

05

Формирование периодических двухфазных структур на поверхности аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при воздействии ультракоротких лазерных импульсов различной длительности и частоты следования

© М.П. Смаев¹, П.И. Лазаренко², М.Е. Федянина², И.А. Будаговский¹, А. Рааб², И.В. Сагунова², С.А. Козюхин^{3,4}

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Зеленоград, Москва, Россия

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

e-mail: smayev@lebedev.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

В окончательной редакции 13.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Материалы фазовой памяти благодаря высокой восприимчивости к низкоинтенсивным световым полям чрезвычайно привлекательны для устройств активной микрофотоники и интегральной оптики. В результате быстрого фазового переключения данные материалы изменяют показатель преломления в широком спектральном диапазоне, что нашло применение в системах хранения информации. В настоящей работе проведены исследования формирования двухфазных периодических структур, состоящих из чередующихся полос аморфной и кристаллической фаз на поверхности тонкопленочных материалов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, при воздействии лазерными импульсами ультракороткой длительности. Периодические структуры сформированы на длине волны 1030 нм при различных длительностях и частотах следования световых импульсов. Установлено, что упорядоченность двухфазных структур, получаемых при постоянной плотности энергии, практически не меняется при увеличении частоты следования от 10 кГц до 1 МГц, однако изменение длительности импульса от 180 фс до 10 пс приводит к нарушению периодической структуры вследствие формирования протяженных непрерывно закристаллизованных областей.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, фазопеременные материалы, лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры, двухфазные структуры.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55005.15-23

Введение

Фазопеременные материалы на основе тонких халькогенидных пленок привлекают в последние десятилетия значительный интерес вследствие уникальности своих физико-химических свойств [1–3]. Эта уникальность связана, в первую очередь, с возможностью быстрого (менее 100 нс [4,5]) обратимого переключения между кристаллическим и аморфным фазовыми состояниями (до 100 трлн. циклов [6]), значительно отличающимися по своим оптическим характеристикам [7]. Переключение фазовых состояний можно индуцировать внешними импульсами (тепловыми, электрическими, оптическими и т.д.).

Наиболее ярким и хорошо изученным представителем фазопеременных материалов является тройное соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225). Оно активно используется в качестве функционального материала для реализации управляемых устройств нанофотоники, интегральной оптики, хранения и отображения данных [8–

10]. Воздействие маломощных ультракоротких лазерных импульсов (фемтосекундной и пикосекундной длительности) на тонкие аморфные пленки GST225, помимо межфазового переключения [11,12], может приводить к возникновению таких структурных эффектов как одноимпульсная кристаллизация [12,13], многостадийная кристаллизация [14,15], формирование бинарных (двухфазных) лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС) [16–19]. Последние представляют собой закристаллизованные и аморфные полосы, чередующиеся с шагом, близким к длине волны воздействующего лазерного излучения, и ориентированные перпендикулярно поляризации светового поля. Данная селективная пространственная кристаллизация может быть объяснена формированием поверхностного плазмона-поляритона и его интерференцией с падающим излучением [17,18]. Тем не менее в настоящее время остается ещё достаточное количество пробелов в понимании механизмов явлений, сопровождающих воздействие ультракороткого излучения на тонкие пленки,

поэтому как для фундаментальных, так и практических задач важны исследования различных режимов лазерного воздействия. Особый интерес представляет выявление параметров лазерного облучения, приводящих к формированию ЛИППС, вследствие перспективности этого подхода для микро- и наноструктурирования поверхности халькогенидных полупроводников. В настоящей работе проводились исследования возможности формирования периодических двухфазных структур в широком диапазоне длительностей и частот следования лазерных импульсов ближнего ИК диапазона.

Материалы и методика эксперимента

Аморфные тонкие пленки GST225 толщиной 130 нм формировали методом магнетронного распыления поликристаллической мишени с использованием источника постоянного тока. Давление аргона в процессе напыления достигало значения в $5.6 \cdot 10^{-1}$ Па, а мощность, подаваемая на мишень, составляла 25 Вт. Использовали два типа подложек, отличающихся термическими и оптическими свойствами. Основой для обеих подложек служила пластина кремния марки КДБ-12 с ориентацией (100), на поверхности которой формировали слой оксида кремния толщиной 1 мкм. Для одного типа подложек методом магнетронного распыления дополнительно наносили слои TiN толщиной 50 нм и W толщиной 200 нм. Слой TiN служил адгезионным подслоем для вольфрама, который выступал в качестве контактного слоя для GST225, поскольку удовлетворял требованиям по температуре плавления, термической стабильности и электропроводности. Далее типы подложек будем обозначать в тексте как „кремниевая“ и „металлическая“ соответственно. Шероховатость поверхности, фазовое состояние и распределение элементного состава для пленок после осаждения контролировали методами атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа и электронной оже-спектроскопии.

