

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

---

*На правах рукописи*

**Колчин Александр Валерьевич**

**Структурные, оптические и электрофизические свойства  
фазопеременных пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , облученных фемтосекундными  
лазерными импульсами**

1.3.11 Физика полупроводников

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Заботнов Станислав Васильевич

---

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1 Применения халькогенидного полупроводника $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	13
1.1.1 Энергонезависимая память .....	13
1.1.2 Перестраиваемая нанофотоника.....	18
1.2 Фемтосекундная лазерная модификация тонких пленок на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	20
1.2.1 Фазовые переходы в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	21
1.2.2 Формирование ЛИППС на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	25
1.3 Механизмы фемтосекундной лазерной модификации.....	30
1.3.1 Сверхбыстрые фазовые переходы.....	31
1.3.2 Формирование поверхностных периодических структур.....	35
Выводы из обзора литературы и постановка задач исследования.....	39
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ .....	42
2.1 Изготовление и лазерная модификация тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	42
2.2 Экспериментальные методики исследования образцов.....	47
2.2.1 Структурные методы .....	47
2.2.2 Спектроскопия отражения.....	47
2.2.3 Измерение проводимости .....	48
2.3 Методы моделирования.....	49
2.3.1 Теория Сайна–Друде–Бонзе .....	49
2.3.2 Двухтемпературная модель .....	52
2.3.3 Формирование ЛИППС в расплаве .....	54
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	56
3.1 Формирование ЛИППС на поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в результате фемтосекундного лазерного облучения.....	56
3.1.1 Определение порогов абляции тонких пленок.....	56
3.1.2 Формирование различных типов ЛИППС в зависимости от параметров лазерного излучения и используемых подложек .....	59
3.1.3. Моделирование формирования ЛИППС.....	62

3.2. Обратимые фазовые переходы в аморфных тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	72
3.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света для лазерно-индуцированной кристаллизации .....	72
3.2.2. Рентгеновская дифракция .....	76
3.2.3. Моделирование нагрева при кристаллизации с помощью двухтемпературной модели.....	78
3.2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света для лазерно-индуцированной реаморфизации .....	81
3.2.5. Моделирование нагрева при реаморфизации с помощью двухтемпературной модели.....	84
3.2.6. Стехиометрический состав облученных тонкопленочных структур ...	88
ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ С ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	93
4.1 Анизотропия отражения облученных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	93
4.2 Анизотропия проводимости облученных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	106
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	109
БЛАГОДАРНОСТИ .....	111
ЛИТЕРАТУРА .....	112
Список статей автора по теме диссертации .....	112
Список цитируемой литературы .....	114

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы**

Исследования халькогенидного полупроводника  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST225) актуальны при разработке перезаписываемых носителей информации и элементов перестраиваемой (реконфигурируемой) фотоники. Применение тонких пленок из данного материала в перечисленных областях обусловлено существенным контрастом между оптическими и электрофизическими свойствами аморфной и кристаллической фаз данного соединения и тем, что тонкие пленки на его основе выдерживают  $10^5$ – $10^{13}$  циклов обратимых фазовых переходов.

Фазовые переходы в GST225 могут быть инициированы такими внешними воздействиями, как нагрев, приложение электрического тока или облучение светом высокой интенсивности. В последнем случае значительный интерес представляют фемтосекундные лазерные технологии. Режим облучения ультракороткими (фемтосекундными) лазерными импульсами является наиболее благоприятным с точки зрения термодинамики не только для максимально однородной нанокристаллизации облучаемых приповерхностных слоев изначально аморфного материала за счет воздействия импульсов на временной шкале меньше характерных времен термической диффузии, но и при определенных условиях для реаморфизации вещества, когда такое воздействие приводит к так называемому стеклованию, заключающемуся в невозможности сохранения кристаллической фазы при быстрых нагреве и охлаждении. Таким образом, соединение GST225 можно классифицировать как фазопеременный материал. В реализациях оптической памяти его лазерно-индуцированная кристаллизация отвечает за запись информации, а реаморфизация – за стирание.

Также в ряде случаев фемтосекундное лазерное облучение (ФЛО) приводит к формированию лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ЛИППС). Их период обычно соизмерим с длиной волны воздействующего излучения и сильно меньше диаметра лазерного пятна. ЛИППС могут обуславливать искусственную анизотропию оптических и

электрофизических свойств облученных пленок GST225. Вследствие этого возможно рассматривать такие структуры в качестве дифракционных решеток, устройств микрополяризационной оптики и для увеличения плотности записываемой лазерным лучом информации.

Несмотря на заметные успехи по исследованию структурированных в результате ФЛО тонких пленок GST225, в настоящее время остается много вопросов в этой области. В частности, требуются систематические экспериментальные исследования и расчеты, позволяющие связать фазовые переходы и формирование ЛИППС в таких образцах в зависимости от энергетических параметров структурирующих лазерных импульсов, времени облучения и типа используемых подложек, на которые наносятся тонкие пленки. В данном случае важно проанализировать вклад комплексной диэлектрической проницаемости облучаемой пленки непосредственно во время облучения, когда согласно модели Друде происходит так называемая металлизация поверхности за счет генерации электрон-дырочной плазмы в поле мощных лазерных импульсов. Необходимы также систематический анализ возникающей в результате облучения искусственной анизотропии, обусловленной периодической модуляцией рельефа и фазы, и нахождение в рамках соответствующих моделей основных взаимосвязей ее электрофизических и оптических характеристик со структурными и морфологическими изменениями в модифицированных тонких пленках. Перечисленные факторы обеспечивают актуальность и новизну исследований, представленных в диссертации.

### **Цель диссертационной работы**

Установление основных взаимосвязей между структурными, оптическими и электрофизическими свойствами полупроводниковых пленок GST225, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с различными плотностями энергии различное время, с учетом обратимых фазовых переходов и формирования периодического рельефа поверхности.

## **Основные научные задачи работы**

1. Исследовать изменение рельефа и фазового состава поверхности тонких пленок GST225 после ФЛО с варьируемыми числом и плотностью энергии лазерных импульсов.
2. Описать основные механизмы лазерно-индуцированной модификации тонких пленок GST225 на различных подложках (металлическая и диэлектрическая) в результате ФЛО.
3. Провести моделирование, позволяющее связать период формируемых ЛИППС и наблюдаемые фазовые переходы с параметрами лазерных импульсов, оптическими и теплофизическими характеристиками тонких пленок GST225 во время облучения.
4. Изучить оптические и электрофизические свойства тонких пленок GST225, в которых в результате облучения фемтосекундными лазерными импульсами возникла искусственная анизотропия, обусловленная присутствием ЛИППС и растровым перемещением модифицирующего лазерного луча.
5. Объяснить величины наблюдаемой оптической и электрофизической анизотропии с помощью параметров периодической модуляции рельефа и фазовых состояний в облученных пленках.

## **Объекты исследования**

Для ФЛО использовались слои GST225 толщиной 130–200 нм в аморфной фазе, нанесенные на подложки методом магнетронного распыления. В качестве основы для нанесения халькогенидных слоев использовалось 2 типа подложек: кремниевые пластины с оксидным слоем ( $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ ) – диэлектрические подложки и кремниевые пластины с оксидным слоем, покрытые слоями нитрида титана и вольфрама ( $\text{W/TiN/SiO}_2/\text{c-Si}$ ) – металлические подложки.

## Научная новизна работы

На основании проведенных в диссертационной работе экспериментов и расчетов был получен ряд новых научных результатов по структурным, оптическим и электрофизическим свойствам аморфных тонких пленок GST225, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами:

1. Экспериментально и теоретически показано, что ФЛО тонких пленок GST225 при варьировании числа и энергии лазерных импульсов, типа подложки приводит к формированию ЛИППС с различными волновыми и субволновыми периодами в результате генерации поверхностных плазмон-поляритонов при интенсивном фотовозбуждении свободных носителей заряда в облучаемом полупроводнике или самоорганизации в упорядоченные кластеры/островковые пленки при переносе вещества в расплаве.
2. Показано, что изначально аморфные пленки GST225 при ФЛО сначала кристаллизуются, а при увеличении числа экспонирующих импульсов наблюдается реаморфизация закристаллизованной области.
3. На основании экспериментальных данных и расчетов в рамках двухтемпературной модели доказана связь процессов формирования ЛИППС различных типов с лазерно-индуцированными фазовыми переходами.
4. Показано, что возникновение ЛИППС обуславливает оптическую анизотропию облученных аморфных тонких пленок GST225. Величина коэффициента отражения для двух взаимно перпендикулярных поляризаций зондирующего света может достигать 4% в диапазоне длин волн 900–1900 нм.
5. Показано, что после ФЛО при растровом перемещении луча тонкие пленки GST225 проявляют электрофизическую анизотропию в плоскости образца. В диапазоне температур 200 – 400 К удельная проводимость вдоль закристаллизованных полос сканирования лазерным лучом на 1 – 5 порядков больше, чем в ортогональном направлении.

## **Практическая значимость работы**

Полученные данные о структуре, оптических и электрофизических свойствах тонких пленок GST225 после ФЛО могут быть использованы для проектирования новых и усовершенствования существующих устройств фазовой памяти на основе данного материала, разработки отдельных устройств реконфигурируемой фотоники и элементов фотонных и микроэлектронных интегральных схем, чувствительных к поляризации падающего света и(ли) направлению приложенного тока.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Период ЛИПСС в тонких пленках GST225, подвергшихся ФЛО, определяется плотностью энергии и числом импульсов, коэффициентом отражения подложки. Формирование ЛИПСС с близким к длине волны периодом при температурах выше порога кристаллизации и ниже порога плавления GST225 происходит за счет механизма генерации поверхностных плазмон-поляритонов при интенсивном фотовозбуждении носителей заряда и изменении комплексной диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя согласно теории Друде во время облучения. Формирование упорядоченных вытянутых кластеров/островковых пленок с периодом в 1.4 – 10 раз меньшим длины волны структурирующего излучения происходит в результате самоорганизации при переносе вещества в расплаве, образующемся при нагреве свыше температуры плавления 880 К, за счет конвекции Марангони и неустойчивостей Рэлея–Плато.
2. Кристаллизация изначально аморфных пленок GST225 в результате ФЛО импульсами с длиной волны 1250 нм, плотностью энергии 0.1 Дж/см<sup>2</sup> и числом менее 300 объясняется в рамках двухтемпературной модели фазовым переходом GST225 из аморфной фазы в состояние с гранецентрированной кубической решеткой при превышении температуры 410 К, обратный переход в аморфное состояние при более длительном облучении – переходом пленки в расплавленное



состояние и последующим быстрым остыванием при скоростях до 250 К/нс, обеспечивающих стеклование материала.

3. Анизотропия коэффициентов отражения тонких пленок GST225 достигает контраста 4% в спектральном диапазоне 900 – 1900 нм для зондирующего излучения с ортогональными поляризациями, обусловлена наличием ЛИППС и объясняется в рамках обобщенной модели Бруггемана, учитывающей чередование внутри ЛИППС аморфных и кристаллизованных областей.

4. Различие удельной проводимости в температурном диапазоне 200 – 400 К при приложении постоянного тока в плоскости тонких пленок GST225, подвергшихся ФЛО при растровом перемещении луча, в направлении вдоль полос сканирования на 1 – 5 порядков выше данной величины для ортогонального направления за счет формирования кристаллизованных каналов с высокой электропроводностью вдоль полосы сканирования лазерным лучом и наличием аморфных областей с низкой электропроводностью по ее краям.

**Достоверность и обоснованность результатов** обеспечивается их воспроизводимостью и согласованностью при использовании взаимодополняющих друг друга экспериментальных методов и расчетных моделей, таких как растровая электронная, атомно-силовая и оптическая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская дифрактометрия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, инфракрасная фурье-спектроскопия, измерение температурных характеристик проводимости, моделирование в рамках теории Сайпа–Друде–Бонзе, двухтемпературной модели и обобщенной модели Бруггемана.

### **Апробация работы**

Изложенные в диссертации научные результаты представлены в 15 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях по физике полупроводников, спектроскопии и лазерным технологиям: международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (Москва,

Россия, 2019, 2020, 2021); международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2019); международная конференция по сверхбыстрым оптическим наукам «UltrafastLight» (Москва, Россия, 2019, 2020, 2021); международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2020, 2021); международный симпозиум «Fundamentals of laser-assisted micro and nanotechnologies (FLAMN)» (Санкт-Петербург, Россия, 2019); европейская конференция по новым материалам для фотоники, оптоэлектроники и электроники «SPb-POEM» (Санкт-Петербург, Россия, 2021); международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2021); всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, Россия, 2021); международная конференция по передовым лазерным технологиям «ALT» (Москва, Россия, 2021); азиатская школа-конференция по физике и технологии наноструктурных материалов «ASCO-NANOMAT» (Владивосток, Россия, 2022).

### **Публикации**

По результатам диссертации опубликована 21 работа общим объемом 5.7 п.л.: 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности «Физика полупроводников» и физико-математическим наукам (объемом 3.2 п.л.), 1 статья в рецензируемом научном журнале издательства MDPI (объемом 1.0 п.л.) и 15 тезисов докладов (объемом 1.5 п.л.). Статьи автора отмечены буквой «А» перед ссылкой.

**Личный вклад автора.** Формулирование темы диссертации, обоснование задач исследования, планирование работы и анализ полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Автор лично провел эксперименты по ФЛЮ аморфных тонких пленок GST225 в различных режимах, а также измерил спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и получил

изображения образцов методом оптической микроскопии (ОМ). Электрофизические измерения, получение данных методами атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), инфракрасной фурье-спектроскопии получены автором диссертации с соавторами опубликованных работ при его непосредственном участии в экспериментах. Интерпретация всех полученных экспериментальных данных и моделирование в рамках теории Сайпа–Друде–Бонзе, двухтемпературной модели и обобщенной модели Бруггемана выполнены автором лично.

Личный вклад автора в работы [А1–А6], опубликованные по теме диссертации заключается следующем:

[А1] – подготовка рукописи статьи, проведение экспериментов по ФЛО аморфных тонких пленок GST225, измерение и анализ спектров КРС и оптического отражения, температурных характеристик проводимости; а также анализ данных ОМ и РЭМ.

[А2] – подготовка рукописи статьи, проведение экспериментов по ФЛО аморфных тонких пленок GST225, получение изображений облученных образцов методом ОМ, измерение спектров КРС и моделирование динамики лазерно-индуцированного нагрева в рамках двухтемпературной модели.

[А3] – подготовка рукописи статьи, проведение экспериментов по ФЛО аморфных тонких пленок GST225, измерение спектров КРС, анализ данных РЭМ и АСМ, расчет концентраций носителей заряда при фемтосекундном лазерном воздействии и периодов сформированных ЛИППС.

[А4] – подготовка рукописи статьи, проведение экспериментов по ФЛО аморфных тонких пленок GST225, измерение спектров КРС, анализ данных РЭМ и ЭДРС, моделирование динамики лазерно-индуцированного нагрева в рамках двухтемпературной модели.

[А5] – подготовка рукописи статьи, проведение экспериментов по ФЛО многослойных тонкопленочных структур a-Si:H/a-Ge:H, измерение и анализ спектров КРС.

[Аб] – подготовка рукописи статьи, проведение экспериментов по ФЛЮ аморфных тонких пленок GST225, измерение и анализ спектров КРС, анализ данных РЭМ и АСМ, моделирование процессов формирования ЛИППС в рамках теории Сайпа–Друде–Бонзе.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, в котором обосновываются актуальность, новизна и практическая ценность полученных результатов, сведения об их достоверности и апробации; основной части, состоящей из четырех глав, в которых изложено содержание диссертации; заключения, содержащего основные результаты и выводы; раздела со списком сокращений и условных обозначений; раздела с благодарностями и списка литературы.

Общий объем работы составляет 125 страниц машинописного текста, 37 рисунков, 4 таблицы, 53 формул и 119 цитируемых работ.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Первая глава является обзором литературы, посвященным описанию основных свойств и применений халькогенидного полупроводника GST225, а также ФЛО тонких пленок на основе данного соединения. Описаны структурные, электрофизические и оптические свойства GST225, вследствие которых данный материал востребован для разработки устройств энергонезависимой памяти и перестраиваемой нанофотоники. Проведен анализ быстрых фазовых переходов и формирования поверхностных периодических структур в результате фемтосекундной лазерной модификации тонких пленок GST225.

### 1.1 Применения халькогенидного полупроводника $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

#### 1.1.1 Энергонезависимая память

Халькогенидный полупроводник GST225 востребован учеными и технологами в роли базового материала для устройств энергонезависимой памяти с возможностью перезаписи ввиду значительного контраста между электрофизическими и оптическими свойствами аморфной и кристаллической фазы и обратимости переходов из одной фазы в другую [1]. Как правило, обратимые фазовые переходы реализуются в результате воздействия электрического или оптического импульса.

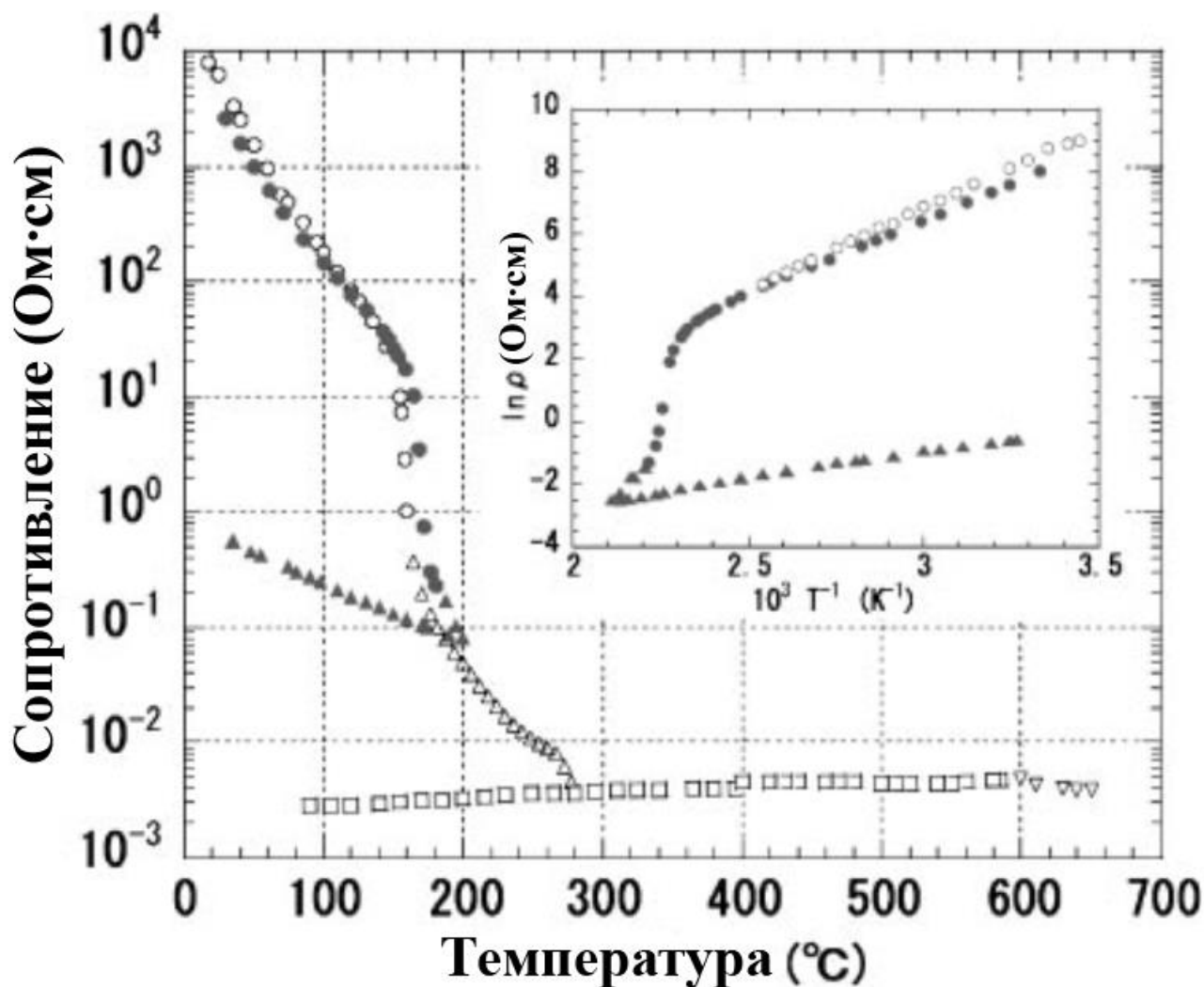
Для применения в устройствах энергонезависимой и перезаписываемой памяти материалы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), к которым относится GST225, обязательно должны удовлетворять следующим требованиям [2]:

- в обычных условиях материал существует в аморфной и кристаллической фазах;
- при комнатной температуре материал кристаллизуется в течение десятков лет, а при записи – не более нескольких десятков наносекунд;

- контраст между электрофизическими и оптическими свойствами аморфной и кристаллической фазы достаточно высок и дает возможность разделить логические «0» и «1»;
- материал выдерживает большое количество циклов перезаписи.

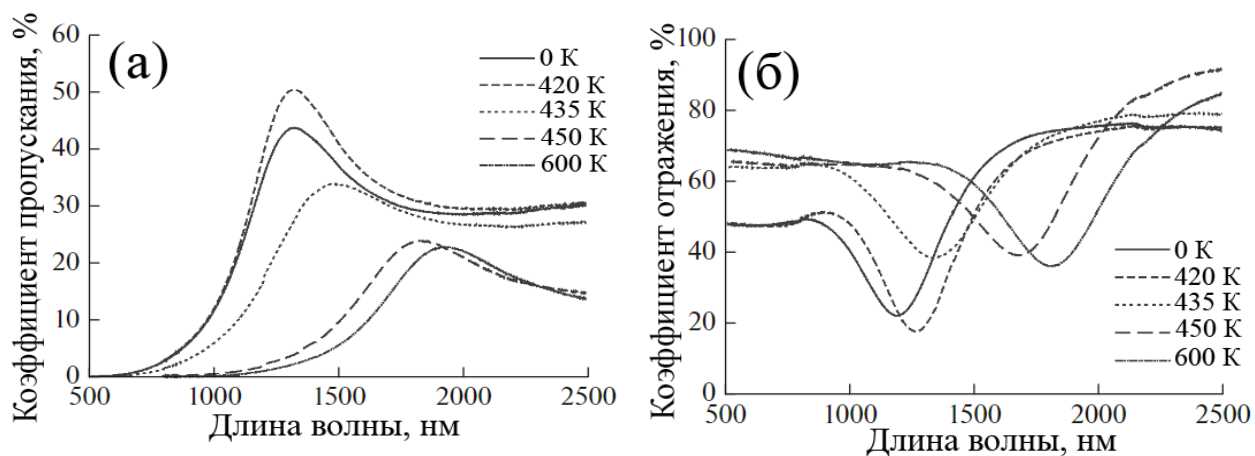
Рассматриваемый нами халькогенидный полупроводник GST225 удовлетворяет данным условиям [3]. В частности, количество циклов перезаписи достигает значений  $10^5$ – $10^{13}$ . При резистивном отжиге время фазового переключения составляет 50–100 нс, в то время как при оптической накачке эта величина будет зависеть от длительности лазерного импульса [4].

Помимо этого, аморфная и кристаллическая фазы GST225 обладают значительным контрастом электрофизических и оптических свойств. На примере тонких пленок с толщинами 110 и 510 нм показано, что аморфный GST225 характеризуется удельным сопротивлением  $1$ – $10^4$  Ом·см в температурном диапазоне 270–470 К (рис. 1.1) [5]. В то же время сопротивление кристаллического GST225 составило  $10^{-3}$ – $1$  Ом·см при аналогичных температурах. Таким образом, возможно четко разделить логические «0» и «1» в устройствах электрической фазовой памяти на основе GST225.



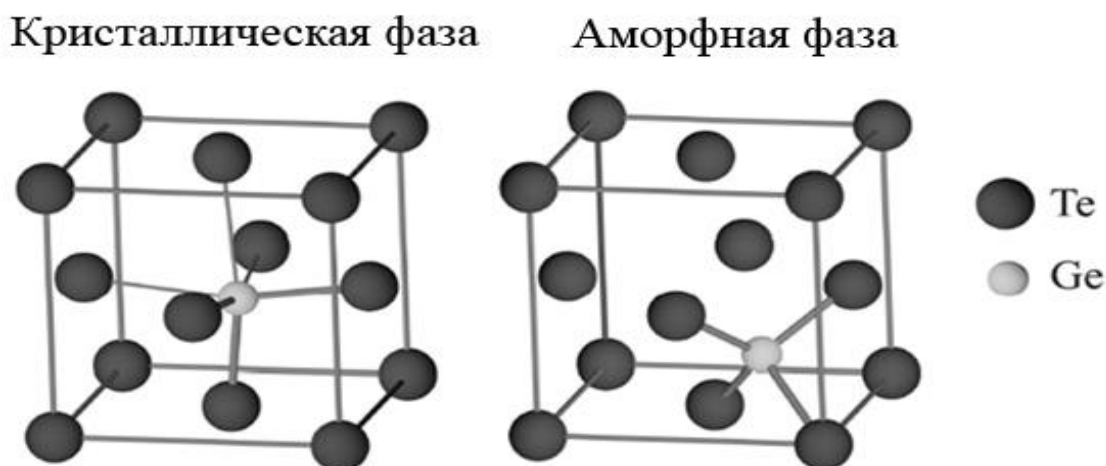
**Рисунок 1.1.** Температурные зависимости удельного сопротивления аморфных и кристаллических тонких пленок GST225 с толщами 110 (незакрашенные символы) и 510 нм (закрашенные символы). (●, ○) – аморфная фаза, (▲, △) – гранецентрированная кристаллическая фаза, (□) – гексагональная фаза [5].

Также наблюдается контраст оптических свойств на примере тонкой пленки GST225 толщиной 130 нм [6]. В спектральном диапазоне 500–2500 нм разница между коэффициентами пропускания аморфной и кристаллической фазы варьируется в пределах значений 0.1–0.5 (рис. 1.2а). В свою очередь, аналогичный контраст для коэффициента отражения составляет 0.3–0.4 (рис. 1.2б). Данные особенности оптических свойств GST225 активно используется в технологиях перезаписываемой и энергонезависимой памяти типа DVD–RW.



**Рисунок 1.2.** Спектры пропускания (а) и отражения (б) в видимом и ближнем ИК диапазонах аморфных тонких пленок GST225 (0 К) и пленок, подвергшихся термическому отжигу при различных температурах [6].

Наблюдаемый контраст между физическими свойствами аморфного и кристаллического GST225 обычно объясняют различием в длине и типе межатомных связей [3]. Согласно данным рентгеновской спектроскопии, длины связей Ge–Te и Sb–Te в аморфном GST225 имеют значения 2.61 Å и 2.85 Å, соответственно (рис. 1.3). В свою очередь, значение ширины запрещенной зоны у аморфной фазы составляет около 0.7–0.8 эВ.



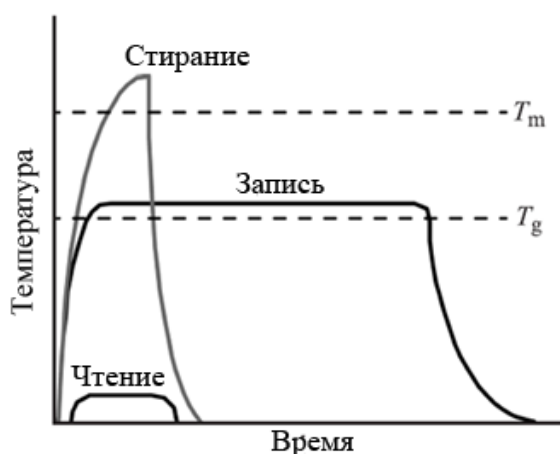
**Рисунок 1.3.** Структура решетки в аморфном и кристаллическом GeTe<sub>4</sub> [2].

При анализе же структурных особенностей кристаллического GST225 необходимо учесть, что данная фаза имеет две модификации решетки – гранецентрованная кубическая (ГЦК) и гексагональная. Переход из аморфной фазы



в ГЦК кристаллическую происходит при нагреве до температуры около 410 К. ГЦК фаза имеет решетку типа NaCl (поваренная соль). Длины связей Ge–Te равны 2.83 Å и 3.2 Å, а аналогичная величина для Sb–Te равна 2.91 Å и 3.2 Å. В частности, метастабильность ГЦК кристаллической фазы GST225 объясняется малым отличием с длинами связи в аморфной фазе. Помимо этого, ширина запрещенной зоны в ГЦК модификации GST225 составляет 0.5 эВ. Если же говорить о гексагональной кристаллической фазе GST225, то ее формирование происходит при нагреве до температуры около 580 К. Ширина запрещенной зоны обладает близким к ГЦК фазы значением.

Запись информации в устройствах энергонезависимой фазы реализуется с помощью нагрева аморфного GST225 выше температуры кристаллизации (рис. 1.4). К тому же GST225 демонстрирует высокую скорость кристаллизации. В то же время стирание информации происходит за счет аморфизации кристаллического GST225. Для осуществления такого фазового перехода необходимо охладить расплав за несколько десятков наносекунд, то есть скорость охлаждения должна быть около  $10^{10}$  К/с. Дополнительно в работе [7] было показано, что на процессы аморфизации оказывают влияние толщина тонкой пленки и тип подложки.



**Рисунок 1.4.** Принцип записи и стирания информации в устройствах хранения памяти на основе GST225 [2].

### *1.1.2 Перестраиваемая нанофотоника*

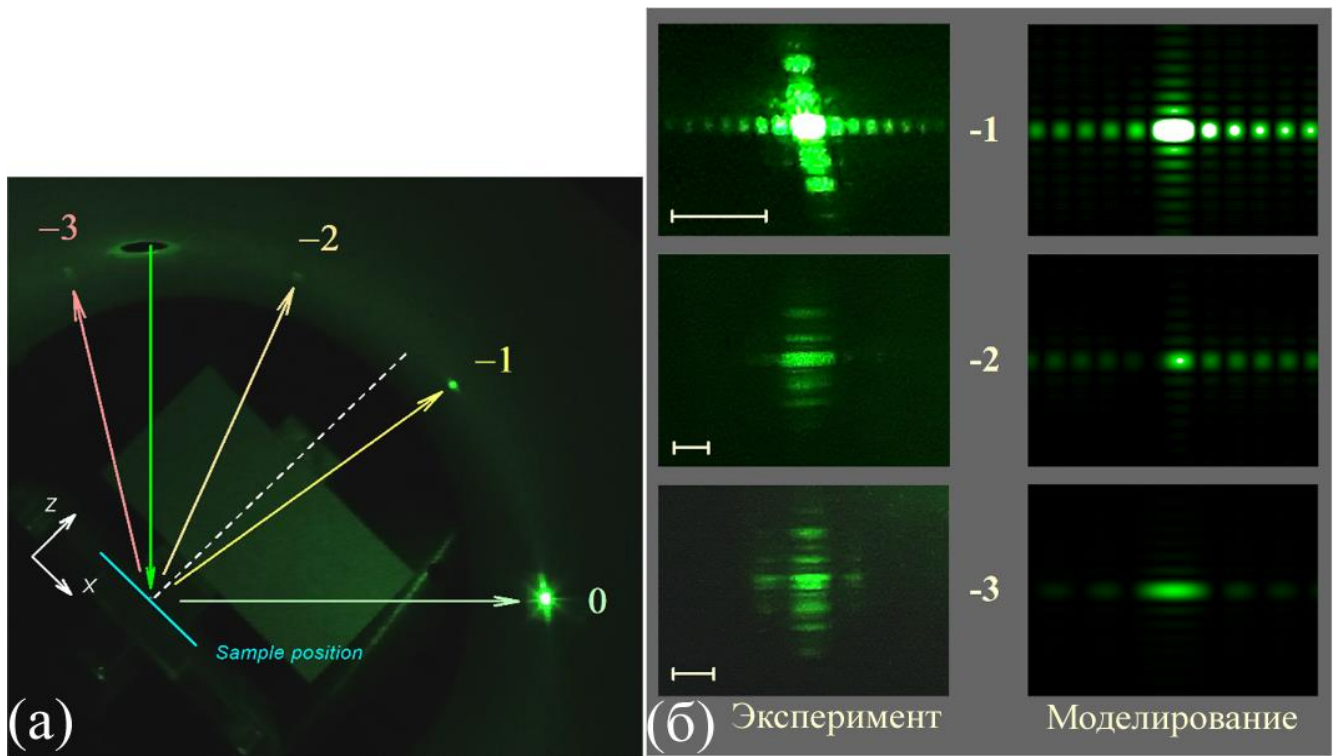
Помимо приложений фазовой памяти, тонкие пленки GST225 активно востребованы в разработке новых и эффективных устройств нанофотоники [1]. Данные возможности также обусловлены значительным контрастом между оптическими свойствами аморфной и кристаллической фазы GST225 в ближнем и среднем ИК-диапазонах [6] и многократными обратимыми фазовыми переключениями путем резистивного нагрева или оптической накачки. В результате возможно быстрое и многократное изменение спектров пропускания и отражения за счет изменения дисперсии действительной и мнимой частей показателя преломления GST225 в аморфной и кристаллической фазах. Дополнительно возможность формирования промежуточных состояний с различной степенью кристалличности позволяет обеспечить многоуровневое изменение перечисленных параметров устройств так называемой перестраиваемой или реконфигурируемой фотоники.

Ввиду того, что значительное количество исследований GST225 посвящено тонким микро- и наноструктурированным пленкам на основе данного материала, можно отдельно выделить применение таких систем в качестве метаматериалов и метаповерхностей. Так, в работе [9] метаповерхности на основе одномерных нанорешеток из GST225 демонстрируют пятикратное изменение показателей оптического отражения и пропускания в диапазоне 1000–1800 нм в результате фазового переключения. Более того, максимум оптического отражения и минимум оптического пропускания, соответственно, перемещается в длинноволновую область при увеличении периода нанорешеток от 750 нм до 950 нм. В то же время для метаповерхностей на основе двумерных нанорешеток с периодом около 900 нм в аналогичном рабочем диапазоне наблюдается семикратный контраст вследствие фазового переключения [10]. На практике подобные метаповерхности можно использовать в роли поляризационных фильтров [11], металинз [12], оптических модуляторов [13] и дифракционных решеток [14].

Еще одним перспективным направлением применения GST225 в нанофотонике служит создание полностью оптических нейроморфных систем [15], когда

возможно создать систему на основе фотонных синапсов и нейронов. Данные устройства подобны биологическим системам, вследствие чего их можно эффективно использовать в задачах нейроморфных вычислений, распознавания речи, искусственного зрения, и машинного обучения. Создание многоуровневых состояний, низкое энергопотребление, высокая скорость работы и перспективы дальнейшей миниатюризации является серьезными преимуществами нейроморфных систем на основе GST225 перед существующими сегодня аналогами на базе мемристоров.

