

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»

Институт перспективных материалов и технологий

Глухенькая Виктория Борисовна

Магистерская диссертация
по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»

Исследование процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала
фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под воздействием импульсного наносекундного лазерного
излучения

Студент _____

Глухенькая В.Б.

Научный руководитель,
к.х.н., доцент _____

Михайлова М.С.

Москва 2019

Исследование процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под воздействием импульсного наносекундного лазерного излучения

Аннотация

В существующих интегральных микросхемах (ИС) быстродействие элемента памяти зависит от времени задержек в RC-цепи (традиционные электронные ИС) или от времени, за которое совершаются оптоэлектронные преобразования (современные оптоэлектронные ИС), в то время как быстродействие элемента памяти в полностью оптической ИС теоретически ограничивается только скоростью распространения излучения в материале тонкопленочного волновода и частотой генерации оптического сигнала.

Полностью оптическая память может быть реализована на основе материала фазовой памяти (PCM) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, активно применяющегося для разработки и создания оптических устройств хранения информации.

Существующие проблемы фундаментальных исследований в области создания интегральных оптических PCM-устройств, а именно разногласия в отношении механизмов протекания фазовых превращений и малоизученность связанных с ними структурных особенностей, препятствуют оптимизации технологии создания элементов фазовой памяти. Кроме того, важное практическое значение имеют параметры облучения, поэтому отсутствие единого мнения относительно оптимальных значений плотности и минимальной длительности излучения также замедляет развитие данной технологии. Таким образом, технология создания интегральных энергонезависимых оптических PCM-устройств требует более детального изучения и представляет большой интерес для дальнейших фундаментальных исследований.

В ходе проведения данной работы были исследованы процессы кристаллизации и аморфизации, протекающие в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие облучения наносекундными лазерными импульсами; исследовано влияние лазерного излучения на морфологию поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; сформулированы особенности процессов кристаллизации и реаморфизации исследуемого материала вследствие

лазерного воздействия и термообработки; исследованы структурные особенности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом комбинационного рассеяния света.

Исследования проводились совместно с сотрудниками института ПМТ и ЦКП НИУ «МИЭТ», РГРТУ, МГУ им Ломоносова и ИОНХ РАН. Во время проведения экспериментов особое внимание уделялось технике безопасности и охране труда.

Результаты работы были представлены на IX и X Всероссийской школе-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (2017 и 2018 гг.), на 24-ой и 25-ой Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» и удостоены дипломом I степени (2018 и 2019 гг.) и на 26-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции «Микроэлектроника и информатика – 2019» и удостоены дипломом I степени (2019 г.).

Результаты данной работы представляют не только научный интерес, но и носят важный прикладной характер, являются достоверными и независимыми; юридические и этические права коммерческих организаций не нарушены.

Результаты исследований были опубликованы в следующих научно-технических журналах:

1. 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 Letters*. – 2018. – Vol. 15. – P. 25-33.

2. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Vorobyov Y.V., Savelyev M.S., Polokhin A.A., Glukhenkaya V.B., Sherchenkov A.A., Gerasimenko A.Y. Laser-induced modification of amorphous GST225 phase change materials // *Matériaux&Techniques*. – 2018. – P. 6. – doi.org/10.1051/mattech/2019008.

Исследования, проведенные в данной работе, могут применяться для оптимизации технологии создания быстродействующих энергонезависимых оптических элементов фазовой памяти. Данная технология может быть внедрена в производство цифровых сенсорных систем в НИУ «МИЭТ» в рамках проектов «НТИ «Сенсорика».

Investigation of the crystallization and amorphization processes of the thin films phase-change memory $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ under nanosecond laser irradiation.

Annotation

In existing integrated circuits (ICs) the speed of memory elements depends on the RC-delays (traditional electronic ICs) or on the time optoelectronic conversions (contemporary optoelectronic ICs), while the speed of the memory element in an all-photonic IC is theoretically limited only by the propagation speed of irradiation in the material of a thin-film waveguide and the optical signal's frequency of generation.

All-photonic memory can be implemented on the basis of the phase memory material (PCM) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, which is actively used to develop and create optical information storage devices.

The existing problems of fundamental research in the field of creating integrated optical PCM devices, namely, disagreements related to the mechanisms of phase transformations and the lack of knowledge structural features, impede the optimization of the creating phase-change memory technology elements. In addition, the irradiation parameters are of practical importance, therefore the lack of a common opinion on the optimal values of the density and the minimum duration of radiation also slows down the development of this technology. Thus, the technology of creating integrated nonvolatile optical PCM devices requires more detailed study and is of great interest for further fundamental research.

During these studies, crystallization and amorphization processes occurring in thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films under the nanosecond laser exposure were investigated; the effect of laser radiation on the surface morphology of thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films was studied; proposed a model of crystallization and reamorphization of the material under investigation due to laser irradiation; the structural features of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films were investigated using Raman scattering.

The investigations were conducted jointly with the colleagues of the Advanced Materials and Technologies Institute (AMT) and the Centre of Collective Usage (CCU) based on the National Research University of Electronic Technology "MIET", Lomonosov Moscow State University and the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian

Academy of Sciences. During all the experiments, special attention was paid to safety and labor protection.

The results of this scientific work were presented at the next conferences and contests:

1. IX and X All-Russian School-Seminar of Students, Postgraduates and Young Scientists "Diagnostics of Nanomaterials and Nanostructures" (2017 and 2018);
2. at the 24th and 25th International Scientific and Technical Conference of Students and Postgraduates "Radio Electronics, electrical engineering and energetics" and awarded a I degree diploma (2018 and 2019);
3. at the 26th All-Russian Interuniversity Scientific-Technical Conference "Microelectronics and Informatics - 2019" and awarded a I degree diploma (2019).

The results of this work have not only scientific interest, but also have an important applied character, are reliable and independent; legal and ethical rights of commercial organizations are not violated.

The results of this research were published in the following scientific and technical journals:

1. P. Lazarenko, M. Savelyev, A. Sherchenkov, A. Gerasimenko, S. Kozyukhin, V. Glukhenkaya, A. Polokhin, Y. Shaman, A. Vinogradov: Peculiarities of crystallization process for Ge₂Sb₂Te₅ thin films by nanosecond single laser pulse // Chalcogenide Letters. – 2018. – Vol. 15. – P. 25-33.
2. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Vorobyov Y.V., Savelyev M.S., Polokhin A.A., Glukhenkaya V.B., Sherchenkov A.A., Gerasimenko A.Y. Laser-induced modification of amorphous GST225 phase change materials // Matériaux&Techniques. – 2018. – P. 6. – doi.org/10.1051/mattech/2019008.

Studies performed in this work can be applied to optimize the technology for creating high-speed nonvolatile optical elements of phase-change memory. This technology can be implemented in the production of digital sensor systems, which can be organized with the involvement of the existing scientific and technical base in the "MIET" within the project "NTI" Sensory".

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Современные и перспективные виды оптической памяти.....	11
1.1.1 Голографическая память	12
1.1.2 Многослойная флуоресцентная память	15
1.1.3 Память с изменением фазового состояния	16
1.2 Принцип записи информации в DVD-RW и Blue-Ray дисках.	16
1.3 Применение материалов системы Ge-Sb-Te в устройствах интегральной оптики.....	21
1.3.1 Оптическая память с использованием тонкопленочного волновода.....	22
1.3.2 Кольцевые микрорезонаторы.....	26
1.3.3 Плазмонные волноводы.....	29
1.4 Свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$	32
1.4.1 Структурные свойства	33
1.4.2 Оптические свойства.....	36
1.4.3 Электрофизические свойства	36
1.5 Обоснование актуальности научно-исследовательской работы, цели исследования и сформулированных задач	38
Выводы по главе 1	44
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	45
2.1 Технология получения тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$	46
2.2 Методы исследования поверхности тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$	48
2.3 Методы исследования состава и структуры тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$	51
2.4 Методика проведения in-situ измерений температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и удельного сопротивления тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$	55

2.5	Методика проведения исследований влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	59
	Выводы по главе 2	61
	ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	62
3.1	Исследование температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и электрофизических параметров тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в режиме in-situ изменения температуры	63
3.2	Исследование структуры исходных и термически обработанных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	68
3.3	Анализ и разложение спектров комбинационного рассеяния света исходных аморфных и термически обработанных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	71
3.4	Исследование влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на морфологию поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	73
3.5	Исследование влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на процессы кристаллизации и аморфизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	77
3.6	Обсуждение полученных результатов и рекомендации по дальнейшему исследованию влияния лазерного излучения на процессы кристаллизации и аморфизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	85
	Выводы по главе 3	87
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	89
	ЛИТЕРАТУРА.....	93
	ПРИЛОЖЕНИЯ	99

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие крупных центров обработки информации, рынка хранения данных и глобальных интернет-сетей формирует высокий спрос на принципиально новые устройства передачи и хранения данных и предъявляет повышенные требования к скоростям обработки информации и к способам ее размещения [1].

Передовые современные процессоры содержат $\sim 10^{14}$ транзисторов размером не более 14 нм и выполняют 10^{17} оп/с. При дальнейшем уменьшении топологических норм и геометрических размеров, с целью наращивания производительности, увеличивается время задержек RC-цепи и начинают проявляться квантово-размерные эффекты. Кроме того, на быстродействие процессоров и пропускную способность электронных устройств оказывает влияние ограничение фон Неймана, исключить которое пока не представляется возможным [2].

В 2015 году ученые из США продемонстрировали прототип оптоэлектронной схемы, в которой передача данных осуществляется лазерным излучением, однако из-за оптоэлектронных преобразований, возникающих вследствие интеграции оптических и электрических элементов, реальная производительность таких систем снижается [3]. Возникает необходимость в создании полностью оптической системы, в которой отмеченные преобразования будут сведены к минимуму.

Полностью оптическая память может быть реализована на основе материала фазовой памяти (PCM) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, активно применяющегося для разработки и создания оптических устройств хранения информации. В данном материала под действием низкоэнергетического лазерного излучения протекают обратимые фазовые переходы, которые происходят за наносекундное время и сопровождаются существенным изменением оптических свойств.

На сегодняшний день самым распространенным и единственным коммерчески успешно реализуемым видом оптической фазовой памяти являются оптические перезаписываемые диски форматов DVD-RW/HD и Blu-ray, однако возможности этого вида памяти ограничены: несмотря на всевозможные технологические решения, максимальная скорость передачи данных в оптических дисках ограничена скоростью вращения привода и составляет ~ 432 Мбит/с, в то время, как пропускная способность

полностью оптического элемента памяти теоретически ограничивается только скоростью распространения света в материале тонкопленочного волновода и частотой генерации оптического сигнала [2].

Несмотря на широкое применение материалов РСМ для создания элементов оптической памяти, оптимальные условия для протекания фазовых переходов вследствие воздействия импульсным лазерным излучением до сих пор не установлены. В литературных данных существуют разногласия в отношении оптимальной плотности лазерного излучения и минимальной длительности лазерного импульса, посредством которых может быть инициирован фазовый переход, не ясен механизм протекания фазовых переходов – кристаллизации и аморфизации [4].

Сегодня передовые достижения в областях нанoeлектроники и нанофотоники открывают широкие возможности для различных разработок в области интегральных оптических запоминающих устройств, однако описанные фундаментальные проблемы препятствуют оптимизации параметров и дальнейшему развитию технологии создания устройств оптической фазовой памяти. Поэтому данная технология требует более детального изучения и представляет большой интерес для проведения дальнейших исследовательских работ не только с научной, но и с практической точки зрения.

В связи с этим, целью данной работы является исследование особенностей процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под воздействием импульсного наносекундного лазерного излучения. Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд научно-практических задач и определить степень влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на морфологию поверхности, структурные особенности и оптоэлектронные свойства исследуемых тонких пленок. Анализ и обсуждение полученных экспериментальных результатов приведены в разделах 1-3 данной научно-исследовательской работы.

Проведенные исследования могут использоваться для оптимизации технологии создания быстродействующих энергонезависимых оптических элементов фазовой памяти. На основе данной технологии в рамках проекта «НТИ «Сенсорика», реализуемого в НИУ «МИЭТ», могут быть спроектированы и внедрены в производство цифровые сенсорные системы. Сенсорные системы с оптическими элементами фазовой памяти обеспечат более высокие скорости обработки и передачи сигнала в передовых сенсорных устройствах.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современные и перспективные виды оптической памяти

Наиболее перспективным путем развития информационных технологий является применение оптических методов в процессах хранения, обработки и записи информации. Традиционные электронные методы имеют ряд существенных недостатков и ограничений, которые, в первую очередь, сказываются на быстродействии и плотности записи в существующих электронных устройствах.

Среди преимуществ оптических способов записи информации перед другими традиционными (Flash-memory) и перспективными (FRAM, MRAM, RRAM) технологиями, которые используют электрический ток в качестве управляющего сигнала, следует отметить следующие: повышенное быстродействие, помехозащищенность и возможность проведения ассоциативной выборки (при использовании голографических методов) при записи и считывании данных [5].

История развития оптической памяти позволяет выделить два принципиально разных подхода к записи информации в оптических запоминающих устройствах: побитовый и «постраничный». На рисунке 1.1 представлена классификация существующих способов оптической памяти.

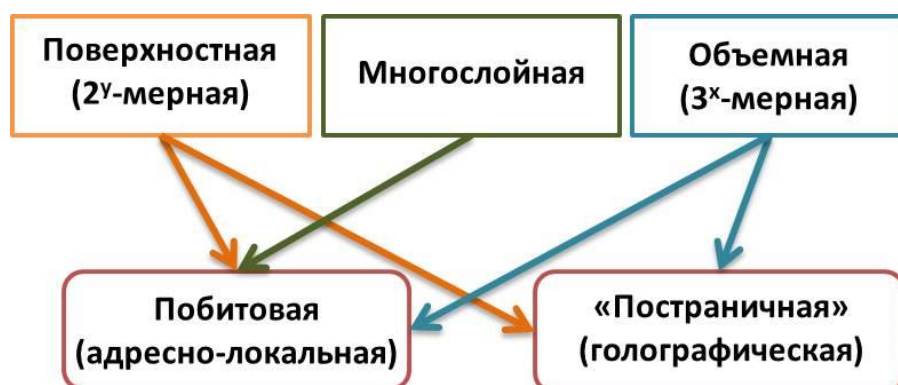


Рисунок 1.1 – Классификация способов оптической записи информации [5].

Побитовый способ записи – это способ, в котором каждому участку информационного слоя носителя соответствует один бит информации. Данный метод активно используется для записи классических DVD- и Blu-Ray дисков и разрабатываемых многослойных флуоресцентных FM-дисков.

«Постраничный» или голографический способ записи – это способ, при использовании которого весь объем информационного слоя носителя обеспечивает хранение массива данных, т.е. информация в голографическом диске (HVD) может быть записана на любой глубине информационного слоя, а количество слоев ограничено только дифракционным пределом [6].

Следует отметить, что данное разграничение условно, поскольку по физическому механизму голографическая память может быть как побитовой (микроголограммы), так и квазиодномерной (спиральные голограммы), и даже поверхностной. На практике чаще всего используется её объёмная реализация.

В оптических технологиях записи информации дифракционный предел, обусловленный волновой природой света и определяющий минимальный размер сфокусированного пятна лазерной системы записи/чтения, является принципиальным ограничением плотности записи информации на поверхности и в объеме физического носителя. Теоретически, оптическое излучение может быть сфокусировано в пятно с размером $\sim \lambda/2$ (где λ – длина волны света), а это значит, что максимальная плотность записи оптической информации может достигать порядка $4/\lambda^2$, то есть более 10^9 бит/см² [6].

В данном разделе будут рассмотрены некоторые виды современных и перспективных технологий записи оптической памяти, а именно, голографическая, флуоресцентная и память на основе фазовых переходов.

1.1.1 Голографическая память

Голографическая память – это технология оптической памяти, которая позволяет осуществлять запись и хранение информации в объеме информационного слоя. Такой способ 3D-хранения информации позволяет существенно увеличить плотность записываемых данных до 1Тб/см³. В качестве физического носителя информации в данной технологии применяются оптические голографические диски.

Принцип записи и чтения подробно показан на рисунке 1.2.

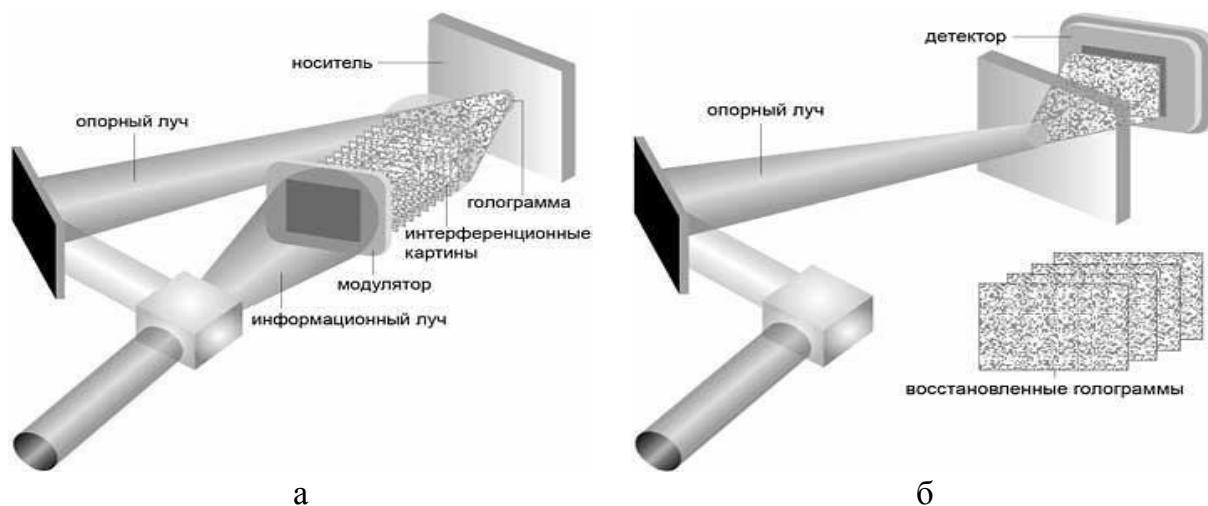


Рисунок 1.2 – Принцип записи (а) и чтения (б) информации, применяемый в технологии голографической памяти [7]

Принцип записи информации заключается в регистрации интерференционной картины, образованной двумя когерентными волнами ($\lambda=405$ нм): волной данных (информационной) и опорной волной. Волна данных, испускаемая лазером, проходит через пространственный световой модулятор (Spatial Light Modulator, SLM) и попадает на фоточувствительный носитель. В результате вынужденной модуляции она будет «нести» в себе закодированную информацию. Опорная волна проходит через систему фокусирующих линз и попадает в ту же точку проекции, что и волна данных, но без изменений. Волны интерферируют и, вследствие протекания химической реакции в материале фоточувствительного носителя, происходит регистрация интерференционной картины, т.е. запись голограммы.

Во время считывания происходит восстановление записанной интерференционной картины: на носитель направляют свет идентичный опорной волне и, за счет явления дифракции, падающая волна преобразуется в излучение, аналогичное волне данных. Полученное действительное изображение интерференционной картины декодируется компьютером.

SLM представляет собой пиксельную дифракционную решетку, которая позволяет изменять параметры световой волны: амплитуду, интенсивность, частоту, фазу или поляризацию света. При прохождении светового потока через модулятор происходит преобразование информационного потока из «0» и «1», закодированных в световом модуляторе, в картину из черных и белых точек. Чем

больше разрешающая способность пространственного светового модулятора (т.е. чем больше пикселей в матрице), тем больше данных «несет» в себе информационная волна в данный момент времени. Сегодня разрешающая способность SLM исчисляется миллионами битов.

От угла поворота системы фокусирующих линз зависит угол падения волны данных и глубина ее проникновения в фоточувствительный материал, что позволяет осуществлять многоуровневую запись информации в объеме одного физического носителя.

Высокие плотность записи (теоретически до 10^{12} бит/см², практически ≈ 40 Гбит/см²), скорость чтения/записи (с учетом перевода информации в электронный вид ≈ 1 Гбит/сек) и помехозащищенность способствуют развитию голографических способ записи; возможность параллельной записи данных, а так же возможность параллельного доступа к некоторым или сразу ко всем данным, записанным на разных уровнях, позволяет использовать данную технологию в квантовых компьютерах, в которых обработка информации происходит также по параллельным каналам [7].

Голографический способ записи используется в устройствах архивной памяти (голографические диски большой емкости), а также в устройствах быстродействующей реверсивной памяти (с использованием фотохромных или электрооптических кристаллов) [6], однако в настоящее время в массовое производство данный вида памяти до сих пор не поступил. Во-первых, это связано со сложной и дорогой оптической системой, применяемой для записи/считывания информации. Во-вторых, с отсутствием качественного фоточувствительного материала: использование современных материалов для многократной записи приводит к их быстрому изнашиванию – голограммы бледнеют, возникают шумы, а это сказывается на целостности и безопасности формируемого массива данных [5].

1.1.2 Многослойная флуоресцентная память

Флуоресцентная память – это технология оптической памяти, основанная на флуоресценции фотохроматических материалов. Фотохромизм – это изменение цвета материала и его физических свойств вследствие воздействия лазерного излучения, в результате которого в материале происходит перераспределение плотности электронных состояний, вызывающих его флуоресценцию. Это явление лежит в основе записи информации в многослойных флуоресцирующих дисках (FM-диск)

FM-диск абсолютно прозрачен для видимого света (рисунок 1.3, а) и представляет собой «слоеный пирог», каждый слой которого имеет канавки (аналогично питам в DVD и Blu-Ray-дисках), заполненные флуоресцентным материалом – фотохромом (рисунок 1.3, б).

Запись информации осуществляется следующим образом: фотохромное соединение возбуждается двумя квантами света, общая энергия которых возбуждает флуоресценцию [5].

В отличие от CD- и DVD-дисков, у FM-дисков отражающий слой отсутствует, поэтому для считывания информации используется собственное свечение рабочего слоя, которое улавливается фотодетектором. Флуоресцирующим участкам ставится в соответствие «1», а нефлуоресцирующим – «0» (рисунок 1.4).



а



б

Рисунок 1.3 – Внешний вид (а) и структура (б) FM-диска [6,8]

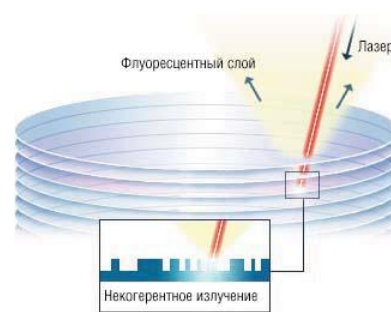


Рисунок 1.4 – Принцип записи FM-диска [8]

Для считывания информации отраженное от флуоресцирующего участка излучение, спектр которого в результате взаимодействия некогерентного

флуоресцирующего и когерентного лазерного излучений смещается на 30-50 нм в сторону длинноволнового излучения, улавливается фотодетектором. Такое смещение позволяет отделять информационный сигнал от шума и исключает возникновение помех даже при наличии 100 записываемых слоев [9]. Данные FM-диски работают при использовании стандартных DVD или CD приводов [5].

Использование синего лазера ($\lambda=480$ нм) позволяет размещать информацию на FM-диске с плотностью записи в несколько Гбайт. Кроме того, данная технология позволяет осуществлять считывание битов информации с нескольких слоев FM-диска одновременно (1 Гбит/с). На сегодняшний день не удалось создать перезаписывающий FM-диск, несмотря на то, что фотохромы с обратимой флуоресценцией существуют [9].

1.1.3 Память с изменением фазового состояния

На сегодняшний день самым распространенным и единственным коммерчески успешно реализуемым видом оптической памяти являются оптические перезаписываемые диски форматов DVD-RW и Blu-ray (BD-RE) с высокой плотностью хранения цифровых данных.

Информация в таких носителях записывается и хранится в активном слое, который представляет собой металлический сплав на основе материалов Ag-In-Sn-Te и тройного соединения системы Ge-Sb-Te. Применение этих сплавов и соединений в технологии оптической записи информации обусловлено протеканием обратимых сверхбыстрых фазовых превращений между аморфным и кристаллическим состояниями, происходящими в данных материалах вследствие воздействия низкоэнергетическими лазерными импульсами [10].

1.2 Принцип записи информации в DVD-RW и Blue-Ray диска.

Как было сказано ранее, процессы многократной записи и стирания данных в оптических DVD-RW и Blu-ray дисках можно осуществлять благодаря обратимым фазовым превращениям материала информационного слоя (Ag-In-Sn-Te и Ge-Sb-Te). Данные превращения сопровождаются существенным изменением

коэффициента отражения. На рисунке 1.5 изображены структуры DVD- и Blu-ray дисков, материалом информационного слоя которого выступают соединения системы Ge-Sb-Te.

