвитку електронної техніки є, зокрема, використання фізичних явищ, які проявляються при взаємодії електромагнітного випромінювання інфрачервоного діапазону з поверхнею функціональних матеріалів. Вплив структурного та динамічного неупорядкування на оптичні властивості ізотропних аморфних та кристалічних матеріалів на прикладі фазозмінних халькогенідних матеріалів та анізотропних кристалічних матеріалів на прикладі дифосфідів цинку та кадмію може бути досліджений з використанням методів оптичної спектроскопії.

Таким чином, розуміння оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів цинку та кадмію, можливих шляхів їх модифікування розширить практичне застосування цих матеріалів.

У роботі досліджена актуальна науково-прикладна проблема сучасної фізики твердого тіла, а саме: розуміння еволюції оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів зі зміною їх структури та складу. В роботі проведено комплексне, систематичне та послідовне дослідження фізичних закономірностей та механізмів впливу неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів цинку та кадмію.

В роботі вперше було показано, що коливальні властивості фазозмінних халькогенідів Ge-Sb-Te в аморфному стані демонструють композиційні

залежності, які проявляються в залежності параметрів оптичних фононів від композиції Ge-Sb-Te. Встановлено, що фазозмінні халькогенідні матеріали $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані демонструють композиційні залежності коливальних властивостей. Визначено композиційний декремент високочастотної діелектричної проникності ϵ_∞ , який супроводжується інкрементом оптичної ширини забороненої зони E_g в Ge-Sb-Te в аморфному стані. Методами спектроскопії інфрачервоного відбивання в широкому діапазоні температур визначено композиційно-залежний вплив структурного неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідних матеріалів $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані. Отримані композиційні залежності дають змогу передбачити коливальні властивості інших сполук ряду GeTe-Sb₂Te₃.

Вперше показано, що кристалізація халькогенідних матеріалів $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ супроводжується зміною хімічного зв'язку з ковалентного на резонансний зв'язок, який є окремим випадком ковалентного зв'язку. В роботі показано, що цей тип хімічного зв'язку проявляється, зокрема, у великих значеннях високочастотної діелектричної проникності ϵ_∞ , зростанні пікового значення уявної частини діелектричної проникності в діапазоні міжзонних переходів електронів, а також у змінах коливальних властивостей фазозмінних халькогенідів при їх кристалізації. Проаналізовано вплив структурного неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідів в кристалічному стані. Показано, що зміною міри структурного неупорядкування можна отримувати наперед передбачувані оптичні властивості цих сполук в широкому спектральному діапазоні.

В роботі продемонстровано, що структурне неупорядкування, спричинене наявністю вакансій, спричиняє додатковий ангармонізм фононних коливань в кристалічному стані фазозмінних халькогенідів в порівнянні з їх аморфним станом. Показано, що ступінь ангармонізму коливань ґратки в кристалічних зразках фазозмінних, залежить як від концентрації вакансій та їх впорядкування: величина зміни частоти оптичних фононів в кристалічних

зразках фазозмінних халькогенідах залежить від стехіометрії та температури термічного відпалу. Показано, що зміна структурного неупорядкування також впливає на високочастотну діелектричну проникність ϵ_{∞} . Результати, отримані в роботі, засвідчують, що варіювання структурного неупорядкування впливає на значення ширини локалізованих електронних станів та параметра Тауца в Ge-Sb-Te в кристалічному стані. Параметр Тауца приймає вищі значення в сполуках з нижчою концентрацією вакансій та в зразках з релаксованою кристалічною структурою, відпалених при вищих температурах. Водночас, покращення дальнього порядку в Ge-Sb-Te в кристалічному стані шляхом зменшення концентрації вакансій або їх впорядкування призводить до зменшення ширини локалізованих станів електронів. Отримані результати демонструють взаємодію резонансного зв'язку та структурного неупорядкування, а саме: погіршення якості дальнього порядку зменшує ефекти резонансного зв'язку.

В роботі продемонстровано анізотропію впливу термоіндукованого неупорядкування на коливальні властивості дифосфідів цинку та кадмію на основі температурних залежностей частот та часу релаксації оптичних фононів. Встановлено, що залежна від температури деформація фосфорних ланцюгів, яка відбувається шляхом зміни довжин і кутів зв'язків між атомами фосфору, спричиняє додатковий ступінь ангармонізму оптичних фононів, що відповідають коливанням фосфорних ланцюгів в CdP_2 і ZnP_2 . Було продемонстровано вплив термоіндукованого неупорядкування на дисперсію поверхневих поляритонів $\nu_s(k)$ в дифосфіді цинку та цинк-германію. Показано, що ангармонічний зсув частоти фононів, а також зменшення їх затухання при низьких температурах, впливають на дисперсійну залежність поверхневих поляритонів, при низьких температурах спостерігається зміна ширини областей залишкових променів, зсув гілок дисперсійної залежності, а також прояв нових гілок, які не проявлялись при 300 K.

Показано, що наявність домішки цинку у CdP_2 спричинює зсув низькочастотних фононних ліній в оптичних спектрах, які відповідають коливанням катіонної підґратки. Продemonстровано, що підвищення ступеня структурного неупорядкування шляхом введення легуючої домішки в катіонну підґратку дифосфіду кадмію призводить до зменшення часу життя фононних коливань в $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$. Зміна ступеня структурного неупорядкування шляхом створення катіонних та аніонних вакансій в CdP_2 впливає на інтенсивність та час релаксації низькочастотних та високочастотних фононних коливань, відповідно. Доведено, що зміна ступеня структурного неупорядкування шляхом введення домішки та створення катіонних та аніонних вакансій в дифосфід кадмію призводить до збільшення ширини смуги локалізованих електронних станів E_U , а також зменшення параметра Тауца.

Ключові слова: фазозмінні халькогенідні матеріали, дифосфіди, тонкі плівки, монокристали, оптичні властивості, діелектрична проникність, неупорядкування, резонансний зв'язок, анізотропія, оптична спектроскопія.

SUMMARY

Shportko, K.V. Phase-change chalcogenide compounds and diphosphides: influence of structure and composition on the optical properties in the IR range. - Qualifying scientific work. Manuscript.

Doctor of Science Thesis in Physics and Mathematics (specialty 01.04.07 - Solid State Physics). - V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2020.

Phase-change chalcogenide materials represent a distinct class of chalcogenide compounds that are characterized by a number of unique properties. These materials demonstrate differences in physical properties between their amorphous and crystalline phases. Unlike other chalcogenide compounds, the crystallization of phase-chalcogenide materials results in the drastic changes in their short-range order. At the same time, the transition from the amorphous to the crystalline phase occurs in less than 100 ns. Such a set of properties of phase-change chalcogenides makes them promising for use in the encoding of the information in binary code, by attributing the logical "0" to amorphous state, and logical "1" - to the crystalline state of phase-change chalcogenides. Phase-change chalcogenides are currently used as functional materials in optical storage devices. They are promising for creating electronic non-volatile memory that will replace the devices used today. The difference in optical properties in the visible range opens the prospects for the use of phase-change chalcogenide compounds in photonics and in the creation of nonvolatile displays.

Tetragonal zinc and cadmium diphosphides are characterized by anisotropy of properties, they are promising functional materials for use in nanoscale and optoelectronics devices, thermal detectors, thermal radiation receivers, and next generation solar cells.

Technology development requires the use of materials with predefined properties. This can be accomplished in several ways: by using new materials or by modifying the properties of known compounds. To expand the scope of phase-change chalcogenides, it is necessary to understand more deeply the physical

causes that cause the difference in their physical properties between the amorphous and crystalline phases. Modification of the properties of functional materials is possible due to changes in their composition and structure. The latter can also be achieved, in particular, by changing the ordering in functional materials. Important trends in the modern development of electronic technology are, in particular, the use of physical phenomena, which are manifested in the interaction of electromagnetic radiation of the infrared range with the surface of functional materials. The influence of structural and dynamic disordering on the optical properties of isotropic amorphous and crystalline materials on the example of phase-change chalcogenide materials and anisotropic crystalline materials on the example of zinc and cadmium diphosphides can be investigated using optical spectroscopy methods.

Thus, understanding the optical properties of phase-change chalcogenide materials and zinc and cadmium diphosphides, possible ways of modifying them, will extend the practical application of these materials.

The current scientific and applied problem of modern solid state physics is investigated, namely: understanding of evolution of optical properties of phase-change chalcogenide materials and diphosphides with changes in their structure and composition. The complex, systematic and consistent investigation of physical regularities and mechanisms of influence of disordering on the optical properties of phase-change chalcogenide materials and zinc and cadmium diphosphides has been carried out in the work.

For the first time, it was shown that the vibrational properties of phase-change Ge-Sb-Te chalcogenides in the amorphous state exhibit compositional dependencies, which are manifested in the dependence of the parameters of optical phonons on the Ge-Sb-Te composition. Phase-exchange chalcogenide materials $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ in the amorphous state were found to exhibit compositional dependencies of vibrational properties. The composite decrement of high-frequency dielectric constant ε_∞ , which is accompanied by an increment of the optical bandwidth E_g in Ge-Sb-Te in the amorphous state, has been determined. Results of

the infrared reflectance spectroscopy in a wide temperature range have determined the composition-dependent effect of structural disorder on the optical properties of phase-change chalcogenide materials $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ in the amorphous state. The obtained compositional dependences make it possible to predict the vibrational properties of other compounds from the GeTe-Sb₂Te₃ line.

It has been shown for the first time that the crystallization of chalcogenide materials $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ is accompanied by a change in the chemical bonding from a covalent to a co-called resonant bonding, which is a special case of a covalent bonding. This type of chemical bonding manifests, in particular, in large values of high-frequency dielectric constant ϵ_∞ , in an increase in the peak value of the imaginary part of the dielectric constant in the range of inter-band transitions of electrons, and in changes in the vibrational properties of phase-change chalcogenides. The influence of structural disorder on the optical properties of phase-change chalcogenides in the crystalline state has been analyzed. It is shown that by varying the degree of structural disorder, one can obtain the predicted optical properties of these compounds over a wide spectral range.

The results presented in this work show that the structural disorder caused by the presence of vacancies causes additional anharmonicity of phonon modes in the crystalline state of phase-change chalcogenides in comparison with their amorphous state. It is shown that the degree of anharmonicity of lattice vibrations in crystalline samples of phase-varying depends on both the concentration of the vacancies and their ordering: the magnitude of the change in the frequency of optical phonons in crystalline samples of phase-change chalcogenides depends on the stoichiometry and temperature of thermal annealing. It is shown that the change in structural disorder also affects the high-frequency dielectric constant ϵ_∞ . The results obtained in the paper indicate that the variation of the structural disorder affects the values of the width of the localized electronic states and the Tauc parameter in the Ge-Sb-Te in the crystalline state. The Tauc parameter assumes higher values in compounds with lower vacancy concentration and in samples with relaxed crystalline structure annealed at higher temperatures. At the same time,

improving the long-range order of Ge-Sb-Te in the crystalline state by reducing the concentration of vacancies or their arranging leads to a decrease in the width of the localized electron states. The results obtained demonstrate the interaction of resonant bonding and structural disorder, namely: the worsening of long-range order reduces the effects of resonant bonding.

The anisotropic effect of thermo-induced disorder on the vibrational properties of zinc and cadmium diphosphides on the basis of results of temperature dependences of the frequencies and relaxation times of optical phonons is demonstrated. The temperature-dependent deformation of the phosphorus chains, which occurs by varying the lengths and bond angles between the phosphorus atoms, is found to cause an additional degree of anharmonicity of the optical phonons corresponding to the vibrations of the phosphorus chains in diphosphides CdP_2 and ZnP_2 . The effect of thermo-induced disorder on the dispersion of surface polaritons $\nu_s(k)$ in zinc and zinc-germanium diphosphide has been demonstrated. It is shown that the anharmonic shift of the phonon frequency, as well as the decrease of their attenuation at low temperatures, affect the dispersion dependence of surface polaritons, the change of the width of the reststrahlen is observed at low temperatures, the shift of the branches of the dispersion dependence, as well as the manifestation of new branches that are not observed at 300 K.

The presence of zinc impurity in CdP_2 has been shown to cause the shift of low-frequency phonon lines in optical spectra that correspond to vibrations of the cation sublattice. It has been shown that increasing the degree of structural disorder by introducing a dopant into the cationic sublattice of cadmium diphosphide leads to a decrease in the lifetime of phonon oscillations in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$. Changing the degree of structural disorder by creating cationic and anionic vacancies in CdP_2 affects the intensity and relaxation time of low- and high-frequency phonon oscillations, respectively. It is proved that changing the degree of structural disorder by introducing impurities and creating cationic and anionic vacancies in cadmium diphosphide leads to an increase in the bandwidth of localized electronic states E_U , as well as a decrease in the Tauc parameter.

Keywords: *phase-change chalcogenide materials, diphosphides, thin films, single crystals, optical properties, dielectric constant, disorder, resonant bonding, anisotropy, optical spectroscopy.*

СПИСОК ОСНОВНИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Baran J., Pasechnik Yu.A., Shportko K.V., Trzebiatowska-Gusowska M., Venger E. Raman and FIR reflection spectroscopy of ZnP_2 and CdP_2 single crystals. *Journal of Molecular Structure*. 2006. Vol. 792–793. P. 239–242.
2. Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Resonant bonding in crystalline phase-change materials. *Nature Materials*. 2008. Vol. 7, No. 8. P. 653–658.
3. Shportko K. V., Pasechnik Yu. A., Wuttig M., Rückamp R., Trukhan V.M. and Haliakovich T.V. Plasmon-phonon contribution in the permittivity of ZnP_2 single crystals in fir at low temperatures. *Vibrational Spectroscopy*. 2009. Vol. 50 No. 2. P. 209–213.
4. Shportko K. V., Rückamp R., Trukhan V. M., Shoukavaya T. V. Reststrahlen of CdP_2 single crystals at low temperatures. *Vibrational Spectroscopy*. 2014. Vol. 73. P. 111–115.
5. Shportko K. V., Izotov A. D., Trukhan V. M., Shelkovaya T. V., and Venger E. F. Effect of temperature on the region of residual rays of CdP_2 and ZnP_2 single crystals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 59, No. 9. P. 986–991.
6. Shportko K., Venger E., Barlas T. Surface polaritons in zinc phosphide. *Spectroscopy (Santa Monica)*. 2015. Vol. 30, No. 2. P. 42–48.
7. Shportko K. V., Venger E. F. Influence of the local structure in phase-change materials on their dielectric permittivity. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10, No.1. P. 33.1-33.4.
8. Shportko K. V. Optical phonon behaviors in ZnGeP_2 single crystals from temperature dependent far-infrared reflectance spectra *Vibrational Spectroscopy*. 2015. Vol. 80. P. 1–5.

9. Shportko K., Ruekamp R., Klym H. CoRa: an innovative software for Raman spectroscopy. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2015. Vol. 7, No. 3 P. 03005.1–03005.7.
10. Shportko K. V., Otto A., Venger E. F. Dispersion of phonon surface polaritons in ZnGeP_2 : anisotropy and temperature impacts *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11, No. 1. P. 76.1–76.7.
11. Shportko K., Barlas T., Venger E., El-Nasser H. and Ponomarenko V. Influence of the temperature on the dispersion of the surface polaritons in Zn_3P_2 - material for the photovoltaic applications. *Current Applied Physics*. 2016. Vol. 16 No. 1. P. 8–11.
12. Shportko K., Shoukavaya T., Trukhan V., Baran J., Starik S., Venger E. The role of ZnP_2 nanoclusters in the vibrational properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ solid solutions. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11. P. 423.1–423.5.
13. Shportko K. V., Rueckamp R., Shoukavaya T. V., Trukhan V. M., El-Nasser H.M., and Venger E.F..Effect of the low temperatures on the Raman active vibrational modes in ZnP_2 and CdP_2 .*Vibrational Spectroscopy*. 2016. Vol. 87.P. 173–181.
14. Shportko K. V. How the phosphorus chains impact on the vibrational properties of diphosphides ZnP_2 and CdP_2 at low temperatures. *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. Vol. 19, No. 4. P. 377–383.
15. Shportko K. V., Barlas T. R., Baran J., Trukhan V. M., Shoukavaya T. V. and Venger E. F. Spectroscopy of the surface polaritons in the $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ solid solutions. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12, No. 1. P. 87.1–87.6.
16. Shportko K., Folker H., Wuttig M. Evidence for resonant bonding in phase-change materials studied by IR spectroscopy. *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2017. Vol. 20, No. 1. P. 69–73.
17. Shportko K., Revutska L., Paiuk O., Baran J., Stronski A., Gubanova A. and Venger E. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous

Ge-As-Se and Ge-Sb-Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy. *Optical Materials*. 2017. Vol. 73. P. 489-496.

18. Shportko K. V. The cation and the anion vacancies in cadmium diphosphide: a NIR-VIS, IR, and Raman study *Vibrational Spectroscopy*. 2017. Vol. 92. P. 230-233.

19. Shportko K., Zalden P., Lindenberg A. M., Rückamp R., Grüninger M. Anharmonicity of the vibrational modes of phase-change materials: A far-infrared, terahertz, and Raman study. *Vibrational Spectroscopy*. 2018. Vol. 95. P. 51–56.

20. Shportko K. V., Venger E. F. Disorder impact on the optical absorption edge of the tetragonal cadmium diphosphide. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9. No. 5. P. 1127-1131.

21. Shportko K. V. Disorder and compositional dependences in Urbach-Martienssen tails in amorphous $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. P. 6030.1-6030.9.

22. Шпортко К. В., Венгер Є.Ф. Оптичні властивості фазозмінних халькогенідів в ІЧ діапазоні. *Наукові вісті КНУ*. 2020. Т. 9, №. 1. С. 61-66.

Розділ в монографії:

23. Shportko K., Wuttig M. Vibrational properties of Ge-Sb-Te phase-change alloys studied by temperature-dependent IR and Raman spectroscopy. Book “Quantum Nano-Photonics”. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Germany: Springer, 2018. P. 377-379.

Матеріали конференцій та наукових семінарів:

24. Shportko K.V., Trzebiatowska-Gusowska M., Venger E.F., Baran J., Pasechnik Yu. A. Raman and FIR reflection spectroscopy of ZnP_2 and CdP_2 single crystals. *VIII International Conference on Molecular Spectroscopy*. September 13-18. 2005. Łądek-Zdrój – Wrocław. Poland. P. 80.

25. Baran J., Pasechnik Yu. A., Shportko K.V., Trzebiatowska-Gusowska M. Advanced dielectric permittivity model of anisotropic single crystals Zn_3P_2 and

ZnGeP₂ in infrared region. *XXVIII European Congress on Molecular Spectroscopy*, September 3-8. 2006. Istanbul. Turkey. P. 267.

26. Shportko K.V., Pasechnik Yu. A., Wuttig M., Rückamp R., Trukhan V.M., Haliakevich T.V. Plasmon-phonon contribution in the permittivity of diphosphides single crystals in FIR at low temperatures. *International Conference "Actual problems of Solid State Physics"*. October 23-26. 2007. Minsk. Belarus. P. 281.

27. Shportko K.V., Rückamp R., Wuttig M., Pasechnik Yu. A., Trukhan V.M., Haliakevich T.V. FTIR and Raman study of A^{II}B^V₂ single crystals at low temperatures. *DPG Meeting*. February 22-26. 2008. Berlin. Germany. P. 406. HL51.9.

28. Shportko K.V., Kremers S., Woda M., Welnic W., Wuttig M. Investigation of the optical properties of phase change alloys by FTIR spectroscopy. *DPG Meeting*. February 22-26. 2008. Berlin. Germany. P. 406. HL51.8.

29. Shportko K., Wuttig M., Venger E. FIR dielectric function of phase change materials for new data storages. *III International Summer School and International Conference "NANOTECHNOLOGY: from fundamental research to innovations"*. August 23-30. 2014. Yaremche-Lviv. Ukraine. P. 28.

30. Shportko K. V., Venger E. F., Maricheva I.L., Trukhan V.M., Shoukavaya T.V. Temperature dependent contribution of the optical phonons in A^{II}B^V₂ and A^{II}B^{IV}C^V₂ single crystals into the dielectric permittivity. *Young scientists' conference on semiconductor physics "Lashkaryov's readings - 2015"*. April 1-3. 2015. Kyiv. Ukraine. P. 12.

31. Shportko K., Wuttig M., Grüninger M., Venger E. Influence of the stoichiometry on Raman spectra of the amorphous phase change alloys for future memory and display applications. *XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. May 11-16. 2015. Yaremche-Lviv. Ukraine. P. 205.

32. Shportko K., Wuttig M. Optical phonons' behaviour in Ge-Sb-Te phase change alloys from the temperature dependent FTIR spectroscopy. *Workshop*

- Nanoelectronic days 2015 "GREEN-IT"*. April 27-30. 2015. Julich. Germany. P. 48.
33. Shportko K.V., Ponomarenko V.V., Venger E.F. IR temperature dependent dielectric permittivity of the diphosphides – materials for the new generation of the infrared solar converters. *III International conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, (NANO-2015). August 26-29. 2015. Lviv. Ukraine. P. 253.
34. Shportko K., Wuttig M. Vibrations properties of Ge-Sb-Te phase change alloys at different temperatures. *III International conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*. (NANO-2015). August 26-29. 2015. Lviv. Ukraine. P. 252.
35. Shportko K. Fingerprints of the resonant bonding on the optical properties of the phase change materials in the IR. *Young scientists' conference on semiconductor physics "Lashkaryov's readings - 2016"*. April 6-8. Kyiv. Ukraine. P. 143.
36. Shportko K., Shoukovaya T., Trukhan V., Baran J., Starik S., Venger E. Concentration dependence of the phonons in the $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ solid solutions studied by IR spectroscopy. *Proceedings of International Conference "Modern Problems of Solid State Physics"*. November 22-25. 2016. Minsk. Belarus. P. 37-39.
37. Shportko K., Wuttig M. Design of the vibrational properties of the phase-change materials for the future memory concepts. *IV International conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, (NANO-2016). August 24-27. 2016. Lviv. Ukraine. P. 225-226.
38. Shportko K. V., Wuttig M., Venger E.F. Temperature dependence of the optical band gap in phase-change materials. *7th Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCSP-7)*. September 26-30. 2016. Dnipro. Ukraine P. 439.
39. Shportko K., Wuttig M., Stronski A., Venger E. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-Sb-Te phase-change chalcogenide alloys. *V International conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, (NANO-2017). August 23-26. 2017. Chernivzi. Ukraine P. 286.

40. Shportko K.V., Shoukavaya T., Trukhan V., Venger E. Impact of the cation and anion vacancies on the optical properties of the tetragonal CdP_2 . *V International conference "Nanotechnology and Nanomaterials", (NANO-2017)*. August 23-26. 2017. Chernivzi. Ukraine. P. 285.
41. Shportko K.V., Revutska L., Paiuk O., Baran J., Wuttig M., Stronski A., Gubanova A., Venger E. Raman studies of compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous chalcogenides Ge-As-Se and Ge-Sb-Te. *E-MRS 2017 Fall Meeting*. September 18-21. 2017. Warsaw, Poland, P. D 11.5.
42. Shportko K. The origin of the IR optical properties of the phase-change chalcogenide alloys. *Young scientists conference on semiconductor physics "Lashkaryov's readings - 2017"*. April 5-7. Kyiv. Ukraine P. 14-15.
43. Shportko K.V. Phase-change chalcogenides: challenges in the IR. *VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-8)*. October 2-4. 2018. Uzhhorod. Ukraine. P. 33-34.
44. Shportko K., Revutska L., Baran J., Stronski A., Venger E. Urbach-Martienssen tails in the IR spectra of amorphous As_xS_y and $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. *E-MRS 2018 Fall Meeting*. September 17-20. 2018. Warsaw. Poland. P. K.14.4.
45. Shportko K.V. Urbach tails in the spectra of amorphous $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. *VI International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018)*. August 27-30. 2018. Kyiv. Ukraine. P. 436.
46. Shportko K., Venger E. The influence of structure on the fluctuations of fundamental absorption edge in $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. *E-MRS 2019 Fall Meeting*. September 16-19. 2019. Warsaw. Poland. P. D8.7.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	18
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	22
ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ.....	33
1.1. Діелектрична проникність функціональних матеріалів	33
1.1.1. Взаємодія електромагнітного випромінювання з фононними коливаннями.....	34
1.1.2. Взаємодія електромагнітного випромінювання з вільними носіями заряду	38
1.1.3. Взаємодія електромагнітного випромінювання з валентними елекtrонами	42
1.1.4. Оптичні властивості твердих тіл в околі краю оптичного поглинання.	43
1.2. Невпорядкування в функціональних матеріалах	46
1.3. Деякі функціональні матеріали для сенсорики та запису інформації	48
1.3.1. Фазозмінні халькогенідні сполуки	48
1.3.2. Дифосфіди цинку та кадмію.....	61
1.4. Висновки до розділу 1.....	75
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗОЗМІННИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ДИФОСФІДІВ	79
2.1. Одержання зразків фазозмінних халькогенідів.....	79
2.1.1 Виготовлення плівок фазозмінних халькогенідів	79
2.1.2 Кристалізація аморфних халькогенідних плівок та вимірювання їх товщини	82
2.2. Одержання зразків дифосфідів	83
2.2.1. Вирощування монокристалів дифосфідів.....	83
2.2.2. Одержання зразків $Cd_xZn_{1-x}P_2$ та зразків CdP_2 з вакансіями фосфору та кадмію.....	85
2.3. Методи дослідження оптичних властивостей.....	86
2.3.1. Установка для вимірювання ІЧ спектрів	86

2.3.2. Методологія вимірювання спектрів ІЧ відбивання, як функції температури зразка.....	91
2.3.3. Вимірювання еліпсометричних спектрів.....	96
2.3.4. Вимірювання спектрів КРС в широкому діапазоні температур	97
2.3.5. Математичний аналіз спектрів ІЧ відбивання та еліпсометричних спектрів.....	103
2.3.6. Математичний аналіз спектрів КРС	105
2.4. Висновки до розділу 2	112

РОЗДІЛ 3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗОЗМІННИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ В АМОРФНОМУ СТАНІ В ІЧ ДІАПАЗОНІ

Ошибка! Закладка не определена.

3.1. Композиційні залежності оптичних властивостей фазозмінних халькогенідів в аморфному стані..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1.1. Композиційні залежності коливальних властивостей аморфних $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ сполук

Ошибка! Закладка не определена.

3.1.2. Композиційні залежності оптичних властивостей аморфних $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ сполук в середньому ІЧ діапазоні

Ошибка! Закладка не определена.

3.2. Дослідження впливу неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідів в аморфному стані

Ошибка! Закладка не определена.

3.2.1. Вплив динамічного неупорядкування на коливальні властивості фазозмінних халькогенідів $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані.....

Ошибка! Закладка не определена.

3.2.2. Вплив температури на високочастотну діелектричну проникність фазозмінних халькогенідів $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані.....

Ошибка! Закладка не определена.

3.2.3. Вплив температури на дисперсію показника поглинання вище краю оптичного поглинання в фазозмінних халькогенідах $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані.....

Ошибка! Закладка не определена.

3.2.4. Вплив температури на дисперсію показника поглинання нижче краю оптичного поглинання в фазозмінних халькогенідах $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані.....

Ошибка! Закладка не определена.

