



НЕЖДАНОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ S, Se И Te**

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: Машин Александр Иванович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией Функциональных наноматериалов, отдела Фундаментальных и прикладных исследований Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Официальные
оппоненты:**

Котов Геннадий Иванович

доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры Физики, теплотехники и теплоэнергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Аликин Денис Олегович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Защита состоится «25» декабря 2019 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте diss.unn.ru/985.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.166.01
кандидат физ.-мат. наук



Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

На протяжении десятков лет наблюдается интенсивный рост использования некристаллических твердых веществ в фотонике, оптоэлектронике и интегральной оптике. Такой рост начался в конце прошлого века и связан с развитием использования оксидных стекол в волоконной оптике и устройствах для оптической связи. С другой стороны, начиная с 1950х годов, мы можем наблюдать рост использования аморфных пленок Se в качестве фоточувствительных элементов в копируемых машинах. Кроме этого, тонкие пленки неупорядоченных материалов, в том числе на основе системы Ge-Sb-Te (GST), нашли свое применение для записи информации на оптических носителях (DVD). Плёнки гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) используются при получении солнечных элементов и в тонкопленочных транзисторах (TFT) для жидкокристаллических мониторов. Так же известно, что фундаментальные исследования по аморфным халькогенидным полупроводникам дали несколько универсальных и революционных концепций, таких как «край подвижности» и «магическое координационное число», которые были применены и к другим материалам.

Аморфные халькогенидные материалы представляют большой интерес благодаря своим исключительным структурным, электронным и оптическим свойствам [1, 2]. Было обнаружено, что многие свойства халькогенидных стекол чувствительны к облучению на длинах волн, близких к ширине запрещенной зоны. Фотоны способны влиять на оптические, электрические, химические и механические свойства материалов на основе халькогенов [3]. Данные изменения могут носить как временный или метастабильный характер, так и постоянный. Основываясь на светочувствительных свойствах халькогенидных аморфных тонких пленок, были разработаны их возможные применения [4]. Среди них особый интерес вызывает разработка высококачественных оптических элементов для всех систем обработки оптических сигналов. Высокая степень интеграции таких элементов в оптические микроустройства требует совершенствования технологии получения плёнок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) для обеспечения хорошей воспроизводимости свойств, высокого качества поверхности и низких оптических потерь. Следовательно, контроль над структурой и составом светочувствительных материалов имеет первостепенное значение для рационального проектирования будущей наноэлектроники и нанофотоники.

В результате можно сказать, что получение и исследование пленок на основе халькогенидных полупроводников, таких как As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te, остается актуальной задачей как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Новые знания о данных материалах и методах их получения могут открыть широкие перспективы их использования.

Так халькогенидные материалы на основе теллура (As-Te, As-Se-Te) представляют особый интерес, поскольку обладают широким окном прозрачности в

инфракрасной (ИК) области (0.7 – 20 мкм), большим показателем преломления (2.5 – 3.5) и более низкими значениями энергии фононов по сравнению со стеклами на основе серы и селена [5]. В сочетании с относительно узкой запрещенной зоной эти материалы имеют большой потенциал применения в ИК-оптоэлектронике и фотонике. Создание оптических волноводов в халькогенидных пленках на основе Те с помощью оптической модификации фемтосекундным лазерным излучением может быть перспективным с точки зрения изготовления нового поколения как трехмерной, так и двумерной архитектуры интегральных оптических элементов для квантовых компьютеров [6]. Эффект порогового переключения был впервые отмечен в 1964 году для стекла As-Te-I [7] и в 1966 году для стекла As-Se-Te [8]. Однако именно бинарная система As-Te вызывает особый интерес исследователей, поскольку она является моделью для понимания стеклообразующих свойств всего семейства материалов на основе теллура [9].

Тройная система As-Se-Te обладает более широким спектром стеклообразующего состояния по сравнению с бинарными As-Te и тройными системами Ge-Sb-Te. Именно поэтому пленки As-Se-Te могут использоваться в качестве оптических компонентов, таких как узкополосные фильтры, устройства обработки сигналов в широком диапазоне или оптохимические датчики. Также в работе [10] сообщалось о многомодовых оптических волокнах As-Se-Te с оптическими потерями 150 дБ/км на длине волны 6.6 мкм и низким содержанием газообразующих примесей (водорода, кислорода и углерода).

С точки зрения фотоиндуцированных изменений наиболее интересными являются материалы на основе селена, особенно селенида мышьяка. Различные составы As_xSe_{100-x} показывают особые оптико-механические свойства [11]. Так, например, ранее было установлено, что $As_{50}Se_{50}$ обладает высокой чувствительностью к фотоструктурным превращениям благодаря наличию гомополярных связей As-As [12]. Поэтому логично ожидать, что данное поведение будет изменяться в случае других составов As_xSe_{100-x} в отношении оптической ширины запрещенной зоны и концентрации гомополярных связей As-As.

Благодаря своим уникальным свойствам халькогенидные материалы на основе сульфида мышьяка активно применяются в планарных волноводах, переключателях, усилителях, микролинзах и элементах памяти на основе фазовых переходов [13]. Более того, наночастицы As-S обладают огромным потенциалом для применения в медицине как онкомаркеры нового поколения [14]. И хотя структуры As-S, такие как реальгар и орпимент, интенсивно изучались с 1950-х годов [15], они по-прежнему вызывают большой научный интерес.

Известным фактом является то, что структура и свойства пленок зависят от метода и условий их получения [16]. Для получения пленок ХСП применяют различные методы, такие как термическое испарение [17], химическое (CVD) и плазмохимическое (PECVD) осаждение из газовой фазы [18], импульсное лазерное осаждение (PLD) [19], спин-коутинг [20] и др. Все эти методы обладают как

достоинствами, так и недостатками. Относительно новым способом получения ХСП является метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) из элементарных компонент, предложенный Мочаловым с соавторами в работе [21, 22] при получении объемных стёкол As-S из простых веществ (As, S) и соединения As_4S_4 . В данной работе была продемонстрирована перспективность данного подхода и отсутствие в нём таких явных недостатков других методов, как загрязнение летучими компонентами прекурсоров, возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями материала мишени, малые толщины и низкие скорости роста пленок и пр.

Цель и основные задачи работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось исследование влияния условий получения, состава и последующих различных внешних воздействий на структуру и оптические свойства пленок ХСП систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, синтезированных методом PECVD из элементарных компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование структурных и оптических свойств пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, синтезированных методом PECVD из элементарных компонентов, в зависимости от условий получения и состава.
2. Исследование механизмов и режимов модификации пленок ХСП, приводящих к изменению структурных и оптических свойств.
3. Исследование фотолюминесцентных свойств пленок ХСП и возможности формирования в них микро/нано- кристаллических включений.

Научная новизна

1. Впервые были получены и исследованы пленки бинарных систем As-S, As-Te, As-Se, а также тройной халькогенидной системы As-Se-Te различной стехиометрии синтезированные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении в условиях неравновесной низкотемпературной аргоновой плазмы с использованием элементарных макрокомпонентов (As, Se, Te и S) в качестве исходных веществ.

2. Изучено влияние параметров процесса осаждения на физико-химические и оптические свойства пленок халькогенидных полупроводников. Показано, что в зависимости от мощности, подводимой в газовый разряд, наблюдается изменение скорости роста пленки и её состава. В результате также изменяются структурные и оптические свойства пленок.