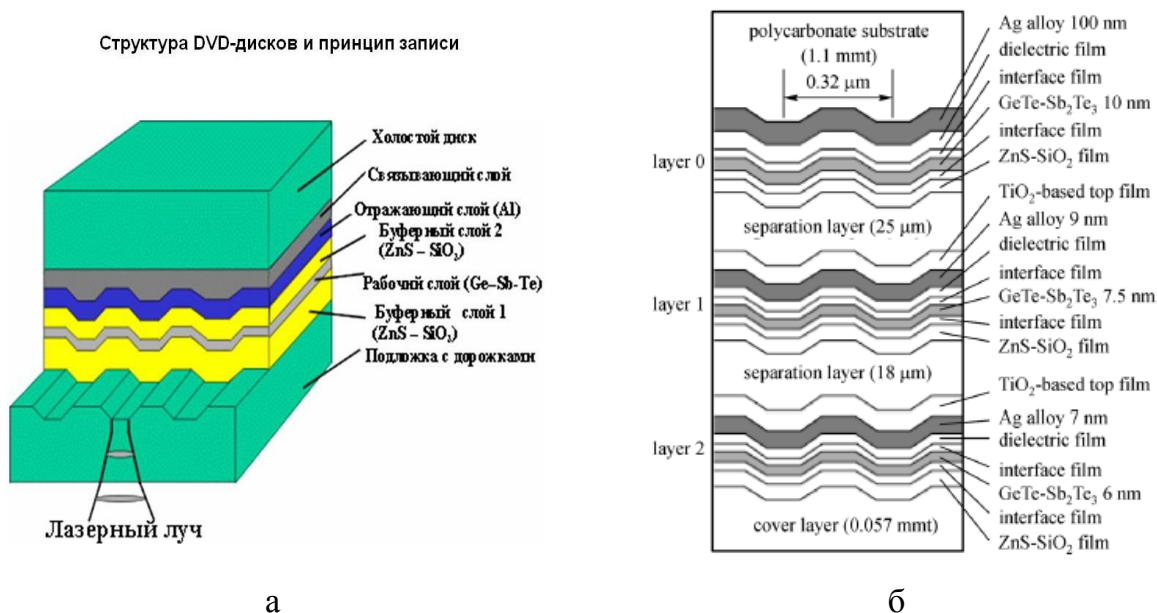


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение структуры DVD-RW диска (а) [11] и кросс-секция трехслойного одностороннего BD-RE диска (б) [12]

Изначально активный слой находится в поликристаллическом состоянии. Для того, чтобы сформировать аморфные питы в информационном слое DVD-RW диска, применяют локальный импульсный нагрев лазерным излучением ($\lambda=650$ нм) выше температуры плавления ($T_{пл} \sim 600-700^\circ\text{C}$), а затем быстрое охлаждение, в результате которого материал переходит в твердое состояние с аморфной структурой (рисунок 1.6, а). Для перевода материала в кристаллическое состояние необходимо нагреть его ниже $T_{пл}$, но выше температуры кристаллизации, подав импульс большей длительности и меньшей величины (рисунок 1.6, б). Фазовые превращения протекают за время $t=10$ нс.

Считывание данных происходит регистрирующим лазерным излучением без фазовых изменений. Интенсивность излучения, отраженного от информационного слоя, зависит от фазового состояния материала. При отражении от поверхности со сформированными на ней питами, регистрирующая волна изменяет фазу колебаний в зависимости от того, произошло отражение от участка с кристаллической или аморфной структурой. Изменение фазы отраженного луча

распознается детектором, который преобразует полученные данные в цифровой поток из «0» и «1» [10].

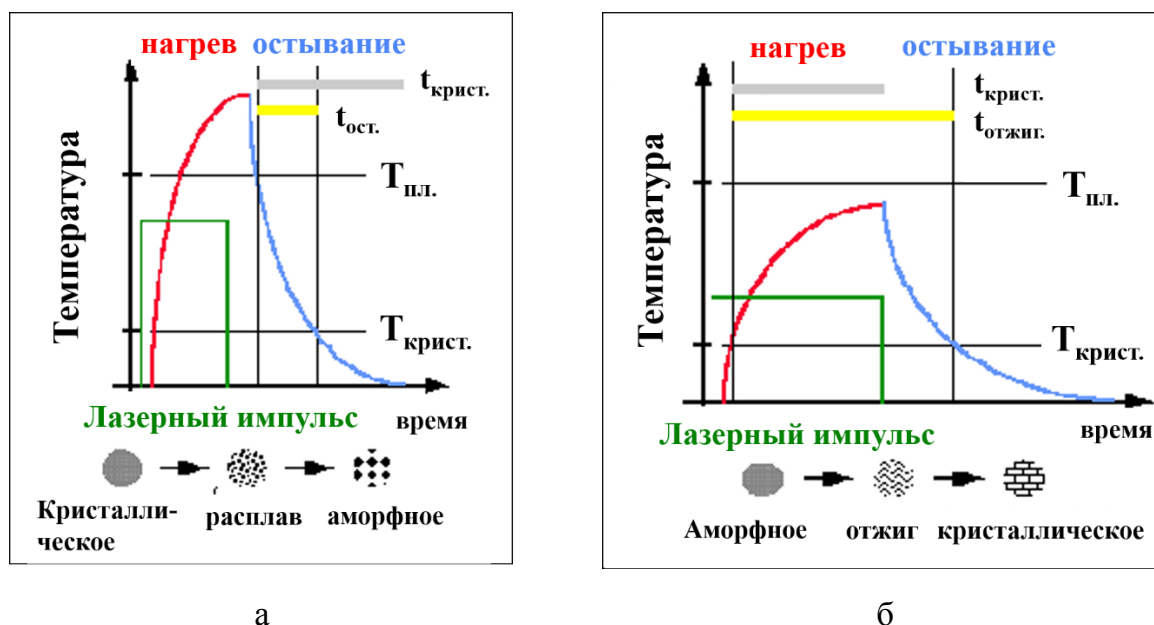


Рисунок 1.6 – Лазерные импульсы, применяемые для перевода материала информационного слоя в аморфное (а) и кристаллическое (б) состояния [11]

Принцип записи Blu-ray дисков аналогичен записи DVD-RW, однако для операций чтения/записи/стирания используется лазер с длиной волны 405 нм. Уменьшение длины волны с 650 до 405 нм позволило сократить расстояние между питами и, следовательно, повысить плотность размещаемой на диске информации (с 4,7 Гб для одностороннего однослойного DVD-RW до 25 Гб для одностороннего однослойного Blu-ray диска) (рисунок 1.7) [12].

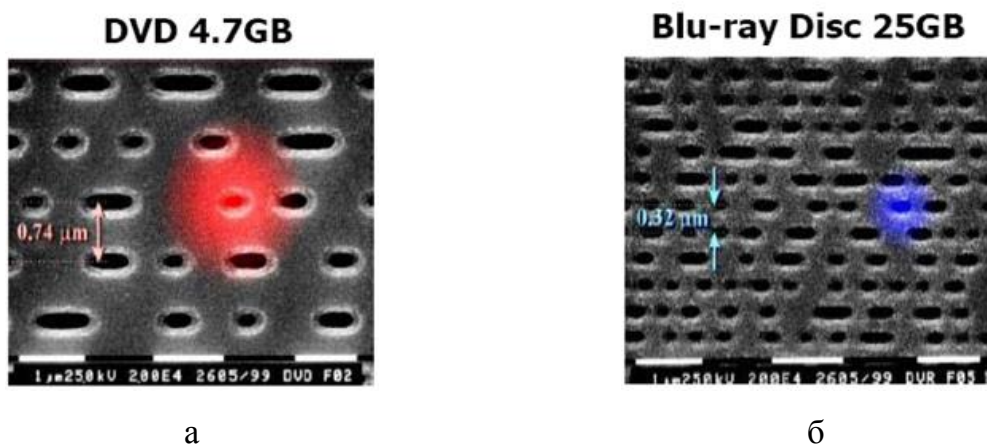
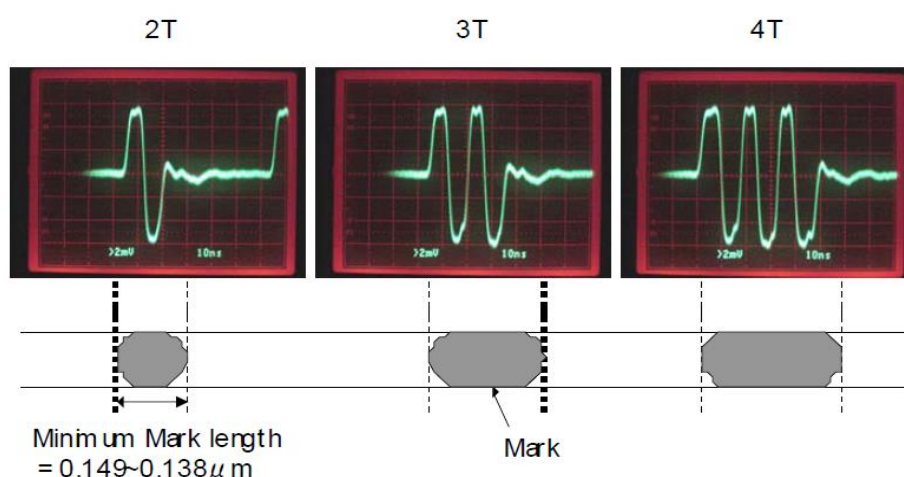


Рисунок 1.7 – Внешний вид питов, сформированных в информационном слое DVD-RW (а) и Blu-ray (б) дисков [13]

Еще одно совершенствование в технологии записи Blu-ray дисков – это применение линзы с большей числовой апертурой ($NA_{BD-RE} = 0,85$; $NA_{DVD} = 0,6$), что позволяет лучше сфокусировать лазерный луч и получить более высокое разрешение. Поскольку площадь сечения лазерного луча уменьшается, и плотность энергии, необходимая для формирования аморфного пита не меняется, то для записи информации в BD-RE диске требуется $\frac{1}{4}$ часть мощности, необходимая для аналогичных действий во время записи DVD-RW [12].

Количество информации (длина кода), которую несет в себе один пит, зависит от его физического размера T . Существуют питы размером 2T, 3T, 4T и 7T (рисунок 1.8). Для однослойных BD-RE дисков минимальная длина пита составляет 0,149 мкм. Размер пита зависит от числа тактовых импульсов, которыми он был сформирован. Длительность импульса, сформированного цифровой фазовой модуляцией (ЦФМ), равняется 10 нс [14].



2T, 3T и 4T – число тактовых импульсов

Рисунок 1.8 – Форма импульса-записи длительностью 10 нс в однослойном BD-RE диске [14]

ЦФМ используется не только в процессе записи, но также и в процессе чтения информации. В этом случае при каждом переходе от «1» к «0» или от «0» к «1» происходит изменение фазы колебаний. Поэтому при перемещении лазерного луча по поверхности кристаллического информационного слоя на аморфный пит происходит изменение сигнала («0» переходит в «1») [15]. Следующее изменение фазы, т.е. изменение «1» на «0» произойдет в месте, где геометрические размеры

пита заканчиваются. Регистрация логического «0» будет продолжаться до тех пор, пока лазерный луч вновь не встретит на своем пути аморфный пит (рисунок 1.9).

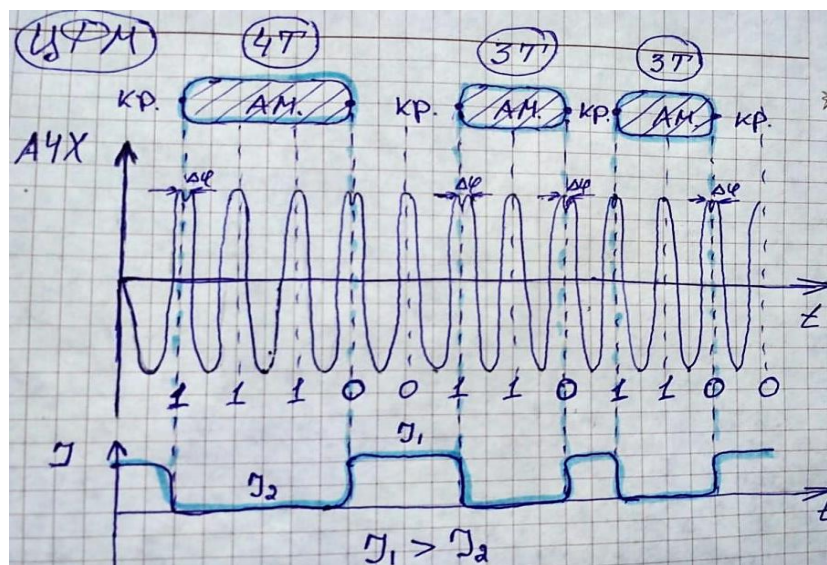


Рисунок 1.9 – Принцип формирования массива данных из «0» и «1» в BD-RE

В заключение данного раздела в сводной таблице 1.1 приведены основные параметры и характеристики DVD-RW и BD-RE дисков.

Таблица 1.1 – Сравнение основных параметров дисков форматов DVD-RW и Blu-ray [13]

Параметры		Blu-ray	DVD-RW
Плотность записи, Гб (диаметр 120 мм)	Двухслойный (DL)	25	4,7
	Однослойный (SL)	50	8,5
Длина волны лазера, нм		405 (синий)	650 (красный)
Числовая апертура (NA)		0,85	0,60
Диаметр площади сечения луча лазера, мкм		0,58	1,32
Ширина между записывающими дорожками, мкм		0,32	0,74
Минимальный размер пита, мкм		0,149	0,4 (SL) 0,44 (DL)
Плотность записи (Гб/дюйм ²)		14,73	2,77
Битовая скорость канала, Мбит/сек		66,000	26,15625
Скорость передачи данных, Мбит/сек		35,965 (данные) 53,948 (2D-фильмы) 71,93 (3D-фильмы)	11,08 (данные) 10,08 (видео)
Формат записи		ROM, R, RE	ROM, ±R, ±RW, RAM, ±R DL, ±RW DL

1.3 Применение материалов системы Ge-Sb-Te в устройствах интегральной оптики

Широкое применение оптических методов в системах передачи, хранения и обработки информации привело к бурному развитию интегральной оптики. Интегрально-оптические устройства (ИОУ) позволяют осуществлять обработку оптического сигнала без его преобразования в электрический сигнал. По сравнению с традиционными электронными ИОУ обладают повышенным быстродействием, а по сравнению с оптоэлектронными интегральными микросхемами потребляют также меньше энергии.

Поскольку в устройствах нанофотоники носителем сигнала являются электромагнитные волны, при конструировании и разработке интегрально-оптических устройств необходимо использовать такие оптические материалы, которые позволят управлять оптическим сигналом с минимальными энергетическими потерями. Появление принципиально новых классов оптических материалов – фотонных кристаллов, плазмонных структур, различных мета- и наноматериалов – изменило вектор развития современной фотоники и открыло широкое поле для дальнейших исследований в этой области [16].

Последнее время среди метаматериалов, применяющихся для создания функциональных элементов нанофотоники, набирают популярность халькогениды системы Ge-Sb-Te, уникальные физико-химические и оптические свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным интегрально-оптическим устройствам. Однако, существенный прогресс использования таких материалов в технологии создания различных устройств на основе плазмонных и оптических тонкопленочных волноводов (кольцевые микрорезонаторы, устройства Маха-Цендера, оптические сплиттеры) был достигнут только в последнее десятилетие. Применение халькогенидных материалов системы Ge-Sb-Te обеспечивает возможность управления параметрами оптического сигнала в перечисленных устройствах нанофотоники [17, 18]. Далее в данном разделе будут более подробно рассмотрены перспективные направления применения материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) в интегральной оптике.

1.3.1 Оптическая память с использованием тонкопленочного волновода

В 2015 году группе ученых из Великобритании и Германии удалось создать полностью оптическую энергонезависимую многоуровневую ячейку памяти, данные в которой хранятся благодаря уникальным свойствам материалов системы Ge-Sb-Te, изменяющихся вследствие фазовых переходов, протекающих за счет внешних энергетических воздействий [19].

Ячейка памяти представляет собой волновод Si_3N_4 со сформированной на нем активной областью GST толщиной 10 нм (рисунок 1.10). В зависимости от фазового состояния программируемой области (аморфного или кристаллического) и, следовательно, от ее оптических свойств (коэффициентов поглощения, пропускания и отражения), свет, проходящий по волноводу, будет распространяться с большей или меньшей степенью интенсивности – сигнал на выходе из волновода будет изменяться.

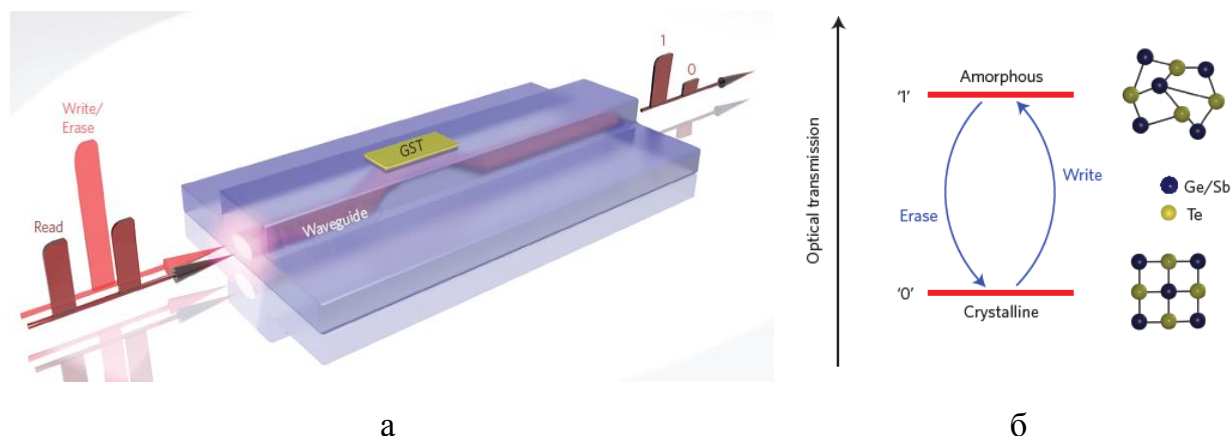


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение ячейки оптической энергонезависимой многоуровневой памяти (а) и принцип работы (б) [19]

Процессы запись/стирания. Пусть по волноводу проходит мощный управляющий оптический сигнал. Тогда, если область программирования изначально находилась в аморфном состоянии, сильное поглощение света приведет к кристаллизации материала. Если же в момент записи слой GST имел кристаллическую структуру, то материал расплавится, после чего за счет быстрого

охлаждения, обусловленного малой толщиной программируемой области, перейдет в твердую фазу с аморфной структурой.

Считывание. Для считывания информации по волноводу пускают оптический импульс меньшей мощности. При прохождении через область программирования, в зависимости от фазового состояния GST будет изменяться соотношение поглощенного сигнала к отраженному. Если большая часть сигнала отражается, значит, на выход волновода он придет без значительных изменений и фотодетектор зарегистрирует интенсивность данного сигнала в виде логического «0». В случае, когда большая часть сигнала поглощается активной областью, на фотодетектор придет сигнал меньшей интенсивности, и он зарегистрирует его в виде логической «1» (рисунок 1.11).

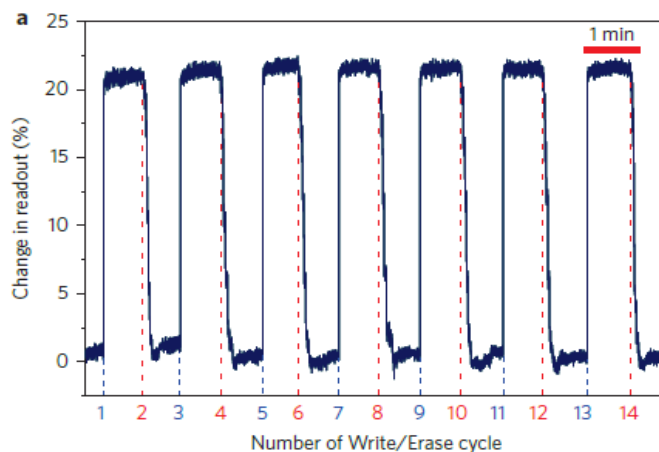
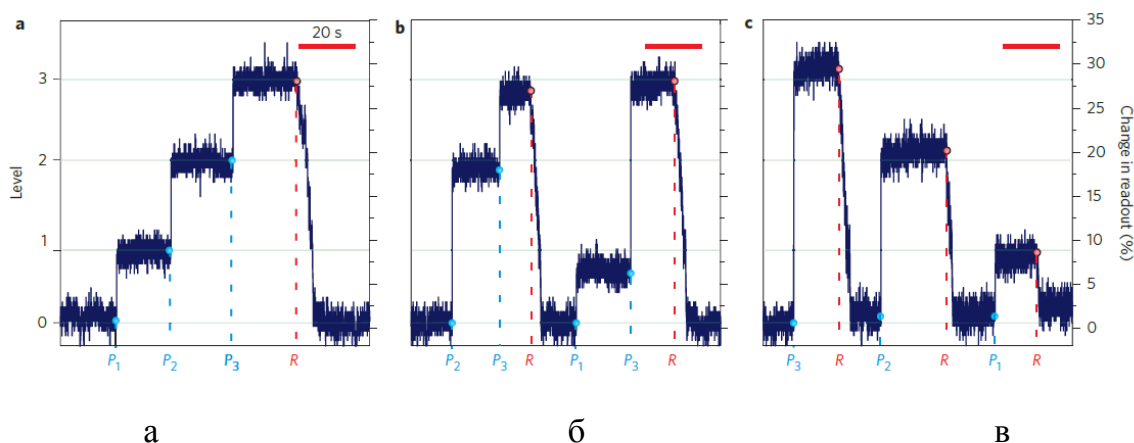


Рисунок 1.11 – Отображение записи двоичной информации в слое GST на протяжении 7-ми циклов запись/стирание в зависимости от изменения считываемого сигнала (в нижнем ряду при ~ 0% изменении интенсивности считываемого сигнала регистрируется логический «0», верхнем ряду при изменении интенсивности ~ 21%– логическая «1») [19]

Поскольку процесс кристаллизации происходит не мгновенно и зависит от скорости образования и разрастания кристаллических зародышей, можно сформировать области с различной степенью кристаллизации. Данная возможность позволяет создать многоуровневую энергонезависимую ячейку оптической памяти с возможностью записи в ней нескольких бит информации. Для этого в качестве записываемого сигнала необходимо использовать оптические импульсы

различной энергии, величина которых будет варьироваться между двумя значениями, необходимыми для регистрации пограничных уровней «0» – 100% кристаллическое состояние и «1» – 100% аморфное.

На рисунке 1.12 показано, что запись 4-х уровневой ячейки памяти может быть реализована, если энергия каждого записывающего импульса P_i строго определена и варьируется только в пределах своего доверительного интервала: $P_1 = 465 \pm 13$ пДж, $P_2 = 524 \pm 14$ пДж и $P_3 = 585 \pm 14$ пДж. Поскольку каждому информационному уровню соответствует определенная степень кристаллизации, определяющая энергию записывающего импульса, процесс записи/стирания можно осуществлять не только от уровня к уровню (рисунок 1.12, а), но и в любом произвольном порядке (рисунок 1.12, б, в).



$$P_1=465 \pm 13 \text{ пДж}, P_2 = 524 \pm 14 \text{ пДж} \text{ и } P_3=585 \pm 14 \text{ пДж}$$

Рисунок 1.12 – Способы записи 4-х уровневой оптической энергонезависимой ячейки памяти: последовательная запись уровней (а), произвольная запись уровней (б) и стирание информации с любого уровня (в) [19]

Количество возможных уровней промежуточной кристаллизации в ячейке памяти определяется разностью интенсивностей считывающего сигнала на самом низком и самом высоком уровнях: $\Delta I = I_{\text{крист.}} - I_{\text{аморфн.}}$, т.е. в случае, когда материал GST находится в двух стабильных пограничных состояниях – кристаллическом и аморфном. Разность ΔI зависит от геометрических параметров элементов ячейки памяти.

Количество уровней промежуточной кристаллизации определяются также величиной доверительного интервала, в пределах которого конкретный информационный уровень может быть зарегистрирован однозначно. Этот параметр ограничивается соотношением сигнал/шум, поэтому если увеличить величину считывающего сигнала ~ 10 раз, обеспечивающую лучшее отношение сигнал/шум, число информационных уровней может быть увеличено.

Увеличение количества информационных уровней приводит к уменьшению относительной интенсивности между двумя соседними уровнями ΔI , а, следовательно, и к уменьшению величины считывающего сигнала (рисунок 1.13). Так для 4-х уровневой ячейки памяти для записи второго уровня с энергией 585 пДж изменение интенсивности считывающего сигнала составило $\Delta I_{2-1}^4 \sim 27,5 \%$, а в 8-ми уровневой ячейке это же изменение интенсивности соответствует записи уже третьего уровня с энергией 585 пДж: $\Delta I_{2-1}^4 \approx \Delta I_{3-2}^8$, а для записи второго уровня в данной ячейке понадобится $\Delta I_{2-1}^8 \sim 16,25\%$ и меньшее значение энергии записывающего сигнала.