Среди используемых в настоящее время способов управления устройствами перестраиваемой фотоники важно выделить ФЛО тонких пленок GST225 [16]. По сравнению с изменением фазового состояния за счет резистивного нагрева или воздействия непрерывным лазерным излучением эффективность и локализация нагрева тонкой пленки в результате обработки ультракороткими лазерными импульсами существенно выше [16]. В частности, в данной работе показано создание таким образом дифракционных решеток с периодом 1 мкм. Для длины волны возбуждения 532 нм наблюдается дифракция с 1, 2 и 3 порядком (рис. 1.5). Подобное изменение оптических свойств аморфных тонких пленок GST225 в результате ФЛО обусловлено формированием периодических полос в аморфной и кристаллической фазах, формирующих ЛИППС. Подробнее о механизмах возникновения таких структур будет написано ниже в разделе 1.3.2.



**Рисунок 1.5.** Фотография эксперимента с дифракционной решеткой на основе лазерно-модифицированной пленки GST225 (а). Наблюдаемые экспериментально, а также вычисленные порядки дифракции (б) [16].

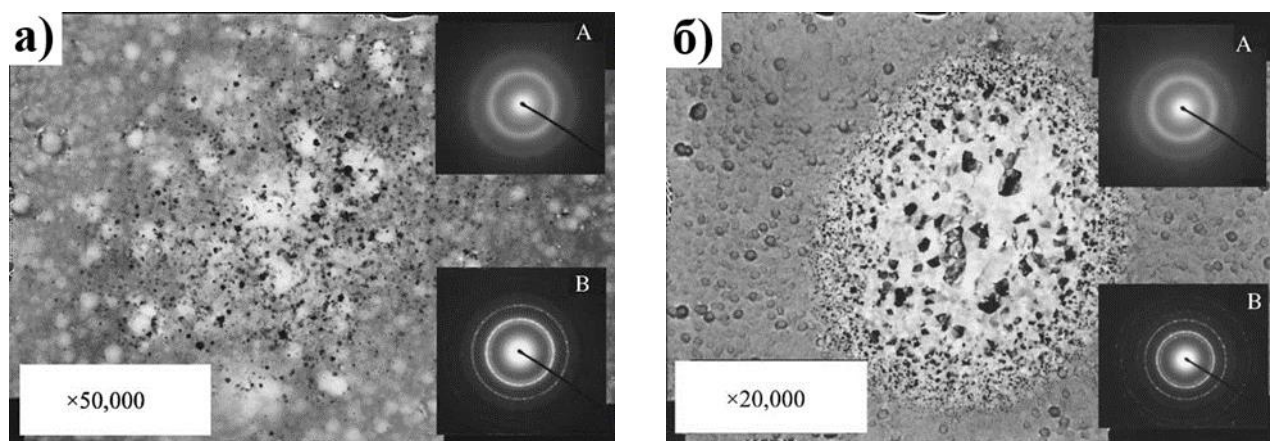
## 1.2 Фемтосекундная лазерная модификация тонких пленок на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Как было сказано выше, тонкие пленки на основе GST225 активно используются для создания компактных устройств фазовой памяти и перестраиваемой нанофотоники. Облучение фемтосекундными лазерными импульсами является мощным инструментом для изготовления таких устройств и управления ими. Речь идет не только о сверхбыстрых фазовых переходах, но и изменении морфологии поверхности, что позволяет существенно расширить возможности применения тонкопленочных микро- и наноструктур на основе GST225 [16–24].

### 1.2.1 Фазовые переходы в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$

Свойства тонких пленок после ФЛО и механизмы индуцированных процессов обычно зависят от длины волны излучения, плотности энергии, длительности и числа импульсов [17].

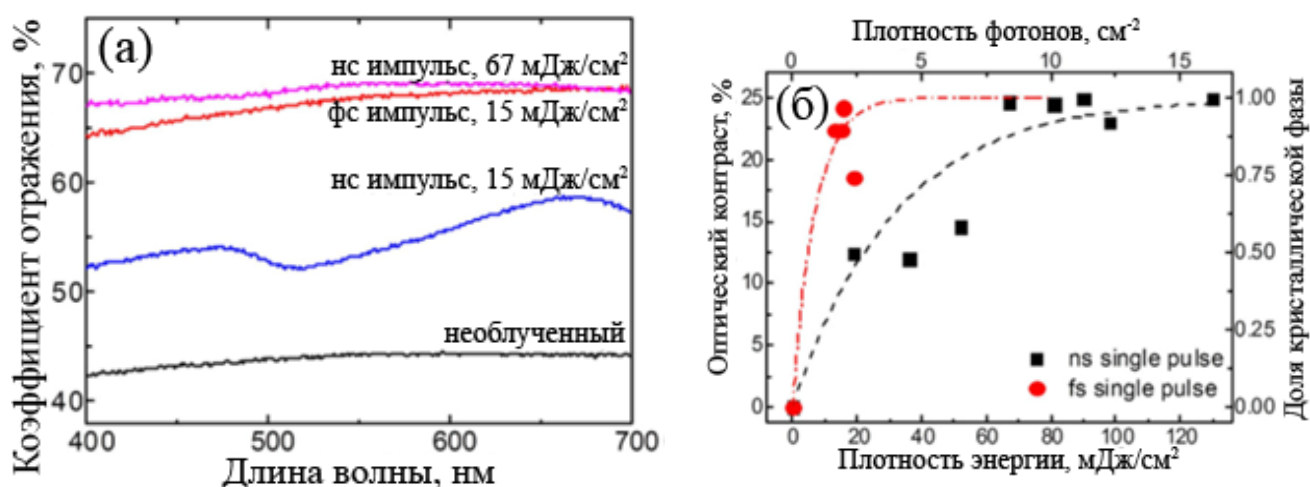
Прежде всего вызывает интерес кристаллизация аморфного GST225 при облучении одиночными фемтосекундными лазерными импульсами [18,19]. На рисунке 1.6 представлены типичные виды закристаллизованных областей изначально аморфной тонкой пленки GST225 толщиной 50 нм на медной подложке, подвергшейся ФЛО импульсами длительностью 120 фс и с длиной волны 800 нм. После воздействия импульсом с плотностью энергии 17 мДж/см<sup>2</sup> наблюдается формирование мелких зерен по всей облученной области (рис. 1.6а). В свою очередь, данные электронной дифракции свидетельствуют о формировании ГЦК структуры кристаллического GST225. Увеличение плотности энергии до значения 21 мДж/см<sup>2</sup> приводит к появлению кристаллических зерен с более крупными размерами в центре облученного пятна (рис. 1.6б).



**Рисунок 1.6.** Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, и данные электронной дифракции областей после ФЛО импульсами с плотностями энергии 17 (а) и 21 (б) мДж/см<sup>2</sup> [18].

В работе [20] похожие исследования были проведены с аморфными тонкими пленками GST225 толщиной 90 нм на кварцевых подложках. Образцы подверглись

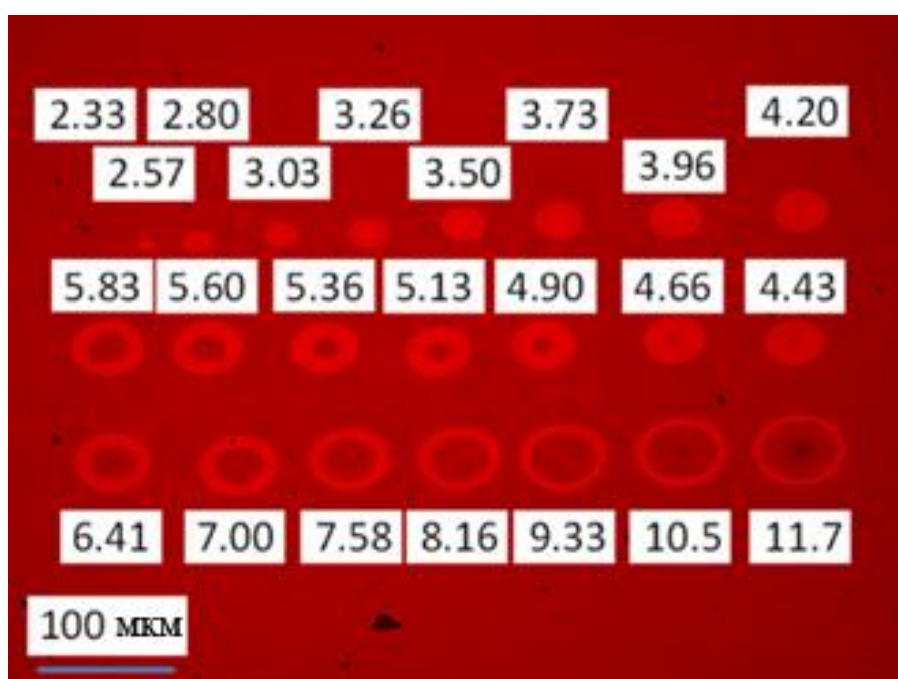
облучению одиночными импульсами с длительностями 500 фс и 20 нс и длиной волны 248 нм. Спектры отражения (рис. 1.7) соответствуют лазерно-индуцированной кристаллизации, выражающейся в увеличении коэффициента отражения, а также увеличению доли кристаллической фазы с ростом плотности энергии. При этом использование фемтосекундных лазерных импульсов позволяет кристаллизовать пленку при значительно меньших плотностях энергии по сравнению с облучением наносекундными импульсами.



**Рисунок 1.7.** Спектры отражения исходных и облученных пленок GST225 (а), зависимость оптического контраста по коэффициенту отражения на длине волны 650 нм от плотности энергии лазерных импульсов (б) [20].

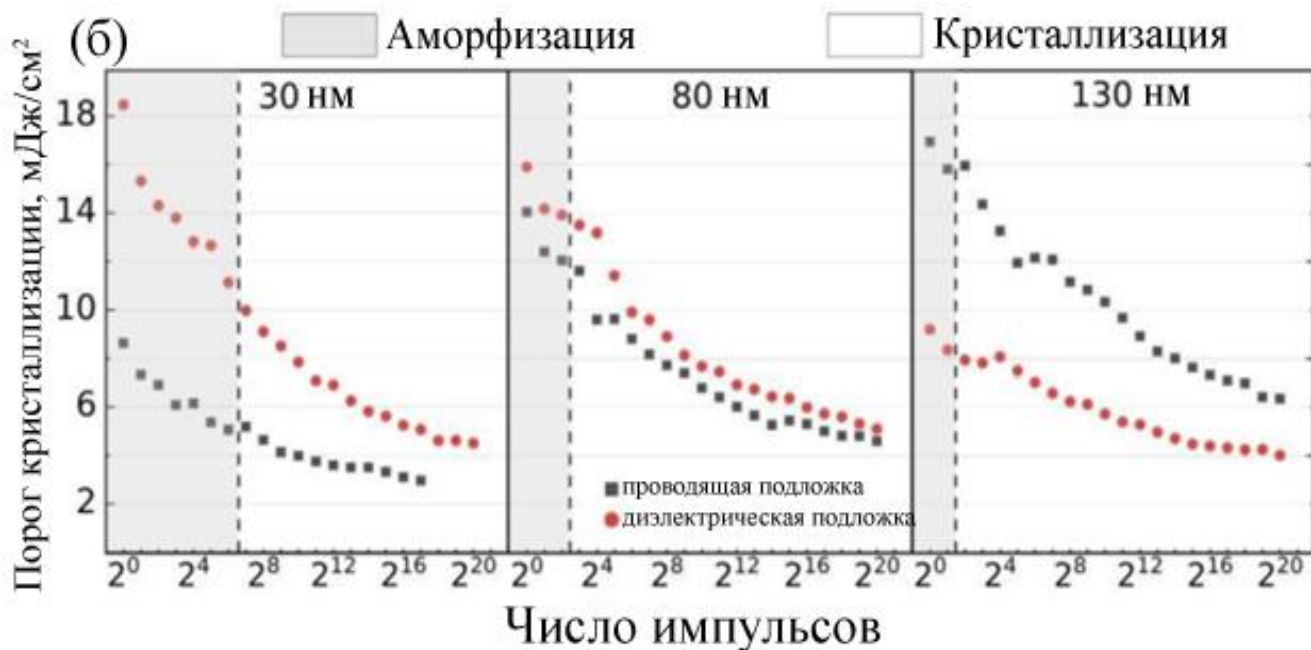
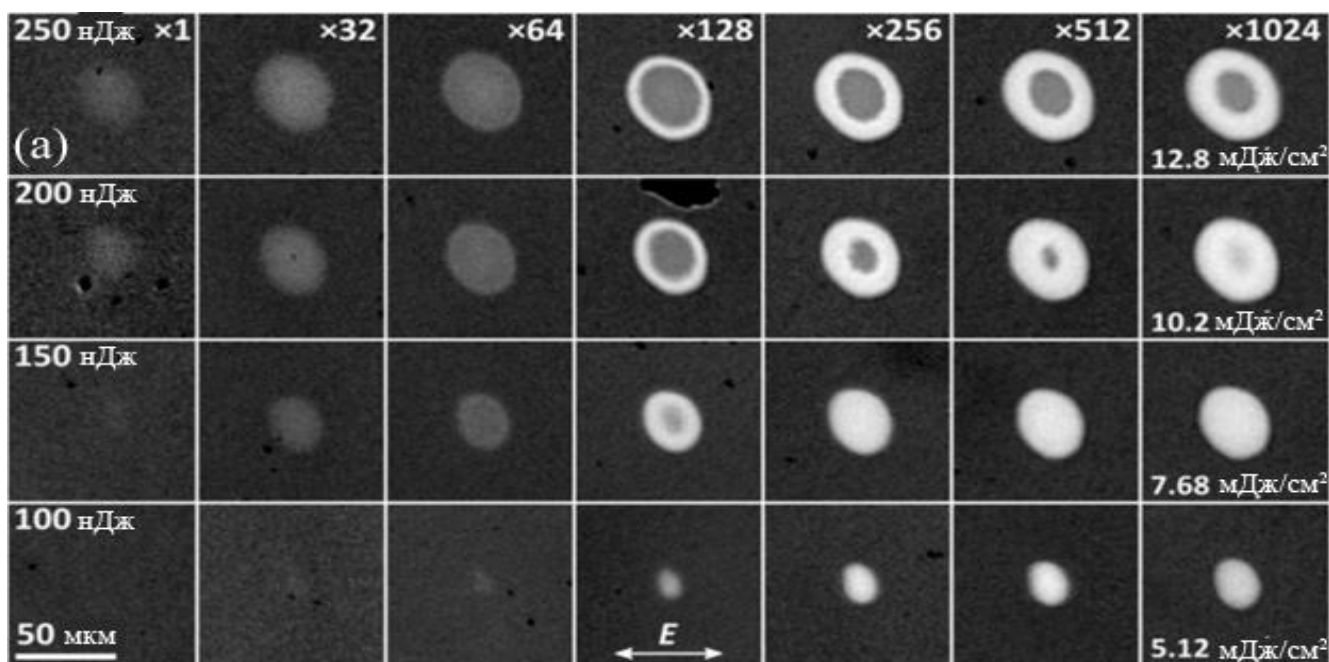
Часть работ по теме посвящена многоимпульсной кристаллизации аморфного GST225 вследствие фемтосекундного лазерного облучения. В работе [21] образцы тонких пленок с толщиной 20 нм на многослойной подложке ZnS:SiO<sub>2</sub> подверглись воздействию лазерными импульсами с длительностью 85 фс и длиной волны 800 нм. Плотность энергии и число импульсов варьировались в пределах 2–47 мДж/см<sup>2</sup> и 1–2000 соответственно (см. пример на рис. 1.8). Анализ данных оптической микроскопии и спектров отражения показал, что для кристаллизации облучаемой области исследуемых образцов необходимо более 200 лазерных импульсов при плотности энергии менее 17 мДж/см<sup>2</sup>. При плотности энергии в пределах 4.66–9.33 мДж/см<sup>2</sup> в центре пятен начинает наблюдаться реаморфизация.

Существует несколько гипотез, которые могут объяснить механизм аморфизации GST225. Первая связана с метастабильностью ГЦК структуры кристаллического GST225 [7]. Такая особенность вызвана тем, что расположение атомов в данном типе кристаллической фазы является схожим с аморфной фазой. Вторая же гипотеза основана на предположении о сверхбыстром охлаждении расплавленного материала вследствие значительной отдачи тепла из тонкой пленки в подложку [26]. При бóльших же значениях плотности энергии используемого излучения наблюдается вынос (абляция) вещества с подложки.



**Рисунок 1.8.** Данные ОМ для областей, облученных при числе импульсов 2000 и плотности энергии 2.3–11.7 мДж/см<sup>2</sup>, отмеченной на рисунке цифрами. Круги и кольца соответствуют областям кристаллизации, темные пятна при больших интенсивностях – абляции пленки [21].

В работе [22] подробно исследовали влияние толщины пленок в пределах 30–130 нм и типа подложек (проводящие и диэлектрические) на процессы кристаллизации аморфного GST225 (рис. 1.9а). Для облучения использовались лазерные импульсы с длительностью 185 фс и длиной волны 1030 нм.



**Рисунок 1.9.** Данные ОМ для облученных тонких пленок GST225 толщиной 30 нм на проводящей подложке (а). Зависимость порога кристаллизации от времени экспозиции для различных образцов GST225 (б) [22].

В случае образцов с толщиной 130 нм порог кристаллизации меньше при диэлектрической подложке (рис. 1.9 б). Такую особенность можно объяснить слабой теплопроводностью SiO<sub>2</sub>, которая препятствует переносу тепла из тонкой пленки в подложку. В это же время для пленок с толщиной 30 нм, напротив, кристаллизации GST225 способствует проводящая (W/TiN/SiO<sub>2</sub>/c-Si) подложка с



более высокой отражательной способностью по сравнению с диэлектрической. В данном случае важна также относительно малая толщина пленки GST225, когда потери падающего света на поглощение невелики и значительный вклад в нагрев дает именно отраженное от подложки излучение.

Таким образом, ФЛЮ является перспективным методом модификации тонких пленок GST225 и открывает широкие перспективы по созданию устройств оптической памяти на основе данного материала, поскольку подбор плотности энергии и числа лазерных импульсов позволяет не только кристаллизовать вещество (запись информации), но реаморфизовать (стирание с возможностью перезаписи). Излучение в ближнем инфракрасном диапазоне представляется оптимальным для облучения ввиду прозрачности GST225 в нем [6]. Также такие обратимые фазовые переходы являются достаточно быстрыми и могут характеризоваться временами порядка 100 пс, о чем будет сказано ниже в разделе 1.3.1.

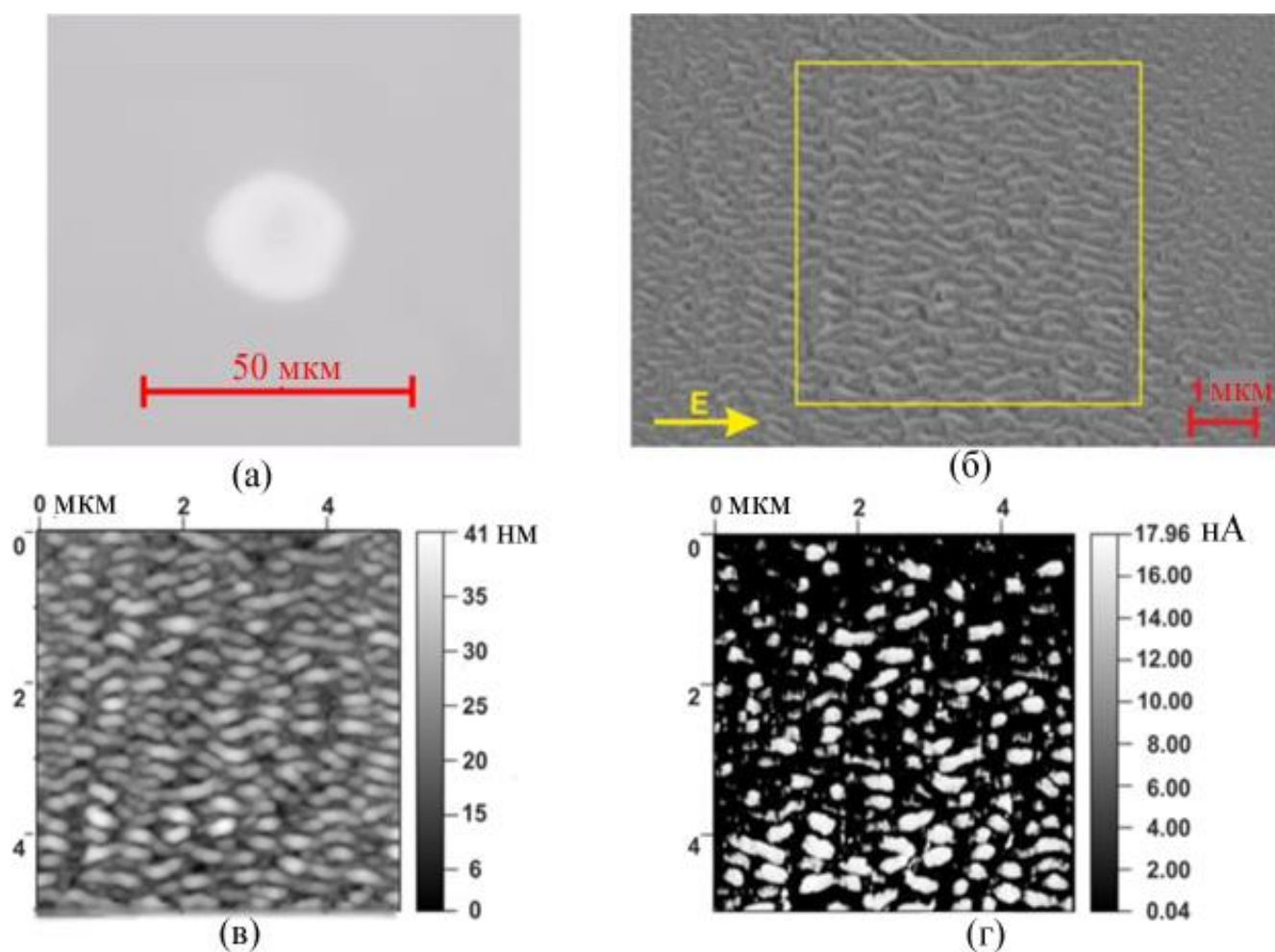
### *1.2.2 Формирование ЛИППС на основе $Ge_2Sb_2Te_5$*

Как было сказано ранее, фемтосекундное лазерное облучение может приводить не только к фазовым переходам, но и модификации морфологии поверхности. В частности, при определенных режимах обработки наблюдается формирование ЛИППС [27]. Их появление, как правило, принято связывать с возбуждением поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) вследствие фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда и рассеяния воздействующего излучения на неоднородной поверхности [28], либо с проявлением гидродинамических эффектов и самоорганизацией в расплавленном приповерхностном слое [29]. В первом случае интерференция ПЭВ с падающим излучением приводит к возникновению стоячей волны и периодической модуляции рельефа при абляции поверхности в поле этой волны. Такие решетки в зависимости от их структурных параметров возможно классифицировать как «нормальные» (с периодом, близким к длине волны воздействующего излучения, и

ориентацией, ортогональной к поляризации излучения) и «аномальные» (с субволновым периодом и сонаправленной с поляризацией излучения ориентацией). Во втором случае существенную роль в формировании ЛИППС играют такие процессы переноса вещества в расплаве, как конвекция Марангони.

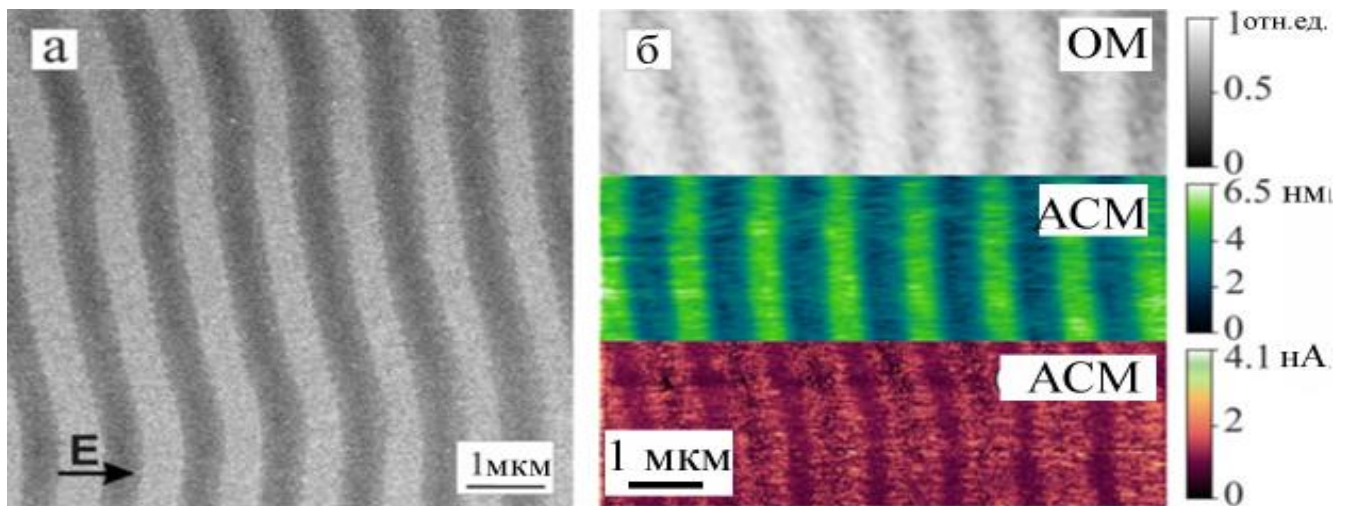
Наличие ЛИППС на поверхности аморфных полупроводников может способствовать проявлению не только дифракции [16], но и анизотропии оптических свойств облученной поверхности, что открывает широкие возможности записи и считывания данных поляризованным светом [30] направление ЛИППС и величина двулучепреломления в них обеспечивают дополнительные степени свободы при кодировании информации.

К настоящему времени опубликован ряд работ по формированию ЛИППС в GST225 с помощью фемтосекундных лазерных импульсов. Так, формирование ЛИППС с помощью облучения аморфных тонких пленок из данного материала с толщиной 130 нм, нанесенных на подложки W/TiN/SiO<sub>2</sub>/c-Si с проводящим подслоем, лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и длительностью 600 фс было продемонстрировано в работе [23]. Данные оптической (ОМ), атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии (рис. 1.10) свидетельствуют о формировании «нормальных» решеток с периодом около 515 нм при плотности энергии 80 мДж/см<sup>2</sup> и числе импульсов больше 100. В то же время при плотности энергии 2 мДж/см<sup>2</sup> и числе импульсов больше 10 000 наблюдается образование «аномальных» решеток с периодом около 200–250 нм.



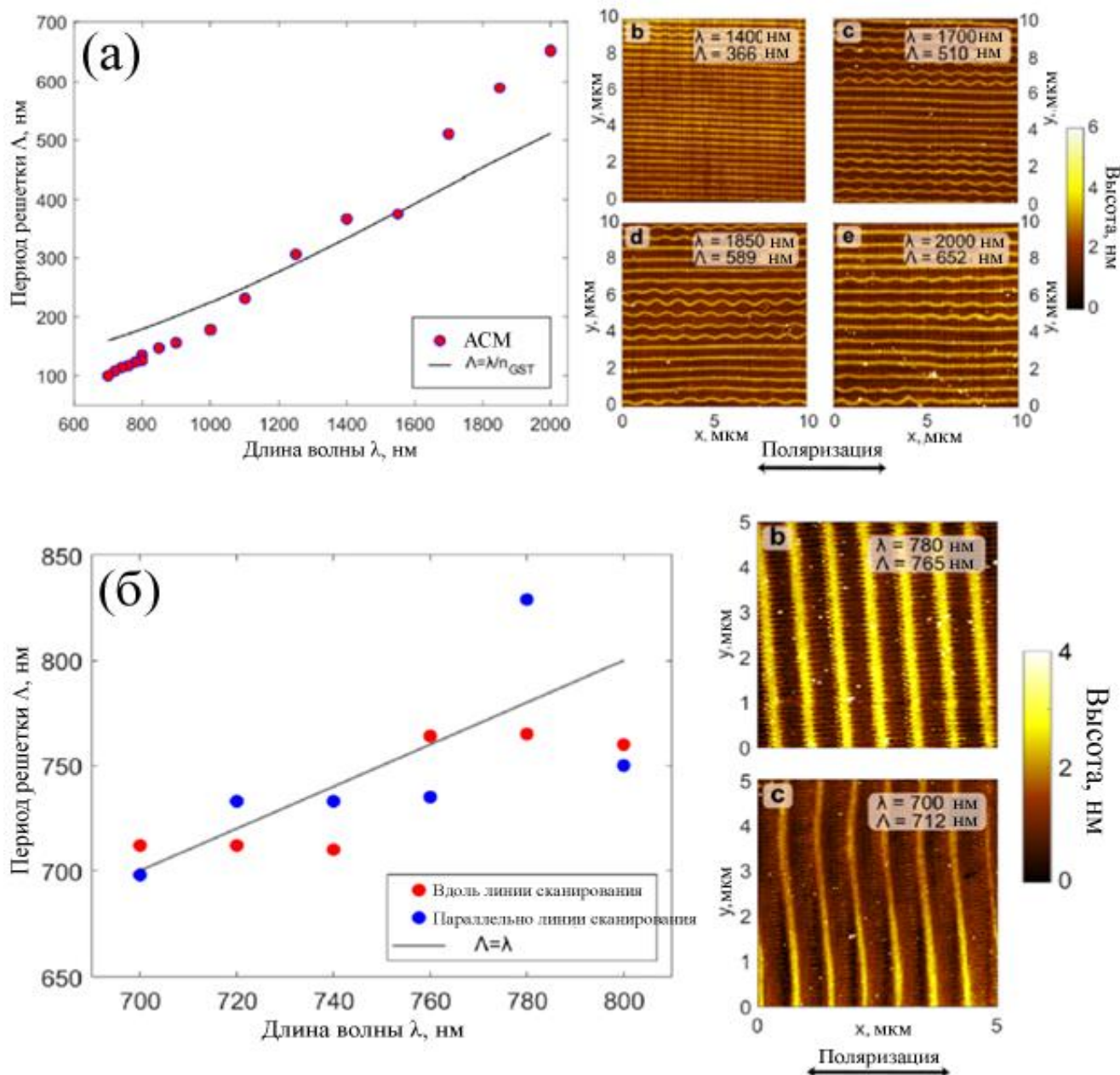
**Рисунок 1.10.** Данные ОМ (а), РЭМ (б) и АСМ (в, г) для пленок GST225, облученных 10 000 импульсами при плотности энергии 5 мДж/см<sup>2</sup> [23].

Смена длины волны на значение 1030 нм при аналогичных условиях эксперимента привела к тому, что было зафиксировано образование исключительно «нормальных» решеток с волновым периодом (рис. 1.11) [24]. Помимо этого, аппроксимация зависимости плотности энергии от числа импульсов показала, что для формирования ЛИППС необходимо малое число импульсов ( $\sim 10^4$ ) при больших плотностях энергии (5.8 мДж/см<sup>2</sup>). Также сопоставление изображений ОМ, а также АСМ в обычном и проводящем режимах указывают на то, что в ЛИППС наблюдается внутреннее чередование аморфной и кристаллической фаз. Вероятно, периодическое формирование кристаллической фазы соответствует максимумам интенсивности лазерного излучения при его интерференции с ПЭВ.



**Рисунок 1.11.** Изображения РЭМ (а), а также ОМ, АСМ и АСМ в проводящем режиме (б) поверхности, облученные 5 000 импульсами при плотности энергии 3.6 мДж/см<sup>2</sup> [24].

В работе [31] исследовано формирование ЛИППС в аморфных тонких пленках GST225 с толщинами 50 и 100 нм на сапфировых подложках в результате облучения импульсами с длительностью 290 фс. Изменение длины волны структурирующего излучения в пределах 700–2000 нм было реализовано с помощью параметрической генерации света. Для длин волн 700–1250 нм скорость сканирования составила 15–20 мкм/с, а для 1400–2000 нм – 200–400 мкм/с. Методики АСМ и ОМ выявили следующие основные закономерности. При использовании структурирующего излучения с длинами волн в диапазоне 800–2000 нм возможно образование «аномальных» решеток с субволновым периодом (рис. 1.12а). В случае же применения лазерного излучения с длинами волн 700–800 нм наблюдается преимущественно формирование «нормальных» решеток с волновым периодом (рис. 1.12б). Интересным результатом представляется появление двумерных ЛИППС при облучении лазерными импульсами на длине волны 760 нм (рис. 1.12б, изображение справа вверху). Данные просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции и в этой работе свидетельствуют о том, что ЛИППС на основе GST225 представляют из себя также чередующиеся аморфные и кристаллические полосы.



**Рисунок 1.12.** Зависимости периода «аномальных» (а) и «нормальных» (б) решеток на основе GST225 от длины волны структурирующего излучения (слева), их АСМ-изображения (справа) [31].

Таким образом, к настоящему времени продемонстрирована возможность формирования ЛИППС в тонких пленках на основе GST225, а также зависимость их структурных свойств от параметров облучения. Тем не менее, полученные результаты в целом носят эмпирический характер без детального объяснения и моделирования изменения периодов и ориентаций поверхностных решеток при

варьировании плотностей энергии и числа фемтосекундных лазерных импульсов. По всей видимости, наблюдаемые изменения могут быть связаны как с изменением оптических свойств вследствие интенсивной генерации свободных носителей заряда при интенсивном фотовозбуждении, так и различными термокапиллярными эффектами в случае плавления пленки GST225. Определенное влияние должен играть и материал подслоя непосредственно под этой пленкой с точки зрения его отражательной и поглощательной способности. Наблюдаемые в экспериментах процессы кристаллизации и аморфизации также требуют дополнительного рассмотрения и объяснения с точки зрения нахождения их взаимосвязей с механизмами формирования ЛИППС. Важными с практической точки зрения представляются нахождение, описание и объяснение электрофизических и оптических свойств ЛИППС в плоскости тонких пленок GST225 с учетом искусственной анизотропии, обусловленной наличием периодической модуляции в приповерхностном слое.

Для решения подобных задач рассмотрим основные теоретические подходы к описанию механизмов фемтосекундной лазерной модификации подобных систем.

### **1.3 Механизмы фемтосекундной лазерной модификации**

В рамках решаемых в данной диссертационной работе задач имеющиеся объяснения фемтосекундной лазерной модификации условно можно разделить на подходы к описанию фазовых переходов и формирования ЛИППС. Хотя, безусловно, описание модификации в целом подразумевает использование данных подходов в совокупности и во взаимосвязи.

### 1.3.1 Сверхбыстрые фазовые переходы

Взаимодействие импульсного лазерного излучения с металлами, полупроводниками и диэлектриками обычно описывается в рамках классического уравнения теплопроводности [32].

$$\rho c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = k_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} + S(z, t), \quad (1.1)$$

где  $T$  – температура,  $\rho$  – плотность вещества,  $c_l$  и  $k_l$  – теплоемкость и коэффициент теплопроводности решетки соответственно,  $S(z, t)$  – внешний источник нагрева.