3.2.5. Аналіз температурних залежностей ширини оптичної забороненої зони та енергії Урбаха в фазозмінних халькогенідах $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ в аморфному стані.....**Ошибка! Закладка не определена.**

3.3. Висновки до розділу 3.....**Ошибка! Закладка не определена.**

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗОЗМІННИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ В ІЧ ДІАПАЗОНІ.....**Ошибка! Закладка не определена.**

4.1. Вплив резонансного ковалентного зв'язку в фазозмінних халькогенідах в кристалічному стані на їхні оптичні властивості**Ошибка! Закладка не определена.**

4.1.1. Дисперсія діелектричної функції кристалічних халькогенідів змінної фази в середньому ІЧ діапазоні.....**Ошибка! Закладка не определена.**

4.1.2. Дисперсія діелектричної функції фазозмінних халькогенідів в кристалічному стані в області міжзонних переходів електронів **Ошибка! Закладка не определена.**

4.1.3. Резонансний ковалентний зв'язок в фазозмінних халькогенідах в кристалічному стані**Ошибка! Закладка не определена.**

4.1.4. Коливальні властивості фазозмінних халькогенідів в кристалічному стані.....**Ошибка! Закладка не определена.**

4.2. Вивчення впливу неупорядкування на ангармонізм фононних коливань в фазозмінних халькогенідах в кристалічному стані**Ошибка! Закладка не определена.**

4.3. Дослідження впливу вільних носіїв заряду на діелектричну функцію фазозмінних халькогенідів в широкому температурному діапазоні .. **Ошибка! Закладка не определена.**

4.4. Дослідження впливу неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідів в околі краю оптичного поглинання **Ошибка! Закладка не определена.**

4.5. Висновки до розділу 4.....**Ошибка! Закладка не определена.**

РОЗДІЛ 5. ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМОІНДУКОВАНОГО НЕУПОРЯДКУВАННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНИХ ТА ПОТРІЙНИХ ДИФОСФІДІВ.....**Ошибка! Закладка не определена.**

5.1. Вплив низьких температур на КРС-активні коливальні моди в ZnP_2 і CdP_2 **Ошибка! Закладка не определена.**

5.2. Вплив анізотропії на ІЧ-активні фоони в подвійних дифосфідах ZnP_2 and CdP_2 при низьких температурах.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.3. Вплив анізотропії та температури на коливальні властивості монокристалів потрійного цинк-германій дифосфіда ZnGeP_2	Ошибка! Закладка не определена.
5.4. Вплив динамічного неупорядкування на дисперсію поверхневих поляритонів в Zn_3P_2	Ошибка! Закладка не определена.
5.5. Вплив анізотропії та динамічного неупорядкування на дисперсію поверхневих поляритонів в ZnGeP_2	Ошибка! Закладка не определена.
5.6. Висновки розділу 5	Ошибка! Закладка не определена.
РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРНОГО НЕУПОРЯДКУВАННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ДИФОСФІДІВ	Ошибка! Закладка не определена.
6.1.1. Вплив легування Zn на коливальні властивості твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2$	Ошибка! Закладка не определена.
6.1.2. Спектроскопія поверхневих поляритонів в твердих розчинах $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2$	Ошибка! Закладка не определена.
6.1.3. Вплив домішок Zn на край оптичного поглинання в $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2$	Ошибка! Закладка не определена.
6.2. Вивчення впливу вакансій катіонної та аніонної підґраток на властивості дифосфіду кадмію	Ошибка! Закладка не определена.
6.2.1. Коливальні властивості дифосфіду кадмію при наявності катіонних та аніонних вакансій.....	Ошибка! Закладка не определена.
6.2.2. Вплив вакансій кадмію та фосфору на оптичні властивості CdP_2 в околі краю оптичного поглинання	Ошибка! Закладка не определена.
6.3. Висновки до розділу 6	Ошибка! Закладка не определена.
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	Ошибка! Закладка не определена.
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	Ошибка! Закладка не определена.
ДОДАТКИ.....	Ошибка! Закладка не определена.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РФС – рентгенівська флуоресцентна спектроскопія;

УФ – ультрафіолетовий;

ІЧ – інфрачервоний;

ППВВ – порушене повне внутрішнє відбивання;

ФЗМ – фазозмінні матеріали;

КРС – комбінаційне розсіювання світла;

ПП – поверхневі поляритони.

ВСТУП

Актуальність теми

Розвиток сучасних цифрових технологій ставить вимоги до новітніх пристроїв пам'яті. Серед цих вимог – щільність запису даних, швидкість зчитування та запису, довговічність та стабільність, а також низьке споживання енергії. Особливо актуальним лишається питання створення так званого універсального запам'ятовуючого пристрою, який, будучи енергонезалежним, водночас мав би достатньо високу швидкість зчитування та запису, а також відповідав би і іншим вище наведеним вимогам. Створення такого пристрою вимагає використання відповідних функціональних матеріалів. Розвиток фотоніки, в якому за останнє десятиліття було досягнуто значного прогресу, пояснюється тим, що передача інформації оптичними засобами матиме майже необмежену пропускну здатність та можливість мультиплексування. Одним із напрямів у створенні енергонезалежних пристроїв збереження графічної інформації є використання тонкоплівкової оптики для передачі гами кольорів. Використання тонких плівок високопоглинаючих матеріалів, уможливорює утворювати яскраві кольори. Технологія тонкоплівкової оптики використовує принцип модуляції набором тонких плівок: одним зі варіантів є зміна оптичних властивостей матеріалу плівки у наборі без зміни товщини плівки. Розвиток цих технологій затребуваний у, зокрема, створенні новітніх дисплеїв, електронного паперу, тощо. Протягом останніх років спостерігається зростання інтересу до відновлювальної енергетики, що, в свою чергу, стимулює дослідження в напрямку отримання дешевої сонячної електроенергії. Для вирішення цієї задачі необхідно здійснити прорив у нових напівпровідних матеріалах з прямозонними переходами, оскільки матеріали, які використовуються в фотовольтаїці в теперішній час, демонструють ряд технологічних та безпекових обмежень.

Успішне розв'язання вище наведених задач можливе шляхом використання новітніх матеріалів та (або) шляхом модифікації властивостей матеріалів. Халькогенідні фазозмінні матеріали використовуються в якості функціонального матеріалу в оптичних пристроях пам'яті. Вони є перспективними для створення універсальних енергонезалежних запам'ятовуючих пристроїв, а також мають потенціал для застосувань в фотоніці. Дифосфіди цинку та кадмію є перспективними матеріалами сенсорики та оптоелектроніки. Вони також можуть бути застосовані у фотовольтаїці.

Важливими напрямками сучасного розвитку електронної техніки є, зокрема, використання фізичних явищ, які проявляються при взаємодії електромагнітного випромінювання ІЧ діапазону з поверхнею функціональних матеріалів. Модифікація властивостей функціональних матеріалів можлива, зокрема, завдяки неупорядкуванню в них. Вплив структурного та динамічного неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів цинку та кадмію може бути досліджений з використанням методів оптичної спектроскопії. Таким чином, розуміння оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів цинку та кадмію та можливих шляхів їх модифікування розширить практичне застосування цих матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертація виконана відповідно до робочого плану відділу «Фізики і технології напівпровідникових структур та сенсорних систем» Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ). Здобувач брав участь у виконанні таких держбюджетних науково-дослідних робіт, а також міжнародних наукових проектів:

- науково-дослідна тема “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих нанокompозитах і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (№ д/р 0116U002626, 2016-2020 рр., виконавець);

- індивідуальний грант Німецької служби академічних обмінів на виконання проекту «Оптичні властивості монокристалів дифосфідів» («Optical properties of diphosphide single crystals») в університеті «Рейн-Вестфальська вища технічна школа» (Німеччина, 2006-2007 рр.).
- індивідуальний грант Німецької служби академічних обмінів на виконання проекту «Дослідження оптичної провідності фазозмінних матеріалів для енергонезалежної пам'яті» («Investigation of the Optical conductivity of the Phase Change Materials for nonvolatile memories») в університеті «Рейн-Вестфальська вища технічна школа» (Німеччина, 2011 р.).
- індивідуальний грант Німецької служби академічних обмінів на виконання проекту «Вивчення стабільності аморфної фази фазозмінних матеріалів для енергонезалежної пам'яті та новітніх дисплеїв» («Investigation of the stability of the amorphous state of the Phase Change Materials for non-volatile memories and smart displays») в університеті «Рейн-Вестфальська вища технічна школа» (Німеччина, 2015 р.).
- індивідуальний грант Німецької служби академічних обмінів на виконання проекту «Дослідження зумовленого неупорядкуванням контрасту оптичних властивостей епітаксціальних тонких плівок $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ » («Investigation of the disorder-driven contrast in the optical properties of epitaxial $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ films») в Інституті модифікування поверхні ім. Г. Ляйбніца (Німеччина, 2019 р.).

Мета і завдання дисертації

Мета роботи полягає у дослідженні еволюції оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів зі зміною їх структури та складу, а також у встановленні фізичних закономірностей впливу неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів цинку та кадмію.

Фазозмінні халькогенідні матеріали $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ демонструють відмінності у властивостях між аморфним та кристалічним станом, з іншого боку, кристалічний стан цих сполук характеризується високим ступенем

структурного невпорядкування. Монокристали дифосфідів цинку та кадмію характеризуються анізотропією оптичних властивостей, завдяки наявності в них ланцюгів, утворених атомами фосфору.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі наукові **завдання**:

- дослідити композиційні залежності коливальних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в аморфному стані;
- вивчити вплив статичного та динамічного невпорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в аморфному стані;
- визначити фізичний механізм, який пояснює контраст оптичних властивостей аморфного та кристалічного стану фазозмінних халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в середньому ІЧ діапазоні;
- дослідити вплив невпорядкування на ангармонізм фононних коливань, внесок вільних носіїв заряду у діелектричну функцію та на флуктуації поглинання околі краю оптичного поглинання в фазозмінних халькогенідних матеріалах в кристалічному стані;
- вивчити вплив динамічного (термоіндукованого) невпорядкування на оптичні властивості дифосфідів цинку та кадмію;
- дослідити вплив структурного невпорядкування на коливальні властивості, на поверхневі поляритони та на флуктуації поглинання околі краю оптичного поглинання дифосфіду кадмію.

Об'єкт дослідження - процеси взаємодії ІЧ випромінювання з поверхнею функціональних напівпровідникових матеріалів у формі тонких плівок та монокристалів, а також вплив динамічного та статичного невпорядкування на ці процеси.

Предмет дослідження - тонкі плівки фазозмінних халькогенідних матеріалів та монокристали дифосфідів цинку та кадмію.

Методи досліджень

Для розв'язання поставлених завдань та досягнення кінцевої мети роботи проведено комплексно-систематичні дослідження із залученням *оптичної*

спектроскопії як базового методу вивчення оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів та дифосфідів цинку та кадмію у варіанті спектроскопії ІЧ відбивання та пропускання, спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ), спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС). Для дослідження ефектів динамічного неупорядкування було використано температурно-залежні спектроскопію ІЧ відбивання та КРС. Для отримання зразків фазозмінних халькогенідних матеріалів у вигляді тонких плівок, було використано метод магнетронного напылення. Аналіз та опрацювання результатів вимірювань проведено з використанням сучасного програмного забезпечення.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше встановленні фізичні закономірності та механізми впливу структури, складу та неупорядкування на оптичні властивості фазозмінних халькогенідних матеріалів у аморфному та кристалічному станах та монокристалів дифосфідів цинку та кадмію.

В роботі вперше:

1. отримано композиційні залежності коливальних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в аморфному стані, які проявляються в залежності параметрів ІЧ- та КРС-активних фононів від композиції $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$. Визначено способи передбачення коливальних властивостей інших сполук псевдо-бінарного ряду GeTe-Sb₂Te₃;
2. визначено вплив структурного та термоіндукованого неупорядкування на оптичні властивості халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в аморфному стані шляхом дослідження композиційних залежностей оптичних властивостей в околі краю оптичного поглинання;
3. показано, що при кристалізації халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te відбувається зміна типу хімічного зв'язку з ковалентного на резонансний зв'язок, який є окремим випадком ковалентного зв'язку, при утворенні якого відбувається делокалізація електронів для утворення *p*-зв'язків по напрямках *x*, *y* та *z*. Визначено вплив резонансного зв'язку на оптичні властивості Ge-

Sb-Te в кристалічному стані, який, зокрема, проявляється у великих значеннях оптичної діелектричної проникності, зростанні пікового значення уявної частини діелектричної проникності в діапазоні міжзонних переходів електронів, а також у зміні коливальних властивостей;

4. показано, що ІЧ- та КРС- активні фонони в фазозмінних халькогенідних матеріалах Ge-Sb-Te в кристалічному стані демонструють додатковий ступінь ангармонізму, який проявляється в температурній залежності їх частот, яка є більш інтенсивною в порівнянні з аналогічними залежностями для аморфного стану цих матеріалів. Визначено вплив зміни ступеня структурного неупорядкування при зміні концентрації вакансій та їх упорядкування, на ступінь ангармонізму фононів в фазозмінних халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в кристалічному стані;

5. визначено зміни високочастотної діелектричної сталої та внеску вільних носіїв заряду в діелектричну проникність фазозмінних халькогенідних матеріалів Ge-Sb-Te в кристалічному стані, спричинені змінами структурного неупорядкування. Поліпшення дальнього порядку в цих матеріалах призводить до зростання значень високочастотної діелектричної сталої та збільшення внеску вільних носіїв заряду в їхню діелектричну проникність;

6. показано, що зміна концентрації вакансій та їх упорядкування впливають на ширину локалізованих електронних станів та значення параметра Тауца. Зокрема, зростання значень параметру Тауца безпосередньо засвідчує поліпшення якості ближнього порядку в фазозмінних халькогенідних матеріалах Ge-Sb-Te в кристалічному стані;

7. Вперше показано, що вплив термоіндукованого неупорядкування на коливальні властивості монокристалів дифосфідів цинку та кадмію носить анізотропний характер, який проявляється в додатковому ангармонізмі ІЧ- та КРС- активних фононних коливань, які відповідають коливанням фосфорних ланцюгів;

8. визначено вплив неупорядкування на дисперсійні залежності фононних ПП в монокристалах дифосфідів. Показано, що термоніндуковане та

структурне невпорядкування призводить до зсуву гілок дисперсійних залежностей ПП в монокристалах дифосфідів цинку та кадмію;

9. виявлено вплив структурного невпорядкування на коливальні властивості та на флуктуації поглинання в околі краю оптичного поглинання монокристалів дифосфиду кадмію. Показано, що зміна величини структурного невпорядкування, яка досягається шляхом створення вакансій або введення домішки, впливає на характеристики ІЧ- та КРС-активних фононів. Зміни величини структурного невпорядкування відображаються в зміні величини параметра Тауца та призводять до збільшення ширини локалізованих станів електронів.

Практичне значення одержаних результатів визначається комплексним підходом до розуміння оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних сполук та дифосфідів та виявленими можливостями змінювати ці властивості шляхом зміни структури та складу.

Результати, одержані методами оптичної спектроскопії, створюють наукове підґрунтя для створення електронної пам'яті на основі фазозмінних халькогенідних матеріалів, використовуючи контраст фізичних властивостей їх аморфного та кристалічного стану. Дослідження композиційних залежностей оптичних властивостей фазозмінних халькогенідних матеріалів в аморфному стані дає змогу передбачати оптичні властивості багатьох інших матеріалів цього класу, що, в свою чергу, надає можливість вибору оптимального матеріалу з властивостями, які задовольняють вимоги щодо стабільності та величини контрасту властивостей з відповідним кристалічним станом. Результати щодо впливу невпорядкування на оптичні властивості кристалічного стану фазозмінних халькогенідних матеріалів дають можливість отримання наперед передбачуваних властивостей цих матеріалів.

Таким чином, проведені дослідження дають змогу відібрати фазозмінні халькогенідні матеріали для застосування як активних елементів в приладах фотоніки та плазмоніки, а саме в фотонних чіпах, нанодисплеях нового покоління, «розумному» склі.

Отримані результати щодо анізотропного впливу динамічного неупорядкування на оптичні властивості дифосфідів цинку та кадмію дозволяють розширити використання цих матеріалів у фотовольтаїці для створення тонкоплівкових сонячних елементів, різноманітних приладів сенсорики та оптоелектроніки. Виявлені закономірності у впливі статичного неупорядкування на оптичні властивості дифосфідів цинку та кадмію створюють наукове підґрунтя для розширення їх функціональності за рахунок введення домішок або вакансій.

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим консультантом здобувачем здійснено вибір наукового напрямку досліджень, запропоновано мету та завдання роботи, вибрано об'єкт і предмет досліджень.

Безпосередньо дисертантом одержано основні результати дисертаційної роботи, здійснено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних щодо дослідження оптичних властивостей функціональних матеріалів.

Основні результати дисертації висвітлено в **46** наукових працях, серед яких **22 статті** у наукових фахових виданнях України та інших держав, з них 4 статті одноосібні, 19 статей – в реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus; **1 розділ** в закордонній монографії видавництва Springer (індексується наукометричними базами); **23 публікації** у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Роботи [86, 163, 196, 237] виконані автором особисто. У спільних працях за матеріалами дисертації автору належить постановка і обґрунтування задачі, вибір методик дослідження, проведення низки вимірювань, аналіз експериментальних результатів, їхнє узагальнення, інтерпретація, формулювання висновків та підготовка текстів публікацій.

Принципові положення, що виносяться на захист, висновки до роботи та тексти спільних публікацій підготовлені автором особисто.

Достовірність результатів забезпечена сучасним рівнем експериментальної техніки, яка використовувалася для проведення

досліджень, відтворюваністю одержаних результатів, використанням апробованих теоретичних підходів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень представлялися та обговорювалися на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, семінарах та школах, серед яких особисто здобувачем у формі усних та стендових доповідей: VIII International Conference on Molecular Spectroscopy (Ladek Zdroj, Poland, 13-18.09.2005), XXVIII European Congress on Molecular Spectroscopy (Istanbul, Turkey: 3-8.09.2006), International Conference “Actual problems of Solid State Physics”, (Minsk Belarus, 23-26.10.2007), Spring Meeting of the German Physical Society (DPG) (Berlin, Germany, 25-29.02.2008), III International Summer School for young scientists “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” (Yaremche-Lviv, Ukraine: 23-30.08.2014), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2015» (Київ, Україна: 1-03.04.2015), XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Yaremche, Ukraine: 11-16.06.2015), Workshop Nanoelectronic days 2015 “GREEN-IT“, (Julich, Germany: 27-30.04.2015), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2015” NANO-2015 (Lviv, Ukraine: 26-29.08.2015), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2016» (Київ, Україна: 6-8.04.2016), International Conference “Actual problems of Solid State Physics”, (Minsk Belarus, 22-25.11.2016), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2016” NANO-2016 (Lviv, Ukraine: 26-29.09.2016), Сьомій всеукраїнській конференції з фізики напівпровідників (USCSP-7) (Дніпро, Україна: 26-30 вересня 2016), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2017” NANO-2017 (Chernivzi, Ukraine: 23-26.08.2017), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Quantum Nano-Photonics” (Erice, Sicily, Italy: 20.07-4.08.2017), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2017» (Київ, Україна: 5-7.04.2017), E-MRS 2017 Fall Meeting (Warsaw, Poland: 18-

21.09.2017), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2018” NANO-2018 (Kyiv, Ukraine: 27-30.08.2018), E-MRS 2018 Fall Meeting (Warsaw, Poland: 17-20.09.2018), Восьмій всеукраїнській конференції з фізики напівпровідників (USCSP-8) (Ужгород, Україна: 2-4 жовтня 2018), E-MRS 2019 Fall Meeting (Warsaw, Poland: 16-19.09.2019).

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури із 242 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 370 сторінок, із них 324 сторінки основного тексту, 168 рисунків та 34 таблиці, а також список літератури на 24 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

1.1. Діелектрична проникність функціональних матеріалів

Взаємодія світла з речовиною макроскопічно описується діелектричною функцією згідно рівнянь Максвелла. Діелектрична функція визначає реакцію речовини на зовнішнє збудження у вигляді електромагнітного поля E через поляризацію P :

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \quad (1.1)$$

де ε_0 - діелектрична константа вакууму, χ - діелектрична сприйнятливість, яка пов'язана з діелектричною функцією, співвідношенням:

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (1.2)$$

Діелектрична функція, як і діелектрична сприйнятливість, є тензором другого порядку, залежним від частоти, який може бути представлений як комплексний скаляр для ізотропних матеріалів, в наступному вигляді:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu). \quad (1.3)$$

Дійсна та уявна частини діелектричної функції пов'язані між собою співвідношеннями Крамерса-Кроніга:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu' \varepsilon_2(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\nu') - \varepsilon_1(\infty)}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (1.5)$$

отже, з вимірювання реальної чи уявної частини $\varepsilon(\nu)$ можна обчислити іншу частину. Діелектрична функція пов'язана з комплексним показником заломлення наступним чином:

$$n(\nu) = n + ik = \sqrt{\varepsilon(\nu)}, \quad (1.6)$$

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1, \quad (1.7)$$

$$2nk = \varepsilon_2. \quad (1.8)$$

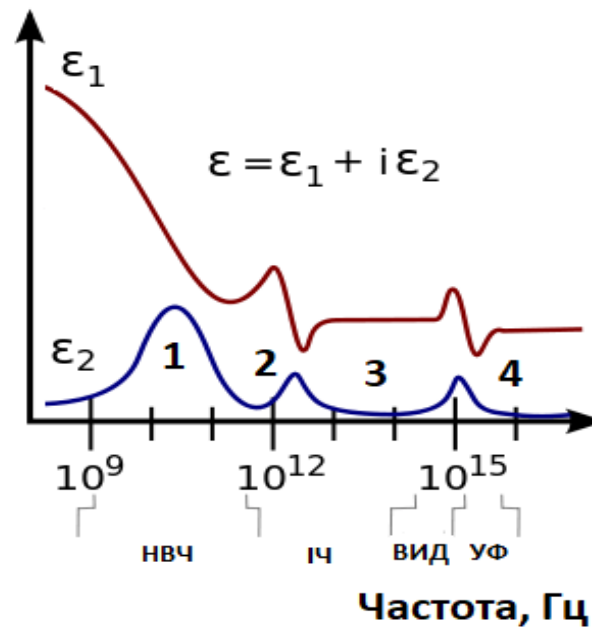


Рис. 1.1. Схематичне зображення дисперсії дійсної та уявної частин діелектричної функції. 1- внесок вільних носіїв заряду, 2- внесок коливань решітки, 3- внесок за рахунок зміщення валентних електронів, 4 – внесок міжзонних переходів електронів.

На діелектричну функцію функціональних матеріалів і на їхні оптичні властивості впливають такі процеси, як показано на рис.1.1:

- поглинання вільними носіями заряду,
- збудження коливань ґратки,
- поляризація атомів шляхом зміщенням валентних електронів,
- міжзонні переходи електронів.

Механізми цих процесів будуть детально розглянуті в наступних параграфах цього розділу.

1.1.1. Взаємодія електромагнітного випромінювання з фононними коливаннями

Квазічастинки, що відповідають коливанням атомної решітки в кристалічних матеріалах, називаються фононами, частина яких може взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням. Загалом, фонони бувають

акустичними та оптичними. Акустичні фонони мають енергію менше меВ і відповідають зміщенню обох атомів в одному напрямку. В той час, як оптичні фонони мають більшу енергію (як правило, порядку 1–100 меВ) і відповідають коливанням атомів у протилежних напрямках. Обидва типи фононів мають поздовжні моди (коливання відбуваються в напрямку їх поширення, з частотою ν_{LO} у випадку поздовжнього оптичного (LO) фонону) і поперечні моди (коливання відбуваються перпендикулярно напрямку поширення з ν_{TO} для поперечних оптичних (TO) фононів). Для неполярних матеріалів, таких як кремній, поздовжні та поперечні фонони є виродженими та ІЧ неактивними, отже, вони не відіграють значної ролі в діелектричній проникності в ІЧ діапазоні. Однак, для полярних матеріалів, таких як GaN та SiC, такі коливання призводять до поділу заряду, індукуючи енергетичний поділ між фононами TO та LO, при цьому поздовжні моди зміщуються до більш високих енергій відносно поперечних мод. Крім того, це забезпечує чисту поляризацію фонону TO, завдяки чому він взаємодіє зі світлом.

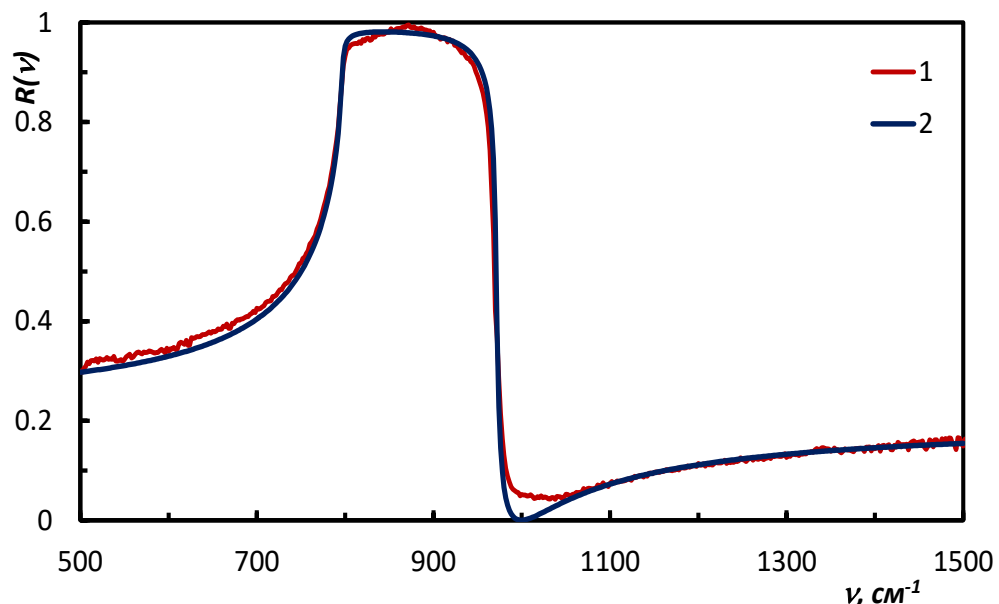


Рис. 1.2. Спектри ІЧ відбивання монокристала SiC в області фононних коливань. 1- експериментальний спектр, 2- спектр відбивання, розрахований з використанням моделі діелектричної проникності (1.9).

Таким чином, резонансне поглинання світла призводить до когерентного коливання іонних зарядів на ґратці (оптичному фононі), протилежному за

фазою електромагнітного поля падаючого випромінювання. Тому, як і у випадку вільних носіїв в металі або сильно легovanому напівпровіднику, утворюється екрануюче поле, що відбиває падаюче світло, як показано на рис. 1.2 на прикладі спектру відбивання SiC. Відповідно, це призводить до того, що в цій спектральній ділянці, яка носить назву області залишкових променів, реальна частина проникності стане негативною.

Математично внесок фононів в діелектричну проникність описується наступною моделлю, функціональна форма якої показана на рис. 1.2 для SiC:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} \frac{\nu_{LO}^2 - \nu^2 - i\gamma_{LO}\nu}{\nu_{TO}^2 - \nu^2 - i\gamma_{TO}\nu}, \quad (1.9)$$

де, ν_{LO} та ν_{TO} відповідають частотам поздовжніх та поперечних фононних мод, кожна з яких також має характерний час розсіювання τ , якому відповідають коефіцієнти затухання γ_{LO} та γ_{TO} , а ε_{∞} є високочастотною діелектричною проникністю.

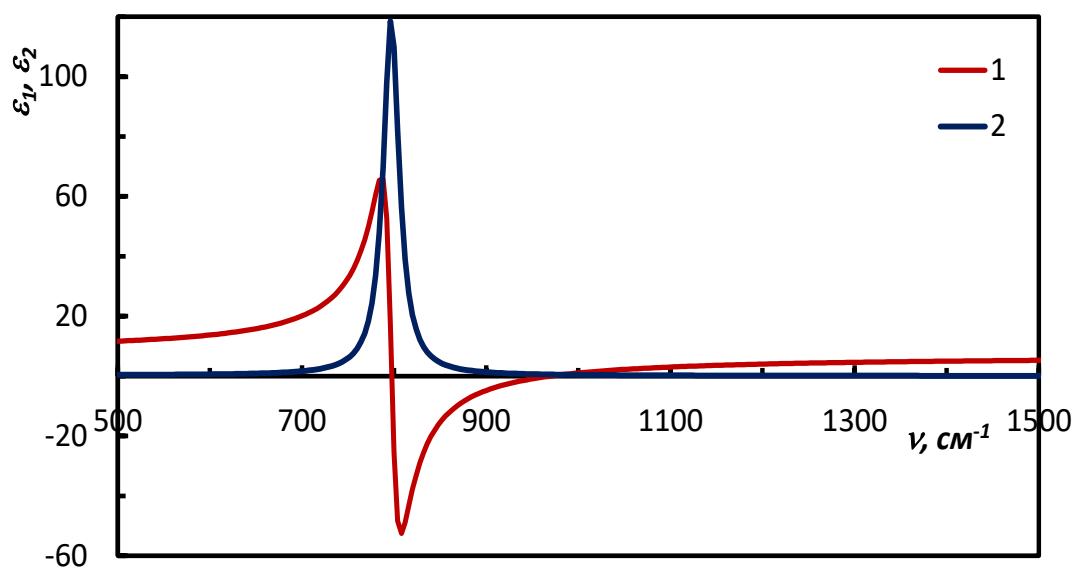


Рис. 1.3. Діелектрична проникність монокристала SiC в області фононних коливань, розрахована з використанням моделі діелектричної проникності (1.9): 1- дійсна частина, 2- уявна частина.

Також, у випадку декількох фононних мод $\varepsilon(\nu)$ запишеться в наступній

формі, що враховує адитивний внесок фононів:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{S_j}{\nu_j^2 - \nu^2 - i\gamma_j \nu}, \quad (1.10)$$

де ν_j , γ_j , S_j – частота, коефіцієнт затухання та сила ($\varepsilon_0 = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N S_j$) j -того осцилятора. Таким чином, адитивна модель описує діелектричну проникність системи як сукупність класичних невзаємодіючих гармонічних осциляторів.

