

УДК 538.911, 538.975

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2023 г. С. В. Заботнов^{1,*}, П. К. Кашкаров^{1,2}, А. В. Колобов³, С. А. Козюхин⁴¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия³Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Институт физики, Санкт-Петербург, Россия⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*E-mail: zabotnov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) представляют фундаментальный и прикладной интерес как материалы, в которых в результате внешних воздействий могут быть эффективно реализованы обратимые структурные превращения внутри аморфной фазы и фазовые переходы в кристаллическое состояние, получены разнообразные микро- и наноструктуры. Одним из наиболее перспективных способов таких модификаций ХСП является импульсное лазерное облучение, представляющее собой бесконтактную технологию локального воздействия и позволяющее в широких пределах изменять структурные, оптические и электрофизические свойства образцов, в том числе за счет прецизионного формирования микро- и нанорельефа поверхности и высокого контраста по проводимости и показателю преломления между кристаллической и аморфной фазами. Представлен обзор ключевых работ по структурной модификации тонких пленок из наиболее широко изученных бинарных и тройных соединений ХСП (As_2S_3 , As_2Se_3 , $Ge_2Sb_2Te_5$ и др.) с целью использования облученных образцов в качестве метаповерхностей для приложений фотоники и перспективных фазопеременных носителей информации.

DOI: 10.56304/S1992722323060158

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Фотоиндуцированные эффекты в ХСП
2. Кристаллизация и нуклеация в ХСП и фазо-переменных материалах
3. Метаповерхности из ХСП
4. Лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры и искусственная анизотропия в тонких пленках ХСП

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Мир сегодня невозможно представить без огромного количества электронных приборов, таких как компьютеры, мобильные устройства, интернет вещей и прочих устройств. В основе функционирования подавляющего большинства из них лежат полупроводники. Современная полупроводниковая промышленность основана

преимущественно на применении кремниевой технологии и соединений $A^{III}B^V$. Вместе с тем существуют другие классы функциональных полупроводниковых материалов, среди которых особое место занимают халькогенидные полупроводники, т.е. соединения на основе серы, селена и теллура. Эти материалы интересны тем, что именно на них наблюдалось абсолютное большинство знаковых для развития науки полупроводниковых эффектов.

В 1833 г. М. Фарадей впервые наблюдал увеличение проводимости с температурой (типичную полупроводниковую зависимость) на сульфиде серебра [1]. Спустя 40 лет У. Смит, работая с селеном, открыл явление фотопроводимости [2], а Ф. Браун обнаружил эффект выпрямления на контакте между металлом и сульфидом свинца [3]. Фотовольтаический эффект также впервые наблюдался на селене [4].

Исследования халькогенидных полупроводников продолжались, особый интерес к ним

вспыхнул с новой силой в 1955 г. после открытия Н.А. Горюновой и Б.Т. Коломийцем полупроводниковых свойств у халькогенидных стекол сложного состава [5]. Это открытие, как подчеркнул Н. Мотт в своей Нобелевской лекции [6], изменило существующую парадигму о природе запрещенной зоны в некристаллических полупроводниках. До открытия Коломийца–Горюновой считалось, что запрещенная зона возникает исключительно за счет дальнего порядка, существующего в кристаллах.

Следующий значимый импульс исследованию стеклообразных (аморфных) полупроводников придало исследование Б.Т. Коломийца и Э.А. Лебедева: в 1963 г. был открыт эффект переключения в халькогенидных стеклах при приложении к ним пилообразного напряжения [7]. Через несколько лет С. Овшински показал, что тонкие пленки аморфных халькогенидов после переключения характеризуются перестройкой локальной структуры, и состояние с низким сопротивлением сохраняется даже после снятия напряжения, т.е. наблюдается эффект памяти [8]. Эти эффекты нашли применение в перезаписываемых оптических дисках, от CD и DVD до Blu-ray и в последней имплементации энергонезависимой памяти 3D-XPoint, выпущенной совместно фирмами Intel и Micron под торговой маркой Optane [9, 10]. Отметим, что в твердотельной памяти Optane из аморфных халькогенидов выполнены как сами элементы памяти, так и селекторы [11].

Если продолжать говорить об исследованиях последних лет, то следует отметить большой интерес к такому классу материалов, как топологические изоляторы. Подавляющее большинство топологических изоляторов изготавливают на основе бинарных халькогенидов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 [12, 13], а также структур $CdTe$ – $HgTe$. Первой работой, в которой экспериментально продемонстрированы свойства топологического изолятора в структурах $CdTe$ – $HgTe$, принято считать публикацию 2007 г. [14]. В этой связи отметим, что теоретическое предсказание существования двумерных краевых состояний, защищенных симметрией по отношению к обращению времени (т.е. топологических состояний), было сделано за 20 лет до этого коллективом советских физиков О.А. Панкратовым, С.В. Пахомовым и Б.А. Волковым [15].

Халькогенидные соединения также являются типичными представителями активно исследуемого в настоящее время класса двумерных полупроводников. К ним следует прежде всего отнести дихалькогениды переходных металлов [16], а также такой материал, как $InSe$, обладающий рекордной подвижностью носителей заряда [17]. Благодаря разнообразию проявляющихся электрофизических и оптических эффектов и воз-

можностей использования в приложениях история халькогенидных полупроводников на этом не заканчивается.

В настоящем обзоре акцентируем внимание на таком свойстве аморфных халькогенидов, иначе называемых халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), как способность обратимым образом менять свою структуру и свойства, включая нано- и микроструктурирование, при внешних воздействиях и прежде всего света. Рассмотрим перспективы создания устройств фотоники и фазовой памяти на основе тонких пленок из данных материалов.

1. ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХСП

Впервые фотоиндуцированное изменение свойств ХСП было продемонстрировано в [18], где было показано, что облучение пленок As_2S_3 светом приводит к обратимому изменению их пропускания, так называемому обратимому фотопотемнению. Фотопотемнение сопровождается изменением толщины пленки [19, 20], что можно использовать для изготовления линз и дифракционных решеток. Связанное с фотопотемнением изменение скорости растворения ХСП в различных травителях делает их перспективными материалами для использования в качестве фоторезистов [21], при этом использование синхротронного излучения позволяет формировать в ХСП структуры размером ~ 30 нм [22]. Эксперименты по рентгеновскому рассеянию показали, что все эти процессы обусловлены обратимыми изменениями ближнего порядка в ХСП [23].

В случае линейно поляризованного света в ХСП наводится фотоиндуцированная анизотропия, которая может быть переориентирована или стерта последующим облучением светом с ортогональной поляризацией или неполяризованным соответствующим образом [24]. При этом при облучении поляризованным излучением наблюдается анизотропный массоперенос вещества пленки [25].

Важно отметить процесс обратимой кристаллизации–аморфизации. Так, термически закристаллизованная в структуру реального пленка $As_{50}Se_{50}$ возвращается в аморфное состояние в результате последующего облучения светом [26].

Особое место среди ХСП, проявляющих обратимые фазовые переходы “аморфная фаза–кристаллическая фаза–аморфная фаза” и называемых фазопеременными материалами (ФПМ, phase-change materials), занимают сплавы на основе теллура. Эти материалы, как отмечалось выше, нашли широкое применение в ячейках оптической и электрической памяти [27].

Большинство фотоиндуцированных эффектов подчиняется закону взаимозаменяемости, когда

результатирующий эффект пропорционален дозе облучения, т.е. произведению интенсивности светового воздействия на его время. Особый интерес представляют процессы под действием ультракоротких (фемтосекундных) лазерных импульсов, при которых интенсивное электронное возбуждение превышает по скорости и эффективности структурных перестроек тепловые процессы [28–32].