3. Впервые комплексно исследованы оптические и структурные свойства пленок образцов халькогенидных стеклообразных полупроводников систем As-S, As-Te, As-Se и As-Se-Te в широком диапазоне составов. В двойных системах содержание халькогенов варьировалось в диапазоне S - от 30 до 65 ат.%, Te - от 1 до 82 ат.%, Se - от 41 до 90 ат.%. Тройная система As-Se-Te содержала As в диапазоне от 17 до 48 ат.%, Se – от 27 до 66 ат.% и Te – от 2 до 30 ат.%.

4. Исследовано влияние непрерывного лазерного облучения и термического отжига на оптические и структурные свойства пленок ХСП, полученных методом PECVD.

5. Показано, что методом PECVD можно получать как полностью аморфные пленки As-S, так и пленки с микро/нано- кристаллическими включениями. Пленки $As_{53}S_{47}$, имеющие кристаллические микро/нано- включения, обладают широкополосной фотолюминесценцией (FWHM ~ 0.6 эВ и максимум при 2.2 эВ).

6. Обнаружено, что модификация сфокусированным лазерным излучением пленок As-S приводит к формированию микро/нано- кристаллических включений, тип которых зависит от основных структурных единиц исходной плёнки. Для плёнки с составом $As_{55}S_{45}$ обнаружено появление кристаллической фазы диморфита (α - As_4S_3). Модификация приводит к появлению фотолюминесценции, положение максимума которой изменяется в зависимости от состава от 1.8 до 2.05 эВ.

Практическая значимость работы

Результаты исследования, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при выборе оптимальных условий для получения необходимых оптических свойств пленок ХСП в случае их применения для создания элементов интегральной оптики и фотоники среднего ИК диапазона.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных экспериментальных методов исследования, хорошо зарекомендовавших себя при исследовании различных систем ХСП.

Исследование элементного состава и однородности пленок ХСП осуществлялось методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа.

Морфология и качество поверхности анализировались методами атомно-силовой микроскопии.

Для исследования структур полученных пленок привлекались методы рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Оптические свойства исследовались методами спектрофотометрии и инфракрасной Фурье спектроскопии, с привлечением широко известных методов расчета оптических параметров.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Метод PECVD, при использовании элементарных источников веществ (As, Te, Se, S), позволяет получать аморфные пленки ХСП (As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te) толщиной от 0.1 до 20 мкм в широком диапазоне заранее заданных составов и свойств путем изменения температуры прекурсоров.

2. Структура, морфология поверхности и оптические свойства пленок As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te, полученных данным методом, существенно зависят от мощности и типа используемого газового разряда. Оптимальным условием получения аморфных пленок является диффузный тип разряда. В сравнении с другими

методами, пленки, полученные методом PECVD из элементарных источников, обладают минимальной шероховатостью (~ 2 нм). Увеличение мощности, подводимой в плазменный разряд, сопровождается переходом диффузного типа разряда в контрагированный, что приводит к формированию в аморфных пленках кристаллических микро/нано- включений и увеличению шероховатости их поверхности.

3. Воздействие непрерывного или фемтосекундного лазерного излучения на пленки As-Se-Te приводит к изменению оптических свойств. В области воздействия увеличивается показатель преломления и наблюдается смещение края поглощения в красную область спектра (эффект фотопотемнения). Данный эффект вызван структурными перестройками, связанными с уменьшением содержания пирамид AsSe_3 , AsTe_3 и пропорциональным увеличением пирамид смешанного типа $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$ в области воздействия.

4. Наличие микро/нано- кристаллических включений диморфита ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$) в аморфной пленке As-S приводит к появлению фотолюминесценции при комнатной температуре в области длин волн от 500 до 750 нм. Такие включения диморфита могут быть сформированы как в процессе роста пленки, так и при использовании локального лазерного воздействия на уже полученную аморфную пленку.

Степень достоверности полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в настоящей работе, обеспечивается использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню.

Основные результаты опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях.

Публикации и апробация результатов работы

По результатам исследований, отражённых в диссертации, опубликовано в соавторстве **13 научных статей [A1-A13]** в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК. Кроме того, полученные результаты вошли в 5 годовых и итоговых научных отчетов, выполняемых в рамках НИР.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 18th International Conference on Transparent Optical Networks (Trento; Italy; 10-14 July 2016), 19th International Conference On Transparent Optical Networks (Girona, Spain, July 2-6, 2017), 20th International Conference on Transparent Optical Networks (Bucharest; Romania, 1–5 July 2018), XIVth International Conference On Molecular Spectroscopy (Białka Tatrzańska, 3–7 September 2017), SPIE Photonics Europe (Strasbourg, France, 22-26 April 2018), Advanced Photonics Congress (Zurich; Switzerland; 2-5 July 2018), XXII Международный симпозиум "Нанопизика и наноэлектроника" (Н. Новгород, 12-15 марта 2018).

Результаты, составившие содержание диссертации, выполнены при поддержке гранта РФФИ № 16-12-00038, где соискатель выступал в роли основного исполнителя проекта, а также в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки № 3.6507.2017/8.9, где соискатель выступал в роли исполнителя. В итоге было опубликовано пять научно-технических отчетов [O1-O5] в написании которых автор принимал непосредственное участие.

Личный вклад автора

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии. Исследования спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции, атомно-силовая микроскопия, модификация пленок непрерывным лазерным излучением, а также анализ полученных результатов автором выполнялись лично. ИК спектроскопия и спектрофотометрия, анализ оптических свойств выполнялся под руководством автора в рамках выполнения курсовых и дипломных работ студентами 3 – 6 курсов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в обсуждении постановок задач, написании статей и отчетов (в рамках выполняемых грантов), составивших основу диссертационной работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, перечня работ автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет **162 страницы, 93 рисунка и 21 таблица**. Перечень работ автора по теме диссертации содержит **13 статей [A1-A13]** в рецензируемых научных изданиях, тезисы **10-ти докладов [A14-A23]**. Список цитируемой литературы содержит **170** наименование.

Во введении обоснована актуальность исследований влияния условий получения, состава и последующих различных внешних воздействий на структуру и оптические свойства пленок ХСП систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, синтезированных методом PECVD. Сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной.

В параграфе 1.1 рассмотрены структура, основные свойства и методы получения халькогенидных стеклообразных полупроводников.

В параграфе 1.2 описаны возможные фотоиндуцированные эффекты в ХСП.

В параграфе 1.3 приведен обзор работ по фотолюминесцентным свойствам халькогенидных стеклообразных полупроводников.

В результате обзора показана необходимость и актуальность поиска новых подходов для получения качественных пленок ХСП, лишенных таких недостатков как загрязнение летучими компонентами прекурсоров, возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями материала мишени, малые толщины, низкие скорости роста пленок и пр., изучение свойств таких пленок и их контролируемое изменение в результате последующего внешнего воздействия.

Во второй главе описывается метод и условия получения пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников AsS, AsSe, AsTe, AsSeTe. Так же в данной главе приведены экспериментальные методики исследования состава, структуры, морфологии поверхности и оптических свойств данных плёнок. Описаны методики используемы для модификации изготовленных образцов ХСП фемтосекундными лазерными импульсами, непрерывным лазерным излучением, а также термическим отжигом в вакууме.

В третьей главе приводятся результаты исследования структурных и оптических свойств пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, полученных методом PECVD из элементарных источников, в зависимости от условий получения и состава.

Изменение состава, структуры и оптических свойств пленок достигалось двумя путями: - изменением типа плазменного разряда и подводимой энергии; - изменением температуры источников прекурсоров (элементарных As, S, Se, Te).