Фотоиндуцированную модификацию поверхности осуществляли ультракороткими импульсами лазерной системы на основе Yb:KGW с длиной волны 1030 нм. Частота f следования световых импульсов регулировалась с помощью внутреннего селектора импульсов; в проводимых сериях облучений f изменялась от 10 кГц до 1 МГц. Длительность τ импульсов изменяли посредством встроенного компрессора импульсов в диапазоне от 180 fs до 10 ps. Калибровку компрессора проводили с помощью автокоррелятора PulseCheck (APE). Излучение было линейно поляризованным и сфокусированным линзой с фокусным расстоянием 75 мм (размер пучка в перетяжке $w_0 = 25 \mu\text{m}$ по уровню интенсивности $1/e^2$).

Образец помещали на прецизионный 3d-позиционер и проводили облучение при перемещении пленки перпендикулярно оптической оси. Смещение образца и управление параметрами лазерного излучения проводили в автоматическом режиме, что позволило записывать

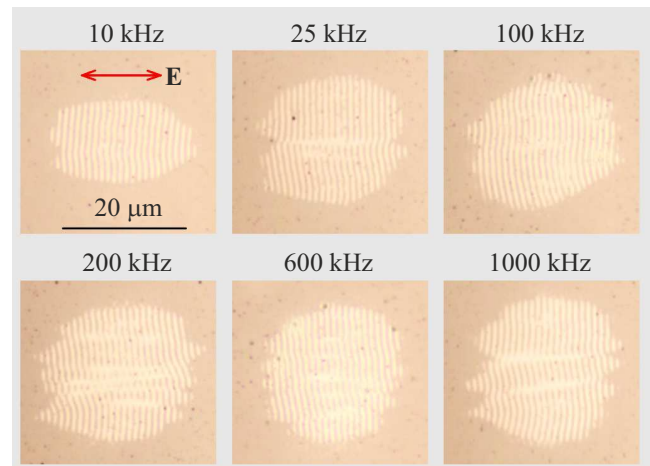


Рис. 1. Оптическая микроскопия областей, содержащих периодические структуры на поверхности GST225, после воздействия излучения с различной частотой следования фемтосекундных импульсов. Плотность энергии $F = 2.6 \text{ mJ/cm}^2$, количество импульсов $N = 2^{18}$. **E** — направление поляризации лазерного пучка.

на поверхности аморфного GST225 матрицы точек, варьируя среднюю мощность и число ультракоротких импульсов. Ориентационную однородность записанных двухфазных периодических структур оценивали по дисперсии условной ориентации пикселей (DLOA) [20] оптических изображений ЛИППС. Дисперсию DLOA определяли с помощью модуля OrientationJ в программе анализа изображений ImageJ, используя методику оценки качества лазерно-индуцированных структур на поверхности металлов [20,21].

Результаты и их обсуждение

В зависимости от параметров воздействующего излучения на поверхности GST225 формировались три типа областей: (1) структуры, получившиеся в результате абляции и разрушения поверхности пленки, (2) закристаллизованные однородные пятна, (3) области, содержащие периодические двухфазные структуры (рис. 1, светлые полосы соответствуют кристаллической фазе GST225, а темные — аморфной). Настоящая работа направлена на исследование формирования периодических структур (3) при различных параметрах импульсного излучения. Периодические структуры возникают при достаточно низких значениях плотности энергии лазерных импульсов в диапазоне $F = 2.2\text{--}3.8 \text{ mJ/cm}^2$, причем при плотностях энергии, меньших 2.2 mJ/cm^2 , видимых следов модификации лазерным облучением на поверхности GST225 не оставалось, а при больших 3.8 mJ/cm^2 — преобладала однородная по поверхности кристаллизация. Период полос структуры был равен примерно $1 \mu\text{m}$, т. е. хорошо согласовывался с длиной волны воздействующего излучения.