Внешним тепловым источником в рамках настоящей диссертационной работы является импульсный лазер. Вследствие поглощения излучения происходит передача тепла колебаниям решетки твердого тела. Результат подобного воздействия зависит от плотности энергии лазерных импульсов. Неразрушающий нагрев происходит при повышении до температур, которые ниже температуры плавления. В частности, для аморфной фазы вещества это может сопровождаться переходом в кристаллическую фазу, и наоборот. При нагреве выше значения температуры плавления образуется расплав, который начинает застывать после воздействия лазерного импульса. В случае же превышения так называемой температуры абляции происходит вынос вещества с облучаемой области.

Появление и применение на практике фемтосекундных лазерных систем открыло новые перспективы в области лазерной модификации облучаемых материалов [33]. Связано это с возбуждением электронной подсистемы на временах до 1 пс. В металлах поглощение энергии происходит напрямую свободными электронами из-за их наличия. В полупроводниках и диэлектриках это возможно вследствие фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда. С одной стороны, мгновенно изменяются оптические свойства – наблюдается рост величин оптического отражения и поглощения. С другой стороны, электронная температура и решеточная на таких временах существенно различаются. Если фазовые переходы протекают на субпикосекундных временах, то они называются «нетермическими», поскольку происходят до термализации

электронного газа. На характерных временах 1–10 пс происходит электрон-фононная релаксация. Энергия от свободных носителей заряда передается колебаниям решетки, вследствие чего на больших временных масштабах становится возможным применение классического уравнения теплопроводности. Для описания динамики нагрева и сопутствующих фазовых переходов на более коротких временах необходимо использовать двухтемпературную модель, позволяющую рассчитывать электронную и решеточную температуры в определенный момент времени согласно системе уравнений [42, 43]:

$$\rho c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = k_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} - g(T_e - T_l) + S(z, t), \quad (1.2)$$

$$\rho c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = k_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} + g(T_e - T_l), \quad (1.3)$$

Где  $c_e$  и  $k_e$  – электронная теплоемкость и электронный коэффициент теплопроводности,  $g$  – постоянная электронно-решеточной релаксации, а  $T_e$  и  $T_l$  – электронная и решеточная температура, соответственно. Значения  $c_e$  и  $k_e$  зависят от определяемой из уравнения (2.2) концентрации свободных носителей заряда  $n_e(x, t)$  согласно формулам:

$$c_e = \frac{3}{2} k_b n_e, \quad (1.4)$$

$$k_e = \frac{8\pi k_b^2}{3\pi m^*} n_e T_e, \quad (1.5)$$

где  $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К. Постоянная электронно-решеточной релаксации определяется как:

$$g = \frac{c_e}{\tau_{e-h}}, \quad (1.6)$$

где  $\tau_{e-h}$  – время электронно-решеточной релаксации.

Необходимо отметить, что теоретические расчеты в рамках двухтемпературной модели являются альтернативой экспериментальной диагностике «зонд – накачка» [34]. Данная методика позволяет получить временную динамику изменения коэффициента отражения во время и после облучения сверхкоротким лазерным импульсом. Однако, ее техническая реализация зачастую представляется сложной, вследствие чего активно



используются вычислительные подходы к анализу взаимодействия излучения с веществом.

Применительно к фазовым переходам в тонких пленках GST225 вследствие ФЛЮ могут быть использованы как классическое уравнение теплопроводности, так и двухтемпературная модель. В первом случае расчеты получаются более приближенным, но требуют существенно меньшего объема и времени вычислений по сравнению со вторым случаем. В частности, результаты вычислений с помощью классического уравнения теплопроводности подтверждают наблюдаемую кристаллизацию облучаемой области при обработке лазерными импульсами с длительностью 80 фс, длиной волны 800 нм и плотностью энергии 2.33 мДж/см<sup>2</sup> [21].

В работе [35] экспериментально и теоретически проанализирована возможность кристаллизации аморфных тонких пленок GST225 при ФЛЮ импульсами с длиной волны 1030 нм, длительностью 185 фс и энергией 200–1200 нДж путем определения скорости нагрева и последующего охлаждения. Дополнительно учтено динамическое изменение оптических свойств аморфного GST225 вследствие генерации свободных носителей заряда, индуцированной воздействием сверхкороткими лазерными импульсами. На основании сравнения с экспериментальными данными была рассчитана диаграмма «время – температура – превращение» (TTT diagram, Time – Temperature – Transformation), что позволило определить диапазон скоростей охлаждения, при которых возможна кристаллизация. С использованием этих скоростей было рассчитано распределение кристаллической фракции в тонкой пленке. Авторы связывают лазерно-индуцированную кристаллизацию аморфных полупроводников с нуклеацией, основанной на двух процессах – формировании зародышей и последующем их росте. Как результат, образуются кристаллиты внутри аморфной матрицы. Механизм нуклеации считается стохастическим, и разделяется на поверхностную и объемную.

Как показано в работе [36], достаточное время для перехода из аморфной фазы в кристаллическую в результате фемтосекундного лазерного облучения

GST225 составляет 80 пс. При этом необходимо отметить, что для кристаллизации скорость охлаждения GST225 не должна превышать 300 К/нс. Результаты вычислений в работе [35] показывают, что скорость охлаждения находится в диапазоне 3.8–316 К/нс и в случае применения указанного критерия большая часть данного диапазона удовлетворяет необходимому требованию для осуществления кристаллизации.

В свою очередь, теоретический анализ фемтосекундной лазерной модификации аморфных тонких пленок GST225 с помощью двухтемпературной модели был проведен в работе [20]. Подтверждено, что лазерные импульсы с длиной волны 248 нм, длительностью 500 фс и плотностью энергии 19 мДж/см<sup>2</sup> способствуют нагреву решетки до температуры около 864 К, превышающую значение точки кристаллизации 413 К. Скорость охлаждения 150 К/нс также подтверждает кристаллизацию при используемых режимах облучения.

Влияние длительности импульсов в пределах от 70 ас до 15 нс во время лазерного облучения аморфных тонких пленок GST225 было детально изучено с помощью двухтемпературной модели в работе [36]. Учтено динамическое изменение оптических и тепловых свойств аморфного GST225 вследствие фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда. Было определено, что необходимое для кристаллизации аморфного GST225 время 80 пс не зависит от длительности лазерных импульсов.

Несмотря на хорошее согласие расчетов сверхбыстрой динамики нагрева и охлаждения тонких пленок GST225 фемтосекундными лазерными импульсами с полученными экспериментальными данными, в перечисленных вычислениях было учтено влияние не всех факторов и проведено моделирование не для всех основных типов фазовых переходов. В частности, не было учтено наличие двухфотонного поглощения в GST225 [37] для модифицирующего излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. Несмотря на наличие анализа лазерно-индуцированной кристаллизации отсутствуют работы по моделированию аморфизации, которая может происходить в уже закристаллизованной пленке при увеличении плотности энергии или числа лазерных импульсов.

### *1.3.2 Формирование поверхностных периодических структур*

Как было показано выше, при определенных условиях ФЛО фазовые переходы в тонких пленках GST225 могут сопровождаться модификацией морфологии поверхности в виде формирования ЛИППС [16, 23, 24, 31].

Свойства и природа ЛИППС в различных полупроводниках, диэлектриках и металлах изучаются уже более полувека, начиная с ключевой в этом направлении работы М. Бирнбаума [38]. Обычно такие поверхностные решетки обладают периодом около длины волны воздействующего излучения или в несколько раз меньше [39, 40]. Их ориентация может быть как ортогональной поляризации структурирующего излучения, так и параллельной ей. Фемтосекундное лазерное излучение с точки зрения формирования ЛИППС представляет несомненный интерес по следующим причинам. Во-первых, время взаимодействия излучения с веществом меньше характерных времен термических процессов, что обуславливает высокое качество структурирования ввиду поглощения когерентного лазерного излучения до образования расплава. Во-вторых, при длительностях лазерных импульсов менее нескольких пикосекунд проявляется максимальное разнообразие механизмов и типов формируемых ЛИППС при варьировании параметров лазерного облучения. Как было сказано выше, условно данные механизмы могут быть разделены на 2 класса: электромагнитный и термодинамический [39]. Считается, что формирование ЛИППС вследствие проявления электромагнитных эффектов происходит непосредственно в течение действия сверхкоротких лазерных импульсов – на временах до нескольких пикосекунд. В то же время образование ЛИППС в результате проявления термодинамических эффектов происходит на временах до нескольких мкс. В то же время проявление одного из этих механизмов не исключает одновременного проявления другого, что обуславливает разнообразие формируемых ЛИППС и изменение их морфологии при варьировании плотности энергии, числа и длины волны лазерных импульсов [29, 48, 49].

Если отдельно говорить об электромагнитных процессах, лежащих в основе формирования ЛИППС, то обычно они обусловлены интерференцией между воздействующим лазерным излучением и рассеянных фотонов, либо ПЭВ в виде поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) [39–41]. Данное явление способствует пространственной периодической модуляции поверхностной абляции материала. Как следствие, последующее «застывание» приводит к формированию периодического рельефа на поверхности.

ППП распространяются вдоль границы раздела между поверхностью и окружающей средой (воздух либо прозрачная жидкость). При этом действительная часть диэлектрической проницаемости материала во время облучения должна быть отрицательной [41]. Если в металлах для воздействующего излучения с частотой ниже плазменной (обычно видимый и инфракрасный диапазоны) это требование выполнимо априори, то в случае диэлектриков и полупроводников такое изменение оптических свойств возможно в результате фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда при ФЛО с высокой плотностью энергии, близкой по значению к порогу абляции/плавления материала.

Как было сказано выше, ЛИППС могут быть классифицированы на «нормальными» и «аномальные» [28]. Существует как минимум две гипотезы относительно возможных причин поворота ориентации поверхностных решеток.

В работах [50, 51] наблюдается поворот ориентации ЛИППС при увеличении плотности энергии. Причем период таких структур больше чем в 2 раза длины волны падающего излучения. Авторы связывают это с возбуждением волноводных мод вследствие возникновения диэлектрического приповерхностного слоя с положительной диэлектрической проницаемостью между окружающей средой и «металлизированного» слоя с отрицательной диэлектрической проницаемостью. Вероятно, формирование подобной слоистой структуры во время ФЛО возможно за счет тепловой эмиссии электронов, уменьшающей концентрацию носителей заряда на поверхности, и, как следствие, на некоторой глубине диэлектрическая проницаемость является отрицательной, но становится положительной непосредственно на поверхности. Помимо этого, ранее сформированный

поверхностный рельеф обладает бóльшим поглощением, вызывающим сильный нагрев.

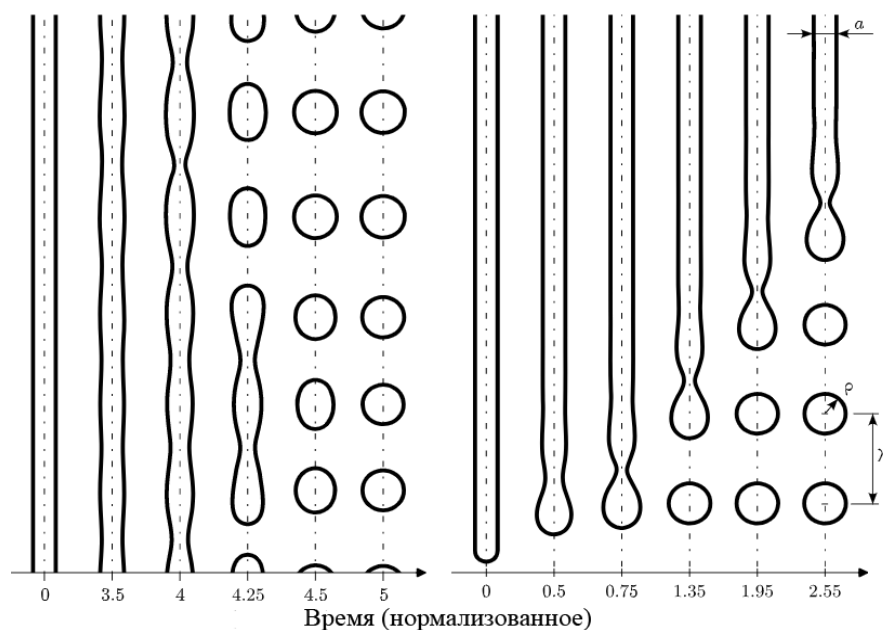
В то же время формирование «аномальных» решеток, но с периодом меньше длины волны структурирующего излучения, возможно при увеличении числа импульсов с одинаковой плотностью энергии. В таком случае их появление обычно объясняют сильным рассеянием падающего излучения на структурных неоднородностях, в роли которых служат сформированные при меньших экспозициях «нормальные» поверхностные решетки [45].

Хорошо зарекомендовавшим себя и в значительной мере универсальным на сегодняшний способ описания формирования ЛИППС за счет возбуждения ППП является так называемая теория Сайпа–Друде–Бонзе, которая базируется на теории Дж. Сайпа [46] для формирования ЛИППС за счет рассеяния лазерного излучения на поверхностных неоднородностях, впоследствии дополненная Й. Бонзе с коллегами учетом вклада комплексной диэлектрической проницаемости, рассчитываемой в рамках классической модели П. Друде для металлов с той лишь разницей, что для полупроводников в качестве свободных электронов считаются фотоиндуцированные [35, 47]. Вводимый в рамках данной модели фактор эффективности как функция от проекций волновых векторов ПЭВ характеризует эффективность поглощения в облучаемой области. Следовательно, максимальные значения фактора эффективности соответствуют наиболее вероятному периоду и направлению формируемых ЛИППС. Непосредственно фактор эффективности определяется с помощью решения системы уравнений, представленных в разделе 2.3.1. Важным преимуществом модели Сайпа–Друде–Бонзе является возможность одновременно учесть влияние изменения оптических свойств облучаемого материала и структурных неоднородностей на параметры образуемых ЛИППС.

Модель Сайпа–Друде–Бонзе позволяет в большинстве случаев описать формирование периодического рельефа на поверхности в результате фемтосекундного лазерного облучения, когда происходит генерация ППП. В то же время при лазерно-индуцированном нагреве может происходить плавление материала и формирование ЛИППС будет происходить за счет различных

термокапиллярных и термодинамических эффектов, выражающихся в самоорганизации и последующем затвердевании расплава в периодические структуры, как решеточного типа, так и в виде упорядоченных кластеров [29,39,48,49].

В частности, существует гипотеза, связанная с деформациями, возникающими вследствие возникновения свободных носителей заряда и нагрева температуры решетки в приповерхностном слое [52]. Дальнейшая их интерференция с поверхностными акустическими волнами способствует периодической пространственной модуляции расплавленного материала. В результате при конечном охлаждении происходит затвердевание, результатом которого являются наблюдаемые ППС. Еще одним механизмом образования ЛИППС в течение плавления и последующего охлаждения облучаемой области может быть эффект (конвекция) Марангони [39, 53–55], заключающийся в перемещении вещества в расплаве (жидкости) за счет возникающих градиентов поверхностного натяжения при неоднородном распределении температур. Поскольку поверхностное натяжение зависит от пространственного распределения температуры в расплаве, то, контролируя нагрев, можно управлять периодом и глубиной формируемых структур. Помимо этого, наличие поверхностного натяжения способствует проявлению неустойчивости Рэлея-Плато [56, 57], когда расплавленный материал с течением времени коагулируется в периодически упорядоченные сгустки сферической или вытянутой в определенном направлении формы (рис. 1.13). Последующий рост их размеров может привести к объединению в более крупные структуры, например, поверхностные решетки.



**Рисунок 1.13.** Схема коагуляции расплавленного материала из цилиндрических струек в сгустки сферической или вытянутой формы [56].

Так, в работе [58] было с помощью расчетов показано, что обнаруженные после фемтосекундного лазерного облучения аморфных тонких пленок GST225 упорядоченные периодически наносферы сформировались вследствие неустойчивости Рэлея-Плато. В то же время природа образования наблюдаемых в предыдущих работах ЛИППС «нормального» типа [23–31] в тонких пленках GST225 осталась без теоретического анализа.

### **Выводы из обзора литературы и постановка задач исследования**

Обзор литературных данных по исследованиям и применениям тонкопленочных структур на основе халькогенидного полупроводника GST225 показывает, что данный материал активно востребован для создания устройств фазовой памяти и перестраиваемой нанофотоники. Важную роль в изготовлении таких устройств играют современные методы микро- и наноструктурирования полупроводников. В частности, ФЛО тонких пленок GST225 позволяет реализовать в них сверхбыстрые фазовые переходы и сформировать ЛИППС с волновыми и субволновыми периодами.

К настоящему времени достаточно подробно исследована фемтосекундная лазерная кристаллизация аморфных тонких пленок GST225 при различных параметрах облучения, показаны возможности формирования ЛИППС с различными периодами и использования таких структур в качестве дифракционных решеток. Однако, данные исследования сложно назвать законченными, так как в них крайне мало внимания уделяется механизмам формирования ЛИППС, расчетам динамики наблюдаемых фазовых переходов, в особенности процесса реаморфизации GST225 при облучении длительные время или импульсами с высокой плотностью энергии, неясна взаимосвязь между наблюдаемыми фазовыми переходами и формированием ЛИППС, отсутствуют данные об искусственной анизотропии оптических и электрофизических свойств облученной поверхности с периодической модуляцией рельефа и фазовых состояний. В последнем случае получение новой информации об анизотропии в плоскости тонких пленок позволило бы заложить фундамент к проектированию новых элементов оптической памяти и фотонных интегральных схем, которые были бы чувствительными к поляризации падающего света или направлению приложенного тока и технологически совместимыми с современными технологиями планарной микроэлектроники и фотоники.

В связи со сказанным, в данной диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать изменение рельефа и фазового состава поверхности тонких пленок GST225 после ФЛО с варьируемыми числом и плотностью энергии лазерных импульсов.
2. Описать основные механизмы лазерно-индуцированной модификации тонких пленок GST225 на различных подложках (металлическая и диэлектрическая) в результате ФЛО.
3. Провести моделирование, позволяющее связать период формируемых ЛИППС и наблюдаемые фазовые переходы с параметрами лазерных импульсов,



оптическими и теплофизическими характеристиками тонких пленок GST225 во время облучения.

4. Изучить оптические и электрофизические свойства тонких пленок GST225, в которых в результате облучения фемтосекундными лазерными импульсами возникла искусственная анизотропия, обусловленная присутствием ЛИППС и растровым перемещением модифицирующего лазерного луча.

5. Объяснить величины наблюдаемой оптической и электрофизической анизотропии с помощью параметров периодической модуляции рельефа и фазовых состояний в облученных пленках.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Во второй главе представлено описание технологий формирования и ФЛО образцов тонких пленок аморфного GST225, методик исследования их структурных, оптических и электрофизических свойств.

### 2.1 Изготовление и лазерная модификация тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

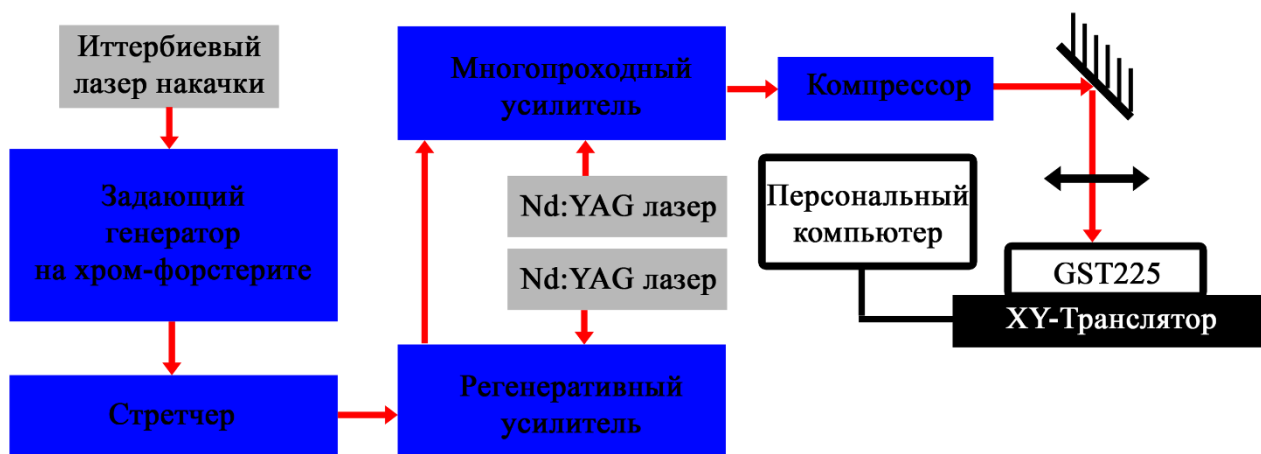
Образцы аморфных тонких пленок с толщинами 130–200 нм GST225 были сформированы путем магнетронного распыления поликристаллических мишеней производства ACI Alloys или ООО «АДВ-Инжиниринг» в Национальном исследовательском университете «Московский институт электронной техники», город Зеленоград. Осаждение производилось на подложки, классифицируемые как проводящие и диэлектрические (рис. 2.10). Изготовление подложек проводилось там же. Проводящие подложки представляют из себя напыленные многослойные структуры  $\text{W}/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ , а диэлектрические –  $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ . Давление в камере перед осаждением GST225 составляло  $3 \cdot 10^{-3}$  Па, а при подаче Ar во время процесса осаждения –  $5.7 \cdot 10^{-1}$  Па. Толщина, фазовый состав и структура формируемых тонких пленок контролировались с помощью методик АСМ, Оже-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Толщины подслоев W, TiN и  $\text{SiO}_2$  составили  $140 \pm 10$  нм,  $30 \pm 5$  нм и  $1000 \pm 40$  нм соответственно.



**Рисунок 2.1.** Схематические изображения исходных образцов аморфных тонких пленок GST225, осажденных на проводящие  $\text{W}/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  (а) и диэлектрические подложки  $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  (б).

Дополнительно для изучения особенностей лазерно-индуцированных фазовых переходов и изменения стехиометрии в германатных аморфных структурах исследовались образцы аморфных гидрогенизированных кремния (a-Si:H) и германия (a-Ge:H). Многослойные тонкопленочные структуры были изготовлены путем плазмохимического осаждения на стеклянные подложки из газовой фазы в ярославском филиале Физико-технологического институт РАН имени К.А. Валиева. Для синтеза слоев a-Si:H и a-Ge:H использовались газы моносилан ( $\text{SiH}_4$ ) и моногерман ( $\text{GeH}_4$ ), соответственно. Осаждение проводилось в плазменном разряде с частотой 55 кГц. Скорость роста пленок составила 0.2 нм/с. В результате были сформированы структуры из десяти пар слоев a-Si:H и a-Ge:H с толщинами 5 нм и 10 нм, соответственно.

Для ФЛО тонких пленок GST225 использовалась лазерная система производства ООО «Авеста-Проект», схема которой показана на рисунке 2.2. Квазинепрерывная последовательность фемтосекундных лазерных импульсов ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 55$  фс, частота следования  $\nu = 80$  МГц,  $W = 200$  мВт) генерировалась фемтосекундным лазером на кристалле хром-форстерита, накачиваемым непрерывным излучением мощного волоконного иттербиевого лазера PUL-10-LP ( $\lambda = 1064$  нм,  $W = 7$  Вт). Фемтосекундное излучение усиливалось в системе стретчер – регенеративный усилитель – многопроходный усилитель – компрессор. Для накачки регенеративного усилителя использовался импульсный лазер Solar Laser Systems LQ 129 ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 12$  нс,  $\nu = 10$  Гц,  $E = 10$  мДж), многопроходного усилителя – импульсный лазер Solar Laser Systems LQ 529 ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 12$  нс,  $\nu = 10$  Гц,  $E = 20$  мДж). После компрессора линейно-поляризованные импульсы характеризовались длительностью  $\tau = 135$  фс и энергией  $E \approx 1$  мДж при частоте повторения  $\nu = 10$  Гц. С помощью светофильтров и различной фокусировки излучения плотность энергии импульсов варьировалась в диапазоне 0.1–1.2 Дж/см<sup>2</sup>. Контроль за выходной интенсивностью осуществлялся с помощью оптического измерителя мощности Coherent FieldMax-TO.



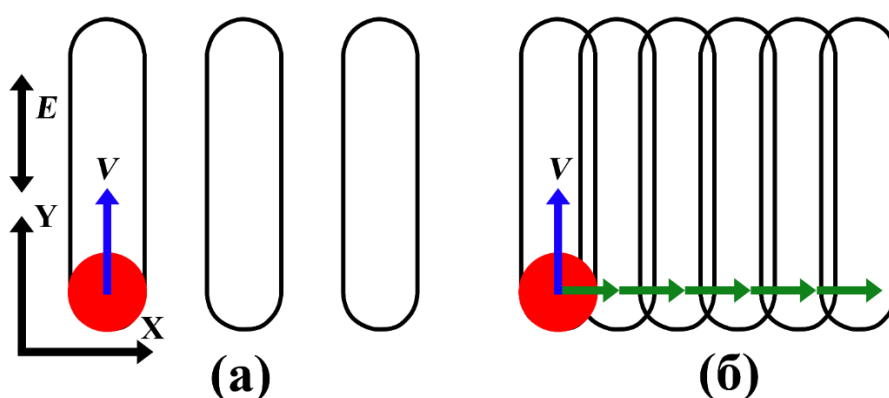
**Рисунок 2.2.** Схема экспериментальной установки по облучению фемтосекундными лазерными импульсами аморфных тонких пленок GST225.

Параметры облучения аморфных тонких пленок GST225 на проводящих (M1, M2) и диэлектрических (D1–D8, S1–S3) подложках в зависимости от плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов и их удельного числа на пятно указаны в таблице 2.1.

Образцы M1, M2, D1–D8 были сформированы в виде отдельных линий (рис. 2.3 а) с целью изучения лазерной модификации тонких пленок GST225 при различных временах экспозиции и плотностях энергии импульсов и нахождения оптимальных параметров для реализации растрового режима (рис. 2.3 б), продемонстрированного в случае образцов S1–S3. Перемещение образцов во всех случаях осуществлялось с помощью автоматизированных механических трансляторов «Standa» по двум декартовым координатам в плоскости пленки.

**Таблица 2.1.** Значения плотностей энергии и удельного числа импульсов при облучении образцов аморфных тонких пленок GST225 с различными толщинами и типами подложек.

Образец	Толщина пленки, нм	Тип подложки	Плотность энергии, Дж/см <sup>2</sup>	Число импульсов
M1	130	W/TiN/SiO <sub>2</sub> /c-Si	0.1	70
M2			1.2	
D1	130	SiO <sub>2</sub> /c-Si	0.1	3
D2				6
D3				15
D4				30
D5				60
D6				150
D7				300
D8				750
S1	200		0.2	240
S2			0.1	50
S3				200



**Рисунок 2.3.** Стратегии облучения образцов фемтосекундными лазерными импульсами: в виде отдельных линий (а) и в растровом режиме (б). Синим цветом обозначено непрерывное движение пятна, зеленым – дискретное.

При обработке тонких пленок на проводящих подложках облучение проводилось при фиксированном значении  $N_s=70$  и плотностях энергии 0.1 и 1.2 Дж/см<sup>2</sup>. В то же время число перекрытий импульсов при обработке аморфных тонких пленок GST225 на диэлектрических подложках варьировалось в диапазоне от 3 до 750 (табл. 2.1).

Варьирование удельного числа импульсов  $N_s$ , падающих на поверхность за время перемещения пучка на диаметр пятна, достигалось путем изменения скорости сканирования  $V$ . Значение  $N_s$  определяется по формуле:

$$N_s=v \cdot D/V, \quad (2.1)$$

где  $v$  – частота следования импульсов,  $D$  – диаметр пятна.

Образцы S1–S3 с облученными квадратными площадками площадью 3x3 мм<sup>2</sup> изготавливались для изучения рентгеноструктурных, оптических и электрофизических свойств модифицированных аморфных тонких пленок GST225, где применялись зондирующие пучки с апертурой порядка 1 мм или использовались контактные площадки для приложения тока. В этом случае исходные тонкие пленки перемещались вдоль поляризации воздействующего излучения в непрерывном режиме, и дискретно – в ортогональном направлении. Образец S1 изготавливался так, чтобы шаг сканирования был немного больше диаметра сфокусированного лазерного пучка, чтобы исключить возможные пересечения соседних строк развертки и эффекты реморфизации в пределах облученных участков из-за увеличения времени облучения. Дискретный шаг сканирования составил  $\Gamma = 120 \pm 10$  мкм при поперечном диаметре линии сканирования  $D = 95 \pm 10$  мкм. Образцы S2 и S3 изготавливались без зазора между полосами сканирования ( $\Gamma \approx D$ ).

Аналогичным образом подверглись обработке многослойные структуры a–Si:H/a–Ge:H при величинах  $N_s=20$  и плотности энергий 0.1 и 1.1 Дж/см<sup>2</sup>. Исследование данных структур в настоящей работе являлось дополнительным и проводилось с целью сравнительного анализа структурных перестроек в тонких пленках, содержащих германий, в результате ФЛЮ.

## 2.2 Экспериментальные методики исследования образцов

### 2.2.1 Структурные методы

Изображения облученной поверхности тонких пленок GST225 были получены методами ОМ (Olympus BX41) и РЭМ (Carl Zeiss Supra 40). В свою очередь, профиль лазерно-индуцированного рельефа был измерен с помощью метода АСМ (NT–MDT SolverPro).

Изменения фазового состава исследовались путем анализа спектров КРС и рентгеновской дифракции. В первом случае использовался спектрометр КРС Horiba Jobin Yvon HR800, позволяющий регистрировать спектры при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 633 нм и 488 нм, генерируемым гелий-неоновым и аргоновым лазерами соответственно. Объектив Olympus MPlan N обеспечил стократное увеличение изображения при численной апертуре 0.9. Используемые Notch-фильтры позволяли реализовать отсечку накачки и проводить измерения стоксовых компонент сигнала КРС в спектральном диапазоне до волнового числа  $100 \text{ см}^{-1}$ . Мощность источника 1 мВт была выбрана для избежания влияния тепловых эффектов на получаемые спектры. Во втором случае использовался рентгеновский дифрактометр Rigaku Smart Lab, оснащенный источником возбуждения в виде линии К-серии меди на длине волны  $1.5 \text{ \AA}$ . Измерение проводилось в геометрии Брэгга–Брентано.

Стехиометрия исходных и облученных аморфных тонких пленок GST225 анализировалась с помощью методики энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) и использования приставки Oxford Instruments Xplore-15 к РЭМ-микроскопу Tescan Vega 3.

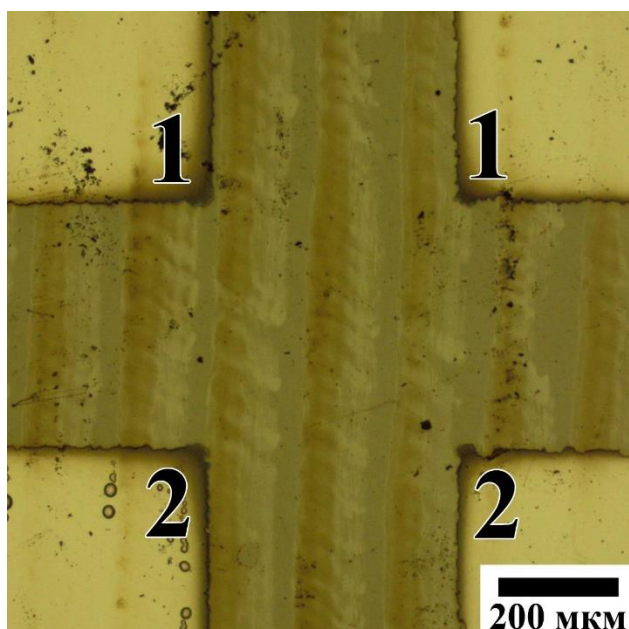
### 2.2.2 Спектроскопия отражения

Спектры оптического отражения исходных и облученных тонких пленок GST225 в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (900–1900 нм) при угле падения

13° были измерены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker IFS-66v/S. Для анализа влияния анизотропного структурирования на оптические свойства были измерены спектры падающего света, поляризованного вдоль и перпендикулярно полос (следов) сканирования структурирующим лазерным лучом (рис. 2.3б).

### 2.2.3 Измерение проводимости

Для измерения проводимости облученной области тонких пленок GST225 была осаждена термическим способом группа контактов размером  $1.3 \times 1.3 \text{ мм}^2$  с межэлектродным расстоянием  $\approx 400 \text{ мкм}$  по обеим координатам (рис. 2.4). Расположение контактов было подобрано таким образом, чтобы сделать возможным изучение протекания тока вдоль (направление 1–2) и поперек (направление 1–1) полос сканирования. Помимо этого, алюминиевые электроды были осаждены и на необлученную область тонких пленок GST225 для исследования проводимости исходных образцов. После осаждения электродов к ним были присоединены с помощью серебряной пасты провода для проведения дальнейших измерений.



**Рисунок 2.4.** OM-изображение облученной области аморфной тонкой пленки GST225 с группой осажженных алюминиевых контактов (опубликовано в [A1]).



Для нахождения значений удельной проводимости производилось измерение вольтамперных характеристик при подаче постоянного тока с напряжением 5 В с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Использование азотного криостата ARS DE–204SE позволило получить температурные зависимости удельной проводимости в диапазоне 200–400 К с шагом измерения 5 К.

## 2.3 Методы моделирования

### 2.3.1 Теория Сайпа–Друде–Бонзе

Как было сказано выше (раздел 1.3.2), эффективным способом определения периода и ориентации формируемых поверхностных решеток в зависимости от параметров ФЛО (длина волны излучения, поляризация и угол падения), оптических свойств материала и поверхностной шероховатости является модель Сайпа–Друде–Бонзе [46, 47].

Для применения данной теории необходимо сначала рассчитать концентрацию фотовозбужденных электронов  $n_e$  по формуле [59]:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \alpha \frac{(1-R)I(t)}{\hbar\omega} + \beta \frac{(1-R)^2 I^2(t)}{2\hbar\omega} - \frac{n_e}{\tau_{ee}}, \quad (2.2)$$

где  $\omega$  – частота лазерного излучения,  $R$  – коэффициент оптического отражения,  $\tau_{ee}$  – время межэлектронных столкновений,  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты одно- и двухфотонного поглощения в GST225 соответственно. Изменение оптических свойств облучаемого материала вследствие фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда определяется с помощью теории Друде [41]:

$$\varepsilon^*(x, t) = \varepsilon - \frac{4\pi e_0^2 n_e(x, t)}{m^* \varepsilon_0 (\omega^2 + \tau_{ee}^{-2})}, \quad (2.3)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon^*$  – диэлектрические проницаемости исходной пленки GST225 и во время облучения соответственно,  $m^*$  и  $e_0$  – эффективная масса и заряд электрона соответственно.

