

Inducirane fazne spremembe v kristalih $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ s pomočjo ultrahitrih laserskih sunkov

Ultra-fast laser pulses induced phase changes in $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ crystals

Miloš Borovšak, Dragan Mihailović¹

¹Institut Jožef Stefan, Odsek za kompleksne snovi, Jamova 39, 1000 Ljubljana

E-mail: milos.borovsak@gmail.com*, dragan.mihailovic@ijs.si

Povzetek: V članku so predstavljeni rezultati meritev fluence odvisnosti tranzientne reflektivnosti vzbujene z ultrakratkimi laserskimi pulzi v kristalih $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Rezultati meritev kažejo, da lahko v kristalih pri nizkih temperaturah z dovolj veliko fluenco induciramo fazni prehod, ki ni znan iz temperaturnega faznega diagrama.

Ključne besede: ultra hitra optična spektroskopija, molibdenovi oksidi, fazne spremembe.

Abstract: The article presents the experimental result of fluence dependence of the transient reflectivity response to ultra-fast laser pulses in $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ crystals. Results of the experiment show that at certain fluences at low temperatures phase changes can be induced in the crystals which are not seen in the temperature phase diagram.

Key words: ultra-fast optical spectroscopy, molybdenum oxides, phase changes.

1. Uvod

Polprevodniške spominske enote so temelj večine današnjih spominskih tehnologij. Z izboljšavami v fotolitografiji in posledično z uspešnim zmanjševanjem velikosti enote, ki je potrebna za shranjevanje enega bita, lahko na isti površini shranimo več podatkov. Toda kmalu bomo dosegli fizikalne in tehnične omejitve velikosti nekaj nanometrov, ki bodo preprečile nadaljnje zmanjševanje velikosti in s tem večanje količine podatkov na površino.

Da bi presegli prej opisane omejitve, potrebujemo alternativo današnji tehnologiji. Do sedaj je bilo predstavljenih nekaj alternativnih predlogov kot na primer: tridimenzionalne spominske strukture, uporaba novih materialov, uporaba novih principov delovanja spominskih enot in različne kombinacije le-teh [1].

Rezultati raziskav so kot možne kandidate za naslednjo generacijo spominskih enot predlagali različne pristope: uporabo spreminjanja polarizacije v feroelektrikih za feroelektrični RAM, uporabo magnetnih tunelskih spojev v magnetoupornem RAM, uporabo faznih sprememb v materialih, ki imajo različne prevodnosti v drugačnih fazah (na primer v kristalni in amorfni fazi) za fazne RAM ali uporabo pojava preklapljanja upornosti za uporovni RAM. V primerjavi s trenutno tehnologijo so vse predlagane rešitve izboljšave, ki pa imajo vsaka svojo slabost (na primer izjemna stabilnost ponovnega zapisovanja podatkov v faznih RAM, ki pa je relativno počasna). Lastnost, ki je prav tako skupna vsem alternativnim rešitvam, je možnost uporaba manjše površinske enote kot pri trenutni tehnologiji [2].

Pred kratkim je bil predstavljen veliko hitrejši fazni RAM, kot smo jih poznali do takrat. Temelji na tehnologiji hitre spremembe upornosti v materialih z valom gostote naboja VGN (charge density wave - CDW). Časovna skala preklapljanja med stanji je reda velikosti 30 ps in preklap povzroči veliko spremembo v upornosti med dvema fazama pri izjemno nizki energiji na bit [3]. Pojav je usmeril pozornost v raziskovanje materialov z valom gostote naboja, kot kandidatov za nov način uporabe nevolatilnih spominskih enot.