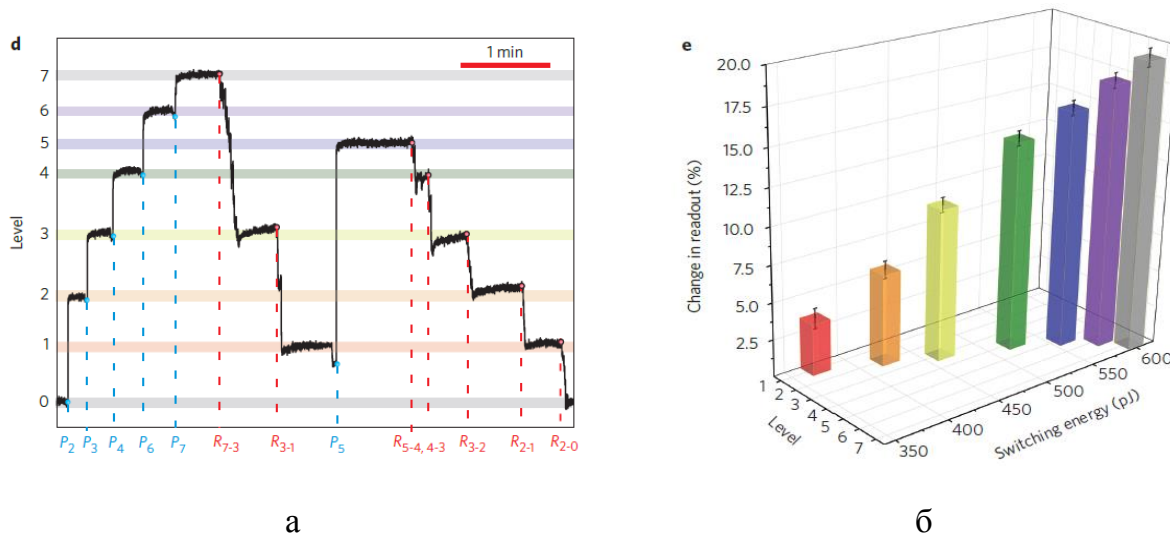


Рисунок 1.13 – 3^x -битная 8-ми уровневая ячейка памяти: отображение процессов записи и частичной перезаписи (а); зависимость энергии записывающего импульса, информационного уровня и изменения интенсивности, характерного для соответствующего считывающего импульса (б).

Цвета уровней на рисунках (а) и (б) совпадают [19]

В многоуровневых ячейках памяти можно осуществлять частичную перезапись данных. Для этого необходимо пустить по волноводу импульс с энергией равной разности между текущим уровнем и уровнем, на который данные нужно перезаписать: например, если нужно стереть часть информации с уровня 7 и записать ее на уровень 3, нужно подать импульс с энергией $R_{7-3} = P_7 - P_3$. Энергия импульса записи P_i для каждого уровня в 8-ми уровневой ячейке принимает следующие значения: $P_1 = 372 \pm 12$ пДж, $P_2 = 415 \pm 13$ пДж, $P_3 = 465 \pm 13$ пДж, $P_4 = 524 \pm 14$ пДж, $P_5 = 561 \pm 14$ пДж, $P_6 = 585 \pm 14$ пДж и $P_7 = 601 \pm 15$ пДж.

Следует отметить, что полностью оптическая многоуровневая энергонезависимая ячейка РСМ со сверхбыстрыми фазовыми переходами, реализованная на тонкопленочном Si_3N_4 -волноводе, по быстродействию превосходит свой энергонезависимый электрический РСМ-аналог: длительность импульса записи/считывания составляет 10 нс / 500 пс (сравните с 50-100 нс для импульса записи и 10 нс для импульса считывания для электрической-PCM) [19].

1.3.2 Кольцевые микрорезонаторы

Кольцевой резонатор (рисунок 1.14, а, б) – это интегральный оптический элемент, который широко применяется в нанофотонике для усиления электромагнитного сигнала [20].

В основе работы кольцевых оптических резонаторов лежит явление резонанса. При прохождении светового потока по волноводу в месте его сближения с кольцевым резонатором (~ 1 мкм) за счет возникновения наведенных электромагнитных полей происходит частичное «втягивание» света в кольцо. В резонаторе за счет многократного внутреннего отражения образуются стоячие волны, колеблющиеся на резонансных частотах. На выходе из кольцевого резонатора часть сигнала передается обратно по волноводному тракту, в результате чего со временем происходит либо усиление входящего сигнала, либо формирование последовательности импульсных сигналов в случаях, когда на вход подается непрерывный или единичный импульсный сигналы соответственно [21].

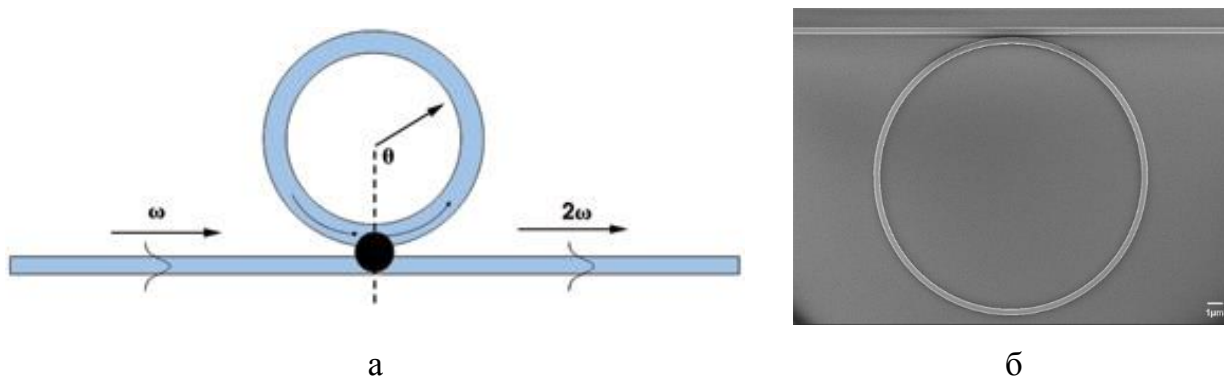


Рисунок 1.14 – Оптический кольцевой микрорезонатор: схематичное изображение (а); РЭМ-изображение (б)

Использование способности материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ к быстрым обратимым фазовым превращениям «аморфное состояние – кристаллическое состояние», сопровождающимся большим изменением коэффициентов преломления ($n_{\text{крист}} - n_{\text{аморфн}} = 2,5$ при $\lambda=1550$ нм) и экстинкции ($k_{\text{крист}} - k_{\text{аморфн}} = 1$ при $\lambda=1550$ нм), позволяет осуществлять контроль и управление основными параметрами кольцевого резонатора (добротностью Q , резонансной частотой ω_0 и мощностью пропускаемого сигнала T) за наносекундное время [22].

На рисунке 1.15 представлена одна из реализаций кольцевых резонаторов с применением слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($h = 20$ нм) в качестве управляющего оптического элемента, сформированного на Si_3N_4 -волноводе [22].

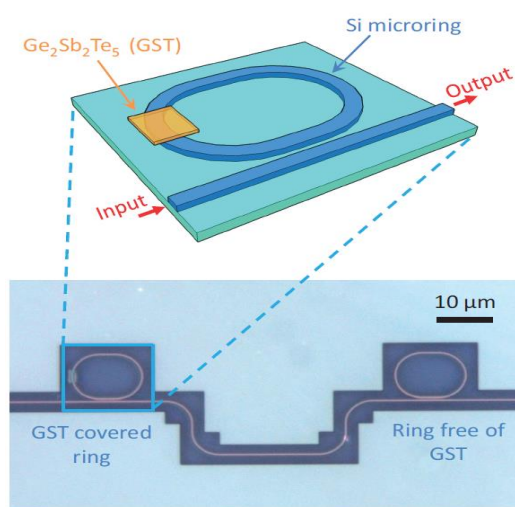


Рисунок 1.15 – Изображение двух кольцевых микрорезонаторов, сопряженных с волноводом (левый покрыт 20 нм слоем GST225, правый – нет) [22].

В работе [22] материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ облучается лазером с $\lambda = 975$ нм. Следует отметить, что в данной работе для операций записи и чтения используют два разных излучения. Запись информации осуществляется лазерным лучом, сфокусированным на поверхности пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, чтение – излучением, которое распространяется по кольцевому резонатору.

Структурные изменения, происходящие в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в результате облучения, влияют на интенсивность излучения на выходе из кольцевого резонатора. (рисунок 1.16). В кристаллическом состоянии материал GST225 имеет больший коэффициент поглощения и меньший коэффициент пропускания, поэтому рост доли кристаллической фазы в пленке GST225 приводит к увеличению потерь в кольцевом резонаторе и снижению добротности. Погрешность воспроизводимости результатов при проведении $5 \cdot 10^5$ циклов переключений из аморфного состояния в кристаллического и обратно составляет 5%.

Авторы [22] утверждают, что в таком оптическом элементе изменение сигнала между логическими состояниями составляет ~ 12 дБ и достигается за время ~ 5 мкс.

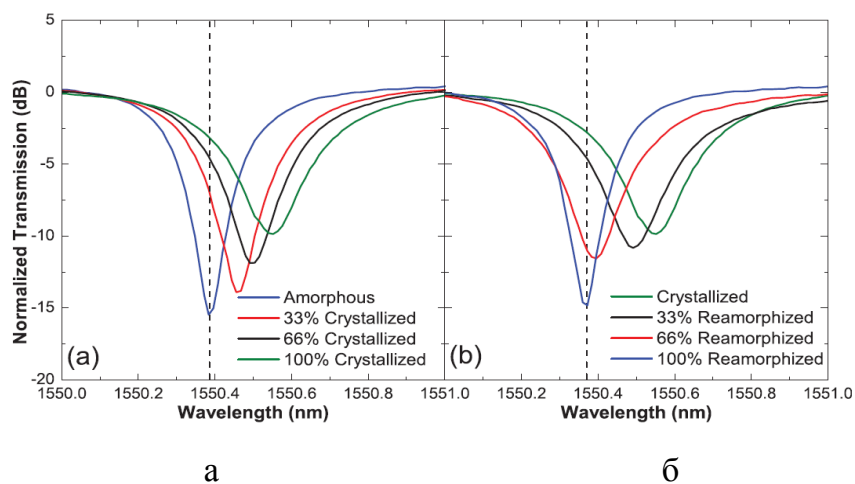


Рисунок 1.16 – Изменение спектра пропускания мощности сигнала во время кристаллизации (а) и реаморфизации (б) [22]

В работе [23] авторы демонстрируют возможность создания многоуровневого элемента оптической энергонезависимой памяти на основе кольцевого микрорезонатора (рисунок 1.17, а). Многоуровневость достигается за

счет регистрации различных степеней кристаллизации материала GST225 и изменения его пропускной способности (рисунок 1.17, б). Примечательно, что в [23] операции чтения и записи осуществляются только лазерным излучением, распространяющимся внутри кольцевого резонатора с различной мощностью облучения и длительностью воздействия.

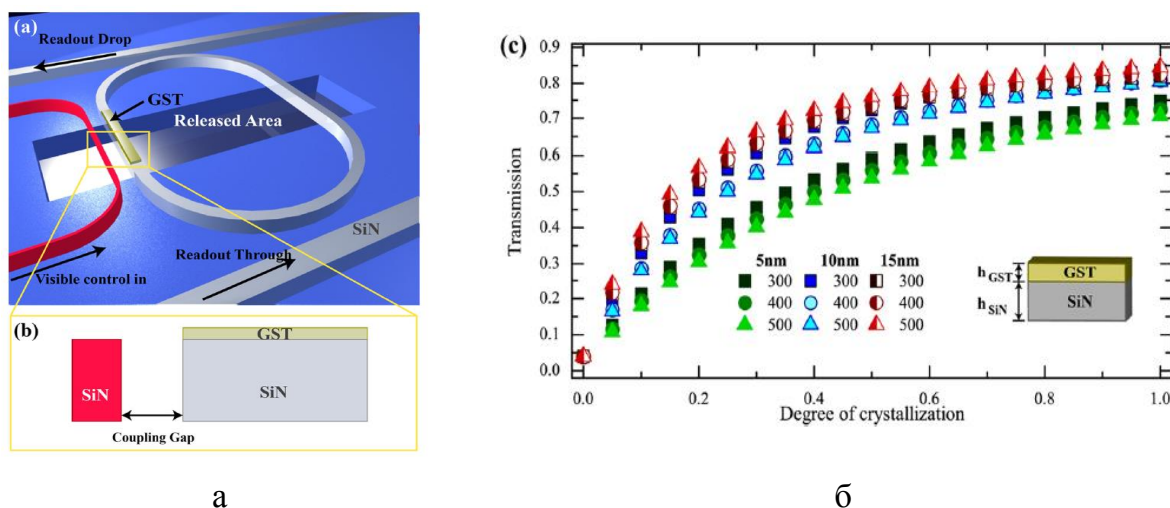


Рисунок 1.17 – Многоуровневый элемент памяти на основе GST225: схематическое изображение элемента памяти (а); зависимость пропускной способности резонатора от толщины пленки GST225 (б) [23]

1.3.3 Плазмонные волноводы

Существенным недостатком некоторых интегрально-оптических устройств является ограниченность их миниатюризации. Диаметр сечения оптического волновода – основного компонента оптического переключателя, по которому распространяется оптический сигнал, – должен быть соизмерим с длиной волны распространяющегося излучения, а радиус кривизны кольцевых волноводных резонаторов должен значительно ее превышать. Одним из путей решения данной проблемы является использование плазмонного волновода, в котором электромагнитная волна распространяется не в объеме устройства, а вдоль его поверхности [16].

Плазмонный волновод представляет собой тонкую протяженную полосу металла с поперечным размером много меньшим длины волны светового излучения. Гибридная структура плазмонного волновода представлена

на рисунке 1.18 (а). В таких волноводах оптический сигнал распространяется в виде затухающей поверхностной электромагнитной волны, которая возбуждает в приповерхностном слое металла резонансные колебания свободных электронов – плазмоны (рисунок 1.18, б). Локализация плазмонного поверхностного резонанса (ППР) возникает на поверхности металла и делает ППР чувствительным к свойствам среды, с которой он контактирует (рисунок 1.18, а) [24, 25]. Взаимодействия между ППР-волной и молекулами металла изменяют параметры затухающей электромагнитной волны, что приводит к изменению характеристик поверхностного плазмона, которые выражаются в изменении резонансного угла и показателя преломления в поверхностном слое.

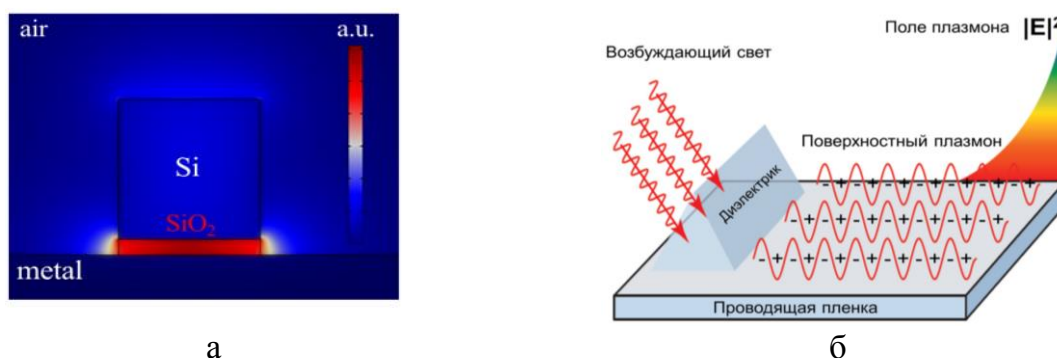


Рисунок 1.18 – Структура гибридного плазмонного волновода Металл/SiO₂/Si (а) [25] и схема возбуждения ППР на поверхности металла (б);

Управление энергонезависимым плазмонным волноводом становится возможным, если в качестве контактирующей с локализованным ППР-слоем среды использовать соединение Ge₂Sb₂Te₅ [26]. Изменение оптических свойств GST225 вследствие фазовых переходов влияет на длину распространения плазмонной моды и позволяет контролировать степень затухания плазмонного резонанса в зависимости от структуры среды, в которой он распространяется – аморфной или кристаллической.

Геометрия энергонезависимого плазмонного переключателя представлена на рисунке 1.19 (а). Он представляет собой две широкие покрытые Au платформы, в которых фотолитографическими методами были сформированы структуры, подобные структуре дифракционной решетки. Такие структуры принимают

участие в возбуждении поверхностного плазмонного резонанса: на входе «IN» они преобразуют волноводные моды в плазмонные, а на выходе «OUT» – наоборот (рисунок 1.19 б). Порты «IN» и «OUT» соединены узким золотым волноводом, покрытым слоем активного материала GST225 [26].

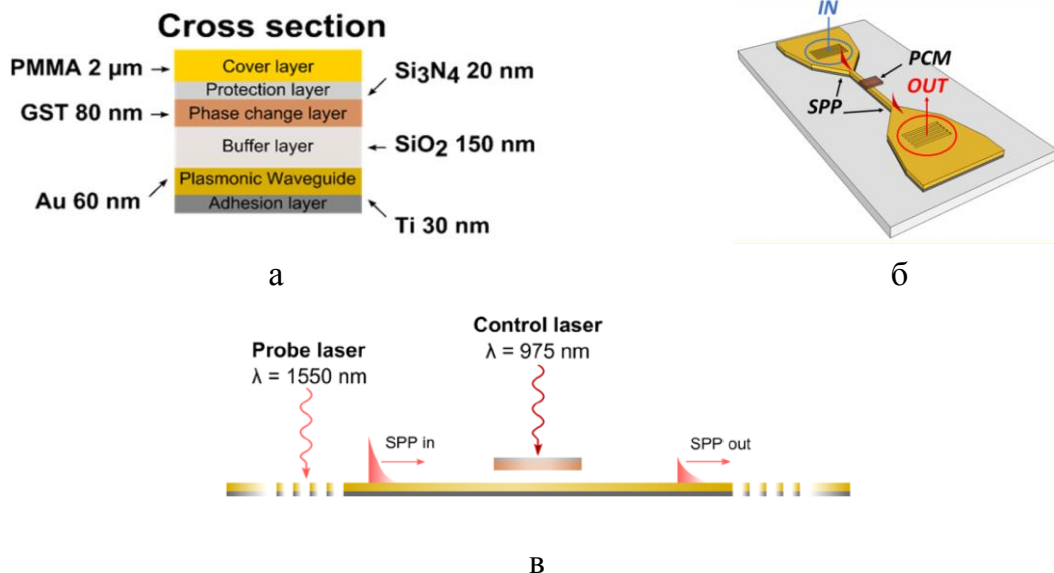


Рисунок 1.19 – Структура плазмонного волновода с активным слоем PCM: кросс-секция (а), вид плазмонного волновода сверху (б); принцип работы (в) [26].

Изначально пленка GST находится в аморфном состоянии, имеет низкий коэффициент поглощения и ведет себя как диэлектрик, позволяя плазмонным резонансным колебаниям распространяться вдоль волновода без существенных потерь. При воздействии излучением с $\lambda = 975$ нм большая часть мощности поглощается пленкой GST225 (глубина проникновения излучения составляет 77 нм), и она кристаллизуется (рисунок 1.19, в) [26].

Поскольку область, в которой локализован ППР, очень чувствительна к изменениям контактирующей среды, увеличение коэффициента поглощения в кристаллической фазе приводит к затуханиям резонансных колебаний и на выходе «OUT» регистрируется ослабленный сигнал.

Интенсивность ППР, прошедшего через Au-волновод, в зависимости от фазового состояния активной области GST представлена на рисунке 1.20. Пятно повышенной интенсивности слева соответствует первичному излучению, которое фокусируется на решетчатой области и возбуждает ППР. Справа показана

интенсивность сигнала, прошедшего через Au-волновод. Разность между интенсивностями сигнала, прошедшего по волноводу без существенных потерь, (аморфная активная область) и сигнала, рассеянного кристаллической пленкой, составляет ~32% [26].

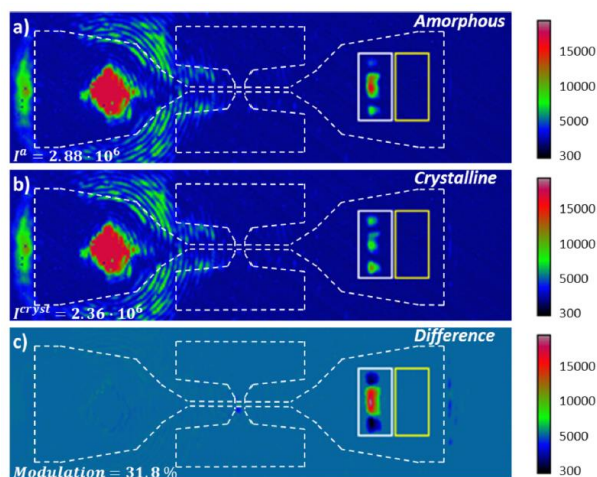


Рисунок 1.20 – Распределение интенсивности сигнала ППР, прошедшего по Au-волноводу, в зависимости от состояния активной области GST225 [26].

1.4 Свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Материал $Ge_2Sb_2Te_5$ – трехкомпонентное соединение, которое применяется в качестве активного слоя элементов многоуровневой оптической энергонезависимой фазовой памяти и обладает уникальным сочетанием структурных, электрофизических и оптических свойств, которые будут рассмотрены в данном разделе.

Применение тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в технологии оптической записи информации обусловлено протеканием сверхбыстрых фазовых превращений, которые происходят между неупорядоченным и упорядоченным состояниями и сопровождаются существенным изменением оптических свойств и удельного электрического сопротивления [4].

1.4.1 Структурные свойства

Соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеет две кристаллические модификации. По данным исследования тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом рентгеновской дифракции, нагрев материала до температур $T_1 \approx 140\text{-}180^\circ\text{C}$ приводит к первому фазовому переходу - материал кристаллизуется в метастабильную кубическую структуру (fcc), подобную структуре поваренной соли NaCl (рисунок 1.21, а). При дальнейшем нагреве (при достижении $T_2 \approx 360\text{-}400^\circ\text{C}$) происходит второй фазовый переход в стабильную гексагональную модификацию (hcp-структура) (рисунок 1.21, б) [27, 28, 29].

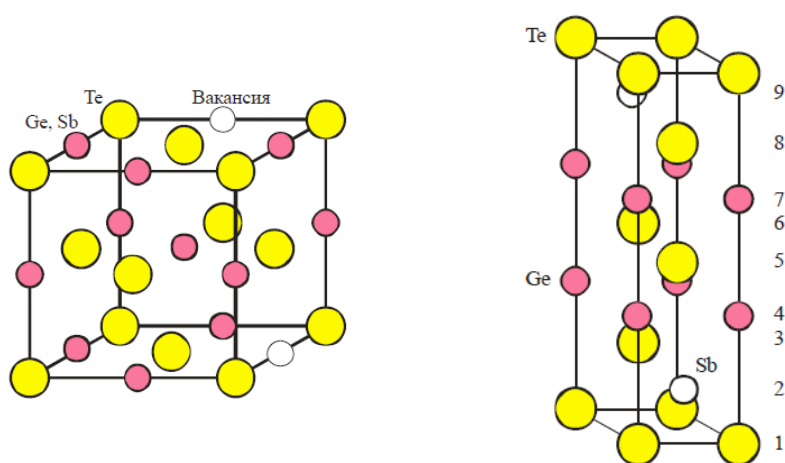


Рисунок 1.21 – Структура кристаллической решетки материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$:
fcc (слева) и hcp (справа) [29]

В fcc-структуре $\sim 20\%$ позиций атомов в подрешетках Sb и Ge занимают вакансионные пустоты: высокая доля вакансий в подрешетках Sb и Ge объясняется недостаточным количеством валентных электронов у данных элементов [30]. Этот вывод также подтверждается результатами работ [30-33], в которых показано, что добавление дополнительных атомов Ge или Sb приводит не к заполнению вакансионных пустот, а к сегрегации и скоплению атомов на границах зерен.

Наряду с методом рентгенофазового анализа информативным методом исследования структуры, позволяющим определить структурные единицы исследуемого соединения и их внутримолекулярные взаимодействия, является метод комбинационного рассеяния света (КРС).

Спектры КРС исходных аморфных и кристаллических тонких пленок исследовались во многих работах [34-44]. Результаты анализа литературных данных спектроскопии комбинационного рассеяния представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Литературный анализ результатов исследований спектроскопии комбинационного света аморфных и кристаллических тонких пленок GST225

Метод осаждения материала GST225	Аморфное состояние	Кристаллическое состояние		Год публикации / ссылка
	Положение максимума пика, см ⁻¹	Метод кристаллизации	Положение максимума пика, см ⁻¹	
RF*	151 75	180°C	110 160	2004 [34]
RF	30 150	180°C	~120 ~140 276	2007 [35]
PLD*	90 130 150 220	200-300°C	105 130 150	2009 [36]
Компьютерное моделирование	100 129 152	Компьютерное моделирование	110 160	2011 [37]
RF	125 150	-	-	2012 [38]
TVE*	120-150 120-150	CW LI*	110-145 145-160	2012 [39]
PLD	90 125 145 220	225-300°C	110 145 160 220	2012 [40]
TVE	80 125 145 220	-	-	2013 [41]
PLD	120-125 145-150 215-220	-	-	2016 [42]
TVE	80 124 147 163 212	CW LI	~90 ~120 ~140	2016 [43]
RF	150	LI	64 117 137 160	2017 [44]

*RF – высокочастотное осаждение, PLD импульсное лазерное облучение, TVE – термическое осаждение в вакууме, LI – лазерное облучение.

Обзор литературных данных показал, что количество пиков экспериментально полученных спектров КРС и положение их максимумов в разных работах существенно различаются, различается и их интерпретация. Подобное различие может быть связано с использованием принципиально разных методов формирования исходной аморфной пленки GST225 и методом кристаллизации аморфного материала.

Из таблицы 1.2 видно, что наиболее часто детектируемыми пиками для аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (a-GST) являются колебания структурных единиц около 120-130 и 145-150 cm^{-1} , а для кристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (c-GST) – 105-115 и 145-160 cm^{-1} .