В параграфе 3.1 приведены результаты синтеза пленок As-Te в широком интервале составов ($\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ ($18 < x < 98$)). Отдельно изучено влияние изменения типа плазменного разряда, подводимой мощности, а также температуры прекурсоров, на состав, структуру и оптические свойства таких пленок. Результаты, описанные в этом параграфе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O1-O3] и [A8, A11-A15].

Наличие плазмы в процессе осаждения оказывает существенное влияние на характер поверхности и состав полученных образцов (рис. 1).

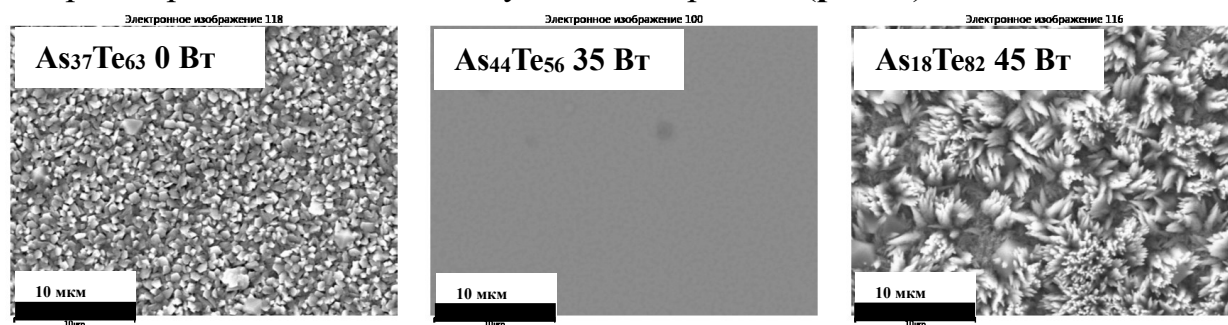


Рисунок 1. Сканирующая электронная микроскопия и макросостав пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы.

Так, если пленка As-Te, полученная без плазмы, имела состав $\text{As}_{37}\text{Te}_{63}$ и рельеф, состоящий из микровключений, то при синтезе в тех же условиях, но в плазме (диффузный типа разряда, подводимая мощность 35 Вт) формируется однородная и сплошная пленка состава $\text{As}_{44}\text{Te}_{56}$. При мощности плазмы свыше 45 Вт, происходит переход к контрагированному типу разряда и наблюдается резкое уменьшение содержания мышьяка $\text{As}_{18}\text{Te}_{82}$.

С помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) проведена оценка и сравнение структуры пленок, полученных в присутствии плазмы (мощностью 35 Вт) и без плазмы (рис. 2). Получены кривые, иллюстрирующие зависимость интенсивности XRD от угла 2θ .

Для случая с плазмой, они состоят из нескольких широких полос, где не проявляется ни одного пика, который можно отнести к кристаллической фазе в системе As-Te. Данный факт относился ко всем пленкам As-Te, полученным в плазме (диффузный типа разряда, подводимая мощность 35 Вт), с различной толщиной и стехиометрией, что говорит об их аморфной структуре. Кривая для образца $\text{As}_{37}\text{Te}_{63}$, полученного без плазмы, состоит из рефлексов, соответствующих кристаллической фазе As_2Te_3 и рефлексов, соответствующих кристаллической фазе TeAs.

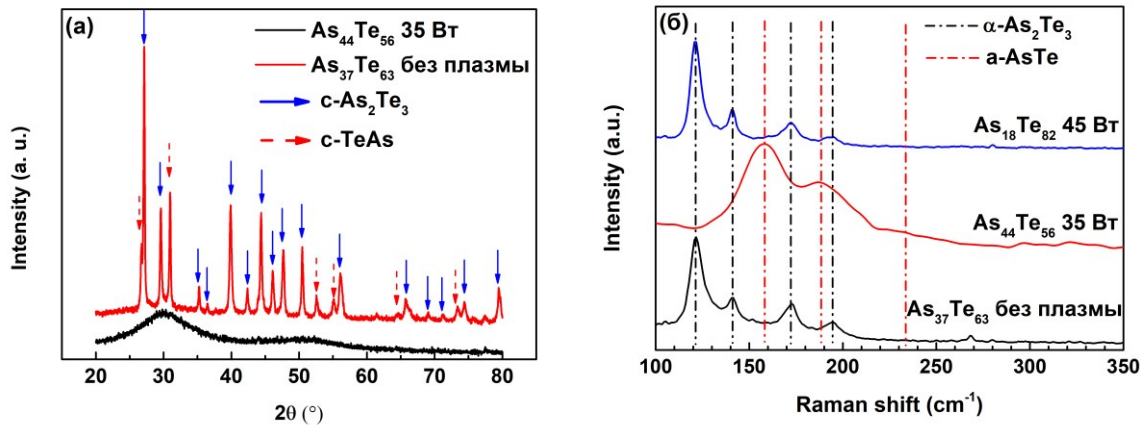


Рисунок 2. Данные (а) – XRD и (б) – КРС пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы.

Спектроскопия комбинационного рассеяния плёнок As-Te в зависимости от мощности плазмы (**рис. 2(б)**) показывает наличие кристаллической фазы As_2Te_3 во всех случаях кроме режима диффузной плазмы и мощности 35 Вт. Для образца, полученного при диффузном типе разряда плазмы (35 Вт), наблюдается спектр с тремя особенностями, это $1 \sim 160 \text{ см}^{-1}$, $2 \sim 197 \text{ см}^{-1}$ и $3 \sim 236 \text{ см}^{-1}$, характерными для стекол As-Te. Увеличение мощности плазмы, как и для случая без плазмы, приводит к появлению в спектре КРС, на фоне аморфных пиков, дополнительных острых пиков $121, 141, 173, 195 \text{ см}^{-1}$, соответствующих кристаллической фазе $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ [23]. При максимальной мощности плазмы (50 Вт) наблюдаются только пики ($122, 142 \text{ см}^{-1}$), характерные для кристаллического Te. Также обнаружено, что появление кристаллической фазы приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны пленки $\text{As}_{44}\text{Te}_{56}$ от 0.92 до 0.88 эВ.

Все пленки системы As-Te, полученные методом PECVD в оптимальных условиях, имели аморфную структуру, как по данным рентгенофазового анализа, так и по данным КРС. Топография поверхности, полученная методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), имеет малый уровень шероховатости (RMS) $\sim 6 \text{ нм}$ (**рис. 3(а)**), однако при увеличении содержания Te в пленке, шероховатость растёт.

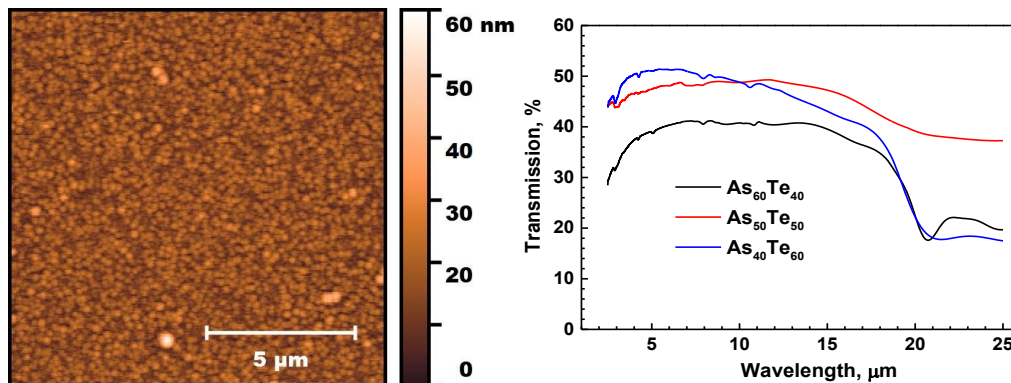


Рисунок 3. (а) - атомно-силовая микроскопия пленки $\text{As}_{44}\text{Te}_{56}$ ($\text{RMS}: 6.7 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$), (б) – ИК спектроскопия пленок As-Te.