Predlagan nov pristop k novi generaciji spominskih enot je bil predstavljen na 1T-TaS₂, anorganskem kristalu, predstavniku skupine dihalkogenidov prehodnih kovin. V kristalih 1T-TaS₂ se s spremembo temperature pojavi več različnih faznih prehodov iz kovinske faze pri visokih temperaturah preko neujemajočega, približno ujemajočega do ujemajočega vala gostote naboja pod temperaturo 180 K. V stanju ujemajočega VGN lahko povzročimo fazno spremembo z enim samim laserskim sunkom dolžine 35 fs in valovne dolžine 800 nm [4]. Po osvetlitvi s sunkom, preide kristal v tako imenovano skrito stanje, ki ni dosegljivo s spremembo temperature in je njegova upornost tri rede velikosti nižja kot v stanju pred vzbuditvijo. Skrito stanje je možno izbrisati z gretjem in je popolnoma reverzibilno [3]. Prav tako je skrito stanje stabilno pri nizkih temperaturah, pri 1.5 K je ocenjena življenjska doba stanja daljša od starosti vesolja, medtem ko je pri temperaturi 150 K življenjska doba krajša od milisekunde. Nad to temperature ne pride do

preklopa v skrito stanje [4]. Preklap med stanji je bil odkrit s pomočjo ultra hitre laserske spektroskopije, ki omogoča spremljanje dinamike vzbuditve na izjemno kratkih časovnih skalah.

V pričujočem članku bomo predstavili možnost povzročitve faznih sprememb v kristalih η -Mo₄O₁₁, ki podobno kot TaS₂ v odvisnosti od temperature preide skozi več različnih faz VGN.

2. Material

Mo₄O₁₁ je kristal iz družine molibdenovih suboksidov, ki ga najdemo v dveh različnih kristalnih strukturah: ortorombni in monoklinski. Kristalna struktura je odvisna od temperature pri kateri kristali nastajajo in odločilno vpliva na lastnosti kristalov [5].

V tem delu so izvedene študije na monoklinski obliki kristalov. η -Mo₄O₁₁ je kvazi dvodimenzionalna kovina, ki z nižanjem temperature preide skozi dva fazna prehoda VGN pri T_{C1} = 105 K and T_{C2} = 35 K [6].

Zaradi prehodov skozi VGN in nekaterih drugih lastnosti podobnih TaS₂ smo η -Mo₄O₁₁ izbrali kot zanimivega kandidata za preučevanje induciranih faznih sprememb. Prav tako je bilo predhodno pokazano, da je mogoče v η -Mo₄O₁₁ inducirati fazne spremembe v površinskem potencialu, brez da bi vplivali na topografijo vzorca [7].

Sinteza

Kristale η -Mo₄O₁₁ smo pripravili iz mešanice MoO₂ in MoO₃ v molarnem razmerju 1 : 3 v skupni teži približno 2 grama. Material smo dali v 200 mm dolgo kvarčno ampulo premera 9 mm in dodali jod (4 mg/cm³), kot transportni plin pri sintezi. Evakuirano in zaprto ampulo smo za pet dni postavili v dvoconsko peč s temperaturo med 510 in 560 °C. Čas v katerem smo peč ogreli na temperaturo reakcije in čas v katerem smo peč ohladili nazaj na sobno temperaturo je bil štiri ure. Nastali so kristali v obliki ploščic velikosti do 4 x 4 x 0.1 mm³. Kristalna struktura in kristalna faza sta bili določeni rentgensko difrakcijo (XRD), Ramansko spektroskopijo in štiri-točkovne meritve upornosti, ki so potrdili, da imamo opravka z monoklinsko obliko η -Mo₄O₁₁.

3. Metode

Za meritve smo uporabili titan safirjev ojačan laser, s katerim smo za optično spektroskopijo uporabljali 50 fs laserske pulze z 250 kHz hitrostjo ponavljanja. Uporabili smo standardno črpalno-testno sunkovno tehniko (pump-probe), s katero smo opazovali tranzientno reflektivnost vzorca ($\Delta R/R$). Pri tej metodi z dvema ~50 fs dolgima zaporednima laserskima pulzoma osvetlimo vzorec. Črpalni sunek (prvi pulz) v vzorcu povzroči vzbuditev, ki jo zaznamo s pomočjo testnega sunka (drugi pulz), ki zadane vzorec v vnaprej določenem časovnem zamiku glede na prvi pulz. Vzbujena stanja v kristalih opazujemo z zaznavanjem sprememb odbojnosti vzorca v odvisnosti od razmika med pulzoma. Tako za črpalne kot za testne sunke smo uporabili fotone z energijo $\hbar\omega = 1.5$ eV.