К основным структурным единицам материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ относятся соединения GeTe_4 и Sb_2Te_3 . Схематические изображения колебательных мод структурных единиц данных соединений представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 Основные колебательные моды соединений GeTe_4 и Sb_2Te_3 в материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном состоянии [45]

Тип колебаний структурных единиц	A_1 мода $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n=1, 2$)	E мода GeTe_4	A_{1g}^2 мода Sb_2Te_3
Схематическое изображение колебаний			
Сдвиг колебаний λ , (cm^{-1})	120-130	80-90	145-150

Анализируя литературные данные представленные в данном разделе можно сказать, что результаты спектроскопии комбинационного рассеяния тонких пленок GST225, в отличие от данных РФА, неоднозначны и практически отсутствуют, что указывает на необходимость проведения экспериментальных исследований в этой области.

1.4.2 Оптические свойства

Показатель преломления (n) и коэффициент экстинкции (k) являются одними из основных оптических характеристик любого материала. В тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ значения этих коэффициентов в аморфном и кристаллическом состоянии сильно различаются (рисунок 1.22).

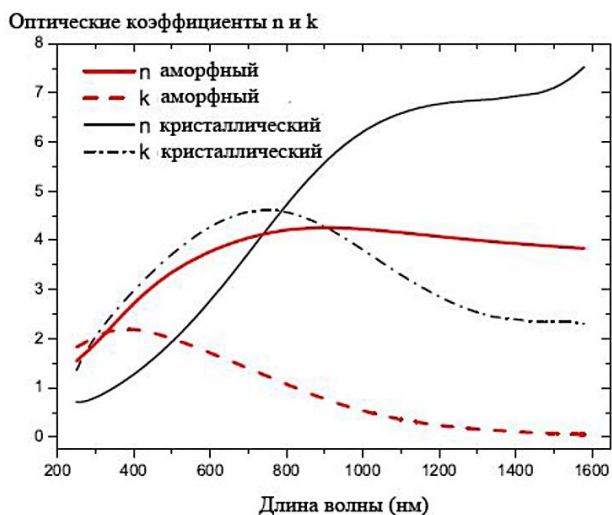


Рисунок 1.22 – Зависимость оптических коэффициентов n и k от длины волны [46]

Из графика, представленного на рисунке 1.22, видно, что для тонких пленок GST225 значение показателя преломления n изменяется от 1,5 до 4,0 во всем представленном диапазоне длин волн (250 - 1600 нм). При переходе из аморфной в кристаллическую фазу максимальное значение n сдвигается в сторону больших длин волн и изменяется от 4,0 до 7,5. Следует отметить, что на длинах волн до 750 нм значения n аморфного образца выше, чем кристаллического.

С изменением фазового состояния максимальное значение k также увеличивается – в аморфном состоянии $k_{\text{max}} = 2,2$ при $\lambda = 300$ нм, а в кристаллическом k_{max} смещается к $\lambda = 750$ нм и равняется 4,5 [46].

1.4.3 Электрофизические свойства

Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, сформированных методом термического испарения в вакууме [47], показал, что изменение удельного сопротивления с ростом температуры носит многоступенчатый характер. На графике, изображенном на

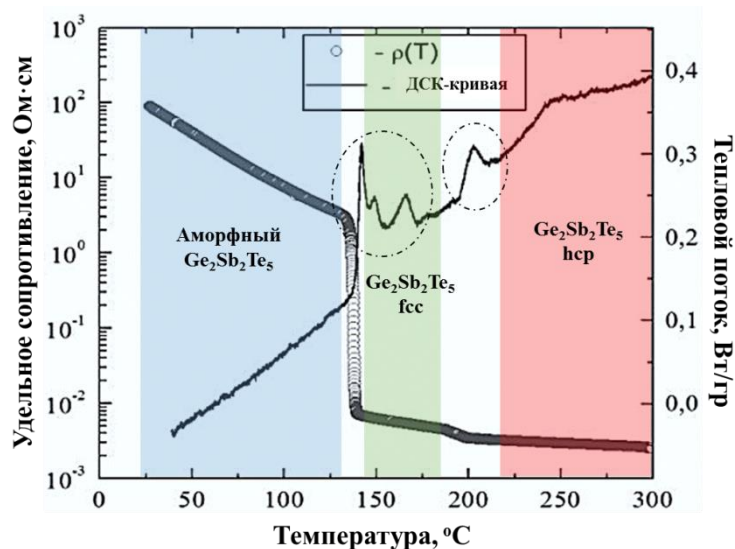
рисунке 1.23, можно разделить на 4 диапазона с определенными закономерностями изменения удельного сопротивления:

1) в диапазоне температур от комнатной до 135°C изменение удельного сопротивления с ростом температуры происходит по экспоненциальному закону, что характерно для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в области слабых электрических полей;

2) в диапазоне от 135 до 145 °C удельное сопротивление $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ скачкообразно падает – изменение составляет 3-4 порядка. В данном диапазоне температур в исследуемом материале происходит 1-ый фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое, что подтверждается наличием экзотермического пика на ДСК-кривой в данном интервале температур;

3) с дальнейшим ростом температуры до 180 °C изменение сопротивления вновь носит экспоненциальный характер, однако крутизна графика, т.е. скорость изменения удельного сопротивления, существенно меньше;

4) второй фазовый переход из метастабильной кубической модификации в стабильную гексагональную кристаллическую структуру происходит в интервале температур от 180 до 220 °C и объясняет скачкообразное изменение удельного сопротивления на данном участке, которое также сопровождается возникновением более широкого экзотермического пика на ДСК-кривой; дальнейший рост температуры практически не приводит к изменению удельного сопротивления.



$t_{\text{GST}225} = 130$ нм; метод получения – термическое испарение в вакууме

Рисунок 1.23 – Температурные зависимости удельного сопротивления и ДСК-кривые тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [47]

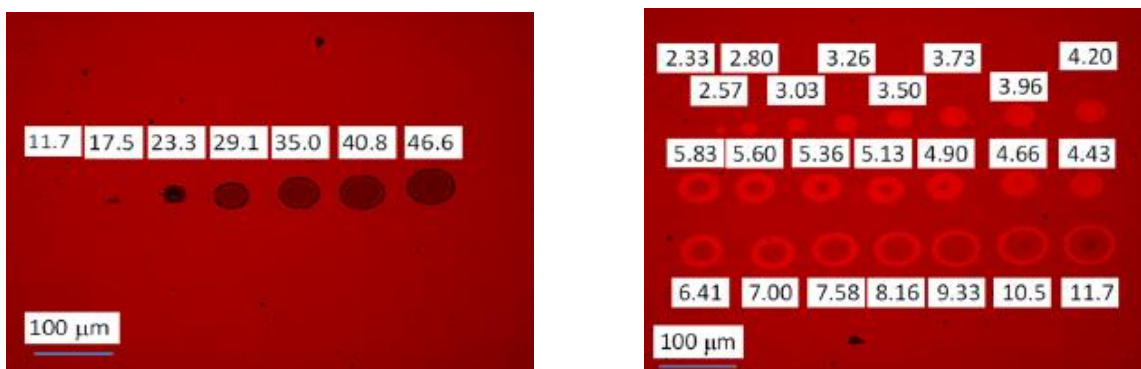
Следует отметить, что температурные диапазоны фазовых переходов тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в различных литературных источниках существенно различаются – это связано с различным методом получения исследуемых тонких пленок, а также чувствительностью методов исследования электрофизических и структурных параметров. Так в работе [48] температурные диапазоны 1-ого и 2-ого фазовых переходов, полученные для тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 80 нм, сформированных методом магнетронного распыления материала мишени, лежат в интервале 145-155 и 345-385°C соответственно.

1.5 Обоснование актуальности научно-исследовательской работы, цели исследования и сформированных задач

Как было сказано в предыдущем разделе, применение тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в технологии оптической записи информации обусловлено фазовыми превращениями, которые приводят к изменению оптических свойств данного материала.

Исследование научных публикаций по данной тематике позволило выявить два направления исследования влияния лазерного импульсного лазерного излучения малой длительности на процессы кристаллизации и аморфизации тонких пленок GST225: исследуется воздействие излучением фс- и нс-длительности.

Авторы работы [49] утверждают, что посредством единичного лазерного импульса длительностью $\tau = 60$ фс закристаллизовать пленку GST225 толщиной 20 нм, сформированной на Si-подложке невозможно: малые дозы (меньше 17,5 мДж/см²) не оказывают влияния на структуру материала, в то время как облучение большими плотностями энергии приводит к испарению исследуемого материала с подложки (рисунок 1.24, а). С другой стороны, если пленку облучать серией фс-импульсов (2000 импульсов длительностью $\tau = 60$ фс) в диапазоне плотностей энергий от 2,33 мДж/см² до 11,7 мДж/см² на исследуемой поверхности можно наблюдать области с измененными оптическими параметрами (рисунок 1.24, б) [49].

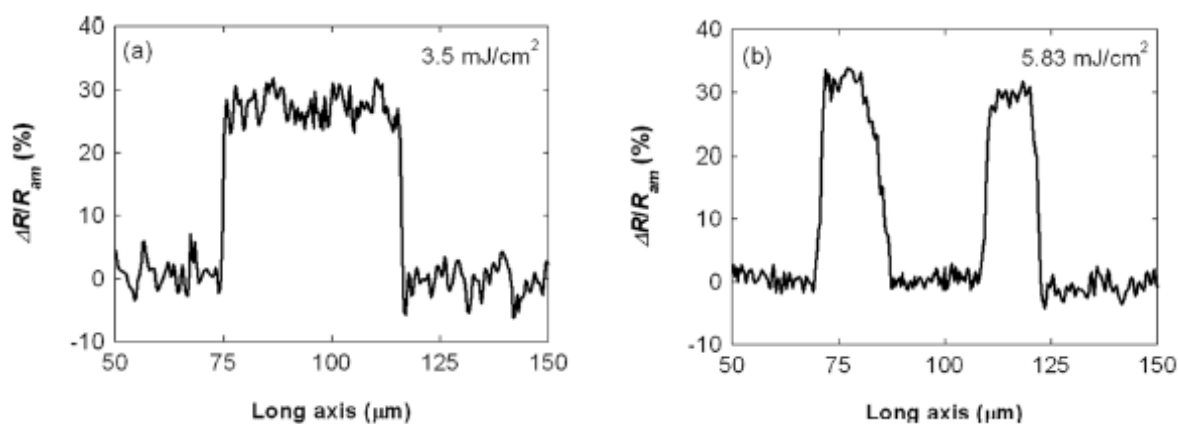


а

б

Рисунок 1.24 – Поверхность GST225, облученной единичными импульсами, $\tau = 60$ фс (а) и серией из 2000 импульсов, $\tau = 60$ фс (б) [49]

Исследование оптических параметров модифицированных областей показало, что область белого цвета соответствует возрастанию коэффициента отражения R относительно исходной пленки на 30% (рисунок 1.25, а), а коэффициент отражения в центре кольцеобразной области сравним со значением R аморфного материала (рисунок 1.25, б).

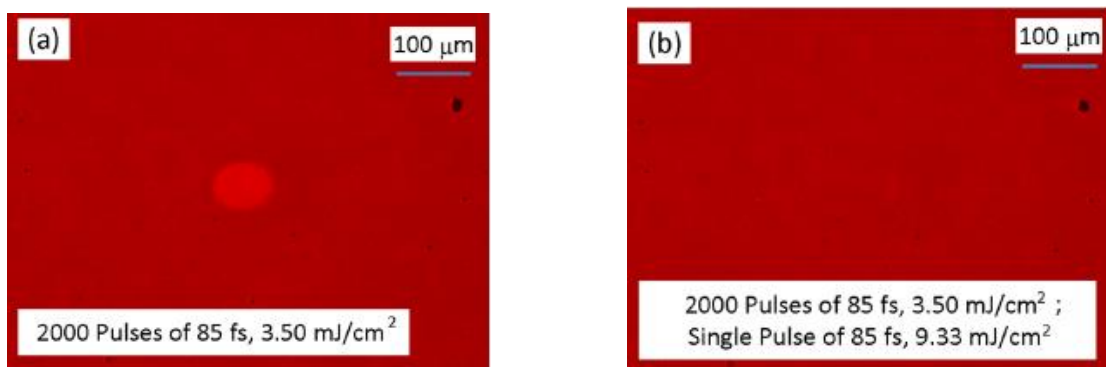


а

б

Рисунок 1.25 – Изменение коэффициента отражения GST225 в области кристаллизации (а) и в области реаморфизации (б) [49]

Несмотря на то, что закристаллизовать единичным фс-импульсом материал GST авторам работы [49] не удалось, показано, что полная реаморфизация кристаллической области единичным импульсом возможна (рисунок 1.26, а, б).



а

б

Рисунок 1.26 – Поверхность GST225 закристаллизованная под воздействием 2000 импульсов длительностью 60 фс (а) и реаморфизация того же участка под действием единичного импульса длительностью 60 фс (б) [49]

Кристаллизация единичным импульсом фс-длительности также продемонстрирована в работе [50]. В данной работе тонкие пленки GeTe толщиной 10 нм, сформированные на подложках SiO₂, облучались фс-импульсами длительностью 260 фс и плотностью энергии 5,9 мДж/см².

Результаты, продемонстрированные в работе [51], показывают, что в материале GST225 толщиной 90 нм происходит фазовый переход «аморфное-кристаллическое состояние» при воздействии единичными 20 нс-импульсами с плотностью энергии облучения от 0 до 130 мДж/см² и 500 фс-импульсами с плотностью энергии облучения от 13 до 19 мДж/см². Кристаллизация подтверждается исследованиям рентгеновской спектроскопии. Следует отметить, что согласно экспериментальным данным, опубликованным в [51], кристаллизация материала при облучении единичными фс-импульсами происходит эффективнее и при более низких энергетических воздействиях, чем было отмечено в работе [49].

Исследования ПЭМ показывают, что при облучении пленки GST225 импульсами нс-длительности в пленке появляются единичные овальные кристаллические зерна (ПЭМ-изображения для плотности энергии облучения 36 мДж/см²), которые с увеличением дозы облучения разрастаются по всей толщине пленки. В случае воздействия на пленку импульсами фс-длительности установлено, что уже при плотности энергии 19 мДж/см² образуется гомогенная поликристаллическая структура, состоящая из столбчатых зерен, которые

наблюдаются по всей толщине пленки ~ 90 нм. Диаметр столбчатых зерен варьируется в диапазоне от 20 до 60 нм (рисунок 1.27) [51].

В данной работе, кроме исследования процессов кристаллизации материала GST единичным лазерным излучением, были выдвинуты предположения о возможных механизмах протекания обратимых фазовых превращений «аморфное \leftrightarrow кристаллическое состояние».

В аморфном состоянии атомы материала располагаются друг относительно друга не хаотически, а в некотором «упорядочении», который сохраняется на протяжении нескольких координационных сфер, и расстояние между этими атомами немного отличается от расстояния между аналогичными атомами в кристаллической решетке GST225, поэтому, при незначительном энергетическом воздействии, атомы за счет тепловых колебаний занимают «правильное» положение в пространстве, формируя fcc-структуру. Обратный процесс происходит при фазовом переходе из кристаллического состояния в аморфное.

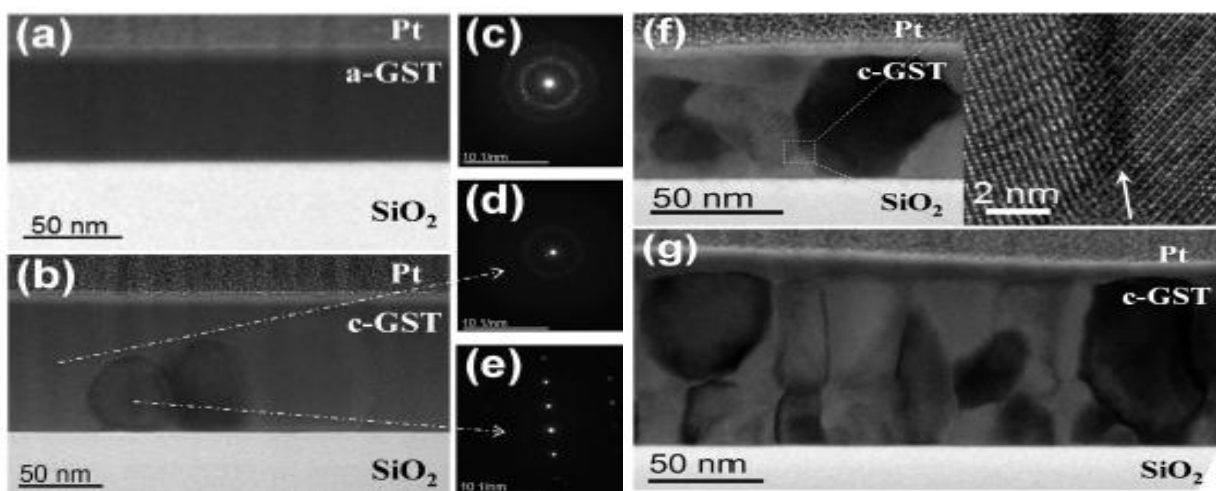


Рисунок 1.27 – Поперечные изображения ПЭМ тонких пленок GST225:

только что осажденных пленок GST225 (а, с);

после облучения нс-импульсом с энергией облучения 36 мДж/см^2 (b, d, e);

после облучения нс-импульсом с энергией облучения 67 мДж/см^2 (f);

после облучения фс-импульсом с энергией облучения 19 мДж/см^2 (g) [51].

Другой возможный механизм протекания фазового перехода «кристаллическое-аморфное» включает в себя дополнительную стадию расплавления кристаллической решетки GST225 вследствие нагрева, вызванного

передачей энергии от электронов ковалентных связей фононам кристаллической решетки вследствие воздействия ультракоротким лазерным импульсом [51].

Несмотря на широкое применение материалов РСМ в качестве основных материалов для создания элементов оптической памяти, оптимальные условия для протекания фазовых переходов, например, вследствие воздействия импульсным лазерным излучением до сих пор не установлены. В литературных данных существуют разногласия в отношении оптимальной плотности лазерного излучения и минимальной длительности лазерного импульса, посредством которых может быть инициирован фазовый переход; нет однозначного мнения, можно ли вызвать кристаллизацию единичным лазерным фс-импульсом; не ясны механизмы протекания фазовых переходов и не установлено влияние материала подложки на процессы кристаллизации и аморфизации исследуемого материала.

Результаты, полученные в работах [49-52] указаны в сводной таблице 1.4.

Таблица 1.4 Данные по облучению тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ фс- и нс-лазерным излучением [49-52]

		Параметры тонких пленок	Параметры облучения			Источник, год публикации
			Кол-во импульсов	Длительность импульса	Плотность энергии	
Фазовое состояние $Ge_2Sb_2Te_5$	Кристаллизация	$Ge_2Sb_2Te_5$ 20 нм, подложка SiO_2	2000	60 фс	2,33 – 11,7 мДж/см ²	[49], 2012
	Реаморфизация		1	60 фс	9,33 мДж/см ²	
	Кристаллизация	$Ge_2Sb_2Te_5$ 90 нм	1	20 нс	0 – 130 мДж/см ²	[51], 2016
			1	500 фс	13 – 19 мДж/см ²	
	Реаморфизация		Не исследовалась			
	Кристаллизация	$GeTe$, 10 нм, подложка SiO_2	1	260 фс	5,9 мДж/см ²	[50], 2014
	Реаморфизация		Не исследовалась			
Кристаллизация	$Ge_2Sb_2Te_5$, $Si(000)$	40 нм	1	35 фс	65 мДж/см ²	[52], 2019
		80 нм	1		70 мДж/см ²	
		100 нм	1		90 мДж/см ²	

Проанализировав данные таблицы 1.4 можно сказать, что на сегодняшний день параметры и режимы облучения, применяемые в технологии создания оптической фазовой памяти не являются оптимальными, требуют более детального изучения и представляет большой интерес для дальнейших исследований.

Исходя из проведенного анализа была сформирована цель данной научно-исследовательской работы: исследование процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие воздействия импульсным наносекундным лазерным излучением. Для достижения поставленной цели был сформулирован ряд научно-практических задач: определить степень влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на морфологию поверхности, структурные особенности и оптоэлектронные свойства исследуемых тонких пленок.

Выводы по главе 1

1. Среди перспективных и разрабатываемых на сегодняшний день технологий записи информации большое внимание уделяется созданию оптической фазовой памяти, выполненной на основе материалов с изменяющимся фазовым состоянием. РСМ-устройства уже давно успешно реализуются в виде DVD- и Blu-ray дисков, однако сегодня вектор развития оптической РСМ-технологии направлен в сторону создания тонкопленочного полностью оптического многоуровневого энергонезависимого элемента памяти.

2. Основным материалом фазовой памяти является соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, применяющееся в качестве активного слоя в устройствах интегральной оптики – плазмонных и оптических тонкопленочных волноводах (кольцевых микрорезонаторах и устройствах Маха-Цендера), на основе которых могут быть созданы оптические элементы фазовой памяти.

3. Принцип работы оптических РСМ-устройств основан на сверхбыстрых обратимых фазовых превращениях «аморфное – кристаллическое», которые происходят в материалах фазовой памяти под воздействием низкоэнергетического лазерного импульса и сопровождаются изменением оптических параметров – коэффициентов поглощения, преломления и экстинкции.

4. Одним из эффективных методов исследований внутримолекулярных взаимодействий и изменения структуры тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в процессе кристаллизации является метод комбинационного рассеяния света. Анализ научных публикаций по данной тематике выявил отсутствие однозначности в интерпретации данных спектроскопии КРС и обозначил актуальные места для дальнейших исследований.

5. Несмотря на широкое применение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для создания элементов оптической памяти, оптимальные условия для протекания фазовых переходов до сих пор не установлены. В литературных данных существуют разногласия в отношении оптимальной плотности лазерного излучения и минимальной длительности единичного светового импульса, достаточных для инициации процесса кристаллизации; не ясен механизм протекания фазовых переходов; не установлено влияние материала подложки на распределение тепловых потоков в процессе облучения.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Технология получения тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Тонкие пленки материала фазовой памяти $Ge_2Sb_2Te_5$ могут быть получены различными методами, однако, наиболее распространёнными в настоящий момент, являются вакуумные методы осаждения из газовой фазы – вакуум-термическое испарение синтезированного материала (ВТИ), магнетронное распыление материала мишени (МР) и импульсное лазерное осаждение (PLD). Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки, поэтому выбор способа нанесения тонких пленок зависит от требований, которые предъявляются к структуре и свойствам осаждаемых пленок.

В данной работе исследовались тонкие пленки материала фазовой памяти $Ge_2Sb_2Te_5$, полученные методом магнетронного распыления. Выбор данного метода обусловлен возможностью получения многокомпонентных пленок с составом, близким к стехиометрическому составу распыляемой мишени и равномерным распределением элементного состава по толщине (рисунок 2.1), что обеспечивает высокую степень воспроизводимости свойств осаждаемых тонких пленок. Методом Ожэ-спектроскопии исследовались тонкие пленки, применяемые в данной работе для проведения экспериментальных исследований.

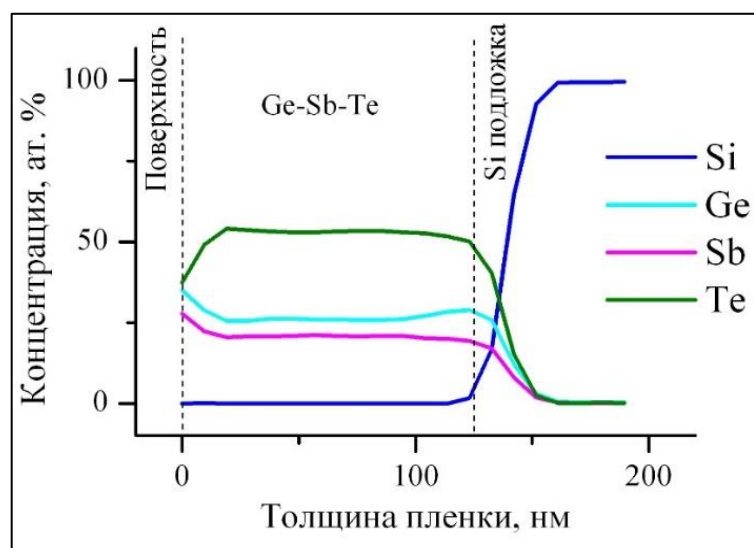


Рисунок 2.1 – Профиль распределения концентрации элементов (Ожэ-спектроскопия) тонкой пленки $Ge_2Sb_2Te_5$, полученной методом МР

Осаждение тонких пленок GST225 методом МР осуществлялось на установке «МБУ ТМ-МАГНА 05» (рисунок 2.2, а). Схема рабочей камеры установки представлена на рисунке 2.2 (б) [53].