Оптические свойства, такие как оптическая ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) и показатель преломления (n) могут изменяться в диапазоне $E_g^{\text{opt}}=0.82\text{-}1.31\text{ эВ}$ и $n=3.15\text{-}3.25$, посредством изменения содержания Te в пленках от 2 до 80 ат.%. Исследование пленок $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ продемонстрировало широкую область прозрачности в ИК области (рис. 3(б)), до 22 мкм, и высокое значение коэффициента пропускания (до 50%).

В параграфе 3.2 продемонстрированы результаты синтеза аморфных пленок As-Se, впервые полученных методом PECVD из элементарных прекурсоров. Показана возможность управления их составом и свойствами двумя способами: варьированием температур прекурсоров и изменением мощности, подводимой в плазменный разряд. Результаты, описанные в данной главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O1-O3] и [A1].

Регулируя температуры источников, удалось получить аморфные пленки широкого диапазона составов $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ ($15 < x < 96$) с хорошим качеством поверхности ($\text{RMS} \sim 5 \text{ nm}$). При этом оптическую ширину запрещенной зоны и показатель преломления можно контролировать в диапазонах $1.16 - 1.92 \text{ эВ}$ и $2.42 - 3.42$, соответственно.

Изменение мощности, подводимой в разряд плазмы, и типа разряда оказывает существенное влияние на скорость роста, состав, структуру получаемых пленок и, как следствие, на оптические свойства. Переход от диффузного разряда к контрагированному ведёт к значительному увеличению шероховатости поверхности от 5 до 80 нм и оптической ширины запрещённой зоны от 1.79 до 1.94 эВ.

Влияние мощности, подводимой в разряд плазмы, и типа разряда на оптические свойства можно объяснить с одной стороны изменением состава, а с другой стороны - доминированием тех или иных структурных единиц в пленках, наличие которых установлено из спектров КРС. При диффузной плазме в основном формируются структуры As_4Se_3 , тогда как синтез при контрагированном разряде приводит к усиленному формированию структур типа As_4Se_4 .

Параграф 3.3 посвящен результатам синтеза пленок As-Se-Te в широком интервале составов ($\text{As}_{40}\text{Se}_{60-x}\text{Te}_x$ ($x=10\text{-}28\%$) и $\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}\text{Te}_x$ ($x=10\text{-}43\%$)). Отдельно изучено влияние изменения типа плазменного разряда, подводимой мощности, а также температуры прекурсоров, на состав, структуру и оптические свойства таких

пленок. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O2-O3] и [A4, A16, A17, A19-A21].

Обнаружено различие макросостава полученных образцов в зависимости от мощности, подводимой в плазму. Наблюдаемое уменьшение шероховатости поверхности от 7.7 до 2.6 нм связано с отжигом пленки в процессе получения и гомогенизацией прекурсоров за счет атомизации кластеров. Исследования спектров КРС подтверждают гипотезу об отжиге пленки в плазме в процессе роста. Согласно спектрам КРС и XRD установлено, что пленки системы As-Se-Te являются аморфными. Варьируя мощность можно изменять оптическую ширину запрещенной зоны пленок в диапазоне от 0.93 до 1.20 эВ, показатель преломления – от 3.03 до 3.69 и скорость роста – от 0.87 до 0.92 мкм/мин.

Проведен анализ возможных механизмов формирования пленки с составом $\text{As}_{50}\text{Se}_{27}\text{Te}_{23}$ на начальных этапах роста. Методами АСМ показано, что на начальном этапе формируется множество зародышей, которые по мере осаждения вещества формируют глобулы, в дальнейшем, с прекращением их латерального роста, сливающиеся в непрерывную пленку. Затем начинается рост перпендикулярно подложке с формированием столбчатой структуры пленки. Данный механизм роста характерен для большинства аморфных материалов и относится к механизму роста Вольмера-Вебера. Исходя из анализа КРС сделан вывод, что на начальном этапе формирования пленки преобладает образование тригональных AsTe_3 и смешанных $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$ пирамид. При увеличении толщины в структуре пленки начинает наблюдаться преобладание пирамид AsSe_3 и структурных единиц As_2Te_3 .

Получены при оптимальных условиях пленки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60-x}\text{Te}_x$ и $\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}\text{Te}_x$ ($10 \leq x \leq 43$). Исследование методом АСМ показало, что увеличение содержания теллура приводит к увеличению шероховатости. В зависимости от состава пленки $\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}\text{Te}_x$ имеют шероховатость от 3.4 до 6.8 нм. Минимальным уровнем шероховатости (~3 нм) обладают пленки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60-x}\text{Te}_x$. Спектроскопия КРС и XRD показала, что все полученные плёнки имеют аморфную структуру. По данным КРС пленки состоят из таких структурных единиц как пирамиды AsSe_3 , AsTe_3 , а также смешанные пирамиды $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$, у которых один из атомов селена замещен атомом теллура. Исследование оптических свойств в образцах $\text{As}_{40}\text{Se}_{60-x}\text{Te}_x$ ($x=10-28\%$) продемонстрировало изменение ширины запрещенной зоны ($E_g^{\text{opt}}=1.51-1.24$ эВ) и показателя преломления ($n(\lambda=1500-2500 \text{ нм})=2.81 - 3.1$) в зависимости от состава. Оптическая ширина запрещенной зоны образцов $\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}\text{Te}_x$ ($x=10-43\%$) изменяется в диапазоне от 1.43 до 1.00 эВ.

Исследуя образцы As-Se-Te методом ИК спектроскопии установлено, что свежеприготовленные образцы содержат на своей поверхности арсенолит и стеклообразную форму As-O. Исследование методом DTA для образца $\text{As}_{30}\text{Se}_{65}\text{Te}_5$ показало, что температура стеклования составляет ~ 88 °С, что характерно для нестехиометрического As-Se. Для образца $\text{As}_{50}\text{Se}_{30}\text{Te}_{20}$ температура стеклования находится вблизи 148 °С, а температура плавления около 262 °С, что соответствует

стеклообразной фазе As-Se-Te. Методом TGA определено, что температура, с которой начинается потеря массы вещества, составляет 260 и 180 °С для образцов $\text{As}_{30}\text{Se}_{65}\text{Te}_5$ и $\text{As}_{50}\text{Se}_{30}\text{Te}_{20}$, соответственно.

В параграфе 3.4 приведены результаты синтеза пленок As-S в широком интервале составов ($\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ($35 < x < 70$)). Отдельно изучено влияние изменения типа плазменного разряда, подводимой энергии, а также температуры прекурсоров, на состав, структуру и оптические свойства таких пленок. Результаты, описанные в этом параграфе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O4, O5] и [A2, A3, A5- A7, A9, A10, A18, A22, A23].

Увеличение мощности, подводимой в плазму, приводит к росту содержания мышьяка в пленке и к изменению её структуры.