Opravili smo meritve v odvisnosti od fluence črpalnih pulzov in odvisnosti od temperature pri nizki fluenci črpalnih pulzov, da ne bi zaradi energije pulzov vplivali na rezultat.

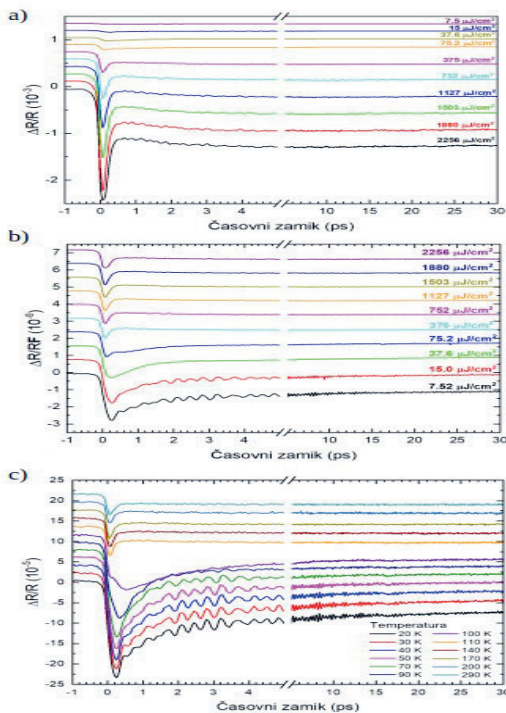
Pred izvedbo meritev smo kristale $\eta\text{-Mo}_3\text{O}_{11}$ razklali s pomočjo lepilnega traka, da smo odstranili zgornjo, potencialno oksidirano plast, in jih namestili na t. i. hladilni prst v kriostatu hlajenim s tekočim helijem in opremljenim z CaF_2 oknom.

Pri nizkih temperaturah meritve niso pokazale nobene anizotropije glede na polarizacijo črpalnega pulza relativno glede na kristalne osi. Vse meritve smo opravili s polarizacijo testnega sunka, ki je bila vzdolž smeri največjega odziva glede na dejstvo, da je $\Delta R/R$ pri nizkih temperaturah kazala blago odvisnost od polarizacije testnega sunka. Polarizacija črpalnega sunka je bila pravokotna na polarizacijo testnega sunka.

4. Rezultati

Na Sliki 1 prikazujemo fluenco odvisnost tranzientne reflektivnosti pri temperaturi 15 K (a). Zraven so prikazani še spektri normalizirani na fluenco (b) in za potrebe kasnejše razprave še temperaturna odvisnost tranzientne reflektivnosti za izbrane temperature (c). Na grafu temperaturne odvisnosti vidimo prehod v VGN pri temperaturi 105 K, kjer se očitno spremeni oblika odziva na vzbujanje. Pri nižjih temperaturah se pojavijo še nihanja, ki so značilna za VGN.

Slika 1. (a) Tranzientna reflektivnost za izbrane fluence pri 15 K (izmerjeni podatki). **(b)** Normalizirana tranzientna reflektivnost na fluenco za podatke iz a). **(c)** Tranzientna reflektivnost za izbrane temperature. Meritve so navpično razmaknjene zaradi boljše preglednosti.