Фазовые переходы между двумя состояниями и связанные с ними структурные трансформации отвечают за возможность записи и перезаписи информации в ХСП. Компактность и быстрота кодирования информации сфокусированным лазерным излучением делают тонкие пленки на основе материалов фазопеременного состава, в первую очередь соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (**GST225**) с высоким контрастом показателя преломления между кристаллической и аморфной фазами [33], перспективными носителями данных, имеющими конкурентные преимущества перед существующими технологиями флеш- и DRAM-памяти [34]. Помимо этого, структурированные тонкие пленки ХСП представляют несомненный интерес для фотоники в качестве метаповерхностей [35–37] и волноводных структур [38, 39], прозрачных в телекоммуникационном диапазоне. В этих случаях структурирование может заключаться не только в лазерно-индуцированных фазовых переходах, в частности, приводящих к нанокристаллизации материала, но и являться результатом так называемой прямой лазерной записи микронного и субмикронного рельефа на облучаемой поверхности. Поэтому интерес исследователей в области лазерного структурирования ХСП связан как с возможностью управлять фазовым состоянием материала, включая обратимые процессы, так и с технологиями непосредственного изменения морфологии поверхности путем облучения лазерными импульсами с определенными энергетическими и временными параметрами по заданным траекториям передвижения луча относительно образца.

Таким образом, дальнейший прогресс в создании устройств и систем на основе ХСП для приложений должен определяться тем, насколько исследователи будут понимать фундаментальную природу кристаллизации и реаморфизации в этих материалах, модификации рельефа при лазерном облучении или иных внешних воздействиях (тепловых, электрических) и, соответственно, способы управления этими процессами.

2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И НУКЛЕАЦИЯ В ХСП И ФАЗОПЕРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для описания кристаллизации таких ФПМ, как ХСП, используют в основном три подхода –

классическую модель кристаллизации, **ЖМАК-теорию** (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov theory) и модель неизотермической кристаллизации. Рассмотрим особенности этих подходов.

Для описания кристаллизации жидкостей или выпадения кристаллов из растворов используют модель на основе рассмотрения процесса зародышеобразования (нуклеации) и связанного с ним процесса роста кристаллов. Подход был предложен Г. Тамманом около 100 лет назад [40–42], за прошедшее время он прошел многочисленные экспериментальные проверки на различных объектах. Несмотря на несколько упрощенные модельные представления, подход вполне применим к реальным системам. Суть подхода состоит в том, что процесс кристаллизации можно описать как сумму двух процессов, а именно, как стационарное зародышеобразование – это число способных к росту кристаллических центров, которые образуются в единице объема в единицу времени в переохлажденном расплаве за счет термических флуктуаций, и как рост кристаллов, при этом механизмы роста могут быть различные. Например, в рамках обычной модели предполагается, что все позиции на поверхности зародыша эквивалентны, и каждая из них может служить местом дальнейшего роста кристаллов. Также рассматривают модели роста двумерных зародышей, когда происходит присоединение частицы (молекулы), например, к грани винтовой дислокации.

В общем случае движущая сила процесса кристаллизации определяется разностью свободных энергий расплава и кристалла, которая возникает в области переохлаждения жидкой фазы, т.е. при температурах ниже температуры плавления; вторая особенность процесса состоит в том, что кристаллизация начинается после некоторой временной задержки. Подобный классический подход к явлению кристаллизации достаточно хорошо описывается математическими выражениями, подтверждается экспериментально для различных систем и описан во многих монографиях и статьях, например [43, 44].

Многочисленные исследования показали, что в условиях гомогенного стационарного зародышеобразования в неорганических стеклообразующих системах, к ним относятся и ХСП, максимальная скорость кристаллизации достигается в условиях среднего переохлаждения расплава, поскольку при сильном переохлаждении скорость зародышеобразования мала вследствие высокой вязкости расплава, а при малом переохлаждении этот показатель незначителен вследствие большой величины свободной энергии зародышеобразования [45, 46]. Отметим, что при описании реальных процессов кристаллизации, например, под воздействием лазерного излучения необходи-

мо учитывать, что процесс проходит с временной задержкой, т.е. он является нестационарным, как минимум, в начальный период времени. Поэтому кинетический фактор является важным параметром при исследовании импульсной лазерной кристаллизации тонкопленочных некристаллических полупроводников. Также нужно принимать во внимание, что в общем случае на гомогенное зародышеобразование может дополнительно “накладываться” гетерогенное зародышеобразование, которое, в свою очередь, обусловлено наличием поверхностей раздела соответствующих фаз, инородных включений и прочих неоднородностей в материале. Таким образом, можно утверждать, что максимальная скорость кристаллизации будет наблюдаться при условии максимального перекрытия кривых, характеризующих скорости зародышеобразования и роста кристаллов.

Для описания изотермической кристаллизации ХСП- и ФПМ-материалов часто используют подход, который получил название ЖМАК-теории, в соответствии с которым можно рассчитать объемную долю кристаллической фракции, не зная определенных нюансов, связанных со скоростью зародышеобразования и ростом кристаллов в аморфной матрице [47–49].

ЖМАК-уравнение имеет относительно простой аналитический вид

$$x(t) = 1 - \exp[-kt^n], \quad (1)$$

где t – время, n – коэффициент Авраами, k – эффективная константа скорости процесса кристаллизации. Соответственно, если экспериментально измерить долю кристаллической фракции x в разные промежутки времени, то в системе координат $\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln(t))$ наклон прямой даст величину коэффициента Авраами, а пересечение с осью координат – значение константы скорости. Теоретически коэффициент Авраами n , входящий в уравнение (1), позволяет оценить в ряде случаев размерность растущих кристаллов: при $n = 3$ происходит рост кристаллов сферической формы, а при $n = 2$ образуются плоские структуры. Эффективная константа скорости k интегральным образом учитывает и скорость зародышеобразования, и скорость роста кристаллов, и ее температурная зависимость подчиняется классическому закону Аррениуса, в котором величина энергии активации соответствует энергии активации кристаллизации (E_a), без разделения процесса на зародышеобразование и рост частиц, а предэкспоненциальный фактор или частотный фактор (ν) есть формальная величина без четкого физического смысла, каким-то образом характеризующая кристаллизацию той или иной фазы. Таким образом, параметры n , ν и E_a могут эффективно охарактеризовать процесс кристаллизации в рамках ЖМАК-формализма при проведении простого

эксперимента по изотермическому отжигу исследуемого материала.

Многочисленные исследования ХСП- и ФПМ-материалов с применением ЖМАК-модели [50–53] показали, что указанные выше ключевые характеристики, описывающие кристаллизацию, могут меняться в достаточно широких пределах даже для формально одного и того же химического состава. Например, для наиболее изученного ФПМ-материала GST225 энергия активации кристаллизации может меняться в пределах от 0.81 до 3 эВ, хотя большинство опубликованных значений и находится в диапазоне 2.2–2.6 эВ [54]. Аналогичная ситуация с коэффициентом Авраами – разброс от 2.5 до 5.8; для частотного фактора диапазон еще больше – от 10^{17} до 10^{86} с⁻¹. Очевидно, что столь поразительные различия связаны с тем обстоятельством, что ЖМАК-модель построена на ряде допущений, которые не реализуются в ХСП в необходимой степени, конкретно: зародышеобразование происходит равномерно во всем объеме; процесс является стационарным; скорость роста кристаллов не зависит от размера зародыша и контролируется его поверхностью. Во многих случаях подобные допущения не работают, особенно в условиях нестационарных и неизотермических процессов, наиболее важных для ФПМ-материалов при работе реальных устройств типа ячеек памяти. Отметим, что предпринимались попытки улучшить ЖМАК-модель путем учета неравномерного роста зародышеобразованием, анизотропного роста кристаллов, неизотермического нагрева и т.д. [55, 56].