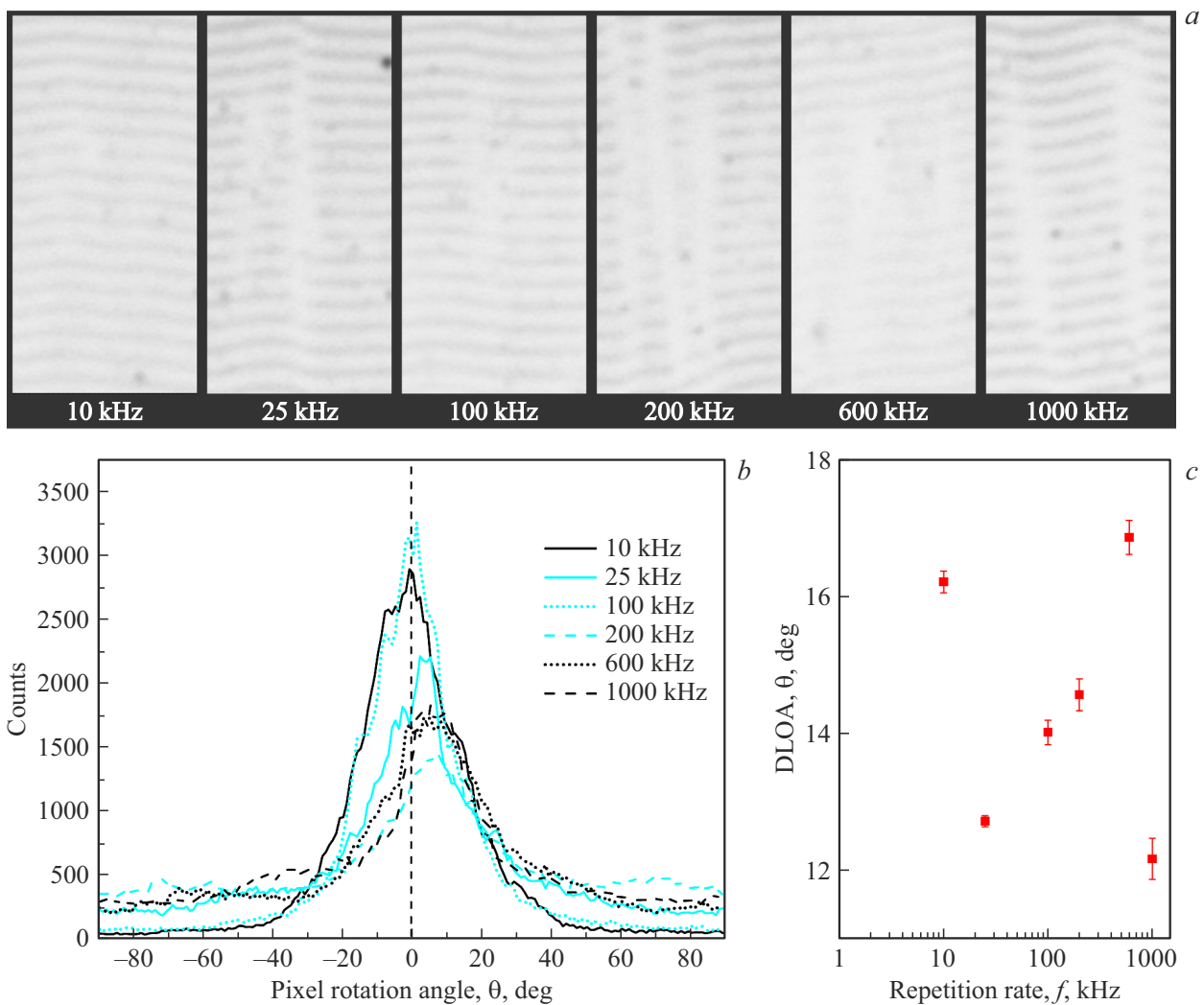


Рис. 2. Анализ дисперсии условной ориентации пикселей (DLOA-анализ) двухфазных структур, полученных при воздействии на тонкие пленки GST225 ультракоротких импульсов с различной частотой следования f . *a* — изображения центральных участков модифицированных областей (вырезанные из рис. 1), использованные для количественной оценки упорядоченности структур; *b* — угловое распределение ориентации пикселей в вырезанных участках; *c* — зависимость величины дисперсии ориентаций пикселей от частоты повторения импульсов.