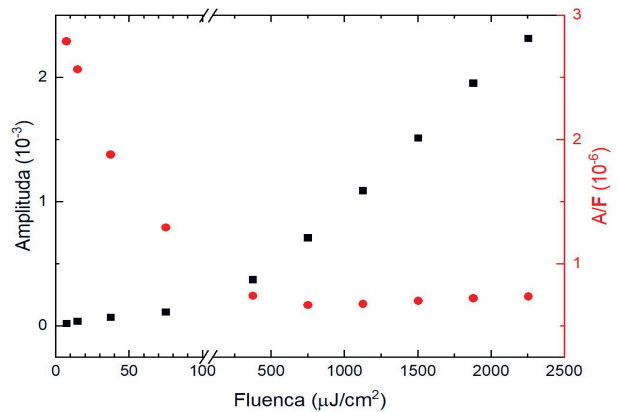


Kot lahko vidimo s slike, ima povečana fluence močan vpliv na tranzientno reflektivnost. Vidimo, da izginejo značilna nihanja, ki so prisotna pri nizkih temperaturah. Prav tako izgledajo spektri dobjeni pri visokih fluencah kvalitativno podobni spektrom, ki smo jih dobili pri meritvah temperaturne odvisnosti odziva.

Analiza podatkov

Največja sprememba amplitude tranzientne reflektivnosti odčitana neposredno iz podatkov v odvisnosti od fluence in normalizirane amplitude glede na fluenco so prikazane na sliki 2. Največja amplituda se linearno povečuje s povečano fluenco do maksimalne fluence, ki smo jo z merilnim sistemom lahko dosegli. Iz podatkov amplitude normalizirane na fluenco lahko vidimo, da pri približno $750 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ dosežemo mejo zasičenosti. Z nadaljnjim višanjem fluence je povečanje amplitude zgolj posledica večje energije vzbuditve.

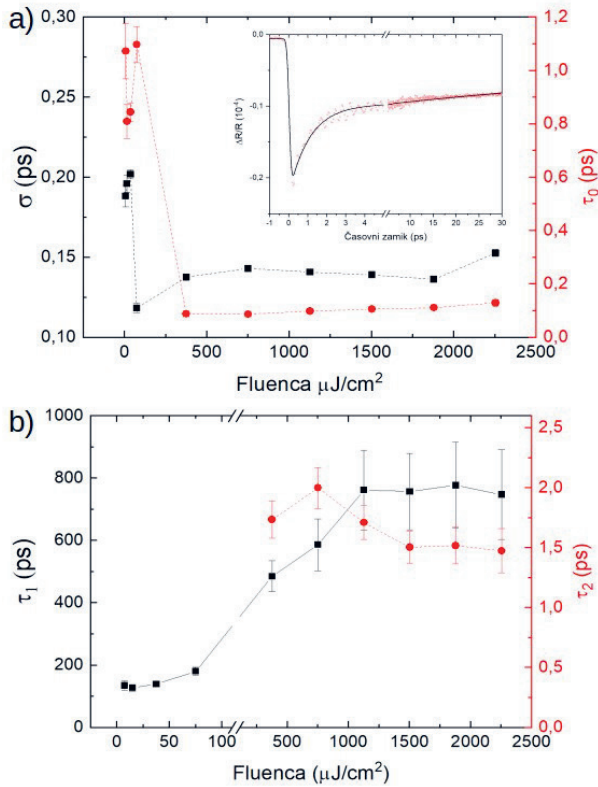
Slika 2. Fluencna odvisnost amplitude tranzientne reflektivnosti pomejena pri 15 K (črno), ki kaže linearni odziv, in fluencna odvisnost normalizirane amplitude na fluenco pri 15 K (rdeča), ki kaže, da nad $750 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ dosežemo mejo zasičenosti.