Применительно к аморфным тонким пленкам, ХСП- и ФПМ-пленкам и их кристаллизации под действием импульсного лазерного излучения, включая фемтосекундный лазер, классический подход в некоторых случаях дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом. В [57], например, был описан процесс кристаллизации аморфной пленки GST225 при воздействии одиночного лазерного импульса ($\tau = 185$ фс, $\lambda = 1030$ нм) в рамках решения системы уравнений, описывающих температурные зависимости времени зарождения кристаллитов, скорости зародышеобразования и роста кристаллитов. Это позволило построить так называемые ТТТ-диаграммы (Time-Temperature-Transformation diagrams) и определить критическую скорость кристаллизации, когда образуется минимально детектируемый предел кристаллической фазы, равный 10^{-8} объемной доли, и скорость охлаждения, необходимую для полной кристаллизации аморфной матрицы. В описанном подходе лазерный импульс рассматривается как точечный источник тепла для пленки, что позволило точно описать распределение кристаллической фазы в аморфной матрице при разных уровнях энергии импульса, при этом рассчитанное

распределение хорошо совпадало с экспериментом. Важным допущением при таком рассмотрении процесса кристаллизации является учет кинетических процессов, а именно, предполагается, что кристаллизация должна иметь характеристическое время меньше, чем характеристическое время тепловой диффузии. Другими словами, кристаллизация должна закончиться раньше, чем тепло достигнет подложки. В противном случае одиночного импульса недостаточно для кристаллизации пленки GST225.

Важным фактором при фазовом переходе в ФПМ является учет природы внешнего воздействия, т.е. ответ на вопрос, служит ли источник внешнего воздействия только как источник тепла или нужно дополнительно принимать во внимание его электромагнитную природу (речь идет только об электрическом поле или световой волне). В [58, 59] предложена модель кристаллизации для аморфных пленок GST225 под действием сильного электрического поля. В основе модели лежали более ранние идеи С. Овшинского о том, что, во-первых, зародышеобразование в ХСП зависит от электрического поля, когда энергия активации зародышеобразования уменьшается при приложении поля; во-вторых, в условиях сильных полей, соответствующих переключению (фактически фазовому переходу), формируются кристаллические зародыши, имеющие форму филаментов или вытянутых нитей, и может происходить шунтирование аморфной высокоомной фазы. В данной модели было показано, что рост кристаллической фазы на конце филамента может происходить со значительной скоростью вследствие того, что в этой области происходит концентрация электрического поля и существенно снижается энергетический барьер для зародышеобразования. Интересно, что в случае слабопоглощающего, т.е. исключаящего нагрев материала, воздействия лазерного облучения модель также применима, поскольку электрическое поле лазера способствует росту кристаллов вдоль направления вектора поляризации электрического поля.

3. МЕТАПОВЕРХНОСТИ ИЗ ХСП

Ввиду того, что значительное количество исследований ХСП посвящено тонким микро- и наноструктурированным пленкам на их основе, можно выделить применение таких систем в качестве метаматериалов и метаповерхностей.

Метаматериалы, вызывающие пристальный интерес исследователей последние несколько десятилетий (хотя известны они гораздо раньше), представляют собой, как правило, композит, свойства которого определяются искусственно созданной периодической структурой, обладающей электромагнитными свойствами, не встречающимися в природе. Например, хорошо извест-

ные фотонные кристаллы демонстрируют периодическое изменение коэффициента преломления в пространственных направлениях, при этом период сравним с длиной волны света. Не вдаваясь в подробности физики метаматериалов, можно порекомендовать последние обзоры по данной тематике [60–62].

Двумерный аналог метаматериалов – это метаповерхности, которые хорошо подходят для управления светом, поскольку потери в них, как правило, меньше, чем в объемных метаматериалах, а изготовление в большинстве случаев проще (иногда используется термин “метапленки”). Метаповерхности произвольным образом изменяют фронт и фазу падающего на них света. Обычно для того чтобы изменить фронт света, используются линзы. С их помощью можно управлять световым фронтом, но это управление занимает чаще всего большой объем в пространстве и, соответственно, много весит. Таким образом, замена линз метаповерхностями является технически привлекательной идеей и на основании метаповерхностей можно создавать практически неограниченное количество устройств. Размеры всех существующих в настоящий момент оптических систем (фильтры, детекторы, облучатели) можно существенно уменьшить за счет использования метаповерхностей.

Новыми перспективами развития и последующей коммерциализации обладают перестраиваемые (реконфигурируемые) метаповерхности, сформированные с применением ХСП в качестве функционального материала. Отметим, что подобные наноструктуры интересны и с точки зрения фундаментальной физики. Например, в [63] показано, что в поверхностных решетках на основе халькогенидного полупроводника состава GST225 можно эффективно возбуждать квази-волноводные моды, что в свою очередь приводит к возникновению узких резонансов (аномалий Рэля и Вуда) в оптическом отклике структур при определенных значениях частот и волновых векторов. Экспериментальные зависимости наблюдаемых пиков в спектрах отражения с угловым разрешением, полученные методом спектральной фурье-микроскопии, демонстрируют хорошее совпадение с теоретическими расчетами (рис. 1).

В целом метаповерхности на основе пленок материалов фазовой памяти, таких как GST225, перспективны для оптической модуляции [35], в частности для управления формой пучка и направлением распространения светового пучка [64], а также управлением поглощения оптических систем, при этом достигается оптический контраст 7:1 при фазовом переходе из аморфной в полностью кристаллическую фазу [36]. Подобные метаповерхности представляют интерес для преобразования поляризации [37], кроме того,

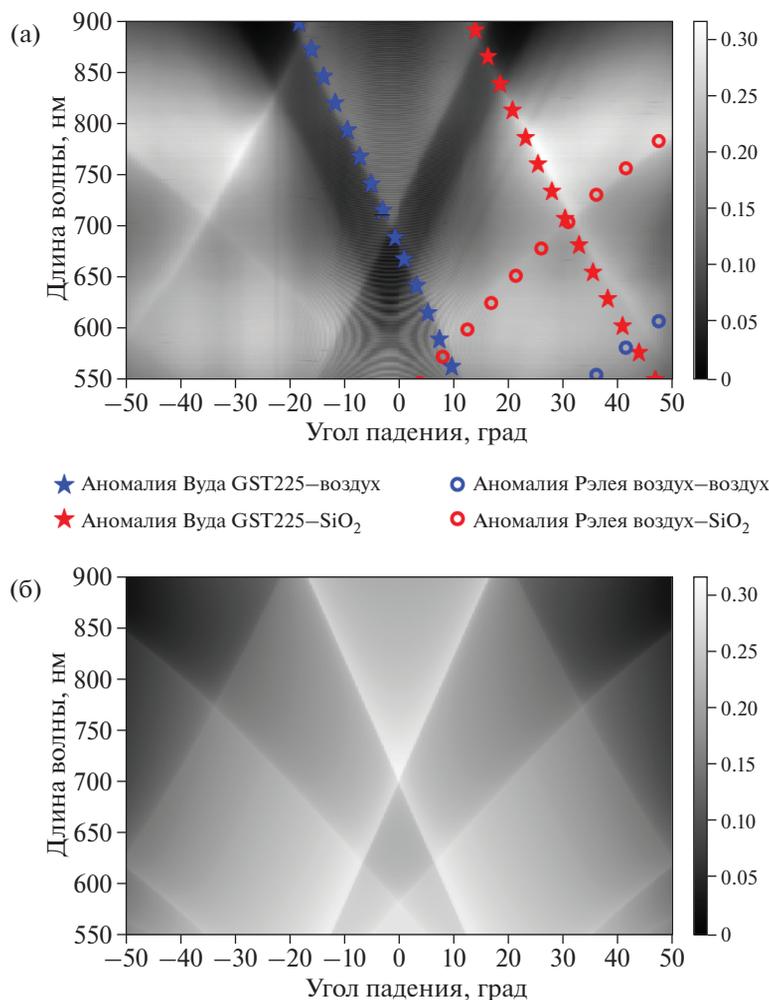


Рис. 1. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры отражения с угловым разрешением для тонкопленочной поверхностной решетки GST225 в аморфной фазе на кварцевой подложке. Термин “аномалия Рэля воздух–воздух” относится к дифракции плоской волны в окружающую среду (воздух). Термин “аномалия Рэля воздух–SiO₂” означает дифракцию плоской волны из воздуха в кварцевую подложку. Аналогичная терминология используется для аномалии Вуда [63].