В рассматриваемой модели Сайпа–Друде–Бонзе рассчитывается фактор эффективности  $\eta(k_x, k_y)$ . Данная величина характеризует вероятность возникновения ЛИППС с определенными периодом и ориентацией, а также зависит

от нормализованных компонент вектора таких решеток  $k_i = \lambda/L$  ( $i=x,y$ ), где  $\lambda$  – длина волны структурирующего излучения,  $L$  – период ЛИППС.

В модели Сайпа–Друде–Бонзе [46, 47], фактор эффективности в случае линейной поляризации воздействующего излучения определяется с помощью системы уравнений:

$$\eta(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y) = 2\pi|v(\mathbf{k}_+) + v^*(\mathbf{k}_-)|, \quad (2.4)$$

где  $v(\mathbf{k}_\pm)$  – комплексные функции, которые рассчитываются для случаев падения s- и p-поляризованного света, падающего под углом  $\theta$  к нормали поверхности, с учетом параллельной плоскости поверхности компоненты волнового вектора  $\mathbf{k}_i$ .

$$\begin{aligned} v(\mathbf{k}_\pm, s\text{- поляризация}) &= [h_{ss}(\mathbf{k}_\pm)(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{y})^2 + h_{kk}(\mathbf{k}_\pm)(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{x})^2]\gamma_t |t_s(\mathbf{k}_i)|, \\ v(\mathbf{k}_\pm, p\text{- поляризация}) &= [h_{ss}(\mathbf{k}_\pm)(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{x})^2 + h_{kk}(\mathbf{k}_\pm)(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{y})^2]\gamma_t |t_x(\mathbf{k}_i)|^2 + \\ &+ h_{kz}(\mathbf{k}_\pm)(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{y})\gamma_z \varepsilon t_x^*(\mathbf{k}_i)t_z(\mathbf{k}_i) + h_{zk}(\mathbf{k}_\pm)(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{y})\gamma_t t_x(\mathbf{k}_i)t_z^*(\mathbf{k}_i) + \\ &+ h_{zz}(\mathbf{k}_\pm)\gamma_z \varepsilon |t_z(\mathbf{k}_i)|^2, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где функции из (2.5) вводятся следующим образом:

$$(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{y}) = \frac{(\sin\theta \pm k_y)}{k_\pm}, \quad (2.6)$$

$$(\mathbf{k}_\pm \cdot \mathbf{x}) = \frac{k_x}{k_\pm}, \quad (2.7)$$

$$k_\pm = \sqrt{k_x^2 + (\sin\theta \pm k_y)^2}, \quad (2.8)$$

$$h_{ss}(k_\pm) = \frac{2i}{\sqrt{1-k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon_2 - k_\pm^2}}, \quad (2.9)$$

$$h_{kk}(k_\pm) = \frac{2i \sqrt{(\varepsilon^* - k_\pm^2)(1 - k_\pm^2)}}{\varepsilon^* \sqrt{1 - k_\pm^2} + \sqrt{\varepsilon^* - k_\pm^2}}, \quad (2.10)$$

$$t_s(k_i) = \frac{2|\cos\theta|}{\cos\theta + \sqrt{\varepsilon_2 - (\sin\theta)^2}}, \quad (2.11)$$

$$\gamma_t = \frac{\varepsilon^* - 1}{4\pi\{1 + (1-f)(\varepsilon^* - 1)[F(s) - R \times G(s)]/2\}}, \quad (2.12)$$

$$R = \left| \frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 1} \right|^2, \quad (2.13)$$

$$F(s) = \sqrt{s^2 + 1} - s, \quad (2.14)$$

$$G(s) = \frac{\sqrt{s^2+4}-s}{2} - \sqrt{s^2+1}. \quad (2.15)$$

Два параметра – факторы формы  $s$  и заполнения  $f$  соответственно. Они связаны с топологическими характеристиками облучаемой поверхности. Обычно используемые значения  $s=0.4$  и  $f=0.1$  соответствуют поверхности, представленной в виде островков сферической формы [47]. Такая поверхность способствует эффективному рассеянию падающего излучения и эффективному возбуждению ППП. В проводимых расчетах лазерная поляризация направлена вдоль оси ОУ на карте распределения фактора эффективности  $\eta(k_x, k_y)$ . В таблице 2.2 представлены параметры и константы, использованные для расчетов в рамках теории Сайпа–Друде–Бонзе.

**Таблица 2.2.** Параметры аморфного и кристаллического GST225, используемые в вычислениях в рамках теории Сайпа–Друде–Бонзе.

Диэлектрическая проницаемость необлученного аморфного GST225 ( $\varepsilon$ )	18.2+2.06i [6]
Диэлектрическая проницаемость закристаллизованного GST225 ( $\varepsilon$ )	45.3+28.3i [6]
Коэффициент оптического отражения аморфного GST225 ( $R$ )	0.36 [6]
Коэффициент оптического отражения ГЦК кристаллического GST225 ( $R$ )	0.58 [6]
Однофотонное оптическое поглощение аморфного GST225 ( $\alpha$ )	24 500 см <sup>-1</sup> [6]
Однофотонное оптическое поглощение кристаллического GST225 ( $\alpha$ )	185 000 см <sup>-1</sup> [6]
Двухфотонное оптическое поглощение GST225 ( $\beta$ )	0.5 см/ГВт [37]
Эффективная масса ( $m^*$ )	0.68× $m_0$ кг [63]
Подвижность заряда ( $\mu$ )	52 см/(В·с) [63]
Коэффициент амбиполярной диффузии ( $D_a$ )	2 см <sup>2</sup> /с [36]

### 2.3.2 Двухтемпературная модель

Как было сказано выше, ФЛО полупроводников приводит к фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда вследствие одно- и двухфотонного поглощения [50]. Динамика концентрации свободных носителей заряда  $n_e(x,t)$  в зависимости от времени и координат, генерируемых в облученной области тонкой пленки GST225 определяется с помощью решения дифференциального уравнения (2.2) или уточненного уравнения, учитывающего вклад амбиполярной диффузии, заключающейся совместной диффузии электронов и ионов в фотоиндуцированной плазме:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} - D_a \frac{\partial^2 n_e}{\partial z^2} = \alpha \frac{(1-R)I(z,t)}{\hbar\omega} + \beta \frac{(1-R)^2 I^2(z,t)}{2\hbar\omega} - \frac{n_e}{\tau_{ee}}, \quad (2.16)$$

где  $D_a$  – коэффициент амбиполярной диффузии. В данных расчетах ось  $OZ$  направлена от поверхности пленки к ее границе с подложкой. Время межэлектронных столкновений  $\tau_{ee}$  определяется согласно формуле [43]:

$$\tau_{ee} = \frac{\mu m^*}{e}, \quad (2.17)$$

где  $\mu$  – подвижность носителей заряда. Значение  $I(z,t)$ , используемое в (2.2) и (2.16), определяется с помощью следующего уравнения:

$$I(z,t) = I(t) \exp(-\alpha z) + \frac{I(t)}{1+\beta z I(t)}, \quad (2.18)$$

где учитывается одно- и двухфотонное поглощение GST225, а также форма лазерного импульса  $I(t)$ , описываемая как [60]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{4t}{\tau}\right), \quad F = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt, \quad (2.19)$$

где  $\tau$  – длительность лазерного импульса,  $F$  – плотность энергии лазерного импульса. Концентрация свободных электронов  $n_e$  динамически изменяется в зависимости от времени и от координат в системе окружающая среда/тонкая пленка/подложка. Согласно теории Друде, во время облучения изменяются не только диэлектрическая проницаемость материала пленки  $\varepsilon^*$ , но и линейное оптическое поглощение  $\alpha^*$  и коэффициент отражения  $R^*$  [41]:

$$\alpha^*(z, t) = \frac{2\omega}{c} \text{Im } \varepsilon^*(z, t), \quad (2.20)$$

$$R^*(z, t) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^*(z, t)} - 1}{\sqrt{\varepsilon^*(z, t)} + 1} \right|^2. \quad (2.21)$$

Поэтому динамическое изменение таких оптических свойств аморфного и кристаллического GST225, как отражение и линейное поглощение, существенно влияет на воздействие сверхкороткого лазерного импульса в течение его длительности. В этом случае удельную поглощенную мощность от внешнего источника нагрева следует записывать в следующем виде [42, 61]:

$$S(z, t) = \alpha^*(z, t)(1 - R^*(z, t))I(z, t) + \beta(1 - R^*(z, t))^2 I^2(z, t). \quad (2.22)$$

Помимо этого, возбуждение свободных носителей заряда в результате фемтосекундного лазерного облучения кардинально влияет на механизм нагрева GST225. Это связано с термализацией плазмы, а также с последующей релаксацией энергии, поглощенной свободными электронами, в кристаллическую решетку [42,61]. Система связанных друг с другом уравнений теплопроводности для свободных электронов и решетки, на которой базируется двухтемпературная модель, записывается с помощью системы уравнений (1.2–1.6), которая с учетом уравнений (2.3, 2.16–2.22) была численно решена методом конечных разностей с помощью программного обеспечения MATLAB, используя прямоугольную сетку. Начальные условия, использованные в расчетах:  $n_e=0 \text{ см}^{-3}$  и  $T_e=T_l=293 \text{ К}$  при  $t=0$ . Время  $t$  отсчитывается после начала воздействия на пленку лазерным импульсом. В вычислениях по координате и времени использовались шаги  $\Delta z=1 \text{ нм}$  и  $\Delta t=1 \text{ фс}$  соответственно. Значения физических величин, использованных в численном моделировании, представлены в таблице 2.3.

**Таблица 2.3.** Параметры аморфного и кристаллического GST225, используемые в вычислениях в рамках двухтемпературной модели.

Время электронно-фононной релаксации ( $\tau_{e-h}$ )	2 пс [17]
Плотность GST225 ( $\rho$ )	$6 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup> [17]
Теплоемкость аморфного GST225 ( $c_l$ )	215 Дж/(кг·К) [61]
Теплоемкость ГЦК кристаллического GST225 ( $c_l$ )	220 Дж/(кг·К) [17]
Теплопроводность аморфного GST225 ( $k_l$ )	0.19 Вт/(м·К) [17]
Теплопроводность ГЦК кристаллического GST225 ( $k_l$ )	1.58 Вт/(м·К) [17]

### 2.3.3 Формирование ЛИППС в расплаве

В случае формирования ЛИППС за счет термокапиллярного механизма, когда вещество перераспределяется в лазерно-индуцированном расплаве в результате эффекта Марангони, период таких структур может быть вычислен по формуле [56, 57]:

$$\Lambda = 2\sqrt{2}\pi R_0 = 8.89R_0, \quad (2.23)$$

где  $R_0$  – радиус струек расплавленного материала, который экспоненциально увеличивается со временем после ФЛО. Рост размеров структуры ограничен в зависимости от того, что наступит раньше, или остыванием расплава, или неустойчивостью Рэля–Плато, приводящей к разрыву струй и формированию при достижении характерного времени распада  $t$  упорядоченного массива сфер равного размера [56–58] (рис. 1.13). Время распада связано с предельным радиусом формирующейся сферы как:

$$t = 2.74 \sqrt{\rho R_0^3 / \gamma(T)}, \quad (2.24)$$

где  $\gamma(T)$  – поверхностное натяжение в расплаве при температуре  $T$ . Зависимость величины поверхностного натяжения при незначительном превышении порога плавления (см. раздел 3.25) слабо зависит от температуры [62] и значение  $\gamma$  может быть взято для GST225 согласно [58] равным  $0.063 \text{ Дж/м}^2$ .

В случае превышения временем затвердевания расплава времени распада, характеризующего неустойчивость Рэлея–Плато, период формируемых ЛИППС определяется по итоговой формуле:

$$\Lambda = 4.6 \left( \frac{\gamma(T)t^2}{\rho} \right)^{1/3}. \quad (2.25)$$

Форма сформировавшихся в этом случае компонентов периодических структур на поверхности должна быть близка к сферической. В случае более быстрого затвердевания расплава формируемые ЛИППС должны представлять собой упорядоченные продолговатые кластеры (рис. 1.13), а характерное время охлаждения расплава следует рассчитывать с помощью двухтемпературной модели. Оценка и сравнение обоих характерных времен для формируемых в расплаве GST225 ЛИППС будут проведены ниже.

## ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

В третьей главе представлены результаты экспериментов, приводящих к модификации рельефа и фазового состава тонких пленок GST225 с металлическими и диэлектрическими подслоями в результате фемтосекундного лазерного облучения в зависимости от числа импульсов и плотности энергии импульса. Проведен анализ формирования ЛИППС с различными периодами в рамках плазмон-поляритонного и термокапиллярного механизмов их возникновения. Представлено моделирование динамики нагрева и остывания тонких пленок GST225 в результате ФЛО, позволяющее описать фазовые переходы из аморфной фазы в кристаллическую и обратно при таком воздействии.

### 3.1 Формирование ЛИППС на поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в результате фемтосекундного лазерного облучения

#### 3.1.1 Определение порогов абляции тонких пленок

Для объяснения представленных ниже результатов по структурной модификации тонких пленок GST225 в результате ФЛО предварительно было проведено определение порога абляции для аморфных тонких пленок GST225 на металлических и диэлектрических подложках. Данную величину возможно определить для случая одноимпульсного облучения тонких пленок GST225. Для этого необходимо провести аппроксимацию зависимости диаметра облученного пятна  $D$  от энергии импульса  $E$  по известной формуле [64]:

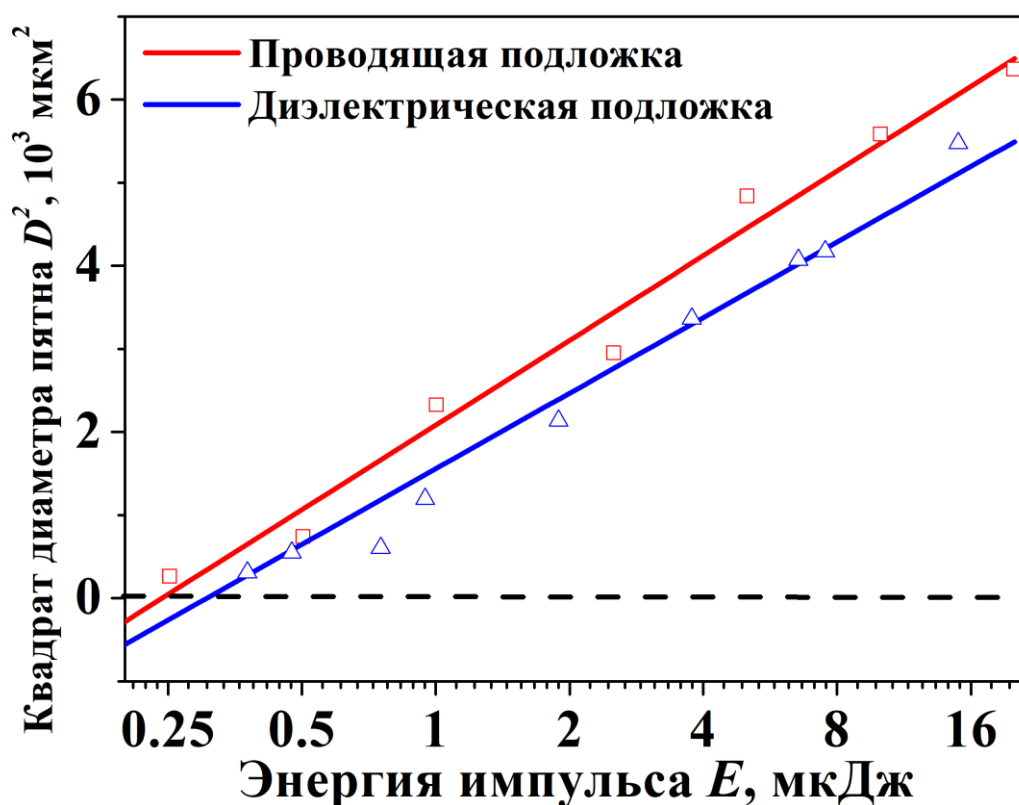
$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln(E/E_{th}), \quad (3.1)$$

где  $E_{th}$  – пороговая энергия, а  $\omega_0$  – радиус сфокусированного лазерного пучка по уровню  $1/e$  для напряжённости электрического поля. Множитель 2 в формуле (3.1) учитывает 4-кратное превышение квадрата диаметра пучка над квадратом радиуса



с одновременным уменьшением в 2 раза квадрата радиуса при переходе от гауссовой огибающей для напряженности поля к огибающей для энергии.

На рисунке 3.1 представлены аппроксимации зависимостей диаметра пятна  $D$  от энергии  $E$  (в полулогарифмическом масштабе) в случае одноимпульсного облучения аморфных тонких пленок GST225 толщиной 130 нм, осажденных на металлические и диэлектрические подложки.



**Рисунок 3.1.** Экспериментальная зависимость квадрата диаметра облученного пятна от энергии импульса в случае одноимпульсного лазерного воздействия на аморфные тонкие пленки GST225 на проводящих и диэлектрических подложках.

Аппроксимация полученных зависимостей позволяет определить в точке достижения нулевого диаметра значения пороговых энергий  $E_{th}$ , которые составили 0.24 мкДж и 0.31 мкДж для пленок на металлических и диэлектрических подложках соответственно. Наклон аппроксимационных линий позволил найти значения радиусов сфокусированного лазерного пучка:  $\omega_0 = 14.1 \pm 0.7 \text{ мкм}$  для

образцов на проводящих подложках и  $\omega_0 = 12.3 \pm 0.6$  мкм для образцов на диэлектрических подложках. Незначительные различия в полученных результатах свидетельствуют об изменении положения линзы относительно образца для каждого измерения. Однако на корректность дальнейших расчетов это не влияет, так как учитывается в формуле, позволяющей оценить плотности порогов абляции  $F_{th}$ :

$$F_{th} = \frac{2E_{th}}{\pi\omega_0^2}. \quad (3.2)$$

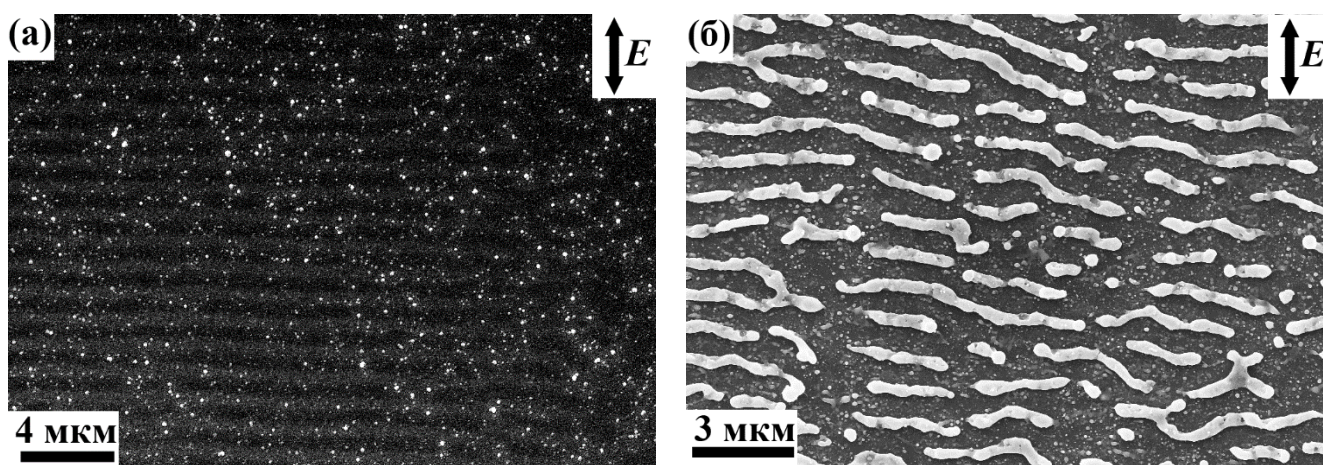
В результате при воздействии на образцы на проводящих подложках пороговая плотность энергии характеризуется значением  $F_{th} = 77 \pm 8$  мДж/см<sup>2</sup>. В то же время для образцов на диэлектрических подложках данная величина составляет  $F_{th} = 129 \pm 13$  мДж/см<sup>2</sup>. Такое отличие может быть объяснено следующим образом. Глубина проникновения излучения с длиной волны  $\lambda = 1250$  нм в аморфном GST225 составляет  $1/\alpha \approx 400$  нм, которая значительно больше толщины облучаемой аморфной тонкой пленки 130 нм. Как следствие, существенный вклад в структурирование поверхности может оказывать излучение, отраженное от границы между тонкой пленкой и металлическим или диэлектрическим подслоем на подложке. Таким образом, разница в величинах порога абляции может быть объяснена разницей значений между коэффициентами отражений диэлектрических и проводящих подслоев. Для длины волны структурирующего излучения  $\lambda = 1250$  нм коэффициент отражения оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) составляет  $R \approx 0.1$  [65]. В то же время аналогичная величина для вольфрамовой подложки характеризуется значением  $R \approx 0.9$  [66]. В последнем случае значительная доля падающего излучения не проходит в кремниевую подложку, а отражается обратно в тонкий слой GST225, обеспечивая его дополнительный нагрев и соответствующее уменьшение порога абляции.

Отметим, что полученный результат касается порога абляции для одноимпульсного облучения. При увеличении числа импульсов порог абляции может снижаться из-за наличия обратной связи от импульса к импульсу между лазерно-индуцированным изменением комплексной диэлектрической

проницаемости в приповерхностном слое полупроводника и падающем излучением, что, в частности, приводит к увеличению поглощения [67-69].

### 3.1.2 Формирование различных типов ЛИППС в зависимости от параметров лазерного излучения и используемых подложек

РЭМ-изображения облученных пленок GST225 на металлических подложках представлены на рисунке 3.2. Структура формируемых ЛИППС зависит от плотности энергии лазерного импульса  $F$ .



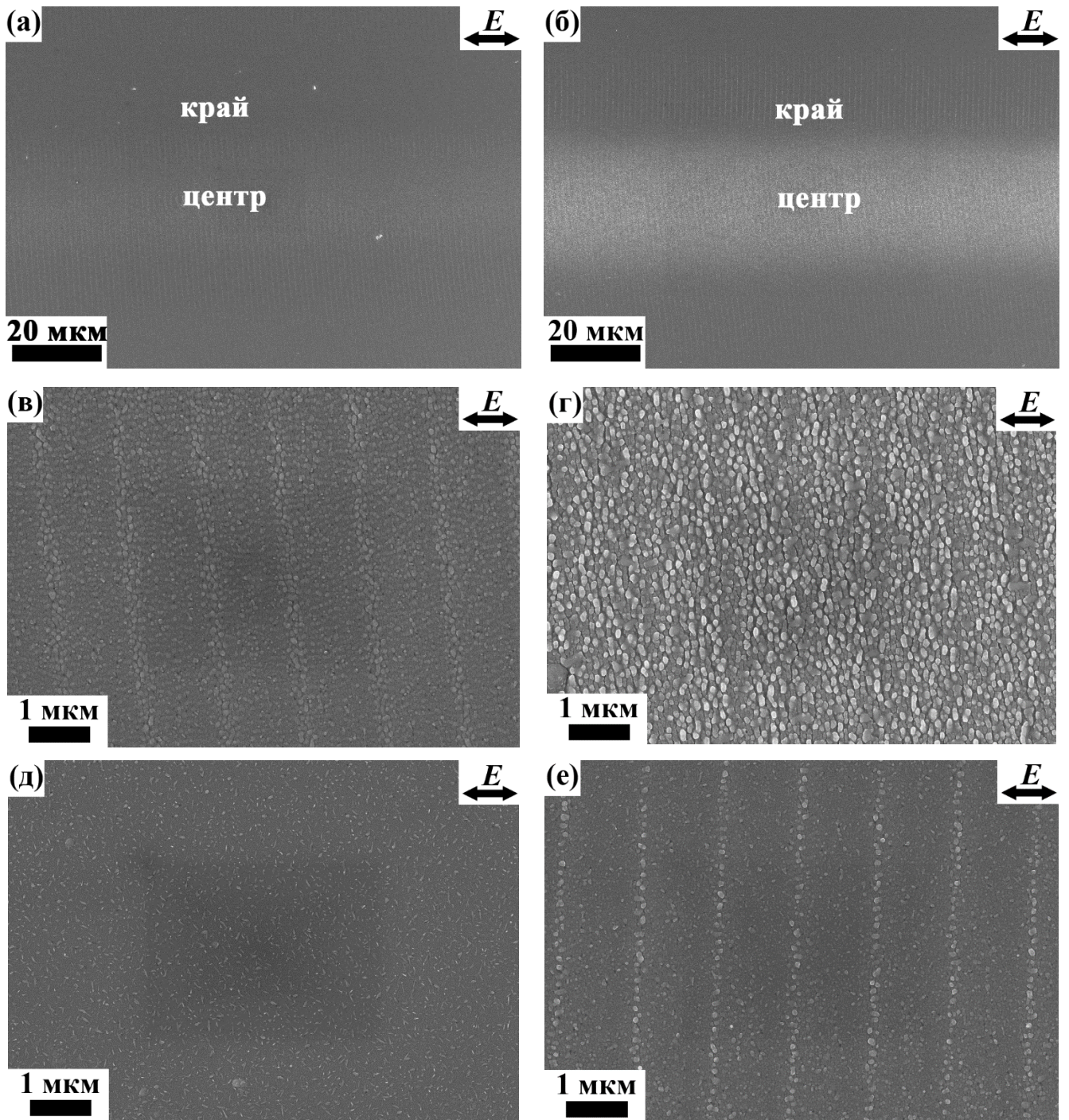
**Рисунок 3.2.** РЭМ-изображение аморфных тонких пленок GST225, облученных при фиксированном числе импульсов  $N_s=70$  с плотностью энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup> – образец М1 (а) и  $F=1.2$  Дж/см<sup>2</sup> – образец М2 (б) (опубликовано в [А3]).

В случае облучения тонких пленок на проводящих подложках фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>, незначительно превышающей порог абляции  $F_{th}=0.077$  Дж/см<sup>2</sup>, и числе перекрывающихся импульсов  $N_s=70$  наблюдается формирование ЛИППС с периодом  $L=1100-1200$  нм (рис. 3.2 а). Данная величина является близкой по значению к длине волны структурирующего излучения  $\lambda=1250$  нм, а также значительно меньше размеров сфокусированного пятна. ЛИППС направлены ортогонально к поляризации лазерного излучения. Отсутствие сильно выраженных следов расплава на поверхности образца М1 позволяют предположить, что образование обнаруженных решеток происходит вследствие интерференции

падающего излучения и возбужденных ППП из-за фотоиндуцированной генерации свободных носителей заряда с последующей абляцией вещества в пучностях возникающих стоячих ПЭВ [А3, 39, 46].

Увеличение же плотности энергии до  $F=1.2$  Дж/см<sup>2</sup> привело к формированию островковых пленок (рис. 3.2 б), упорядоченных также перпендикулярно к поляризации излучения, но с периодом  $L=800-1000$  нм. Это свидетельствует в пользу того, что при плотностях энергии существенно выше порога абляции  $F_{th}=0.077$  Дж/см<sup>2</sup> образование ЛИППС сопровождается не только выносом вещества, но и плавлением приповерхностного слоя. Как следствие, для описания процессов их формирования необходимы дополнительные подходы [А3]. Например, для образца М2 вполне вероятен доминирующий вклад термокапиллярных процессов, происходящих в расплаве [39].

В случае тонких пленок на диэлектрических подложках с бóльшим порогом абляции  $F_{th}=0.129$  Дж/см<sup>2</sup> (для одноимпульсного облучения) формирование ЛИППС исследовалось при плотности энергии импульсов  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>. При значениях  $N_s=3-60$  (образцы D1-D5) формирование ЛИППС зарегистрировано не было. При значении  $N_s=150$  (образец D6, рис. 3.3 а, в) период сформированных решеток в центре полосы сканирования лазерным лучом составил  $L=1150-1350$  нм. Данное значение близко к длине волны структурирующего излучения [А6].



**Рисунок 3.3.** РЭМ–изображения аморфных тонких пленок GST225, облученных при числе импульсов  $N_s=150$  (а, в, д; образец D6) и  $N_s=750$  (б, г, е; образец D8) при фиксированной плотности энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>. Изображения в и г представлены для центральной части полосы сканирования лазерным лучом, д и е – для края полосы сканирования (опубликовано в [Аб]).

Наблюдаемые ЛИППС направлены ортогонально к поляризации лазерного излучения. Как следствие, так же, как и в случае образца с диэлектрическим

подслоем М1, можно говорить о плазмон-поляритонном механизме формирования ЛИППС в образце D6. Однако на краю полосы сканирования лазерным лучом возникновение поверхностной решетки обнаружено не было (рис. 3.3 д). Неравномерность формирования ЛИППС внутри полос сканирования может быть объяснена гауссовым распределением интенсивности в поперечном профиле падающего лазерного луча: в центре значение интенсивности достигает величины, необходимой для лазерно-индуцированного возникновения поверхностной решетки, на краю – нет.

Для большего количества импульсов  $N_s=300$  и  $N_s=750$  (образцы D7 и D8 соответственно) формирование ЛИППС наблюдается как в центре, так и на краю полосы сканирования (рис. 3.3 б, г, е). В этом случае, как было сказано в разделе 3.1.1, вероятнее всего, увеличивается коэффициент поглощения пленки с ростом числа импульсов, что способствует формированию ЛИППС уже по всей засвечиваемой лазерным лучом площади [А6].

Дополнительно в образцах D7 и D8 в центре полосы сканирования наблюдается формирование структур иного типа – квазиупорядоченных кластеров, направленных ортогонально к поляризации лазерного излучения с периодом  $\Lambda=100\text{--}160$  нм (рис. 3.3 г) [А6].

Моделирование и анализ формирования всех типов наблюдаемых структур будут проведены ниже.

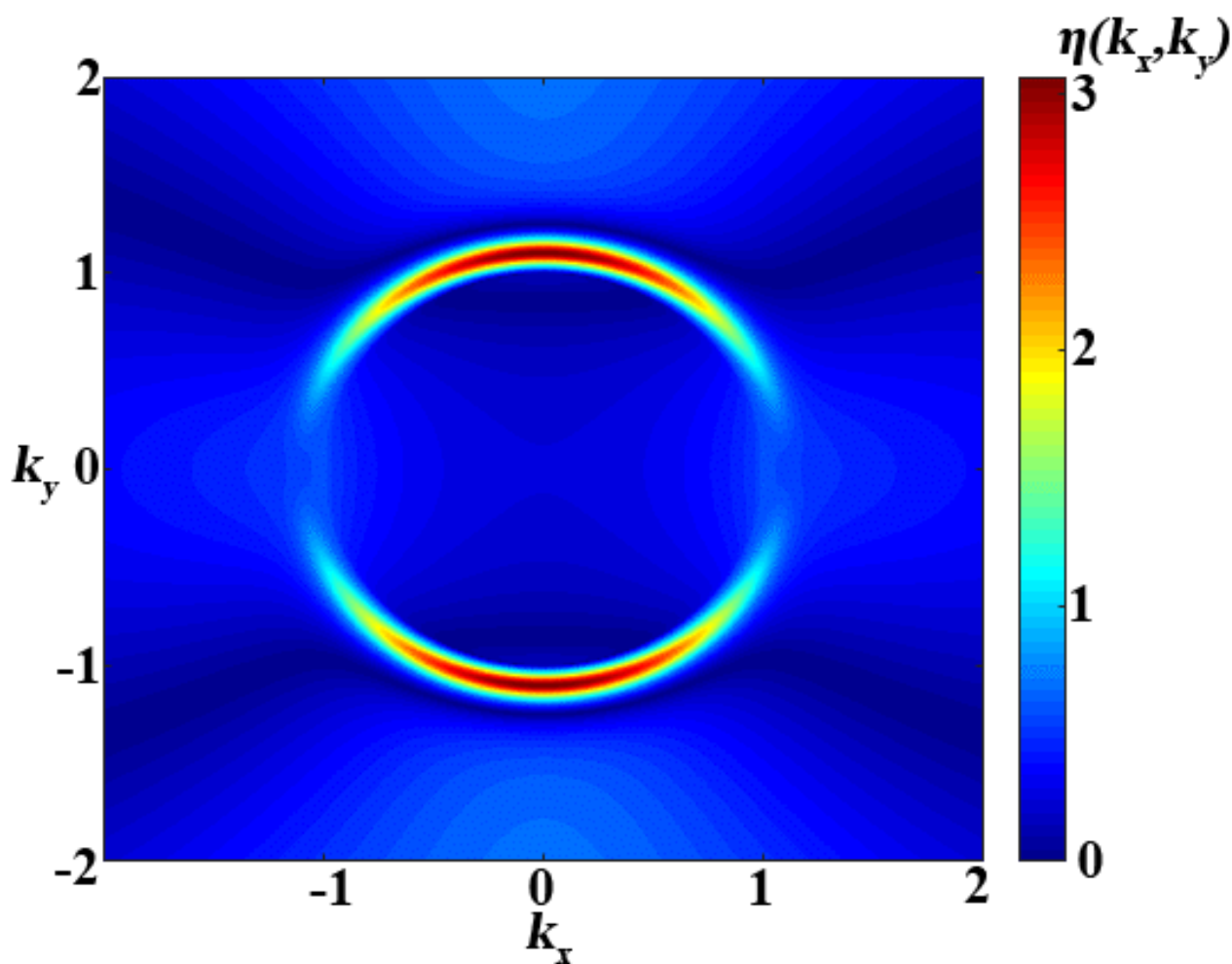
Результаты данного раздела представлены в работах [А3, А6].

### *3.1.3. Моделирование формирования ЛИППС*

В случае полупроводника GST225 возбуждение ППП наиболее эффективно реализуется в результате перехода приповерхностного слоя в металлоподобное состояние, когда диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon^*$  в формуле (2.3) становится отрицательной. Значения констант из таблицы 2.2 позволяют установить пороговую величину концентрации свободных электронов  $n_e = 1.4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для реализации данного случая.

Для лазерных импульсов длительностью  $\tau=135$  фс с энергией  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>, использовавшихся для облучения образцов M1, D1–D8 (табл. 2.1), согласно дифференциальному уравнению (2.2), возбуждаются свободные носители заряда с концентрацией  $n_e=2.0 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, что свидетельствует о переходе поверхности GST225 в металлоподобное состояние и дает дополнительное обоснование полагать, что формирование ЛИППС обусловлено плазмон-поляритонным механизмом, когда в результате фемтосекундного лазерного облучения происходит изменение диэлектрической проницаемости от значения  $\varepsilon \approx 18.2+2.06i$  для необлученной поверхности (табл. 2.2) до величины  $\varepsilon^* \approx -7.6+2.6i$  [Аб].

Данные выводы подтверждает теоретическое моделирование с помощью модели Сайпа–Друде–Бонзе и решения системы уравнений (2.4–2.15) для рассматриваемых параметров облучения и диэлектрической проницаемости: в результате облучения аморфного GST225 лазерными импульсами фактор эффективности  $\eta(k_x, k_y)$  достигает локального максимума в точках  $|k_x|=0$ ,  $|k_y|=1.05$  (рис. 3.4). Это соответствует формированию поверхностных решеток с периодом  $A=1200 \pm 50$  нм, направленных ортогонально поляризации структурирующего излучения. Такие результаты численного моделирования согласуются со структурными свойствами ЛИППС, возникающих при облучении импульсами с плотностью энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup> пленок GST 255 как на металлических подложках (образец M1, рис. 3.2а), так и на диэлектрических (образцы D6–D8, рис. 3.3а,в) [Аб].