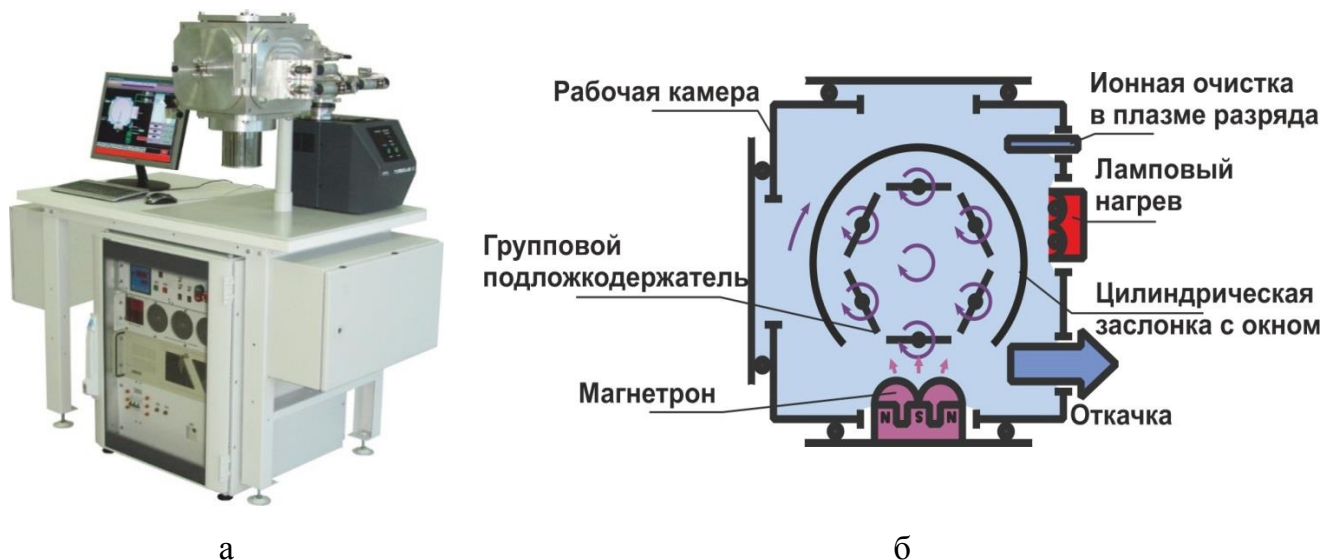


Рисунок 2.2 – Вакуумная установка магнетронного распыления МБУ ТМ МАГНА 05, применяемая для напыления тонких пленок GST225 (а) и схема рабочей камеры установки (б) [53]

Перед проведением процесса напыления Si-подложки размером $14 \times 14 \text{ мм}^2$ и $1 \times 2 \text{ см}^2$ со сформированным на них $1,1 \text{ мкм}$ слоем SiO_2 проходили химическую обработку в растворе диметилформамида (ДМФА) при 60°C в течение 30 минут с целью удаления различных органических загрязнений с поверхности подложки. Далее образцы промывались в дистиллированной воде и сушились в потоке азота и парах изопропилового спирта.

Остаточное давление в камере перед началом проведения технологического процесса напыления составляло $(2 \div 3) \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Осаждение проводилось в атмосфере инертного газа аргона Ar (расход рабочего газа $0,6 \text{ л/ч}$). Давление паров аргона в камере в момент осаждения составляло $6,8 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$. На магнетрон подавалась мощность 100 Вт при постоянном напряжении 230 В . Перед нанесением материала на подложку проводилось три цикла предварительного распыления материала мишени $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на заслонку в течение 1 минуты с перерывами по 10 минут после каждого процесса тренировки. Предраспыление проводилось с целью удаления органических и

неорганических загрязнений, имеющих на поверхности мишени. Скорость осаждения пленки составляла $\sim 2,2$ нм/сек; толщина исследуемых образцов – 130 нм. Осаждение материала проводилось на холодную подложку, что позволяло получать тонкие пленки в аморфном состоянии.

Оценка воспроизводимости технологического процесса и параметров формируемых тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилась по образцам-спутникам, которые подкладывались в каждый технологический процесс напыления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и использовались в дальнейшем для контроля поверхностного сопротивления, толщины, морфологии поверхности и оптических параметров формируемых тонких пленок.

2.2 Методы исследования поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Данная работа посвящена исследованию процессов кристаллизации и аморфизации, протекающих в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под действием лазерного излучения. Поскольку лазерное излучение может оказывать существенное влияние на морфологию поверхности исследуемого материала, в текущем разделе будут рассмотрены методы исследования поверхности, которые активно применялись в ходе проведения экспериментальных исследований для анализа исходной поверхности и оценки степени изменения состояния поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после воздействия лазерным излучением: оптическая микроскопия (ОМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ) и профилометрия.

Оптическая микроскопия

Для визуального контроля изменения поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ исследуемые образцы изучались на оптическом микроскопе БИОЛАМ М-1 "ЛОМО-Микросистемы", территориально расположенном в НИУ «МИЭТ» и предназначенном для исследования объектов в отраженном свете при освещении по методу светлого и темного поля. Данный метод является чувствительным к изменениям оптических параметров исследуемых материалов, что использовалось при анализе экспериментальных результатов, описываемых в настоящей работе. В качестве источника света выступает галогеновая лампа.

Микроскоп оснащен системой визуализации и компьютерного анализа на основе цифровой камеры высокого разрешения. Выбор области исследования и обработка полученных изображений осуществлялись в программе MCView Разрешающая способность данного микроскопа 0,25 мкм.

Растровая электронная микроскопия

Более детальное исследование морфологии поверхности тонких пленок до и после облучения проводилось методом растровой электронной микроскопии. Для получения высокоразрешающих изображений применялся электронно-ионный микроскоп Helios NanoLab 650. Исследования проводились в научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии (НИЛ ЭМИ)

Для формирования РЭМ-изображений в растровой электронной микроскопии используются вторичные и обратно-рассеянные электроны. Угловая апертура электронного зонда РЭМ много меньше, чем угловая апертура объективов оптических микроскопов, поэтому в растровых электронных микроскопах глубина фокуса на порядок больше. Данное различие влияет на резкость формируемых изображений, поэтому микрофотографии поверхности, полученные с помощью РЭМ более информативны.

Атомно-силовая микроскопия

Контроль толщины и морфология поверхности *исходных* тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводились с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver P47-Pro в НИУ «МИЭТ».

Принцип действия АСМ основан на силовом межатомном взаимодействии, которое возникает во время сканирования зонда (кантилевера) по исследуемой поверхности. Неравномерность рельефа заставляет зонд отклоняться/изгибаться от первоначального положения, а специальные датчики регистрируют это изменение. Анализируя величину отклонения кантилевера от поверхности, можно определять неровности рельефа.

Измерения проводились на воздухе в полуконтактном режиме, при частотах колебаний кантилевера близких к резонансной – 240 кГц. Скорость сканирования равнялась 0,5 Гц.

На рисунке 2.3 представлены скан морфологии поверхности и профиль перепада высоты для тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученной методом МР. Применение данного метода для исследования морфологии поверхности исходных тонких пленок позволило установить, что выбранный режим напыления позволяет формировать сплошные тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, толщина которых варьируется в интервале 127 ± 5 нм.

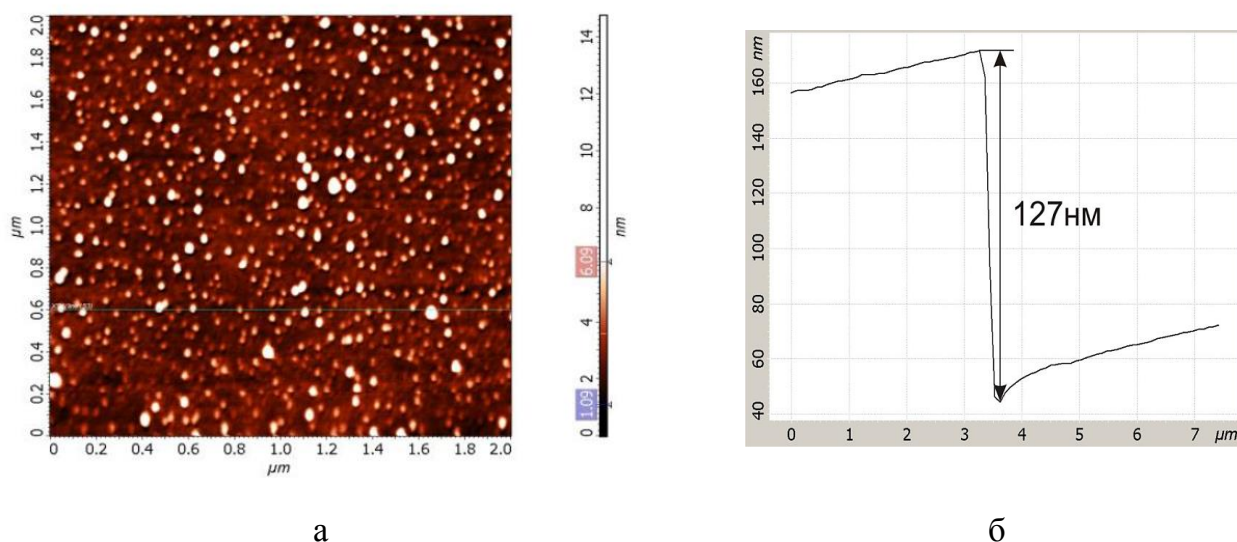


Рисунок 2.3 – Морфология поверхности (а) и профиль перепада высоты (б) аморфного образца, полученные с помощью АСМ

Исследование морфологии поверхности *облученных* тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилось в РГРТУ на установке Ntegra Spectra производства NT-MDT. В качестве кантилевера выступал измерительный зонд из монокристаллического кремния n-типа, легированный Sb, со стандартной резонансной частотой колебаний 300 кГц и радиусом закругления острия – 6 нм. Жесткость зонда равняется 50 Н/м. АСМ-сканы снимались в прерывисто-контактном режиме при скорости сканирования 20-30 мкм/с.

Профилометрия

Высотный профиль поверхности исследуемых образцов до и после воздействия лазерным излучением измерялся на стилусном профилометре Alpha-Step D-120 (KLA-Tencor) в НИУ «МИЭТ».

Принцип действия данного профилометра основан на механическом взаимодействии поверхности исследуемого образца и алмазного стилуса, который

перемещается по поверхности образца, «отслеживая» рельеф. В приборе реализован механизм измерения высоты на основе оптического отклонения луча и система магнитостатического регулирования прикладываемого усилия. Сигнал о положении стилуса на поверхности оцифровывается и преобразуется в 2D- изображение.

Данный профилометр способен с высокой точностью измерять высоты ступенек в диапазоне от 10 Å до 1,2 мм и оборудован камерой с зум-объективом и 4^x-кратным увеличением для более точной визуализации поверхности образца. Длина сканируемой области и скорость сканирования составляли 150 мкм и 10 мкм/с соответственно, а усилие, передаваемое стилусу, равнялось 1 мг.

2.3 Методы исследования состава и структуры тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅

Воспроизводимость измеряемых параметров напрямую зависит от стехиометрического состава исследуемых тонких пленок, поэтому прежде чем приступать к структурным исследованиям, необходимо иметь сведения об элементном составе формируемых пленок Ge₂Sb₂Te₅. В данной работе состав исходных тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ исследовался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Структурные особенности тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ до и после воздействия импульсным лазерным излучением изучались методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

EDX-картирование и определение элементного состава тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ до и после лазерного облучения проводилось на растровом электронном микроскопе Philips XL 40 с приставкой JEOL EDX System методом энергодисперсионного спектрального микроанализа в ЦКП ДММН НИУ «МИЭТ».

Предельная разрешающая способность микроскопа составляет 3,5 нм, а погрешность проведенных измерений не превышает ±5%.

Рентгенофазовый анализ

В основе метода рентгенофазового анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей на атомах кристаллической решетки. Данное физическое явление активно применяется для идентификации различных фаз в исследуемых материалах на основе анализа создаваемой ими дифракционной картины.

Важно отметить, что площадь анализируемой области при исследовании методом РФА ($\sim 1 \text{ мм}^2$) много больше площади, с которой можно получить спектр КРС (\approx нескольких мкм^2). Поэтому в данной работе метод РФА применяется для анализа структуры исходных и термически обработанных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и не подходит для изучения структуры исследуемого материала после облучения, в то время, как метод КРС применяется для исследования структурных особенностей после лазерного воздействия.

Рентгенофазовый анализ проводился в МГУ на дифрактометре Rigaku Smart Lab с вращающимся медным анодом с длиной волны $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,5406 \text{ \AA}$. Размер сфокусированного пучка рентгеновского излучения – $0,5 \times 10,0 \text{ мм}^2$. Скорость сканирования составляла $1^\circ/\text{мин.}$, шаг $\Delta\theta = 0,001^\circ$.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния – это один из методов колебательной молекулярной спектроскопии, который регистрирует спектры неупруго рассеянного излучения и позволяет идентифицировать вибрационные состояния атомов и молекул.

Для получения КРС спектров образец облучается монохроматическим лазерным светом с линейчатым спектром излучения. При взаимодействии падающего излучения с молекулами облучаемого вещества, которые колеблются на строго определенных частотах, в спектре КРС возникают спектральные линии, которых нет в спектре возбуждающего излучения. Число и расположение данных линий определяются характером внутри- и межмолекулярных взаимодействий, что напрямую связано с молекулярным строением вещества. Спектр для каждого химического соединения уникален и зависит от его фазового состояния и аллотропной модификации, поэтому, измеряя спектр рассеянного излучения, можно получить информацию о фоновых модах в данном твердом теле и определить его элементный состав и структуру.

В настоящей исследовательской работе спектроскопия КРС применялась для анализа изменения структурных особенностей тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и кристаллическом состояниях, до и после воздействия лазерным излучением, а также во время и после термообработки. Анализ осуществлялся посредством регистрации изменений интенсивности и положения максимумов пиков, а также путем оценки изменения формы спектров в целом.

Исследования проводились на спектрометре LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific, Франция) с использованием стандартного краевого фильтра Horiba (XR3001, 520AELP). В качестве источника возбуждающего излучения использовался He-Ne-лазер с длиной волны 633 нм. Максимальная мощность излучения, формируемого данным прибором, составляет P_{\max} 10 мВт.

Данный спектрометр оборудован интегрированным микроскопом BX-43 (Olympus, Япония) с моторизованным предметным столиком и цифровой фото-видеокамерой с возможностью увеличения изображений в 5, 10, 50 и 100 раз, что позволяет регистрировать спектры в малой локальной области с участка поверхности образца размером менее, чем $1 \times 1 \text{ мм}^2$.

Величина анализирующего излучения подбиралась экспериментальным путем и так, чтобы оно не оказывало влияния на структуру исходных аморфных тонких пленок. Подбор оптимальной мощности проводился следующим образом: на исследуемом образце в одной точке, последовательно, снимались два спектра (рисунок 2.4). Если спектры накладывались друг на друга, то выбранная мощность принималась за оптимальную и дальнейшие измерения проводились с учетом данного подбора, в противном случае эксперимент повторялся с меньшим значением мощности падающего излучения. На рисунке 2.4 (а) показан случай, когда выбранная мощность оказалась слишком большой и под её воздействием во время снятия первого спектра структура исходной аморфной пленки несколько изменилась. Экспериментально установленная оптимальная мощность анализирующего излучения составила 1% от P_{\max} и равнялась 0,1 мВт.

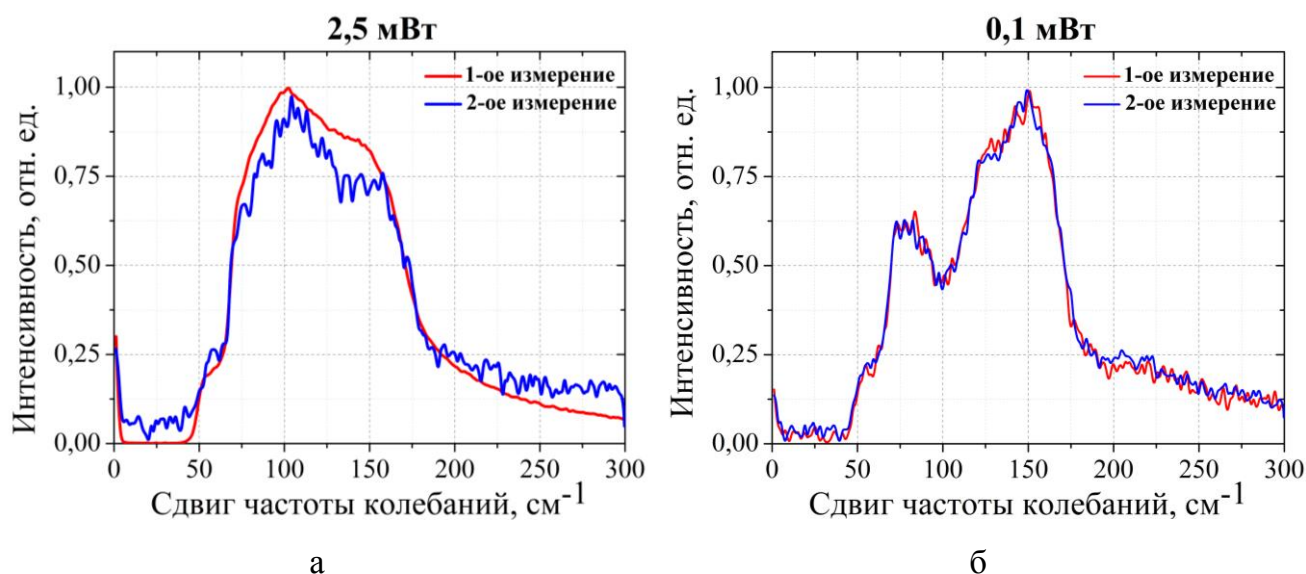


Рисунок 2.4 – Подбор мощности анализирующего лазерного излучения при получении спектров КРС исходных аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: 2,5 мВт (а) и 0,1 мВт (б)

На рисунке 2.5 (а) и (б) показано, как анализирующее лазерное излучение влияет на оптические свойства тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в локальной области облучения при воздействии излучением с мощностью 0,1 и 2,5 мВт соответственно.

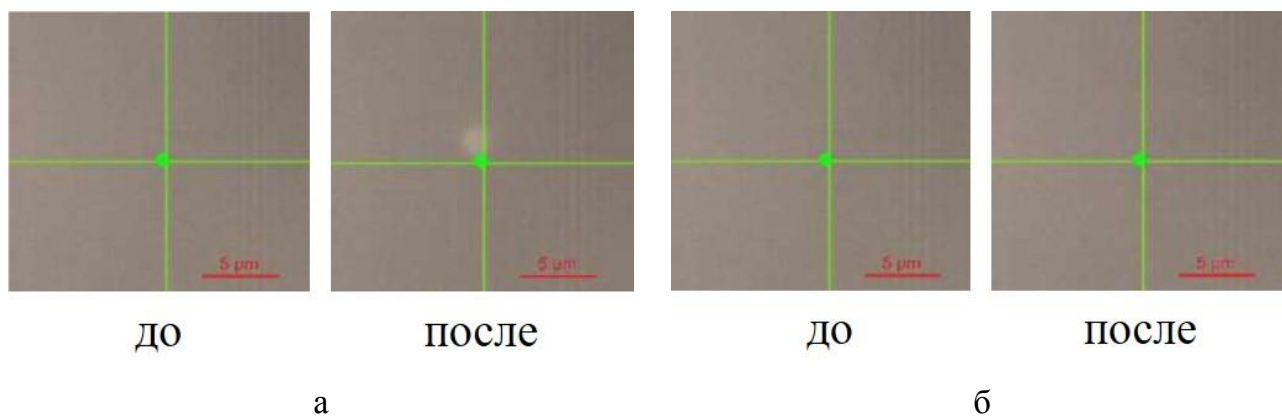


Рисунок 2.5 – Оптические изображения исследованных тонких пленок до и после 1-ого измерения спектра КРС с использованием 2,5 мВт (а) и 0,1 мВт (б) мощностей лазерного возбуждения

Спектры КРС снимались в интервале от 0 до 300 см^{-1} . Время накопления спектра составляло $\tau = 20 \text{ с}$, а количество накоплений $N = 4$. Снятие спектров проводилось как на воздухе, так и в атмосфере инертного газа аргона. Дифракционная решетка с

периодом 600 линий/мм обеспечивала спектральное разрешение прибора в $1,5 \text{ см}^{-1}$. Перед измерением каждой серии образцов проводилась калибровка спектрометра Horiba LabRAM путем контроля положения максимума пика на спектрах комбинационного рассеяния стандартной кремниевой пластины.

2.4 Методика проведения in-situ измерений температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и удельного сопротивления тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Для детального исследования динамики процессов кристаллизации аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в настоящей работе была предложена и реализована методика проведения совместных измерений температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и удельного сопротивления исследуемого материала в «in-situ»-режиме изменения температуры.

Изменение фазового состояния исследуемого материала сопровождается существенным изменением удельного сопротивления, поэтому по температурным зависимостям данного электрофизического параметра можно установить фазовое состояние материала и косвенно оценить степень его кристаллизации. При этом дополнительное измерение спектров КРС аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ во время термического нагрева позволяет получить информацию об изменениях, происходящих в структуре исследуемого материала вследствие термического воздействия.

Для проведения данного исследования были подготовлены тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 130 нм, сформированные методом МР на окисленных кремниевых подложках с планарным расположением электродов из TiN (100 нм) и W (50 нм) (рисунок 2.6). Осаждение планарных электродов проводилось методом ВТИ через маску.

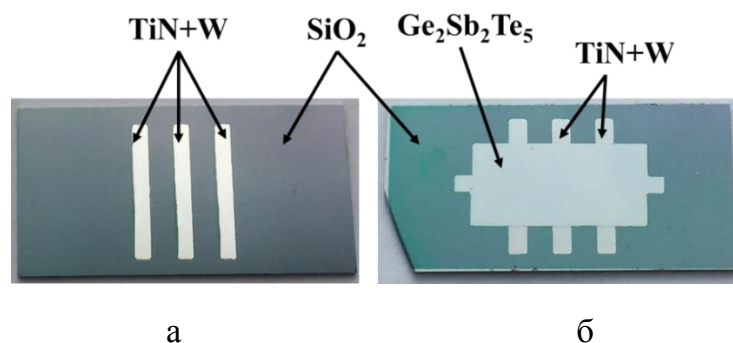


Рисунок 2.6 – Внешний вид образца с планарным расположением электродов для исследования температурных зависимостей удельного сопротивления и спектров КРС: до напыления (а) и после напыления (б) тонкой пленки GST225

Исследование температурной зависимости спектров КРС тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилось в процессе нагрева с выходом на изотермический режим в диапазоне температур от 20°C до 275°C . Нагрев исследуемого образца осуществлялся с помощью специального термостолка HFS600E-PB4 фирмы Linkam. Общий вид термостолка изображен на рисунке 2.7 [54].

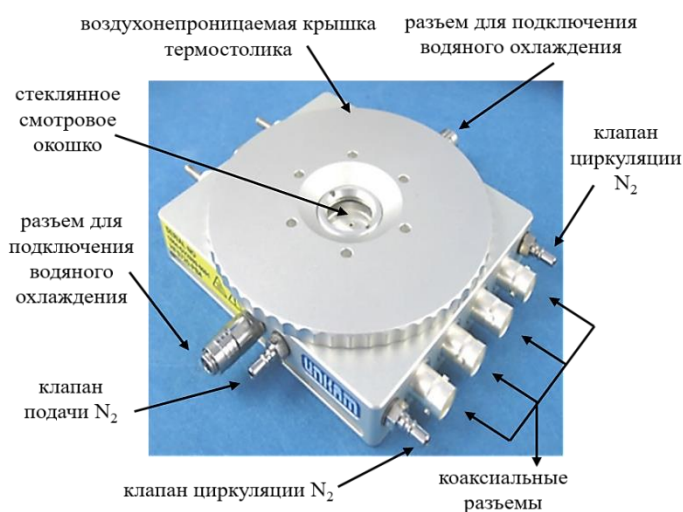


Рисунок 2.7 – Внешний вид термостолка HFS600E-PB4 фирмы Linkam [55]

Измерительная камера (рисунок 2.8, а), в свою очередь, включает в себя серебряный подложкодержатель (1), вывод резистивного нагревательного элемента (2), каналы для циркуляции азота (3), вывод платинового датчика температуры (4), контактные зонды (5) и металлическую пластину (6) [54]. На рисунке 2.8 (б) изображен исследуемый образец, расположенный в измерительной камере.

Образец в измерительной камере располагается на серебряном подложкодержателе. Поскольку серебро обладает высоким значением теплопроводности, использование данного металла в качестве подложкодержателя позволяет обеспечить равномерный нагрев и охлаждение всего объема подложкодержателя с минимальным градиентом температуры по поверхности [55]. К образцу подведены измерительные зонды, которые обеспечивают электрический контакт измерительной системы с исследуемым образцом [54].