Ефективним зарядом Борна (Z^*) називається коефіцієнт пропорційності між зміною макроскопічної поляризації в одному напрямку, викликаною атомним переміщенням в перпендикулярному напрямку, в умовах відсутності зовнішнього поля. Ефективний заряд Борна часто використовують для визначення зв'язку між оптичними фононами та електричними полями, який відповідає за LO-TO розщеплення оптичного фонону у полярних кристалах. Розглянемо, як отримати ефективний заряд Борна з макроскопічних властивостей.

Діелектрична сприйнятливість χ_e пов'язує між собою напруженість електричного поля \mathbf{E} та діелектричну поляризацію \mathbf{P} наступним чином:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}. \quad (1.11)$$

Діелектрична проникність та діелектрична сприйнятливість співвідносяться:

$$\chi_e = \varepsilon_0 - 1. \quad (1.12)$$

У випадку моделювання внеску ІЧ-активного фонона в діелектричну проникність у вигляді гармонічного осцилятора Лоренца, діелектрична сприйнятливість набуде вигляду:

$$\chi(\nu) = \frac{\Delta \varepsilon \nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2 - i\gamma \nu}, \quad (1.13)$$

де ν_0 – частота фонона, γ – коефіцієнт затухання фонона, а $\Delta \varepsilon$ – сила осцилятора, що визначає його внесок в високочастотну діелектричну сталу. В цьому виразі чисельник пов'язаний з поперечним ефективним зарядом q_T , що бере участь у фононному коливанні, наступним чином:

$$\Delta \epsilon v_0^2 = \frac{q_T^2}{\epsilon_0 \mu V} = \Omega_p^2, \quad (1.14)$$

де Ω_p – частота плазми, N/V - щільність осциляторів, ϵ_0 – діелектрична стала, μ - зведена маса. Частоту плазми можна експериментально визначити з реальної частини оптичної провідності σ_I :

$$\Omega_p^2 = \frac{2}{\pi \epsilon_0} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma_1(\nu) d\nu. \quad (1.15)$$

В цьому рівнянні необхідно приймати до уваги лише внесок фононів, в той час, як внесок вільних носіїв заряду або інший внесок електронів необхідно відняти. Припустимо, що всі атоми кількістю n_k є одного виду (з масою m_k) і мають однаковий динамічний заряд, то ефективний заряд Борна Z_k^* атомів, буде пов'язаний з оптичною провідністю рівнянням:

$$\sum_k \frac{n_k Z_k^{*2}}{m_k} = \frac{2V}{\pi} \int \sigma_1(\nu) d\nu, \quad (1.16)$$

де V - об'єм, зайнятий усіма атомами у лівій частині рівняння. Ефективний заряд Борна також узгоджується з нейтральністю заряду:

$$\sum_k n_k Z_k^* = 0. \quad (1.17)$$

Використовуючи рівняння (1.16), можна визначити ефективні заряди Борна в ізотропних бінарних сполуках.

1.1.2. Взаємодія електромагнітного випромінювання з вільними носіями заряду

Вільні носії заряду можливо в напівпровідникк ввести шляхом включення дефектів та (або) домішок в кристалічну ґратку. Це досягається, зокрема, шляхом легування. Наприклад, фосфор або бор можуть вводитися в кремній для досягнення цього ефекту. У випадку з першим один надлишковий електрон на атом фосфору призводить до появи смуги донорних рівнів, які розташовані трохи нижче краю зони провідності, і може мати достатню кількість носіїв заряду для заселення смуги провідності зі значно меншими тепловими енергіями. Аналогічним чином, при введенні домішок бору, в

якому є один валентний електрон, також відбувається поява смуги порожніх акцепторних станів трохи вище валентної зони. Заселення цих акцепторних станів відбувається за рахунок валентних електронів. Це робить можливим електронні переходи, такі як переходи між валентною зоною та донорними рівнями, акцепторними та донорними рівнями, акцепторними рівнями та зоною провідності, які спричинюючи сильне поглинання, утворюють відповідний пік у дисперсії уявної частини діелектричної проникності.

Наявність вільних носіїв заряду також має суттєвий вплив на діелектричну функцію в спектральних областях, віддалених від забороненої зони. Це впливає з локального екрануючого поля, яке виникає, коли електрони з щільністю n стимулюють рухатися когерентно, утворюючи в такий спосіб плазму на тлі позитивних іонів (або діркову плазму на тлі негативних іонів). Вільні носії заряду реагують на падаючі електромагнітні поля когерентним коливанням поза фазою з полем, відбиваючи падаюче випромінювання. Це явище чітко визначається формалізмом Друде в наступному вигляді:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.18)$$

де ω_p - плазмова частота, яка визначається як $\omega_p^2 = ne^2/\varepsilon_0 m_e$ (n - концентрація носіїв, m_e - маса електрона, e - заряд електрона), і ε_{∞} - високочастотна діелектрична проникність, γ є коефіцієнтом загасання коливань вільних носіїв заряду. Плазмова частота визначає верхню межу частот падаючого випромінювання, на які вільні носії можуть реагувати, тобто ефективно його екранувати, що супроводжується високою відбивною здатністю. Отже, на частотах нижче ω_p реальна частина проникності є негативною, що свідчить про непроникнення електромагнітної хвилі в матеріал. Коефіцієнт загасання γ визначається розсіюванням вільних носіїв заряду іншими електронами, дефектами чи фононами з часом розсіювання $\tau = 1 / \gamma$.

Оксид цинку є чудовим прикладом прояву взаємодії вільних носіїв заряду з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні. Легований ZnO є

типовим напівпровідниковим матеріалом, що відноситься до класу так званих прозорих провідних оксидів.

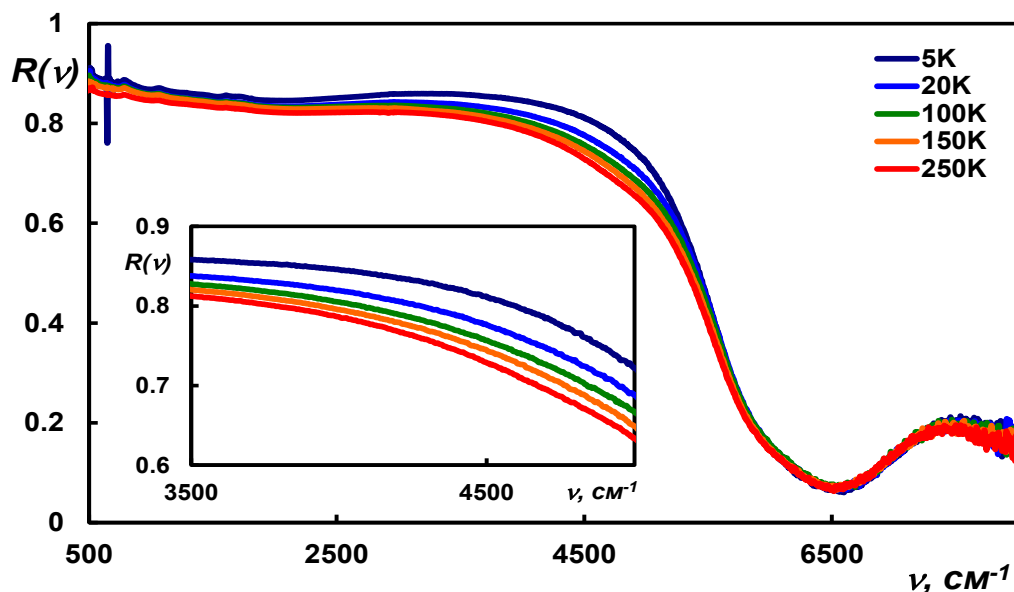


Рис. 1.4. Спектри відбивання тонких плівок ZnO при різних температурах демонструють зміну плазмового внеску в діелектричну проникність при зміні температури зразка.

Для нього характерним є те, що він максимально прозорий в оптично видимому діапазоні, але, тим не менш, має достатньо високу провідність. Таким чином, він може використовуватися як контактний матеріал в сонячних елементах або дисплеях. Зазвичай ці властивості: прозорість та провідність взаємно виключені, оскільки зазвичай вільні носії заряду для провідників у видимому спектральному діапазоні домінують над оптичними властивостями, що, як правило, призводить до високого значення коефіцієнта відбивання.

У ZnO p -рівень кисню заповнюється, а s -рівень цинку спорожняється під час утворення хімічного зв'язку. Завдяки легуванню окремі електрони донорів займають стани, які відповідають порожнього s -рівню цинку і сильно делокалізовані. Завдяки високій мобільності цих вільних носіїв заряду легований ZnO має достатньо високу провідність. Водночас щільність носіїв заряду досить мала, що матеріал у видимому спектральному діапазоні достатньо прозорий.

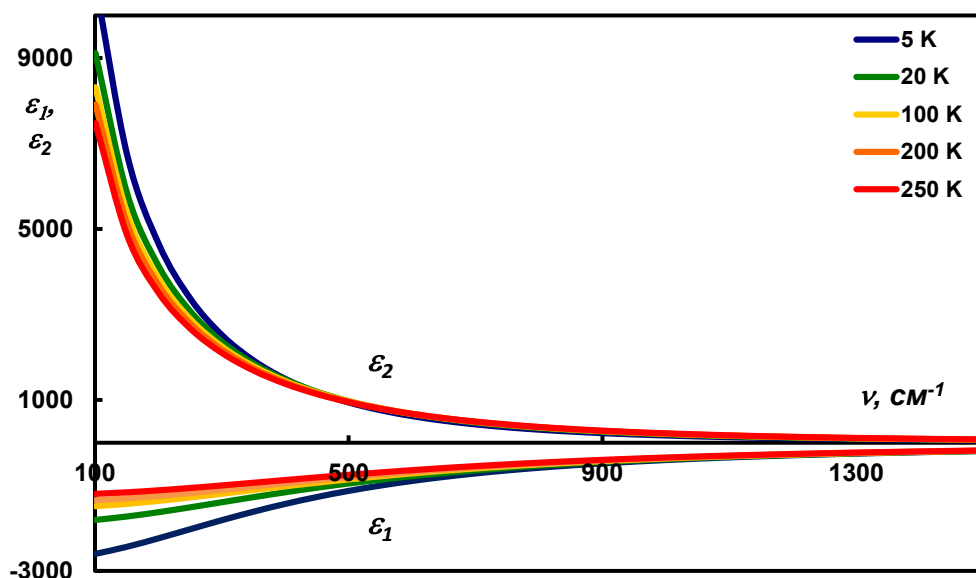


Рис. 1.5. Дисперсія діелектричної проникності ZnO, отримана зі спектрів ІЧ відбивання при різних температурах.

Як видно на рис. 1.4, плазмовий край ZnO розміщено в околі 5000 cm^{-1} , це означає, що оксид цинку демонструє відбивання, характерне для металів лише в ІЧ діапазоні. До того ж, використавши височастотну діелектричну сталу ZnO в інфрачервоному діапазоні ($\epsilon_{\infty} = 3,64$) [1] та параметри, що описують внесок вільних носіїв заряду в діелектричну проникність можна описати оптичні властивості плівок ZnO при різних температурах.

Таблиця 1.1

Параметри моделі Друде, час релаксації плазмонних коливань, концентрація та рухливість вільних носіїв заряду в ZnO

T, K	ν_p, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	τ, s	N, cm^{-3}	$\mu, \text{cm}^2/\text{Vs}$
5	11157	417	$1,27 \cdot 10^{-14}$	$4,16 \cdot 10^{20}$	74,66
20	11249	509	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$4,23 \cdot 10^{20}$	61,17
100	11281	565	$9,40 \cdot 10^{-15}$	$4,25 \cdot 10^{20}$	55,10
150	11257	593	$8,96 \cdot 10^{-15}$	$4,24 \cdot 10^{20}$	52,50
250	11258	630	$8,43 \cdot 10^{-15}$	$4,24 \cdot 10^{20}$	49,42

Аналіз спектрів відбивання ZnO дозволив отримати дисперсію діелектричної проникності, представлену на рис. 1.5. Використовуючи частоту плазмонів та їх коефіцієнт затухання, можливо оцінити концентрацію вільних носіїв заряду, а також їх рухливість [1], [2]. Поведінка параметрів, представлених в таб. 1.1, є типовою для високолегованих напівпровідників та металів. Таким чином, аналіз спектрів відбивання на основі моделі Друде може бути використаний для дослідження як оптичних властивостей, так і для оцінки електричних властивостей матеріалів.

1.1.3. Взаємодія електромагнітного випромінювання з валентними електронами

Як зазначалося вище, під дією зовнішнього електричного поля зовнішні електрони атома або молекули зміщуються проти позитивно зарядженого ядра таким чином, що утворюється дипольний момент \mathbf{P} , який пов'язаний з напруженістю поля рівнянням (1.1).

Поляризацію атому, яка виникає при цьому, можна оцінити з енергії іонізації, оскільки атоми з низькою енергією іонізації легко поляризуються [11]. У змінному електричному полі поляризація також демонструє резонансну поведінку:

$$\alpha(\nu) = \alpha(0) \frac{\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2}. \quad (1.19)$$

Якщо розглядати діапазон частот нижче резонансів валентних електронів, тобто нижче краю оптичного поглинання, їхній внесок у діелектричну функцію можна описати незалежною від частоти сприйнятливістю χ_{VE} . В результаті передбачається, що електронна оболонка, утворена валентними електронами, зміщується проти ядра в часі зі електромагнітною хвилею, але її енергія недостатня для вивільнення електронів у зону провідності. Цей внесок в діелектричну функцію описується високочастотною діелектричною сталою, яка визначається як:

$$\epsilon_\infty = 1 + \chi_{VE}. \quad (1.20)$$

Співвідношення Клаузіуса-Моссотті пов'язує високочастотну діелектричну проникність ε_∞ матеріалу з атомною або молекулярною поляризацією α його складових атомів або молекул або їх однорідною сумішшю:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{\rho}{3\varepsilon_0 \sum_i n_i m_i} \sum_j n_j \alpha_j, \quad (1.21)$$

де, ε_∞ - високочастотна діелектрична проникність, ε_0 – діелектрична стала вакууму, m_i - атомна маса хімічного елемента, n_i – густина хімічного елемента, а α_i - поляризація кожного елемента (атома чи молекули). Це співвідношення поєднує макроскопічну властивість матеріалу (ε_∞), яку можна безпосередньо виміряти, та його мікроскопічні властивості (α_i).

1.1.4. Оптичні властивості твердих тіл в околі краю оптичного поглинання

Збільшення енергії квантів електромагнітного випромінювання до рівня, достатнього для здійснення переходів електронів, що взаємодіють з квантами, у збуджений стан, призводить до збільшення поглинання електромагнітного випромінювання речовиною. Край смуги поглинання присутній в таких типах спектрів, як, наприклад, спектри поглинання рентгенівського випромінювання в області, де відбувається вибивання електронів з внутрішніх оболонок атомів, а також спектри поглинання напівпровідників в спектральній області, близької до енергії переходу електронів з валентної зони в зону провідності, тобто близької до ширини забороненої зони.

З фундаментальної точки зору дисперсію коефіцієнта поглинання можна розділити на кілька спектральних діапазонів. Область високого поглинання ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) включає оптичні переходи між станами у валентній зоні та зоні провідності, тоді як спектральний діапазон $10^2 < \alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$ називається експоненціальною хвостовою областю Урбаха. Через порушення дальнього атомного порядку, що обумовлюється варіюванням кутів і довжин зв'язків,

аморфні матеріали не мають чіткої межі забороненої зони, як, наприклад, кристалічні матеріали [2]. Отже, зонна структура аморфних матеріалів та кристалічних матеріалів з високою концентрацією дефектів повинна доповнюватися локалізованими станами в краях забороненої зони та додаткових дефектних станах всередині неї [3]. У експоненціальній хвостовій області Урбаха більшість оптичних переходів відбуваються між локалізованими хвостовими станами та розширеними смуговими станами. Область ($\alpha < 10^2 \text{ см}^{-1}$) передбачає поглинання низької енергії, що відбувається через оптичні переходи між локалізованими станами.

Для опису оптичних властивостей напівпровідників та діелектриків в спектральному діапазоні міжзонних переходів застосовується модель діелектричної проникності, яка використовує осцилятор Тауц-Лоренца, що описується чотирма параметрами [4]. В області нижче краю поглинання не спостерігається значного поглинання матеріалом квантів електромагнітного випромінювання. Форма дисперсії коефіцієнта поглинання вище краю оптичного поглинання дає інформацію про вид міжзонних переходів:

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^\xi, \quad (1.22)$$

де E_g відповідає ширині забороненої зони, параметр ξ вказує на тип описуваного переходу: прямий перехід відповідає $\xi = 1/2$, а непрямий перехід - $\xi = 2$. Таким чином, використовуючи це рівняння, можливо визначити ширини забороненої зони матеріалів навіть шляхом екстраполяції дисперсії коефіцієнта поглинання, якщо край поглинання не потрапляє в спектральний діапазон вимірювального приладу.

Джеллісон і Моден [4] поширили використання гармонічного осцилятора з рівняння (1.10) його з щільністю станів. Уявна частина осцилятора Тауц-Лоренца записується у вигляді:

$$\text{Im}\chi_{TL} = \frac{A}{v} \frac{v_0 \gamma (v - v_G)^2}{(v_0^2 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2} \theta(v - v_G), \quad (1.23)$$

де, A - сила осцилятора, v_0 - резонансна частота, γ - коефіцієнт затухання, які подібні до відповідних параметрів гармонічного осцилятора. Проте, тепер

вони мають інший функціонал. Це має означати, що ані положення, ані ширина і висота вже не можуть регулюватися лише цими параметрами. Уявна частина осцилятора Тауц-Лоренца приймає ненульові значення для $\nu > \nu_G$. Реальна частина обчислюється за допомогою відношення Крамерса-Кроніга [2], і за допомогою цієї моделі можна визначити як коефіцієнт поглинання матеріалу нижче смуги пропускання, так і хід діелектричної функції в діапазоні міжзонних переходів електронів. Однак, не в усіх випадках можливо описати всі міжзонні переходи валентних електронів твердого тіла, використавши лише осцилятор Тауц-Лоренца. Для великого спектрального діапазону опис всіх переходів можливий з використанням декількох осциляторів. Використання декількох гармонічних або гауссових осциляторів для опису оптичних переходів є досить поширеним [2]. Використання комбінації осцилятора Тауц-Лоренца та інших осциляторів математично можливо, але на практиці пов'язане з ризиками, так як отримана діелектрична функція може включати певні особливості, що виникли під час її моделювання. Це, в свою чергу, може призвести до появи певних структур в теоретичному спектрі, які відсутні в експериментальному спектрі.

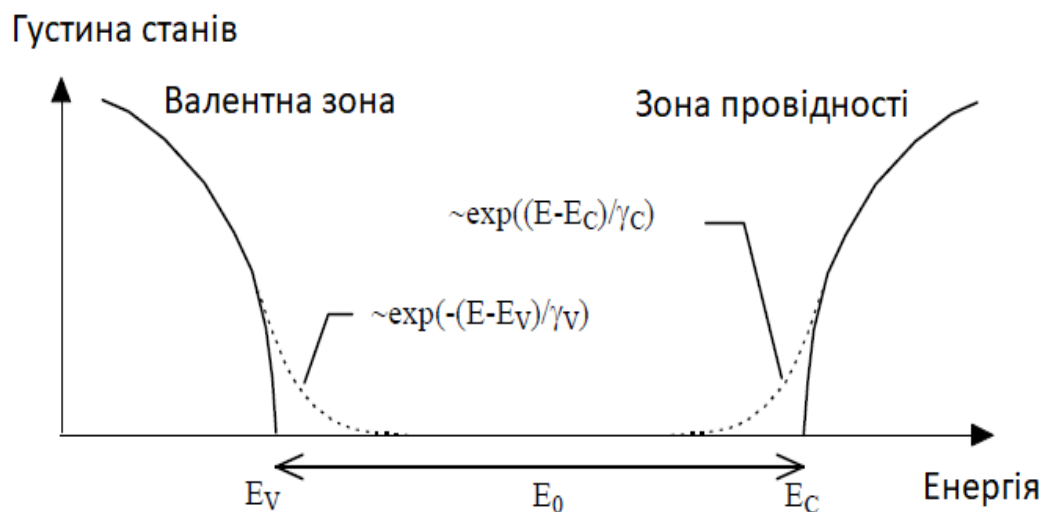


Рис. 1.6. Розподіл густини станів по енергії в моделі ОЛ [5].

Для опису оптичних властивостей навколо краю поглинання неупорядкованих матеріалів використовується інша модель діелектричної проникності. В так званій моделі ОЛ для міжзонних переходів електронів

[5], в якій вирази для густини станів наведені для оптичних переходів від валентної зони до зони провідності. Параболічна форма смуг доповнюється, локалізованими станами, які експоненційно поширюються в заборонену зону, як це показано на рис. 1.6, що дозволяє отримати дисперсію коефіцієнта поглинання, у вигляді, представленому на рис. 1.7.

Змінними параметрами підгонки цієї моделі є енергія E_0 , що відповідає ширині забороненої зони, коефіцієнти γ_V та γ_C , що характеризують ширину локалізованих станів у валентній зоні та зоні провідності, відповідно.

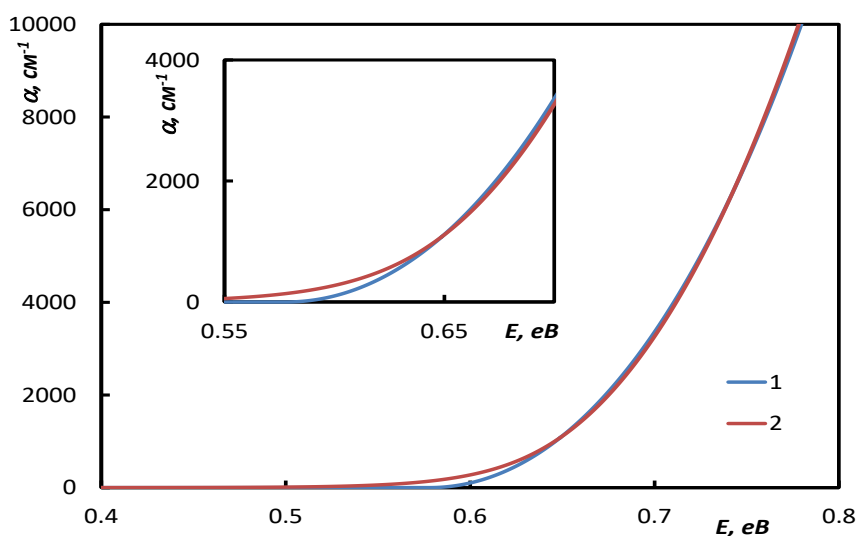


Рис.1.7. Порівняння дисперсії коефіцієнта поглинання тонкої плівки аморфного $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, розрахованої згідно моделі Тауц-Лоренца (1) та моделі OJL (2).

Уявна частина діелектричної функції пропорційна об'єднаній густині станів валентної зони та зони провідності. Як буде показано в цій роботі, кожна з двох розглянутих моделей може бути успішно використаною для опису оптичних властивостей функціональних матеріалів.

1.2. Невпорядкування в функціональних матеріалах

В твердих тілах неупорядкування визначається в першу чергу, як дефіцит порядку. Топологічне (структурне) неупорядкування зазвичай зустрічається в аморфних стеклах та рідинах. Як відомо, в монокристалах координаційні числа та довжини хімічних зв'язків атомів є добре визначеними. З іншого

боку, у топологічно неупорядкованій мережі зв'язків ці величини не мають постійних значень, вони замінюються статистичними розподілами цих параметрів.

Наявність топологічного неупорядкування в аморфних середовищах спричинена існуванням гомополярних зв'язків, в той же час в кристалічних матеріалах топологічне неупорядкування виникає внаслідок локальних атомних зміщень, які створюють широкий спектр довжин зв'язків.

Топологічно неупорядковані некристалічні, аморфні, склоподібні тверді речовини є макроскопічно однорідними та ізотропними. Слід зазначити, що найпоширенішими інструментами для дослідження та опису цих систем теоретично є атомні радіальні функції розподілу, функції розподілу кута зв'язку. Найбільш вживаними є такі типи безперервних випадкових моделей: безперервна випадкова мережа, яка застосовується для склоподібних матеріалів з ковалентним зв'язком та випадкова щільна упаковка, яка характерна для металевих стекол.

Досить часто неупорядкування, пов'язане з ефектами заміщення, викликає статичні атомні зміщення різної амплітуди. Статичне зміщення атома з його місця в періодичній структурі кристалічної ґратки описується амплітудою та напрямом, які є випадковими величинами. Таким же чином характеризуються динамічні атомні зміщення, що мають місце в монокристалах при підвищеній температурі. Тому динамічні та статичні атомні зміщення найкраще описуються в рамках концепції неупорядкування зміщення. Хоча обидва типи атомних зміщень, динамічні та статичні, призводять до неупорядкування зміщення, вони мають принципові відмінності.

Теплові атомні зміщення відносяться до категорії неупорядкованостей першого типу, при яких міжатомні відстані змінюються під час коливань, але середнє положення атомів залишається незмінним, що забезпечує збереження дальнього порядку. При цьому, амплітуди коливань першого, другого та n -го атомів є однаковими, тобто коливання не є адитивними.

Невпорядкованості другого типу, до яких відносяться статичні атомні зміщення, порушують дальній порядок. Це відбувається, наприклад, якщо заповнення місць в кристалічній ґратці відбувається випадковим чином, тоді флуктуація відстаней між найближчими сусідами збільшуються з відстанню і тим самим відбувається порушення дальнього порядку.

1.3. Деякі функціональні матеріали для сенсорики та запису інформації

1.3.1. Фазозмінні халькогенідні сполуки

Фазозмінні матеріали стали відомими в 1968 році завдяки роботі [6], в якій описано швидкі і оборотні фазові переходи між станом, що характеризується високим електричним опором та електропровідним станом, які спостерігалися в різних типах неупорядкованих матеріалів, зокрема аморфних напівпровідниках, що охоплюють широкий спектр сполук. До них відносяться склоподібні матеріали на основі оксиду та бору та матеріали, що містять телур та (або) миш'як в поєднанні з іншими елементами групи III, IV та VI груп.

Як впливає з їх назви, фазозмінні матеріали - це такі матеріали, які демонструють зміни фізичних властивостей при переході з однієї фази в іншу. До халькогенідних фазозмінних матеріалів відносяться такі, що мають в своєму складі атоми халькогенів. Існує п'ять класів халькогенідних ФЗМ на основі таких сплавів: $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ (або, скорочено GST) [7]; Sb_2Te_3 , легований Ag, In, або Ge (наприклад, $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$) [8]; $(\text{GeTe})_{1-y}(\text{SnTe})_y$ [9]; In_3SbTe_2 [10]; Ge легований Sb (наприклад, $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$) [11]. Особливо перспективними є халькогенідні ФЗМ першого типу (рис. 1.8).

Стабільна кристалічна структура GST є гексагональною, але, ці сполуки також здатні мати метастабільну структуру, яку, зокрема, можна отримати шляхом кристалізації при локальному нагріванні лазерним випромінюванням [12]. На основі вимірювань рентгенівської дифракції було встановлено, що сполуки GST утворюють спотворену кубічну структуру кам'яної солі зі

сталою ґратки 6,02 Å, в якій аніонна підґратка, зайнята Те, та катіонна підґратка випадковим чином заповнена атомами Ge і Sb, залишаючи частину місць в ґратці порожніми (наприклад, 25%, 20% та 16,7% вакансій для GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ та $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, відповідно) [13], [14], як показано на рис. 1.9.

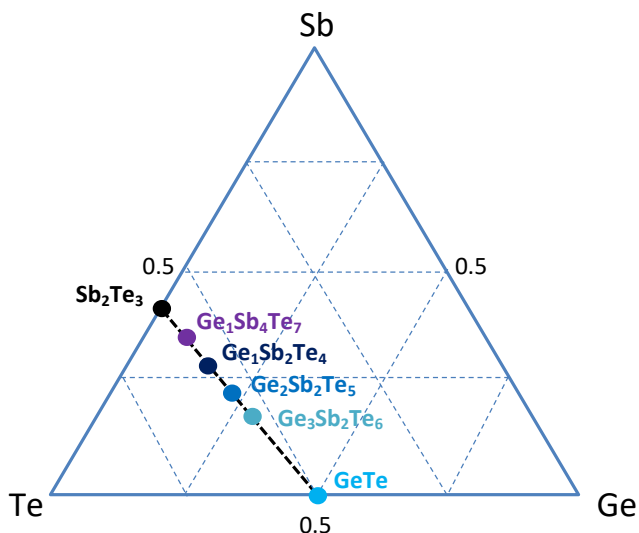


Рис.1.8. Фазова діаграма сполук $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$.