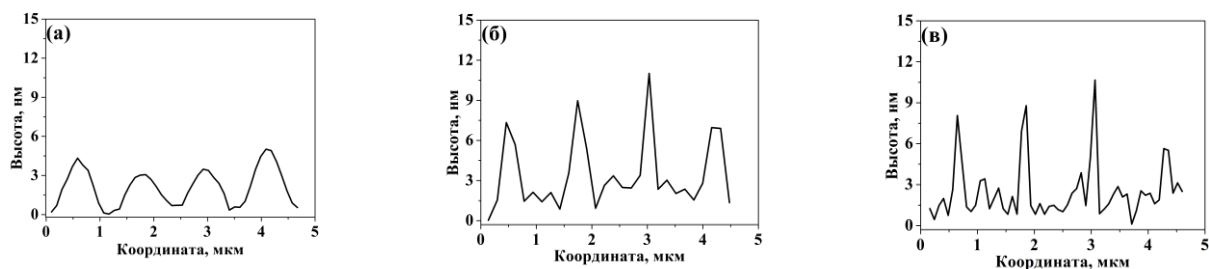


**Рисунок 3.4.** Двумерное распределение фактора эффективности  $\eta(k_x, k_y)$ , демонстрирующие возможность формирования поверхностного рельефа с периодом 1200 нм при длине волны структурирующего излучения 1250 нм. Поляризация лазерного излучения направлена вдоль оси ОУ (опубликовано в [А6]).

В случае формирования ЛИППС в тонких пленках типа М1 на металлическом подслое полученный результат в полной мере согласуется с классическими плазмон-поляритонными теориями формирования поверхностного периодического рельефа [39, 46], подразумевающими абляцию вещества в поле мощной стоячей ПЭВ, так как даже уже при облучении одним импульсом порог абляции вещества превышен (см. раздел 3.1.1). В случае образцов D6–D8 на диэлектрических подложках вопрос об абляции вещества требует дополнительного обсуждения. Для одноимпульсного облучения  $F_{th}=0.129$  Дж/см<sup>2</sup> превышает фактическое значение плотности энергии, используемой для облучения и равной



0.1 Дж/см<sup>2</sup>. Как было сказано выше, при увеличении времени экспозиции порог абляции может понижаться вследствие увеличения поглощения. Однако в настоящее время не существует относительно простых апробированных методик определения порогов абляции вещества при многоимпульсном облучении. Можно полагать, что при малом числе лазерных импульсов 3 – 60 (образцы D1–D5, табл. 2.1) согласно данным РЭМ абляции и формирования ЛИППС тоже не наблюдается. В то же время формирование ЛИППС в образцах D6–D8 может сопровождаться абляцией в случае уменьшения порога абляции с ростом числа импульсов. Для подтверждения этой гипотезы данные образцы после облучения были изучены методом АСМ [А6]. Соответствующие профилограммы представлены на рисунке 3.5.



**Рисунок 3.5.** Профили поверхности аморфных тонких пленок GST225, облученных при числе импульсов  $N_s=150$  – образец D6 (а),  $N_s=300$  – образец D7 (б), и  $N_s=750$  (в) – образец D8, полученные с помощью методики АСМ (опубликовано в [А6]).

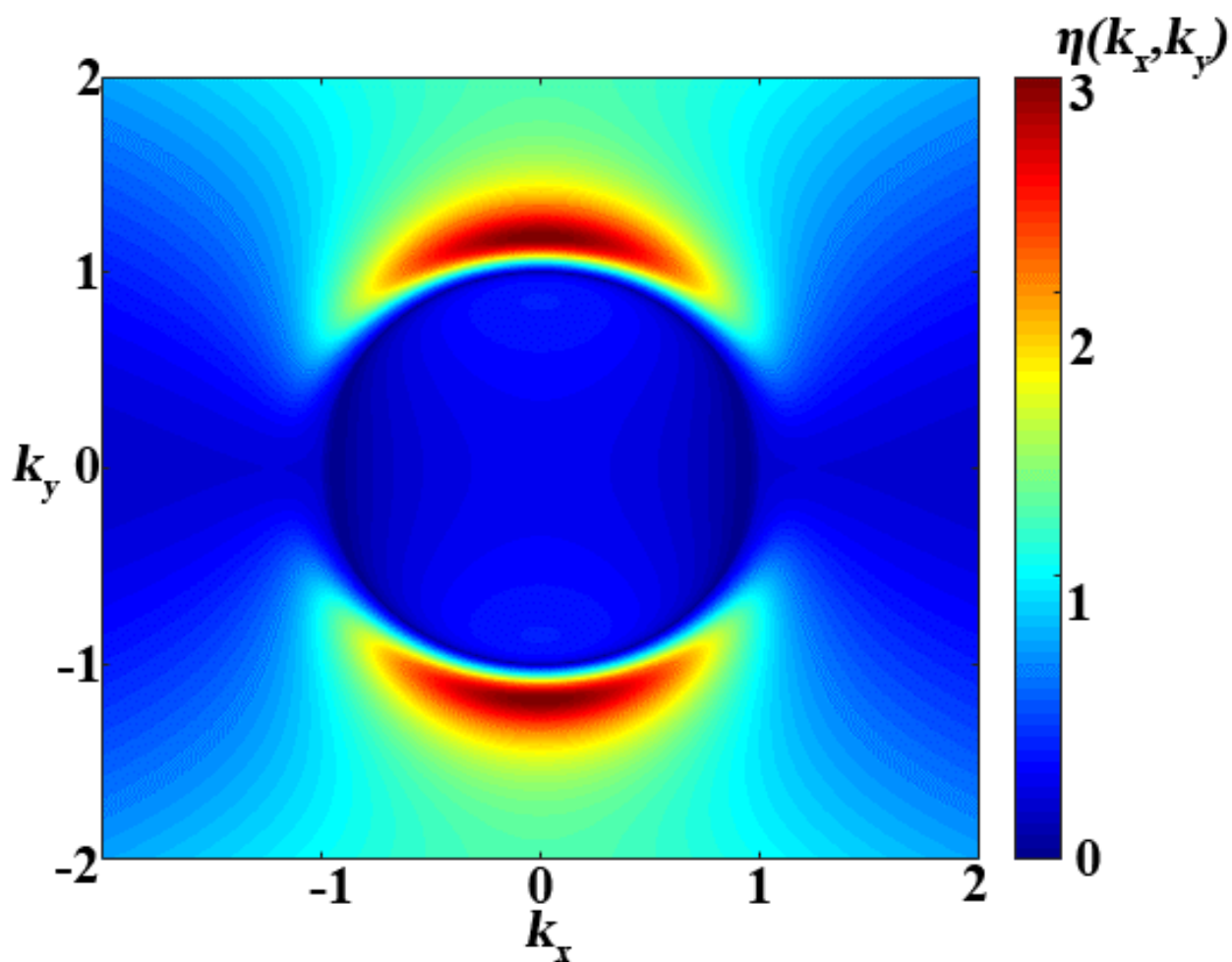
Согласно полученным данным высота ЛИППС с периодом близким к длине волны структурирующего излучения  $\lambda=1250$  нм растет от значения  $H=3-5$  нм до  $H=8-10$  нм при увеличении числа импульсов. Такая тенденция как раз и объясняется переходом к режиму абляции при росте поглощающей способности периодического рельефа на поверхности тонких пленок и увеличенным накоплением тепла [67–70]. Дополнительно можно учесть, что порог абляции при облучении  $N_s$  импульсами уменьшается по закону [64, 71]:

$$F_N = F_{th} \cdot N_s^{P-1}, \quad (3.3)$$

где  $P$  – коэффициент инкубации. Обычно  $P$  незначительно меньше 1. Если полагать, что ЛИППС с минимальной высотой были зарегистрированы в пленках типа D6 при  $N_s=150$  и  $F_N=0.1$  Дж/см для  $F_{th}=129\pm 13$  мДж/см<sup>2</sup>, то  $P=0.95$ . Таким образом, можно обосновать формирование ЛИППС за счет фотоиндуцированной генерации ППП не только в пленках GST225 с металлическим подслоем и пониженным порогом абляции, но и в образцах на диэлектрических подложках, где возникновение поверхностных решеток характерно для многоимпульсного режима облучения, позволяющего уменьшить пороговые значения плотности энергии для процесса абляции.

Данный вывод хорошо согласуется с тем, что в случае облучения образцов на проводящей подложке импульсами с плотностью энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup> при пороговом значении  $F_{th}=0.077$  Дж/см<sup>2</sup> формирование четко выраженных ЛИППС наблюдается при меньшем значении числа импульсов ( $N_s=70$ ), чем для аморфных тонких пленок GST225 на диэлектрической подложке. Как и для порога абляции в значительной мере это связано с существенной разницей между оптическими свойствами подложек. Как было сказано выше, для длины волны структурирующего излучения  $\lambda=1250$  нм коэффициент отражения вольфрамового подслоя составляет около  $R \approx 0.9$  [66]. В то же время аналогичная величина для оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) обладает значением  $R \approx 0.1$  [65]. Таким образом, на процессы формирования ЛИППС существенное влияние оказывает коэффициент отражения подслоя, на который нанесена пленка GST225.

С помощью системы уравнений (2.4–2.15) также можно описать формирование ЛИППС с субволновыми периодами. Так, для структур, полученных при плотности энергии импульсов  $F=1.2$  Дж/см<sup>2</sup> на проводящей подложке (образец M2, рис. 3.2 б) результаты моделирования (рис. 3.6) показывают наилучшее соответствие, когда фактор эффективности  $\eta(k_x, k_y)$  характеризуется широким максимумом для значений  $|k_x|=0$ ,  $|k_y|=1.15–1.5$ , что может объяснять формирование поверхностных структур с периодом  $\Lambda=800–1000$  нм при длине волны структурирующего излучения 1250 нм, ориентированных перпендикулярно поляризации этого излучения.

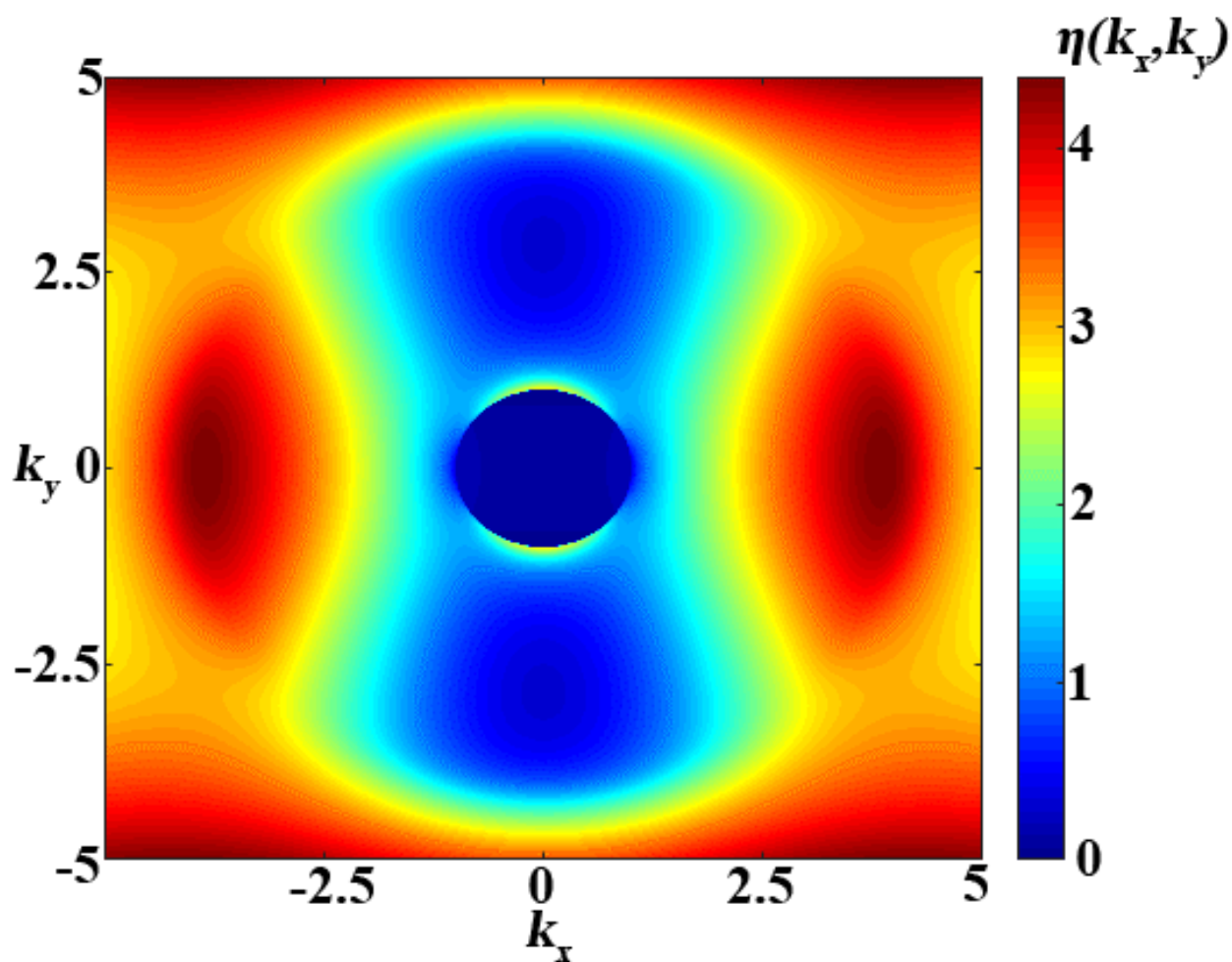


**Рисунок 3.6.** Двумерное распределение фактора эффективности  $\eta(k_x, k_y)$ , демонстрирующие возможность формирования поверхностного рельефа с периодом 800–1000 нм при длине волны структурирующего излучения 1250 нм.

Однако полученные результаты моделирования соответствуют случаю, когда  $\varepsilon^* = -1.10 + 2.45i$  при  $n_e = 1.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . В то же время, как было показано выше, фемтосекундные лазерные импульсы способны генерировать свободные носители заряда с концентрацией  $n_e = 2.0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  при гораздо меньших плотностях энергии  $F = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ . В рассматриваемом случае уменьшение концентрации свободных носителей при увлечении плотности энергии до значения  $1.2 \text{ Дж/см}^2$  возможно за счет термоэлектронной эмиссии [72]. Ранее для случая формирования ЛИППС на поверхности кристаллического кремния учет данного процесса позволял объяснить изменение периода и ориентации поверхностных решеток за счет изменения плотности энергии и числа лазерных импульсов [50, 51]. Однако представленные

на рисунке рисунке 3.2 б структуры являются вытянутыми островковыми пленками, а не поверхностными решетками с неразрывными или почти неразрывными гребнями. Форма таких структур хорошо согласуется с переходом практически всей пленки GST225 в расплав при плотности энергии импульсов  $F=1.2$  Дж/см<sup>2</sup>, превышающей пороговое значение для абляции  $F_{th}=0.077$  Дж/см<sup>2</sup> более чем на порядок, однако при этом относительно малые по модулю значения действительной части диэлектрической проницаемости  $\text{Re}\epsilon^*=-1.1$  в металлизированном расплаве представляются маловероятными даже с учетом термоэлектронной эмиссии. Более того, представленные на рисунке 3.6 результаты моделирования описывают возникновение поверхностной решетки без разрывов, а не явно выраженных островковых пленок.

Еще в меньшей мере модель Сайпа–Друде–Бонзе применима к объяснению формирования квазиупорядоченных кластеров, направленных ортогонально к поляризации лазерного излучения и характеризующихся периодом  $L=100-160$  нм (рис. 3.3 г), в образцах D7 и D8. Наиболее близкий результат для объяснения формирования таких структур может быть получен при моделировании со значением  $\epsilon^*=5.00+2.32i$  при  $n_e = 1.0 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> (рис. 3.7).



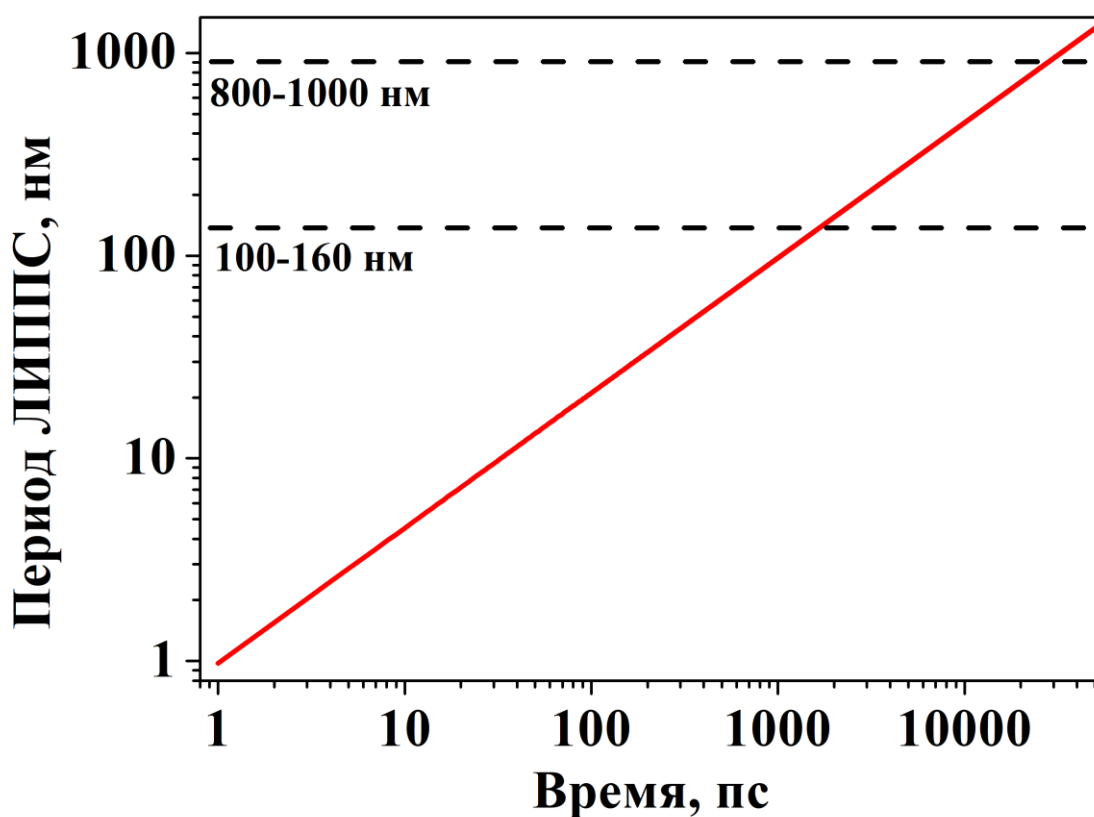
**Рисунок 3.7.** Двумерное распределение фактора эффективности  $\eta(k_x, k_y)$ , демонстрирующие возможность формирования поверхностного рельефа с периодом 300–500 нм при длине волны структурирующего излучения 1250 нм.

Однако данные численные расчеты демонстрируют возможность формирования поверхностных решеток с периодами в диапазоне  $L=300\text{--}500$  нм ( $|k_x|=2.5\text{--}4.2$ ), ориентированных вдоль направления поляризации структурирующего излучения. Тем не менее, обнаруженные кластеры имеют примерно вдвое меньший размер и ориентированы перпендикулярно поляризации (рис. 3.3 г).

Таким образом, формирование ЛИППС в виде островковых пленок и кластеров с субволновыми периодами  $900\pm 100$  нм (рис. 3.3 б) и  $130\pm 30$  нм (рис. 3.3 г) соответственно требует объяснения, отличающегося от подхода Сайпа–Друде–Бонзе. С учетом возникновения таких структур при значениях плотностей

энергии, превышающих пороговые значения абляции и, как будет показано в разделе 3.2.5, в результате плавления имеет смысл рассмотреть формирование данных ЛИППС с учетом таких термокапиллярных механизмов, как конвекция Марангони и неустойчивость Рэлея-Плато (см. разделы 1.3.2 и 2.3.3), которые проявляются на бóльших временах, чем длительность лазерного импульса, когда после окончания действия фемтосекундного воздействия происходит релаксация электронной и решеточной температуры с последующим плавлением и затвердеванием поверхностного слоя. Первый механизм объясняет упорядоченное перемещение вещества в расплаве (жидкости) за счет возникающих градиентов поверхностного натяжения при неоднородном распределении температур [39, 53–55], которое может быть изначально вызвано рассеянием электромагнитного поля на шероховатостях поверхности (классическая модель Сайпа [46]), а с увеличением числа лазерных импульсов обратной связью [67–69] между уже формирующимися ЛИППС и падающим излучением. Разрывы возникающих упорядоченных струй в расплаве в свою очередь объясняются неустойчивостью Рэлея–Плато (рис. 1.13).

Судя по кластерной продолговатой форме компонентов ЛИПСС, обнаруженных в образцах M2 (рис. 3.2 а) и D8 (рис. 3.3 г), время распада периодической структуры в массивы упорядоченных сфер должно быть больше времени остывания (кристаллизации или аморфизации) расплава. В противном случае форма кластеров была бы сферической. Для оценки первого времени по формуле (2.25) была построена зависимость периода формируемых структур от данной величины (рис. 3.8).



**Рисунок 3.8.** Зависимость периода ЛИПСС в тонкой пленке GST225 при достижении характерного времени распада структуры в сферы вследствие неустойчивости Рэля–Плато.

Согласно проведенным расчетам для характерного периода кластеров в образце D8  $L=130$  нм время распада составило  $t=1.53$  нс, в образце M2 для  $L=900$  нм –  $t=27.0$  нс. Тенденция заметного увеличения времени распада в последнем образце хорошо согласуется с тем, что структурирование поверхности происходило при на порядок большей плотности энергии ( $F=1.2$  Дж/см<sup>2</sup>), чем в образце D8 ( $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>). Бóльшая плотность энергии приводит к большему нагреву и, соответственно, к росту характерных размеров формирующейся структуры при более позднем остывании до температуры затвердевания. Окончательные оценка и соответствующее сравнение типичного времени кристаллизации/аморфизации пленки тонкой пленки GST225 после воздействия

фемтосекундного лазерного импульса будут сделаны ниже в разделе 2.3.5. Тем не менее, имеющиеся данные уже позволяют сделать предварительный вывод о переходе к термокапиллярному механизму описания формирования ЛИППС от плазмон-поляритонного как при увеличении плотности энергии структурирующих импульсов, так и при увеличении их числа (времени экспозиции).

Результаты данного раздела были опубликованы в работах [А3, А6].

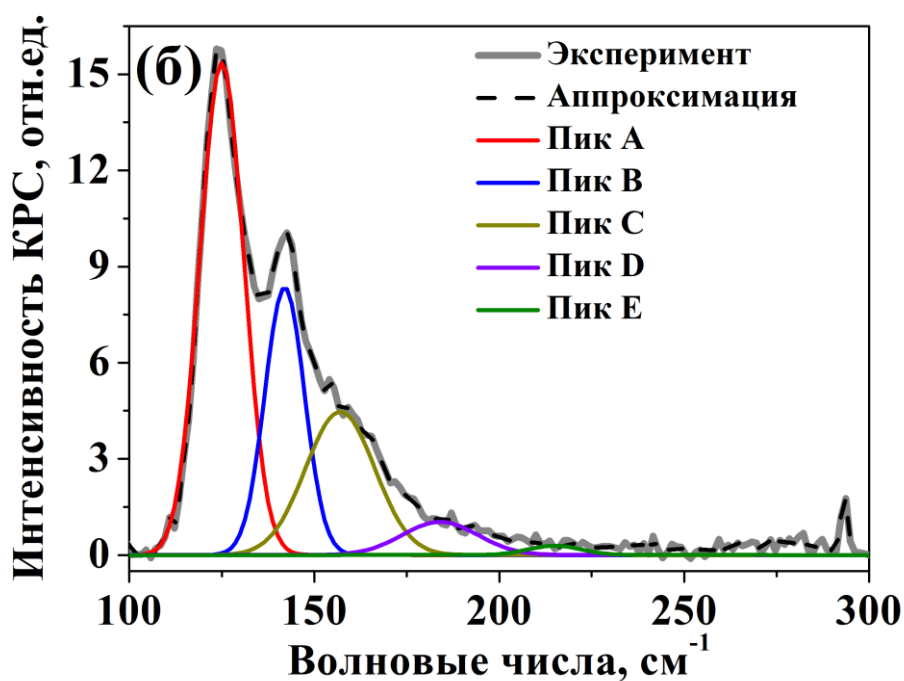
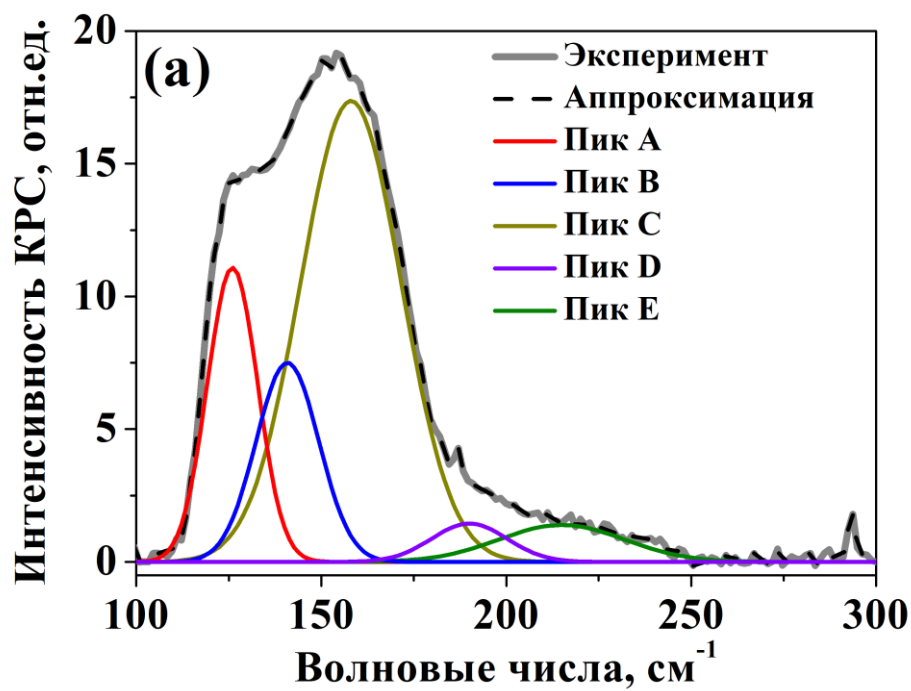
## **3.2. Обратимые фазовые переходы в аморфных тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$**

### *3.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света для лазерно-индуцированной кристаллизации*

В данном разделе внимание будет уделено особенностям спектров КРС областей образца S1 до и после кристаллизации. Данный образец в отличие от образцов серии D1–D8 имеет бóльшую толщину слоя GST225 – 200 нм и облучался лазерными импульсами с бóльшей плотностью энергии  $F=0.2$  Дж/см<sup>2</sup>, что обусловило более яркое проявление процессов фазовых превращений в регистрируемых спектрах за счет высокого уровня полезного сигнала КРС на фоне шумов. Важно отметить, что спектры КРС, характеризующие кристаллизацию в остальных образцах (табл. 2.1), имели идентичные особенности. Вопросы, касающиеся реаморфизации при увеличении времени облучения, будут отдельно рассмотрены ниже в разделе 3.2.4 на примере образцов серии D1–D8, где изменялось число воздействующих импульсов при лазерной модификации [А1].

Спектр КРС необлученной аморфной части образца S1 (рис. 3.9 а) представляет из себя ассиметричное крыло в диапазоне волновых чисел 110–250 см<sup>-1</sup> с максимумом около волнового числа 158 см<sup>-1</sup>. Анализ литературных источников показывает, что экспериментальные данные идентичны спектрам КРС аморфного GST225 [73].





**Рисунок 3.9.** Спектры КРС исходного (а) и облученного (б) образца S1. Спектры КРС измерены при накачке излучением с длиной волны 488 нм. Расшифровка пиков и соответствующих им колебаний представлена в таблице 3.1 (опубликовано в [A1]).

Наблюдаемая форма спектра КРС в случае аморфной структуры необлученных тонких пленок GST225 может быть обусловлена ближним кристаллографическим порядком [74]. Помимо этого, полученный спектр КРС возможно описать как результат наложения 5 колебаний, расположенных на волновых числах  $126 \text{ см}^{-1}$  (пик А),  $141 \text{ см}^{-1}$  (пик В),  $158 \text{ см}^{-1}$  (пик С),  $190 \text{ см}^{-1}$  (пик D) и  $215 \text{ см}^{-1}$  (пик Е) (табл. 3.1) [A1].

**Таблица 3.1.** Расшифровка колебаний, представленных в спектрах КРС исходных и облученных пленок GST225.

Пик	Положение, $\text{см}^{-1}$	
	Аморфный GST225	Кристаллический GST225
А	$126 \pm 4$	$124 \pm 3$
В	$141 \pm 5$	$142 \pm 3$
С	$158 \pm 8$	$157 \pm 5$
D	$190 \pm 6$	$190 \pm 6$
Е	$215 \pm 10$	$215 \pm 4$

Для более детального анализа спектров КРС было проведено разложение спектров КРС на пики Гауссовой формы [75], используя формулу [76]:

$$I(\nu) = \frac{I_0}{\Delta\nu\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{(\Delta\nu)^2}\right), \quad (3.4)$$

где,  $I(\nu)$  – спектр КРС,  $I_0$  – нормировочная постоянная,  $\nu$  – волновое число,  $\nu_0$  – положение максимума пика, и  $\Delta\nu$  – ширина пиков.

Пик А около волнового числа  $126 \text{ см}^{-1}$  обычно объясняют вкладом  $A_1$  моды колебаний тетраэдра  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n=0,1,2$ ) [77]. Эта гипотеза подтверждается данными тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей, а также отдельными спектрами КРС аморфных тонких пленок GeTe [78].

Относительно природы пика В около волнового числа  $141\text{ см}^{-1}$  существует несколько гипотез. В работе [79] предполагается, что данное колебание связано с пирамидами  $\text{SbTe}_3$ , либо с дефектными октаэдрами, в которых присутствуют связи  $\text{Sb-Sb}$ . В то же время в работе [77] утверждается, что пик В является вкладом колебаний  $\text{Te-Te}$  связей. Присутствие таких гомополярных связей подтверждается данными тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей по аморфным тонким пленкам GST225.

Дискуссионным также является и вопрос природы пика С около волнового числа  $158\text{ см}^{-1}$ . С одной стороны, как и в предыдущем случае, в работе [80] полагают, что данное колебание также связано с пирамидами  $\text{SbTe}_3$ . С другой стороны, в работе [74] представлена гипотеза, что, как и пик А, пик С можно объяснить вкладом  $A_1$  моды колебаний тетраэдра  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n=0,1,2$ ).

В свою очередь, пик D около волнового числа  $190\text{ см}^{-1}$  описывается ассиметричными модами колебаний тетраэдров  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n=0,1,2$ ) [81]. Пик Е около волнового числа  $215\text{ см}^{-1}$  связывают с  $F_2$  модой колебаний тетраэдров  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n=0,1,2$ ) [74, 79].

Спектр КРС облученной части образца S1 также представляет из себя ассиметричную широкую полосу в аналогичном диапазоне волновых чисел  $110\text{--}250\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.9 б). Однако, после ФЛО наблюдается спад интегральной интенсивности пика С относительно интегральных интенсивностей пиков А и В. Согласно литературным данным, такие тенденции свидетельствуют в пользу лазерно-индуцированного перехода из аморфного состояния GST225 в кристаллическую фазу с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой [A1, 74]. Дело в том, что данный фазовый переход сопровождается перемещением атомов германия и сурьмы в сверхрешетке  $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$  за счет сил Ван-дер-Ваальса [82]. Как следствие, наблюдается рост интегральной интенсивности пиков А и В. Численные расчеты показывают, что для осуществления вышеописанных структурных трансформаций необходима энергия в диапазоне  $2.2\text{--}2.6\text{ эВ}$  [83].

Наиболее вероятным альтернативным сценарием кристаллизации является переход в стабильную гексагональную кристаллическую фазу при температурах от

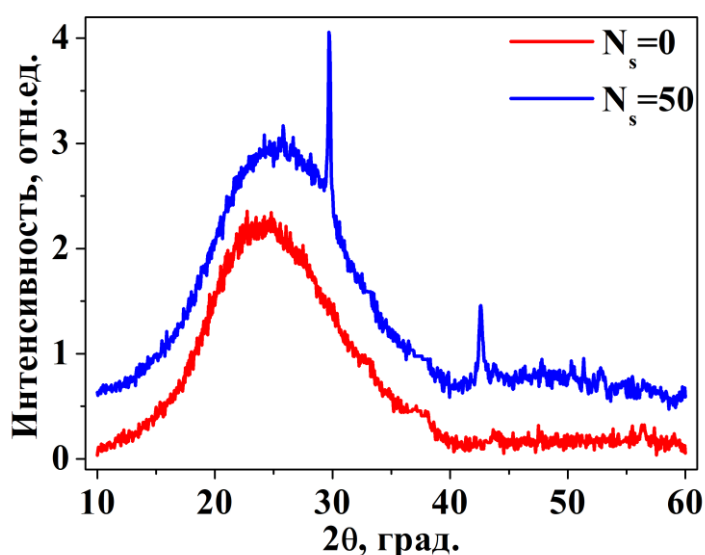
580 К, однако в этом случае для пленки GST225 наблюдался бы рост интегральных интенсивностей пиков А и С на фоне спада пика В [84].

Еще одну линию КРС около волнового числа  $294 \text{ см}^{-1}$  стоит рассматривать отдельно, так как она, наиболее вероятно, связана с появлением германиевых нанокристаллов [85]. Возможно, их формирование [86] является сопутствующим следствием фемтосекундного лазерного воздействия на аморфные тонкие пленки GST225.

Результаты опубликованы в работе [A1].

### 3.2.2. Рентгеновская дифракция

Для подтверждения гипотезы о наблюдаемом по спектрам КРС переходе в ГЦК фазу были проведены измерения методом рентгеновской дифракции. На рисунке 3.10 представлена типичные дифрактограммы для необлученной и облученной областей пленки GST225 а на диэлектрической подложке (образец S2). Сигнал от необлученной области представляет собой широкую полосу в диапазоне  $10^\circ\text{--}40^\circ$  двойных углов Брэгга  $2\theta$  с максимумом при  $28^\circ$  [87].