они могут быть использованы для создания дифракционных оптических элементов перезаписываемых голограмм (так называемых CGH – computer-generated holograms) [65] и потенциально энергонезависимых цветных дисплеев, в которых кристаллическая фаза ХСП типа GeTe, покрытая периодически расположенными алюминиевыми кругами, выборочно поглощает свет RGB-диапазона в зависимости от диаметра круга и, соответственно, генерирует пиксели разного цвета, а аморфная фаза, подавляя резонансное поглощение света, демонстрирует псевдобелую отражательную способность [66]. Варьируя степень кристалличности в метапленке на основе GST225 с помощью импульсного лазера, в [67] продемонстрировали возможность создания настраиваемых узкополосных фильтров в среднем ИК-диапазоне длин волн 3–5 мкм.

До последнего времени основными проблемами развития и коммерциализации данных метаповерхностей являлись процесс инициации изменения фазового состояния и, следовательно, создания реконфигурируемых метаповерхностей, а также высокий уровень оптических потерь в них. Для инициации фазовых превращений в функциональном материале метаповерхностей применяются два основных подхода: это либо лазерное излучение, либо пропускание электрического тока через ФПМ, что соответственно требует использования габаритной лазерной системы или применения множества дополнительных технологических процессов, обеспечивающих локальный разогрев наноразмерных областей метаповерхности.

Одним из примеров решения указанной проблемы является возможность применения подхода,

предложенного в [68], где для переключения элементов метаповерхностей на основе GST225 использовался внешний микронагреватель, управляемый электрическими импульсами различной формы и длительности (рис. 2).

Проблема с оптическими потерями может быть решена за счет изменения состава функционального ФПМ для достижения максимальной прозрачности аморфного состояния при сохранении достаточного значения оптического контраста в диапазоне длин волн, необходимом для работы разрабатываемого устройства. К примеру, перспективными с этой точки зрения являются бинарные ХСП составов Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 , обладающие высокой прозрачностью в телекоммуникационном диапазоне около 1550 нм и показателем преломления, хорошо согласующимся с компонентами кремниевой фотоники [69]. Однако у данных бинарных составов изменения в показателе преломления при фазовом переходе существенно меньше по сравнению с GST, что, соответственно, требует больший (примерно в 3 раза) оптический путь для получения одинакового фазового сдвига при одной и той же толщине материала.

4. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ИСКУССТВЕННАЯ АНИЗОТРОПИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ХСП

Облучение ультракороткими лазерными импульсами длительностью не более нескольких единиц пикосекунд является причиной не только относительно быстрых фотоиндуцированных фазовых переходов в тонких пленках ХСП, но и при определенных условиях приводит к формированию поверхностных решеток с периодами, близкими к длине волны структурирующих лазерных импульсов [70, 71] или даже в несколько раз меньше ее [72, 73].

Как правило, причиной формирования таких поверхностных периодических структур (ППС) является возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов фемтосекундными лазерными импульсами [71, 73]. Фотоиндуцированная таким образом поверхностная электромагнитная волна может интерферировать с падающим излучением и приводить к возникновению результирующей стоячей волны, обуславливающий как периодическую модуляцию фазовых переходов в приповерхностном слое, так и в случае превышения порога абляции формирование периодического рельефа на микронном и субмикронном масштабах. При этом для генерации плазмон-поляритонов не обязательно, чтобы облучаемая поверхность была металлом: наличие свободных носителей заряда в достаточной концентрации в течение процесса формирования ППС обеспечивается гене-

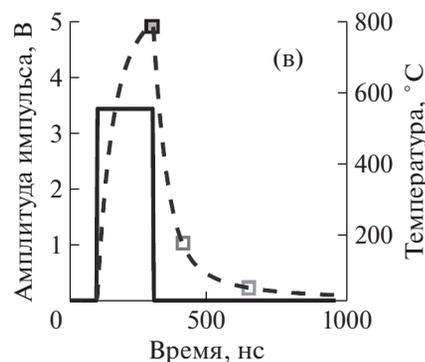
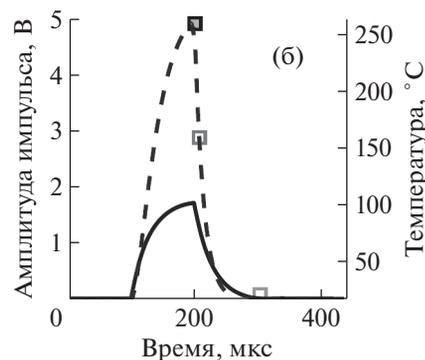
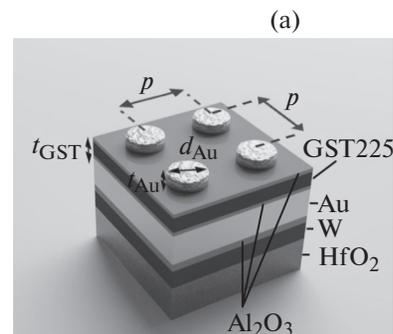


Рис. 2. Схематичное изображение метаповерхности (а) и кинетика ее нагрева при приложении электрических импульсов к нагревателю для случаев полной кристаллизации (б) и аморфизации (в) слоя GST225. Сплошными линиями обозначены огибающие электрического сигнала, подводимого к микронагревателю, пунктирными — кинетика нагрева [68].

рацией свободных носителей заряда в поле мощных фемтосекундных лазерных импульсов [74].

Теория формирования ПСС начала активно развиваться в начале 80-х годов прошлого века в группе профессора Дж. Сайпа [75], В.И. Емельяновым с коллегами [76, 77] и другими учеными. Было показано, что период и ориентация (перпендикулярно или параллельно поляризации структурирующих лазерных импульсов) формируемых структур зависит от величин комплексных диэлектрических проницаемостей окружающей среды и приповерхностного слоя во время облучения. В свою очередь, последняя величина

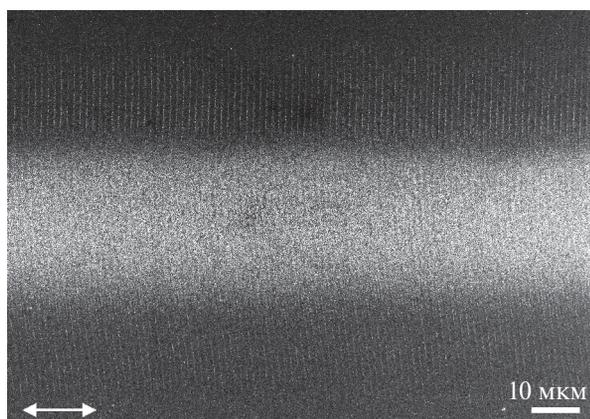


Рис. 3. Микрофотография, полученная с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), пленки GST225 толщиной 130 нм на подложке термически окисленного кремния, облученной 750 лазерными импульсами (135 фс, 1250 нм, 0.1 Дж/см²). Светлая горизонтальная полоса соответствует реаморфизованной области вдоль следования воздействующего лазерного луча с гауссовым профилем в его центральной части. Направление напряженности электрического поля обозначено стрелкой [71].

согласно теории Друде напрямую зависит от значения поглощаемой поверхностью плотности потока энергии лазерных импульсов, что нашло отражение в [71, 78], где показана связь энергетических характеристик падающих лазерных импульсов через концентрацию свободных носителей заряда и значение комплексной диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя во время облучения с периодом и ориентацией формируемых ППС.

Несмотря на достигнутые благодаря развитию фемтосекундной лазерной техники успехи по формированию ППС на различных поверхностях металлов, полупроводников и диэлектриков, в последнее десятилетие интерес ученых к подобным структурам стимулируется вызовами по нахождению путей миниатюризации элементов памяти. В частности, классическая запись информации сфокусированным пучком света ограничена в пространстве дифракционным пределом $\lambda/2n$, где λ — длина волны света, n — показатель преломления среды, являющейся носителем информации. Уменьшение λ и работа с излучением УФ-диапазона вносят ощутимые сложности по кодированию и декодированию информации и делают сопутствующие технологии заметно дороже по сравнению со случаями работы с излучением видимого или ближнего инфракрасного спектральных диапазонов. В то же время создание с помощью лазерного излучения областей с периодической модуляцией рельефа на волновых и субволновых масштабах позволяет увеличить объем кодируемой в одной ячейке памяти (вокселе) информации, не уменьшая длину волны структурирующего излучения

за счет искусственной анизотропии [79–81], обусловленной механическими напряжениями вдоль выделенного направления или периодической модуляцией диэлектрической проницаемости [82]. Направление оси анизотропии и величины двулучепреломления и дихроизма, определяющие поляризацией и плотностью потока энергии структурирующих лазерных импульсов соответственно, позволяют таким образом в настоящее время кодировать вместо 1 до 8 бит информации в вокселе фиксированного объема, не прибегая к уменьшению длины волны [83].