Показано, что, используя PECVD метод, можно получать аморфные пленки As-S с содержанием мышьяка от 35 до 55 ат.%. Продемонстрирована взаимосвязь между составом, структурой и оптическими свойствами.

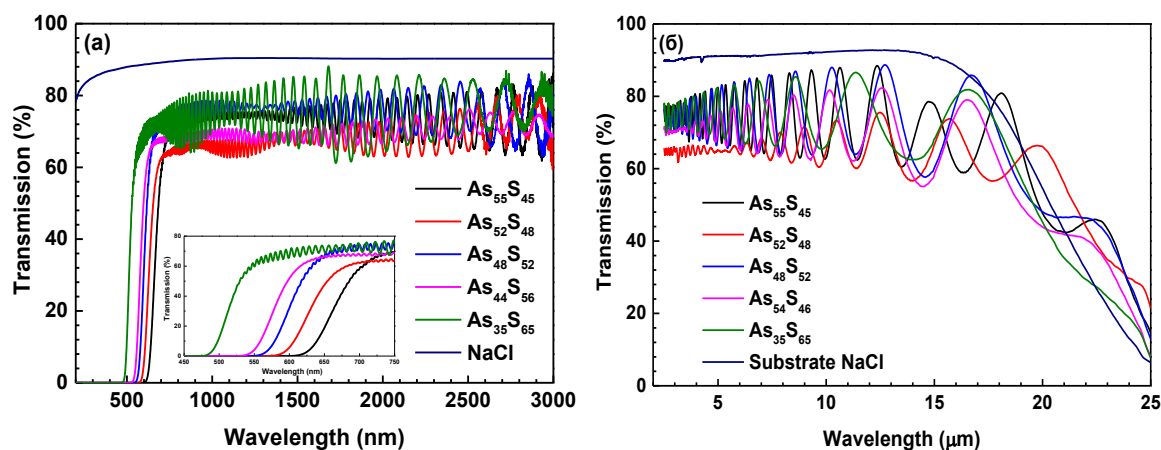


Рисунок 4. Спектры пропускания плёнок AsS в зависимости от состава.

Изменение состава пленок от $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ к $\text{As}_{55}\text{S}_{45}$ сопровождается переходом основных структурных единиц от пирамид $\text{AsS}_{3/2}$ к cagelike ячейкам As_4S_4 и As_4S_3 , что, в свою очередь, оказывает влияние на спектры пропускания (рис. 4) и оптическую ширину запрещенной зоны, меняя её от 1.87 до 2.42 эВ.

В главе 4 приводятся результаты по исследованию влияния лазерного и термического воздействия на оптические и структурные свойства пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As-Se-Te различного состава, полученных методом PECVD из элементарных источников. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O2-O3] и [A16, A17, A19, A21].

В параграфе 4.1 исследовано влияние непрерывного лазерного воздействия на оптические и структурные свойства пленок $\text{As}_{40}\text{Se}_{50-x}\text{Te}_x$ ($x = 10$ и 16 %). Обнаружено наличие эффекта фотопотемнения, величина которого зависит от длины волны, плотности мощности лазерного излучения и времени воздействия на образец. Максимальный эффект фотопотемнения обнаружен на образце $\text{As}_{37}\text{Se}_{53}\text{Te}_{10}$ после облучения лазером с длиной волны 785 нм, плотностью мощности 0.68 Вт/см^2 в

течение 10 минут. Исследована временная (от 1 до 15 минут) зависимость эффекта фотопотемнения. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается от 1.514 до 1.493 эВ, а положительное изменение показателя преломления (на длине волны 950 нм) составляет от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1.2 \cdot 10^{-2}$. Уменьшение длины волны и плотности мощности излучения лазера снижает эффект фотопотемнения. Для образца $\text{As}_{40}\text{Se}_{44}\text{Te}_{16}$ исследована временная (от 1 до 15 минут) зависимость эффекта фотопотемнения (на длине волны 785 нм и плотности мощности 0.68 Вт/см^2). Обнаружено, что ширина запрещенной зоны падает от 1.361 до 1.339 эВ, а положительное изменение показателя преломления (на длине волны 950 нм) составляет от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1.3 \cdot 10^{-2}$.

Существенное увеличение плотности мощности лазерного излучения приводит к структурным перестройкам и изменению морфологии поверхности (рис. 5).

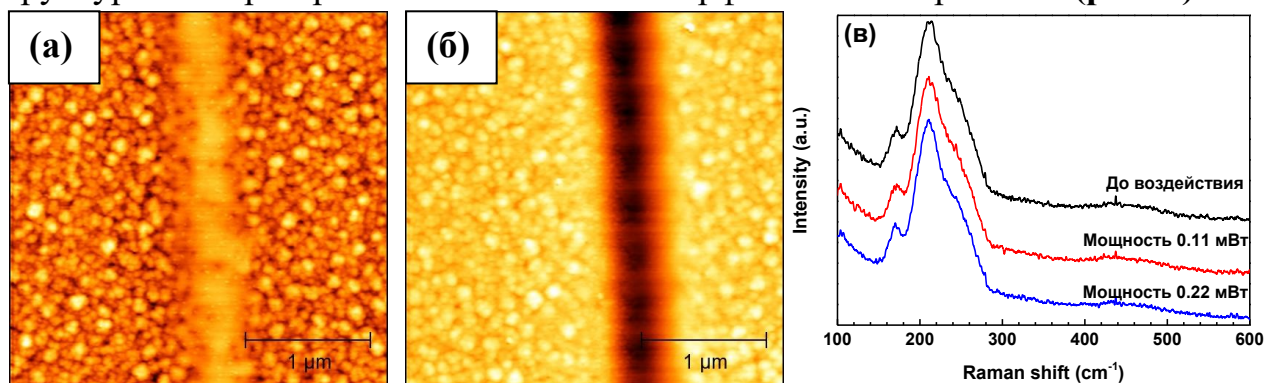


Рисунок 5. Атомно-силовая микроскопия (мощность воздействия (а) – 0.11 мВт, (б) – 0.22 мВт) и спектр КРС (б) пленки $\text{As}_{37}\text{Se}_{53}\text{Te}_{10}$ до и после лазерного воздействия.

При воздействии на образец $\text{As}_{37}\text{Se}_{53}\text{Te}_{10}$ остросфокусированным (100х) лазерным излучением на длине волны 632.2 нм мощностью от 0.22 мВт до 1.22 мВт (время воздействия 0.017 сек) происходит распыление пленки на глубину от 30 до 500 нм. Рост мощности излучения от 0.03 до 0.22 мВт ведет к снижению шероховатости поверхности пленки от 3.00 до 2.22 нм. Увеличение времени экспозиции от 0.017 до 1 сек сфокусированного лазерного излучения при мощности 0.22 мВт обуславливает углубление канала от 30 до 70 нм. При мощности излучения 0.11 мВт рост времени экспозиции не ведет к углублению канала, однако увеличивает ширину модифицированной области. Увеличение времени экспозиции от 0.017 до 1 секунды сопровождается ростом показателя преломления от 3.320 до 3.328. Методом КРС показано, что модификация в области воздействия связана со структурными перестройками. Лазерное воздействие мощностью 0.11 мВт приводит к изменению пропорций между структурными элементами. В пленке наблюдается уменьшение содержания пирамид AsSe_3 , AsTe_3 и пропорциональное увеличение смешанных пирамид $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$.