**Рисунок 3.10.** Рефлектограмма исходного ( $N_s=0$ ) и облученного образца S1.

Согласно литературным данным, аналогичные дифрактограммы соответствуют аморфным тонким пленкам GST225. В свою очередь, после ФЛЮ наблюдается появление рефлексов на удвоенных углах Брэгга  $29^\circ$  и  $42^\circ$ , относящихся к росту ГЦК кристаллической фазы в кристаллографических направлениях [200] и [220] соответственно. Также необходимо отметить, что подобную дифрактограмму демонстрируют образцы тонких пленок GST225 после нагрева до температур в пределах 410–470 К [88, 89], которым присуща ГЦК фаза. В случае же гексагональной фазы в рассматриваемом диапазоне должно было бы быть большее число рефлексов.

Из положения рефлексов на рисунке 3.9 возможно определить постоянную кубическую решетки сформированной кристаллической фазы GST225 по формуле [90]:

$$a_0 = \frac{\lambda_{XRD}}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.5)$$

где  $\lambda_{XRD}=1.5 \text{ \AA}$  – длина волны источника рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол Брэгга,  $h, k, l$  – индексы Миллера. Полученные значения  $a_0 \approx 1.6 \text{ \AA}$  и  $a_0 \approx 1.8 \text{ \AA}$  для кристаллитов с ориентациями плоскостей [200] и [220] соответственно близки к литературным данным в случае отожжённых тонких пленок GST225 при нагреве до температур в диапазоне 410–470 К [88, 89]. Помимо этого, положение рефлексов и их ширина  $\omega_B$  на полувысоте позволяют определить размер формируемых кристаллитов по формуле Шеррера [90]:

$$d = \frac{K \lambda_{XRD}}{\omega_B \cos \theta}, \quad (3.6)$$

где  $K=0.93$  – постоянная Шеррера, соответствующая кристаллическим включениям сферической формы [91]. Такое приближение в данном случае связано с тем, что процессы лазерно–индуцированной кристаллизации принято связывать с нуклеацией, в течение которой происходит рост зародышей сферической формы [25]. Рефлексы на значениях  $2\theta=29^\circ$  и  $2\theta=42^\circ$  обладают ширинами на полувысоте

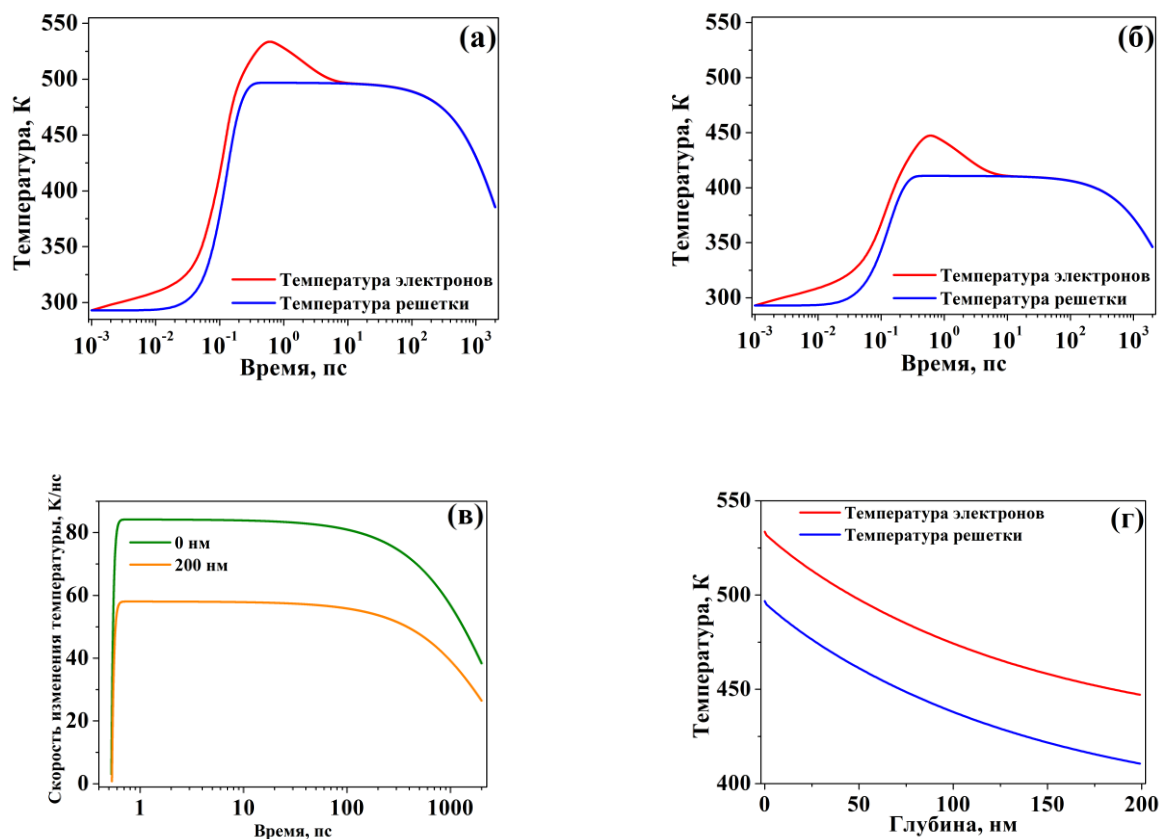
со значениями  $\omega_B=0.1\pm 0.1^\circ$  и  $\omega_B=0.2\pm 0.1^\circ$ , соответственно. Как следствие, согласно формуле (3.4), размеры сферических кристаллитов GST225 с ориентациями плоскостей [200] и [220] характеризуются диаметрами  $d=86\pm 2$  нм и  $d=45\pm 3$  нм соответственно. Скорее всего, наличие двух фракций кристаллитов GST225 с различными размерами в аморфной матрице обусловлено тем, что рост зародышей в процессе нуклеации происходит как в объеме тонкой пленки, так и на поверхности [25].

### *3.2.3. Моделирование нагрева при кристаллизации с помощью двухтемпературной модели*

Для подтверждения гипотезы о наблюдаемой низкотемпературной кристаллизации тонких пленок GST225 в результате облучения фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии  $0.1$  Дж/см<sup>2</sup> был проведен анализ динамики и распределения по глубине температур электронов и решетки в рамках двухтемпературной модели. Основные формулы и параметры моделирования изложены в разделе 2.3.2.

На рисунке 3.11а представлена динамика изменения температур на поверхности облучаемой пленки ( $z=0$ ). На поверхности наблюдается одновременное повышение электронной и решеточной температуры в течение 300 фс после начала воздействия лазерного импульса [A2]. Значение температуры решетки принимает к этому моменту времени максимальное значение  $\sim 500$  К. Согласно литературным данным [2, 92], полученное значение превышает температуру перехода аморфного GST225 в ГЦК кристаллическое состояние (410 К). Далее решеточная температура начинает снижаться со скоростью  $\sim 80$  К/нс (рис. 3.11в). В то же время электронная температура, напротив, продолжает демонстрировать рост до значения 530 К, достигаемого при  $t=600$  фс. При этом решение уравнения (2.2) показывает, что в близкий момент времени  $n_e$  (0 нм, 800 фс)  $\approx 0$ . Это может быть объяснимо термализацией фотовозбужденных носителей

заряда, в том числе через механизм столкновения свободных электронов друг с другом [93], характерное время которого в GST225 составляет около 200 фс [63].



**Рисунок 3.11.** Временные зависимости температуры электронов и решетки при одноимпульсном ФЛЮ ( $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>) на поверхности ( $z=0$  нм) аморфной тонкой пленки GST225 (а) и на границе раздела между пленкой и подложкой ( $z=200$  нм) (б); скорость охлаждения решеточной температуры на поверхности и границе раздела между пленкой и подложкой (в); зависимость электронной и решеточной температуры от глубины проникновения излучения при моменте времени  $t=600$  фс (г) (опубликовано в [A2]).

Аналогичная тенденция, но при меньших значениях температур, наблюдается и на границе между тонкой пленкой и подложкой при  $z=200$  нм (рис. 3.11б). Решеточная температура увеличивается до значения около 410 К в течение 300 фс после начала действия лазерного импульса. Достигнутое значение температуры соответствует температуре перехода аморфного GST225 в ГЦК

кристаллическую фазу, что свидетельствует о возможности кристаллизации по всей толщине пленки при заданных параметрах лазерного излучения. При этом скорость остывания решетки не превышает величины 50 К/нс на глубине (рис. 3.11 в) за счет менее интенсивного разогрева электронов до 450 К (рис. 3.11 б) при поглощении падающего излучения в пленке GST225 и, соответственно, менее эффективной передаче тепла от электронов к решетке [A2].

Тем не менее, в аморфном GST225 глубина проникновения оптического излучения с длиной волны 1250 нм характеризуется величиной  $1/\alpha \approx 400$  нм [6] больше толщины пленки, что и позволяет достичь кристаллизации пленки по всей глубине. Данный вывод соответствует температурным профилям по всей глубине тонкой пленки для характерного времени  $t=600$  фс (рис. 3.11 г), которые монотонно спадают за счет поглощения в веществе. При этом значение температуры решетки не ниже необходимого порога для перехода из аморфного GST225 в ГЦК кристаллическое состояние (410 К) по всей толщине пленки. Отметим, что проведенный расчет максимально соответствует процессам нагрева и охлаждения в пленке типа S2 с максимальной толщиной для всех изучаемых образцов. Так, образцы серии D1–D8 имеют меньшую толщину 130 нм и для них условия кристаллизации по всей толщине пленки выполняется в большей мере [A2].

На основании проведенного моделирования можно сделать также следующий вывод. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно медленном охлаждении облученной системы, что является дополнительным фактором, способствующим кристаллизации халькогенидного соединения [2]. Так, охлаждение до пороговой температуры кристаллизации (410 К) на поверхности пленки происходит за времена около 1 нс (рис. 3.11 а). Тем не менее, сам процесс кристаллизации может происходить быстрее: согласно проведенным недавно экспериментам по измерению оптического отражения методом «накачка – зонд» [89], кристаллизация в тонких пленках GST225 в результате фемтосекундного лазерного облучения может наблюдаться на временах порядка 100 пс, что на 3 порядка меньше, чем кристаллизация при непрерывном лазерном воздействии [94].

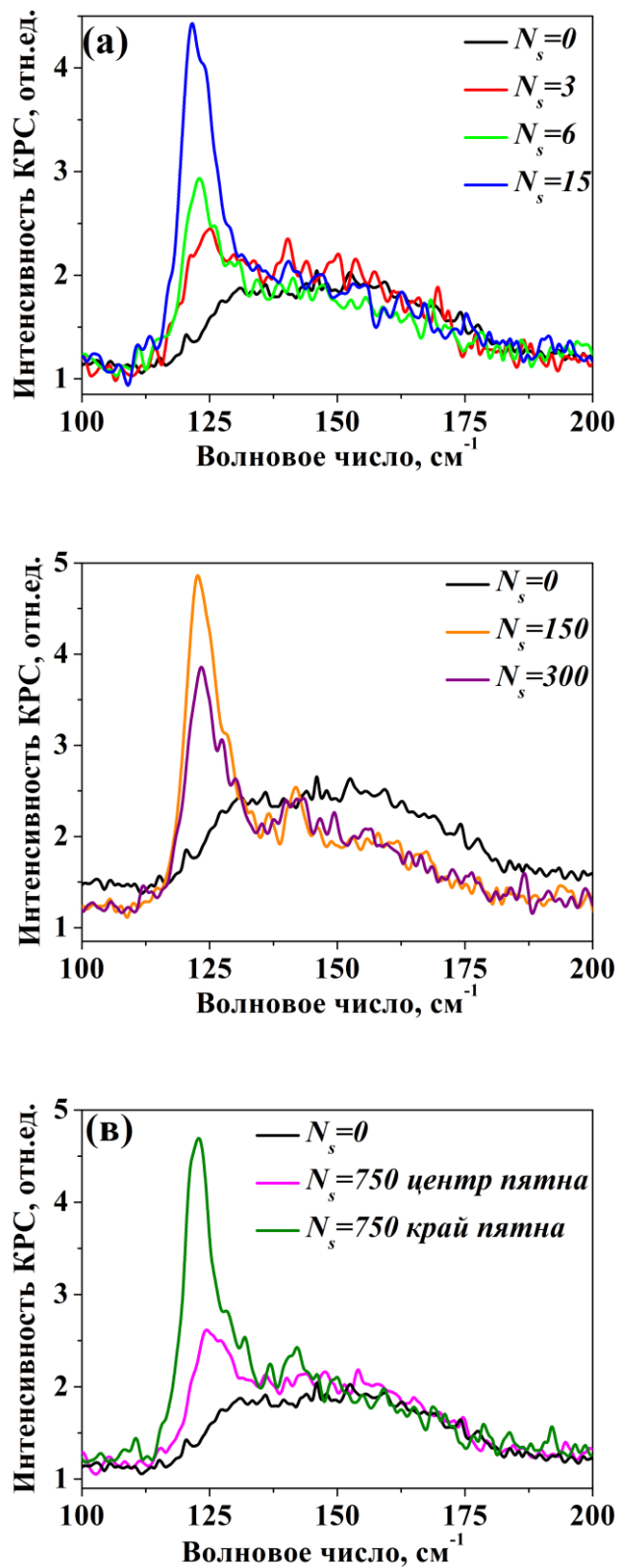
Результаты данного раздела опубликованы в работе [A2].



### *3.2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света для лазерно-индуцированной реаморфизации*

Время экспозиции фемтосекундными лазерными импульсами в значительной мере влияет не только на особенности формирования ЛИППС в изучаемых образцах, как было показано в разделе 3.1.2, но и на характер лазерно-индуцированных фазовых переходов: в результате варьирования числа импульсов при ФЛО может заметным образом меняться соотношение между аморфной и кристаллической фазами GST225. Для описания таких трансформаций была проведена серия измерений спектров КРС тонких пленок GST225 толщиной 130 нм на диэлектрической подложке D1–D8, облученных различным числом импульсов при фиксированной плотности энергии 0.1 Дж/см<sup>2</sup> (табл. 2.1). Выбор данной плотности энергии был обусловлен лазерной модификацией вблизи порога абляции, когда, с одной стороны, высока вероятность инициации фазовых переходов, а с другой стороны, отсутствует или мал вынос продуктов абляции из тонкой пленки (см. раздел 3.1) [А6].

Типичные спектры КРС образцов, облученных при данных условиях, представлены на рисунке 3.12.



**Рисунок 3.12.** Спектры КРС исходной ( $N_s=0$ ) и облученных аморфных тонких пленок GST225 на диэлектрической подложке D1–D3 (а); D6, D7 (б), D8 в центре и на краю полосы сканирования лазерным лучом (в). Длина волны накачки – 633 нм (опубликовано в [А6]).

В то же время при числе импульсов  $N_s=150-750$  (образцы D6–D8) наблюдается относительный спад интенсивности пиков А и В (рис. 3.12 б, в), особенно в центре полосы сканирования. Такая трансформация спектров может свидетельствовать в пользу реаморфизации уже закристаллизованных областей. Более того, различия в спектрах КРС в центре и на краю полос сканирования коррелируют с различиями, наблюдающимися в РЭМ-изображениях (рис. 3.3 б), где светлая горизонтальная полоса соответствует кристаллической фазе. Другим признаком реаморфизации является формирование квазиупорядоченных кластеров с периодом 100–160 нм в центре полосы сканирования (рис. 3.3в, г). В то время как на периферии с кристаллической структурой доминируют ЛИППС в виде решеток с близким к длине волны структурирующего излучения периодом  $\sim 1250$  нм (рис. 3.3 е). Наблюдаемый контраст в модификации поверхности и фазового состава может быть связан с гауссовым поперечным профилем пространственного распределения плотности энергии импульса, когда при повышенной интенсивности в его центре может происходить плавление вещества с последующей реаморфизацией и формирование ЛИППС за счет термокапиллярного механизма (см. раздел 3.1.3), в то время как на периферии интенсивности для плавления недостаточно, возможна лишь кристаллизация GST225 и могут формироваться только крупномасштабные поверхностные решетки в результате генерации ППП [А6].

С точки зрения фазовых превращений в тонких пленках GST225 наблюдаемый обратимый фазовый переход дополнительно можно объяснить следующим образом. Формируемая при малом количестве перекрытий импульсов ГЦК кристаллическая фаза известна собственной метастабильностью [7]. Вследствие этого свойства переход обратно в аморфную фазу представляется вероятным и энергетически выгодным, если при этом происходит сверхбыстрое охлаждение расплавленного материала. Для такого фазового перехода необходимо, чтобы скорость охлаждения была выше 10 К/нс [7].

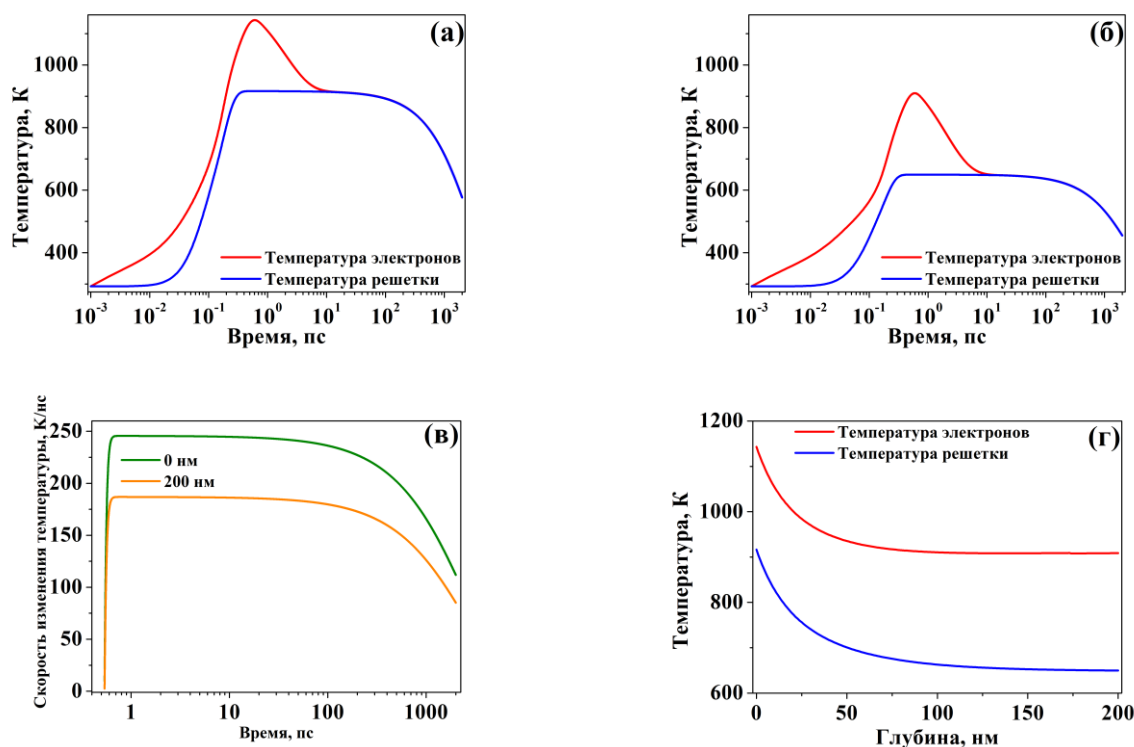
Процесс лазерно-индуцированной реаморфизации также, как и вышеописанный случай кристаллизации может быть обоснован в рамках

двухтемпературной модели, если считать, что при облучении большим количеством лазерных импульсов кристаллизация уже произошла и, начиная с определенного момента, следует при моделировании рассматривать не прямой, а обратимый фазовый переход из расплавленного состояния в аморфное.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [А4, А6].

### *3.2.5. Моделирование нагрева при реаморфизации с помощью двухтемпературной модели*

В связи со сказанным выше, моделирование динамики изменения электронной и решеточной температур уже закристаллизованной области проводилось для тех же параметров лазерного излучения, что и для вышеописанного случая кристаллизации. Разница заключалась в использовании оптических констант для уже закристаллизованной области, коэффициент поглощения которой заметно выше, чем для аморфной фазы (табл. 2.2). В серии экспериментальных образцов данный случай достаточно хорошо соответствует облученным большим числом (не менее 200) лазерных импульсов пленкам типов D7, D8 и S3, где, как было показано выше, были зарегистрированы реаморфизованные области. Соответствующие расчетные зависимости температур и скоростей их изменения от времени представлены на рисунке 3.13 [А2].



**Рисунок 3.13.** Временные зависимости электронной и решеточной температуры на поверхности тонкой пленки (а), и на границе с подложкой ( $z=200$  нм) (б) при облучении тонких пленок закристаллизованного GST225 лазерными импульсами с плотностью энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup>; скорость охлаждения решеточной температуры на поверхности и границе раздела между пленкой и подложкой (в); зависимости электронной и решеточной температуры от глубины проникновения излучения в момент времени  $t=600$  фс (г) (опубликовано в [A2]).

На поверхности тонкой пленки ( $z=0$  нм) решетка закристаллизованного GST225 в течение  $t=300$  фс после начала воздействия лазерного импульса нагревается до температуры около 910 К (рис. 3.13а). Данное значение превышает температуру плавления GST225 880 К [2]. Температура электронов достигает максимума более 1100 К в момент времени  $\sim 600$  фс. Далее происходит достаточно быстрое охлаждение решетки со скоростью  $\sim 250$  К/нс (рис. 3.13в), что на порядок больше минимально необходимой для аморфизации скорости 10 К/нс [7]. За счет высокой скорости охлаждения и относительно небольшой разницы в  $\sim 30$  К между максимальной температурой решетки и температурой плавления затвердевание

(охлаждение до температуры 880 К) аморфного слоя происходит за время около 100 пс, что соответствует предельным временам переключения оптических характеристик в результате фазовых переходов в GST225 [7]. В то же время на границе между пленкой и подложкой ( $z=200$  нм) решетка кристаллического GST225 нагревается лишь до температуры  $\sim 630$  К (рис. 3.12б), что меньше температуры плавления GST225, и означает невозможность реаморфизации кристаллического GST225 по всей глубине пленки, хотя скорость охлаждения остается достаточно высокой и на шкале в единицы пикосекунд превышает значение 170 К/нс (рис. 3.13в). Это связано с тем, что глубина проникновения оптического излучения с длиной волны 1250 нм в ГЦК кристаллической фазе GST225 составляет  $1/\alpha \approx 20$  нм [6], что значительно меньше, чем для аморфного GST225. Таким образом, падающее лазерное излучение интенсивно поглощается в приповерхностной области и переход ГЦК кристаллической фазы GST225 в аморфное состояние возможен лишь на небольшой глубине тонкой пленки [A2].

Решением проблемы неполной кристаллизации по глубине могло бы стать увеличение плотности потока энергии структурирующего излучения и соответствующее увеличение максимальной температуры нагрева решетки. Однако в этом случае время остывания расплава ниже температуры перехода в аморфную фазу тоже бы увеличилась. Тем не менее, следует учитывать, что проведенные расчеты времен остывания для процессов кристаллизации и аморфизации являются оценками снизу для времен фазовых переходов и изменения оптических свойств тонких пленок GST225 в результате фемтосекундного лазерного облучения, поскольку происходят в течение всего процесса остывания по всему объему пленки GST225 до достижения соответствующих критических температур [A2].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о потенциальной возможности обратимых фазовых переходов на временной шкале порядка 100 пс в тонких пленках GST225 в результате фемтосекундного лазерного облучения, что на 3 порядка меньше, чем кристаллизация при непрерывном лазерном воздействии [94] и представляет несомненный практический интерес с точки зрения

сверхбыстрого переключения фазовых состояний, в частности, в технологиях оптической памяти.

Другим важным выводом проведенного моделирования является связь достижения режима плавления с формированием квазиупорядоченных кластеров с периодом 100–160 нм (рис. 3.3 г). Как было сказано в разделе 3.1.3, формирование таких структур нельзя объяснить плазмон-поляритонной моделью, однако оно хорошо объясняется проявлением конвекции Марангони и неустойчивостей Рэлея–Плато в расплаве. Действительно, для образцов, облучаемых достаточно долгое время (D8) или при повышенной плотности энергии лазерных импульсов (M2) наблюдается прямая корреляция между формированием квазипериодических ЛИППС в виде островковых пленок/нанокластеров и достижением режима плавления и облучении фемтосекундными лазерными импульсами. В случае образца D8 это подтверждается выполненными выше расчетами по двухтемпературной модели. При этом формируются не только мелкомасштабные нанокластеры но и поверхностные решетки с периодом порядка длины волны структурирующего излучения (рис. 3.3 б, г, е). То есть при незначительном превышении порога плавления по температуре, приводящем к частичному плавлению приповерхностного слоя одновременное возникновение каждого типа ЛИППС может объясняться своим механизмом: нанокластеров с меньшим периодом – термокапиллярными явлениями в расплаве, поверхностных решеток с большим периодом – теорией Сайпа–Друде–Бонзе. При значительном увеличении плотности энергии может работать только первый механизм, что видно на примере упорядоченных островковых пленок в образце M2 (рис. 3.2 б), который облучался импульсами с плотностью энергии  $F=1.2$  Дж/см<sup>2</sup>, превышающей на порядок величину для рассмотренного в данном разделе расчета, а сама структура на металлической подложке имела меньший порог абляции по сравнению со структурами на диэлектрических подложках (см. раздел 3.1.1). В этом случае, судя по полученным оценкам и формы ЛИППС в виде отдельных островковых пленок, достигается режим плавления пленки GST225 по всей толщине и такие термокапиллярные явления, как конвекция Марангони и неустойчивость Рэлея–

Плато, проявляются в полной мере и определяют морфологию и период наблюдаемых ЛИППС.

При этом важно отметить, что характерное время распада термокапиллярных ЛИППС на сферы в расплаве согласно формуле (2.24) для неустойчивости Рэлея-Плато и оценкам из раздела 3.1.3 в случаях образцов D8 и M2 согласно составляет 1.53 нс и 27.0 нс соответственно. Данные времена на 1–2 порядка больше сделанной в рамках двухтемпературной модели минимальной оценки времени фазового перехода из кристаллического состояния в аморфное, что свидетельствует о том, что наблюдаемые структуры не могут обладать сферической формой, а должны являться вытянутыми в определенном направлении островковыми пленками/кластерами с определенным периодом (см. раздел 3.1.3 и рис. 1.13). Данный вывод, сделанный на основании расчетов, полностью подтверждается продолговатой формой компонентов экспериментально полученных термокапиллярных ЛИППС (рис. 3.2 б и 3.3 г).

Результаты данного раздела опубликованы в работе [A2].

### 3.2.6. Стехиометрический состав облученных тонкопленочных структур

Типичный ЭДРС-спектр для облученного образца на диэлектрической подложке представлен на рисунке 3.14.



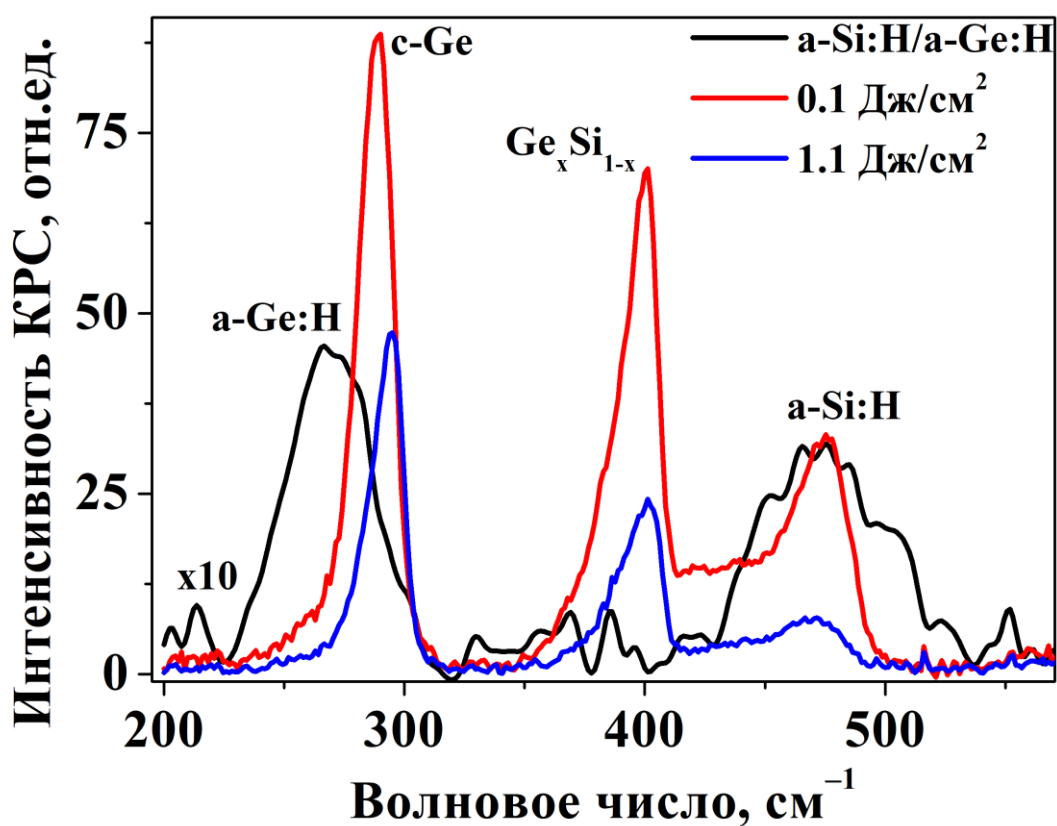
**Рисунок 3.14.** ЭДРС-спектр для образца D4 с указанием весовых и атомных концентраций элементов.



Как видно из представленных результатов атомная концентрация германия составляет  $21.6 \pm 2.7\%$ , сурьмы –  $22.5 \pm 5.1$ , теллура –  $55.9 \pm 5.1\%$ , что наиболее близко соответствует стехиометрическому составу  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST225). Измерения ЭДРС-спектров для необлученной пленки GST225 на диэлектрической подложке и образцов из серии D1–D8 показывают схожие результаты, что позволяет говорить с учетом погрешности измерений методом ЭДРС о сохранении стехиометрического состава пленок GST225 в результате ФЛО при числе импульсов 3–750 с плотностью энергии  $0.1 \text{ Дж/см}^2$  [A4].

В литературе указано, что изменение стехиометрического состава тонких пленок GST225 возможно при наличии высокого давления [95]. Вполне вероятно, что при используемом в наших экспериментах режиме фемтосекундного лазерного воздействия оно не создается в облучаемой области даже за счет потенциальных механических напряжений [96].

Тем не менее, изменение стехиометрии тонкопленочных структур, содержащих германий возможно при подборе соответствующей энергии лазерных импульсов за счет диффузии атомов этого вещества в прилегающие слои. Показательным может быть эксперимент с многослойной структурой a-Si:H/a-Ge:H, описанной в разделе 2.1. Такие структуры представляют не только фундаментальный, но и практический интерес. Например, если при подборе соответствующих режимов лазерного облучения удастся кристаллизовать только германиевые слои, то произойдет увеличение поглощения в спектральном интервале 1.1–1.7 мкм, где аморфный кремний практически прозрачен, и фотовольтаической эффективности a-Si:H [A5].



**Рисунок 3.15.** Спектр КРС исходных многослойных тонкопленочных структур а-Si:H/а-Ge:H, а также облученных при фиксированном числе импульсов  $N_s=20$  и плотностях энергии  $F=0.1$  Дж/см<sup>2</sup> и  $F=1.1$  Дж/см<sup>2</sup>. Спектр необлученного образца увеличен в 10 раз. Длина волны накачки – 488 нм (опубликовано в [A5]).

Спектры КРС таких структур до и после ФЛО при плотности энергии 0.1 Дж/см<sup>2</sup> и 1.1 Дж/см<sup>2</sup> представлены на рисунке 3.15. Спектры необлученных образцов демонстрируют широкое крыло в области 200–320 см<sup>-1</sup> с максимумом вблизи волнового числа 275 см<sup>-1</sup>, которое соответствует а-Ge:H [97]. В то же время широкое крыло 440–510 см<sup>-1</sup> с пиком около 480 см<sup>-1</sup> относится к а-Si:H [98]. После ФЛО наблюдается трансформация широкого крыла а-Ge:H в узкую линию вблизи 295 см<sup>-1</sup>. С увеличением плотности энергии от 0.1 Дж/см<sup>2</sup> до 1.1 Дж/см<sup>2</sup> происходит смещение положения линии кристаллического германия (с-Ge) в коротковолновую область. Такая тенденция может быть объяснима как формированием германиевых нанокластеров размером менее 10 нм, так и

механическими напряжениями в германиевых слоях [99]. Однако, при этом слои а-Si:H не подвергаются кристаллизации вследствие облучения, судя по отсутствию трансформаций в их спектре. Наиболее вероятно, это связано с отсутствием эффективного поглощения слоями а-Si:H в оптическом диапазоне 1.1–1.7 мкм. В частности, для длины волны 1250 нм коэффициенты поглощения для а-Si:H и а-Ge:H обладают значениями  $10 \text{ см}^{-1}$  [100] и  $16\,000 \text{ см}^{-1}$  [101], соответственно. Следовательно, используемые плотности энергии в эксперименты приводят к недостаточному для фазовых переходов нагреву слоев а-Si:H. Тем не менее, кристаллизация германиевых слоев приводит к увеличению поглощения в видимом диапазоне в образцах в целом, что видно из роста на порядок сигнала КРС от лазерно-модифицированных многослойных структур (рис. 3.15) [A5].

Важным результатом с точки зрения лазерно-индуцированной структурной трансформации слоев с германием следует считать возникновение в результате облучения полосы  $370\text{--}425 \text{ см}^{-1}$  с пиком около  $400 \text{ см}^{-1}$ , которая согласно литературным данным соответствует связям Ge-Si [102,103]. Интегральная интенсивность данной линии зависит от стехиометрии  $\chi$  в соединении  $\text{Ge}_\chi\text{Si}_{1-\chi}$ , которую возможно определить по следующему соотношению:

$$\frac{\chi}{1-\chi} \approx \frac{I_{Ge}}{I_{Ge-Si}}, \quad (3.7)$$

где  $I_{Ge}$  и  $I_{Ge-Si}$  – интегральные интенсивности сигналов КРС от кристаллического германия (с-Ge) и от связи Ge-Si, соответственно. Как показал анализ спектров КРС, с ростом плотности энергии произошло увеличение стехиометрического индекса с  $\chi=0.5$  до  $\chi=0.7$ . Наиболее вероятно, это объяснимо диффузией атомов германия в слои а-Si:H вследствие лазерно-индуцированного нагрева [A5].

Таким образом, проводя сравнение спектров КРС для структур на основе аморфных тонких пленок GST225 (рис. 3.12) и а-Si:H/а-Ge:H (рис. 3.15), облученных фемтосекундными лазерными импульсами, можно сделать вывод, что плотность энергии импульсов  $0.1 \text{ Дж/см}^2$  достаточна для фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние слоев с германием в обоих случаях. Как в

тонких пленках GST225, так и в многослойных структурах a-Si:H/a-Ge:H о данных трансформациях свидетельствуют соответствующие характерные особенности спектров КРС. Однако в тонких пленках GST225 изменения стехиометрического состава при указанной плотности энергии зарегистрировано не было, а в рассмотренных многослойных структурах он возможен за счет диффузии атомов германия в слои аморфного кремния. Вероятнее всего, диффузии атомов при структурных трансформациях в GST225 препятствует прозрачный для длины волны модифицирующего излучения 1250 нм подслой SiO<sub>2</sub>, что обуславливает его слабый нагрев и невысокую эффективность термической диффузии при температурах ниже 1000 К в модифицируемом слое GST225 (см. разделы 3.2.3 и 3.2.5).