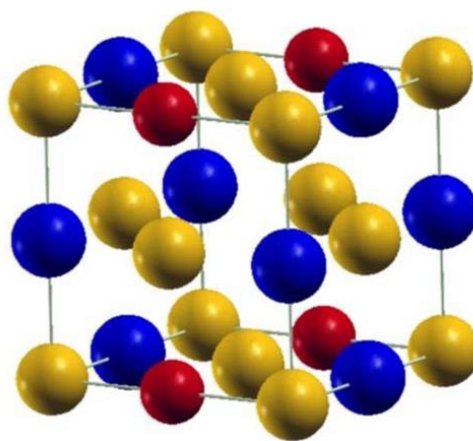


Рис. 1.9. Кристалічна ґратка метастабільної фази GST [15]. Атоми Те позначені червоним кольором, атоми Sb – синім, а атоми Ge – жовтим.

Атомні зміщення в спотвореній кубічній ґратці носять ізотропний характер та є досить великими, для атомів Те, та Ge (Sb) відповідно $1,2 \text{ Å}^2$ та $3,2 \text{ Å}^2$ [16]. В кристалічному GST присутні два типи довжин зв'язків, а саме: коротші та довші зв'язки. Довжина зв'язків Те-Ge становить $2,83 \pm 0,01 \text{ Å}$ та

$3,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$, а для зв'язків Te-Sb присутні такі значення: $2,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$ та $3,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$ [15], [16]. Розщеплення довжин зв'язків на дві групи дуже схоже на випадок GeTe. Ця схожість є важливою, оскільки GeTe є кінцевою композицією вздовж композиційної лінії GeTe - Sb_2Te_3 , до якої належать сполуки GST, і демонструє важливість компонента GeTe в матеріалі [16]. Говорячи про структуру аморфного стану GST, необхідно вказати, що зв'язки Te-Ge і Te-Sb в цьому стані є коротшими ($2,61 \text{ \AA}$ і $2,85 \text{ \AA}$, відповідно) і сильнішими, як про що свідчать експериментальні результати тонкої структури спектрів поглинання рентгенівських променів [16].

Модель структурної трансформації з кристалічного в аморфний стан була запропонована в [16], [17] і показана на рис. 1.10. Атом Ge показаний у кубічній структурі, утвореній атомами Te. Атоми Ge займають октаедричну та тетраедричну позиції симетрії у кристалічному та аморфному станах відповідно. Сильніші ковалентні зв'язки показані більш товстими лініями, ніж слабкі зв'язки (зліва). Інтенсивний лазерний імпульс викликає розрив слабших зв'язків і атом Ge переходить в тетраедричну конфігурацію (праворуч). При цьому три ковалентні зв'язки залишаються незмінними.

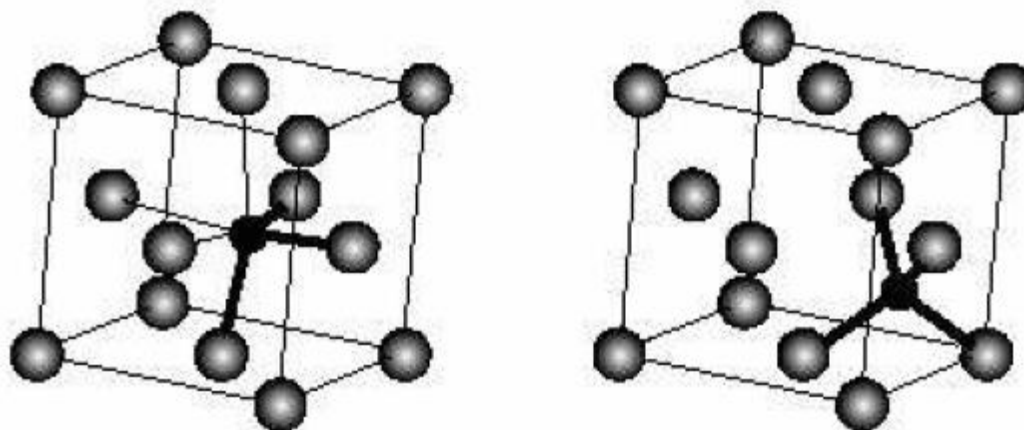


Рис. 1.10. Фрагмент локальної структури GST [16], [17]. Кристалічний стан (зліва) та аморфний (справа).

Дані рентгенівського поглинання поблизу краюї структури [16], [17] не демонстрували значних змін при аморфізації (за винятком скорочення зв'язку Sb-Te), що означає, що локальне розташування атомів навколо Sb залишається по суті незмінним у відповідності до вищевказаної моделі. В

[16], [17] було припущено, що атоми Sb, в основному, відіграють роль підвищення загальної стійкості метастабільної кристалічної структури, беручи участь у загальному балансі електронів. Також вказується на те, що перемикання атомів Ge між октаедричним і тетраедричним положеннями симетрії є типовим явищем і для інших фазозмінних матеріалів.

Зростання інтересу до дослідження властивостей фазозмінних матеріалів, яке спостерігається протягом двох останніх десятиліть, пояснюється інтересом до створення запам'ятовуючих пристроїв на їх основі [7]. ФЗМ перспективні для використання в запам'ятовуючих пристроях, оскільки вони задовольняють критерії, які висуваються до функціональних матеріалів у цьому випадку. Фазовий перехід в них відбувається з високою швидкістю, він може індукуватися наносекундним лазерним імпульсом або імпульсом напруги. Фазозмінні матеріали також демонструють тривалу термостабільність аморфного стану, він залишається стабільним принаймні кілька десятиліть при кімнатній температурі. Важливою властивістю халькогенідних фазозмінних матеріалів є значна відмінність оптичних властивостей між кристалічним та аморфним станами (яка використовується в перезаписуваних оптичних носіях інформації), ця різниця виражається у відмінностях значень показника заломлення та коефіцієнта поглинання. Для цього класу сполук також характерні великі відмінності у електричному опорі між станами (що може бути використано для енергонезалежних електронних носіїв даних): різниця опору в 10^3 - 10^4 разів між аморфним та кристалічним станом. При цьому, можливі понад 10^{10} циклів фазових переходів без деградації матеріалу. ФЗМ демонструють хімічну стійкість, а саме стійкість до впливу води, що також є важливим для їх практичних застосувань.

Високий ступінь структурного неупорядкування в кристалічному стані фазозмінних матеріалів впливає на їх властивості. Так, наявність вакансій впливає на електричні та теплові властивості кристалічного GST [13], [17]–[19]. Амплітуда локальних атомних зміщень, викликаних порушенням

дальнього порядку в катіонній підгратці, має статичний (тип Паєрльса), а також тепловий внесок [20]. Їх напрямок не згрупований по конкретному напрямку $\{111\}$, що інакше змінило б трансляційну симетрію. В [21] показано, що термічний відпал дає можливість дифузії в катіонній підгратці, дозволяючи вакансіям розташовуватися на конкретних шарах, перпендикулярних кристалографічним напрямкам $\{111\}$ напрямкам кубічної симетрії [22], тим самим змінюючи кристалічну симетрію та поступово індукуючи металеву провідність [14]. Цей механізм упорядкування йде разом зі зменшенням питомої теплоємності [13], зменшенням коефіцієнта теплового розширення [13] та збільшенням теплопровідності [12].

Оскільки процес кристалізації індукує зміни довжин і перебудову хімічних зв'язків [16], [17], виникає питання яким чином ці явища можуть пояснити контраст оптичних властивостей між аморфною та кристалічною фазами GST, який, зокрема, використовується в оптичних запам'ятовуючих пристроях. З іншого боку, необхідно прояснити яким чином перемикання атомів Ge між октаедричним і тетраедричним положеннями симетрії впливає на коливальні властивості фазозмінних матеріалів.

З іншої сторони постає питання впливу структурного неупорядкування на оптичні властивості метастабільної кубічної фази GST, що включають в себе параметри оптичних фонових, внесок плазмонів, властивості в околі краю оптичного поглинання. Можливість змінювати ступінь неупорядкованості в кубічній фазі GST, яка може бути досягнута шляхом зміни концентрації вакансій, або їх впорядкуванням, повинна також відображатися в вище згаданих оптичних властивостях цих матеріалів. Розв'язок цих завдань є особливо цінним для подальшого практичного використання халькогенідних фазозмінних матеріалів.

Відмінності у оптичних властивостях між аморфним та кристалічним станом фазозмінних халькогенідних сполук успішно використовуються для запису даних у вигляді двійкового коду в оптичних носіях інформації. Протягом всієї історії людської цивілізації відбувається накопичення знань та

досвіду. Перед людством завжди стояла задача збереження та передача цих знань новим поколінням. Про вирішення цієї задачі в часи первісного суспільства свідчать малюнки на стінах печер, які збереглися до нашого часу. З часом, засоби збереження інформації трансформувалися від каменю, папірусу, шкір тварин, до паперу. Ця еволюція носіїв інформації відбувалася з метою пошуку оптимального матеріалу для носіїв інформації, які б відповідали вимогам щодо щільності запису інформації та тривалості її збереження. Оскільки в сучасних цифрових носіях інформація зберігається в двійковому коді, вимоги до них доповнюються такими як, швидкість читання-запису, зниження енергетичних затрат, а також безпечність для довкілля. Розвиток швидкодії обчислювання електронних пристроїв, що донедавна підкорювався так званому закону Мура [23], дозволив їм оперувати значними об'ємами пам'яті.

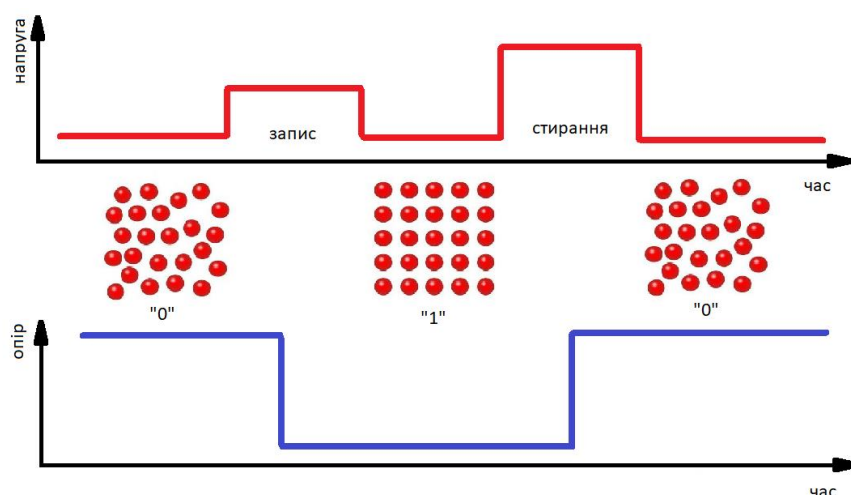


Рис. 1.11. Принцип запису інформації, що використовується у фазозмінній пам'яті [12].

Різноманіття сучасних цифрових носіїв інформації можна поділити на дві групи, а саме: енергозалежні, що залежать від зовнішнього джерела енергії, та енергонезалежні, які не потребують споживання енергії для збереження даних. Типовим представником енергозалежних носіїв інформації є SDRAM (англ. Synchronous Dynamic Random Access Memory — синхронна динамічна пам'ять з довільним доступом), що використовується в оперативній пам'яті комп'ютерів. Незважаючи на перевагу у високій швидкості читання-запису,

основним недоліком цього типу запам'ятовуючих пристроїв, є їх залежність від зовнішнього джерела енергії. До іншої групи носіїв інформації відносяться оптичні диски, жорсткі диски, flash-пам'ять, перевагою яких є енергонезалежність. Водночас, в порівнянні з SDRAM, швидкість читання-запису в цих носіїв є набагато нижчою.

Бурхливий розвиток обчислювальної техніки мотивує винаходити нові підходи для запису інформації. Одним з таких підходів є концепція фазозмінної пам'яті, побудованої з використанням унікальних властивостей фазозмінних халькогенідних сполук [6], [8], [12], [24], [25]. Концепція запису інформації, що використовується у фазозмінній пам'яті, зображена на рис. 1.11.

Для запису інформації у бінарному вигляді, логічному «0» та «1» відповідають аморфний та кристалічний стани фазозмінних матеріалів. В цій концепції енергонезалежної пам'яті використовується яскраво виражена різниця електричної провідності (та опору) між аморфним та кристалічними станами фазозмінних матеріалів [6], [26]. У багатьох фазозмінних матеріалах провідність збільшується більш ніж на три порядки, забезпечуючи високе співвідношення сигнал-шум. Аморфний стан має високий опір. Прикладання напруги (операція «запису», «0»-«1») локально нагріває аморфну область в аморфному стані і призводить до її кристалізації. Прикладання імпульсу більш високої напруги (операція «стирання», «1»-«0») до кристалічного стану з низьким опором призводить до локального плавлення та утворення аморфної області при швидкому охолодженні.

Існує багато матеріалів, які можна перевести в аморфний стан шляхом плавлення та швидкого охолодження, проте дуже мало матеріалів при цьому демонструє виражену різницю в оптичних властивостях між аморфним та кристалічним станом, яка виявлена у фазозмінних халькогенідних сполуках. Яскраво виражений контраст у оптичних властивостях, викликаний наявністю резонансного зв'язку в кристалічному стані, швидкість фазового переходу, що відбувається протягом 10-100 нс в залежності від конкретного

матеріалу [12], стабільність аморфного та кристалічного станів, що успішно використовуються для зберігання інформації в оптичних носіях (таких як: CD, DVD, Blu-Ray disk) [27], [28]. Еволюція оптичних дисків з використанням фазозміних матеріалів дозволила збільшити щільність запису приблизно в сто разів. Одночасно швидкість передачі даних збільшилася в тисячу разів. Це викликає заплутане питання про те, чому ця технологія не отримала подальшого удосконалення в наш час. Протягом останніх років прогрес досягнуто за рахунок зменшення довжини хвилі використовуваного лазера: від інфрачервоного до червоного та від червоного до синьо-фіолетового, збільшивши діафрагму використовуваної лінзи, з 0,5 до 0,6 та з 0,6 до 0,85, подвоївши шари запису від одинарного до подвійного та використання вдосконалених алгоритмів програмного забезпечення. Подальше зменшення довжини хвилі лазера стикається з фундаментальними проблемами. Ці проблеми полягають не тільки в тому, що відсутні відповідні лазерні діоди з довжиною хвилі в ультрафіолетовому діапазоні, але й також в тому, що використовувані у оптичних дисках підкладки (наприклад, полікарбонат або скло) поглинають ультрафіолет. Внаслідок цих обмежуючих факторів, технологія оптичних носіїв інформації не отримала подальшого розвитку і в наш час вже відходить в минуле.

Цікавим є те, що вдосконалення технології оптичних носіїв стало можливим завдяки ідентифікації матеріалів з надзвичайно короткими часами кристалізації, а також призвело до відродження інтересу до створення універсальної енергонезалежної електронної пам'яті. В даний час великі компанії, такі як Samsung, Intel, IBM, Macronix, STMicroelectronics, Qimonda, NXP, Hitachi, Renesas та багато інших активно досліджують енергонезалежні пам'яті на основі фазозмінних матеріалів.

Схема прототипу комірки пам'яті на основі фазозмінних матеріалів зображена на рис. 1.12. ФЗМ, виявлені за останні два десятиліття, мають настільки швидку кінетику кристалізації, таким чином можна передбачити їх використання в енергонезалежній пам'яті, яка скоро зможе швидко

конкурувати з динамічною пам'яттю випадкового доступу (DRAM) [29]. Це викликає надію на можливість створення універсальної пам'яті, що поєднає швидкість DRAM з енергонезалежністю флеш-пам'яті.

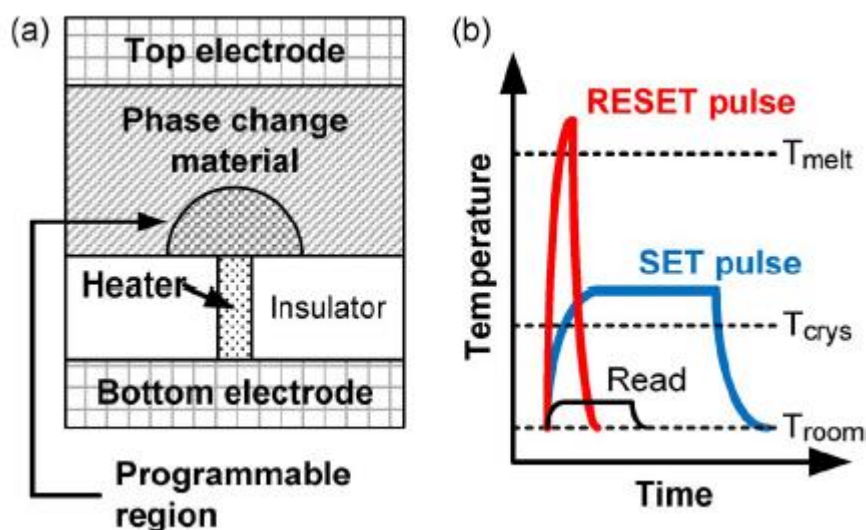


Рис. 1.12. Концепція комірки фазозмінної пам'яті [29]. (a) Схема поперечного перерізу звичайної комірки. Електричний струм проходить через фазозмінний матеріал між верхнім електродом і нагрівачем. Локальне нагрівання призводить до зміни фази контакту матеріалів у програмованому регіоні, що нагадує шляпку гриба, внаслідок чого ця конфігурація називається «грибною коміркою». (b) Комірки пам'яті програмуються і зчитуються, застосовуючи електричні імпульси, з відповідними змінами температури.

Крім того, що універсальна пам'ять повинна бути енергонезалежною - тобто вона повинна бути здатною зберігати інформацію навіть тоді, коли вся напруга, прикладена до неї, буде вимкнена, вона також повинна мати високу щільність запису. До того ж, окрім вартості пристрою, важливою є можливість читати, записувати та стирати ці дані з високою швидкістю і - що важливо для мобільних пристроїв - це повинно відбуватися з невеликим споживанням енергії. Матеріали з відносно високим опором у кристалічному стані та поганою теплопровідністю є найбільш перспективними в цьому відношенні. Таким чином пошук фазозмінних матеріалів з оптимальними властивостями залишається потужною мотивацією для фундаментальних

досліджень у фазозмінних матеріалів для енергонезалежної електронної пам'яті.

ФЗМ знаходять своє застосування у волоконній оптиці вже майже три десятиліття [30]. Однак лише за останнє десятиліття було досягнуто значного прогресу в галузі розвитку оптичних мікросхем. Зокрема, були створені інтегровані хвилеводи та низка фотонних приладів. Інтерес до цього напрямку пояснюється тим, що передача інформації оптичними засобами вкрай бажана через майже необмежену пропускну здатність та можливість мультиплексування. Сучасна електроніка стикається з проблемами обмеження збільшення швидкості перенесення даних між пам'яттю та процесором. Можливим рішенням цієї проблеми може бути збільшення пропускну здатності передачі інформації на мікросхемі за допомогою інтегральних оптичних схем (або фотонних схем). Очевидним обмеженням розвитку фотонних схем є відсутність якісної інтегрованої фотонної енергонезалежної пам'яті. Проте, така пам'ять повинна повністю інтегрованою з електронною схемою.

ФЗМ є перспективними для створення фотонної енергонезалежної пам'яті. Вони були задіяні в нанофотонних схемах для створення оптичних фільтрів [31] та елементів пам'яті [32], [33]. Було показано, що використовуючи $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, оптичну передачу в світловоді можна змінити, змінивши стан $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ з кристалічного на аморфний [34]. Згідно цього підходу, оптичну передачу у хвилеводі можна модифікувати, вибравши імпульс більш високої інтенсивності для зміни стану. Отже, в цей спосіб можна створити фотонний аналог електронної фазозмінної пам'яті, описаної вище, в якій струм, що проходить через комірку пам'яті, дозволяє або зчитувати її, або перемикає її поточний стан. Оскільки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ сам по собі є дуже поглинаючим матеріалом, розміщення його безпосередньо на шляху світла значно зменшить його інтенсивність, збільшуючи енергоспоживання пристрою, для цього необхідно розміщувати $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на хвилеводі, а не безпосередньо на шляху світла.

За допомогою цієї методики вдається записувати та читати дані на фотонному чіпі. Така пам'ять була продемонстрована в [34], вона є багаторівневою, тобто може зберігати до восьми рівнів замість одиничних бітів, оскільки величину контрасту оптичних властивостей в фазозмінних матеріалах можна змінювати шляхом зміни впорядкування вакансій в кристалічній фазі. Оскільки кристалічний стан $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ є стабільним, це робить можливим робити повторюваний рух між рівнями пам'яті, що є необхідним для довгострокового зберігання даних. Таким чином, дані зберігаються в стані матеріалу. Оскільки ФЗМ спочатку розглядалися для зберігання даних в електронній пам'яті при прийнятних енерговитратах на зчитування та запис інформації, в [35] показано, що для фотонної пам'яті відповідні енерговитрати повинні бути близько декількох пікоджоулів.

Незважаючи на свою перспективність, ця технологія ще не є готовою для застосувань у масовому виробництві. Вона все ще вимагає подальшого удосконалення і досліджень, зокрема, в плані зниження витрат електроенергії.

Тонкоплівкова оптика є перспективним інструментом для передачі кольорів. В [36] було показано, що при використанні тонких плівок високопоглинаючих матеріалів, таких як метали, можливо утворювати яскраві кольори. Тонкоплівкова оптика використовує принцип модуляції стеком тонких плівок. Так, наприклад, у простому тонкоплівковому стеку, змінюючи товщину одного або декількох шарів, можна змінювати резонансний стан. Іншим варіантом є зміна оптичних властивостей матеріалу плівки у стеку без зміни товщини плівки. Це досягається зміною показника заломлення цього конкретного шару, що змінює стан оптичного резонансу. Отже, можна змінювати довжини хвиль, які відбиваються від стеку, що дозволяє створювати певний кольоровий відтінок у відображенні.

Використання фазозмінних матеріалів як одного з тонкоплівкових шарів може забезпечити необхідну функціональність, адже це дає змогу змінювати показник заломлення шляхом фазового переходу, який можна здійснити за

допомогою електричних імпульсів. На рис. 1.13 описано загальну концепцію тонкоплівкової оптики та використання плівок з фазозмінних матеріалів [36].

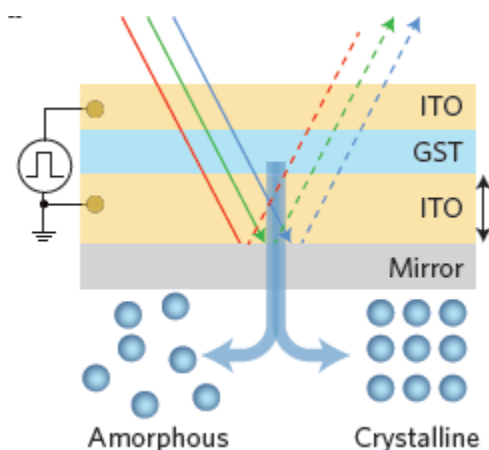


Рис. 1.13. Схематичне зображення стеку тонкоплівкових шарів, який зазнає зміни кольору при кристалізації тонкої плівки фазозмінного матеріалу (Ge-Sb-Te) коли падаюче біле світло частково відбивається назад [36].

Використовуючи цю концепцію, у [36] було показано прототип першого нанопіксельного дисплею, що створює стабільні зміни кольору з використанням Ge-Sb-Te на основі електричної стимуляції.

У цій роботі описана оптоелектронна система, яка використовує посилення оптичної відбивної здатності в тонкоплівковій конструкції, в якій використовується активний шар фазозмінних матеріалів. Ця плівка прошита між двома прозорими провідними електродами, щоб створити оптичну комірку, якою можна було б перемикати шляхом прикладання напруги. Автори роботи також продемонстрували пікселі, які можна було реверсно перемикати. Хоча будь-який матеріал, який може зазнати зміни свого показника оптичного заломлення, міг би застосовуватися в даному випадку, фазозмінні матеріали є найбільш перспективним кандидатом, завдяки вираженому оптичному контрасту, здатності перемикатися шляхом прикладання електричної напруги за дуже короткий час. Ці успіхи вимагають подальших досліджень, щоб підтвердити, чи підходить ця концепція також для великих масштабів та масивів повнорозмірного дисплея.

Перспективи цього застосування фазозмінних матеріалів є багатообіцяючими. Нанодисплеї на основі фазозмінних матеріалів мають

суттєві переваги, оскільки в них використовуються ультратонкі плівки. Також, перевагою є те, що фазозмінні матеріали вже розглядаються для використання в електронних пристроях пам'яті, як було показано вище, і це робить їх комерціалізацію більш вірогідною. Тонкоплівкові методи осадження добре розроблені і не потребують додаткових розробок нових технологічних процесів. Важливим є те, що такі тонкі плівки можуть бути нанесені на будь-яку підкладку, включаючи тонкі гнучкі плівки, оскільки процес осадження відбувається при відносно низькій температурі [36]. Таким чином, можливе створення гнучких екранів. Крім того, в [37] було показано, що колірна гамма цих дисплеїв може збігатися або перевищувати кольори органічних світлодіодів.

Зміна показника заломлення фазозмінних матеріалів найбільш сильніше виражена у ближньому інфрачервоному діапазоні. Це може бути використано в ряді перспективних пристроїв, таких як розумні вікна, які в першу чергу модулюють невидимий спектр сонячного випромінювання, підтримуючи певні умови навколишнього середовища в приміщенні або дисплеї, інтегровані з розумними вікнами. Можна навіть передбачити можливість використання фазозмінних матеріалів у пристроях віртуальній реальності та розширеної реальності для створення голографічних зображень та відео.

Наноструктури плазмоніки також можуть бути виготовлені повністю з фазозмінних матеріалів, принаймні, на частотах нижче частоти плазмонів. Внесок вільних носіїв заряду в діелектричну проникність цих матеріалів в кристалічному стані може призвести до негативних значень діелектричної проникності. В [38] було використано цю поведінку для контролю локалізованого резонансу поверхневого плазмону в наночастинках GeTe, що виникає при кристалізації.

Нещодавно були реалізовані нові цікаві функціональні можливості активних метаматеріалів на основі фазозмінних матеріалів. В [39] представлено перемикаючу плазмонічну лінзу на основі щілин, заповнених Ge-Sb-Te в золотій плівці. Залежно від рівня кристалізації резонанс Фабрі-

Перо в кожній щілині може бути зміщений спектрально. Таким чином, фаза світла, що проходить, на робочій довжині хвилі 1,55 мкм теоретично може бути відрегульована в межах 0,56 π . На практиці автори досягли повної кристалізації лише на певних прорізах шляхом сканування видимим лазером вздовж них, таким чином створивши двійковий оптичний фазовий малюнок. Результати експериментів вказують на зміни фокусної відстані.

В [40] використовувано укладені металеві нанодропи у шаром Ge-Sb-Te між ними, щоб продемонструвати перше переключення хірального метаматеріалу. Використовуючи надзвичайні властивості $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, а саме зміни показника заломлення та низькі втрати, автори змогли налаштувати циркулярну реакцію дихроїзму від 4,14 до 4,9 мкм довжини хвилі. Круговий дихроїзм визначається як різниця у пропусканні правого та лівого циркулярно поляризованого світла. Крім того, додавши ще один шар, який виступав як "шар зміщення" для хіральності, автори продемонстрували зміну знаку кругового дихроїзму при кристалізації фазозмінного шару на потрібній проектній довжині хвилі.

Для вивчення всього потенціалу фазозмінних матеріалів, наявні обмеження матеріалів також повинні прийняті до уваги. Вони пов'язані з потужністю, необхідною для перемикавання, швидкістю кристалізації та циклічністю, тобто кількістю можливих циклів перемикавання перед деградацією. Наприклад, в перезаписуваних оптичних дисках реалізовано більше одного мільйона циклів і більше одного мільярда циклів в прототипах енергонезалежної електронної пам'яті [8].

1.3.2. Дифосфіди цинку та кадмію

Бінарні дифосфіди CdP_2 та ZnP_2 є перспективними функціональними матеріалами для застосування в пристроях нано- та оптоелектроніки, теплових детекторах, приймачах теплового випромінювання та сонячних елементах нового покоління. ZnGeP_2 проявляє великі значення коефіцієнтів нелінійної сприйнятливості та подвійного променезаломлення, які

викликають інтерес дослідників. ZnP_2 і CdP_2 кристалізуються в декількох конфігураціях. Особливий інтерес представляють тетрагональні $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$, що належать до просторової групи симетрії $P4_12_12$ (D_4^4). Кристалічна структура $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ показана на рис. 1.14.

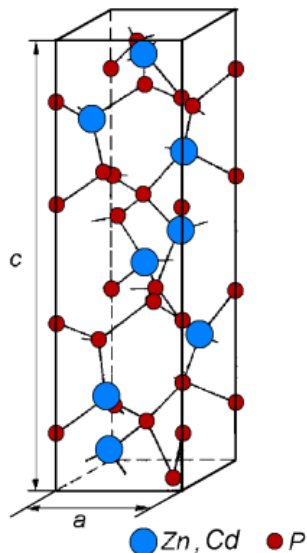


Рис. 1.14. Кристалічна структура тетрагональних $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ [41].