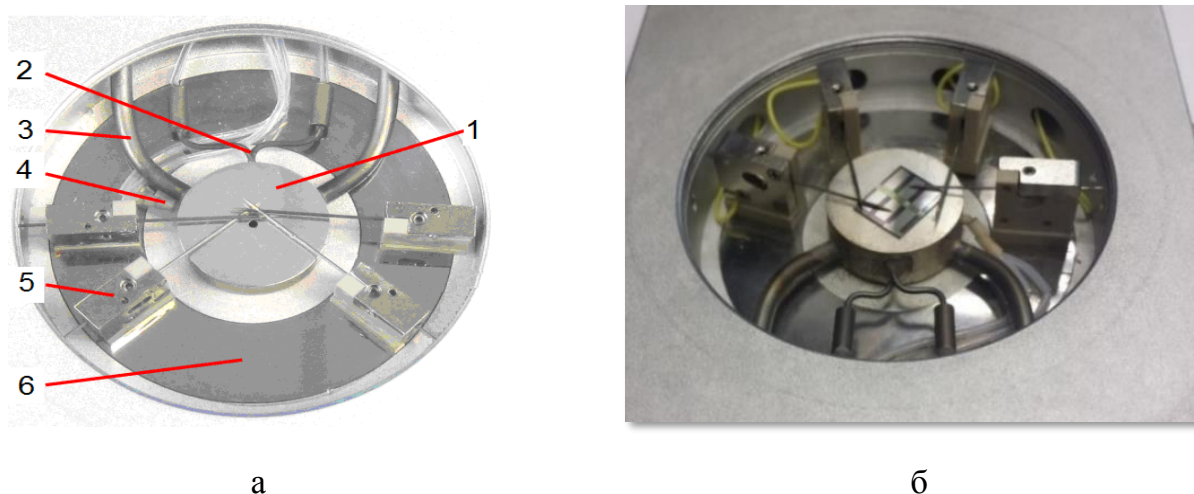


Рисунок 2.8 – Измерительная камера термостоллика: общий вид [55] (а) и расположение образца на серебряном подложкодержателе (б)

Изменение температуры в измерительной камере осуществляется за счет резистивного нагрева элементов серебряного подложкодержателя. Контроль изменения температуры осуществляется посредством платинового датчика, который располагается внутри подложкодержателя. Водяной насос и резервуар для воды предназначены для охлаждения внешнего контура термостоллика.

Для измерения электрофизических параметров были использованы: источник питания Agilent E3647A; мультиметр Keithley 2700; пикоамперметр Keithley 6485.

Источник питания создает разность потенциалов между измерительными зондами, подведенными к контактными площадкам на образце. Величина напряжения, подаваемого на каждый измерительный зонд составляла 60 В. Пикоамперметр и мультиметр измеряют величину тока, протекающего через образец.

Для того, чтобы измерять спектры КРС, термостоллик HFS600E-PB4 Linkam помещался на предметный стол спектрометра Horiba LabRam. Поскольку геометрические размеры столика не позволяли использовать во время получения спектров объектив с увеличением $\times 100$, измерения проводились на объективе с увеличением $\times 10$. При этом мощность анализирующего излучения была увеличена с 0,1 мВт до 1 мВт. Увеличение мощности падающего излучения обусловлено не только рассеянием света в воздухе при прохождении светового пучка от объектива спектрометра до исследуемого образца, но также рассеянием света стеклом смотрового окна термостоллика (см. рисунок 2.7), поэтому никакого воздействия на структуру исследуемого образца оно не оказывает. Спектр КРС, полученный на объективе с данным увеличением представлен на рисунке 2.9 (а).

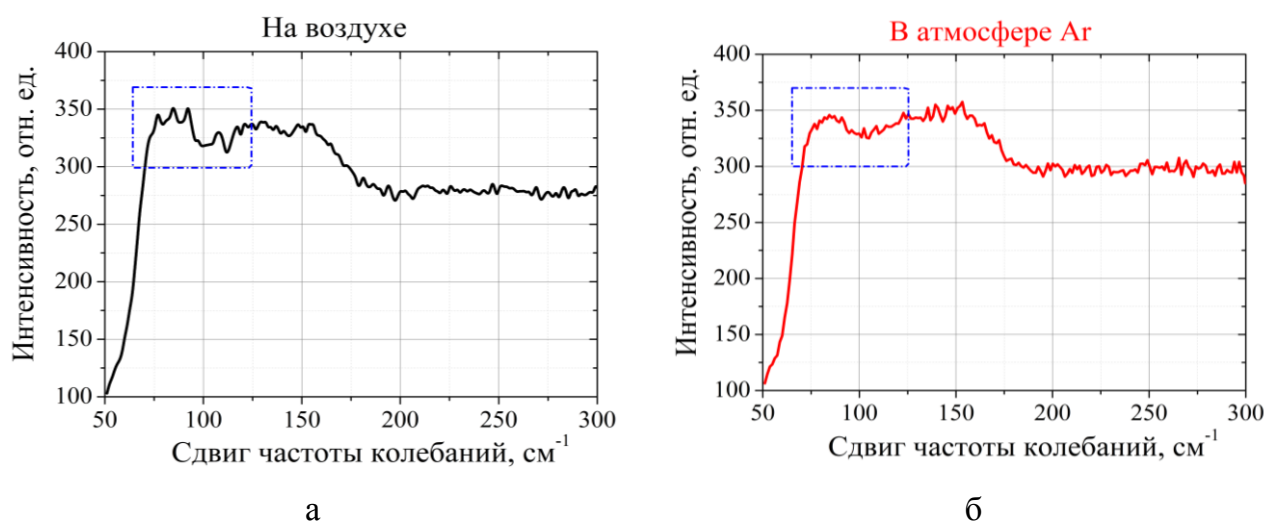


Рисунок 2.9 – Исследование влияния воздуха на форму получаемых спектров КРС: измерения проводились на воздухе (а) и в атмосфере инертного газа аргона (б).

В ходе проведения экспериментальных исследований было установлено, что при использовании объектива $\times 10$, на форму снимаемых спектров оказывает влияние атмосферный воздух (см. выделенную область на рисунке 2.9). С целью исключения данного влияния измерения проводились в атмосфере аргона.

2.5 Методика проведения исследований влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Для исследования влияния лазерного излучения на тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, исследуемые образцы облучались единичными лазерными импульсами второй гармоники твердотельного Nd:YAG лазера Lotis ТП LS-2147/2 с длиной волны $\lambda = 532$ нм и длительностью импульса $t = 16$ нс. Падающее излучение было линейно поляризовано относительно горизонтальной плоскости падения. На рисунке 2.10 представлена оптическая схема лазерной системы, используемая в эксперименте.

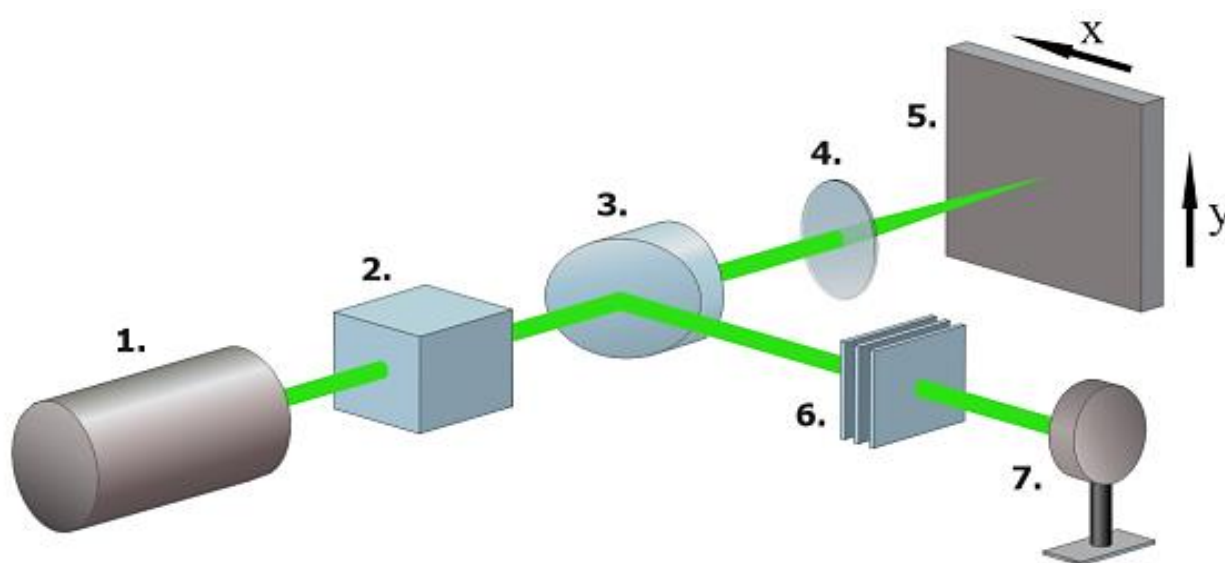


Рисунок 2.10 – Схема лазерной системы для облучения тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [56].

Импульс, генерируемый лазером (1), проходит через призму Глана-Тейлора (ПГ) (2), которая была специально добавлена в оптическую систему для управления плотностью потока лазерного излучения. Далее излучение попадает на клиновидную призму (3), которая расположена под небольшим углом относительно оптической оси ($\sim 10^\circ$) и делит световой поток на две части. Первая часть излучения фокусируется собирающей линзой (4) с фокусным расстоянием 10 см и попадает на подложкодержатель (5), на котором располагается экспериментальный образец. Подложкодержатель оснащен оптомеханическими подвижками фирмы Standa. Расстояние от линзы до исследуемого образца составляло 8 см. Данная конструкция позволяет прецизионно перемещать образец перпендикулярно относительно

лазерного излучения вдоль осей X и Y. Вторая часть энергии проходит через набор нейтральных светофильтров (6) и попадает на калиброванный измеритель энергии Ophir PE9-ES- C (7), посредством которого контролируется плотность энергии, попадаемой на образец [56].

Выводы по главе 2

1. Для исследования процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала фазовой памяти вследствие воздействия нс-лазерным излучением методом магнетронного распыления были сформированы тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 130 нм. Выбор данного метода напыления обусловлен необходимостью получения пленок строго определенного состава с равномерным распределением элементов по глубине, что является ключевым фактором, определяющим воспроизводимость исследуемых параметров и снимаемых характеристик.

2. Состав и структура тонких пленок исследуемого материала изучались методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что исходные пленки находятся в аморфном состоянии, а их состав близок к стехиометрическому. Толщина и морфология поверхности контролировались методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. Оценка изменения морфологии поверхности вследствие лазерного воздействия проводилась с использованием профилометра и оптических микроскопов.

3. В настоящей исследовательской работе для анализа структуры и определения внутримолекулярных взаимодействий тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и кристаллическом состояниях, до и после воздействия лазерным излучением, а также во время и после термообработки применялась спектроскопия комбинационного рассеяния света. Анализ осуществлялся посредством регистрации изменений интенсивности и положения максимумов пиков, а также путем оценки изменения формы спектров в целом.

4. Для детального исследования динамики процессов кристаллизации аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в данной работе была предложена и реализована методика совместных измерений температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и удельного сопротивления исследуемого материала в «in-situ»-режиме изменения температуры.

5. Влияние лазерного излучения на структуру и морфологию поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ исследовалось при изучении экспериментальных образцов, облученных единичными лазерными импульсами с длиной волны $\lambda = 532$ нм и длительностью импульса $t = 16$ нс.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и электрофизических параметров тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в режиме *in-situ* изменения температуры

Из литературных источников [17, 27, 57, 58, 59] достоверно известно, что продолжительное температурное воздействие приводит к кристаллизации аморфных тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В связи с этим, для детального исследования динамики процессов кристаллизации аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводились совместные измерения температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света и удельного сопротивления ρ исследуемого материала в «*in-situ*»-режиме изменения температуры.

Температурные зависимости электрофизических характеристик снимались в интервале температур от комнатной до температуры $T = 275^\circ\text{C}$ – до температуры начала второго фазового перехода. Измерения спектров КРС проводились с шагом 10°C с выходом на изотермический режим.

Температурный профиль нагрева, а также зависимость изменения удельного сопротивления от времени нагрева представлены на рисунке 3.1 и 3.2 соответственно (зелеными областями на временной зависимости удельного сопротивления показано, в какой момент времени и при какой температуре снимались спектры КРС). Время выдержки образца при достижении заданного значения температуры T составляло $t = 4$ минуты.

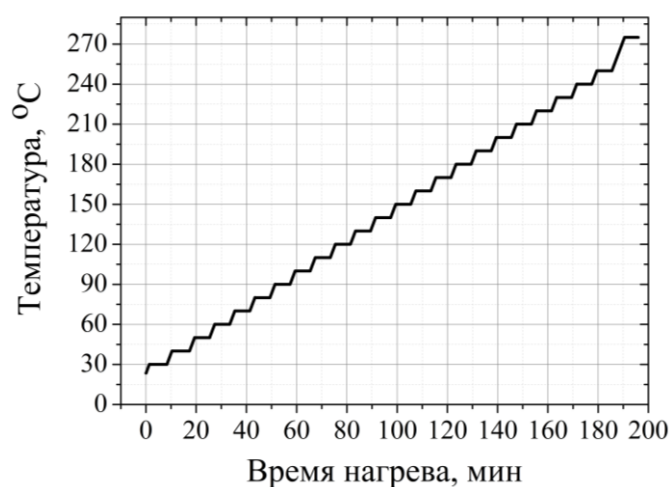


Рисунок 3.1 – Температурный профиль нагрева материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в диапазоне $T = 20^\circ\text{C} \div 275^\circ\text{C}$

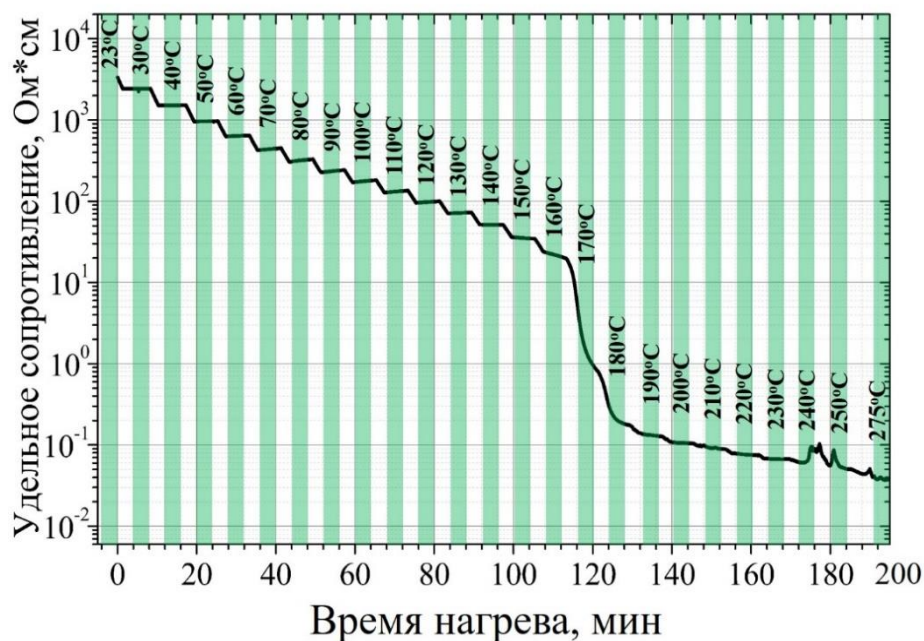


Рисунок 3.2 – Временная зависимость удельного сопротивления в диапазоне $T = 20^{\circ}\text{C} \div 275^{\circ}\text{C}$

Проведя обработку КРС спектров, полученных на объективе с увеличением $\times 10$, было замечено, что во время нагрева происходит постепенное увеличение абсолютного значения интенсивности (рисунок 3.3). Из рисунка 3.3 также можно видеть, что с ростом температуры максимумы пиков при ~ 90 и $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ в аморфном состоянии практически не меняют своего положения, в то время, как пик, наблюдаемый в аморфном состоянии при 125 см^{-1} при достижении температуры $T \geq 160^{\circ}\text{C}$ начинает сдвигаться влево. Согласно научно-технической литературе, смещение данного пика связывается со структурными превращениями, происходящими в тонкой пленке GST225 во время кристаллизации. Однако, проанализировав изменения интенсивностей пиков при 90 и 150 см^{-1} , было установлено, что, несмотря на отсутствие смещения положения максимумов данных пиков по частоте колебаний, наблюдаются их изменения по интенсивности (рисунок 3.4).

Незначительные изменения интенсивности пика при 150 см^{-1} начинаются при достижении $T = 160^{\circ}\text{C}$ и продолжают вплоть до $T = 210^{\circ}\text{C}$, после чего наблюдается резкий скачок интенсивности пиков при 90 и 150 см^{-1} (рисунок 3.4). При этом из графика зависимости $\rho(T)$ видно, что существенное изменение удельного сопротивления

на 2-3 порядка с $3 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Ом·см, характерное для процессов кристаллизации, происходит в диапазоне температур от 160°C до 180°C.

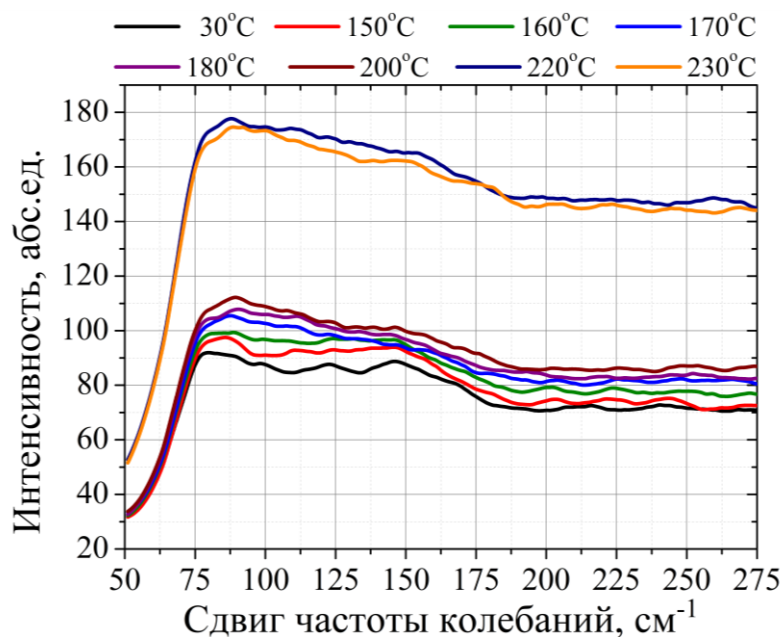


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость КРС-спектров тонкой пленки материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

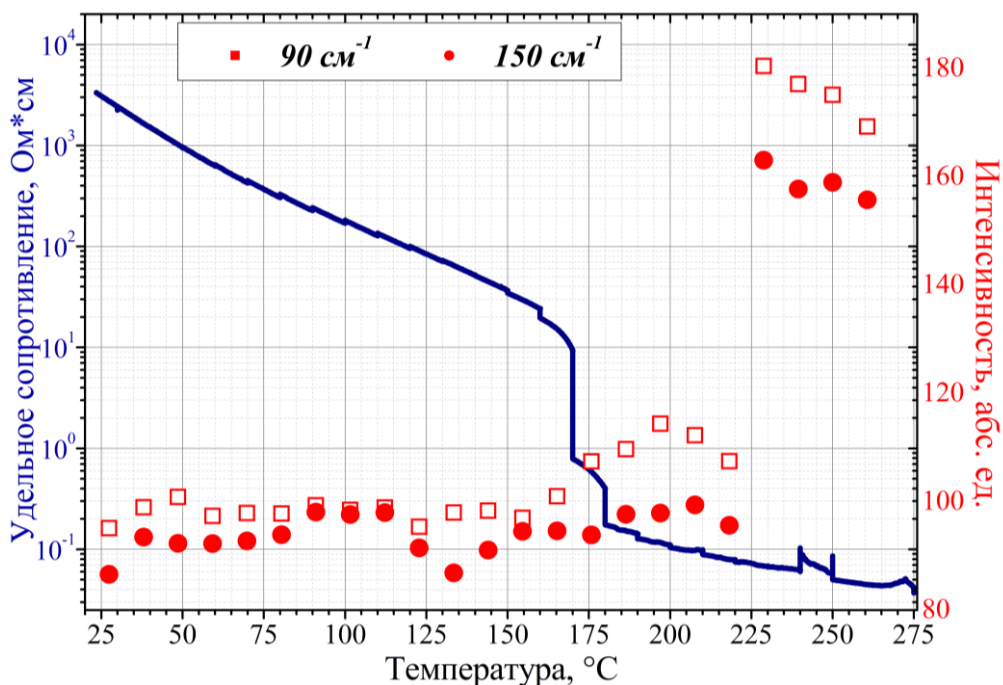


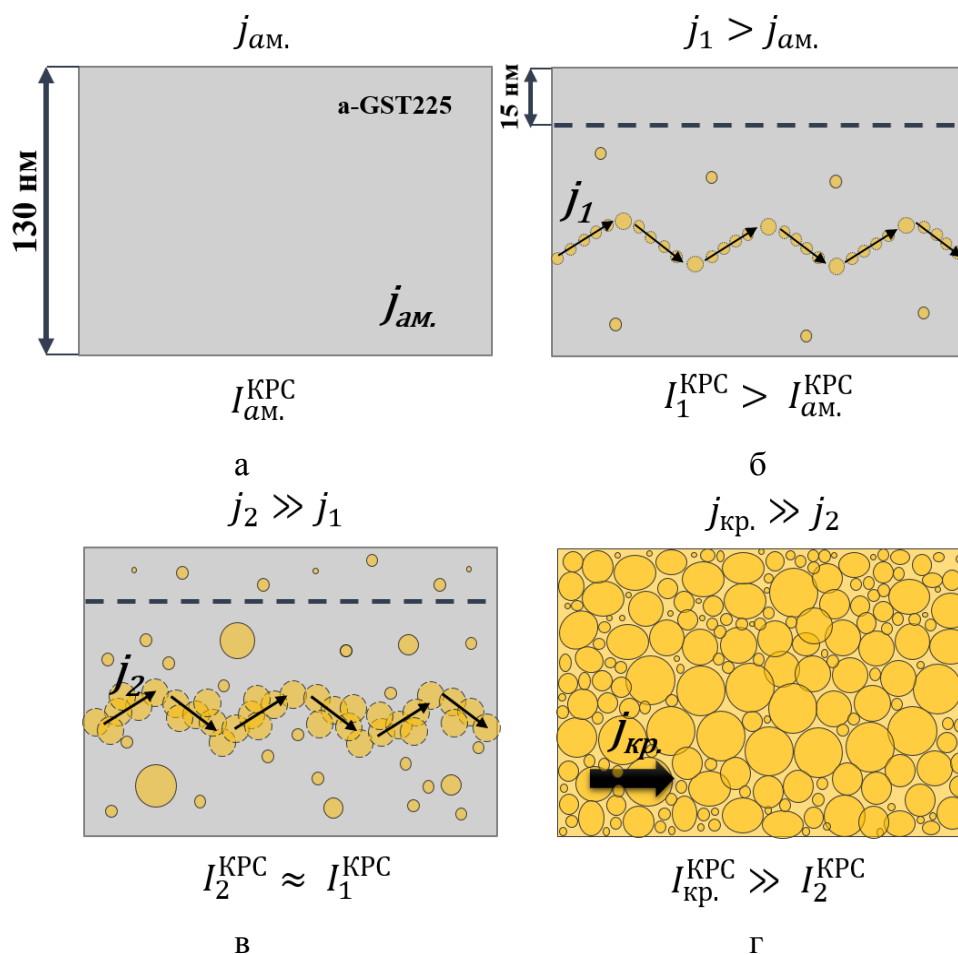
Рисунок 3.4 – Температурные зависимости изменения интенсивности максимума пиков спектра КРС при ~ 90 и ~ 150 см⁻¹ и удельного сопротивления $\rho(T)$ тонкой пленки материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Различие в температурных диапазонах изменения спектров КРС и удельного сопротивления тонкой пленки можно объяснить следующим образом. При $T = 160^\circ\text{C}$ в объеме аморфной пленки (рисунок 3.5, а) происходит зарождение кристаллической фазы. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению доли кристаллической фазы в объеме материала и сопровождается постепенным уменьшением удельного сопротивления исследуемого образца и изменением интенсивности характерных пиков на КРС спектре.

В определенный момент времени в объеме пленки происходит возникновение токопроводящего кристаллического канала (рисунок 3.5, б), вследствие чего удельное сопротивление резко падает. Поскольку для тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ характерно сильное поглощение света в тонком приповерхностном слое ($h_{\text{погл.}} = 15 \text{ нм}$) на длине волны 633 нм, то на форму и положение максимумов спектров КРС, в первую очередь, будет оказывать влияние область вблизи поверхности. Таким образом, несмотря на то, что в объеме пленки уже образовался токопроводящий канал, большая часть поверхности может еще находиться в аморфном состоянии, что обусловлено различием скоростей кристаллизации материала в объеме тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и на ее поверхности, нагревом пленки со стороны подложки, а также различием в способах теплоотвода.

Дальнейший нагрев приводит к расширению токопроводящего канала, что сопровождается постепенным увеличением электропроводности образца (рисунок 3.5, в). При этом в момент времени, когда на поверхности образуется сплошной слой кристаллического материала (рисунок 3.5, г), фиксируется скачкообразное изменение интенсивности. Это изменение происходит при достижении $T = 220^\circ\text{C}$. Данный результат коррелирует с результатами работы [60].

Несмотря на разную чувствительность методов, используемых в предложенной и апробированной в данном эксперименте методике по совместному исследованию температурных зависимостей спектров КРС и удельного сопротивления, они дополняют друг друга и позволяют получить более полное представление о структурных превращениях, происходящих в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в процессе кристаллизации в результате термического воздействия.