В параграфе 4.2 показано что при фемтосекундном лазерном воздействии длиной волны 808 нм мощностью выше 2.9 мВт на образец $\text{As}_{40}\text{Se}_{50}\text{Te}_{10}$, как и в случае облучения непрерывным лазером, наблюдается формирование канала. Изменение мощности от 2.9 до 4.9 мВт приводит к углублению канала от 50 до 500 нм. При

мощности менее 2.9 мВт обнаружено изменение показателя преломления по сечению канала от 3.301 до 3.310.

В параграфе 4.3 исследовано влияние термического отжига на морфологию поверхности, структурные и оптические свойства пленок $\text{As}_{37}\text{Se}_{53}\text{Te}_{10}$ и $\text{As}_{40}\text{Se}_{44}\text{Te}_{16}$. Обнаружено увеличение уровня шероховатости в пленке $\text{As}_{40}\text{Se}_{44}\text{Te}_{16}$ от 2.93 до 3.61 нм при росте температуры отжига до 140°C. Исследования методом КРС показывают изменение соотношения между структурными элементами в сторону увеличения содержания смешанных пирамид $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$. С ростом времени и температуры отжига наблюдается эффект просветления образца, заключающийся в смещении края поглощения в коротковолновую область. Отжиг при температурах близких к температурам стеклования не приводит к полному исчезновению эффекта фотопотемнения в ранее модифицированных областях.

В главе 5 приводятся результаты исследования фотолюминесцентных свойств пленок As-S в зависимости от состава, структуры и внешнего воздействия. Результаты, описанные в этой главе, были опубликованы в соавторстве в следующих работах [O4-O5] и [A2, A3].

В параграфе 5.1 описаны результаты исследования механизмов фотолюминесценции плёнок As-S, и её связи со структурными и оптическими свойствами. Условия получения, описанные в главе 2, были подобраны таким образом, чтобы могла сформироваться как аморфная пленка, так и пленка с кристаллическими включениями. В результате были синтезированы пленки ХСП с составом $\text{As}_{34}\text{S}_{66}$ и $\text{As}_{53}\text{S}_{47}$.

Показано что, используя PECVD метод, можно получать как полностью аморфные пленки As-S, так и пленки с микро/нано- кристаллическими включениями. Образцы с составом $\text{As}_{34}\text{S}_{66}$ являются аморфными и имеют очень низкие значения шероховатости поверхности ($\text{RMS} \sim 2$ нм). Напротив, пленки $\text{As}_{53}\text{S}_{47}$ имеют кристаллические микро/нано- включения и более высокие значения шероховатости ($\text{RMS} \sim 40$ нм). Кроме того, в пленках $\text{As}_{53}\text{S}_{47}$ наблюдается интенсивная широкополосная фотолюминесценция ($\text{FWHM} \sim 0.6$ эВ) с максимумом при 2.2 эВ. Продemonстрировано, что наличие кристаллических микро/нано- включений диморфита в матрице аморфного материала приводит к возникновению фотолюминесценции.

В параграфе 5.2 приводятся результаты исследований влияния лазерного облучения на структурные и фотолюминесцентные свойства пленок As-S в зависимости от состава. Все исходные пленки As-S были аморфными. Лазерное воздействие осуществлялось на длине волны 473 нм, которое было сфокусировано на образце 100х объективом с числовой апертурой 0.9.

Обнаружено, что фотоиндуцированные изменения под воздействием лазерного излучения приводят к появлению включений кристаллической фазы в изначально аморфных пленках As-S (рис.6).

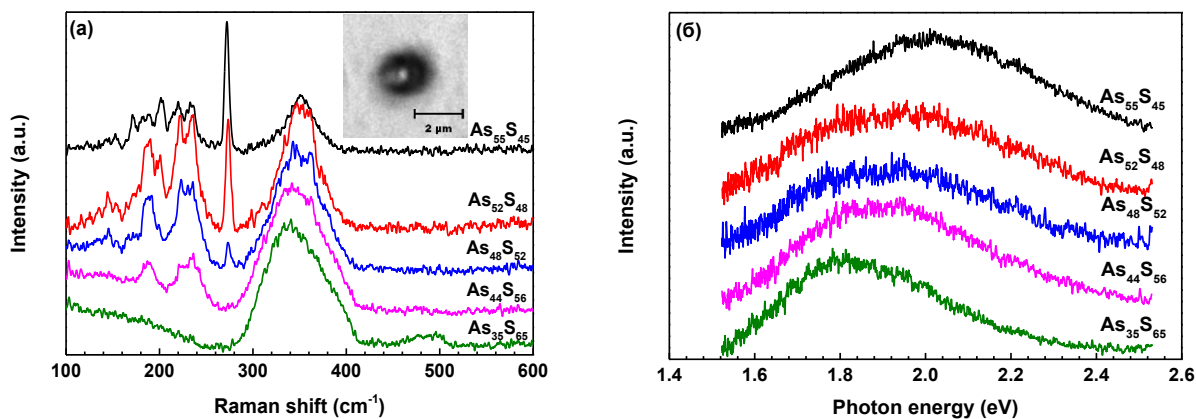


Рисунок 6. Спектры КРС (а) и фотолюминесценции (б) пленок As-S после модификации в зависимости от состава (вставка - конфокальной микроскопия модифицированной области образца $\text{As}_{55}\text{S}_{45}$).

Продemonстрировано, что образование и структура микро/нанокристаллических включений зависит от типа основных структурных единиц исходной пленки. Для пленки с составом $\text{As}_{55}\text{S}_{45}$ обнаружено формирование кристаллической фазы диморфита ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$). Возникновение кристаллических включений в пленках сопровождается появлением широкополосной фотолюминесценции ($\text{FWHM} \approx 0.4$ эВ). Положение максимума ФЛ зависит от структуры и состава исходной пленки и изменяется в пределах от 1.8 до 2.05 эВ.

В **Заключении** перечислены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые методом PECVD, при использовании элементарных источников веществ (As, Te, Se, S), получены аморфные пленки ХСП As-Te, As-Se, As-S и As-Se-Te в широком диапазоне составов толщиной от 0.1 до 20 мкм. Изменение состава достигалось путем варьирования температур прекурсоров. В двойных системах содержание халькогенов получено в диапазоне Te – от 2 до 82 ат.%, Se – от 4 до 85 ат.% и S – от 45 до 65 ат.%. Тройная система As-Se-Te содержала As в диапазоне от 17 до 48 ат.%, Se – от 27 до 66 ат.% и Te – от 2 до 30 ат.%. Показано, что оптические свойства, такие как ширина запрещенной зоны и показатель преломления могут изменяться в большом диапазоне в зависимости от состава аморфных пленок: As-Te ($E_g^{\text{opt}}=0.82\text{-}1.31$ эВ, $n=3.15\text{-}3.25$), As-Se ($E_g^{\text{opt}}=1.16\text{-}1.92$ эВ, $n=2.42\text{-}3.42$), As-S ($E_g^{\text{opt}}=1.87\text{-}2.42$ эВ), As-Se-Te ($E_g^{\text{opt}}=1.15\text{-}1.68$ эВ, $n=2.48\text{-}3.20$).