Ориентированы полосы перпендикулярно вектору поляризации света. Отметим, что периодические структуры не формируются в малоимпульсном режиме: минимальное значение числа импульсов, при котором наблюдали структурированные пятна, составило $N_{\min} = 256 (2^8)$ импульсов, что свидетельствует о некотором накопительном (кумулятивном) режиме их формирования.

Влияние частоты следования фемтосекундных импульсов. Для изучения влияния частоты лазера использовали образец на металлической подложке. Длительность импульсов $\tau = 180$ fs. Образец смещали относительно фокальной плоскости на расстояние $\Delta = 1.2$ mm, при этом диаметр пятна на поверхности образца составлял около $70 \mu\text{m}$. Согласно [19], подобное небольшое смещение в расходящийся пучок приводит к более однородному профилю интенсивности, что благоприятно

для получения областей, заполненных регулярными двухфазными периодическими структурами.

Для определения влияния частоты f повторения импульсов мы записывали несколько серий точек с одинаковой энергией импульса (и различной средней мощностью). Частоту f следования импульсов изменяли в диапазоне от 10 kHz до 1 MHz.

На рис. 1 представлены изображения структурированных пятен, полученные при различных значениях частоты следования f при плотности потока энергии $F = 2.6 \text{ mJ/cm}^2$ и числе импульсов $N = 2^{18} = 262144$. Видно, что во всем диапазоне частот (10 kHz–1000 kHz) характер модификации пленки изменяется незначительно, несмотря на то, что при таком росте частоты средняя мощность записывающего излучения увеличивается на два порядка. Это позволяет заключить, что формиро-

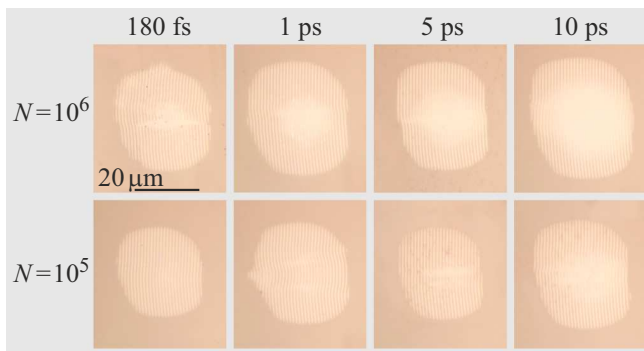


Рис. 3. Оптическая микроскопия периодических структур, сформированных на поверхности GST225, на кремниевой подложке в результате воздействия последовательностями из 10^6 и 10^5 лазерных импульсов с различной длительностью. Плотность энергии $F = 3.5 \text{ mJ/cm}^2$.

вание пятен, заполненных периодическими поверхностными структурами, определяется энергией импульса и мало зависит от частоты следования.

Для модифицированных при различных f областей (рис. 1) проводили DLOA-анализ центральных участков (рис. 2, *a*), который показал достаточно согласованную общую ориентацию периодических структур изображений: положения максимумов угловых распределений отличаются не более чем на 5° (рис. 2, *b*). Зависимость величины дисперсии θ от частоты следования импульсов не является монотонной (рис. 2, *c*) и связана, по-видимому, в большей степени с локальными неоднородностями фазового состояния, искривляющими форму ЛИППС. Отметим, что в согласии с выводами [21] наличие дефектов (в нашем случае — зон однородной кристаллизации в центре выделенных областей) мало влияет на величину дисперсии, что удобно для оценки ориентационной однородности двухфазных структур.

Влияние длительности импульсов. Экспериментальные исследования влияния длительности импульсов проводили для образцов на кремниевой и металлической подложках. Частота следования импульсов была постоянной $f = 200 \text{ kHz}$. Образец располагали на расстоянии $\Delta = 1.4 \text{ mm}$ от фокальной плоскости линзы, при этом диаметр пятна на поверхности образца составлял $2w = 80 \mu\text{m}$. Для обеих подложек с увеличением длительности τ от 180 fs до 10 ps при сохранении числа импульсов не происходит значительных изменений формы пятен, однако заметно появление и увеличение внутренней кристаллической области (рис. 3), что объясняется увеличением времени экспозиции в рамках одного импульса. При $N = 10^6$ и длительностях импульса более 1 ps зона ЛИППС занимает меньшую часть модифицированной области (рис. 3); в этих случаях сравнительная оценка дисперсии условной ориентации пикселей затруднена. В качестве количественного параметра в данном случае можно использовать размеры областей модификации и однородной кристаллизации по отношению