Параметри ґратки кристалів ZnP_2 цієї групи просторової симетрії приймають наступні значення: $a = b = 0,528$ нм і $c = 1,975$ нм [41]. Параметри решітки кристалів CdP_2 цієї ж просторової групи симетрії мають такі значення: $a = b = 0,550$ нм і $c = 1,859$ нм [42]. Дифосфід цинк-германій ZnGeP_2 має структуру халькопіриту з об'ємоцентрованою тетрагональною елементарною коміркою, яка належить до групи просторової симетрії $I\bar{4}2d$ (D_{12}^{2d}) (рис. 1.15). Сталі ґратки ZnGeP_2 $a = 0,5465$ нм і $c = 1,07171$ нм [43].

У елементарній комірці тетрагональних $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ всі атоми зв'язані тетраедрично, тобто, кожен атом металу (Zn або Cd) пов'язаний з 4 атомами фосфору, а кожен атом фосфору пов'язаний з 2 атомами металу та 2 фосфором [44]. Середня відстань метал-фосфор - 0,24 нм, тоді як відстань фосфор - фосфор - приблизно 0,21 нм, а іонний радіус фосфору - приблизно 0,1 нм, що дозволяє припустити, що хімічний зв'язок між атомами фосфору досить сильний [45].

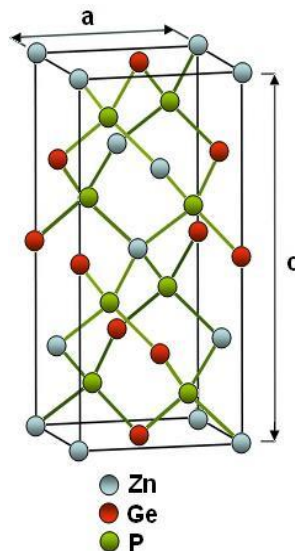


Рис. 1.15. Кристалічна структура тетрагонального ZnGeP_2 [43].

Особливістю подвійних дифосфідів $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ є те, що в їх структурі атоми фосфору утворюють зигзагоподібні ланцюги. Безперервні ланцюги атомів фосфору, які можна розглядати як ковалентно зв'язані молекули, проходять через кристал у кристалографічних напрямках (010) та (100), а у напрямку (001) ці ланцюги перериваються атомами металу. В елементарній комірці є чотири фосфорні ланцюги, що розміщені поперемінно паралельно (010) або (100) [45]. Атоми Металу знаходяться в центрі деформованих тетраедрів і зв'язують ланцюги фосфору в 3D-структуру [44]. Хімічний зв'язок у дифосфідах має складний характер: фосфор-фосфорний зв'язок має ковалентний характер, тоді як у металево-фосфорних зв'язках присутня частка іонного характеру (від 16 до 54% за різними оцінками) [42]. Елементарна комірка дифосфідів $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ складається з чотирьох шарів, повернутих один відносно одного на 90° . Послідовність упаковки цих шарів часто порушується, і замість чотирьох можна спостерігати шість, або рідше п'ять шарів [45].

Згідно з результатами групового теоретичного аналізу [42] коливальні моди $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ мають такі типи симетрії: $9A_1 + 9A_2 + 9B_1 + 9B_2 + 18E$. Моди симетрії A_1, B_1, B_2, E є КРС-активними модами першого порядку, тоді як режими $A_2(z)$ та $E(x,y)$ ІЧ-активними. У ZnGeP_2 дозволені коливання

розподіляються на наступні симетрії: $A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$. Моди симетрії B_2 та E є ІЧ-активними [46]. Моди B_2 можна спостерігати, використовуючи випромінювання, поляризоване паралельно оптичній осі c , в той час як, випромінювання, поляризоване нормально до осі c , використовується для виявлення мод симетрії E . В [42], [47] було показано, що низькочастотні моди в CdP_2 , ZnP_2 відносяться до коливань Zn (Cd) -P і Zn (Cd) -Zn (Cd) , тоді як високочастотні моди відповідають внутрішнім коливанням фосфорних ланцюгів.

Вплив анізотропії на оптичні властивості дифосфідів при кімнатній температурі представлено в [42], [48], [49]. В [47], [50] було досліджено вплив тиску на КРС-активні моди та ширину забороненої зони ZnP_2 та ZnGeP_2 . Було показано, що частоти мод, які відповідають фосфор-фосфорним коливанням всередині ланцюгів виявляють сильну залежність від тиску, тоді як низькочастотні моди Zn-P дуже слабо пом'якшуються під дією тиску. Для кристалів з міцними зв'язками P-P і де атоми металів слабо взаємодіють як з фосфором, так і між собою, це є несподіваним результатом. В [47], [50] було висловлено припущення, що така поведінка може бути пов'язана з деформацією ланцюгів фосфору, або через явище переносу заряду під тиском. Проте, однозначного пояснення цього феномена запропоновано не було.

Для вивчення природи змін, що відбуваються в фосфорних ланцюгах фосфору при прикладанні великого тиску, необхідно дослідити температурну поведінку КРС- та ІЧ-активних фононів у бінарних та потрійних дифосфідах, провівши відповідні спектроскопічні дослідження зразків ZnP_2 та CdP_2 . Необхідно встановити, чи моди, що відповідають коливанням фосфорних ланцюгів, залежать більше від температури, що може свідчити про додатковий ступінь ангармонізму.

Порушення дальнього порядку в кристалах ZnP_2 та CdP_2 також може впливати на фосфорні ланцюги, а отже і на макроскопічні властивості матеріалів. Порушення дальнього порядку може бути здійснене шляхом

створення вакансій металу або фосфору, а також шляхом введення домішок. Оскільки, ланцюги атомів фосфору проходять через кристал у кристалографічних напрямках (010) та (100), а у напрямку (001) вони перериваються атомами металу, то шляхом видалення атомів металу (створення катіонних вакансій) зміцниться структура, утворена фосфорними ланцюгами. З іншого боку, наявність вакансій фосфору у ланцюгу може послабити зв'язок між атомами Р і розірвати ланцюг. Поверхневі поляритони, збуджені за допомогою спектроскопії ППВВ, можуть надати інформацію про вплив як катіонних, так і аніонних вакансій на властивості приповерхневої частини досліджуваних зразків [51]. Введення домішок, що модифікують катіонну підгратку, також може впливати на оптичні властивості дифосфідів. Наприклад, введення атомів цинку в монокристал CdP_2 , впливатиме на коливальні властивості дифосфиду кадмію. По-перше, через те, що атоми кадмію та цинку мають різну масу, по-друге через те, що вони мають різну електронну поляризованість, як вказано в [52].

У потрібному дифосфіді ZnGeP_2 атоми фосфору не утворюють таких зигзагоподібних ланцюгів, як у CdP_2 та ZnP_2 . Тому, для повноти розуміння фізичних процесів, необхідно провести дослідження впливу температури та анізотропії на фононні коливання в ZnGeP_2 .

Таким чином, розуміння впливу фосфорних ланцюгів на оптичні властивості ZnP_2 та CdP_2 та на способи їх модифікування є цінним, оскільки, це може бути використано для оптимізації властивостей ZnP_2 та CdP_2 при проектуванні оптоелектронних та фотоелектричних пристроїв на їх основі.

В наш час отримання дешевої сонячної електроенергії все ще залишається недосяжним завданням, попри десятиліття роботи та мільярдів інвестицій. Останніми роками спостерігається зростання інтересу до відновлювальної енергії, то ж, чи можуть фотоелектричні джерела забезпечити електричну енергію, достатню для сучасного технологічного світу? Сонячні елементи повинні виготовлятися без використання токсичних елементів, адже розповсюдження мільйонів тон токсичних

матеріалів на планеті в ім'я екологічно "безпечної" енергії явно неприпустимо. При цьому навантаження на потужності по виробництву сонячних елементів повинно бути мінімізоване.

Розглянемо основні типи сонячних елементів. Кристалічному кремнію з непрямыми електронними переходами потрібна товщина 200 мкм для поглинання. Оскільки це занадто велика товщина матеріалу для отримання його методом осадження, використовуються дискретні пластини, що призводить великих витрат матеріалу (кремнію) при виготовленні сонячних елементів.

Розробка сонячних елементів на базі тонких плівок триває понад 25 років, проте все ще залишаються критичні технологічні проблеми. Навіть якби ці проблеми були вирішені, вони все одно були б обмежені в глобальному масштабі. Аморфний кремній, з прямими електронними переходами, не потребує великих затрат матеріалу. Однак, аморфним матеріалам властива низька ефективність через погані транспортні властивості та рекомбінаційні центри, що виникають внаслідок "висячих зв'язків". Навіть багат шарові структури не можуть забезпечити ефективність 15%, яка вважається необхідною для компенсування системних витрат.

Полікристалічні тонкі плівки можуть забезпечують необхідну ефективність при найменшій витраті матеріалів. Які сучасні полікристалічні матеріали є найбільш перспективними для енергетики в планетарному масштабі?

Сучасні сонячні елементи, побудовані на тонких плівках на основі арсеніду галію, телуриду кадмію та диселеніду індію міді небезпечні для навколишнього середовища. Миш'як є токсичним канцерогеном у всіх його сполуках. Кадмій - токсин, який накопичується в тканинах людини. Телур та селен є небезпечними для навколишнього середовища навіть у невеликих кількостях. Хімічні сполуки, які використовуються для їх осадження з пари, надзвичайно токсичні. Отже, витрати на забезпечення "безпеки" цих матеріалів, включаючи переробку, повинні бути амортизовані у вартості

приладів, виготовлених з них.

Використання пристроїв на основі тонкоплівкового арсеніду галію обмежується високими витратами, насамперед пов'язаними з арсеном, його безпечним використанням та транспортуванням, яке є небезпечним для навколишнього середовища. Галій, який не видобувається з руди, є побічним продуктом виробництва інших елементів, тому поточне виробництво не може бути розширене без збільшення його собівартості. Використання телуриду кадмію обмежене токсичністю. Технічні проблеми, пов'язані з його отриманням в промислових масштабах, все іще не вирішені. Але і навіть у разі успішного їх розв'язання, це не було б корисним для безпечної глобальної електричної енергії.

Застосування диселеніду міді також обмежене доступністю селену та проблемою екологічної безпеки. Безпечне виробництво, транспортування та використання цього виду джерел значно збільшить вартість елементів на основі цього матеріалу. З світової точки зору жоден з теперішніх фотоелектричних матеріалів не може бути використаний для масових продуктів з прийнятною економічною ефективністю.

Оскільки вище наведені обмеження притаманні фізичним властивостям матеріалів та економічними особливостями їх використання, ці обмеження не можуть бути виправлені технологічним розвитком або подальшими дослідженнями із залученням значних інвестицій. Вище наведені матеріали не можуть бути використані для глобального застосування у фотоелектриці. Для вирішення цих задач необхідно здійснити прорив у нових напівпровідних матеріалах з прямозонними переходами.

В цьому сенсі сімейство дифосфідів слід розглянути більш докладно. Незважаючи на те, що інформація про ці матеріали донедавна була неповною, у цьому класі сполук є щонайменше шість напівпровідників із смугою пропускання у видимому оптичному діапазоні [53].

Дифосфіди цинку та кадмію є перспективними матеріалами для виготовлення сонячних елементів. З результатів досліджень [54], [55]

конденсаторної фото-ЕРС в кристалах моноклінного та тетрагонального ZnP_2 , а також аморфних плівок ZnP_2 впливає, що дифосфід цинку задовольняє вимогам, що пред'являються до матеріалів для сонячних елементів. Для ZnP_2 характерні помірні рекомбінаційні втрати і задовільна форма спектрального розподілу фото-ЕРС у видимій області спектра. На рис. 1.16 зображені, спектральні залежності конденсаторної фото-ЕРС, виміряні при 300 К, наведені до постійного числа падаючих квантів. Знак і величина конденсаторної фото-ЕРС залежить від модифікації зразків.

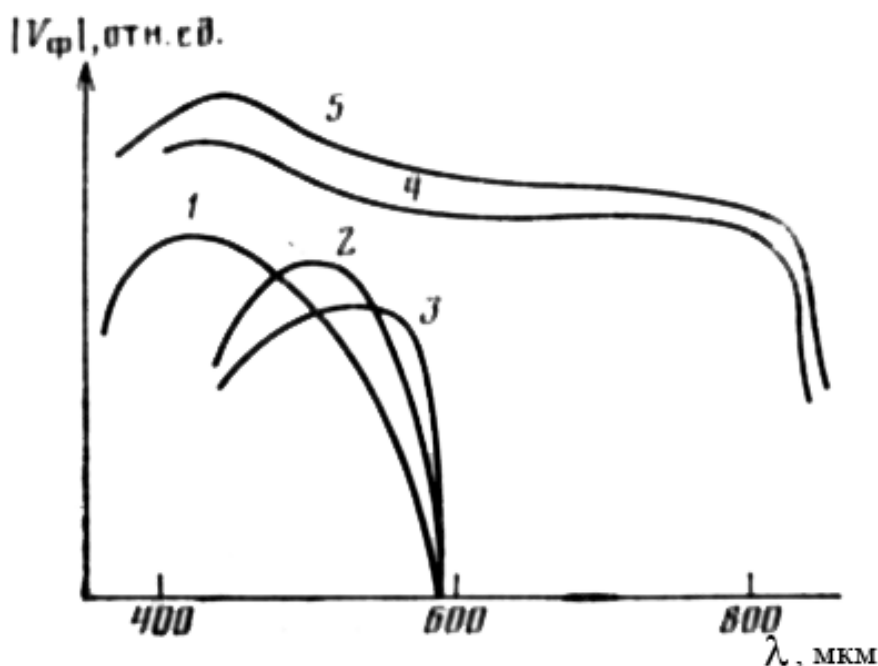


Рис. 1.16. Спектральна залежність конденсаторної фото-ЕРС [53]: 1 - $\alpha\text{-ZnP}_2$ з природньою поверхнею відколу, 2 - $\alpha\text{-ZnP}_2$ з травленою поверхнею, 3 - $\alpha\text{-ZnP}_2$ зі шліфованою поверхнею, 4 - $\beta\text{-ZnP}_2$ з природньою поверхнею відколу, 5 - $\beta\text{-ZnP}_2$ з поверхнею після анодного окислення.

Позитивний знак конденсаторної фото-ЕРС фіксувався на кристалах тетрагональної модифікації, а негативний - на кристалах моноклінної сингонії. На зразках з природною поверхнею зростання величина конденсаторної фото-ЕРС в моноклінному ZnP_2 на порядок перевищувала величину конденсаторної фото-ЕРС в його тетрагональній модифікації. При інтенсивності світла 10^{13} квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) в першому випадку конденсаторна фото-ЕРС дорівнювала $2 \cdot 10^3$ мкВ, а в другому $1,5 \cdot 10^2$ мкВ, відповідно.

В [53] було представлено сонячні елементи, виготовлені на основі гетероструктур кремній - дифосфід кадмію - сульфід кадмію. ККД такого пристрою становив 9% і 12% для термічно осаджених і епітаксialьних структур, відповідно. Область спектральної чутливості цих сонячних елементів охоплювала діапазон довжин хвиль 0.46-1.1 мкм. Показано, що ефективність фотоперетворювачів залежить від товщини шарів і була оптимальною при товщині плівок дифосфіда кадмію 16-18 мкм і плівок сульфиду кадмію 10-12 мкм.

З спектрального розподілу фотопровідності кристалів дифосфіда кадмію в діапазоні 0.3-1.5 мкм [56] визначена їх висока фоточутливість у видимій області. Таким чином, кристали CdP_2 можуть використовуватися в якості функціонального матеріалу в ефективних оптоелектронних фоторезисторах, які можуть конкурувати з «класичними» CdS і CdSe .

Zn_3P_2 також вважається нетоксичним матеріалом для тонкоплівкової фотовольтаїки, як альтернатива комерційним тонким плівкам на основі CdTe . В роботі [57] було оцінено потенційний вплив Zn_3P_2 на довкілля, припускаючи, що елементи на основі цієї сполуки можуть вийти на комерційний ринок найближчим часом. Це дослідження показало, що в цілому елементи на основі тонких плівок CdTe та Zn_3P_2 мають подібну ефективність. Якщо порівнювати фотоелектричні характеристики елементів на основі Si , технологія створення тонких плівок Zn_3P_2 перевершила моно- Si та полі- Si щодо енерговитрат та використання води. В [57] також виявлено, що витрати на видобування та переробку сировини (абсорбера) були порівняно низькими по відношенню до рівня споживання електроенергії під час виробництва сонячних елементів. Було також встановлено, що найвимогливішими етапами виготовлення було очищення підкладки для нанесення тонкої плівки Zn_3P_2 .

Загалом, щоб зменшити вплив на навколишнє середовище, майбутні розробки в фотовольтаїці повинні зосереджуватися на пошуку

перспективних нетоксичних матеріалів, а також на вдосконаленні технологічних процесів.

Завдяки своїм оптично нелінійним властивостям, монокристали CdP_2 і ZnP_2 перспективні для використання в якості матеріалів для різних вимірювальних приладів. В роботі [53] запропоновано конструкцію датчика температури на основі монокристалів CdP_2 . Принцип роботи датчика ґрунтується на здатності монокристалів CdP_2 змінювати оптичну активність зі зміною їх температури. При цьому залежність обертальної здатності площини поляризації від температури залишається лінійною. Основою принципу роботи цього пристрою полягає в тому, що при проходженні плоскополяризованого світла через термочутливий елемент CdP_2 , який розташовано в зоні вимірювання температури, площина поляризації повертається на кут щодо початкового азимуту: $\Delta\varphi = (\rho_0 + \beta)l$, де ρ_0 - питома оптична активність речовини при 0°C ; l - товщина пластинки термочутливого елемента; β - температурний коефіцієнт оптичної активності; t - температура в $^\circ\text{C}$. Кут повороту площини поляризації вимірюється фотоелектричним блоком, який проградуєований по температурі. Величина β в CdP_2 становить $5.74 \text{ град} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для світла $\lambda = 612 \text{ нм}$ в температурному інтервалі 300-500 К. Подібним чином можливо побудувати датчик температури і на основі ZnP_2 . Для ZnP_2 величина β становить $2,3 \text{ град} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для світла $\lambda = 600 \text{ нм}$ в температурному інтервалі 300-700 К. Ці датчики можуть бути використані в різних областях медицини для вимірювання температури при наявності електромагнітних НЧ, ВЧ, НВЧ-полів, з метою контролю температури живих тканин при лікуванні НВЧ-прогрівом, у випадках, коли утруднене або є небажаною наявність електричних проводів, зокрема при опроміненні ракових пухлин живих тканин. Чутливість таких датчиків з використанням кристалів CdP_2 і ZnP_2 з великим термічним коефіцієнтом питомої оптичної активності, становить 10^{-4} .

Монокристали дифосфідів кадмію та цинку, леговані сіркою та азотом, є високоомними широкозонними напівпровідниками, що робить їх

перспективними для виготовлення фоторезисторів. Створені на базі CdP_2 і ZnP_2 фоторезистори характеризуються малими сталими часу релаксації і придатні для реєстрації імпульсних потоків випромінювання тривалістю 10^{-9} с і інтенсивністю 10^{21} - 10^{26} квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). До переваг фоторезисторів на основі CdP_2 і ZnP_2 відносяться їх мала інерційність при кімнатній температурі, а також порівняно малі розміри [58], [59]. При виготовленні фоторезисторів омічні контакти дифосфіду кадмію та цинку наносилися в атмосфері водню припоями індію і індію з цинком, відповідно. Випробування фоторезисторів проводилися за допомогою рубінового з $h\nu = 1,78$ еВ і неодимового з $h\nu = 1,17$ еВ лазерів, що генерують в режимі модульованої добротності імпульси випромінювання часової гауссової форми тривалістю 20 нс і потужністю 15 МВт/ см^2 . Інтенсивність світлового потоку, що падає на світлочутливий елемент, змінювалася від 10^{21} до $2 \cdot 10^{26}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) за допомогою фокусуючої лінзи і набору каліброваних нейтрально сірих фільтрів. Граничні значення інтенсивностей визначаються чутливістю схеми і порогом руйнування кристалів.

Дифосфід кадмію CdP_2 є гіротропним кристалом з подвійним променезаломленням з достатньо низькою теплопровідністю ~ 10 Вт/(м·К) [53]. Зазначені властивості CdP_2 можуть бути використані при створенні дефлекторів лазерних променів з термічно індукованим градієнтом показника заломлення. Перевага такого дефлектора лазерних променів в тому, що його можна застосовувати як у видимій, так і ближній інфрачервоній областях спектра, як зазначено в [58].

Дифосфіди цинку та кадмію є перспективними для використання в детекторах магнітного поля. При їх створенні в [60] було використано ефект обертання площини поляризації в дифосфіді кадмію під дією магнітного поля. Використавши ефект магнітогірації, іншими словами, лінійну залежність величини обертання площини поляризації плоско-поляризованого світла від індукції магнітного поля в [59] була показана можливість створення магнітооптичних модуляторів, магнітооптичних чутливих

елементів для вимірювання індукції магнітного поля на базі дифосфіда кадмію. Особливості таких магніточутливих елементів полягають в можливості їх застосування у видимій області спектра в широкому інтервалі температур 77-400 К, без зміни частотного діапазону модуляції в постійних і імпульсних полях, аж до 2,5 Тл. Згідно даних [53], детектори, призначені для вимірювання індукції магнітного поля, складаються з джерела монохроматичного випромінювання, поляризатора, аналізатора і магніточутливого елемента з дифосфіда кадмію.

Дифосфіди цинку та кадмію можуть бути використані для створення подовжувачів і стабілізаторів лазерного випромінювання [61]. Використання пластин з дифосфідів цинку і кадмію збільшує тривалість моноімпульсів рубінового і неодимового лазерів в 10 разів.

В було [53] запропоновано використовувати тетрагональний дифосфід цинку в якості активного елемента в напівпровідниковому перемикачі з широким діапазоном порогових напруг. Робота такого приладу заснована на властивості ZnP_2 змінювати свою електропровідність на кілька порядків при прикладанні до нього напруги, що перевищує порогове значення. Було показано, що при цьому, опір приладу, на основі тетрагонального дифосфіда цинку, зменшувалася за час менший 10^{-6} с від 10^7 - 10^8 Ом до 10^2 - 10^3 Ом. Напруга при перемиканні зменшувалася в 5-7 разів, а струм збільшувався в 10^4 - 10^5 разів, що супроводжується появою області негативного опору на вольт-амперній характеристиці. При зменшенні напруги і струму, активний елемент знову переходить в стан високого опору. Було встановлено, що значення напруги перемикання в дифосфіді цинку прямо пропорційне товщині активної області і становить 12 ± 6 В/мкм (товщини активного елемента), що дозволяє виготовити напівпровідниковий перемикач з широким діапазоном порогових напруг за рахунок зміни товщини активного шару. Було запропоновано виготовляти цей прилад у вигляді сендвіч-структури, що складається з ZnP_2 -метал. В якості металевих електродів може використовуватися мідь, срібло, молібден.

В роботі [62] було досліджено електричні характеристики поверхнево-бар'єрних діодів Шотткі на основі пари метал-напівпровідник: Me-CdP₂, Me-ZnP₂ (тетрагональний), Me-ZnP₂ (моноклінний), Me-ZnAs₂, де в якості металів використовувалися: In, Cu, In, Pt, Ga, Pb, Sb, Ag, Te, Au, Hg в широкому діапазоні температур. Результати [62] продемонстрували можливість створення діодів Шотткі на основі дифосфідів цинку і кадмію. В роботі [62] визначено і величини бар'єрів Шотткі для Me-CdP₂, Me-ZnP₂ (моноклінної модифікації) і Me-ZnAs₂.

Електричні характеристики гетеропереходів α -ZnP₂ - β -ZnP₂, отриманих з газової фази нарощуванням α - на β -фазу в температурному інтервалі 77-550 К зберігаються з часом після багатьох температурних циклів. Характер поведінки їх вольт-амперних характеристик і інших фізичних параметрів подібний до гетеропереходів Ge-GaAs, CdS-CdTe [62].

На основі гетеропереходів α -ZnP₂ - β -ZnP₂ і сполук ZnP₂, CdP₂ були створені стабілізатори, що представляють собою випрямляючі діоди [62]. Такі стабілізатори, що представляють собою контакт n-n типу α -ZnP₂ - β -ZnP₂ мають більшу прозорість для тунелювання, ніж p-n (або n-p) переходи при рівних концентраціях носіїв в кристалі. Використання ZnP₂ як основи для n-n типу гетероперехода дозволяє отримувати великі щільності тунельного струму. Напруга стабілізації $U_{\text{стаб.}} = 30-50$ В [62].

При конструюванні бар'єрів Шотткі з легованих ртуттю і сіркою кристалів CdP₂ було виявлено, що дифузія сірки в CdP₂ призводить до збільшення концентрації електронів в зразках (сірка - домішка донорного типу). Діодні структури, розроблені на базі легованих сірої кристалів, володіють збільшеною спектральною шириною фото-ЕРС [62]. Діапазон їх спектральної чутливості становив 1-2,3 еВ.

Дифосфіди цинку та кадмію можуть бути використані для побудови пристрою для візуалізації розподілу енергії в перетині пучка інфрачервоного лазера. Залежність природної оптичної активності (ПОА) кристалів CdP₂ і ZnP₂ від температури може бути використана для візуалізації розподілу

енергії в поперечному перерізі пучка потужного інфрачервоного лазера (наприклад, CO_2 - лазера з довжиною хвилі 10 мкм) [53].

Схема такого пристрою складається з термооптичного кристала 1, встановленого між двома лінійними поляризаторами 2 і 3 і джерела видимого світла 4 (яким може бути, наприклад, червоний світлодіод) [53]. Поляризатор 2 встановлюють в положення, відповідне повного гасіння виходить з комірки видимого світла і лазерне випромінювання поглинається повністю або частково (в залежності від довжини хвилі) термооптичною пластиною, що призводить до її локального розігріву. Природна оптична активність в нагрітій точці змінюється, і видиме світло проходить через поляризатор 2, роблячи видимою нагріту лазерним пучком область.

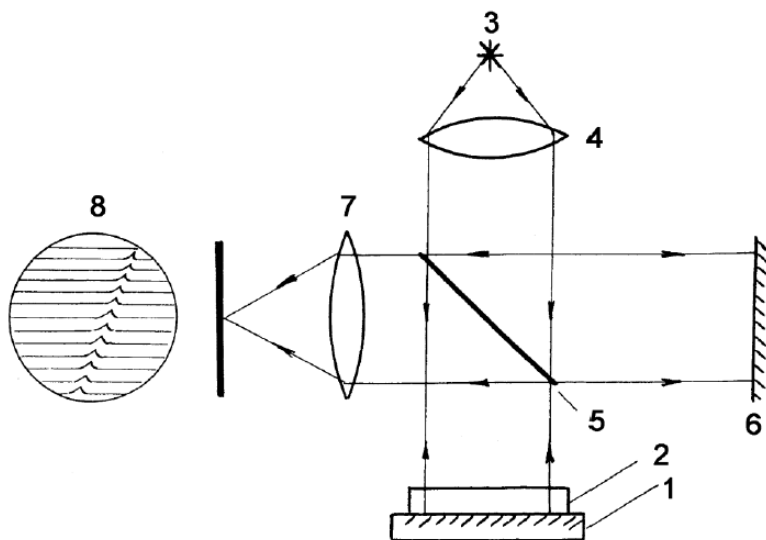


Рис. 1.17. Схема інтерферометра для візуалізації теплового поля на поверхні неоднорідно нагрітих об'єктів [53]: 1 - досліджуваний об'єкт, 2 - кристал CdP_2 або ZnP_2 , 3 - джерело світла, 4 - коліматорна лінза, 5 - напівпрозоре дзеркало, 6 - дзеркало, 7 - збиральна лінза, 8 - розподіл світлової енергії в фокальній площині лінзи 7 від лінійного джерела тепла.

Інтерферометр для візуалізації теплового поля на поверхні неоднорідно нагрітих об'єктів може бути також виготовлений з використанням дифосфідів цинку та кадмію. Залежність показника заломлення дифосфіда кадмію і цинку від температури можна використовувати для візуалізації температурного поля нерівномірно нагрівають об'єктів. На рис. 1.17 зображений інтерферометр, що дозволяє судити про розподіл температури на

поверхні нерівномірно нагрітої площині 1 (наприклад, кристала мікросхеми) по викривленню інтерференційних смуг [53].

До досліджуваної поверхні притиснута плоскопаралельна пластина з CdP_2 таким чином, що між ними здійснюється хороший тепловий контакт. Нижня поверхня кристала дифосфіда кадмію покрита відбивальним шаром, а верхня - просвітлена. Світлові промені від джерела 3 поділяються на два пучки напівпрозорим дзеркалом 5. Один з пучків відбивається дзеркалом 5, інший - нижньою поверхнею термооптичного елемента. Потім промені збираються лінзою 7, в фокальній області якої спостерігається інтерференційна картина 8. У областях локального розігріву термооптичного кристала відбувається зміна його показника заломлення, що приводить до зміни оптичної різниці ходу інтерферуючих променів і деформацій інтерференційної картини.