2. Продemonстрировано что структура, морфология поверхности и оптические свойства пленок As-Te, As-Se, As-S, As-Se-Te, полученных методом PECVD, существенно зависят от мощности и типа используемого газового разряда. По результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции все пленки, полученные при диффузном плазменном разряде, были аморфными. В сравнении с другими методами пленки, полученные методом PECVD, обладают минимальной шероховатостью до ~ 2 нм в зависимости от состава. Увеличение мощности, подводимой к плазменному разряду, сопровождается переходом диффузного типа разряда в контрагированный, что приводит к изменению

скорости роста, макросостава, увеличению шероховатости и появлению в аморфных пленках кристаллических микро/нано- включений. Согласно данным рентгеновской дифракции, в пленках As-Te наблюдается появление кристаллической фазы α -As₂Te₃. Для пленок As-Se и As-S переход к контрагированному разряду приводит к уменьшению скорости осаждения и увеличению содержания мышьяка. В случае As-Se-Te пленки оставались аморфными, однако наблюдается увеличение содержания Te.

3. Воздействие непрерывного или фемтосекундного лазерного излучения на пленки As-Se-Te приводит к изменению оптических свойств. В области воздействия увеличивается показатель преломления, и наблюдается смещение края поглощения в красную область спектра (эффект фотопотемнения). Обнаружено, что ширина запрещенной зоны падает от 1.361 до 1.339 эВ, а изменение показателя преломления (на длине волны 950 нм) растёт от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1.3 \cdot 10^{-2}$. Данные эффект вызван структурными перестройками, связанными с уменьшением содержания пирамид AsSe₃, AsTe₃ и пропорциональное увеличение пирамид смешанного типа AsSe_{3-x}Te_x, в области воздействия.

4. Показано что кристаллические микро/нано- включения в пленке As-S могут быть сформированы как в процессе роста, так и при использовании локального лазерного воздействия на уже полученную аморфную пленку. Наличие микро/нано- кристаллических включений в аморфной пленке As-S приводит к появлению в них широкополосной (FWHM ≈ 0.4 эВ) фотолюминесценции при комнатной температуре в области длин волн от 500 до 750 нм. Положение максимума ФЛ зависит от структуры и состава исходной пленки и изменяется в пределах от 1.8 до 2.05 эВ.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

(Работы [A1-A13] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации)

[A1] Nezdanov A. Design of composition, structure and optical properties of As_xSe_{100-x} (15<x<96) films by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Nezdanov, D. Usanov, M. Kudryashov, A. Markelov, V. Trushin, G. De Filpo, A. Mashin // Optical Materials. – 2019. – V. 94. – С. 166–171.

[A2] Nezhdanov A. Impact of composition and ex-situ laser irradiation on the structure and optical properties of As-S-based films synthesized by PECVD / A. Nezhdanov, D. Usanov, M. Kudryashov, A. Markelov, V. Trushin, G. De Filpo, A. Mashin // Optical Materials. – 2019. – V. 96. – С. 109292.

[A3] Usanov D. Some insights into the mechanism of photoluminescence of As-S-based films synthesized by PECVD / D. Usanov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Markelov, V. Trushin, L. Mochalov, D. Gogova, A. Mashin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – V. 513. – P. 120–124.

[A4] Kudryashov M. A novel plasma-based method for synthesis of As-Se-Te films: Impact of plasma parameters on the structure, composition, and optical properties / M. Kudryashov, L. Mochalov, A. Nezdanov, R. Kornev, A. Logunov, D. Usanov, A. Mashin,

G. De Filpo, D. Gogova // *Superlattices and Microstructures*. – 2019. – V. 128. – P. 334–341.

[A5] Mochalov L. A novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge / L. Mochalov, A. Logunov, S. Zelentsov, M. Kudryashov, A. Nezhdanov, D. Gogova, A. Mashin // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – V. 120. – P. 264–271.

[A6] Mochalov L. Optical emission of two-dimensional arsenic sulfide prepared by plasma / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Logunov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Vorotyntsev, D. Gogova, A. Mashin // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – V. 114. – P. 305–313.

[A7] Mochalov L. Infrared and Raman spectroscopy study of As–S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, M. Kudryashov, A. Nezhdanov, D. Usanov, D. Gogova, S. Zelentsov, A. Boryakov, A. Mashin // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 193. – P. 258–263.

[A8] Mochalov L. Investigation of the composition-structure-property relationship of $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ films prepared by plasma deposition / L. Mochalov, D. Dorosz, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, S. Zelentsov, D. Usanov, A. Logunov, A. Mashin, D. Gogova // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 191. – P. 211–216.

[A9] Ромашкин А.В. Структурная модификация фемтосекундным лазерным излучением пленок халькогенидного стекла $\text{As}_{50}\text{S}_{50}$, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы / А.В. Ромашкин, А.А. Мурзанев, А.М. Киселев, А.И. Корытин, М.А. Кудряшов, А.В. Нежданов, Л.А. Мочалов, А.И. Машин, А.Н. Степанов // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 124. Вып. 5. – С. 706–712.

[A10] Mochalov L. Structural and optical properties of arsenic sulfide films synthesized by a novel PECVD-based approach / L. Mochalov, M. Kudryashov, A. Logunov, S. Zelentsov, A. Nezhdanov, A. Mashin, D. Gogova, G. Chidichimo, G. De Filpo // *Superlattices and Microstructures*. – 2017. – V. 111. – P. 1104–1112.

[A11] Mochalov L. A new method for synthesis of As–Te chalcogenide films / L. Mochalov, A. Nezhdanov, D. Usanov, A. Markelov, V. Trushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, D. Gogova, A. Mashin // *Superlattices and Microstructures*. – 2017. – V. 111. – P. 173–180.

[A12] Mochalov L. Influence of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Parameters on Characteristics of As–Te Chalcogenide Films / L. Mochalov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, A. Logunov, A. Strikovskiy, M. Gushchin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2017. – V. 37. – P. 1417–1429.

[A13] Mochalov L. Synthesis and properties of $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ films prepared by plasma deposition via elemental As and Te / L. Mochalov, A. Nezhdanov, A. Strikovskiy, M.

Gushin, G. Chidichimo, G. De Filpo, A. Mashin // Opt. Quant. Electron. – 2017. – V. 49. – P.274.

[A14] Mochalov L.A. Thin phase tailoring of As-Te phase change materials / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin // 19TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRANSPARENT OPTICAL NETWORKS. – 2017. – P. 8025046.

[A15] Mochalov L.A. Structural and optical study of As-Te chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // XIVth INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLECULAR SPECTROSCOPY. Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków. – 2017. – P. 88.

[A16] Mochalov L.A. Influence of stoichiometry on properties and femtosecond laser modification ability of As-Se-Te chalcogenide films / L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // XIVth INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLECULAR SPECTROSCOPY. Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, – 2017. – P. 257.

[A17] Nezhdanov A.V. Plasma Preparation of the Top-Quality Phase Change Materials Based on As-Se-Te Chalcogenide System / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, D.A. Usanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, A.I. Mashin // 20th International Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018. – P. Tu.P.9.

[A18] Nezhdanov A.V. Plasma Prepared Arsenic Sulfide Luminescent Quantum Dots / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, A.A. Logunov, M.A. Kudryashov, D.A. Usanov, I. Krivenkov, A.I. Mashin // 20th International Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018. – P. Tu.P.10.

[A19] Nezhdanov A.V. Structure and optical properties of PECVD-prepared As-Se-Te chalcogenide films designed for the IR optical applications / A.V. Nezhdanov, L.A. Mochalov, D.A. Usanov, M.A. Kudryashov, A.A. Logunov, A.N. Stepanov, A.A. Murzanov, A.I. Korytin, A.V. Romashkin, D. Dorosz, A.I. Mashin // SPIE Photonics Europe. SPIE, Proceedings Volume 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications. – 2018. – P. 106833K.