к размеру светового пучка. Для простой оценки этих параметров мы применяли фильтрацию изображения по уровням RGB-компонент после вычитания среднего значения фона, определяемого по немодифицированной области на периферии пучка (рис. 4, *a*). Последующая бинаризация по значениям $R > 25$, $G > 25$, $B > 25$ над уровнем фона позволяла достаточно хорошо выделить область модификации (рис. 4, *b*), а бинаризация по уровням $R > 25$, $G > 45$, $B > 45$ — выделить область сплошной кристаллизации (рис. 4, *c*). Отношение числа ненулевых пикселей после бинаризации к числу пикселей, соответствующих размеру пучка, показано на рис. 4, *d*. Видно, что для $N = 10^5$ относительная площадь зон полной кристаллизации значительно меньше, чем для $N = 10^6$, т.е. для получения модифицированной области, заполненной регулярными ЛИППС, следует использовать подходы с меньшим количеством импульсов (рис. 3, нижний ряд).

По оптическому изображению с вычтенным фоном оценивали период записанной структуры по профилю интенсивности пикселей вдоль линии сечения. Для линии на рис. 4, *a* получено значение периода $\Lambda = 0.99 \mu\text{m}$.

Отметим, что наиболее равномерное заполнение периодическими структурами облученной области происходит при наименьшей длительности лазерных импульсов (180 fs), используемой в настоящей работе. Это свидетельствует о возможности инициации процесса формирования ЛИППС на поверхности аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ лазерными импульсами с более короткой длительностью по сравнению с характерным для них временем лазерной кристаллизации [5]. При этом формирование лазерно-индуцированных периодических структур на поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ наблюдается в достаточно широком диапазоне частот следования и длительностей импульсов, что позволяет осуществлять гибкий выбор оборудования для формирования ЛИППС в рамках конкретной задачи за счет точечной оптимизации режима лазерного воздействия.

Заключение

Проведены исследования формирования двухфазных периодических поверхностных структур, возникающих при импульсном лазерном воздействии. Установлено, что формирование ЛИППС при воздействии импульсами с длиной волны 1030 nm происходит в достаточно узком низкоэнергетическом режиме лазерного воздействия (плотность энергии $F = 2.2\text{--}3.8 \text{ mJ/cm}^2$), но в широком диапазоне длительностей световых импульсов 180 fs–10 ps и при частотах следования импульсов от 10 kHz до 1 MHz.

Установлено, что при постоянной плотности энергии форма пятна, содержащего чередующиеся полосы аморфной и кристаллической фаз, практически не зависит от типа подложки, частоты следования или длительности импульса, однако увеличение длительности