Залежність показника заломлення дифосфіда кадмію і цинку від температури можна використовувати для управління швидкістю поширення світла в кристалі і створювати термоджерела оптичних ліній затримки [53]. Зміну часу проходження світла через зразок при нагріванні його на T можна оцінити, як: $\Delta t = \frac{l}{c} \frac{dn}{dT} \Delta T$, де c - швидкість світла у вакуумі, l - товщина кристала. Це означає, що нагрів зразка товщиною 1 см на 100 К забезпечить затримку сигналу на величину порядку $3 \cdot 10^{-12}$ с, тобто час, характерний для роботи оптичних пристроїв пікосекундного діапазону. Використовуючи багатократне віддзеркалення світлового променя від внутрішніх поверхонь кристалічної пластинки можна істотно збільшити цей час, а змінюючи температуру, можна здійснювати його плавне регулювання [53].

1.4. Висновки до розділу 1

1. Використання оптичної спектроскопії для дослідження оптичних властивостей твердих тіл проводиться шляхом аналізу дисперсії діелектричної проникності, отриманої з моделювання експериментальних

даних відбивання, пропускання, порушеного повного внутрішнього відбивання, тощо. Аналіз дисперсії діелектричної проникності твердих дає змогу отримати інформацію щодо явищ поглинання вільними носіями заряду, збуджень коливань решітки, поляризації атомів шляхом зміщення валентних електронів, міжзонних переходів електронів.

2. Невпорядкування в твердих тілах визначається дефіцитом порядку розташування атомів. Наявність структурного неупорядкування в аморфних середовищах спричинена існуванням гомополярних зв'язків, а в кристалічних матеріалах воно виникає внаслідок локальних атомних зміщень. Статичне зміщення атома з його місця в періодичній структурі кристалічної ґратки описується амплітудою та напрямом. Таким же чином характеризуються динамічні (термічно індуковані) атомні зміщення. При теплових атомних зміщеннях відбувається збереження дальнього порядку, оскільки хоча міжатомні відстані і змінюються під час коливань, але середнє положення атомів залишається незмінним. Водночас, статичні атомні зміщення, порушують дальній порядок.

3. Контраст у оптичних та електричних властивостях між аморфним та кристалічним станом фазозмінних халькогенідних сполук в поєднанні з надзвичайно високою швидкістю фазового переходу можуть бути використанні для запису інформації в двійковому коді, поставивши у відповідність логічному «0» аморфний стан, а логічній «1» - кристалічний стан фазозмінних матеріалів. Цей принцип успішно використовується для запису даних у оптичних носіях інформації. Розглянуто перспективи розробки електронної пам'яті на основі фазозмінних халькогенідних сполук.

4. Контраст оптичних властивостей між кристалічним та аморфним станом фазозмінних сполук в видимому та ближньому ІЧ діапазонах робить можливим застосування цих сполук в приладах фотоніки та плазмоніки, а саме в фотонних чіпах, нанодисплеях нового покоління, «розумному» склі, метаматеріалах.

5. Актуальним питанням, що викликає великий інтерес є пояснення причини контрасту оптичних властивостей між аморфним та кристалічним станами халькогенідних ФЗМ. Необхідно проаналізувати еволюцію хімічних зв'язків в цих матеріалах під час фазового переходу, а також розглянути які наслідки цей процес має для оптичних властивостей GST.
6. Присутність структурного неупорядкування в кристалічній (метастабільній) фазі GST піднімає питання його впливу на оптичні властивості цих матеріалів в широкому спектральному діапазоні: від фононних коливань до краю оптичного поглинання. Розв'язок цього завдання може бути корисний для оптимізації властивостей GST для практичних застосувань, адже він може відкрити шляхи модифікування оптичних властивостей метастабільної кубічної фази GST.
7. Дифосфіди цинку та кадмію перспективні для використання в фотовольтаїці для створення тонкоплівкових сонячних елементів. Створення елементів на основі дифосфідів не потребує розробки нових технологічних процесів, а їх характеристики виглядають привабливими в порівнянні з характеристиками елементів на основі традиційних матеріалів фотовольтаїки. Було проаналізовано вплив виробництва тонкоплівкових сонячних елементів з використанням дифосфідів на навколишнє середовище.
8. Розглянуто перспективи використання дифосфідів цинку та кадмію для створення приладів сенсорики та оптоелектроніки, таких як: датчиків температури, датчиків Холла, датчиків рівня рідини, датчиків магнітного поля, фоторезисторів, подовжувачів, дефлекторів і стабілізаторів лазерного випромінювання, поляризаційних призм.
9. В структурі подвійних дифосфідів $\alpha\text{-ZnP}_2$ та $\beta\text{-CdP}_2$ атоми фосфору утворюють зигзагоподібні ланцюги, які проходять через кристал у кристалографічних напрямках (010) та (100). Наявність фосфорних ланцюгів в ZnP_2 та CdP_2 піднімає питання можливої анізотропії впливу динамічного (термоіндукованого) та неупорядкування на оптичні властивості цих монокристалів. Динамічне неупорядкування можливо змінювати, зокрема,

змінюючи температуру зразка. Статичне неупорядкування може бути досягнуто шляхом введення домішок чи створення вакансій.

10. Для повноти розуміння ролі ланцюгів атомів фосфору, необхідно провести подібні дослідження в потрібному дифосфіді ZnGeP_2 атоми фосфору не утворюють таких зигзагоподібних ланцюгів, як у CdP_2 та ZnP_2 . Розуміння впливу фосфорних ланцюгів на оптичні властивості ZnP_2 та CdP_2 та на способи їх модифікування є цінним, оскільки, це може бути використано для оптимізації властивостей ZnP_2 та CdP_2 при проектуванні оптоелектронних та фотоелектричних пристроїв на їх основі.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗОЗМІННИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ДИФОСФІДІВ

В цьому розділі представлено основні методики досліджень оптичних властивостей цих зразків, що включають в себе спектроскопію ІЧ відбивання, КРС та спектроскопію ППВВ. Також розглянуто методики отримання зразків фазозмінних халькогенідів у формі тонких плівок та зразків дифосфідів у формі монокристалів. Окремо розглянуто методики вимірювання спектрів ІЧ відбивання та КРС, як функцію температури зразка. В цьому розділі представлено методики обробки та аналізу експериментальних даних.

2.1. Одержання зразків фазозмінних халькогенідів

2.1.1 Виготовлення плівок фазозмінних халькогенідів

Зразки фазозмінних халькогенідів, що досліджувались у даній роботі, були отримані методом напилення з парової фази (англ. Physical Vapor Deposition, PVD) у формі тонких плівок. Цей метод є одним із стандартних методів отримання тонких плівок як для досліджень, так і у промисловості. Камера напилення використовується для виготовлення зразків у вигляді тонких плівок з товщиною в діапазоні декількох нанометрів до декількох мікрометрів. Найважливіші компоненти системи напилення показані на рис. 2.1.

Перед початком процесу напилення система повинна бути вакуумована до робочого тиску 0,1 Па. Після досягнення робочого тиску, система заповнюється технологічним газом, як правило, аргоном. Невелика частка атомів технологічного газу іонізується випадковими процесами, такими як зіткнення або космічне випромінювання. При прикладанні постійної напруги між мішенню та екраном порядку 200 В (рис. 2.1) позитивно заряджені іони

аргону, що присутні в газі, прискорюються до мішені. Таким чином, плазма запалюється над мішенню. Іони аргону вивільняють атоми з матеріалу мішені через каскадні зіткнення.

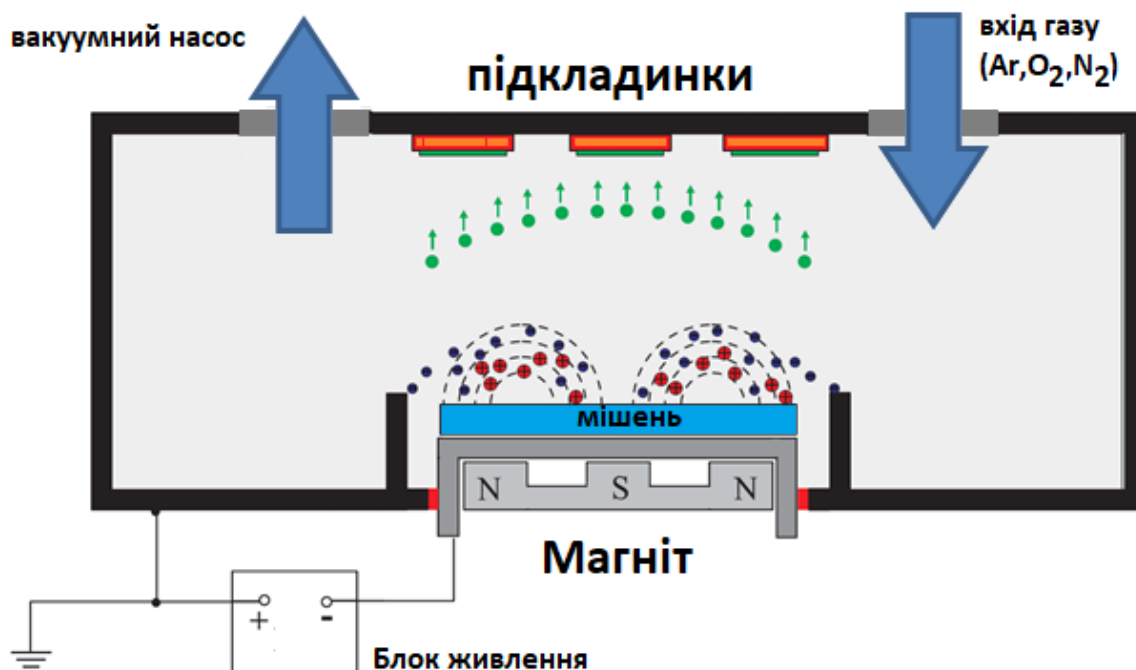


Рис. 2.1. Камера магнетронного напilenня. Підкладки розташовані навпроти розпилювальної мішені, атоми якої вивільняються шляхом перенесення імпульсу через іонне бомбардування (синій: електрони, червоні: іони). Іони мішені прискорюються високою напругою між мішенню та корпусом камери напilenня.

Ці нейтральні атоми вільно рухаються в камері напilenня і конденсуються на підкладці. Внаслідок високої температури плазми мішень суттєво нагрівається і повинна охолоджуватися контрольованим потоком води. Для підсилення ефективності процесу напilenня, під мішенню встановлюються магніти, створюючи статичне магнітне поле. Завдяки спеціальному розташуванню магнітів і внаслідок дії сили Лоренца траєкторія вільних електронів залишається в околі розпилювальної мішені протягом часу напilenня.

Це збільшує іонізацію біля мішені, таким чином, ще більше іонів аргону присутні для розпилення матеріалу мішені. Цей тип напilenня називається магнетронним напilenням. Важливою перевагою напilenня є те, що

стехіометрія отримуваних плівок відповідає вмісту стехіометрії мішені. Це дозволяє дуже точно визначити стехіометричні характеристики плівок. Для одержання однорідних шарів підкладки встановлюються на лоток для зразків, що обертається над плазмою при розпилюванні. Цей процес називається динамічним напиленням. Крім того, під час процесу напилення можливо охолоджувати підкладки. Це робиться за допомогою мідного блоку, який знаходиться в термічному контакті з підкладками і охолоджується рідким азотом.

Це робить можливим осадження аморфних тонких плівок з матеріалів, що кристалізуються при звичайному напиленні внаслідок нагрівання підкладки плазмою [3]. Всі зразки $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$, що досліджувались в цій роботі, були напилені з стехіометричних мішеней 99,99% чистоти, які були підготовлені фірмою Umicore. Для виготовлення зразків фазозмінних халькогенідів використовувались скляні пластини та поліровані кремнієві підкладки розміром 10x10мм та товщиною 0,5 мм. Перед встановленням в систему напилення підкладки ретельно очищуються. Скляні підкладки товщиною 0,5мм та кремнієві підкладки, відколоті від пластини, товщиною 0,7мм ретельно відполіровані бавовняним м'ячем та промиті мильною водою. Після цього вони були промиті дистильованою водою і осушені азотом.

Зразки для вимірювань спектрів інфрачервоного відбивання були підготовлені наступним чином: спочатку на скляну підкладку наносився шар алюмінію товщиною 150 нм, що слугує еталоном відбивальної здатності в ІЧ діапазоні. Згодом на нього була напилена плівка Ge-Sb-Te. Для проведення оптичних вимірювань в дальньому ІЧ діапазоні були підготовлені зразки Ge-Sb-Te товщиною 2 мкм, що є достатньою для детектування фононних мод в спектрах. Зразки для вимірювань в середньому та ближньому ІЧ діапазонах мали товщину плівки Ge-Sb-Te 0,5 мкм. Для виготовлення зразків для проведення вимірів спектрів КРС на заздалегідь підготовлену кремнієву підкладку було напилено плівку фазозмінних халькогенідних сполук Ge-Sb-Te товщиною 150 нм.

2.1.2 Кристалізація аморфних халькогенідних плівок та вимірювання їх товщини

Одразу після напилення тонкі плівки $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ перебували в аморфному стані. Перед проведенням вимірювань оптичних спектрів відбувалась кристалізація аморфних плівок методом відпалу в трубчастій печі Lindberg / Blue в аргоновій атмосфері, що запобігала окисленню плівок ФЗМ. Це досягалося підведенням постійного аргонового потоку через трубку діаметром 3 см. Кристалізація аморфних зразків ФЗМ проводилася зі швидкістю нагріву 5 К/хв та часом витримки 30 хв при температурах, вищих на 10 К за відповідні температури кристалізації фазозмінних халькогенідів. Температури кристалізації досліджуваних ФЗМ приймають значення: 420 К для $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, 430 К для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 440 К для $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ та 480 для GeTe [13].

Товщини тонких плівок ФЗМ було визначено методом профілометрії за допомогою профілометра Alpha-Step 200 Tencor Instruments, що працює на основі того ж принципу, що й атомна силова мікроскопія: голка вимірює силу взаємодії з поверхнею в контактному режимі. Профілометр записує одномірний профіль висоти з вертикальним роздільною здатністю 5 Å та бічною роздільною здатністю 400 Å. За допомогою лотка для обертання зразок можна переміщувати в трьох напрямках, для того щоб вимірювальна голка, яка має оптичний мікроскоп, орієнтований на її наконечник, могла бути приведена в потрібне положення. Використовуючи програмне забезпечення, можна регулювати напрямок, довжину та швидкість вимірювання. Під час вимірювання голка направляється вздовж поверхні за допомогою п'єзокристалів і профіль висоти виводиться за кілька секунд по відношенню до першого та останнього вимірюваного значення. Якщо перше та останнє виміряні значення не знаходяться на одному рівні, можна також вказати дві точки в якості контрольних точок, які вважаються однаковими.

Для визначення товщини плівки за допомогою профілометра в кожному випадку готували спеціальні зразки. Попередня підготовка виконується або

шляхом деструктивної подряпини плівки, або шляхом проектування структури типу долини. Для цього на скляну або кремнієву підкладку наносилися паралельні лінії за допомогою маркера, фарба якого розчиняється у воді. Після цього така підкладка розміщувалася разом з іншими очищеними підкладками в камеру установки напилення, і плівка досліджуваного матеріалу наносилася на неї. По закінченню процесу напилення зразок розміщувався в ємкості з водою або іншим розчинником, такими як ізопропанол, в ультразвуковій ванні. Розчинник розчиняв фарбу маркера, і в місцях нанесення фарби відбувався відрив плівки від підкладки. Профіль висоти, перпендикулярний до цих ліній, дає надійне значення товщини шару. Як правило, товщина плівок зразків для спектроскопічних вимірювань визначається вимірюванням профілю глибини в 10 різних точках на зразку та підраховувалось середнє значення товщини плівки, яке служить вхідним параметром для аналізу оптичних характеристик. Помилка цих вимірів не є великою, якщо досліджуваний шар однорідний і має низьку шорсткість.

2.2. Одержання зразків дифосфідів

2.2.1. Вирощування монокристалів дифосфідів

Монокристали дифосфідів цинку і кадмію ZnP_2 і CdP_2 були вирощені з парової фази, розрізані і відполіровані. Відомо, що сполука ZnP_2 кристалізується в тетрагональній і моноклінній сингонії [63]. Температура фазового переходу з тетрагональної в моноклінну модифікацію, згідно [64] становить 1260 K, що нижче температури розплаву ZnP_2 . З огляду на вищевикладене та те, що тетрагональна фаза ZnP_2 при стандартних умовах метастабільна, в [53] були визначені технологічні умови вирощування тетрагонального ZnP_2 .

При вирощуванні монокристалів ZnP_2 і CdP_2 використані полікристалічні дифосфід цинку і дифосфід кадмію, отримані з вихідних речовин

двохтемпературним способом. Ампули з полікристалічними ZnP_2 і CdP_2 вакуумировали до 10^{-3} Па, запаювали і поміщали в горизонтальну і вертикальну двотемпературну піч опору.

В [53] встановлено, що тетрагональна фаза ZnP_2 кристалізується у відносно вузькому температурному інтервалі, причому, як правило, в суміші з моноклінної фазою (таблиця 2.1). В середині зазначеної температурної області кристалізується переважно тетрагональна ZnP_2 . Температурні режими, наведені в таблиці 2.1 (пункти 4, 5), стали основою при вирощуванні монокристалів ZnP_2 тетрагональної модифікації.

Таблиця 2.1

Залежність фазового складу кристалів ZnP_2 в зоні кристалізації від температурних режимів печі [53]

№ п/п	Температура випаровування, К	Температура кристалізації, К	Склад фаз в зоні кристалізації
1	1073	1033	β
2	1080	1045	$\alpha+\beta$
3	1090	1060	$\alpha+\beta$
4	1100	1070	α
5	1110	1078	α
6	1120	1090	$\alpha+\beta$
7	1145	1120	$\alpha+\beta$
8	1155	1130	β

Монокристали CdP_2 вирощували з газової фази в конічній частині ампули, створюючи невелике за величиною критичне переохолодження, що забезпечувало достатню швидкість перенесення речовини з зони випаровування в зону кристалізації. Встановлено, що критичне переохолодження для утворення зародків CdP_2 становить 3-8 К, а температура зони кристалізації 980-1010 К. Для того, щоб керувати утворенням зародків і обмежитися розумними тривалостями процесу, в ампулах великого діаметра (18-20 мм) створювалися низькі перенасичення. При цьому швидкість росту залишалася досить високою. Переміщення

ампули в сторону зони кристалізації, тобто в бік збільшення температурного градієнта, зі швидкістю 0,6-0,8 мм / год, приблизно рівній швидкості росту кристала, забезпечувало сталість температури зони випаровування протягом всього процесу вирощування і збереження незмінності умов зростання. Таким чином, знайдено оптимальне поєднання трьох чинників: температури кристалізації, величини критичного переохолодження і швидкості переміщення ампули, що забезпечують безперервне зростання монокристала дифосфіда кадмію тетрагональній модифікації. За даними рентгеноструктурного аналізу вирощені кристали ZnP_2 і CdP_2 є однофазними.

В експериментах, описаних в цій роботі, було використовувало набір зразків монокристалів у вигляді пластин розмірами 4x5x1 мм. Зразки ZnP_2 і CdP_2 були орієнтовані в кристалографічних площинах (001) і (100). Орієнтація кристалографічних площин контролювалася за допомогою методу рентгенівської дифракції. Зразки були відполіровані механічним способом.

2.2.2. Одержання зразків $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{P}_2$ та зразків CdP_2 з вакансіями фосфору та кадмію

У подвійній системі Cd-P, що є граничною для потрійної системи Cd-Zn-P, при стандартному тиску існують сполуки Cd_3P_2 , Cd_6P_7 , Cd_7P_{10} , CdP_2 та CdP_4 , а цинк з фосфором утворюють сполуки Zn_3P_2 і ZnP_2 [63]. Наявність такої кількості з'єднань обумовлює значне число можливих квазібінарних розрізів в системі Cd-Zn-P.

Дифосфіди цинку і кадмію існують в двох поліморфних модифікаціях. Дифосфід цинку існує в тетрагональній та моноклінній, а дифосфід кадмію в орторомбічній і тетрагональній [64]. Незважаючи на ідентичність кристалічних структур тетрагональних дифосфідів цинку і кадмію і невелике розходження атомних радіусів елементів-аналогів (кадмію та цинку), безперервний ряд твердих розчинів в системі ZnP_2 - CdP_2 не утворюється. Більш того, тверді розчини, що кристалізуються в тетрагональній

модифікації, займають незначну область діаграми стану ($0.89 < x < 1,0$ при $T = 298 \text{ K}$).

Для отримання твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ Zn осаджували на монокристалі CdP_2 і відпалювали при температурі 650°C протягом 600 годин [64]. Отриманий твердий розчин $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ являє собою монокристал CdP_2 тетрагональної модифікації з включеннями тетрагонального ZnP_2 розмірами до 100 нм [53]. Зміна концентрації Zn в розчині отримана шляхом зміни температури і часу відпалу. Концентрацію цинку в твердих розчинах $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ контролювали методом РФС. В даній роботі було досліджено два зразки $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ з $x = 0,9991$ і $0,9997$.

Для отримання зразків CdP_2 з вакансіями кадмію та фосфору монокристали CdP_2 були запаяні у вакуумовані ампули з кварцу, які були поміщені в лабораторну піч. Зміна температури відпалу та часу відпалу призводить до випаровування або кадмію, або фосфору. Це дозволило отримати зразки CdP_2 з вакансіями катіонної чи аніонної підґраток. Стехіометрію отриманих зразків контролювали за допомогою РФС. Таким чином, були отримані наступні зразки дифосфіду кадмію зі стехіометричними відхиленнями: $\text{CdP}_{1,918}$ і $\text{Cd}_{0,995}\text{P}_2$, які порівнювалися з CdP_2 .

2.3. Методи дослідження оптичних властивостей

2.3.1. Установка для вимірювання ІЧ спектрів

Інфрачервона спектроскопія була використана в даній роботі для визначення оптичних властивостей матеріалів у спектральному діапазоні від 0,006 до 1,000 еВ. Цей діапазон дає інформацію про параметри фононних коливань, високочастотну діелектричну проникність, ширину оптичної забороненої зони, а у випадку кристалічних зразків ФЗМ, також про властивості вільних носіїв заряду. В цьому параграфі наводиться опис пристрою, що використовувався для отримання ІЧ спектрів. В наступному

параграфі описано кріостат та його компоненти, які необхідні для проведення температурно-залежних вимірювань інфрачервоних спектрів.

В цій дисертації ІЧ спектри були виміряні на ІЧ Фур'є-спектрометрі IFS 66v/s фірми Bruker Optik GmbH. У інфрачервоній Фур'є спектроскопії (FT-IR) спектроскопічна установка окрім джерела, зразка і детектора, включає також інтерферометр Майкельсона. У звичайних спектрометрах для забезпечення запису спектру, пучок випромінювання повинен спершу бути спектрально розщепленим за допомогою диспергуючого елементу. Після цього інтенсивність сигналу від досліджуваного зразка детектується на кожній довжині хвилі з заданим кроком. В Фур'є спектрометрах сигнал у всьому спектральному діапазоні детектується протягом усього часу вимірювання, після чого відбувається Фур'є-перетворення спектру інтенсивності. Для бажаного спектрального діапазону для цього пристрою важливі спектральні діапазони трьох компонентів. Джерело, використане разом з розщеплювачем пучка (англ. beamsplitter), що використовується в інтерферометрі Майкельсона, і детектор, який визначає спектральний діапазон отриманих спектрів. Для використовуваного пристрою доступні різні джерела, розщеплювачі пучка променів і детектори для роботи в спектральному діапазоні 20-25000 см^{-1} . Для інфрачервоного діапазону, опис спектрального діапазону в хвильових числах (см^{-1}) є більш зручним, ніж значення в еВ. Співвідношення між см^{-1} та еВ здійснюється за допомогою рівняння [2]:

$$\omega[\text{см}^{-1}] = 8065,54 \cdot E[\text{eV}] \quad (2.1)$$

На рис. 2.2 показаний оптичний шлях у спектрометрі FT-IR IFS 66v / s [79]. Джерелом випромінювання, що використовується для отримання більшості спектрів у середньому інфрачервоному діапазоні (MIR), є глобар з робочим спектральним діапазоном 100-8000 см^{-1} . Для далекої інфрачервоної області (FIR), в якості джерела використовується лампа з ртутною парою з робочим спектральним діапазоном 4-700 см^{-1} . Джерело випромінювання охолоджується пристроєм водяного охолодження. Для досягнення

стабільності вихідного сигналу також важлива температурна стабільність приміщення, в якому розташовано спектрометр. Від джерела промінь проходить через отвір з діаметром, який може приймати значення від 0,25 до 12 мм.

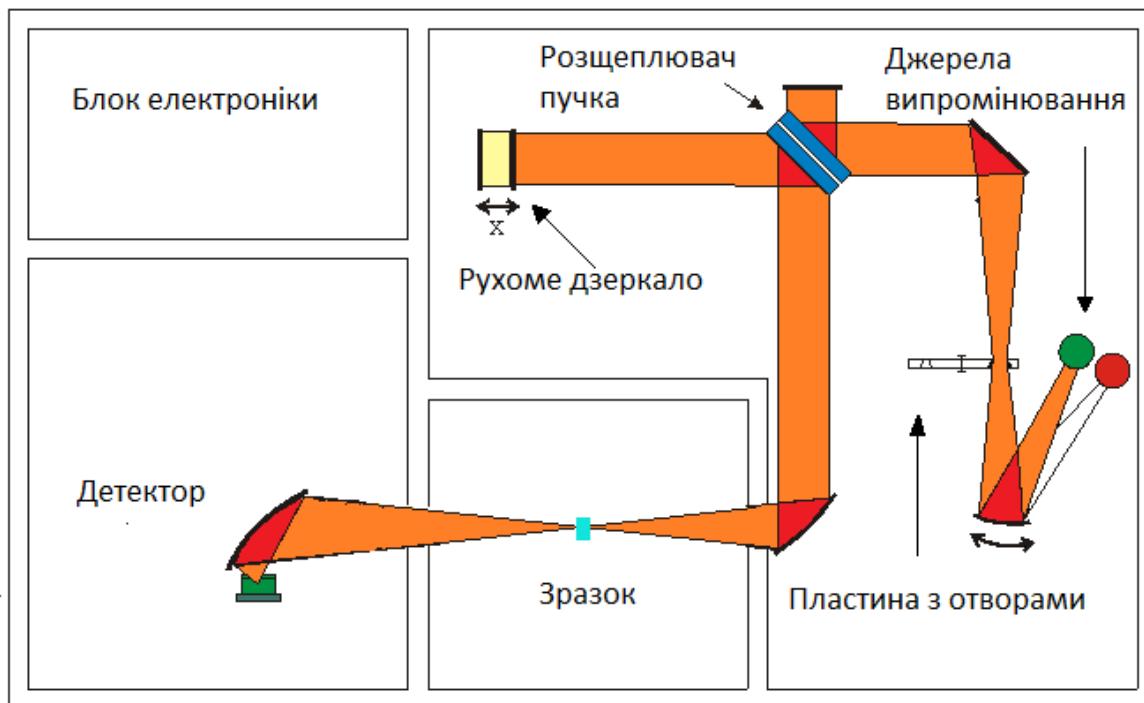


Рис. 2.2. Оптичний шлях променів у спектрометрі IFS 66v / s.

У інтерферометрі Майкельсона, де для визначення точного положення рухомого дзеркала використовується лазер HeNe з довжиною хвилі 633 нм, потрібен розщеплювач пучка (напівпрозоре дзеркало). Для середнього ІЧ діапазону використовується розщеплювач пучка на основі KBr, який можна використовувати в діапазоні між $350\text{-}8000\text{ см}^{-1}$. Для дальньої ІЧ області використовується розщеплювач пучка на основі плівки поліетилентерефталату товщиною 6 мкм, що є достатньо прозорою в діапазоні $60\text{-}480\text{ см}^{-1}$.

В якості детектора для середньої ІЧ області був використаний детектор DTGS (англ. Deuterated triglycine sulfate), який має достатню чутливість для діапазону $350\text{-}10000\text{ см}^{-1}$. У далекій інфрачервоній області було використано детектор DTGS / PE, який працює в спектральному діапазоні $20\text{-}700\text{ см}^{-1}$.