$j_{ам.}$, j_1 , j_2 и $j_{кр.}$ – величина тока, протекающего по образцу или токопроводящему каналу на соответствующей стадии кристаллизации;

$I_{ам.}^{KPC}$, I_1^{KPC} , I_2^{KPC} и $I_{кр.}^{KPC}$ – величина интенсивности спектров КРС на соответствующей стадии кристаллизации

Рисунок 3.5 – Схематичное изображение стадий процесса кристаллизации тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ вследствие термообработки: исходная аморфная пленка (а); зарождение кристаллической фазы и формирование токопроводящего канала (б); разрастание кристаллических зародышей и уширение токопроводящих каналов (в); завершение процесса кристаллизации (г)

Таким образом, предполагается, что во время процесса кристаллизации тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ вследствие термообработки при достижении температуры кристаллизации зародышеобразование может происходить в объеме пленки и/или на границе раздела «пленка-подложка». Однако данный вывод требует дополнительного экспериментального подтверждения, например, с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии.

3.2 Исследование структуры исходных и термически обработанных тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Во время проведения эксперимента, описанного в предыдущем разделе, возможность проведения измерений с использованием более высокоразрешающего объектива с увеличением $\times 100$ исключается из-за геометрических размеров термостоллика, поэтому добиться хорошей прорисовки спектров даже при большом количестве и времени накоплений, в данном эксперименте не удалось. В связи с этим, для более детального рассмотрения изменений спектров КРС после кристаллизации, вызванной термическим нагревом, был проведен анализ спектров, полученных с использованием объектива $\times 100$. Данное исследование проводилось на спектрах КРС, полученных от исходных аморфных образцов и от образцов, прошедших термическую обработку.

Температурная зависимость удельного сопротивления исследуемых образцов тонких пленок GST225 толщиной 130 нм с планарным расположением электродов представлена на рисунке 3.6. Проведенный анализ данной зависимости позволил определить температуры начала и завершения резкого изменения удельного сопротивления, которым сопровождаются структурные превращения в исследуемом материале. Первое существенное падение удельного сопротивления зарегистрировано в диапазоне температур $T = 160 \div 180^\circ\text{C}$; второе – в интервале $T = 310 \div 340^\circ\text{C}$.

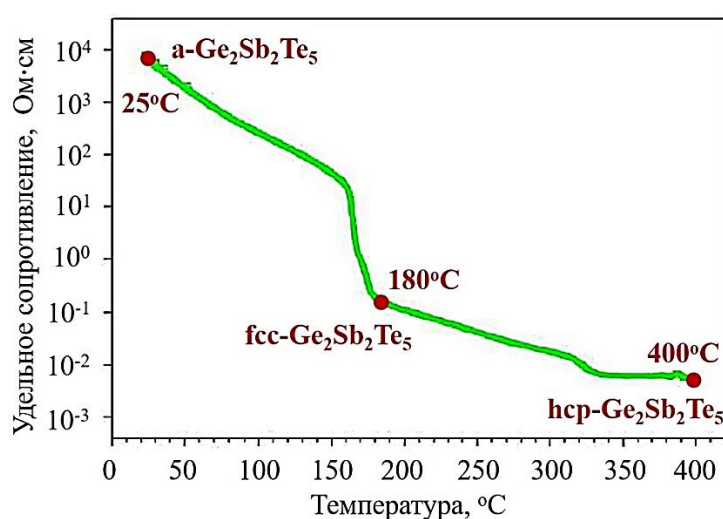


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость удельного сопротивления тонкой пленки $Ge_2Sb_2Te_5$

Исходя из полученных данных, исходные аморфные тонкие пленки отжигались в течение 15 минут при температурах 180 и 400°C. Выбранные режимы термообработки приводят к кристаллизации аморфного материала и фазовому переходу из одной кристаллической модификации в другую, что подтверждается увеличением интенсивности пиков на рентгенограммах (рисунок 3.7, а). Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) отожженная при 180°C пленка имеет кристаллическую структуру fcc-типа, а при 400°C – кристаллическую структуру hcp-типа.

Экспериментальные спектры КРС исходной аморфной пленки Ge₂Sb₂Te₅ и пленок, прошедших термообработку в выбранных режимах, снимались в диапазоне от 0 до 300 см⁻¹ и представлены на рисунке 3.7 (б).

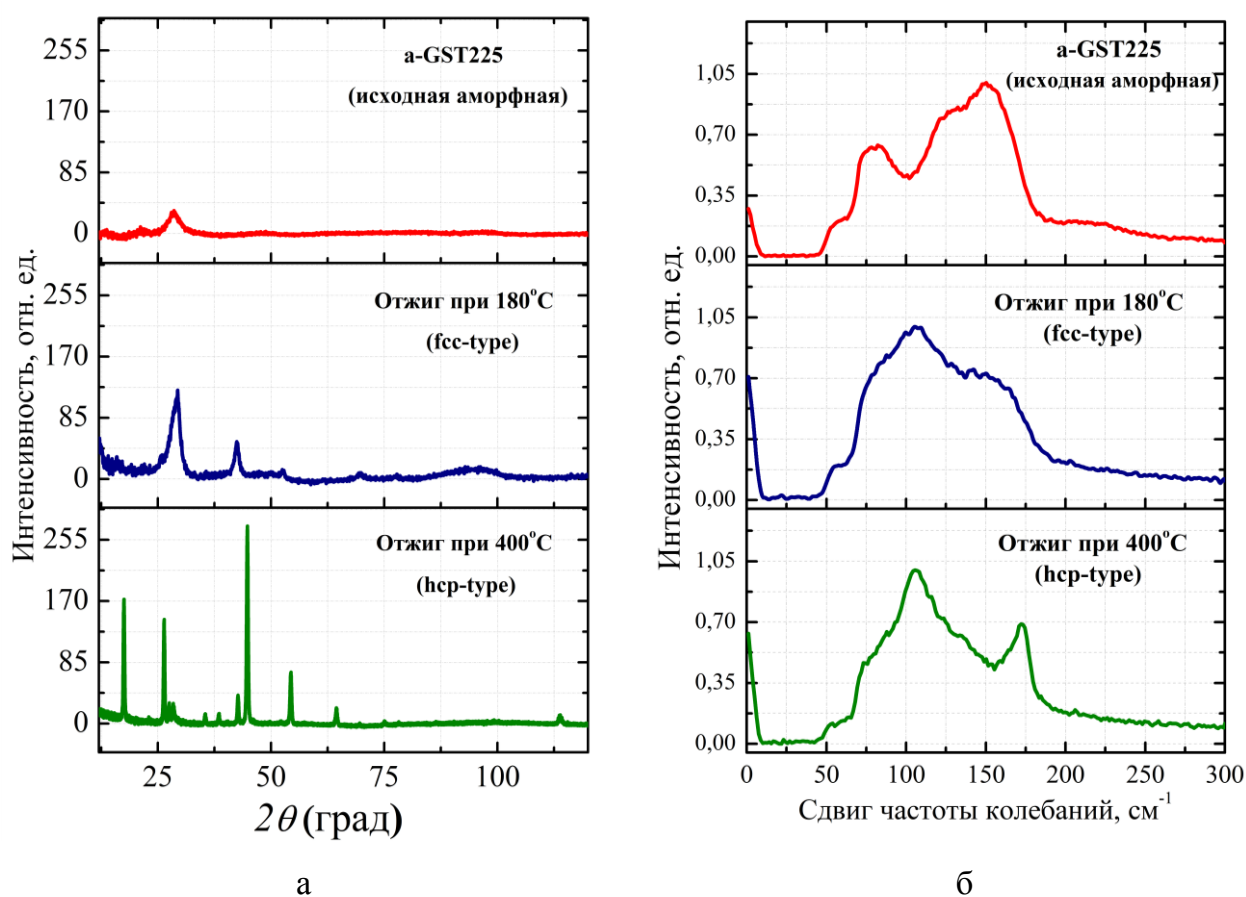


Рисунок 3.7 – Результаты РФА (а) и экспериментальные КРС-спектры (б) исходных аморфных пленок и пленок, прошедших термическую обработку в течение 15 минут при 180°C и 400°C

Из графиков хорошо видно, что изменение фазового состояния исследуемого материала сопровождается изменением положения максимумов пиков и их интенсивности, а, следовательно, и формы спектров в целом.

Сравнение экспериментально полученных результатов спектроскопии КРС с литературными данными показало, что спектры исходных аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ идентичны спектрам, опубликованным во многих работах, посвященных данной тематике [36, 38, 41, 42, 44] (рисунок 3.8, а), в то время как для КРС спектров закристаллизованных образцов наблюдаются некоторые расхождения (рисунок 3.8, б).

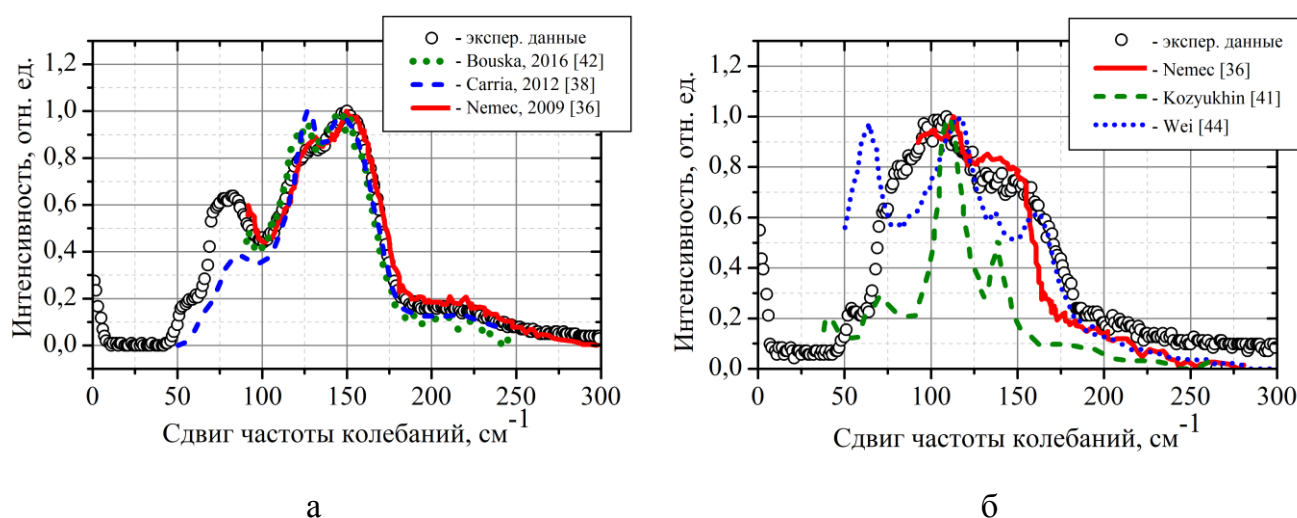


Рисунок 3.8 – Сравнение экспериментальных спектров аморфной (а) и кристаллической (б) пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с литературными данными

Отмеченное расхождение экспериментальных данных с литературными может быть связано с различными способами получения кристаллической структуры исследуемого материала. Одним из объяснений данного предположения могут служить различия в распределении и распространении теплового потока в области неоднородного локального нагрева, вследствие использования наносекундного импульсного и непрерывного лазерного излучения по сравнению с длительной термообработкой [61].

3.3 Анализ и разложение спектров комбинационного рассеяния света исходных аморфных и термически обработанных тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Для более детального исследования КРС-спектров, полученных от исходных аморфных и термически обработанных при 180°C и 400°C тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ (см. рисунок 3.7, б), было проведено разложение спектров на составляющие пики Гауссовой формы.

Экспериментальный спектр исходной аморфной пленки (a-GST) имеет ярко выраженную двугорбую структуру в диапазоне $100\text{-}170\text{ см}^{-1}$. Анализ и разложение спектров, полученных от аморфного материала, позволили выделить 5 основных пиков различной интенсивности: около 50 , $75\text{-}80$, 125 , 150 и 220 см^{-1} (рисунок 3.9, а). Следует отметить, что пики около 125 , 150 и 220 см^{-1} были описаны во многих работах [36, 40, 42, 43] (таблица 1.2). Форма разлагаемых спектров соответствует Гауссовому распределению, а пик с максимумом интенсивности при 150 см^{-1} был выбран в качестве основного при обработке результатов.

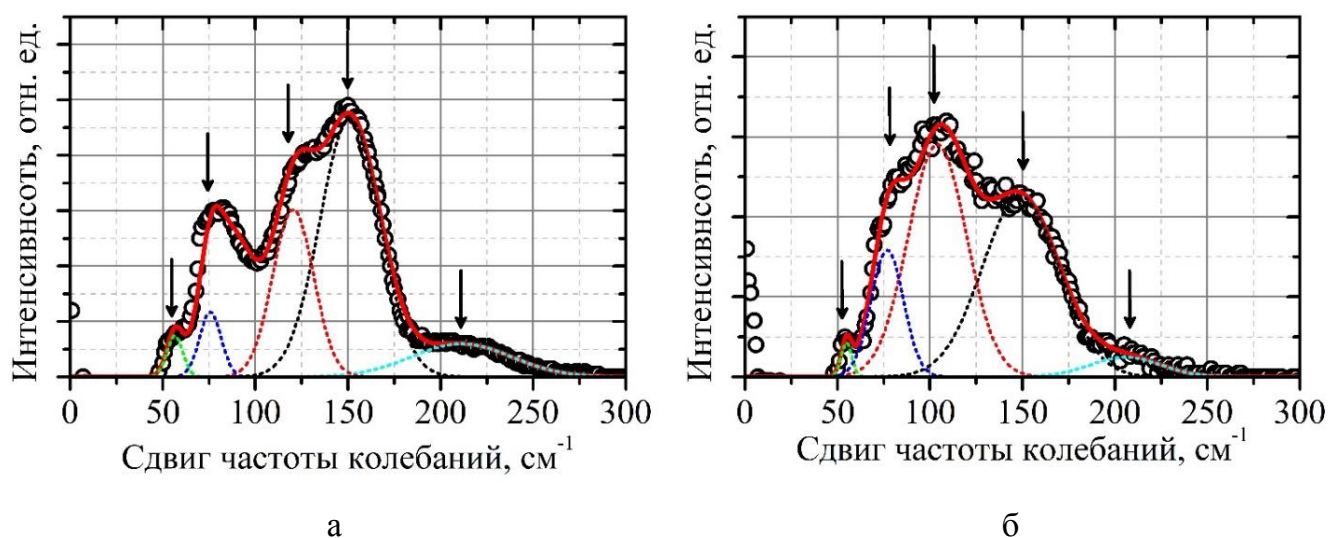


Рисунок 3.9 – Разложение спектров комбинационного рассеяния тонких пленок GST225 в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях

Поскольку в структуре исследуемого материала преобладают соединения GeTe и Sb₂Te₃, их колебания оказывают преимущественное влияние на форму, положение и интенсивность максимумов пиков получаемых спектров.

Низкоинтенсивный пик, обнаруженный нами в области 75-80 см⁻¹, выделяется авторами работ [39, 43] и может быть связан с колебаниями E-моды тетраэдров GeTe₄. Однако, при исследовании тонких пленок методом КРС использовался стандартный краевой фильтр Horiba (XR3001, 520AELP), который вырезал часть спектра в диапазоне от 0 до 50 см⁻¹. Согласно литературным данным [35] для материала Ge₂Sb₂Te₅ в области 30-45 см⁻¹ характерно наличие бозонного пика. Таким образом, пик, наблюдаемый в области 75-80 см⁻¹, может быть следствием одновременного влияния на снимаемый спектр хвоста бозонного пика и краевого фильтра. В связи с этим, область спектра ниже 80 см⁻¹ не рассматривается.

Полосу колебания около 125 см⁻¹ можно объяснить, связав с колебаниями мод A₁ тетраэдров GeTe_{4-n}Ge_n (n = 1, 2) [34, 40], а появление высокочастотной полосы колебаний около 150 см⁻¹ и широкий пик с максимумом при 220 см⁻¹ – колебаниям мод A²_{1g} SbTe_{3/2} [38, 41] и мод F₂ тетраэдров GeTe₄ соответственно [41, 43]. К такому же выводу, основываясь на результатах исследований EXAFS-спектроскопии и комбинационного рассеяния света тонких пленок a-GeTe, приходят авторы [38]. Аналогичная интерпретация данных приводится в работе [43].

При анализе КРС-спектров пленок, закристаллизовавшихся вследствие термического воздействия (c-GST), было установлено, что он имеет широкую полосу колебаний в диапазоне от 75 до 250 см⁻¹, и содержит 5 основных пиков, выявленных при разложении спектра. Максимумы пиков находятся около 50, 75, 105, 150 и 210 см⁻¹ (рисунок 3.9, б).

Для спектров КРС кристаллических пленок GST225, по сравнению с аморфными, характерно изменение относительных интенсивностей двух основных пиков, наблюдаемых в аморфном состоянии (125 и 150 см⁻¹). Аналогичный результат был получен при исследовании температурных зависимостей спектров КРС, описанных в текущей работе в разделе 3.1. Появление «нового» низкоинтенсивного максимума пика при ~ 105 см⁻¹ может быть связано с подавлением в процессе кристаллизации колебаний около 125 см⁻¹, вызванных колебаниями A₁-моды тетраэдров GeTe₄, что подтверждается результатами работ [35, 40].

В дальнейших экспериментальных исследованиях оценка изменения фазового состояния тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие лазерного облучения или изотермического воздействия будет проводиться на основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния по существенному изменению формы спектров КРС, наблюдаемому на спектрах в диапазоне от 75 до 225 см^{-1} .

3.4 Исследование влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на морфологию поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Предварительная оценка влияния импульсного лазерного излучения на тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилось по контролю изменения отражательной способности и морфологии поверхности экспериментальных образцов после её облучения единичными импульсами наносекундной длительности ($\tau = 16$ нс, $\lambda = 532$ нм) в диапазоне от 12,22 до 20,55 мкДж.

При воздействии импульсным лазерным излучением в выделенном энергетическом диапазоне на поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ появляются вытянутые эллиптические области с ярко выраженными концентрическими окружностями. Оптическое изображение матрицы из 12 точек, сформированной на поверхности $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие лазерного облучения, представлено на рисунке 3.10.

При анализе данной оптической микрофотографии на сформированной матрице можно выделить три характерных энергетических диапазона изменения морфологии поверхности. В первом диапазоне при облучении плотностями энергий $J_{\text{max}} \leq 12,22$ мкДж (т.12) никаких изменений на поверхности тонкой пленки не наблюдается. Во втором энергетическом диапазоне ($12,22 < J_{\text{max}} \leq 13,60$ мкДж) на поверхности тонкой пленки образуются однородные эллиптические области белого цвета (т.11 и т.10). В третьем диапазоне, при воздействии излучением с энергией $J_{\text{max}} > 13,60$ мкДж (т.9 – т.1) границы эллиптических областей становятся неровными; в центре возникают области темно-розового цвета, а белые концентрические области наблюдаются только по краям. Для внутренних темно-розовых ($D_{\text{тр}}$) и внешних белых областей ($D_{\text{б}}$) были измерены малые эллиптические диаметры (см. таблицу 3.1).

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что увеличение плотности излучения приводит к увеличению площади измеряемых областей.

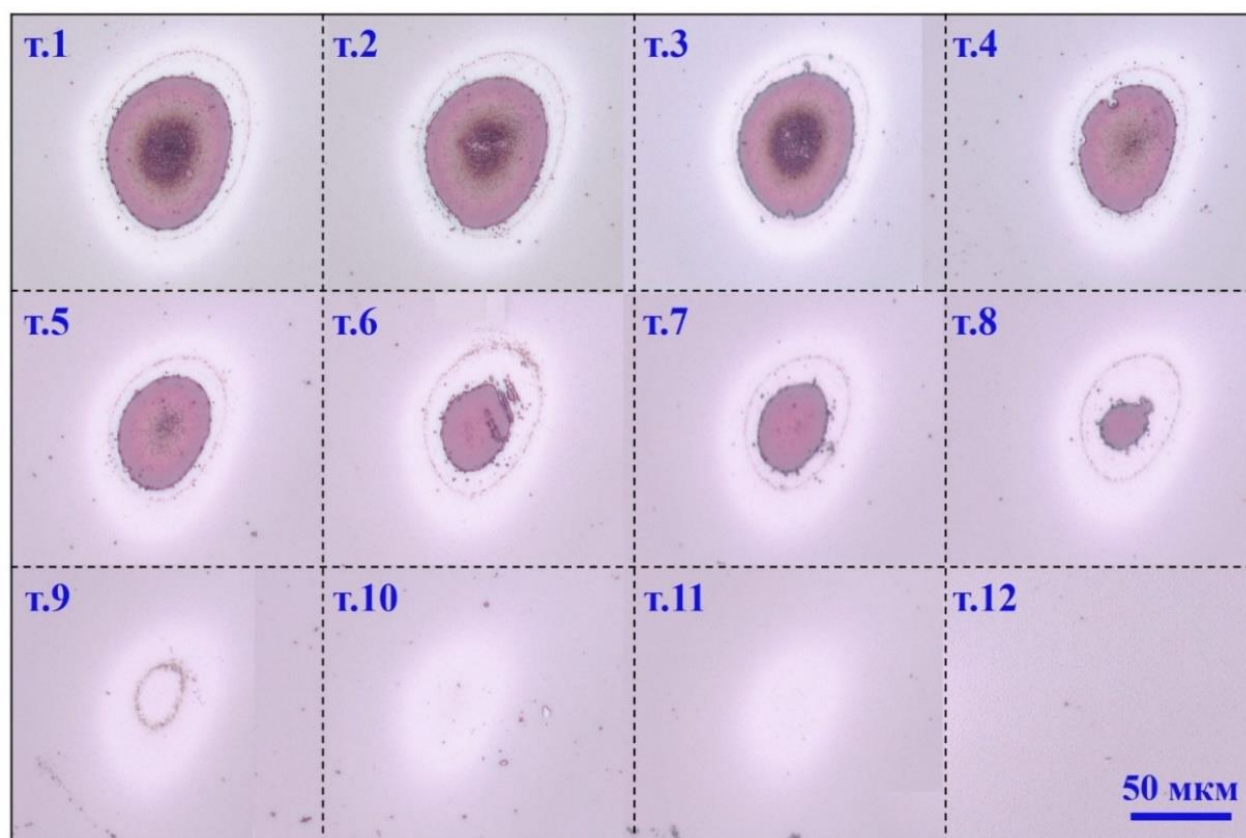


Рисунок 3.10 – Оптическое изображение поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после облучения единичными лазерными импульсами длительностью 16 нс

Таблица 3.1 – Параметры облучения и геометрические размер сформированных эллиптических областей

Номер области	т.1	т.2	т.3	т.4	т.5	т.6	т.7	т.8	т.9	т.10	т.11	т.12
Угол ПГ, °	222,5	220,0	217,5	215,0	212,5	210,0	207,5	205,0	202,5	200,0	197,5	195,0
Энергия J_{max} , мкДж	20,50	19,85	19,18	17,99	17,19	16,28	16,08	15,04	14,62	13,60	12,67	12,22
$D_{\text{б}}$, мкм	88,6	86	84,4	82,1	79,3	77,1	76,6	72,4	58,1	49,8	48,5	-
$D_{\text{гр}}$, мкм	60,0	58,5	56,9	51,7	45,7	33,7	33,2	24,9	-	-	-	-

Для оценки степени изменения состава в области облучения экспериментальные образцы были исследованы методом EDX-спектроскопии. Оценка изменения морфологии поверхности в области эллиптических меток проводилась с использованием

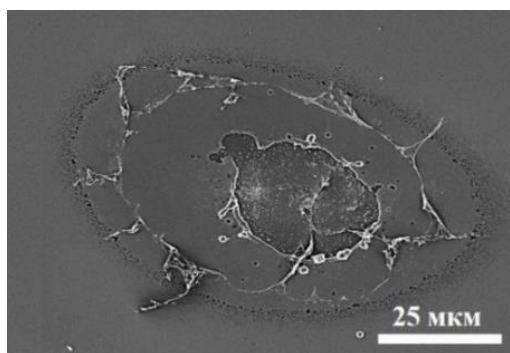
методов профилометрии и РЭМ. Результаты данного комплексного исследования для т.8 и т.11 представлены на рисунке 3.11 и 3.12 соответственно.

Существенные изменения морфологии поверхности наблюдались при воздействии $J_{\max} \geq 15,04$ мкДж (рисунок 3.11, а) в центре области облучения, где энергия падающего излучения, вследствие Гауссова распределения интенсивности, максимальна. Во время измерения морфологии поверхности с помощью профилометра в центральной области темно-розового цвета был выявлен существенный перепад высоты (рисунок 3.11, б). Изменение высоты в данной области составляет ≈ 125 нм, что сопоставимо с толщиной исследуемой тонкой пленки, следовательно, наблюдаемые в оптическом микроскопе темно-розовые области, образованные при воздействии $J_{\max} \geq 15,04$ мкДж, представляют собой Si-подложку.

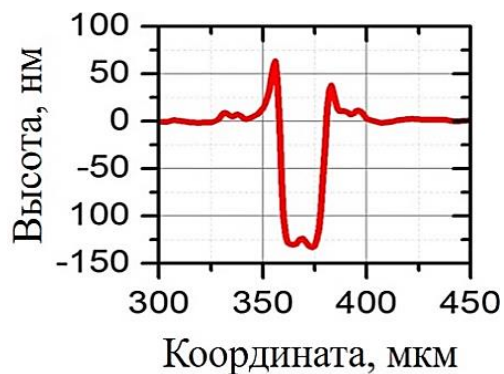
Данное предположение подтверждается результатами EDX-спектроскопии: центральные области темно-розового цвета – это области, которые, по сравнению с остальной поверхностью пленки обладают значительно большим уровнем сигнала, положение которого характерно для кремния (рисунок 3.11, в).