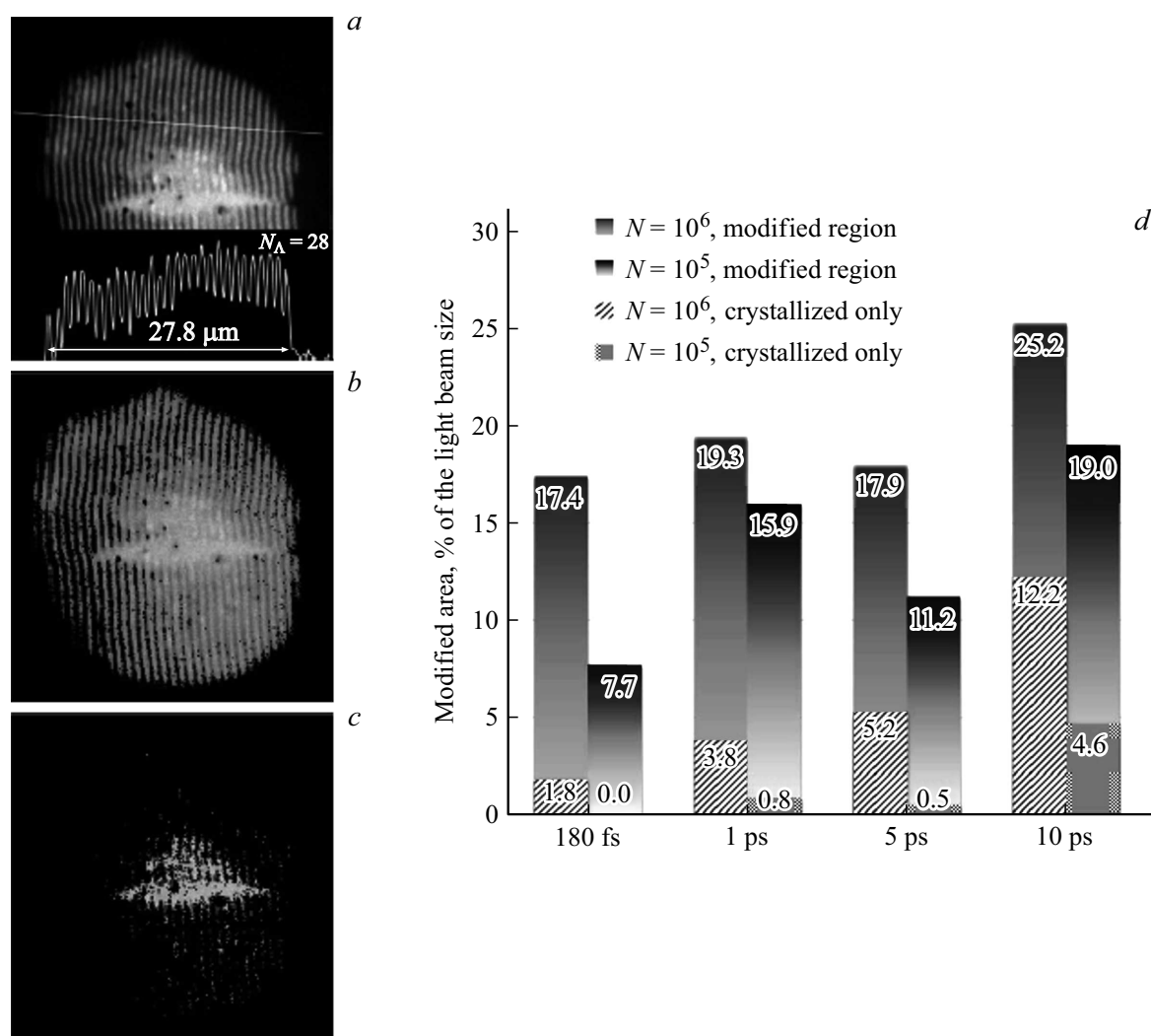


Рис. 4. Этапы обработки изображений для определения соотношения модифицированных областей и областей непрерывной кристаллизации на примере первого кадра рис. 3, a ($\tau = 180 \text{ fs}$, $N = 10^6$): a — вычитание среднего фона, b — выделение области модификации с помощью бинаризации по компонентам цвета $R > 25$, $G > 25$, $B > 25$, c — выделение области кристаллизации с помощью бинаризации по компонентам цвета $R > 25$, $G > 45$, $B > 45$. Диаграмма отношения площадей модифицированных областей и кристаллизованных площади светового пучка для различных длительностей лазерных импульсов (d).

импульса приводит к увеличению внутренней непрерывно закристаллизованной области вследствие увеличения времени экспозиции. Подобное поведение может быть связано с особенностями теплопереноса в рамках одного импульса.

Финансирование работы

Синтез материалов, формирование и характеристика пленок выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 18-79-10231. Получение и исследование ЛИППС проводилось в научно-исследовательской лаборатории „Материалы и устройства активной фотоники“ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-03-2022-212/4 от 08.11.2022 г., FSMR-2022-0001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Wu, H. Yu, S. Lee, R. Peng, I. Takeuchi, M. Li. Nature Commun., **12** (1), 96 (2021). DOI: 10.1038/s41467-020-20365-z
- [2] M. Xu, X. Mai, J. Lin, W. Zhang, Y. Li, Y. He, H. Tong, X. Hou, P. Zhou, X. Miao. Adv. Funct. Mat., **30**, 2003419 (2020). DOI: 10.1002/adfm.202003419
- [3] С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, А.И. Попов, И.Л. Еременко. Усп. хим., **91** (9), RCR5033 (2022). DOI: 10.1070/RCR5033 [S.A. Kozyukhin, P.I. Lazarenko, A.I. Popov, I.L. Eremenko. Russ. Chem. Rev., **91** (9), RCR5033 (2022). DOI: 10.1070/RCR5033].