Таким чином, для вимірювання спектрів в певному спектральному діапазоні необхідне встановлення відповідних компонентів: джерела випромінювання, розщеплювача пучка та детектора, що відповідають цьому спектральному діапазону. При цьому необхідно зауважити, що у випадку роботи в дальній ІЧ області необхідно додатково встановлювати фільтр УФ випромінювання. Оскільки УФ випромінювання ртутної лампи може завдати шкоди розщеплювачу пучку, що непридатний для використання в УФ діапазоні.

Щоб запобігти прояву ліній води в спектрі, є можливість відкачування повітря з спектрометра за допомогою роторного насоса. Завдяки цьому тиск всередині приладу можна довести до 2 мбар. Цього достатньо для запобігання прояву ліній води в спектрі. Щоб полегшити обмін зразка і не вплинути на роботу інтерферометра, камеру зразка можна вентилювати окремо.

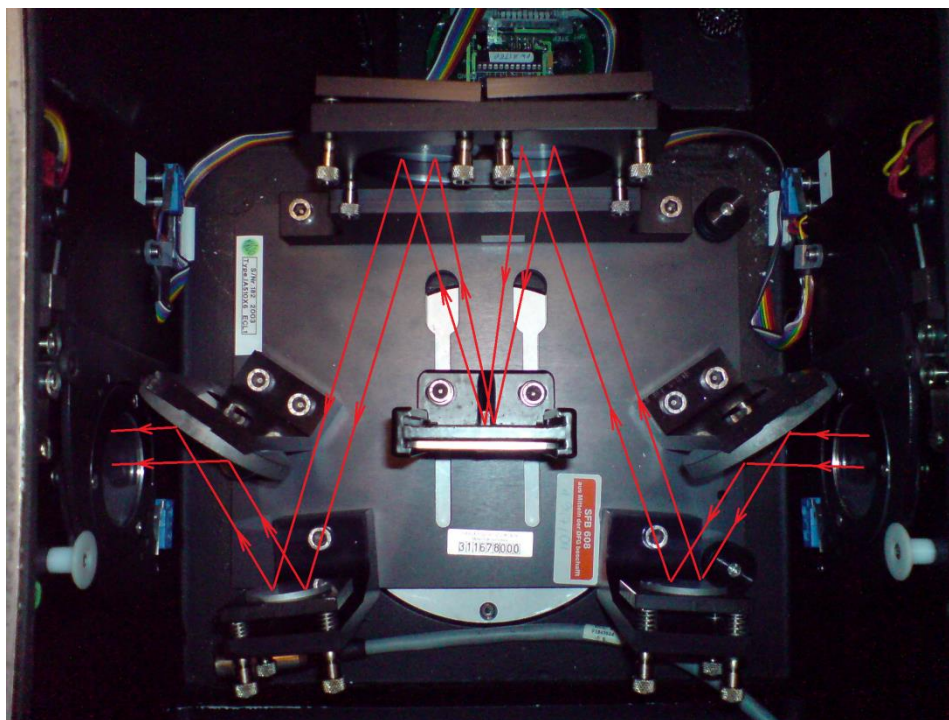


Рис. 2.3. Зовнішній вигляд та хід променів в приставці відбивання Bruker Optiks GmbH.

Спектрометр обладнаний рухомою пластиною з отворами різного діаметру, що впливає на розмір освітленої області зразка і, відповідно, на

інтенсивність випромінювання, що потрапляє на детектор. Таким чином, можливо послабити сигнал, що попадає на детектор у разі його перевантаження. Більш розумним способом запобігання перевантаження є скорочення часу інтеграції під час сканування і, таким чином, часу вимірювання. При записі одноканального спектру сигнал зазвичай усереднюється на основі близько 40-50 вимірювань.

Для вимірювання спектрів відбивання була використана приставка відбивання виробництва фірми Bruker Optik GmbH. Приставка відбивання розміщується в камері зразків, вона складається з 6 дзеркал і дозволяє отримувати спектри відбивання при фіксованому куті падіння випромінювання (10°). Приставка відбивання, а також хід променів в ній показані на рис. 2.3. В якості еталону для вимірювань спектрів відбивання було використано золоте дзеркало (плівка золота товщиною 150 нм, яка була напилена на скляну підкладку) з коефіцієнтом відбивання 0,98 в досліджуваному спектральному діапазоні. Для отримання спектрів відбивання, досліджуваний зразок і еталон по черзі розміщувалися в приставці, після чого вимірювалися їх спектри відбивання. Результуючий спектр відбивання отримувався в результаті поділу спектру відбивання зразка на спектр відбивання еталону.

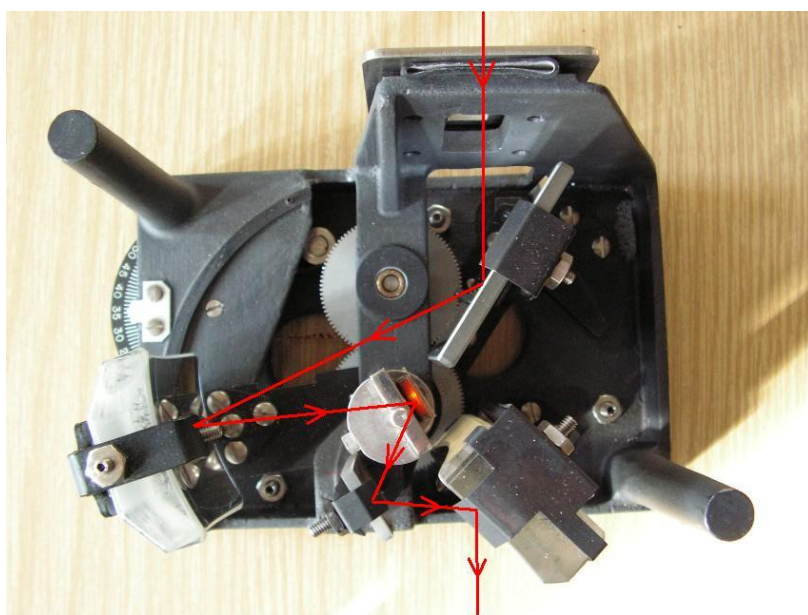


Рис. 2.4. Зовнішній вигляд та хід променів в приставці ППВВ Perkin Elmer.

Для вимірювання спектрів порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) було використано приставку ППВВ виробництва фірми Perkin Elmer. Приставка ППВВ розміщується в стандартній камері зразків спектрометра і дозволяє вимірювати спектри в діапазоні кутів падіння випромінювання на елемент ППВВ від 20 до 60°. В якості елемента ППВВ в даній приставці використовуються напівциліндри з CsI (для дальньої ІЧ області) та KPC-5 (для середньої ІЧ області).

Приставка ППВВ, а також хід променів в ній зображені на рис. 2.4. Для забезпечення зазору між зразком та елементом ППВВ використовувалися прокладки з поліетилену. Спектри ППВВ отримувалися як результат ділення спектру досліджуваного зразку, вмонтованого до елемента ППВВ, на спектр, записаний від порожнього елемента ППВВ.

2.3.2. Методологія вимірювання спектрів ІЧ відбивання, як функції температури зразка

Для того, щоб вимірювати інфрачервоні спектри в широкому температурному діапазоні, було використано установку, зображену на рис.2.5, основною частиною якої був кріостат фірми Cryovac, що використовує постійний потік гелію (модель KONTI-Kryostat Spektro A).

Кріостат встановлюється на місце тримача зразків в FT-IR спектрометрі. Необхідна температура зразка в діапазоні 4-800K встановлюється за допомогою нагрівача, що розміщений безпосередньо на досліджуваному зразку та клапана, керованого PID (англ. Proportional Integral Derivative) контролером, що регулює потік гелію через кріостат. Контроль роботи нагрівача та PID контролера здійснюється через регуляторний пристрій типу TIS 304 M.

Спектрометр, кріостат і пов'язані з ним системи трубопроводів і необхідні насоси та клапани утворюють установку для вимірювання температурно-залежних ІЧ спектрів. Рідкий гелій, який охолоджує зразок через теплообмінник, спочатку приводять з гелієвого бака за допомогою

підйомника в кріостат діафрагмовим насосом за кріостатом, забезпечуючи необхідний негативний тиск. Згодом газоподібний гелій подається в систему переробки гелію. Зразок знаходиться у вакуумі ізоляції близько 10^{-5} мбар.

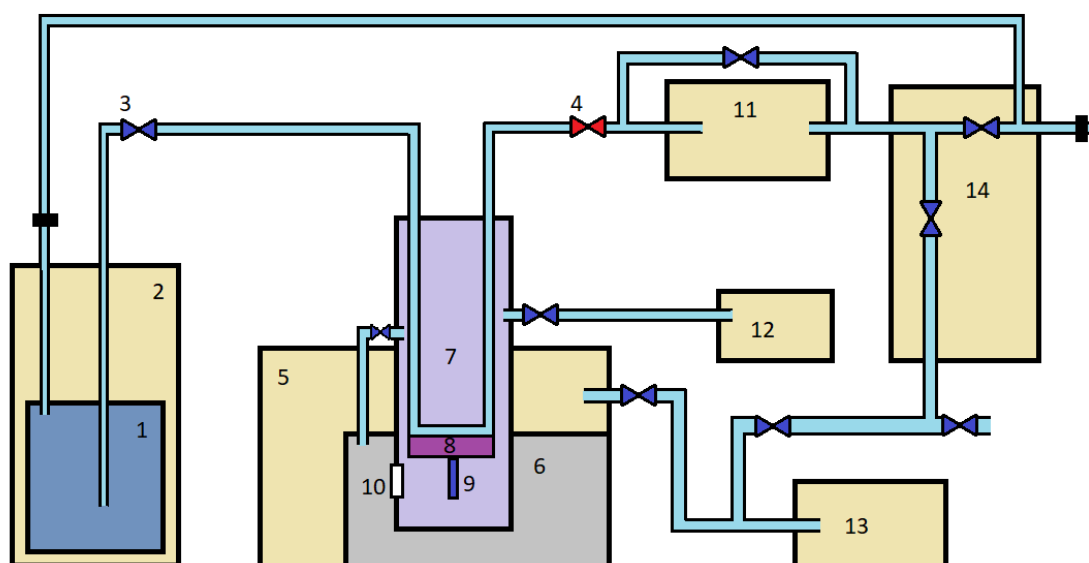


Рис. 2.5. Схематичне зображення FT-IR спектрометра та кріостата з системою трубопроводів та насосів і клапанів для вимірювання ІЧ спектрів в широкому температурному діапазоні. 1- рідкий гелій, 2- цистерна, 3- клапани, 4-магнітний клапан, 5- спектрометр, 6- камера зразків, 7- кріостат, 8- теплообмінник, 9 –досліджуванний зразок, 10- вікно (KBr, поліетилен), 11- мембранний насос (80 мбар), 12- турбонасос (10^{-7} мбар), 13- роторний насос (10^{-4} мбар), 14- панель системи рециркуляції гелію.

Для вимірювання спектрів при кімнатній температурі, необхідне вакуумування камери зразків в ІЧ-спектрометрі до тиску 1 мбар. Для цього використовується роторний насос. Однак, при монтуванні кріостата в камеру зразків, останню можливо відкачати лише до тиску 4 мбар, так як накривна кришка кріостата не так щільно прилягає до спектрометра, як стандартна накривна кришка. Під час вимірювання зразок в кріостаті знаходиться в вакуумній ізоляції (10^{-5} мбар). У кріостаті є два місця для зразків, що використовуються безпосередньо для досліджуваного зразка та для еталонного зразка. У випадку вимірювання спектрів відбивання еталоном є золоте дзеркало, для вимірювання спектрів пропускання це місце

лишається порожнім. По суті, увесь кріостат є спеціальним тримачем зразків, який з одної сторони дозволяє утримувати зразок та еталон при певній температурі, та з іншої потребує точного юстування. Для реалізації цього, зразок та еталон можуть обертатися навколо вертикальної осі та рухатися в трьох просторових напрямках за допомогою спеціальних ручок. Для отримання необхідного ізоляційного вакууму використовується турбонасос, який складається з форвакуумного насоса та власне турбонасоса.

Для проходження ІЧ випромінювання всередину кріостата використовуються вікна з броміду калію KBr та поліетилену, що є прозорими у середньому та ближньому ІЧ діапазонах та дальньому ІЧ діапазоні, відповідно. Оскільки використовувані вікна є крихкими та делікатними, то необхідно уникати значних перепадів тиску по обидві сторони вікна при відкачуванні камери зразків до тиску 4 мбар. Тому для відкачування камери та кріостату до 4 мбар використовується перепускний клапан між камерою зразка та кріостатом. Коли кріостат та камера зразка знаходяться в вентильованому стані (тобто тиск в камері більше 1 бар), перепускний клапан повинен бути повністю відкритим при відкачці камери зразка. В такий спосіб, кріостат і камера зразка відкачуються рівномірно до 4 мбар, і вікна не пошкоджуються. Тільки після закриття цього клапана, кріостат може бути відкачаний за допомогою турбонасоса до тиску 10^{-5} мбар. Цей процес може займати до дванадцяти годин, особливо якщо до цього кріостат був в невакуумованому стані, внаслідок чого слід очікувати наявності конденсату вологи на внутрішніх стінках кріостату і системи трубопроводів. У цьому випадку протягом приблизно години необхідно відкачувати повітря з системи роторним насосом, перш ніж використовувати турбонасос. Вища пропускна спроможність роторного насоса в порівнянні з турбонасосом є достатньою, щоб протистояти тиску водяної пари, що осіла на стінах трубопроводів та кріостату. Використання турбонасоса при високій вологості може вивести його з ладу.

Досліджуваний зразок термічно контактує з циркуляцією гелію через теплообмінник. Рідкий гелій доставляється в кріостат з цистерни за допомогою трансферної лінії (англ. Helium Transfer Line) і потрапляє на теплообмінник, охолоджуючи його. Після цього гелій випаровується і в газоподібному стані залишає кріостат. Проходження потоку гелію забезпечується двокамерним мембранним насосом, розташованим позаду соленоїдного пропорційного клапана. Газоподібний гелій потім повертається на установку для зрідження гелію за допомогою системи рециркуляції. Під час монтажу установки необхідно уникати потрапляння жодних сторонніх газів в систему рециркуляції гелію. Крім того, теплообмінник може бути пошкодженим, якщо вода, яка розташована в капілярах, замерзає під час вимірювання.

Оскільки повна система трубопроводів перед кожним вимірюванням вентилується, водяна пара, що знаходиться в повітрі приміщення, потрапляє в контур циркуляції гелію, який перед початком роботи необхідно евакуювати, якщо це можливо. Мембранний насос, інтегрований в цю схему, не дуже добре підходить для цієї мети з двох причин. З одного боку, він може відкачати систему до тиску лише 80 мбар, а з іншого боку, ділянка трубопроводу між ним і панеллю рециркуляції гелію залишається не викачаною. Для максимально можливої викачки трубопроводу циркуляції гелію були встановлені подальші обхідні шляхи. Для захисту мембранного насоса є обхідна труба, оскільки система повинна бути прокачана через нього без насоса, а також обхідна труба з вбудованим вентиляційним клапаном між панеллю регенерації гелію і роторним насосом, який також використовується для вакуумування FT-IR-спектрометра (рис. 2.5). За допомогою цих обхідних шляхів система циркуляції гелію може бути відкачана до 4 мбар, перш ніж гелій буде протікати по контуру в систему рециркуляції. Для цього існує дві можливості. Або монтаж схеми циркуляції гелію та системи трубопроводу для ізоляційного вакууму відбувається одночасно після зміни зразка, в такий спосіб, що схема циркуляції гелію зберігає тиск 4 мбар протягом дуже

тривалого часу або монтаж відбувається безпосередньо перед вимірюванням. В останньому випадку схема повинна бути ретельно очищена. Для цього спочатку трубопровід циркуляції гелію відкачується аналогічно до 4 мбар. Потім вентиляційним клапан на обхідній трубі на панелі рециркуляції гелію закривається, а клапан на трансферній лінії відкривається на короткий час, так що трубопровід циркуляції гелію заповнюється газоподібним гелієм. Цей процес потрібно повторити щонайменше тричі. Коли трубопровід циркуляції гелію вільний від води та інших чужорідних газів, обхідні труби можуть бути закриті, діафрагмовий насос необхідно включити та відкрити доступ до системи вторинного переробки гелію. Для уникнення надмірного надлишкового тиску у гелієвій цистерні, існує також запобіжний клапан, та для додаткової безпеки системи рециркуляції гелію є поворотний клапан, що знаходиться за панеллю.

Контроль температури відбувається за допомогою зміни потужності нагрівання та інтенсивності охолодження. Датчик, який використовується для цієї мети, складається з Rh/Fe резистора, який розташовано на тримачу зразка. Також там розміщується і нагрівач, який може працювати за допомогою при напрузі 0-40 В та при максимальному постійному струмі 1,5 А. Під час вимірювання при певній температурі зручно підбирати потрібну напругу автоматично за допомогою PID-контролера, інтегрованого в пристрій керування. Потужність охолодження контролюється потоком гелію. Для цього клапан гелію, що обмежує потік рідкого гелію, трохи відкривається незалежно від температури вимірювання. Регулювання відбувається за допомогою клапана, який встановлюється перед діафрагмовим насосом. Якщо потужність нагрівання та інтенсивність охолодження регулюються автоматично, у системі спостерігаються коливання температури. Відкриття клапана може змінюватися з кроком 0,1 В в діапазоні напруг 0-10 В (0 В = “закритий”; 10 В = “відкритий”). Тестові вимірювання показали, що пропорційність між напругою та відкриттям клапана забезпечується лише в межах 4,0-5,5 В. При напрузі меншій 3,9 В

клапан закритий, при напрузі більшій 5,5 В клапан практично повністю відкритий.

Для встановлених заданих параметрів для стабільного утримання температури використовується весь доступний діапазон напруги нагрівача (40 В). Для отримання температур, близьких до кімнатної температури, необхідне відкриття клапана при напрузі 4,0-4,5 В. При надто низьких теплоємностях охолодження контроль температури дуже трудомісткий, можливо, через збільшення теплоємності твердих тіл з температурою. При температурах нижче 100 К теплоємність невелика, але різниця температур з кімнатною температурою дуже велика, тому встановлюється напруга на клапані біля 4,5-5,0 В. Для вимірювань на рівні 4 (або 5) К, обігрівач повинен бути вимкнений, і клапан для повинен бути повністю відкритим.

2.3.3. Вимірювання еліпсометричних спектрів

Еліпсометрія, як експериментальний метод, використовує той факт, що поляризація світлового пучка, відбитого від зразка, змінюється в залежності від його оптичних властивостей. Наприклад, якщо падаючий промінь світла лінійно поляризований, то після відбиття від поверхні зразка зміна поляризації проявиться у обертанні площини поляризації і додатково в певному зсуві від лінійної поляризації падаючого світла до еліптичної поляризації відбитого світла. Для ФЗМ, що досліджувалися в даній роботі, міжзонні переходи валентних електронів розміщені в видимому діапазоні.

В цій дисертації використовувався еліпсометр M-2000UI виробництва фірми J.A.Woollam Co., Inc. Еліпсометричні спектри були виміряні в діапазоні від 0.7 до 5.2 еВ з використанням кутів падіння випромінювання 60°, 69° і 78°. Джерелами світла в еліпсометрі є дейтерієва та галогенна лампи. Світло джерела лінійно поляризується за допомогою фіксованого поляризатора і потім проходить через обертовий компенсатор до того, як воно потрапить на поверхню зразка (рис.2.6).

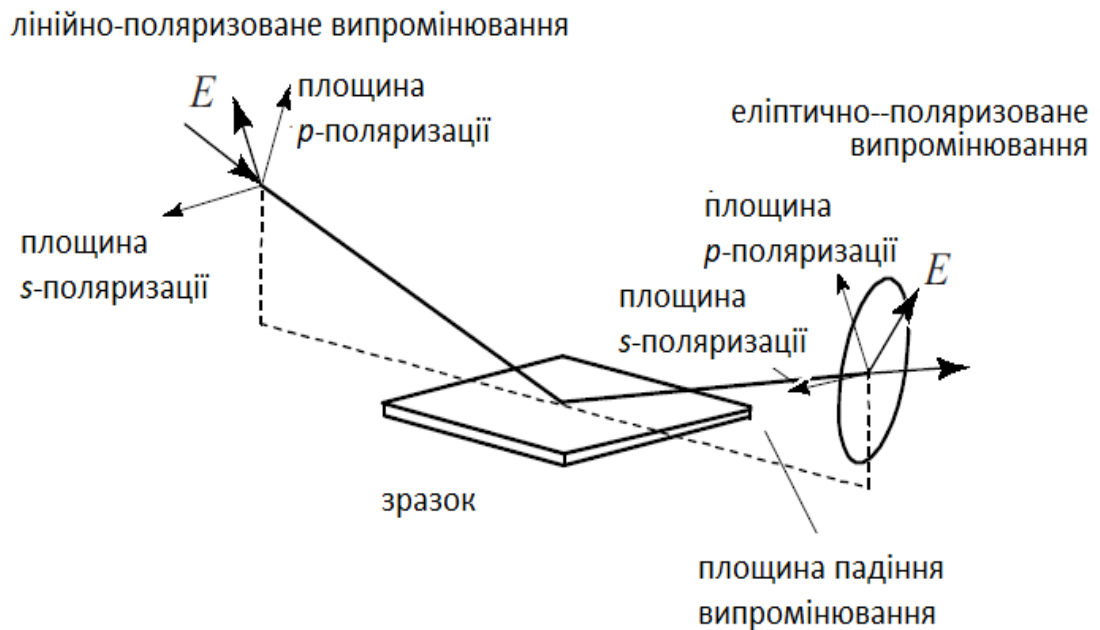


Рис. 2.6. Шлях променя в еліпсометрі. Схема ілюструє вплив оптичних властивостей зразка на лінійно поляризоване випромінювання під час відбиття, а саме зміну поляризації випромінювання.

Відбите світло пропускається через аналізатор, який розміщується в двох різних положеннях під час вимірювання, а потім надходить у детектор.

В якості детектора в даному еліпсометрі була використана кремнієва камера з зарядовим зв'язком для видимого та ультрафіолетового діапазону, а для роботи в низькому енергетичному діапазоні використано масив діодів InGaAs. Цей детектор використовує 584 канали, енергетична роздільна здатність між 0,002 eV в діапазоні низьких енергій і 0,034 eV в ультрафіолетовому діапазоні.

2.3.4. Вимірювання спектрів КРС в широкому діапазоні температур

Для вимірювання спектрів КРС, представлених в цій роботі, було використано установку, що складалась з наступних компонентів:

1. інтенсивне монохроматичне джерело випромінювання (лазер);
2. тримач зразків, який пристосований до умов вимірювання;

3. оптична система для збору розсіяних фотонів;
4. монохроматор для поділу сигналу на різні довжини хвиль;
5. детектор;
6. комп'ютер для запису спектрів.

Установка, яка використовувалась, зображена на рис. 2.7. Компоненти установки для вимірювання спектрів КРС детально розглянуті нижче. Джерелами випромінювання є два CW (англ. «continuous wave») лазери фірми Spectra Physics: аргонний лазер Stabilite 2017 і твердотільний лазер Excelsior -532-100 SLM-CDRH. Аргонний лазер може працювати при різних резонансно-посилених довжинах хвиль: дев'ять різних ліній в діапазоні від 454,5 нм до 514,5 нм. Цей лазер потребує водяне охолодження і додатково плазмовий лінійний фільтр для усунення нерезонансних ампліфікованих ліній зі спектру.

Загалом, вигідно мати можливість вимірів при кількох лазерних лініях, оскільки різні зразки можуть мати ефекти резонансу або флуоресценції з відповідними енергіями збудження. Для представлених в цій роботі вимірювань було використано твердотільний лазер, оскільки у зразках не було виявлено резонансного розсіювання в діапазоні довжин хвиль аргонного лазера. Твердотільний лазер випромінює лінійно поляризоване світло з фіксованою довжиною хвилі ($532,1 \pm 0,1$ нм) з постійною потужністю (100 ± 1 мВт). Потужність лазера може бути адаптована до потреб вимірювання шляхом використання нейтральних фільтрів щільності. Використання цього лазера не вимагає використання плазмового фільтра.

На рис. 2.7 представлено схематичне зображення структури оптичних елементів для фокусування лазерного світла на зразок, що досягається завдяки збірної лінзи (FL1) та дзеркала. У фокусі цієї конструкції лазерне випромінювання має діаметр близько 40 мкм. Завдяки дзеркалу можна отримати геометрію розсіювання близьку до геометрії зворотного розсіювання з кутом 180° . Ця конфігурація використовується для непрозорих

твердих тіл і для аналізу поляризаційної залежності кристалічної структури. Внаслідок цього зменшуються втрати відбиття на поверхні зразка.

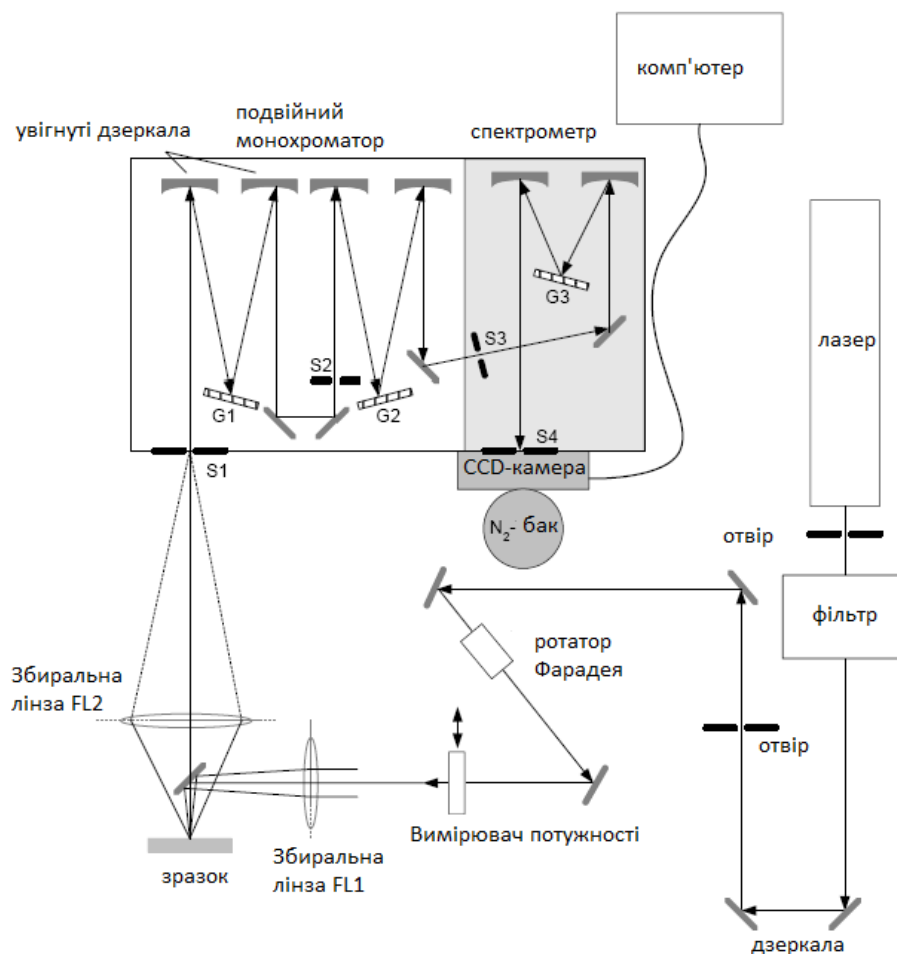


Рис. 2.7. Схема установки для вимірювання спектрів КРС.

Досліджувані зразки були прикріплені до тонкої мідної пластини за допомогою срібного провідного лаку. Це перешкоджало пошкодженню зразків під час його монтування. В цій роботі зразки досліджувалися в широкому температурному діапазоні. Лінії в спектрах КРС твердого тіла є більш виразніші та гостріші при низьких температурах, оскільки ефекти теплового руху атомів менш значні. Водночас, одним із завдань цієї роботи було дослідити, як коливальні моди досліджуваних зразків поведуться при різних температурах. Тому, спектри КРС досліджуваних зразків вимірювалися при температурах між 5 К і 300 К. Крім того, стояло завдання дослідити, як зразки фазозмінних халькогенідних матеріалів поведуться під час фазового переходу. Для цього зразки нагрівали в нагрівачі, тобто,

спектри КРС вимірювалися при температурах між 300 К і температурами вище температури склування. Досліджувані зразки розміщувалися або в кріостаті з ванною моделі MD4 фірми Oxford Instruments, або в нагрівачі, в залежності від типу вимірювань. В обох випадках у камері зразків необхідно створювати вакуум за допомогою насоса. З одного боку, при вимірах спектрів КРС при низьких температурах необхідно забезпечити ізолюючий вакуум. З іншого боку, вакуум запобігає взаємодії між лазерним світлом і молекулами N_2 , що входять до складу повітря в області фокуса випромінювання лазера. Азот має характерний спектр в діапазоні низьких хвильових чисел, і він може заважати фактичному вимірюванню спектру. Якщо потрібно вивчити зразки та їх спектри при низьких температурах, необхідно використовувати кріостат. Для вимірювань, представлених в цій роботі, використано кріостат з ванною.