Однако перечисленные работы описывают эксперименты либо с тонкими пленками аморфного кремния, в которых после облучения возникают ППС и области в нанокристаллической фазе, либо с натриевоборосиликатными и кварцевыми стеклами. Применение на практике таких материалов в качестве основы для носителей информации в первом случае в значительной мере ограничивает относительно низкий контраст оптических свойств аморфного и кристаллического кремния, во втором — невозможность перезаписи информации. Применение ХСП в значительной мере позволяет избежать данных ограничений с одновременной возможностью формирования анизотропных областей с ППС, что было продемонстрировано в работах с тонкими пленками GST225 за последние 5 лет.

Так, варьирование типа подложек, на которые наносятся тонкие пленки [71, 84], энергии, числа и длины волны лазерных импульсов [72, 85] позволяет управлять морфологией ППС: решетки могут быть ориентированы параллельно или перпендикулярно поляризации, а их период приблизительно равен или в несколько раз меньше длины волны падающего излучения λ . Типичное изображение ППС на тонкой пленке GST225 представлено на рис. 3.

Важно отметить, что при соответствующих параметрах облучения импульсами в области прозрачности GST225 с λ из диапазона 800–2000 нм возможно изготавливать ППС с явно выраженными субволновыми периодами Λ , подчиняющимися закону $\Lambda = \lambda/2n$ [72], где значения показателя преломления $n \approx 4$ в данном спектральном диапазоне для аморфного GST225 [33], и обеспечивать периодическую модуляцию на наномасштабе.

Одновременно за счет обратимых фазовых переходов типа “аморфный–кристаллический” GST225 и формирования различных типов ППС при варьировании энергии внутри лазерного пучка, поляризации и длины волны лазерных импульсов может быть реализована перезапись поверхностных решеток и кодируемой в них информации [71, 72] (рис. 3).

Периодическое чередование областей в аморфной и кристаллической фазах внутри сформированных ППС [72, 85, 86], так называемых фазопеременных решетках, обеспечивает явно выраженную анизотропию формы [82] в рассматриваемых структурах на основе GST225 и, следовательно, анизотропию их оптических и электрофизических свойств. Попытка комплексного анализа данной темы была предпринята в [87]. Измеренные спектры отражения в ближнем ИК-диапазоне показывают, что значения коэффициентов отражения могут различаться до 4% в зависимости от поляризации падающего света за счет наличия ППС в облученной пленке (рис. 4), а само поведение данных спектральных зависимостей хорошо согласуется с результатами моделирования в рамках обобщенной модели Бруггема-на для нанокompозитных ламинарных сред [88, 89], имитирующих ППС.

Анизотропия проводимости облученных пленок GST225, рассматриваемых в этой же работе, выражена гораздо сильнее и может достигать 5 порядков для измерений в температурном диапазоне 200–400 К на постоянном токе, приложенном в двух взаимно ортогональных направлениях в плоскости образца. Столь существенный контраст объясняется периодическим чередованием областей GST225 в виде параллельных линий в кристаллической и аморфной фазах, когда при приложении тока вдоль линий проводимость оказывается максимальной за счет эффективного переноса носителей заряда по кристаллическим каналам, а в ортогональном направлении аморфные области выступают в качестве барьеров.

Таким образом, существование ППС в облученных фемтосекундными лазерными импульсами пленках GST225 наряду с обратимыми фазовыми переходами открывает новые горизонты по использованию таких структур с искусственной оптической и электрофизической анизотропией в качестве элементов перезаписываемой памяти, чувствительных к поляризации падающего света и приложенного в плоскости пленки тока.

Подобные ППС при высоком качестве изготовления с помощью фемтосекундных лазерных импульсов демонстрируют также свойства дифракционной решетки. Так, в [90] экспериментально продемонстрирована возможность записи на аморфных пленках GST225 при облучении фемтосекундными импульсами двумерных структур с линейными размерами 1 мкм в длину и около 50 нм в ширину, которые состояли из 50 параллельных высококачественных чередующихся аморфных гребней и кристаллических впадин. Период таких структур соответствовал длине волны облучения, а высота рельефа составляла всего 8 нм, что позволяет говорить о формировании практически двумерной структуры. Фактически подобная об-

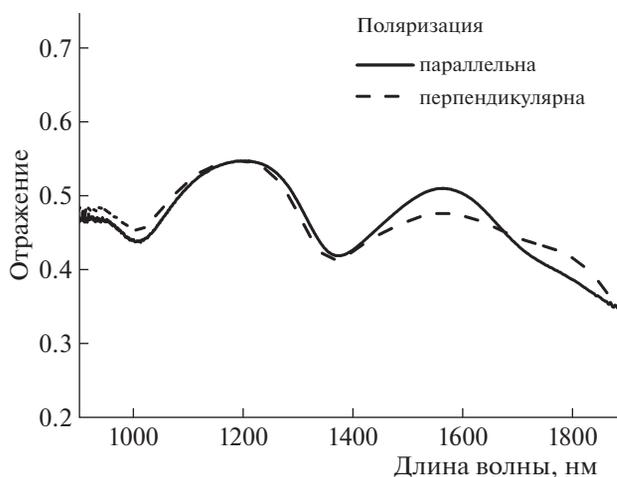


Рис. 4. Спектры отражения пленки GST225 толщиной 200 нм на подложке термически окисленного кремния, облученной 240 лазерными импульсами (135 фс, 1250 нм, 0.2 Дж/см²). Направление поляризации падающего под углом 13° к нормали света сравнивается с направлением сканирования модифицирующим поверхность лазерным лучом. Ориентация ППС ортогональна направлению сканирования [87].

ласть представляла двухфазную бинарную периодическую структуру, которую можно применять в качестве дифракционной решетки. В работе экспериментально было показано формирование дифракционной картины при отражении света, а также измерены эффективности порядков дифракции для ТМ- и ТЕ-мод, когда на структуру падают волны с вектором напряженности электрического поля, лежащим в плоскости падения света и ортогонально ей соответственно. Был сделан вывод, что относительную интенсивность порядков дифракции можно использовать для определения топографии сформированных ППС, а данный подход позволяет реализовать прямой оптический контроль процесса лазерной записи *in situ*.

Разнообразные типы поверхностных структур могут быть сформированы и в пленках из сульфида мышьяка As₂S₃: поверхностные одномерные решетки, кольцеобразные концентрические структуры и наностолбики [73] (рис. 5). Формирование того или иного типа структур, их период и ориентация определяются числом и плотностью энергии лазерных импульсов, воздействующих на материал.

На основе результатов анализа отражения от облучаемой поверхности методом “накачка—зонд” в [73] предлагался следующий сценарий эволюции формируемых структур. При облучении несколькими импульсами интерференция возбуждаемых плазмон-поляритонов с падающим излучением приводит к формированию поверхностных решеток с периодом, близким к дли-

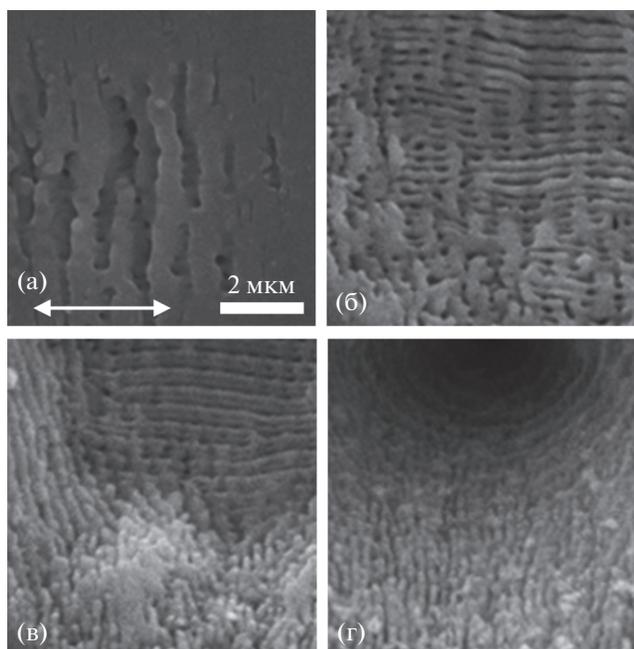


Рис. 5. РЭМ-изображения пленки As_2S_3 , облученной 2 (а), 10 (б), 20 (в) и 50 (г) лазерными импульсами с длиной волны 800 нм и энергией 6.2 мДж/см². Направление напряженности электрического поля обозначено стрелкой [73].