Da bi določili fluenco odvisnost relaksacijskih časov, smo izmerjene podatke modelirali s pomočjo modela eksponentne relaksacije po vzbuditvi z Gausovim pulzom (Gaussian-pulse excited exponential decay), pri katerem smo zanemarili koherentna nihanja:

$$\frac{\Delta R}{R} = \sum \frac{A_i e^{-t-t_0}}{2\tau_i} \operatorname{erfc} \left(\frac{\sigma^2 - 4(t-t_0)\tau_i}{2\sqrt{2}\sigma\tau_i} \right)$$

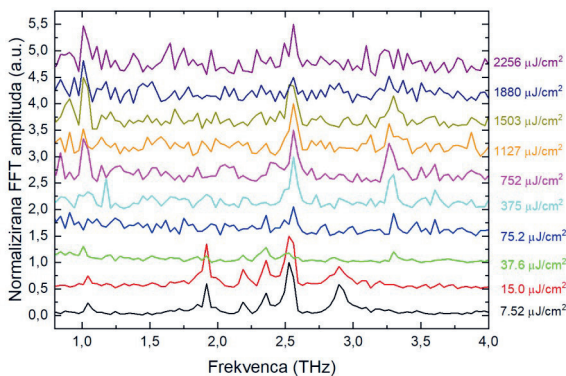
Da smo uspešno modelirali podatke, smo uporabili relaksacijski čas τ_1 , ki smo mu pri višjih frekvencah za boljše ujemanje modela morali dodati dodatni relaksacijski čas τ_2 . Uporabili smo še dva skupna parametra in sicer čas prihoda črpalno-testnega pulza τ_0 in čas odziva σ . Na sliki 3 so predstavljeni parametri modela (σ , τ_0 , τ_1 in τ_2) v odvisnosti od fluence skupaj z referenčnim prikazom ujemanja modela glede na podatke.



Slika 3. (a) Fluenčna odvisnost časa odziva σ in relaksacijskega časa τ_0 . Vstavljen graf kot referenca prikazuje kvaliteto dvoekspontnega modela pri temperaturi 20 K. (b) Fluenčna odvisnost počasnega relaksacijskega časa τ_1 in za fluence nad $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ še dodatni relaksacijski čas τ_2 .

Nazadnje smo analizirali še koherentna nihanja s pomočjo hitre Fourierove transformacije (FFT), ki smo jih izvedli na podatkih, ki smo jim odšteli zgoraj opisan model, tako da smo opazovali samo nihanja, ki so ostala. Rezultati FFT po odštetem modelu so prikazani na sliki 4.

Slika 4. Fluenčna odvisnost FFT amplitud pri 15 K, ki smo jih izračunali na podlagi odštetega modela, tako da smo upoštevali samo preostala nihanja.

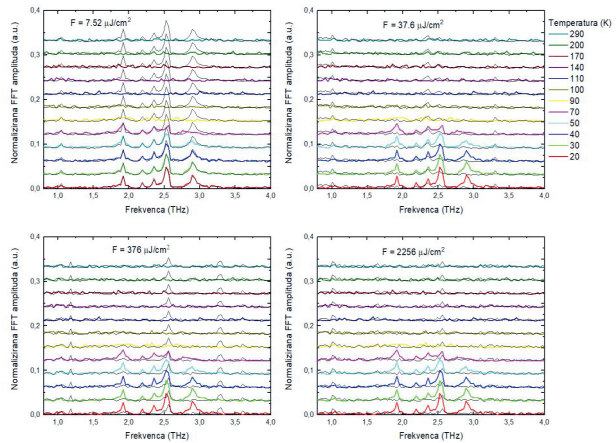


Kot je razvidno iz slike, je v odzivu pri nizkih fluencah prisotnih šest značilnih vrhov pri frekvencah 1.04, 1.91, 2.19, 2.36, 2.52 in 2.89 THz, ki se ujemajo s prej objavljenimi rezultati temperaturne analize

relaksacijske dinamike [8]. S povečevanjem fluence induciramo fazno spremembo, saj pri fluencah med 37 and $75 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ vsa značilna nihanja izginejo. Z nadaljnjim povečevanjem fluence se v spektru ponovno pojavi vrh pri 2.5 THz in pojavita se dva dodatna vrhova pri frekvencah 1 in 3.3 THz.