Для забезпечення низьких температур, він складається з вакуумної камери, в якій необхідно створити ізолюючий вакуум (близько 10^{-6} мбар). Внутрішній «щит» рідкого азоту охолоджує внутрішнє середовище кріостата до температури 77К. В свою чергу внутрішній гелієвий бак оточує камеру зразка.

Через клапан рідкий гелій може надходити в камеру зразка. Щоб забезпечити безперервний потік газу і, таким чином, стабільну температуру і найбільш економічне використання гелію, необхідно знайти баланс між потужністю вакуумного насоса, з'єданого з камерою зразка, і відкриттям клапана. Для цього використовується регулятор температури ІТС4 від Oxford Instruments, який може працювати з потужністю нагрівання до 80 Вт. Термопара, яка з'єднана з стрижнем зразка і нагрівачем, дає можливість контролювати температуру в камері зразка з точністю близько 1 К. Через вікно випромінювання лазера може бути направлено на зразок.

Для вимірювань спектрів КРС вище 300 К було використано нагрівач. Зразок розміщувався на мідній пластині. Використовуючи тепловий регулятор фірми Lake Shore, напруга до 52 В може бути прикладена до

нагрівача в мідній пластині. В результаті, мідна пластина сильно нагрівається. Її температуру можна визначити за допомогою термопари (РТ 100). Тепловий екран або введення контактного газу (наприклад, інертного газу гелію) може забезпечити кращий тепловий контакт. Альтернативно, інша термопара може бути інтегрована в тримач зразка.

Розсіяне світло зі зразка фокусується в спектрометрі конденсаційною лінзою (FL2), та фото-об'єктивом. Точне положення лазерної плями на зразку можна спостерігати за допомогою камери, яка вставляється в оптичний шлях променю в спектрометрі. Вхідна щілина S1 не тільки впливає на інтенсивність розсіяного світла по її ширині, але і на роздільну здатність. Експерименти на спектрі неонові лампи показали, що ширина щілини 100 - 200 мкм являє собою хороший компроміс між високою інтенсивністю і точною роздільною здатністю.

Величина обраної ширини щілини в кожному окремому випадку впливає з очікуваної ширини ліній. Для вимірювань, представлених тут, було обрано ширину зазору 100 мкм - 150 мкм. Тоді роздільна здатність становить приблизно 1 см^{-1} .

Для вимірювань використано спектрометр Dilor XY з потрібним монохроматором. Для експериментів також використовувалася CCD-камера (англ. CCD, Charge Coupled Device), що охолоджується рідким азотом, виробництва фірми PI Actron з чіпом на 330x1080 пікселів або кремнієвими фотодіодами. Структура схеми представлена на Рис 2.7.

Крім дисперсійної ґратки (1800 штрихів на мм), спектрометр включає в себе подвійний попередній монохроматор. У цьому попередньому монохроматорі є ще дві оптичні ґратки з 1800 штрихами на мм. Це дозволяє працювати зі спектрометром як в режимі додавання, так і в режимі віднімання. У режимі віднімання вимірювання розсіяне світло зразка спочатку розщеплюється ґраткою G1, а потім знову зливається на ґратці G2, для якої зазор S2 максимально розширений. Подвійний монохроматор служить смуговим фільтром. Завдяки розташуванню в ньому решіток, лінія,

що відповідає лазерному випромінюванню та її розсіяне світло фільтруються з спектру. Через зазор S3 (який в даному випадку повинен мати таку ж ширину, що і вхідна щілина S1), світло проходить на дисперсійну решітку G3. Частота світла, що проходить через повністю відкриту щілину S4 на CCD детектор, може бути зчитана через програмне забезпечення для вимірювання.

У вимірюваннях в режимі додавання, світло розщеплюється на всіх трьох оптичних ґратках і обрізається зазорами S2 і S3. Це дозволяє дуже точно вивчити відносно невеликий спектральний діапазон.

Для вимірювань, представлених у цій роботі, використовувався режим віднімання. Спектри КРС ФЗМ показали найбільш характерні особливості в діапазоні до близько 300 см^{-1} . Вимірювання в режимі віднімання дозволяють отримати достатньо точні спектри. Решітки монохроматора і спектрометра обертаються. В результаті цього, на мікросхемі CCD камери можуть бути зображені різні частотні діапазони. Відносно положення спектрометра вибирається таким чином, що він пристосований до використовуваної лазерної лінії. У разі використовуваного лазера з довжиною хвилі 532,1 нм положення 475 см^{-1} відносно лінії збудження підходить для візуалізації діапазону низькочастотних коливальних мод. Таким чином випромінювання в діапазоні $10\text{-}650\text{ см}^{-1}$ відправляється на CCD камеру. Відносно положення монохроматорів вибирається таким чином, щоб лазерна лінія і розсіяне світло не потрапляли в спектрометр або на чіп CCD, оскільки їх інтенсивність на порядки вище, ніж у спостережуваних КР збуджень. При відносному положенні $340\text{ - }350\text{ см}^{-1}$ спектр КРС може бути відображений як мінімально до $20\text{-}35\text{ см}^{-1}$.

Сигнали, виявлені CCD камерою, надсилаються на вимірювальний комп'ютер. Використовуючи відповідну програму, інтенсивність у відносних одиницях тепер може бути прочитана через пікселі або через відповідний зсув по енергії в хвильових числах. Для представлених тут вимірів використано програму CSMA (англ. CCD Spectroscopic Measurement

Analyzer) фірми Princeton Instruments. Вимірювальний комп'ютер може також використовуватися для управління тривалістю і кількістю вимірювань.

Іншим елементом конструкції є лічильник потужності, який може бути введений в оптичний шлях променю. При цьому потужність лазера може бути виміряна перед конвергентною лінзою FL1 і адаптована шляхом вставки або видалення нейтральних фільтрів щільності в лазерному промені до вимог вимірювання.

Крім того, на оптичному шляху променю розміщено ротатор Фарадея. Для монокристалічних зразків вибір напрямку поляризації лазерного світла може бути використаний для вимірювання всіх конфігурацій КРС, за умови, що орієнтація зразка відома. Для цього досліджуються збудження, паралельні і перпендикулярні до кристалічних осей.

Зразки фазозмінних халькогенідних матеріалів, на відміну від монокристалів дифосфідів, являють собою аморфні або полікристалічні тонкі плівки. Таким чином, можливе лише дослідження збуджень з паралельною або схрещеною поляризацією падаючого світла відносно розсіяного світла. Досліджувані зразки фазозмінних халькогенідних матеріалів не виявили залежності від поляризації.

2.3.5. Математичний аналіз спектрів ІЧ відбивання та еліпсометричних спектрів

В даній роботі проведено аналіз ІЧ спектрів зразків у вигляді монокристалів та тонких плівок. У випадку тонких плівок спектри, крім оптичних властивостей самого досліджуваного матеріалу, можуть залежати від оптичних властивостей підкладки, особливо, якщо досліджуваний матеріал прозорий в досліджуваному діапазоні або у випадку малої товщини плівки.

В якості підкладок для досліджуваних матеріалів використовуються кремнієві або скляні підкладки з нанесеним на них шаром алюмінію, що

виступав у ролі дзеркала в ІЧ діапазоні. Отриманий спектр, таким чином, не залежить від товщини шару підкладки, товщина шару якої на 3-4 порядки більша товщини тонкої плівки, що підлягає дослідженню.

В цьому параграфі наводиться опис програми SCOUT, що розроблена W. Theiss Hard- and Software (www.mtheiss.com), і яка була використана для аналізу спектрів ІЧ відбивання, отриманих в даній роботі. Ця програма здатна проводити аналіз різних типів спектрів, таких як спектри відбивання і пропускання, порушеного повного внутрішнього відбивання, або еліпсометричних спектрів. Аналіз спектрів полягає в розв'язанні оберненої задачі спектроскопії: шляхом моделювання діелектричної функції досліджуваного матеріалу домогтися якомога кращого збігу розрахункового спектру з експериментальним (Рис 2.8).

В програмі SCOUT є можливість моделювати спектри не тільки монокристалів, а також багатошарових систем. Аналіз спектрів починається з визначення кількості матеріалів, з яких складається досліджуваний зразок.

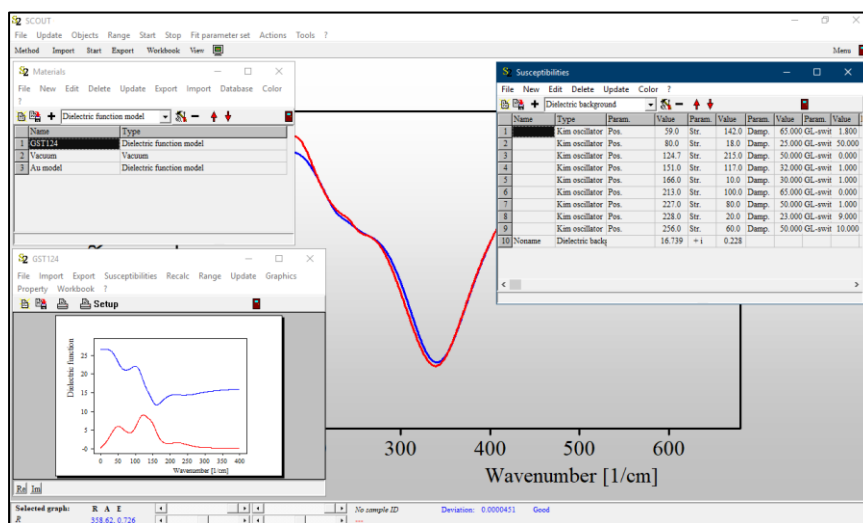


Рис. 2.8. Інтерфейс користувача програми SCOUT. Зовнішній вигляд меню Objects-Materials.

Після визначення кількості матеріалів, що утворюють досліджуваний зразок, проводиться моделювання діелектричної функції кожного матеріалу. В програмі SCOUT реалізовано різні теоретичні моделі, що описують фононні коливання, внесок вільних носіїв заряду, міжзонні електронні

переходи, тощо. Коли кількість матеріалів та моделі їх діелектричних функцій попередньо визначені, необхідно описати саму структуру зразка, а саме: кількість шарів, порядок їх розміщення та їх товщини. Після того, як виконані всі попередні дії, користувач може візуально оцінити ступінь збіжності експериментального спектру та змодельованого програмою. Для покращення якості моделі діелектричної функції досліджуваних матеріалів, в програмі SCOUT є функція підгонки параметрів моделі діелектричної функції, товщини шарів. Програма SCOUT дозволяє експортувати результати аналізу спектрів: можна експортувати діелектричну функцію, показники заломлення та поглинання, тощо.

2.3.6. Математичний аналіз спектрів КРС

Оптична спектроскопія є потужним інструментом вивчення властивостей фізичних об'єктів на основі вимірювання їх взаємодії з видимим, ультрафіолетовим або інфрачервоним світлом. Вона є важливим методом досліджень в сучасних наукових і промислових галузях. Обробка оптичних спектрів відкриває широкі можливості перед дослідником. Правильна інтерпретація експериментальних даних дозволяє отримати інформацію про оптичні, електричні та структурні властивості, хімічний склад досліджуваного об'єкта.

Сучасний ринок програмного забезпечення пропонує багато програм, спрямованих на обробку та підгонку експериментальних спектрів. Їх можна розділити на дві основні групи: перша група походить від незалежних розробників програмного забезпечення, інші розробляються і пропонуються виробниками обладнання разом із спектрометрами. Більшість виробів, що володіють багатою функціональністю, можуть розв'язувати багато різних спектроскопічних завдань, але лише деякі з них можуть похвалитися своєю зручністю. Існує думка, що користувацький інтерфейс програми є подібним до жарту: він не є добрим, якщо потрібно пояснювати декілька

разів. Багато дослідників, що працюють з оптичними спектрами, можуть погодитися з тим, що, з одного боку, мало хто бажає витратити час на розуміння інтерфейсу програми, з іншого боку, всі необхідні функціональні можливості повинні бути присутніми.

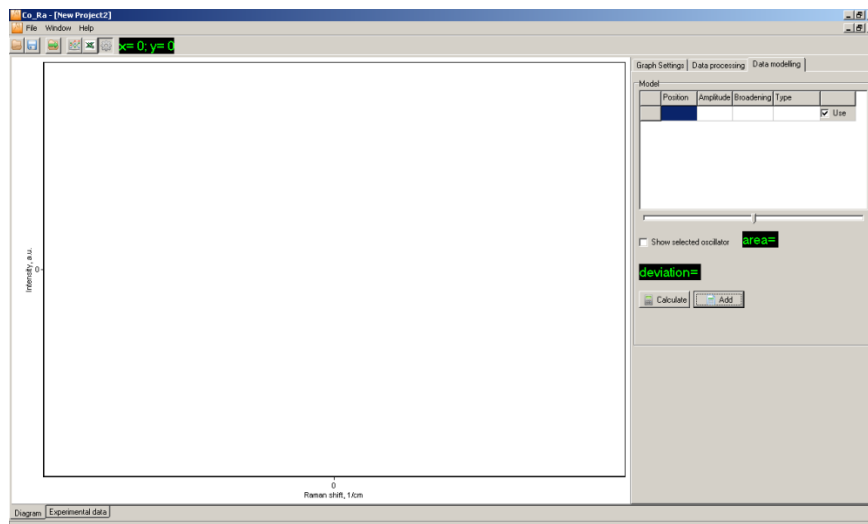


Рис. 2.9. Інтерфейс програми CoRa: загальний вигляд.

Під час проведення експериментів з КРС спектроскопії в рамках даної дисертаційної роботи, автором було розроблено власну програму, яка поєднує вище описані особливості і може також спростити роботу інших дослідників, що працюють з спектрами КРС (рис. 2.9). Програма називається CoRa - Cologne Raman Tool [65]*. Вона була названа на честь міста, де вона була створена. Логотипом програми був обраний спектр КРС кристалічного GeTe. Цей спектр дуже нагадує профіль Кельнського собору, який дуже впізнаваний.

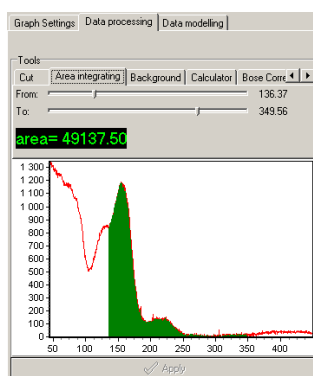


Рис. 2.10. Інтерфейс програми CoRa: секція Обробка даних.

Головною рисою інтерфейсу CoRa є його простота і зручність використання. Вікно програми (рис. 2.9) складається з графіка, на якому побудовані експериментальні та розрахункові спектри, панель інструментів з кнопками для завантаження та експорту даних та функціональний блок з 3 частинами: обробка даних, моделювання даних, налаштування графіку.

В разі потреби експериментальні дані після вимірювання можна обробити перед процедурою підгонки. Наступні інструменти включені в розділ Обробка даних в CoRa (рис. 2.10):

1. згладжування експериментального спектру. Якщо це необхідно, можна видалити шум в експериментальних даних. Проте, користувач повинен бути обережним з цим інструментом щоб не видалити реальні піки з спектру.
2. обрізання експериментального спектру. За допомогою цього інструменту користувач може звужити діапазон частот експериментального спектру. Необхідно визначити бажаний діапазон частот, після чого потрібно натиснути відповідну кнопку.

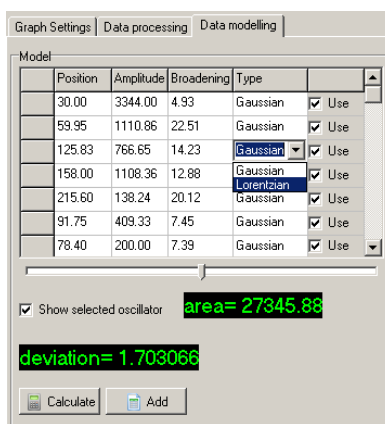


Рис. 2.11. Інтерфейс програми CoRa: секція Моделювання даних.

3. підрахунок площі піків. Площа піку пропорційна до концентрації відповідних осцилюючих частинок. За допомогою області інтегрування можна оцінити площу в необхідному діапазоні, який може включати один або кілька піків.
4. віднімання фону. Користувач може віднімати фон в експериментальному спектрі в CoRa. Профіль фону може мати форму осцилятора Лоренца, Гауса або бути лінійним.

5. калькулятор виконує арифметичні операції з експериментальним спектром.

6. корекція спектрів. Віднімання так званого бозонного піку в спектрах КРС аморфних зразків. Особливістю спектрів КРС всіх аморфних твердих тіл є так званий бозонний пік. Він знаходиться в низькоенергетичній області спектра КРС аморфних твердих тіл і вважається проявом акустичних фононів, які утворюють широкий, асиметричний пік в діапазоні від 0 см^{-1} до приблизно $100\text{-}200\text{ см}^{-1}$ і досягають максимуму при $10\text{-}50\text{ см}^{-1}$.

Попередній результат обробки можна переглянути на маленькому графіку під розділом Обробка даних. Натиснувши кнопку Застосувати, вибрана функція буде застосована до експериментального спектру.

Моделювання даних має на меті виконати підгонку експериментальних даних, тобто отримати математичну модель експериментального спектру шляхом варіювання параметрів осциляторів Гауса і Лоренца і мінімізації різниці між експериментальними і розрахунковими спектрами (рис. 2.11). Користувач може вибрати кількість осциляторів, їх тип, і змінювати їх параметри.

Налаштування графіка допомагає налаштувати вигляд графіка: кольори і стилі кривих і фону. Графік можна експортувати як графічний файл і використовувати в презентаціях, документах тощо.

Результати підгонки можна експортувати до Microsoft Excel або зберегти у вигляді файлу типу *.dat. Усі налаштування користувача разом з імпортованими експериментальними даними та вбудованим спектром можна зберегти у файлі *.scr (проект CoRa). CoRa є багатодокументною програмою, тобто кілька проектів можуть бути відкритими і розглядатися одночасно. Це дуже зручно, особливо коли потрібно обробляти кілька схожих спектрів (наприклад, результати експерименту in-situ).

Лінії в спектрах КРС і поглинання можуть бути описані відомими гауссовими та лоренцевими профілями [2]. Гауссова функція використовується в програмі в наступному вигляді:

$$f(x) = a \exp\left(-\frac{(x-b)^2}{2c^2}\right), \quad (2.2)$$

де параметр a - висота піку кривої, b - положення центру піку, c - керує шириною «дзвону».

Функція Лоренца має такий вигляд:

$$f(x) = \frac{bgx/x_0^2}{\left(1 - (x/x_0)^2 + gx/x_0^2\right)}, \quad (2.3)$$

де параметр g контролює висоту піку кривої, x_0 - положення центру піка, а b - ширину піку. Ця функція також має форму «дзвону», але має ширші «крила».

Як показано вище, як гаусівські, так і лоренцеві профілі характеризуються трьома параметрами: розташуванням (частотою), висотою (інтенсивністю) і шириною лінії (розширення) [2]. Розташування піку контролюється пов'язується з частотою коливань ізольованої молекули. Висота піку залежить від кількості присутніх молекул (концентрації) і від сили абсорбції.

Отриманий спектр є сумою відповідної кількості гаусіанів та лоренціанів, що описують КРС-активні фонони. Для того, щоб знайти найкраще узгодження між розрахованими спектрами та експериментальними даними, було використано метод «найменших квадратів» шляхом мінімізації коефіцієнта δ у наступному вигляді:

$$\delta = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (R_{i_{\text{exp}}} - R_{i_{\text{calc}}})^2}}{N}, \quad (2.4)$$

де, $R_{i_{\text{exp}}}$, $R_{i_{\text{calc}}}$ - значення експериментального і розрахованого коефіцієнта відбиття в i -й точці спектру, а N - кількість точок вимірювання в спектрі.

Площа піку є індикатором концентрації осцилюючих частинок, оскільки кінцевий профіль піка є сумою всіх окремих елементів. У деяких випадках висота піку може бути змінена деякими механізмами розширення, але площа залишатиметься постійною, оскільки загальна кількість молекул є постійною. Для обчислення площі піка використовувалося правило трапеції, яке діє

шляхом апроксимації області під графіком функції $f(x)$ як трапеції і обчислення її площі [2]:

$$\int_a^b f(x)dx \approx (b-a) \left[\frac{f(a)+f(b)}{2} \right]. \quad (2.5)$$

Ширина ліній зазвичай визначається як повна ширина лінії на половині її висоти. Ширина лінії є найбагатшим параметром у інформаційному вмісті. Ширина лінії обернено пропорційна ефективному часу життя. Швидке загасання колювання проявляється в широких піках; тривалий час життя колювання призводить до появи вузьких піків. Параметр c з (2.2) пов'язаний з повною шириною на половині максимуму (FWHM) піку відповідно до

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2c} \approx 2.35482c. \quad (2.6)$$

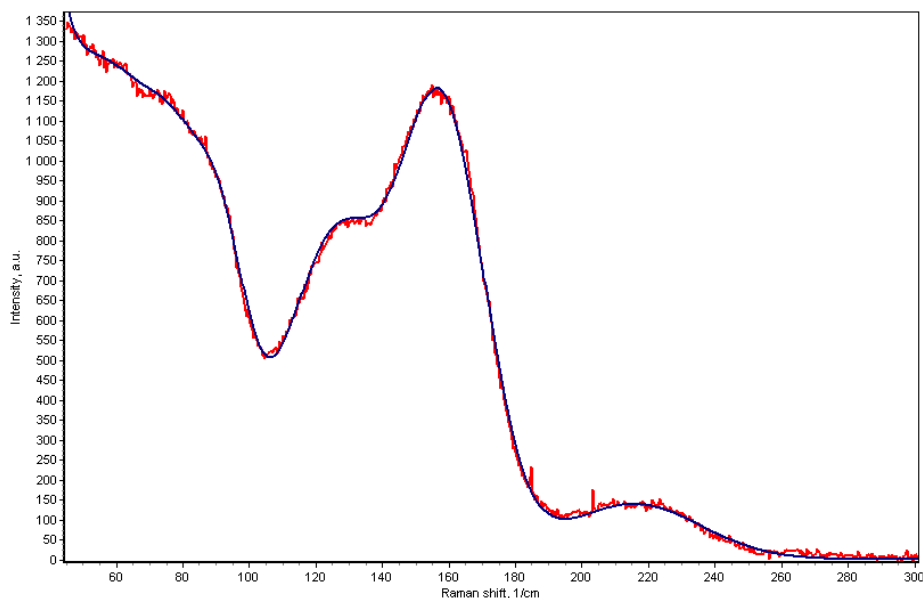


Рис. 2.12. Експериментальний і розрахунковий спектри КРС аморфного $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ в програмі CoRa (червона лінія - експериментальний спектр, синя підгонка).

В якості прикладу аналізу експериментальних спектрів за допомогою програми CoRa можна навести спектри аморфного та кристалічного зразків. Спочатку CoRa була використана для аналізу спектру КРС аморфного $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ [66], [67]. $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ належить до так званих фазозмінних матеріалів, спектр цієї сполуки в аморфному стані характеризується сильним піком при 160 cm^{-1} з плечем при 130 cm^{-1} і менш інтенсивним піком при 218

cm^{-1} (рис. 2.12). Сильне збільшення інтенсивності в діапазоні малих хвильових чисел викликане лазерним випромінюванням, оскільки інтенсивність вище зазначених піків є відносно низькою. Для опису експериментального спектру було використано 7 осциляторів: один Лоренціан використано для опису лазерного випромінювання, а інші 6 Гаусіанів – для опису фононів. Коефіцієнт середньоквадратичного відхилення дорівнює 0,64.

Другим прикладом є спектр КРС монокристала CdP_2 [48], [68]. Дифосфід кадмію CdP_2 є перспективним матеріалом для застосування в стабілізаторах інтенсивності та імпульсних носіїв для твердотільних лазерів, оптичних та теплових сенсорів та поляризаційних призм для тонкоплівкових хвилеводів [68]. В спектрі наявні 8 піків, які моделювалися гауссовими осциляторами. Коефіцієнт відхилення дорівнює 0,11. Експериментальні та розрахункові спектри представлені на рис. 2.13.

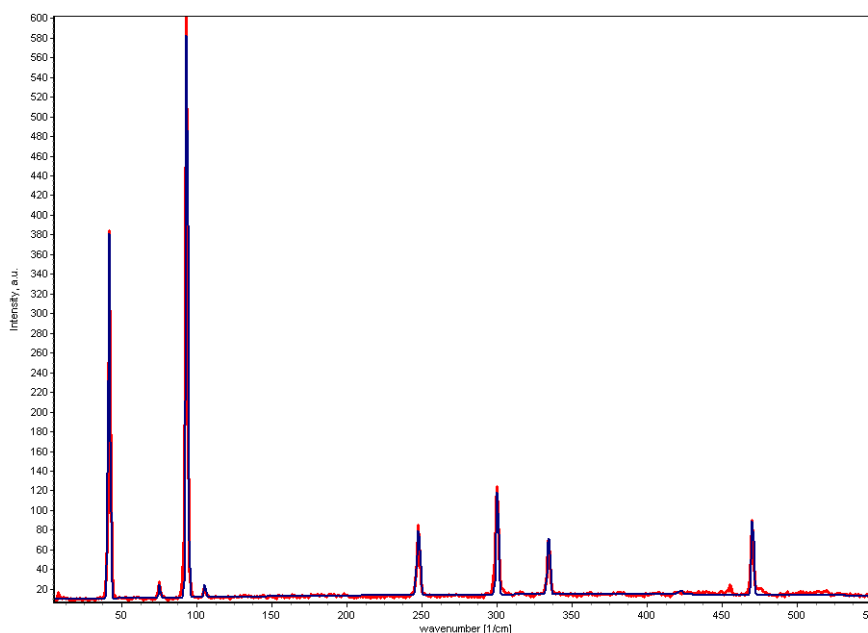


Рис. 2.13. Експериментальний і розрахунковий спектри КРС монокристалу CdP_2 в програмі CoRa (червона лінія - експериментальний спектр, синя підгонка).

Таким чином, було показано використання програми CoRa для обробки спектрів КРС дифосфідів та фазозмінних халькогенідних сполук, які представлені в даній роботі.

2.4. Висновки до розділу 2

1. Зразки фазозмінних халькогенідів, що досліджувались у даній роботі, були отримані методом напилення з парової фази у формі тонких плівок. Напилені Ge-Sb-Te плівки перебували в аморфному стані, перед проведенням вимірювань відбувалась кристалізація аморфних плівок методом відпалу в атмосфері аргону, яка запобігала окисленню плівок фазозмінних халькогенідів.

2. Монокристали дифосфідів ZnP_2 , CdP_2 та ZnGeP_2 були вирощені з парової фази. В експериментах, описаних в цій роботі, було використовувано набір зразків монокристалів у вигляді пластин розмірами 4x5x1 мм. Зразки ZnP_2 і CdP_2 були орієнтовані в кристалографічних площинах (001) і (100). Орієнтація кристалографічних площин контролювалася за допомогою методу рентгенівської дифракції. Зразки були відполіровані механічним способом.

3. Для отримання твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ Zn було осаджено на монокристалі CdP_2 і відпалено при температурі 650 ° С протягом 600 годин. Отриманий твердий розчин $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{P}_2$ являв собою монокристал CdP_2 тетрагональної модифікації з включеннями тетрагонального ZnP_2 .

4. Для отримання зразків CdP_2 з вакансіями кадмію та фосфору монокристали CdP_2 були запаяні у вакуумовані ампулі з кварцу, які були поміщені в лабораторну піч. Зміна температури відпалу та часу відпалу призводить до випаровування або кадмію, або фосфору. Це дозволило отримати зразки CdP_2 з вакансіями катіонної чи аніонної підґраток.

5. Для отримання спектрів ІЧ відбивання, пропускання та ППВВ, в цій дисертації був використаний інфрачервоний Фур'є-спектрометр IFS 66v/s фірми Bruker Optik GmbH, який був оснащений відповідними приставками. Для того, щоб вимірювати інфрачервоні спектри в температурному діапазоні від 5 до 300 К, було використано кріостат KONTI-Kryostat Spektro A фірми Cryovac.

6. Для вимірювання спектрів КРС, представлених в цій роботі, було використано установку, що складалась з наступних компонентів: лазеру, тримача зразків, оптичної системи для збору розсіяних фотонів, монохроматору, детектору та комп'ютера.

7. Для аналізу спектрів ІЧ відбивання та еліпсометричних спектрів зразків дифосфідів та фазозмінних халькогенідів у вигляді монокристалів та тонких плівок, відповідно, була використана програма SCOUT (www.mtheiss.com). Спектри КРС досліджуваних зразків були оброблені програмою CoRa (www.shportko.com).