Результаты данного раздела были опубликованы в работах [A4, A5].

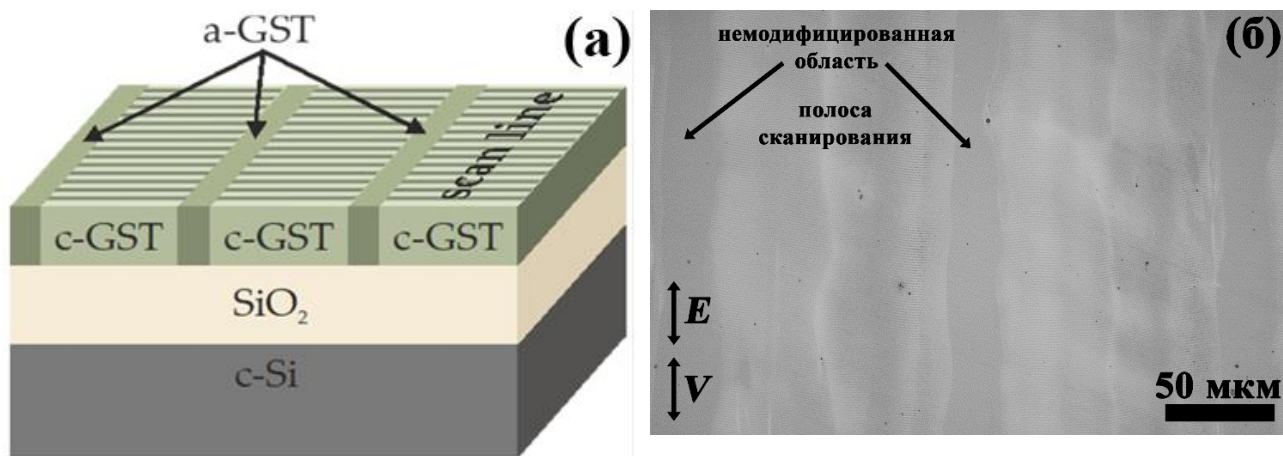
## ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ С ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

В четвертой главе описано влияние лазерно-индуцированных структурных изменений на оптические и электрофизические свойства аморфных тонких пленок GST225, подвергшихся модификации фемтосекундными лазерными импульсами. Проведен анализ искусственной анизотропии отражения и проводимости облученных образцов.

### 4.1 Анизотропия отражения облученных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

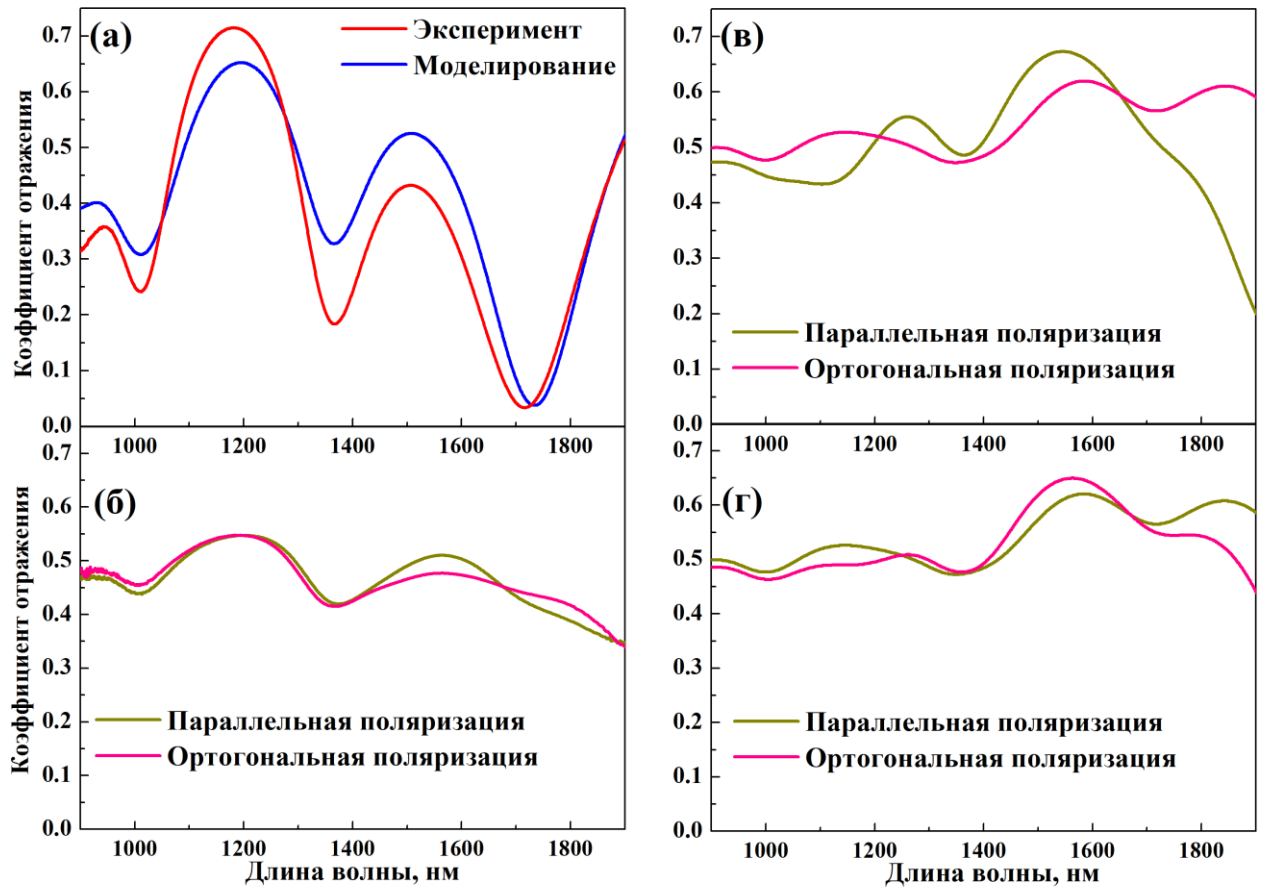
Влияние фемтосекундного лазерного воздействия на оптические свойства аморфных тонких пленок GST225 на подложках  $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  было изучено путем измерения спектров оптического отражения в диапазоне 900–1900 нм. Исследование проводилось для двух ортогональных поляризаций в геометрии на отражение (см. раздел 2.2.2). Изменения в спектрах отражения анализировались путем сравнения с результатами моделирования соответствующих спектров методом матриц переноса [A1, 104].

В качестве анализируемого образца использовалась облученная пленка типа S1 (табл. 2.1). Данная структура была выбрана ввиду наличия на ней двух типов периодических структур: ЛИППС плазмонного типа с периодом  $1100 \pm 50$  нм и непосредственно линий (следов) сканирования лазерным лучом с дискретным шагом сканирования  $\Gamma = 120 \pm 10$  мкм при поперечном диаметре линии сканирования  $D = 95 \pm 10$  мкм, что позволило пространственно разделить в плоскости образца оба типа структур (рис. 4.1). При этом ЛИППС и полосы сканирования ориентированы ортогонально друг другу, что позволяет анализировать вклад в искусственную анизотропию этих структур по отдельности [A1].



**Рисунок 4.1.** Схема облучения образца S1 (а) и изображение модифицированной поверхности в оптическом микроскопе (б). а-GST – аморфный GST225, с-GST – кристаллический GST225, с-Si – подложка монокристаллического кремния,  $V$  и  $E$  около стрелок указывают направления сканирования лазерным лучом и поляризации структурирующего излучения соответственно (опубликовано в [A1]).

Спектры оптического отражения необлученных аморфных тонких пленок GST225 (рис. 4.2 а) демонстрируют осцилляции в диапазоне 900–1900 нм. Их максимумы характеризуются значениями коэффициента отражения 0.71 и 0.43 на длинах волн 1180 нм и 1500 нм соответственно. Такое поведение обусловлено интерференцией в тонких пленках аморфного GST225 и SiO<sub>2</sub>.



**Рисунок 4.2.** Спектры отражения в ближнем ИК диапазоне исходной (а) и облученной аморфной тонкой пленки GST225 (б). Моделирование спектров отражения в ближнем ИК диапазоне в случаях ламинарной структуры, имитирующей ЛИППС в виде ортогональных поляризации структурирующего излучения аморфных и кристаллических плоскостей (в), и вытянутых в направлении поляризации кристаллических эллипсоидов в аморфной матрице (г). Направление поляризации отсчитывается относительно полос сканирования структурирующим лазерным лучом (опубликовано в [A1]).

Проведем моделирование отражения света от такой двухслойной структуры методом матриц переноса. При прохождении светом слоев аморфного GST225 и SiO<sub>2</sub> возникают набег фаз [104]:

$$\delta_1(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} n_a(\lambda) d_1, \quad (4.1)$$

$$\delta_2(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} n_{SiO_2}(\lambda) d_2, \quad (4.2)$$

где  $n_a(\lambda)$  и  $n_{SiO_2}(\lambda)$  – показатели преломления, а  $d_1$  и  $d_2$  – толщины слоев аморфного GST225 и SiO<sub>2</sub> соответственно. В расчетах учитывается дисперсия действительной и мнимой частей показателя преломления для GST225 [6, 105] и SiO<sub>2</sub> [106].

Спектр коэффициента отражения  $R(\lambda)$  можно рассчитать с помощью следующих матриц:

$$M_1 = \begin{pmatrix} \cos \delta_1(\lambda) & -i \cdot \frac{\sin \delta_1(\lambda)}{n_a(\lambda)} \\ -i \cdot n_a(\lambda) \cdot \sin \delta_1(\lambda) & \cos \delta_1(\lambda) \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

$$M_2 = \begin{pmatrix} \cos \delta_2(\lambda) & -i \cdot \frac{\sin \delta_2(\lambda)}{n_{SiO_2}(\lambda)} \\ -i \cdot n_{SiO_2}(\lambda) \cdot \sin \delta_2(\lambda) & \cos \delta_2(\lambda) \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

$$M(\lambda) = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = M_1(\lambda) \cdot M_2(\lambda), \quad (4.5)$$

$$M_a(\lambda) = M_{11}(\lambda) + n_{c-Si} \cdot M_{12}(\lambda), \quad (4.6)$$

$$M_b(\lambda) = M_{21}(\lambda) + n_{c-Si} \cdot M_{22}(\lambda), \quad (4.7)$$

где  $n_{c-Si}(\lambda)$  – показатель преломления пластины c-Si, на которую осаждена слоистая структура (рис. 4.1 а).

$$R(\lambda) = \left| \frac{M_a(\lambda) - M_b(\lambda)}{M_a(\lambda) + M_b(\lambda)} \right|^2. \quad (4.8)$$

Подбор соответствующих толщин  $d_1 = 210$  и  $d_2 = 970$  нм позволяет получить хорошее соответствие максимумов интерференции смоделированного по формулам (4.1–4.8) и измеренного спектров отражения (рис. 4.2 а). Данные толщины в пределах погрешности соответствуют экспериментально измеренным толщинам подслоя диоксида кремния и пленки GST225 в образце S1 (см. раздел 2.1). Вследствие этого можно говорить, что природа наблюдаемых осцилляций связана с интерференцией в тонких пленках аморфного GST225 и SiO<sub>2</sub> и в целом характерна для подобных структур [107].

Для необлученного образца S1 спектры отражения не зависят от поляризации падающего излучения в виду изотропности слоев GST225, SiO<sub>2</sub> и кристаллической подложки кремния с гранецентрированной кубической решеткой. В то же время спектры оптического отражения облученных образцов GST225 в рассматриваемом



диапазоне различаются для поляризаций, параллельно и ортогонально направленных к полосам сканирования (рис. 4.2 б). Разница в значениях коэффициента отражения может достигать 4% при 1550 нм. Наблюдаемая анизотропия отражения, скорее всего, обусловлена искусственными двулучепреломлением и дихроизмом [30, 104] в модифицированном фемтосекундными лазерными импульсами слое GST225 с чередующимися областями в аморфной и кристаллической фазах. Чередование обусловлено как присутствием ЛИППС «нормального» типа [28] в виде фазопеременной решетки [24, 31], так и возможным присутствием нанокристаллических зародышей, формирующихся в результате лазерно-индуцированной кристаллизации в фазопеременных материалах и вытянутых вдоль поляризации воздействующего излучения [108]. Присутствие ЛИППС хорошо видно на рисунке 4.1 б. Возникновение вытянутых нанокристаллических зародышей в настоящей работе не изучалось (требует применения методов микроскопии предельно высокого разрешения), тем не менее, проверка возможного вклада таких структур в искусственную анизотропию целесообразна. Значения комплексной диэлектрической проницаемости (показателя преломления) для различных поляризаций могут быть найдены в результате расчетов данных величин в рамках модели эффективной среды [109, 110], представляющей собой в первом случае ламинарную структуру из чередующихся ортогонально к поляризации структурирующего излучения аморфных и кристаллических плоскостей GST225, во втором случае – кристаллических эллипсоидов в аморфной матрице, вытянутых вдоль поляризации. Вклад полос сканирования и незакристаллизованных областей между ними не учитывается, так как их характерные размеры вплоть до 100 мкм много больше длин волн в рассматриваемом спектральном диапазоне. Для подобных масштабов невозможно применение приближения эффективной среды [109, 110].

Рассмотрим изменение диэлектрической проницаемости облученного слоя GST225 с помощью обобщенной модели Бруггемана, позволяющей связать анизотропию формы компонентов структуры в обоих перечисленных случаях со значениями диэлектрических проницаемостей для различных поляризаций падающего света [109].

В общем случае нанокompозитной среды, состоящей из кристаллических и аморфных эллипсоидов вращения с одинаково ориентированными осями, показатели преломления обыкновенной ( $n_o$ ) и необыкновенной ( $n_e$ ) волн могут быть вычислены по формулам [109]:

$$n_o = \sqrt{\varepsilon_o(\lambda)}, \quad (4.9)$$

$$n_e = \sqrt{\varepsilon_e(\lambda)}, \quad (4.10)$$

$$f_c \frac{\varepsilon_c(\lambda) - \varepsilon_o(\lambda)}{1 + L_1(\varepsilon_c(\lambda) - \varepsilon_o(\lambda))} + (1 - f_c) \frac{\varepsilon_a(\lambda) - \varepsilon_o(\lambda)}{1 + L_1(\varepsilon_a(\lambda) - \varepsilon_o(\lambda))} = 0, \quad (4.11)$$

$$f_c \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_e(\lambda)}{1 + L_2(\varepsilon_c - \varepsilon_e(\lambda))} + (1 - f_c) \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_e(\lambda)}{1 + L_2(\varepsilon_a - \varepsilon_e(\lambda))} = 0, \quad (4.12)$$

где  $f_c$  – объемная доля кристаллической фракции,  $\varepsilon_a(\lambda)$  и  $\varepsilon_c(\lambda)$  – диэлектрические проницаемости аморфного и кристаллического GST225 соответственно [6, 105],  $L_1$  и  $L_2$  – факторы деполяризации для электрического поля внутри эллипсоидов перпендикулярно и вдоль оси вращения.

В случае ламинарных плоскостей, где  $L_1 = 0$ ,  $L_2 = 1$ , система уравнений (4.9)–(4.12) может быть упрощена до вида [104, 110]:

$$n_o(\lambda) = \sqrt{f_c n_c^2(\lambda) + (1 - f_c) n_a^2(\lambda)}, \quad (4.13)$$

$$n_e(\lambda) = \sqrt{\frac{n_c^2(\lambda) \cdot n_a^2(\lambda)}{f_c n_c^2(\lambda) + (1 - f_c) n_a^2(\lambda)}}. \quad (4.14)$$

Такая нанокompозитная структура обладает свойствами отрицательного одноосного кристалла с осью, направленной перпендикулярно слоям, то есть ЛИППС, и вдоль полос сканирования лазерным лучом (рис. 4.1). Моделирование отражения от такой структуры методом матриц переноса при подстановке в формулу (4.1)  $n_o(\lambda)$  и  $n_e(\lambda)$ , рассчитанных по формулам (4.13) и (4.14), вместо  $n_a(\lambda)$  при  $f_c = 0.5$  дает результат, представленный на рисунке 4.2 в. Параллельная поляризация направлена вдоль полос сканирования и перпендикулярна ЛИППС, то есть ориентирована вдоль оптической оси и соответствует необыкновенной волне; ортогональная поляризация – обыкновенной волне.

В спектральной области 1400–1670 нм коэффициент отражения для излучения, поляризованного ортогонально полосам сканирования, меньше, чем для излучения, поляризованного параллельно им и наоборот в области 1670–1900 нм. Таким образом, на качественном уровне наблюдается хорошее согласие модели ламинарных слоев, имитирующих ЛИППС плазмон-поляритонного типа, с экспериментальным результатом, представленным на рисунке 4.2 б. Хотя точного совпадения расчетных и экспериментальных спектров отражения зарегистрировано не было даже при дополнительном варьировании параметра  $f_c$  в диапазоне 0.25–0.75, можно утверждать, что наличие ЛИППС позволяет характеризовать модифицированную поверхность GST225 как отрицательный одноосный кристалл. Наблюдаемые количественные расхождения в спектрах, вероятнее всего, связаны с идеализацией ЛИППС бесконечными плоскостями в используемой обобщенной модели Бруггемана. В то время как и сами ЛИППС, и пленка GST225 имеют конечные размеры по высоте.

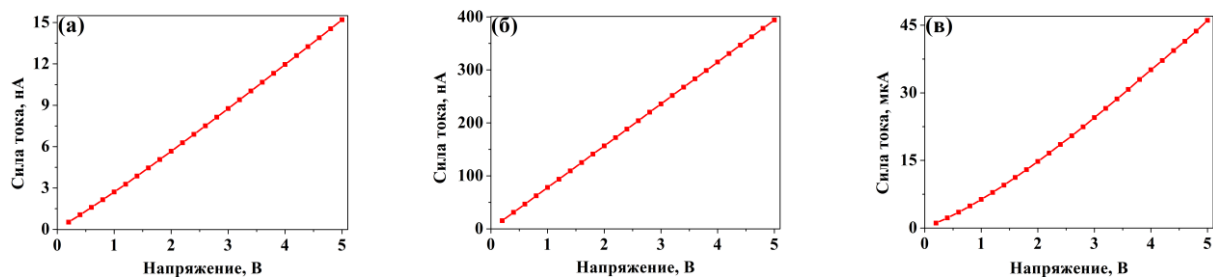
Иное качественное поведение спектров отражения наблюдается, если в качестве эффективной среды рассматривать набор вытянутых вдоль поляризации и полос сканирования структурирующего лазерного излучения эллипсоидов вращения. Типичный результат представлен на рисунке 4.2 г для  $f_c = 0.5$ ,  $L_1 = 0.445$  и  $L_2 = 0.11$ , что соответствует отношению оси вращения эллипсоида к ортогональной оси как 3:1 [111]. Такая нанокompозитная среда характеризуется как положительный одноосный кристалл с осью вдоль полос сканирования лазерным лучом. В данном случае в спектральной области 1400–1670 нм коэффициент отражения для излучения, поляризованного ортогонально полосам сканирования, больше, а в диапазоне длин волн 1670–1900 нм меньше, чем для излучения, поляризованного параллельно им. Поэтому в данном случае, равно как и при проверочных расчетах для  $f_c = 0.25–0.75$  и соотношений полуосей вытянутых эллипсоидов в диапазоне 2:1–100:1, качественное согласование с экспериментальными спектрами, представленными на рисунке 4.2 б не наблюдается. Следовательно, отсутствуют предпосылки о сколь либо значимом вкладе в анизотропию оптических свойств облученных пленок GST225 возможных нанокристаллических вытянутых зародышей.

В итоге сопоставление экспериментальных и теоретических результатов говорит о том, что наблюдаемая в ближнем ИК диапазоне искусственная анизотропия оптического отражения обусловлена формированием ЛИППС, представляющих из себя чередующиеся аморфные и кристаллические области, которые при моделировании могут быть представлены в виде набора параллельных плоскостей с нормалью в плоскости образца. Полученный результат открывает перспективы для использования рассматриваемой технологии фемтосекундного лазерного структурирования с целью изготовления различных устройств перестраиваемой нанофотоники и фотонных интегральных схем, чувствительных к поляризации падающего света и предназначенных для работы в ближнем ИК диапазоне.

Результаты данного раздела опубликованы в работе [A1].

#### **4.2 Анизотропия проводимости облученных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$**

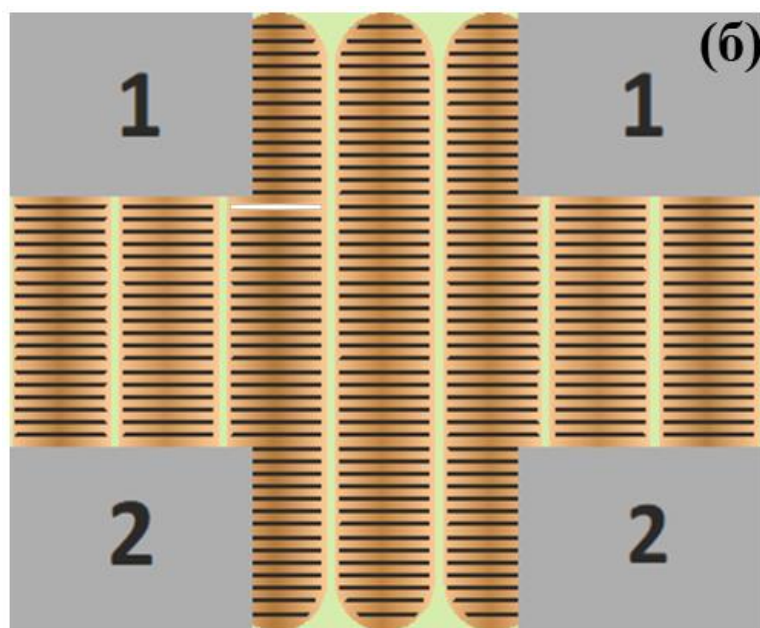
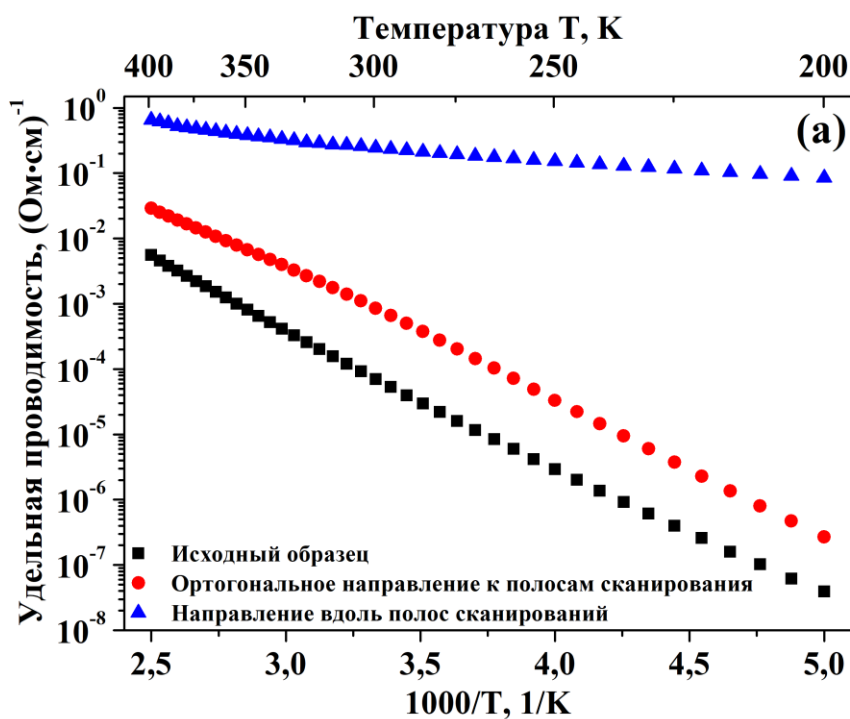
Для образца S1 с явной анизотропией оптических свойств была дополнительно изучена анизотропия проводимости в зависимости от направления тока, приложенного в плоскости образца (см. раздел 2.2.3). Вольтамперные характеристики (ВАХ; рис. 4.3) образца S1 показывают, что до и после облучения аморфного GST225 фемтосекундными лазерными импульсами они практически линейные в диапазоне напряжений от 0 до 5 В. Такие ВАХ характерны для тонких пленок GST225, когда напряженность приложенного электрического поля не превышает  $10^3$  В/см [3, 112]. В рассматриваемом случае межэлектродный зазор составил  $\sim 400$  мкм (рис. 2.4) и данное условие заведомо выполняется. Наибольшие токи зарегистрированы в случае протекания тока вдоль полос сканирования в облученном образце (рис. 4.3 в). Незначительная нелинейность, наблюдающаяся при таком росте проводимости, вероятнее всего обусловлена вкладом в ВАХ квадратичной зависимости тока от напряжения, связанной с наличием токов, ограниченных пространственным зарядом, инжектированным из напыленных контактов, образующих конденсатор [113].



**Рисунок 4.3.** ВАХ, измеренные на необлученной (а) и облученной области образца S1 в ортогональном (б) и параллельном (в) направлениях протекания тока относительно полос сканирования при температуре 290 К.

Исследование электрофизических свойств тонких пленок GST225 в температурном диапазоне 200–400 К показало, что как до, так и после фемтосекундного лазерного облучения удельная проводимость монотонно падает с уменьшением температуры (рис. 4.4 а), что свидетельствует о классическом полупроводниковом типе проводимости в исходной и облученной пленке GST225 [A2].

Удельная проводимость аморфного GST225 увеличивается от  $4.4 \cdot 10^{-8}$   $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  до  $6.3 \cdot 10^{-3}$   $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  во время нагрева от 200 К до 400 К. Подобная тенденция наблюдается для проводимости облученного образца при измерении этой характеристики в ортогональном направлении к полосам сканирования. Величина удельной проводимости росла от  $3.1 \cdot 10^{-7}$   $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  до  $3.3 \cdot 10^{-2}$   $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  при нагреве в том же температурном диапазоне. В это же время проводимость в параллельном направлении к полосам сканирования оказывается больше на 1–5 порядков, и при нагревании ее значение растет от  $9.6 \cdot 10^{-2}$   $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  до  $0.7$   $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ .



**Рисунок 4.4.** Температурные зависимости удельной проводимости в плоскости образца S1 до и после облучения (а). Схема измерений для облученного образца (б). Серым цветом изображены алюминиевые электроды. Полосы сканирования с обозначены коричневым цветом, ЛИППС – горизонтальными рисками. Ток вдоль полос сканирования соответствует направлению 1–2, поперек направлению 1–1 (опубликовано в [A1]).

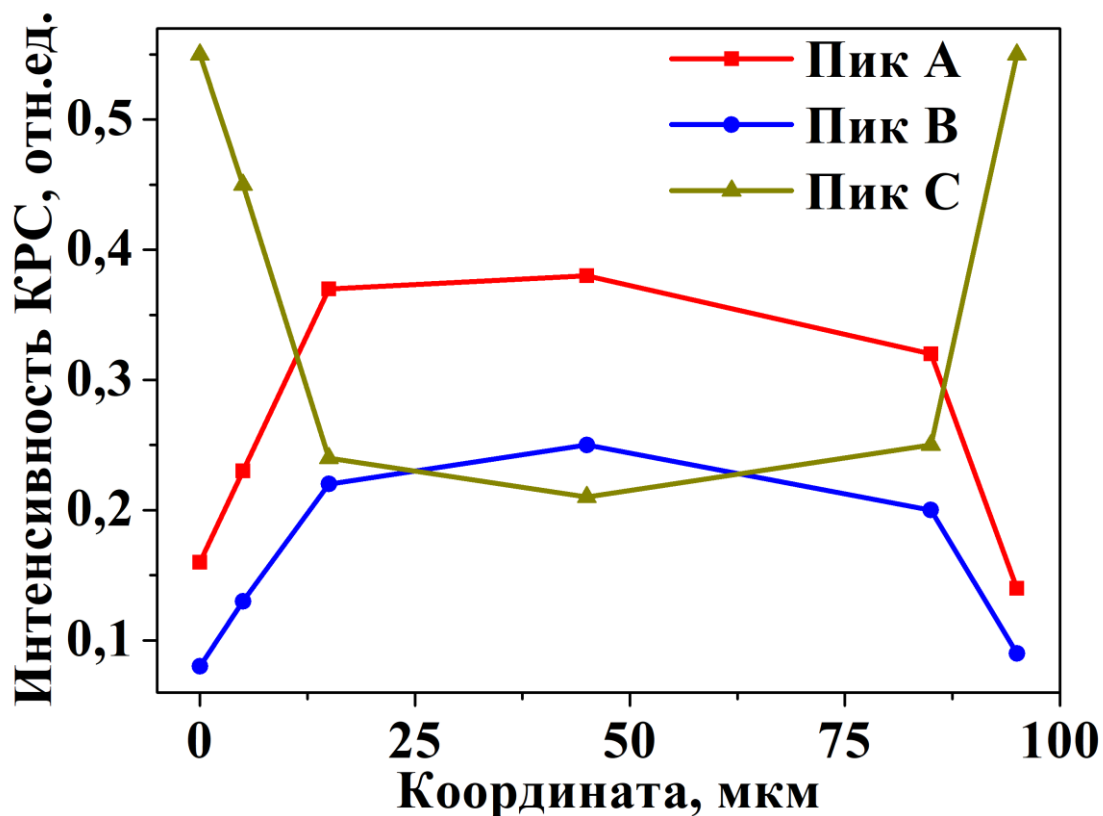
Измеренные температурные зависимости (рис. 4.4 а) являются экспоненциальными, что указывает на активационный характер проводимости тонких пленок до и после облучения. Зависимости были аппроксимированы с помощью следующей функции:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (4.15)$$

где  $\sigma_0$  – постоянная проводимости,  $E_a$  – энергия активации,  $k_B=1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана и  $T$  – температура. Такой подход позволяет определить значение энергии активации. В частности, величина  $E_a$  для необлученного образца составила  $0.41 \pm 0.01$  эВ. Согласно литературным данным [5] это значение хорошо согласуется с аналогичной величиной для аморфных тонких пленок GST225. Энергия активации проводимости облученного образца в перпендикулярном направлении к линиям сканирования имеет величину  $0.40 \pm 0.01$  эВ и не сильно отличается от значения для необлученной пленки. Вследствие этого можно сделать вывод, что бóльший вклад в проводимость в данном направлении вносит аморфная фаза GST225. В свою очередь, энергия активации вдоль полос сканирования является значительно меньшей величиной  $0.06 \pm 0.01$  эВ, характеризующей ГЦК фазу GST225 [5].

Высокая проводимость вдоль полос сканирования может быть обусловлена тем, что перенос носителей заряда в таком случае осуществляется преимущественно по кристаллическим каналам (рис. 4.1, рис. 4.4 б). Области с высокой степенью кристалличности формируются преимущественно в центре полос сканирования за счет максимальной плотности энергии в лазерном пучке с гауссовым распределением энергии по его сечению, в то время как ее не хватает для кристаллизации на краях пятна, что ранее также наблюдалось в экспериментах с тонкими пленками аморфного кремния на этой же установке [107]. В свою очередь, низкая проводимость в ортогональном направлении к линиям сканирования определяется наличием аморфных областей, которые выступают в качестве барьеров между кристаллическими областями с высокой проводимостью. Описанная выше гипотеза согласуется как с вычисленными значениями энергии

активации, так и с данными спектроскопии КРС для образца S1, изложенными в разделе 3.2.1 (рис. 3.9). Дополнительно было проведено картирование зондирующим лучом КРС-спектрометра облученной поверхности данного образца (рис. 4.5).



**Рисунок 4.5.** Отношение интегральных интенсивностей пиков А, В и С на спектрах КРС образца S1 к интегральной интенсивности всего спектра в зависимости от координаты в поперечном сечении полосы сканирования модифицирующим лазерным лучом. Положение 0 мкм соответствует краю полосы, 45 мкм – центру. Диаметр зондирующего пучка КРС-спектрометра – 5 мкм (опубликовано в [A1]).

При перемещении зондирующего луча от края к центру облученной области наблюдалось относительное увеличение интегральных интенсивностей линий А ( $\sim 125 \text{ см}^{-1}$ ) и В ( $\sim 141 \text{ см}^{-1}$ ) при уменьшении интегральной интенсивности линии С ( $\sim 158 \text{ см}^{-1}$ ), что полностью согласуется с кристаллизацией GST225 при такой



тенденции (см. разделе 3.2.1, рис. 3.9, табл. 3.1) и сделанным выше предположением о формировании в центре полос сканирования модифицирующим лазерным лучом кристаллических каналов с высокой проводимостью. Чередование таких проводящих каналов с необлученными областями также хорошо различимо визуально методом ОМ (рис. 4.1 б).

В то же время наличие ЛИППС должно было обусловить увеличенную проводимость вдоль гребней такой структуры, то есть ортогонально к полосам сканирования лазерным лучом, из-за деполяризующего влияния сформированного рельефа [107]. Однако, данный эффект пренебрежимо мал. Действительно, модуляция ЛИППС по высоте не превышает 10 нм (см. раздел 3.1.3 и пример на рис. 3.5), в то время как при используемых параметрах лазерного облучения кристаллизация происходит по всей толщине тонкой пленки (см. раздел 3.2.3), то есть по всей глубине полос сканирования по меньшей мере в центральной их части. Более того, дополнительный эксперимент с образцом типа S3 без аморфных зазоров между полосами сканирования не выявил сколь-либо существенной анизотропии проводимости в плоскости облученной пленки GST225. Таким образом, можно окончательно сделать вывод о доминирующем вкладе направления сканирования лазерным лучом и наличии аморфных областей между полосами сканирования на наблюдаемую в образце S1 анизотропию проводимости.