Kot smo omenili v uvodu tega članka, je najbolj očiten mehanizem s katerim povzročamo opaženo fazno spremembo gretje, ki ga vzorec prejme pri višjih temperaturah. Pojav gretja vzorca s pomočjo laserskih pulzov za spreminjanje faznih stanje je poznan iz literature [4]. Da bi preverili, če je tudi v našem primeru razlog za povzročeno fazno spremembo gretje, smo primerjali FFT spektre nihanj fluenčnih meritev s temperaturnimi. Rezultati te primerjave so prikazani na sliki 5.

Slika 5. Primerjava temperaturnih FFT spektrov z izbranimi fluenčnimi FFT spektri ($7,52, 37,6, 376$ in $2256 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) pri temperaturi 15 K, ki kažejo, da dobljeni fluenčni spektri nimajo ujemaajočih se spektrov v temperaturnih spektrih.



Kot lahko vidimo s slike 5, se meritve pri najnižji fluenci popolnoma ujemajo z meritvami temperature pri nizkih temperaturah, kar je glede na nizko fluenco pri temperaturnih meritvah povsem pričakovano. Spektri za fluenco $37.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, pri kateri izginejo oscilacije, kar se pri temperaturnih meritvah zgodi pri približno 90 K, se ne ujemajo z nobeno temperaturno meritvijo. Enako velja za višje frekvenca, na podlagi česar lahko zaključimo, da gretje ni glavni mehanizem pri indukciji faznih sprememb.

5. Zaključek

V članku smo s pomočjo sistematičnih meritev fluenčne odvisnosti fotovzbujene tranzientne reflektivnosti na kristalih η -Mo₄O₁₁ pokazali, da lahko pri nizkih temperaturah induciramo fazno spremembo. Fazna sprememba ni stabilna in je posledica vzbuditve s fotoni. Mehanizem za fazno spremembo je trenutno še neznan, smo pa pokazali, da gretje vzorca zaradi povečane fluence ni glavni razlog za fazno spremembo. Potrebne bi bile nadaljnje raziskave, da bi lahko razumeli mehanizme za nastanek fazne spremembe.

Zahvala

Zahvala za pomoč za nastanek tega članka gre Petri Šutar za sintezo kristalov in dr. Tomažu Mertlju za plodne diskusije in analize modelov.

Literatura

1. Sawa A. 2008. Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today* 11(6): 28 – 36
2. Wong H.-S. P., Salahuddin S. 2015. Memory leads the way to better computing. *Nature Nanotechnology* 10: 191 – 194.
3. Vaskivskiy I., Mihailovic I. A., Brazovskii S., Gospodaric J., Mertelj T., Svetin D., Sutar P., Mihailovic D. 2016. Fast electronic resistance switching involving hidden charge density wave states. *Nature Communications* 7: 11442.
4. Stojchevska L., Vaskivskiy I., Mertelj T., Kusar P., Svetin D., Brazovskii S., Mihailovic D. 2014. Ultrafast Switching to a Stable Hidden Quantum State in an Electronic Crystal. *Science* 344(6180): 177–180.
5. L. Kihlberg 1963. Crystal structure studies on monoclinic and orthorhombic Mo_4O_{11} . *Arkiv Kemi* 21: 365.
6. Ôhara S., Koyano M., Negishi H., Sasaki M., Inoue M. 1991. Effect of Pressure on the Charge Density Wave Transitions in η - Mo_4O_{11} Crystal. *physica status solidi (b)* 164(1): 243–252.
7. Borovšak M., Šutar P., Goreshnik E., Mihailovic D. 2015. Topotactic changes on η - Mo_4O_{11} caused by biased atomic force microscope tip and cw-laser. *Applied Surface Science* 354: 256–259.
8. Borovšak M., Stojchevska L., Šutar P., Mertelj T., Mihailovic D. 2016. Critical femtosecond relaxation dynamics of collective and single-particle excitations through the phase transitions in single crystals of η - Mo_4O_{11} . *Phys. Rev. B* 93(12): 125123.