не волны структурирующего излучения (800 нм), и ориентацией перпендикулярно его поляризации (рис. 5а). При увеличении числа импульсов, начиная с 10, дополнительно происходит перераспределение электромагнитного поля падающего излучения на сформированном рельефе, приводя дополнительно к образованию ППС, ориентированных вдоль поляризации с периодом ~200 нм (рис. 5б), и наностолбиков (рис. 5в). При дальнейшем увеличении числа импульсов до 50 возникают также концентрические кольца с периодом ~700 нм, являющиеся результатом падающего и отраженного от поверхности образовавшегося кратера излучения (рис. 5г).

Недавно мы получили схожие ППС в тонких пленках селенида мышьяка As_2Se_3 в результате их структурирования излучением на частоте второй оптической гармоники от фемтосекундного лазера Satsuma, Amplitude Systems (515 нм, 300 фс, 0.1 мкДж). При облучении 200–800 лазерными импульсами наблюдаются ППС с периодом ~180 нм, ориентированные параллельно поляризации структурирующего излучения (рис. 6а, 6б). С ростом числа импульсов в центре кратера дополнительно возникают ортогональные решетки со средним периодом 460 нм (рис. 6в).

Одновременное существование нескольких типов ППС в пределах одного кратера вызвано скорее всего неоднородным распределением интенсивности по профилю гауссова лазерного пуч-

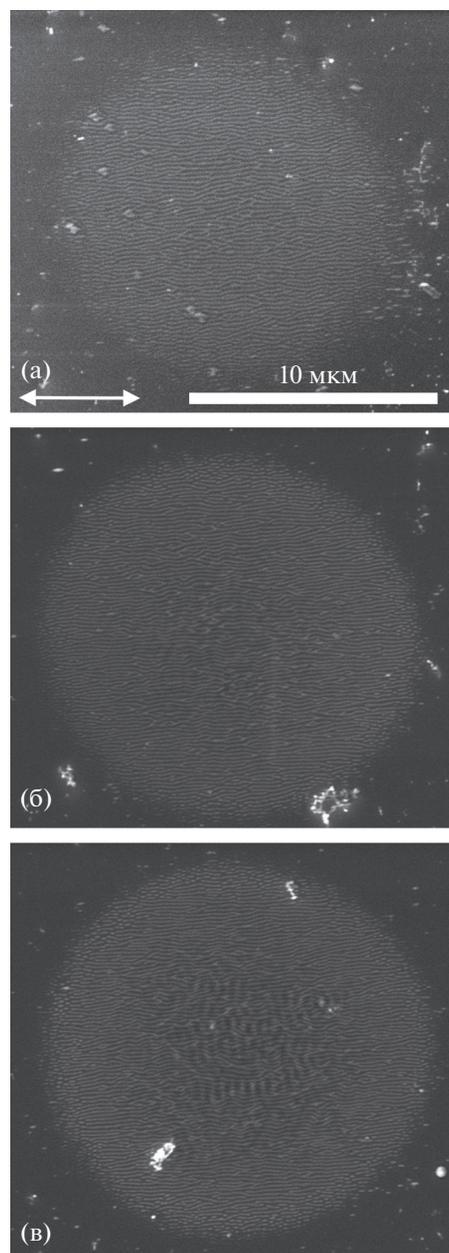


Рис. 6. РЭМ-изображения пленки As_2Se_3 толщиной 840 нм на подложке с проводящим подслоем ($\text{Cr}/\text{SiO}_2/\text{Si}$), облученной 200 (а), 800 (б) и 1200 (в) лазерными импульсами. Направление напряженности электрического поля обозначено стрелкой.

ка, которым проводится облучение. Различная интенсивность приводит к неравномерному пространственному распределению концентрации фотоиндуцированных носителей заряда в приповерхностной области, что, в свою очередь, обуславливает варьирование значений комплексной диэлектрической проницаемости и условий возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов, отвечающих за формирование поверхностного субволнового рельефа [71, 74, 78].

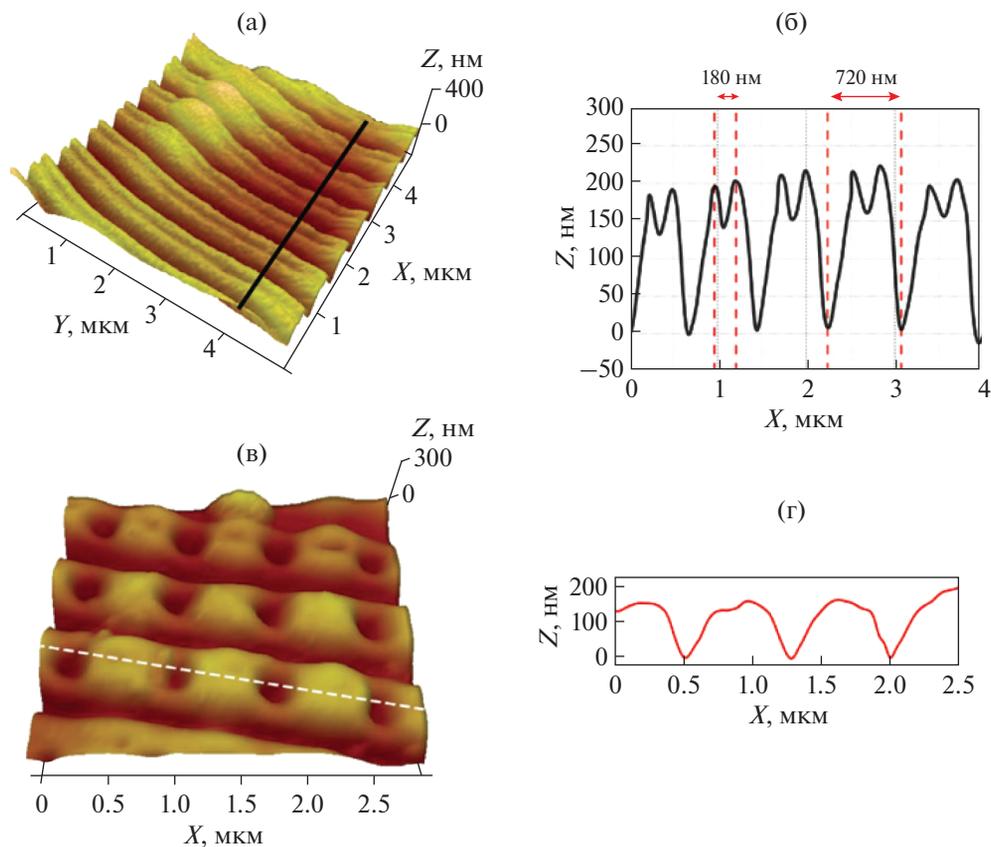


Рис. 7. Микрофотографии (а, в) и профилограммы (б, г), полученные методом атомно-силовой микроскопии, поверхности пленки As_2S_3 , облученной 10 фемтосекундными лазерными импульсами (100 фс, 800 нм) с энергиями 0.1 мДж (а, б) и 0.4 мДж (в, г) [92].

Отметим, что перечисленные структуры одновременно сосуществуют в пределах абляционного кратера, т.е. формируются так называемые иерархические структуры, что значительно расширяет возможности проектирования метаповерхностей на основе тонких пленок As_2S_3 .