[A20] Kudryashov M.A. Dependence of As-Se-Te films properties on the plasma parameters / M.A. Kudryashov, L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, R.A. Kornev, A.A. Logunov, A.I. Mashin // Advanced Photonics Congress. OSA - The Optical Society (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). – 2018. – P. JTu2A.32.

[A21] Nezhdanov A.V. Thin phase tailoring and laser modification of As-Se-Te phase change materials / A.V. Nezhdanov, M.A. Kudryashov, D.A. Usanov, L.A. Mochalov, A.A. Logunov, A.I. Mashin // Advanced Photonics Congress. OSA - The Optical Society (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). – 2018. – P. JTu2A.34.

[A22] Кривенков И.А. Фотолюминесцентные свойства пленок As-S при комнатной температуре / И.А. Кривенков, Д.А. Усанов, А.В. Нежданов, Л.А. Мочалов, М.А. Кудряшов, А.А. Логунов, А.И. Машин, А.В. Боряков // Труды XXII

Международного симпозиума "Нанозифика и нанозлектроника". Н. Новгород: изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2018. – Т. 2. – С. 670-671.

[A23] Nezhdanov A.V. Study of physical-chemical properties of As-S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition/ L.A. Mochalov, A.V. Nezhdanov, D.A. Kudryashov, A.A. Logunov, D. Dorosz, G. Chidichimo, G. De Filpo, A.I. Mashin // 20th International Conference on Transparent Optical Networks. IEEE Computer Society. – 2018. – P.268.

О1. Разработка и создание новых материалов и базовых элементов для задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет о НИР(промежуточный 2016 год): РНФ № 16-12-00038 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Лобанов А.С., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2016. – 32 с.

О2. Разработка и создание новых материалов и базовых элементов для задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет о НИР(промежуточный 2017 год): РНФ № 16-12-00038 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Лобанов А.С., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2017. – 75 с.

О3. Разработка и создание новых материалов и базовых элементов для задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет о НИР(итоговый): РНФ № 16-12-00038 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Лобанов А.С., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2018. – 86 с.

О4. Разработка физико-химических основ получения халькогенидных нанокластеров и квантовых точек, на основе моносulfида мышьяка в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы: отчет о НИР(промежуточный 2017 год): б.ч. гос. зад. Минобрнауки № 3.6507.2017/8.9 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2018. – 44 с.

О5. Разработка физико-химических основ получения халькогенидных нанокластеров и квантовых точек, на основе моносulfида мышьяка в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы: отчет о НИР(промежуточный 2018 год): б.ч. гос. зад. Минобрнауки № 3.6507.2017/8.9 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; рук. Машин А.И.; исполн.: Кудряшов М.А., Логунов А.А., Мочалов Л.А., Нежданов А.В. – Н.Н., 2019. – 48 с.

Список цитируемой литературы

1. Kolobov A. V. Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage / A.V. Kolobov, J. Tominaga// Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2003. – P. 677–680.
2. Zakery A. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review / A. Zakery, S. Elliott // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – № 1–3 (330). – C. 1–12.
3. Tanaka K. Photoinduced processes in chalcogenide glasses // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1996. – № 4 (1). – C. 567–571.
4. Eisenberg N.P. New micro-optical devices for the IR based on three-component amorphous chalcogenide photoresists / N.P.Eisenberg, M.Manevich, A.Arsh, M.Klebanov, V.Lyubinb // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – № 9–20 (352). – C. 1632–1636.
5. Cornet J., Rossier D. Properties and structure of As-Te glasses: (I). Glass-forming ability and related properties / J. Cornet, D. Rossier // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1973. – № 1 (12). – C. 61–84.
6. Nalivaiko V.I. Materials for optical information recording on the base of subnanostructured chalcogenide films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – № 1–2 (575). – C. 113–115.
7. Northover and Pearson, U.S. Patent 3,117,013, 1964.
8. Dewald, Northover and Pearson, U.S. Patent 3,241,009. 1966.
9. Kaseman D.C. Tellurium Speciation, Connectivity, and Chemical Order in $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ Glasses: Results from Two-Dimensional 125 Te NMR Spectroscopy / D.C. Kaseman, I. Hung, K. Lee, K. Kovnir, Z. Gan, B. Aitken, S. Sen // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – № 5 (119). – C. 2081–2088.
10. Churbanov M.F. High-purity As-S-Se and As-Se-Te glasses and optical fibers / M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, A.I. Suchkov, A.A. Pushkin, V. V. Gerasimenko, R.M. Shaposhnikov, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, Y.N. Pyrkov, J. Lucas, J.L. Adam // Inorganic Materials. – 2007. – № 4 (43). – C. 441–447.
11. Krecmer P. Reversible Nanocontraction and Dilatation in a Solid Induced by Polarized Light // Science. – 1997. – № 5333 (277). – C. 1799–1802.
12. Lyubin V.M. Photostructural changes in chalcogenide glasses // J Non Cryst Solids. – 1987. – № 97–98. – P. 47–54.
13. Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics под ред. A. Andriesh, M. Bertolotti, Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
14. Zhao W. Effect of size and processing method on the cytotoxicity of realgar nanoparticles in cancer cell lines / W. Zhao, X. Lu, Y. Yuan, C. Liu, B. Yang, H. Hong, G. Wang, F. Zeng // International journal of nanomedicine. – 2011. – № (6). – C. 1569–1577.
15. Ito T. The crystal structure of realgar/ T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga // Acta Crystallogr. – 1952 – №5 (6). – C. 775–782.

16. Tanaka K. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses? // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – №431. – С. 21–24.
17. Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice* // McGraw Hill, 1995.
18. Kim R.-Y. Structural properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films by metal organic chemical vapor deposition for phase change memory applications / Kim R.-Y., Kim H.-G., Yoon S.-G. // *Applied Physics Letters*. – 2006. – № 10 (89). – С. 102107.
19. Rode A. Nonlinear As-S chalcogenide films for optical waveguide writing deposited by high-repetition-rate laser ablation / A. Rode, A.Zakery, M. Samoc, E.G. Gamaly and B.Luther-Davies // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – №197/198. – С. 481-485.
20. Mairaj A.K. Inverted deposition and high-velocity spinning to develop buried planar chalcogenide glass waveguides for highly nonlinear integrated optics / Mairaj A.K., Curry R.J., Hewak D.W. // *Applied Physics Letters*. – 2005. – № 9 (86). – С. 094102.
21. Mochalov L.A. Influence of the preparation technique on the optical properties and content of heterophase inclusions of As_2S_3 chalcogenide glasses / L.A. Mochalov, A.S. Lobanov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin, M.A. Kudryashov, A. V. Strikovskiy, A.V. Kostrov, A. V. Vorotyntsev, V.M. Vorotyntsev // *Optical Materials Express*. – 2016. – № 11 (6). – С. 3507.
- 22 Мочалов Л.А., Лобанов А.С., Стриковский А.В., Костров А.В., Степанов А.Н., Воротынцев В.М., Нежданов А.В., Машин А.И. Плазмохимический способ получения халькогенидных стекол As-S и устройство для его реализации // Патент России №2585479. 2016.
- 23 V. P. Cuenca-Goto, J. A. Sans, J. Ibáñez, C. Popescu, O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjón, A. Leonardo, E. Sagasta, A. Suárez-Alcubilla, I. G. Gurtubay, M. Mollar, A. Bergara. Structural, Vibrational, and Electronic Study of $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ under Compression. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120 (34), pp 19340–19352.