Результаты данного раздела опубликованы в работе [A1].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной диссертации установлены и объяснены основные взаимосвязи между структурой, оптическими и электрофизическими свойствами тонких пленок GST225 на различных типах подложек, подвергшихся ФЛО. Получены следующие основные результаты:

- 1) Показано, что ФЛО различным числом импульсов с длиной волны 1250 нм и различной плотностью энергии приводит к формированию на поверхности тонких пленок GST225 различных типов ЛИППС: для плотности энергии 0.1 Дж/см<sup>2</sup> начиная с числа импульсов 150 наблюдается формирование поверхностных решеток с периодом 1150–1350 нм; при экспозиции 300 и более импульсами происходит образование упорядоченных вытянутых кластеров с периодом 130–160 нм; использование металлического подслоя W/TiN с высокой отражательной способностью и лазерных импульсов с плотностью энергии 1.2 Дж/см<sup>2</sup> позволяет формировать упорядоченные с периодом 800–1000 нм островковые пленки при облучении 70 импульсами. Все перечисленные структуры ориентированы ортогонально поляризации структурирующего лазерного излучения. Формирование первого типа ЛИППС происходит за счет механизма генерации поверхностных плазмон-поляритонов при интенсивном фотовозбуждении носителей заряда и изменению комплексной диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя согласно теории Друде во время облучения. Формирование упорядоченных вытянутых кластеров/островковых пленок с периодом в 1.4 – 10 раз меньшим длины волны структурирующего излучения происходит в результате самоорганизации при переносе вещества в расплаве, образующемся при нагреве пленки GST225 свыше температуры плавления 880 К, за счет конвекции Марангони и неустойчивостей Рэлея-Плато.
- 2) Показано, что фазовые состояния в облученных пленках GST225 на подложках c-Si/SiO<sub>2</sub> зависят от числа воздействующих лазерных импульсов. Для плотности энергии 0.1 Дж/см<sup>2</sup> лазерных импульсов с длиной волны 1250 нм наблюдается рост доли кристаллической фазы при увеличении числа импульсов от

3 до 300. При бóльшем числе импульсов – от 300 до 750 – наблюдается реаморфизация закристаллизованной области. Кристаллизация изначально аморфных пленок GST225 в результате воздействия 300 и менее фемтосекундными лазерными импульсами объясняется в рамках двухтемпературной модели фазовым переходом GST225 из аморфной фазы в состояние с гранецентрированной кубической решеткой при превышении температуры 410 К, обратный переход в аморфное состояние при более длительном облучении – переходом пленки в расплавленное состояние и последующим быстрым остыванием при скоростях до 250 К/нс, обеспечивающих стеклование материала. Продемонстрировано, что фемтосекундное лазерное облучение при используемых параметрах не изменяет стехиометрический состав GST225.

3) Установлена связь процессов формирования ЛИППС с лазерно-индуцированными фазовыми переходами. Образование поверхностных решеток за счет генерации поверхностных плазмон-поляритонов сопровождается кристаллизацией облученных областей. Наблюдаемая реаморфизация сопровождается дополнительным формированием квазиупорядоченных продолговатых кластеров с периодом 130–160 нм при достижении температуры плавления 880 К и переносе вещества в расплаве.

4) Показано влияние присутствия ЛИППС на оптические свойства облученных аморфных тонких пленок GST225. Величина коэффициента отражения для двух взаимно перпендикулярных поляризаций зондирующего света может достигать 4% в диапазоне длин волн 900–1900 нм. Результаты численного моделирования в рамках обобщенной модели Бруггемана согласуются с гипотезой существования внутри ЛИППС чередующихся аморфных и кристаллизованных областей.

5) Установлено, что после ФЛО при растровом перемещении луча тонкие пленки GST225 проявляют электрофизическую анизотропию в плоскости образца. Удельная проводимость вдоль полос сканирования на 1–5 порядков больше, чем данная величина в ортогональном направлении для диапазона температур 200–400 К. Такие особенности объясняются наличием закристаллизованных каналов с высокой электропроводностью внутри полос сканирования лазерным лучом

тонкой пленки GST225 и наличием аморфных необлученных областей между данными каналами.

Полученные результаты могут быть использованы для последующей разработки элементов перестраиваемой (реконфигурируемой) фотоники, фотонных интегральных схем и перезаписываемых носителей информации на основе тонких пленок GST225. К основным изученным в данной диссертационной работе конкурентоспособным преимуществам рассматриваемых структур следует отнести возможность реализации быстрых лазерно-индуцированных обратимых фазовых переходов и чувствительность модифицированных пленок GST225 к поляризации падающего света и направлению приложенного в плоскости образца тока.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

GST225 –  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

a-Ge:H – аморфный гидрогенизированный германий

a-Si:H – аморфный гидрогенизированный кремний

ФЛО – фемтосекундное лазерное облучение

ОМ – оптическая микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ИК – инфракрасный

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ВАХ – вольтамперная характеристика

$\lambda$  – длина волны

$\omega$  – частота

$c$  – скорость света

$\nu$  – частота следования

$E$  – энергия импульса

$\tau$  – длительность импульса

$\alpha$  – коэффициент однофотонного поглощения

$\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения

$R$  – коэффициент оптического отражения

$n_e$  – концентрация свободных носителей заряда

$m^*$  – эффективная масса электрона

$\tau_e$  – время межэлектронных столкновений

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость

$F$  – плотность энергии лазерного излучения

$I$  – интенсивность лазерного излучения

$T$  – температура

$T_e$  – температура электронов

$T_l$  – температура решетки

$k_b$  – постоянная Больцмана

$c_e$  – теплоемкость электронного газа

$c_l$  – теплоемкость решетки

$\tau_{e-h}$  – время электронно-решеточной релаксации

$k_e$  – теплопроводность электронного газа

$k_l$  – теплопроводность решетки

$A$  – период поверхностных решеток

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю кандидату физико-математических наук доценту Заботнову Станиславу Васильевичу за неизмеримую помощь, доброжелательное отношение, отзывчивость и умелое руководство. Хочу поблагодарить Голованя Леонида Анатольевича, Ефимову Александру Ивановну, Мартышова Михаила Николаевича, Шулейко Дмитрия Валерьевича, Бойцову Ольгу Владимировну за помощь в проведении экспериментов. Считаю приятным долгом поблагодарить Козюхина Сергея Александровича, Лазаренко Петра Ивановича и Володина Владимира Алексеевича за ценные дискуссии и предоставленные образцы. Помимо этого, выражаю глубокую благодарность всему коллективу кафедры общей физики и молекулярной физики, а также отдельно заведующему подразделением Кашкарову Павлу Константиновичу за создание дружественной и рабочей атмосферы.

## ЛИТЕРАТУРА

### Список статей автора по теме диссертации

*Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:*

[A1] **A. Kolchin**, D. Shuleiko, M. Martyshov, A. Efimova, L. Golovan, D. Presnov, T. Kunkel, V. Glukhenkaya, P. Lazarenko, P. Kashkarov, S. Zobotnov, S. Kozyukhin «Artificial anisotropy in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films after femtosecond laser irradiation» // *Materials*. 2022. V. 15(10). N. 3499. IF=3.8 (Web of Science, за 5 лет). Объем – 1.1 п.л. DOI: 10.3390/ma15103499.

[A2] **А.В. Колчин**, С.В. Заботнов, Д.В. Шулейко, П.И. Лазаренко, В.Б. Глухенькая, С.А. Козюхин, П.К. Кашкаров «Кинетика обратимых фазовых переходов в тонких пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  при фемтосекундном лазерном облучении» // *Оптика и спектроскопия*. 2023. Т. 131(2). С. 145–153. IF=0.8 (Web of Science, за 5 лет). Объем – 0.8 п.л. DOI: 10.21883/os.2023.02.54996.10-23.

**A.V. Kolchin**, S.V. Zobotnov, D.V. Shuleiko, P.I. Lazarenko, V.B. Glukhenkaya, S.A. Kozyukhin, P.K. Kashkarov «Kinetics of reversible phase transitions in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films at femtosecond laser irradiation» // *Optics and Spectroscopy*. 2023. V. 131(2). P. 137–144. DOI: 10.61011/EOS.2023.02.55774.10-23.

[A3] **A.V. Kolchin**, D.V. Shuleiko, S.V. Zobotnov, L.A. Golovan, D.E. Presnov, T.P. Kaminskaya, P.I. Lazarenko, S.A. Kozyukhin, P.K. Kashkarov «Formation of periodic surface structures in multilayer amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films irradiated by femtosecond laser pulses» // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. V. 1686. N. 012006. IF=0.5 (Scopus, за 5 лет). Объем – 0.4 п.л. DOI: 10.1088/1742-6596/1686/1/012006.

[A4] **А.В. Колчин**, С.В. Заботнов, Д.В. Шулейко, Д.Е. Преснов, М.Е. Федянина, Е.В. Кузьмин, П.К. Кашкаров «Лазерно-индуцированное формирование поверхностных периодических структур и обратимая кристаллизация в аморфных тонких



пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  как результат фемтосекундного облучения» // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15(3.1) С. 237–242. IF=0.2 (Web of Science, за 2022 год). Объем – 0.4 п.л. DOI: 10.18721/JPM.153.140.

**A.V. Kolchin**, S.V. Zobotnov, D.V. Shuleiko, D.E. Presnov, M.E. Fedyanina, E.V. Kuzmin, P.K. Kashkarov «Laser-induced periodic surface structures formation and reversible crystallization in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films as a result of femtosecond irradiation» // St. Petersburg Polytechnic University Journal – Physics and Mathematics. 2022. V. 15(3.1). P. 237–242. DOI: 10.18721/JPM.153.140.

[A5] **А.В. Колчин**, Д.В. Шулейко, А.В. Павликов, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, Д.Е. Преснов, В.А. Володин, Г.К. Кривякин, А.А. Попов, П.К. Кашкаров «Фемтосекундный лазерный отжиг многослойных тонкопленочных структур на основе аморфных германия и кремния» // Письма в журнал технической физики. 2020. Т. 46(11). С. 43–46. IF=0.6 (Web of Science, за 5 лет). Объем – 0.5 п.л. DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49499.18201.

**A.V. Kolchin**, D.V. Shuleiko, A.V. Pavlikov, S.V. Zobotnov, L.A. Golovan, D.E. Presnov, V.A. Volodin, G.K. Krivyakin, A.A. Popov, P.K. Kashkarov «Femtosecond laser annealing of multilayer thin film structures based on amorphous germanium and silicon» // Technical Physics Letters. 2020. V. 46(6). P. 562–565. DOI: 10.1134/S1063785020060048.

*Иные статьи в рецензируемых изданиях:*

[A6] S. Zobotnov, **A. Kolchin**, D. Shuleiko, D. Presnov, T. Kaminskaya, P. Lazarenko, V. Glukhenkaya, T. Kunkel, S. Kozyukhin, P. Kashkarov «Periodic relief fabrication and reversible phase transitions in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films upon multi-pulse femtosecond irradiation» // Micro. 2022. V. 2(1). P. 88–99. Объем – 1.0 п.л. DOI: 10.3390/micro2010005.

## Список цитируемой литературы

1. P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha «A Review of Germanium–Antimony–Telluride Phase Change Materials for Non–Volatile Memories and Optical Modulators» // *Appl. Sci.* 2019 V. 9. P. 530–556.
2. Н.А. Богословский, К.Д. Цендин «Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках» // *ФТП.* 2012. Т. 46(5). С. 577–607.
3. А.А. Шерченков, С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, А.В. Бабич, Н.А. Богословский, И.В. Сагунова, Е.Н. Редичев «Электрофизические свойства и механизмы переноса в тонких пленках материалов фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников квазибинарного разреза  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ » // *ФТП.* 2017. Т. 51(2). С. 154–160.
4. P. Lazarenko, M.Savelyev, A. Sherchenkov, A. Gerasimenko, S. Kozyukhin, V. Glukhenkaya, A. Polokhin, Y. Shaman, A. Vinogradov «Peculiarities of crystallization process for  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films by nanosecond single laser pulse» // *Chalcogenide Lett.* 2018. V. 15(1). P. 25–33.
5. T. Kato, K. Tanaka «Electronic properties of amorphous and crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films» // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44(10). P. 7340–7344.
6. П.И. Лазаренко, Ю.В. Воробьев, М.Е. Федянина, А.А. Шерченков, С.А. Козюхин, А.О. Якубов, А.В. Кукин, Ю.С. Зыбина, И.В. Сагунова «Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок материалов фазовой памяти» // *Перспективные материалы.* 2019. Т. 10. С. 14–25.
7. N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao «Rapid–phase transitions of  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory» // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 2849–2856.
8. С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, А.И. Попов, И.Л. Еременко «Материалы фазовой памяти и их применение» // *Успехи химии.* 2022. 91(9). RCR5033.
9. A. Karvounis, B. Gholipour, K.F. MacDonald, N.I. Zheludev «All-dielectric phase-change reconfigurable metasurface» // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. N. 051103.

10. A.V. Pogrebnyakov, J.A. Bossard, J.P. Turpin, J.D. Musgraves, H.J. Shin, C. Rivero-Baleine, N. Podraza, K.A. Richardson, D.H. Werner, T.S. Mayer «Reconfigurable near-IR metasurface based on  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  phase-change material» // *Opt. Mater. Express*. 2018. V. 8. P. 2264–2275.
11. Z. Guo, X. Yang, F. Shen, Q. Zhou, J. Gao, K. Guo «Active-tuning and polarization-independent absorber and sensor in the infrared region based on the phase change material of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST)» // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. N. 12433.
12. W. Bai, P. Yang, J. Huang, D. Chen, J. Zhang, Z. Zhang, J. Yang, B. Xu «Near-infrared tunable metalens based on phase change material  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ » // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. N. 5368.
13. A. Shadmani, M. Miri, S.M. Pouyan «Ultra-wideband multi-level optical modulation in a  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -based waveguide with low power consumption and small footprint» // *Optics Communications*. 2019. V. 439. P. 53–60.
14. D.V. Bochek, D.A. Yavsin, A.B. Pevtsov, K.B. Samusev, M.F. Limonov «Optical diffraction from  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  fishnet metasurfaces» // *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. 2021. V. 44. N. 100906.
15. L. Zhang, Y. Zhang, F. Liu, Q. Chen, Y. Lian, Q. Ma «On-Chip Photonic Synapses with All-Optical Memory and Neural Network Computation» // *Micromachines*. 2023. V. 14(1). N. 74.
16. M.P. Smayev, P.I. Lazarenko, I.A. Budagovsky, A.O. Yakubov, V.N. Borisov, Y.V. Vorobyov, T.S. Kunkel, S.A. Kozyukhin «Direct single-pass writing of two-phase binary diffraction gratings in a  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin film by femtosecond laser pulses» // *Optics & Laser Technology*. 2022. V. 153. N. 108212.
17. S.H. Møller, E.H. Eriksen, P.L. Tønning, P.B. Jensen, J. Chevallier, P. Balling «Femtosecond-laser-induced modifications of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films: Permanent optical change without amorphization» // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 476. P. 221–231.
18. G. Zhang, D. Gu, X. Jiang, Q. Chen, F. Gan «Crystallization of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films induced by a single femtosecond laser pulse» // *Solid State Communications*. 2005. V. 133. P. 209–212.

19. G. Zhang, D. Gu, F. Gan, X. Jiang, Q. Chen «Femtosecond laser-induced crystallization in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films» // *Thin Solid Films*. 2005. V. 474. P. 169–172.
20. X. Sun, M. Ehrhardt, A. Lotnyk, P. Lorenz, E. Thelander, J.W. Gerlach, T. Smausz, U. Decker, B. Rausch «Crystallization of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films by nano- and femtosecond single laser pulse irradiation» // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. N. 28246.
21. Y. Liu, M.M. Aziz, A. Shalini, C.D. Wright, R.J. Hicken «Crystallization of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films by amplified femtosecond optical pulses» // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. N. 123526.
22. T. Kunkel, Y. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, V. Veretennikov, V. Sigaev, S. Kozyukhin «Experimental observation of two-stage crystallization of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  amorphous thin films under the influence of a pulsed laser» // *J. Alloys&Compounds*. 2021. V. 851. N. 156924.
23. S. Kozyukhin, P. Lazarenko, Y. Vorobyov, A. Baranchikov, V. Glukhenkaya, M. Smayev, A. Sherchenkov, Y. Sybina, A. Polohin, V. Sigaev «Laser-induced modification and formation of periodic surface structures (ripples) of amorphous GST225 phase change materials» // *Optics & Laser Technology*. 2019. V. 13. P. 87–94.
24. S. Kozyukhin, M. Smayev, V. Sigaev, Y. Vorobyov, Y. Zaytseva, A. Sherchenkov, P. Lazarenko «Specific Features of Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures on  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  Amorphous Thin Films under Illumination by Femtosecond Laser Pulses» // *Phys. Status Solidi B*. 2020. V. 257. N. 1900617.
25. Y. Vorobyov, P. Lazarenko, A. Sherchenkov, N. Vishnyakov, A. Ermachikhin, S. Kozyukhin «Kinetics of volume and surface driven crystallization in thin films» // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2020. V. 32. N. 355401.
26. H. Huang, F. Zuo, F. Zhai, Y. Wang, T. Lai, Y. Wu, F. Gan «Fast phase transition process of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  film induced by picosecond laser pulses with identical fluences» // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. N. 063501.
27. J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld «Femtosecond laser-induced periodic surface structures» // *J. Laser. Appl.* 2012. V. 24. N. 042006.

28. В.И. Емельянов, Е.М. Земсков, В.Н. Семиногов «Теория образования «нормальных» и «аномальных» решеток на поверхности поглощающих конденсированных сред под действием лазерного излучения» // Квантовая Электроника. 1984. Т. 11. С. 2283–2293.
29. G.D. Tsibidis, C. Fotakis, E. Stratakis «From ripples to spikes: a hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures» // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. N. 041405.
30. R. Drevinskas, M. Beresna, M. Gecevičius, M. Khenkin, A.G. Kazanskii, I. Matulaitienė, G. Niaura, O.I. Konkov, E.I. Terukov, Yu. P. Svirko, P.G. Kazansky «Giant birefringence and dichroism induced by ultrafast laser pulses in hydrogenated amorphous silicon» // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. N. 171106.
31. P.I. Trofimov, I.G. Bessonova, P.I. Lazarenko, D.A. Kirilenko, N.A. Bert, S.A. Kozyukhin, I.S. Sinev «Rewritable and Tunable Laser-Induced Optical Gratings in Phase-Change Material Films» // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 32031–32036.
32. М.Н. Либенсон, Е.Б. Яковлев, Г.Д. Шандыбина «Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть II. Лазерный нагрев и разрушение материалов». СПб: НИУ ИТМО, 2014, 181 С.
33. M.V. Shugaev, C. Wu, O. Armbruster, A. Naghilou, N. Brouwer, D.S. Ivanov, T.J.-Y. Derrien, N.M. Bulgakova, W. Kautek, B. Rethfeld, L.V. Zhigilei «Fundamentals of ultrafast laser-material interaction» // MRS Bulletin. 2016. V. 41. P. 960–968.
34. A.L. Whittock, T.T. Abiola, V.G. Stavros «A perspective on femtosecond pump-probe spectroscopy in the development of future sunscreens» // J. Phys. Chem. A. V. 126(15). P. 2299–2308.
35. T. Kunkel, Y. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, A. Romashkin, S. Kozyukhin «Crystallization of GST225 thin film induced by a single femtosecond laser pulse: Experimental and theoretical study» // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. V. 139. N. 106350.
36. Y.H. Wang, F.R. Liu, W.Q. Li, T. Fan, J.F. Yang, Z.M. Wang, F. Liu, N.X. Sun «Study of non-equilibrium thermal transport in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films under ultrafast laser

- excitation using a photo-excited carrier integrated semiconductor model» // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. N. 043104.
37. S. Liu, J. Wei, F. Gan «Optical nonlinear absorption characteristics of crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films» // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. N. 033503.
38. M. Birnbaum «Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers» // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 3688–3689.
39. J. Bonse, S. Gräf «Maxwell meets Marangoni—a review of theories on laser-induced periodic surface structures» // Laser Photonics Rev. 2020. V. 14. N. 200215.
40. C. Florian, S.V. Kirner, J. Krüger, J. Bonse «Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures» // J. Laser. Appl. 2020. V. 32. N. 022063.
41. М.Н. Либенсон, Е.Б. Яковлев, Г.Д. Шандыбина «Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть I. Механизмы поглощения и диссипации энергии в веществе». СПб: ГУ ИТМО, 2005, 84 С.
42. T.Q. Qiu, C.L. Tien «Femtosecond laser heating of multi-layer metals—I. Analysis» // Int. J. Heat Mass Transfer. 1994. V. 37. P. 2787–2797.
43. P.Y. Yu, M. Cardona «Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties». Springer Berlin, 2010, P. 778.
44. F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, O. Parriaux «Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples» // Optics Express. 2011. V. 19. P. 9035–9043.
45. J. Bonse, S. Höhm, S.V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger «Laser-Induced Periodic Surface Structures — A Scientific Evergreen» // IEEE J. Quantum Electron. 2017. V. 23. N. 9000615.
46. J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel «Laser-induced periodic surface structure. Theory» // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 1141–1154.
47. J. Bonse, M. Munz, H. Sturm «Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses» // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. N. 013538.
48. D. Zhang, R. Liu, Z. Li Irregular «LIPSS produced on metals by single linearly polarized femtosecond laser» // Int. J. Extrem. Manuf. 2022. V. 4. N. 015102.

49. D. Zhang, K. Sugioka «Hierarchical microstructures with high spatial frequency laser induced periodic surface structures possessing different orientations created by femtosecond laser ablation of silicon in liquids» // *Opto-Electron. Adv.* 2019. V. 2. N. 190002.
50. Г.А. Марциновский, Г.Д. Шандыбина, Ю.С. Дементьева, Р.В. Дюкин, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, П.К. Кашкаров «Возбуждение поверхностных электромагнитных волн в полупроводниках при фемтосекундном лазерном воздействии» // *ФТП.* 2009. Т. 43(10). С. 1339–1345.
51. Г.А. Марциновский, Г.Д. Шандыбина, Д.С. Смирнов, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров «Ультракороткие возбуждения поверхностных поляритонов и волноводных мод в полупроводниках» // *Оптика и спектроскопия.* 2008. Т. 105(1). С. 75–81.
52. D. Jost, W. Lüthy, H. P. Weber, R. P. Salathé «Laser pulse width dependent surface ripples on silicon» // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 49. P. 625–627.
53. A. Rudenko, A. Abou-Saleh, F. Pigeon, C. Mauclair, F. Garrelie, R. Stoian, J.P. Colombier «High-frequency periodic patterns driven by non-radiative fields coupled with Marangoni convection instabilities on laser-excited metal surfaces» // *Acta Materialia.* 2020. V. 194. P. 93–105.
54. G.D. Tsibidis, E. Skoulas, A. Papadopoulos, E. Stratakis «Convection roll-driven generation of supra-wavelength periodic surface structures on dielectrics upon irradiation with femtosecond pulsed lasers» // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. N. 081305.
55. T.R. Anthony, H.E. Cline «Dimensional variations in Newtonian-quenched metal ribbons formed by melt spinning and melt extraction» // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. P. 245-254.
56. M. Garín, C. Jin, D. Cardador, T. Trifonov, R. Alcubilla «Controlling Plateau-Rayleigh instabilities during the reorganization of silicon macropores in the Silicon Millefeuille process» // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N. 7233.
57. M. Gedvilas, G. Račiukaitis, V. Kučikas, K. Regelskis «Driving forces for self-organization in thin metal films during their partial ablation with a cylindrically focused laser beam» // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1464. P. 229-243.

58. T. Kunkel, Y. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, A. Kolobov, S. Kozyukhin «Self-organized structures in thin films of phase-change material upon femtosecond laser excitation: From periodic ordering to ablation» // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 624. N. 157122.
59. Е.В. Кузьмин «Разработка физической методики исследования сверхбыстрых электронных процессов при фемтосекундной лазерной модификации поверхности кремния для применения в устройствах квантовой электроники»: дис. канд. техн. наук: 05.27.03. / Кузьмин Евгений Викторович. – Санкт-Петербург, 2019. – 189 С.
60. Р.В. Дюкин, Г.А. Марциновский, Г.Д. Шандыбина, Е.Б. Яковлев «Электрофизические явления при фемтосекундных воздействиях лазерного излучения на полупроводники» // *Оптический журнал.* 2011. Т. 78(2). С. 8–13.
61. W. Zhou, Z. Zhang, Q. Zhang, D. Qi, T. Xu, S. Dai, X. Shen «Transient study of femtosecond laser-induced  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  phase change film morphology» // *Micromachines.* 2021. V. 12. P. 616–625.
62. G. Navascues «Liquid surfaces: theory of surface tension» // *Rep. Prog. Phys.* 1979. V. 42. N. 1131.
63. L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, P.P. Konstantinov, M.A. Kretova, E.S. Avilov, V.S. Zemskov «Composition and properties of layered compounds in the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  system» // *Inorganic Materials.* 2000. V. 37. P. 342–348.
64. J. Liang, W. Liu, Y. Li, Z. Luo, D. Pang «A model to predict the ablation width and calculate the ablation threshold of femtosecond laser» // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 456. P. 482–486.
65. G. Hass, C.D. Salzberg «Optical properties of silicon monoxide in the wavelength region from 0.24 to 14.0 microns» // *J. Opt. Soc. Am.* 1954. V. 44. P. 181–183.
66. W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl «Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals» // *J. Phys Chem Ref.* 2009. V. 38. P. 1013–1092.
67. I. Guk, G. Shandybina, E. Yakovlev «Influence of accumulation effects on heating of silicon surface by femtosecond laser pulses» // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 353. P. 851–855.



68. I. Guk, G. Shandybina, E. Yakovlev «Role of recombination processes during multipulse femtosecond microstructuring of silicon surface» // *Optical and Quantum El.*, 2016. V. 48(2), P. 1–10.
69. И.В. Гук, Г.Д. Шандыбина, Е.Б. Яковлев «Роль эффекта накопления тепла в многоимпульсных режимах лазерной фемтосекундной структуризации кремния» // *ФТП*. 2016. 50(5). С. 706–710.
70. Y. Yang, J. Yang, L. Xue, Y. Guo «Surface patterning on periodicity of femtosecond laser-induced ripples» // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. N. 141101.
71. Y. Jee, M.F. Becker, R.M. Walser «Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces» // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1988. V. 5. P 648–659.
72. С.Г. Бежанов, А.А. Ионин, А.П. Канавин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, С.А. Урюпин «Отражение пробного импульса и термоэмиссия электронов при нагреве пленки алюминия фемтосекундным импульсом лазерного излучения» // *ЖЭТФ*. 2015. Т. 147(6). С. 1087–1097.
73. K. Shportko, L. Revutska, O. Paiuk, J. Baran, A. Stronski, A. Gubanova, E. Venger «Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge–As–Se and Ge–Sb–Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy» // *Optical Materials*. 2017. V. 73. P. 489.
74. P. Němec, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Beneš, M. Frumar «Amorphous and crystallized Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: local structure using Raman scattering spectroscopy» // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 136. P. 935–941.
75. S.A. Kozyukhin, P.I. Lazarenko, Y.V. Vorobyov, M.S. Savelyev, A.A. Polokhin, V.B. Glukhenkaya, A.A. Sherchenkov, A.Yu. Gerasimenko «Laser-induced modification of amorphous GST225 phase change materials» // *Materiaux Techniques*. 2019. V. 107(3). N. 307.
76. A. Tagliaferro, M. Rovere, E. Padovano, M. Bartoli, M. Giorcelli «Introducing the novel mixed gaussian-lorentzian lineshape in the analysis of the Raman signal of biochar» // *Nanomaterials*. 2020. V. 10(9). N. 1748.

77. K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga «Raman scattering study of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change materials» // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. N. 1074.
78. K. Singh, S. Kumari, H. Singh, N. Bala, P. Singh, A. Kumar, A. Thakur «A review on GeTe thin film-based phase-change materials» // Appl. Nanosci. 2023. V. 13. P. 95–110.
79. Z. Xu, C. Chen, Z. Wang, K. Wu, H. Chong, H. Ye «Optical constants acquisition and phase change properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films based on spectroscopy» // RSC Advances. 2018. V. 8(37). N. 21040.
80. T. Li, L. Wu, X. Ji, Y. Zheng, G. Liu, Z. Song, J. Shi, M. Zhu, S. Song, S. Feng «Carbon doping induced Ge local structure change in as-deposited Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> film by EXAFS and Raman spectrum» // AIP Advances. 2018. V. 8. N. 025201.
81. R. Mazzarello, S. Caravati, S. Angioletti-Uberti, M. Bernasconi, M. Parrinello «Signature of tetrahedral Ge in the Raman spectrum of amorphous phase-change materials» // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. N. 085503.
82. A.V. Kolobov, P. Fons, Y. Saito, J. Tominaga «Atomic reconfiguration of van der Waals Gaps as the key to switching in GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices» // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 6223-6232.
83. J. Tominaga, T. Shima, P. Fons, R. Simpson, M. Kuwahara, A. Kolobov «What is the origin of activation energy in phase-change film?» // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. N. 03A053.
84. Q. Yin, L. Chen «Microstructure and crystallization kinetics of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>-Sn phase change materials» // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 16523–16533.
85. В.А. Володин, R. Zhang, Г.К. Кривякин, А.Х. Антоненко, М. Stoffel, Н. Rinnert, М. Vergnat «Формирование светоизлучающих в ИК-диапазоне нанокристаллов германия в пленках Ge:SiO<sub>2</sub>» // ФТП. 2018. Т. 52(9). С. 1056-1065.
86. A.V. Bulgakov, J. Beranek, V.A. Volodin, Y. Cheng, Y. Levy, S.S. Nagisetty, M. Zukerstein, A.A. Popov, N.M. Bulgakova «Ultrafast Infrared Laser Crystallization of Amorphous Si/Ge Multilayer Structures» // Materials. 2023. V. 16(9). N. 3572.

87. I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig «Structural transformations of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films studied by electrical resistance measurements» // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 4130.
88. J. Fu, X. Shen, Y. Xu, G. Wang, Q. Nie, C. Lin, S. Dai, T. Xu, R. Wang «Structural evolution of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films under the 488nm laser irradiation» // *Materials Letters*. 2012. V. 88. P. 148.
89. H. Wu, W. Han, X. Zhang «Ultrafast dynamics of different phase states  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  film induced by a femtosecond laser pulse irradiation» // *Materials*. 2022. V. 15(19). N. 6760.
90. П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев «Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции», 2011, Москва, 152 С.
91. A.L. Patterson «The Scherrer formula for X-Ray particle size determination» // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. P. 978.
92. J.-L. Battaglia, A. Kusiak, V. Schick, A. Cappella, C. Wiemer, M. Longo, E. Varesi «Thermal characterization of the  $\text{SiO}_2$ - $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  interface from room temperature up to  $400^\circ\text{C}$ » // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 107. N. 044314.
93. A. Shamova, G. Shandybina, E. Yakovlev, A. Georgieva «Mutual influence of Auger and non-radiative recombination processes under silicon femtosecond laser irradiation» // *Optical Quantum Electron.* 2017. V. 49. N. 74.
94. V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig «Laser-induced crystallization of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films» // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 3168.
95. S.A. Kozyukhin, I.I. Nikolaev, P.I. Lazarenko, G.A. Valkovskiy, O. Konovalov, A.V. Kolobov, N.A. Grigoryeva «Direct observation of amorphous to crystalline phase transitions in Ge-Sb-Te thin films by grazing incidence X-ray diffraction method» // *J. Materials Sci.: Materials in Electronics*. 2020. V. 31. P. 10196–10206.
96. Y. Ito, R. Shinomoto, A. Otsu, K. Nagato, N. Sugita «Dynamics of pressure waves during femtosecond laser processing of glass» // *Optics Express*. 2019. V. 27. P. 29158–29167.
97. D. Bernejo, M. Cardona «Raman scattering in pure and hydrogenated amorphous germanium and silicon» // *J. Non-Cryst. Solids*. 1979. V. 32. P. 405–419.

98. Z. Hao, S.A. Kochubei, A.A. Popov, V.A. Volodin «On Raman scattering cross section ratio of amorphous to nanocrystalline germanium» // *Solid State Communications*. 2020. V. 313. N. 113897.
99. Г.К. Кривякин, В.А. Володин, А.А. Шкляев, V. Mortet, J. More–Chevalier, P. Ashcheulov, Z. Remes, Т.Н. Stuchlikova, J. Stuchlik «Формирование и исследование р–i–n–структур на основе двухфазного гидрогенизированного кремния со слоем германия в i–области» // *ФТП*. 2017. Т. 51(10). С. 1420–1425.
100. G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Minarini «Optical, structural and electrical properties of  $\mu\text{c-Si:H}$  films deposited by  $\text{SiH}_4+\text{H}_2$ » // *Mater. Sci. Eng. B*. 2003. V. 101. P. 236–241.
101. A. Ciesielski, L. Skowronski, W. Pacuski, T. Szoplik «Permittivity of Ge, Te and Se thin films in the 200–1500 nm spectral range. Predicting the segregation effects in silver» // *Mater. Sci. Semicond. Processing*. 2018. V. 81. P. 64–67.
102. И.Е. Тыщенко, Р.А. Хмельницкий, В.В. Сарайкин, В.А. Володин, В.П. Попов «Диффузия германия из захороненного слоя  $\text{SiO}_2$  и формирование фазы  $\text{SiGe}$ » // *ФТП*. 2022. Т. 56(2). С. 192–198.
103. А.В. Двуреченский, В.А. Володин, Г.К. Кривякин, А.А. Шкляев, С.А. Кочубей, И.Г. Неизвестный, J. Stuchlik «Исследование фазового и элементного составов наносистем  $\text{GeSi}$  методом комбинационного рассеяния света при фемтосекундном импульсном отжиге» // *Автометрия*. 2016. Т. 5. С. 97–102.
104. М. Борн, Э. Вольф «Основы оптики», 1973, Москва: Наука, 721 С.
105. М.Е. Федянина, П.И. Лазаренко, Ю.В. Воробьев, С.А. Козюхин, А.А. Дедкова, А.О. Якубов, В.С. Левицкий, И.В. Сагунова, А.А. Шерченков «Влияние степени кристалличности на дисперсию оптических параметров тонких пленок фазовой памяти  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ » // *Изв. ВУЗов. Электроника*. 2020. Т. 25(3). С. 203–218.
106. G. Hass, C.D. Salzberg «Optical properties of silicon monoxide in the wavelength region from 0.24 to 14.0 microns» // *JOSA*. 1954. V. 44. P. 181–187.
107. D.V Shuleiko, F.V Potemkin, I.A. Romanov, I.N. Parhomenko, A.V. Pavlikov, D.E. Presnov, S.V. Zabotnov, A.G. Kazanskii, P.K. Kashkarov «Femtosecond laser pulse

- modification of amorphous silicon films: control of surface anisotropy» // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. N. 056001.
108. V.G. Karpov «Electric field driven optical recording» // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. N. 033505.
109. V.I. Ponomarenko, I.M. Lagunov «Generalized formula for effective dielectric permeability of the medium with ellipsoidal inclusions» // J. Commun. Technol. El. 2021. V. 66(4). P. 403–407.
110. D. Schmidt, M. Schubert «Anisotropic Bruggeman effective medium approaches for slanted columnar thin films» // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. N. 083510.
111. J.A. Osborn «Demagnetizing factors of the general ellipsoid» // Phys. Rev. 1945. V. 67(11). P. 351–357.
112. М. Бродски «Аморфные полупроводники», 1982, Москва: Мир, 452 С.
113. Э.А. Лебедев, С.А. Козюхин, Н.Н. Константинова, Л.П. Казакова «Проводимость слоев халькогенидного стеклообразного полупроводника  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в сильных электрических полях» // ФТП. 2009. Т. 43(10). С. 1383–1386