Помимо классического плазмон-поляритонного механизма формирования ППС возможны технологические реализации иных подходов, позволяющих заметно уменьшить их периоды. Так, в [91] описаны эксперименты по уменьшению периода формируемых ППС в пленках As_2S_3 в 2 раза путем поворота образца на 90° на втором этапе его облучения в режиме растрового сканирования лазерным лучом, что приводит согласно расчетам к резонансной локализации электромагнитного поля вдоль гребней сформированной в результате первого сканирования решетки и сопутствующей абляции материала из этих областей.

Похожий эффект абляции из гребней поверхностной решетки As_2S_3 наблюдался в [92], но без изменения стратегии сканирования фемтосекундными лазерными импульсами (рис. 7а, 7б).

Также было зарегистрировано формирование нанопустот со средним диаметром 300 нм, расположенных периодическим образом в сформированных решетках (рис. 7в, 7г). Причиной формирования таких нанопустот в ХСП, по-видимому, являются микровзрывы и относительно низкая теплопроводность As_2S_3 , вызывающая усиленный нагрев материала в определенных областях, соответствующих максимумам распределения электромагнитного поля во время облучения.

В итоге, анализируя все типы возникающих иерархических структур, приходим к выводу, что при формировании ППС необходимо в ряде случаев учитывать не только модель возбуждения плазмон-поляритонов, но и эффекты локального нагрева на наномасштабах под действием лазерных импульсов.

Несмотря на значительные успехи по формированию ППС в таких ХСП, как GST225 , As_2S_3 , As_2Se_3 , пока нельзя говорить о том, что разнообразие данных структур присуще более широкому кругу ХСП ввиду отсутствия в настоящее время подтверждающих работ. Отчасти это обусловлено различиями спектров поглощения, теплопровод-

ности и электронных подсистем различных ХСП. С технологической точки зрения это означает, что для изготовления ППС, обладающих необходимым для использования в приложениях качеством, для каждого конкретного материала требуется подбирать свой индивидуальный набор параметров (длину волны, плотность энергии и число структурирующих лазерных импульсов), а также стратегии сканирования и условия фокусировки лазерного луча. Тем не менее прогресс развития лазерной техники и сопутствующих технологий наноструктурирования позволяет надеяться, что в ближайшее время будут получены новые результаты по формированию ППС для более широкого набора ХСП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный обзор показывает возможность перестройки локальной структуры ХСП в результате внешних оптических, электрических или тепловых воздействий. Такие структурные превращения могут быть обратимыми, происходить как внутри аморфной фазы, так и заключаться в кристаллизации, для описания которой используют в основном три подхода — классическую модель кристаллизации, ЖМАК-теорию и модель неизоэнтальпической кристаллизации.

На практике в результате структурной модификации ХСП могут наблюдаться эффекты переключения, памяти, фотопотемнения, фотоиндуцированной анизотропии. Использование современных технологий микро- и наноструктурирования тонких пленок из ХСП позволяет создавать различные типы метаповерхностей и элементов реконфигурируемой фотоники, которые могут быть использованы в качестве оптических модуляторов, преобразователей поляризации, дифракционных оптических элементов и светофильтров для ИК-диапазона.

Особый интерес представляют структурные превращения под действием фемтосекундных лазерных импульсов, при которых интенсивное электронное возбуждение превышает по скорости и эффективности структурные перестройки тепловые процессы. В результате оказывается возможным осуществлять быстрые структурные перестройки, в частности запись и перезапись информации. Одновременно имеется возможность формировать поверхностные решетки с волновыми и субволновыми периодами за счет фотоиндуцированной генерации поверхностных плазмон-поляритонов, обуславливающей периодическую модуляцию рельефа и(ли) фазы. Такие структуры обладают оптической и электрофизической анизотропией, проявляющейся в чувствительности к поляризации падающего излучения и направлению приложенного тока, что позволяет заметно увеличить плотность кодируемой фемто-

секундным лазерным облучением информации в фазопеременных пленках ХСП.

Авторы выражают благодарность Л.А. Голованю, Д.В. Шулейко, А.В. Колчину, П.И. Лазаренко, Е.В. Кузьмину, П.А. Данилову и С.И. Кудряшову за предоставленные экспериментальные и расчетные данные по тонким пленкам ХСП, облученным фемтосекундными лазерными импульсами.

Изготовление ППС в тонких пленках селенида мышьяка и анализ основных закономерностей формирования таких структур в ХСП в результате воздействия фемтосекундных лазерных импульсов выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00035, <https://rscf.ru/project/22-19-00035/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Faraday M.* // *Experimental Researches in Electricity. Series IV.* 1833. P. 433.
2. *Smith W.* // *Nature.* 1873. V. 7. P. 303.
3. *Braun F.* // *Ann. Phys. Chem.* 1874. V. 153. P. 556.
4. *Adams W.G., Day R.E.* // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1876. V. 25. P. 113.
5. *Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1956. Т. 20. № 12. С. 1496.
6. *Mott N.* // *Science.* 1978. V. 201. P. 871. <https://www.doi.org/10.1126/science.201.4359.871>
7. *Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А.* // *Радиотехника и электроника.* 1963. Т. 8. С. 2097.
8. *Ovshinsky S.R.* // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. P. 1450. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1450>
9. <https://www.extremetech.com/extreme/211087-intel-micron-reveal-xpoint-a-new-memory-architecture-that-claims-to-outclass-both-ddr4-and-nand>
10. <https://www.techinsights.com/blog/memoryselector-elements-intel-optanetm-xpoint-memory>
11. <https://www.techinsights.com/blog/intel-3d-xpoint-memory-die-removed-intel-optanetm-pcm-phase-change-memory>
12. *Zhang H., Liu C.X., Qi X.L. et al.* // *Nature Phys.* 2009. V. 5. P. 438. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
13. *Zhang W., Yu R., Zhang H.J. et al.* // *New J. Phys.* 2010. V. 12. P. 065013. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065013>
14. *Koenig M., Wiedmann S., Brüne C. et al.* // *Science.* 2007. V. 318. P. 766. <https://doi.org/10.1126/science.1148047>
15. *Pankratov O.A., Pakhomov S.V., Volkov B.A.* // *Solid State Commun.* 1987. V. 61. P. 93. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90934-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90934-3)
16. *Kolobov A.V., Tominaga J.* *Two-dimensional transition-metal dichalcogenides. Switzerland: Springer,* 2016. 538 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-31450-1>
17. *Bandurin D.A., Tyurnina A.V., Yu G.L. et al.* // *Nature Nanotech.* 2017. V. 12. P. 223. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.242>