- [4] D. Loke, T.H. Lee, W.J. Wang, L.P. Shi, R. Zhao, Y.C. Yeo, T.C. Chong, S.R. Elliott. *Science*, **336**, 1566 (2012). DOI: 10.1126/science.1221561
- [5] A.V. Kiselev, V.V. Ionin, A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, N.A. Arkharova, D.N. Khmelinin, A.A. Lotin. *Opt. Laser Technol.*, **147**, 107701 (2022). DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107701
- [6] I.S. Kim, S.L. Cho, D.H. Im, E.H. Cho, D.H. Kim, G.H. Oh, D.H. Ahn, S.O. Park, S.W. Nam, J.T. Moon, C.H. Chung. *2010 Symposium on VLSI Technology* (IEEE, 2010), p. 203. DOI: 10.1109/VLSIT.2010.5556228
- [7] A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, V.V. Grebenev, D.N. Karimov, A.A. Lotin. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **150**, 106907 (2022). DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106907
- [8] P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha. *Appl. Sci.*, **9** (3), 530 (2019). DOI: 10.3390/app9030530
- [9] P. Lazarenko, V. Kovalyuk, P. An, A. Prokhodtsov, A. Golikov, A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, I. Fradkin, G. Chulkova, G. Goltsman. *APL Mater.*, **9**, 121104 (2021). DOI: 10.1063/5.0066387
- [10] C.Y. Hwang, G.H. Kim, J.H. Yang, C.S. Hwang, S.M. Cho, W.J. Lee, J.E. Pi, J.H. Choi, K. Choi, H.O. Kim, S.Y. Lee, Y.H. Kim. *Nanoscale*, **10** (46), 21648 (2018). DOI: 10.1039/C8NR04471F
- [11] G. Zhang, D. Gu, F. Gan, X. Jiang, Q. Chen. *Thin Solid Films*, **474**, 169 (2005). DOI: 10.1016/j.tsf.2004.08.122
- [12] X. Sun, M. Ehrhardt, A. Lotnyk, P. Lorenz, E. Thelander, J.W. Gerlach, T. Smausz, U. Decker, B. Rauschenbach. *Sci. Rep.*, **6**, 28246 (2016). DOI: 10.1038/srep28246
- [13] T. Kunkel, Yu. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, A. Romashkin, S. Kozyukhin. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **139**, 106350 (2022). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106350
- [14] T. Kunkel, Yu. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, V. Veretennikov, V. Sigaev, S. Kozyukhin. *J. Alloy. Compd.*, **851**, 156924 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156924
- [15] S. Wen, Y. Meng, M. Jiang, Y. Wang. *Sci. Rep.*, **8**, 4979 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-23360-z
- [16] С.А. Яковлев, А.В. Анкудинов, Ю.В. Воробьев, М.М. Воронов, С.А. Козюхин, Б.Т. Мелех, А.Б. Певцов. *ФТП*, **52** (6), 664 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45933.8757
[S.A. Yakovlev, A.V. Ankudinov, Y.V. Vorobyov, M.M. Voronov, S.A. Kozyukhin, B.T. Melekh, A.B. Pevtsov. *Semiconductors*, **52** (6), 809 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618060246].
- [17] S. Kozyukhin, M. Smayev, V. Sigaev, Yu. Vorobyov, Yu. Zaytseva, A. Sherchenkov, P. Lazarenko. *Phys. Status Solidi B*, **257**, 1900617 (2020). DOI: 10.1002/pssb.201900617
- [18] S. Zaboltnov, A. Kolchin, D. Shuleiko, D. Presnov, T. Kamin-skaya, P. Lazarenko, V. Glukhenkaya, T. Kunkel, S. Kozyukhin, P. Kashkarov. *Micro*, **2**, 88 (2022). DOI: 10.3390/micro2010005
- [19] M.P. Smayev, P.I. Lazarenko, I.A. Budagovsky, A.O. Yakubov, V.N. Borisov, Y.V. Vorobyov, T.S. Kunkel, S.A. Kozyukhin. *Opt. Laser Technol.*, **153**, 108212 (2022). DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108212
- [20] I. Gnilitzkiy, T.J. Derrien, Y. Levy, N.M. Bulgakova, T. Mocek, L. Orazi. *Sci. Rep.*, **7**, 8485 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-08788-z
- [21] Д.А. Белоусов, А.В. Достовалов, В.П. Корольков, С.Л. Микерин. *Компьютерная оптика*, **43** (6), 936 (2019). DOI: 10.18287/2412-6179-2019-43-6-936-945