18. *Berkes J.S., Ing Jr S.W., Hillegas W.J.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 4908.
<https://doi.org/10.1063/1.1659873>
19. *Ikeda Y., Shimakawa K.* // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 338–340. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.037>
20. *Tanaka K.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 5163.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.5163>
21. *Kovalskiy A., Cech J., Tan C.L. et al.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7273. P. 1268.
<https://doi.org/10.1117/12.811646>
22. *Nesterov S.I., Boyko M.E., Krbal M., Kolobov A.V.* // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 563. P. 120816.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120816>
23. *Tanaka K.* // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 1521.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90930-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90930-2)
24. *Lyubin V.M., Klebanov M.L.* // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 8. С. 915.
25. *Saliminia A., Galstian T.V., Villeneuve A.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 4112.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4112>
26. *Kolobov A.V., Elliott S.R.* // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 189 P. 297.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00245-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00245-6)
27. *Козюхин С.А., Лазаренко П.И., Попов А.И., Еременко И.Л.* // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 9. RCR5033.
28. *Sun X., Ehrhardt M., Lotnyk A. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 28246.
<https://doi.org/10.1038/srep28246>
29. *Kunkel T., Vorobyov Yu., Smayev M. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 851. P. 156924.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156924>
30. *Siegel J., Gawelda W., Puerto D. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 023516.
<https://doi.org/10.1063/1.2836788>
31. *Hada M., Oba W., Kuwahara M. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 13530.
<https://doi.org/10.1038/srep13530>
32. *Wang Y.H., Liu F.R.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1676 P. 012161.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1676/1/012161>
33. *Федянина М.Е., Лазаренко П.И., Воробьев Ю.В. и др.* // Изв. вузов. Электроника. 2020. Т. 25. № 3. С. 203.
34. *Богословский Н.А., Цэндин К.Д.* // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 5. С. 577.
35. *de Galarreta C.R., Sinev I., Alexeev A.M. et al.* // Optica. 2020. V. 7. № 5. P. 476.
<https://doi.org/10.1364/optica.384138>
36. *Pogrebnyakov A.V., Bossard J.A., Turpin J.P. et al.* // Opt. Mater. Express. 2018. V. 8. № 8. P. 2264.
<https://doi.org/10.1364/OME.8.002264>
37. *Zhu W., Yang R., Fan Y. et al.* // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 12054.
<https://doi.org/10.1039/C8NR02587H>
38. *Efimov O.M., Glebov L.B., Richardson K.A. et al.* // Opt. Mater. 2001. V. 17. P. 379.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00062-3)
39. *Наливайко В.И., Пономарева М.А.* // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 26. № 4. С. 523.
<https://doi.org/10.21883/OS.2019.04.47523.182-18>
40. *Tammann G., Mansuri Q.A.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1923. V. 126. № 1. P. 119.
41. *Tammann G.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1926. V. 157. № 1. P. 321.
42. *Tammann G., Mehl, R.F.* The States of Aggregation. New York: D. Van Nostrand Company, 1925. 297 p.
43. *Tiller W.A.* The Science of Crystallization: Microscopic Interfacial Phenomena. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 391 p.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511623158>
44. Crystallization: Basic Concepts and Industrial Application / Ed. Beckmann W. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013. 360 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527650323>
45. *Feltz A.* Amorphe und glasartige anorganische Festkörper. Berlin: Akademie Verlag, 1983. 460 p.
<https://doi.org/10.1002/zfch.19850250223>
46. *Дембовский С.А., Четкина Е.А.* Стеклообразование. М: Наука, 1990. 279 с.
47. *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. Т. 1. № 3. С. 355.
48. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103.
<https://doi.org/10.1063/1.1750380>
49. *Johnson W.A., Mehl R.F.* // Trans. AIME. 1939. V. 135. P. 416.
50. *Ruitenbergh G., Petford-Long A.K., Doole R.C.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 6. P. 3116.
<https://doi.org/10.1063/1.1503166>
51. *Weidenhof V., Friedrich I., Ziegler S., Wuttig M.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 6. P. 3168.
<https://doi.org/10.1063/1.1351868>
52. *Claudio D., Gonzalez-Hernandez J., Lize O. et al.* // J. Non Cryst. Solids. 2006. V. 352. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.007>
53. *Abu El-Oyoun M.* // J. Non Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 7. P. 1729.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.038>
54. *Tominaga J., Shima T., Fons P. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. № 3S1. P. 03A053.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.48.03A053>
55. *Birnie D.P., Weinberg. M.C.* // Physica A. 1996. V. 230. № 3–4. P. 484.
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(96\)00124-0](https://doi.org/10.1016/0378-4371(96)00124-0)
56. *Weinberg M.C.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 280–281. P. 63.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02635-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02635-5)
57. *Kunkel T., Vorobyov Yu., Smayev M. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 139. P. 106350.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106350>
58. *Karpov I.V., Mitra M., Kau D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 173501.
<https://doi.org/10.1063/1.2917583>
59. *Karpov V.G.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 033505.
<https://doi.org/10.1063/1.3467458>
60. *Kadic M., Milton G.W., van Hecke M., Wegener M.* // Nat. Rev. Phys. 2019. V. 1. P. 198.
<https://doi.org/10.1038/s42254-018-0018-y>
61. *Guo Z., Jiang H., Chen H.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 071101.
<https://doi.org/10.1063/1.5128679>

62. Kumar N.S., Naidu. K.C.B., Banerjee P. et al // Crystals. 2021. V. 11. № 5. P. 518.
<https://doi.org/10.3390/cryst11050518>
63. Solomonov A.I., Pavlov S.I., Lazarenko P.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2103. P. 012173.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012173>
64. de Galarreta C.R., Alexeev A.M., Au Y.-Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1704993.
65. Hwang C.-Y., Kim G.H., Yang J.-H. et al. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 22635.
<https://www.doi.org/10.1039/c8nr90254b>
66. Carrillo S.G.-C., Trimby L., Au Y.-Y. et al. // Adv. Optical Mater. 2019. V. 7. № 18. P. 1801782.
<https://doi.org/10.1002/adom.201801782>
67. Julian M.N., Williams C., Borg S. et al. // Optica. 2020. V. 7. № 7. P. 746.
<https://doi.org/10.1364/OPTICA.392878>
68. Abdollahramezani S., Hemmatyar O., Taghinejad M. et al. // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1696.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-29374-6>
69. Delaney M., Zeimpekis I., Lawson D. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 36. P. 2002447.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202002447>
70. Kozyukhin S., Smayev M., Sigaev V. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2020. V. 257. № 11. P. 1900617.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201900617>
71. Zobotnov S., Kolchin A., Shuleiko D. et al. // Micro. 2022. V. 2. P. 88.
<https://doi.org/10.3390/micro2010005>
72. Trofimov P.I., Bessonov I.G., Lazarenko P.I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 32031.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c08468>
73. Yu X., Qi D., Wang H. et al. // Opt. Express. 2019. V. 27. № 7. P. 10087.
<https://doi.org/10.1364/OE.27.010087>
74. Bonse J., Gräf S. // Laser Photonics Rev. 2020. V. 14. P. 2000215.
<https://doi.org/10.1002/lpor.202000215>
75. Sipe J.E., Young J.F., Preston J., van Driel H.M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 1141.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1141>
76. Емельянов В.И., Земсков Е.М., Семиногов В.Н. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 12. С. 2389.
77. Емельянов В.И., Земсков Е.М., Семиногов В.Н. // Квантовая электроника. 1984. Т. 11. № 11. С. 2283.
78. Shuleiko D., Martyshov M., Amasev D. et al. // Nano-materials. 2021. V. 11. P. 42.
<https://doi.org/10.3390/nano11010042>
79. Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lipatiev A.S. et al. // Opt. Lett. 2018. V. 43. № 4. P. 851.
<https://doi.org/10.1364/OL.43.000851>
80. Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G. et al. // Appl. Optics. 2018. V. 57. № 4. P. 978.
<https://doi.org/10.1364/AO.57.000978>
81. Drevinskas R., Beresna M., Gecevičius M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 171106.
<https://doi.org/10.1063/1.4919538>
82. Борн М., Вольф Э. // Основы оптики. М: Наука, 1973. С. 648.
83. Lei Y., Sakakura M., Wang L. et al. // Optica. 2021. V. 8. № 11. P. 1365.
<https://doi.org/10.1364/OPTICA.433765>
84. Kolchin A.V., Shuleiko D.V., Zobotnov S.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. P. 012006.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1686/1/012006>
85. Kozyukhin S., Lazarenko P., Vorobyov Yu. et al. // Opt. Laser Technol. 2019. V. 113. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.12.017>
86. Яковлев С.А., Анкудинов А.В., Воробьев Ю.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 52. № 6. С. 664.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2018.06.45933.8757>
87. Kolchin A., Shuleiko D., Martyshov M. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 10. P. 3499.
<https://doi.org/10.3390/ma15103499>
88. Пономаренко В.И., Лагунов И.М. // Радиотехника и электроника. 2021. Т. 66. № 4. С. 345.
<https://doi.org/10.31857/S0033849421040094>
89. Schmidt D., Schubert M. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 083510.
<https://doi.org/10.1063/1.4819240>
90. Smayev M.P., Lazarenko P.I., Budagovsky I.A. et al. // Opt. Laser Technol. 2022. V. 153. P. 108212.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108212>
91. Yu X., Zhang Q., Qi D. et al. // Opt. Laser Technol. 2020. V. 124. P. 105977.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105977>
92. Messaddeq S.H., Dumont A., Douaud A. et al. // Adv. Opt. Technol. 2018. V. 7. № 5. P. 311.
<https://doi.org/10.1515/aot-2018-0031>