Данный результат может быть объяснен локальным нагревом, сопровождающимся испарением исследуемой тонкой пленки и/или возникновением механических и термических напряжений, которые в свою очередь могут приводить к ее отслаиванию и разрушению. Разрыв пленки подтверждается ее отслаиванием, которое можно видеть на РЭМ-изображении поверхности в центре облучения (рисунок 3.11, а).

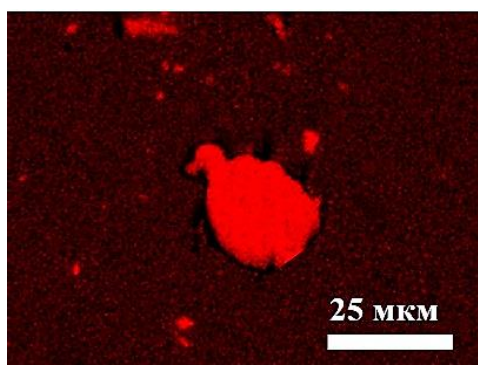
При анализе результатов аналогичных исследований, полученных для областей, сформированных в результате воздействия лазерными импульсами с энергией $13,60 \geq J_{\max} \geq 12,22$ мкДж значительных изменений морфологии поверхности обнаружено не было (рисунок 3.12, а-в). Можно сделать вывод, что появление однородных областей белого цвета, наблюдаемых в оптическом микроскопе, вызвано изменением оптических свойств исследуемых тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Коэффициенты поглощения и отражения данного материала могут изменяться вследствие протекания фазовых переходов из аморфного состояния в кристаллическое и обратно.



а

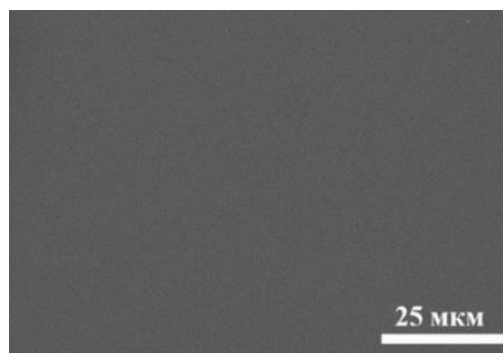


б

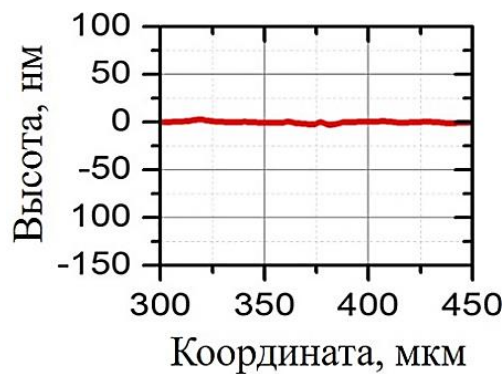


в

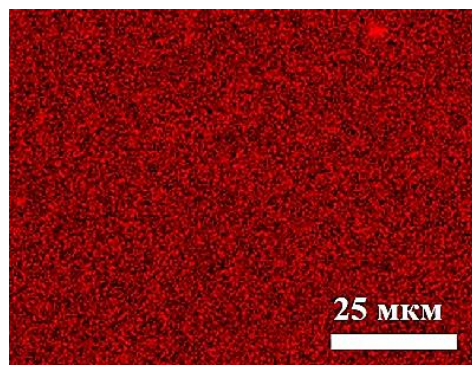
Рисунок 3.11 – РЭМ-изображение (а),
 профиль перепада высоты (б) и
 результаты EDX-спектроскопии (в) для
 области облучения т.8



а



б



в

Рисунок 3.12 – РЭМ-изображение (а),
 профиль перепада высоты (б) и
 результаты EDX-спектроскопии (в) для
 области облучения т.11

Таким образом, опираясь на полученные экспериментальные данные, описанные в текущем разделе, можно сделать вывод, что воздействие единичными лазерными импульсами ($\tau = 16$ нс и $\lambda = 532$ нм, $12,22 < J_{\max} < 14,62$ мкДж) приводит к изменению коэффициента отражения исследуемой тонкой пленки, что может быть связано с процессом кристаллизации материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

3.5 Исследование влияния импульсного наносекундного лазерного излучения на процессы кристаллизации и аморфизации тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Комплексное исследование особенностей процессов кристаллизации и последующей аморфизации тонких пленок материалов фазовой памяти под действием импульсов нс-длительности проводилось при облучении исследуемых образцов серией единичных импульсов длительностью 16 нс, количество (N) которых в серии варьировалось от 1 до 6, а плотность энергии излучения (J) изменялась в диапазоне от 18,2 до 103,9 мДж/см². Количество импульсов увеличивалось от ряда к ряду, а плотность энергии падающего излучения от столбца к столбцу.

Перед облучением при помощи кремниевой ПЗС-камеры (Spiricon-Ophir Photonics SP620U, спектральный диапазон 190-1100 нм) с разрешением 4,4 мкм/пикс², которая устанавливалась вместо образца, был измерен профиль лазерного пучка. Результаты данного измерения, представленные на рисунке 3.13, показали, что профиль распределения интенсивности лазерного излучения близок к Гауссовому, а след от лазерного луча имеет эллиптическую форму с площадью $S = 124 \times 170$ мкм² при ширине $1/e^2$, где e – число Эйлера.

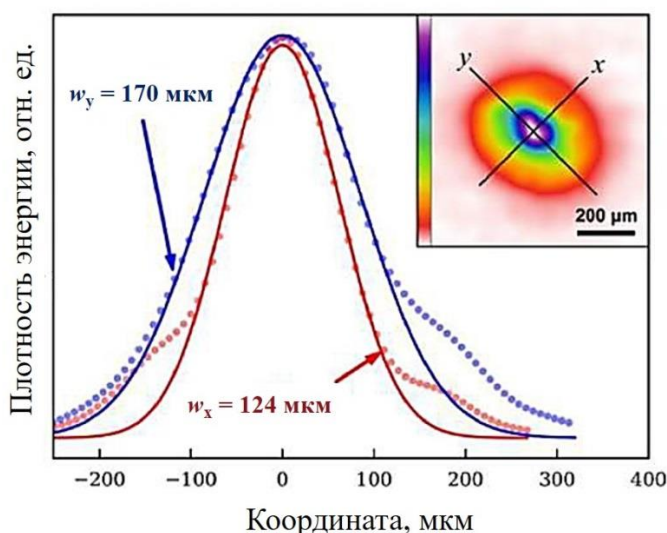


Рисунок 3.13 – Профили распределения плотности энергии вдоль малой оси X и большой Y осей эллиптической формы луча

Оптическое изображение матрицы из 78 точек, полученной после облучения представлено на рисунке 3.14. При анализе данного оптического изображения было замечено, что все модифицированные области можно условно разделить на 4 характерные группы.

К первой группе относятся области, сформированные единичными импульсами ($N=1$) с J в диапазоне от 18,2 до 90,4 мДж/см². В результате данного воздействия на поверхности пленки можно наблюдать незначительное (по сравнению с исходной аморфной пленкой) изменение коэффициента отражения R . Предполагается, что данное изменение может быть связано с начальной стадии процесса кристаллизации, в частности, с началом формирования наноразмерных центров кристаллизации.

Ко второй группе относятся области, сформированные единичными импульсами с плотностями энергий, превышающими 90,4 мДж/см². Данный режим облучения приводит к появлению небольших областей с повышенной отражательной способностью в центре облучения, свойственной кристаллическим областям. Для данных областей характерно обрамление яркой центральной области «ореолом» с отражательной способностью, которая наблюдалась у модифицированных областей 1-ой группы.

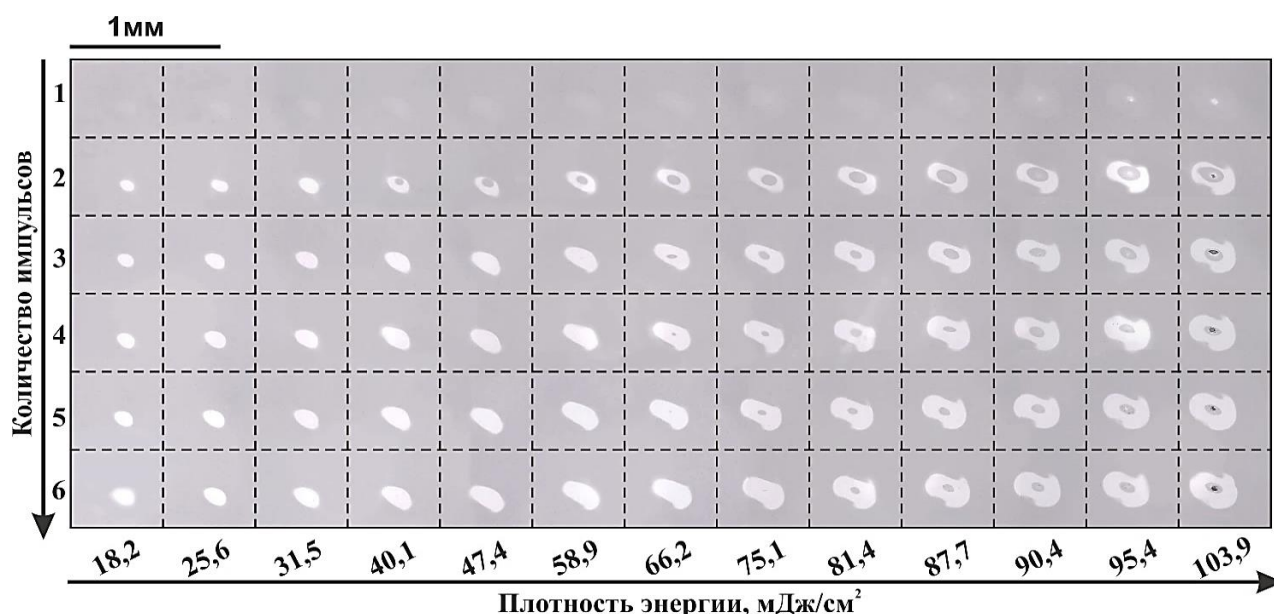


Рисунок 3.14 – Оптическое изображение матрицы из 78 точек, сформированной вследствие облучения поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ серией единичных импульсов

Дальнейшее облучение тонкой пленки GST225 последовательностью импульсов N от 2 до 6 с частотой повторения импульсов 1 Гц приводит к появлению сплошных областей с отличной от исходной пленки отражательной способностью, характерной для кристаллического состояния. Данные модифицированные области относятся к *третьей группе*.

Следует отметить, что с последующим увеличением N и J на поверхности пленки появляются области тороидальной формы, которые входят в *4-ую группу*. В данных модифицированных областях центральная часть обладает схожей с исходной аморфной пленкой отражательной способностью, а периферия обрамлена областью с высоким R.

На рисунке 3.15 представлены результаты исследования спектров КРС исходной аморфной пленки (а) и модифицированных областей третьего (б) и четвертого (в) типа. Цифрами на оптических изображениях отмечены места, в которых снимались спектры КРС.

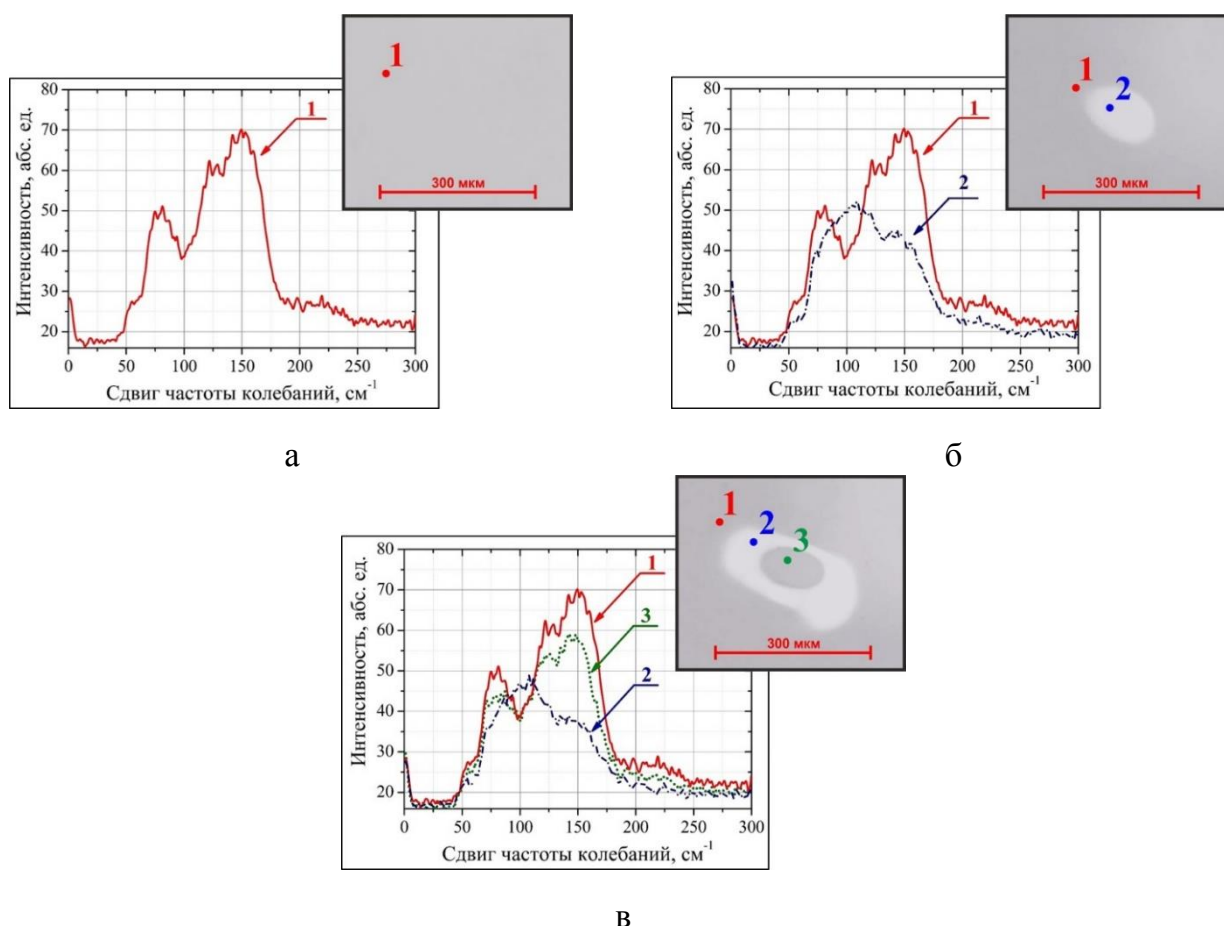


Рисунок 3.15 – Оптические изображения и спектры КРС для: исходной аморфной пленки (а), модифицированной области 3-его типа (б), модифицированной области 4-ого типа (в)

Спектры КРС, снятые в областях 1-ой группы показали, что форма спектров КРС модифицированного материала либо не отличается от формы спектров исходной аморфной пленки, либо отличается, но незначительно (рисунок 3.15, а), следовательно, можно предположить, что данные изменения могут быть связаны с начальной стадией кристаллизацией и/или со структурно-релаксационными процессами, которые происходят в аморфной пленке при лазерном облучении.

Спектры, снятые в областях 2-ой и 3-ей группы представлены на рисунке 3.15 (б). Сопоставление данных спектров КРС с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния, полученными в разделах 3.1 – 3.3, подтвердило, что изменение отражательной способности в модифицированных областях 3-его типа и в центре областей 2-ого типа по сравнению с исходной аморфной пленкой связано с кристаллизацией $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Следует отметить, что КРС-анализ областей 4-ого типа показал, что в центре областей тороидальной формы наблюдается спектр КРС, близкий по форме к спектру аморфной тонкой пленки (рисунок 3.15, в). Можно предположить, что в центре лазерного воздействия, т.е. там, где энергия падающего излучения максимальна, происходит расплавление материала и после прекращения воздействия расплавленная область переходит в твердую фазу с аморфной структурой. Поскольку распределение энергии в световом пучке соответствует Гауссовому, распределение температуры в облучаемой области неравномерно и в направлении от центра к периферии наблюдается ее уменьшение, поэтому получается, что периметр данной области имеет кристаллическую структуру с большим коэффициентом отражения по сравнению с центральной областью и исходной аморфной пленкой, что подтверждается результатами КРС (рисунок 3.15, в). Эффект появления кристаллического периметра должен пропасть, если во время облучения использовать фильтр, формирующий П-образный профиль интенсивности лазерного луча.

Для большей наглядности на рисунке 3.16 (а) приведено сравнение спектров КРС, полученных от исходной аморфной пленки и от центральной части тороидальной области с близким к исходной аморфной структуре коэффициентом отражения, а на рисунке 3.16 (б) представлены спектр отожженной при 180°C тонкой пленки GST225 и спектр модифицированной вследствие нс-лазерного воздействия области с отличным от

исходной аморфной пленки коэффициентом отражения – периферийная часть тороидальной области. Поскольку данные спектры накладываются друг на друга, можно сделать вывод о переходе материала GST225 вследствие лазерного облучения в кристаллическую структуру типа NaCl.

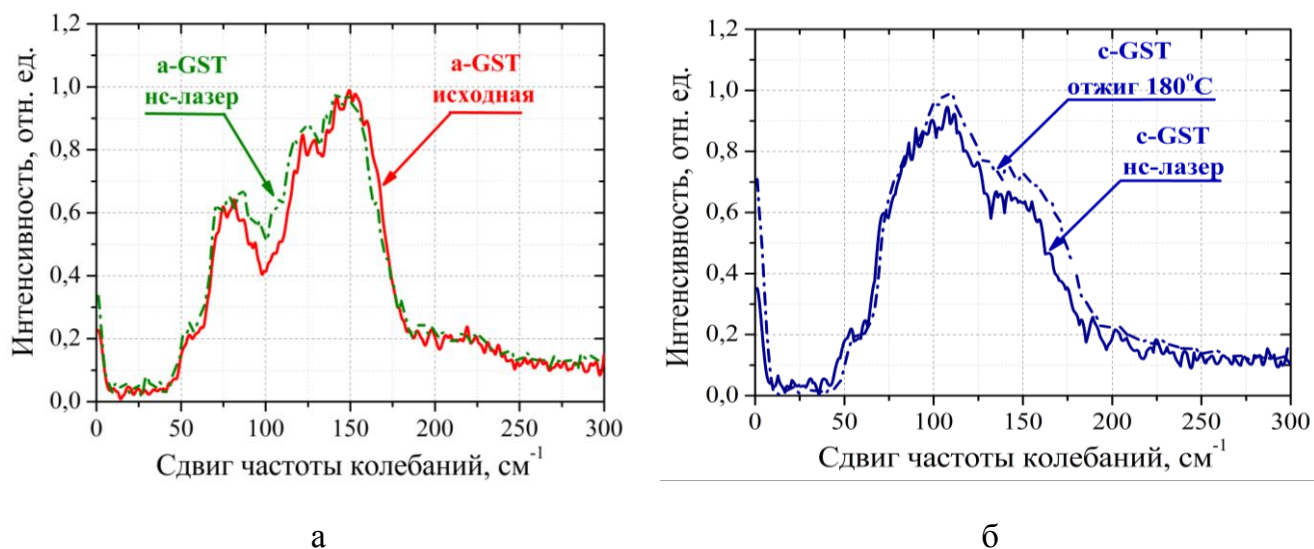


Рисунок 3.16 – Сравнение спектров КРС, облученных нс-лазерным излучением (область тороидальной формы) с исходными аморфными (а) и отожженными (б) пленками

В таблице 3.2 приведены результаты расчетов площади кристаллической области для каждой из облученных областей. По полученным расчетным данным был построен 3D-график зависимости площади кристаллической области от плотности энергии облучения и количества импульсов (рисунок 3.17, а). Результаты показали, что площадь закристаллизованной области увеличивается с увеличением плотности излучения J и числа импульсов (см. рисунок 3.13).

Таблица 3.2 – Результаты расчета площади областей, закристаллизованных импульсным лазерным излучением

№ точки п/п		Площадь закристаллизовавшейся области (пятна белого цвета), мкм ²												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Кол-во импульсов в точке, шт	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	487	749	1449
	2	5135	6750	9791	10037	11362	15164	16578	18624	22848	23536	24579	30178	31326
	3	7167	10075	12291	15662	19062	22067	25802	27661	31364	33280	34814	37363	40040
	4	8740	11312	13668	19191	20455	24297	27827	31649	33609	40133	38130	43543	46067
	5	9179	11746	14886	19898	23155	27166	31095	33299	37160	41033	42311	45667	51315
	6	12092	13290	16193	20042	24643	28250	33463	37807	39481	43835	45395	46745	52126

В отличие от области кристаллизации, явно выраженной закономерности в изменении площади реаморфизированных областей для 4-ой группы не наблюдалось. С ростом числа импульсов N при $J = \text{const}$ площадь реаморфизации может как увеличиваться, так и уменьшаться, вплоть до полного исчезновения (рисунок 3.17, б).

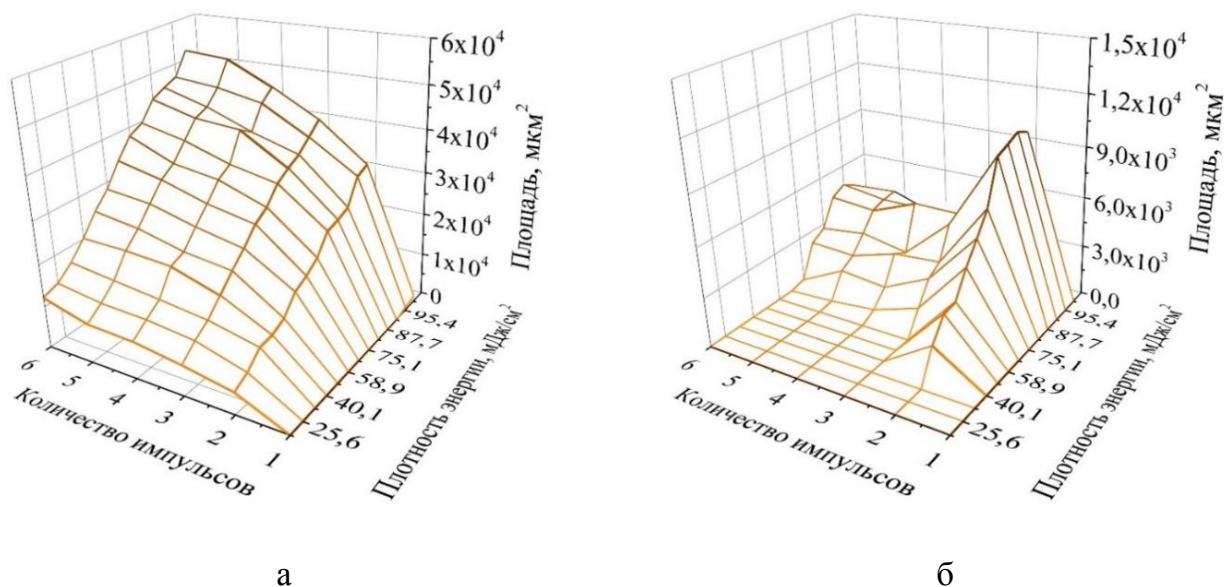


Рисунок 3.17 – 3D-графики зависимости площади кристаллизации (а) и реаморфизации (б) от количества импульсов и величины плотности лазерного излучения

При воздействии лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм в тонком приповерхностном слое $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной $\delta = \alpha^{-1}$ ($\delta \approx 15$ нм, α – коэффициент поглощения) происходит сильное поглощение света. В том случае, когда радиус облучаемой области $r_0 \gg \sqrt{\alpha\tau}$ (выражение справедливо для случая импульсного нагрева), максимальная температура нагрева материала T_{max} под воздействием лазерного излучения будет определяться уравнением (3.1), где q_0 – плотность энергии излучения, τ – длительность импульса, R , α и k – коэффициенты отражения, поглощения и теплопроводности соответственно, T_H – начальная температура пленки:

$$T_{max} = \frac{2q_0(1-R)\sqrt{\alpha\tau}}{k\sqrt{\pi}} + T_H \quad (3.1)$$

В кристаллическом состоянии GST225 обладает более высокими, чем в аморфном состоянии, показателями k и R . Таким образом, согласно формуле (3.1), увеличение площади закристаллизованной области, зафиксированное с увеличением числа импульсов и мощности на рисунке 3.17 (а), приведет к снижению T_{max} , до которой может быть разогрет исследуемый материал в результате облучения, что может привести к уменьшению площади области реаморфизации и даже полному ее исчезновению (см. рисунок 3.17, б). Данная область была исследована более подробно с применением методов АСМ.

На рисунке 3.18 показаны результаты исследования переходной области «аморфное/кристаллическое», образованной вследствие лазерного облучения ($J = 66,2$ мкДж/см², $N = 2$).

АСМ-скан указывает на то, что участки поверхности, расположенные по обе стороны от границы раздела «реаморфизированное состояние – кристаллическое состояние», характеризуются различной морфологией поверхности (рисунок 3.18, б).

Во-первых, среднеквадратичная шероховатость аморфного участка $\text{RMS}_{a\text{-GST}} \approx 0,33$ нм, в то время как величина данного параметра для кристаллической области имеет в два раза большее значение: $\text{RMS}_{c\text{-GST}} \approx 0,7$ нм. Во-вторых, перепад по высоте между кристаллической и аморфной областями составляет $\approx 1-2$ нм (рисунок 3.18, в).

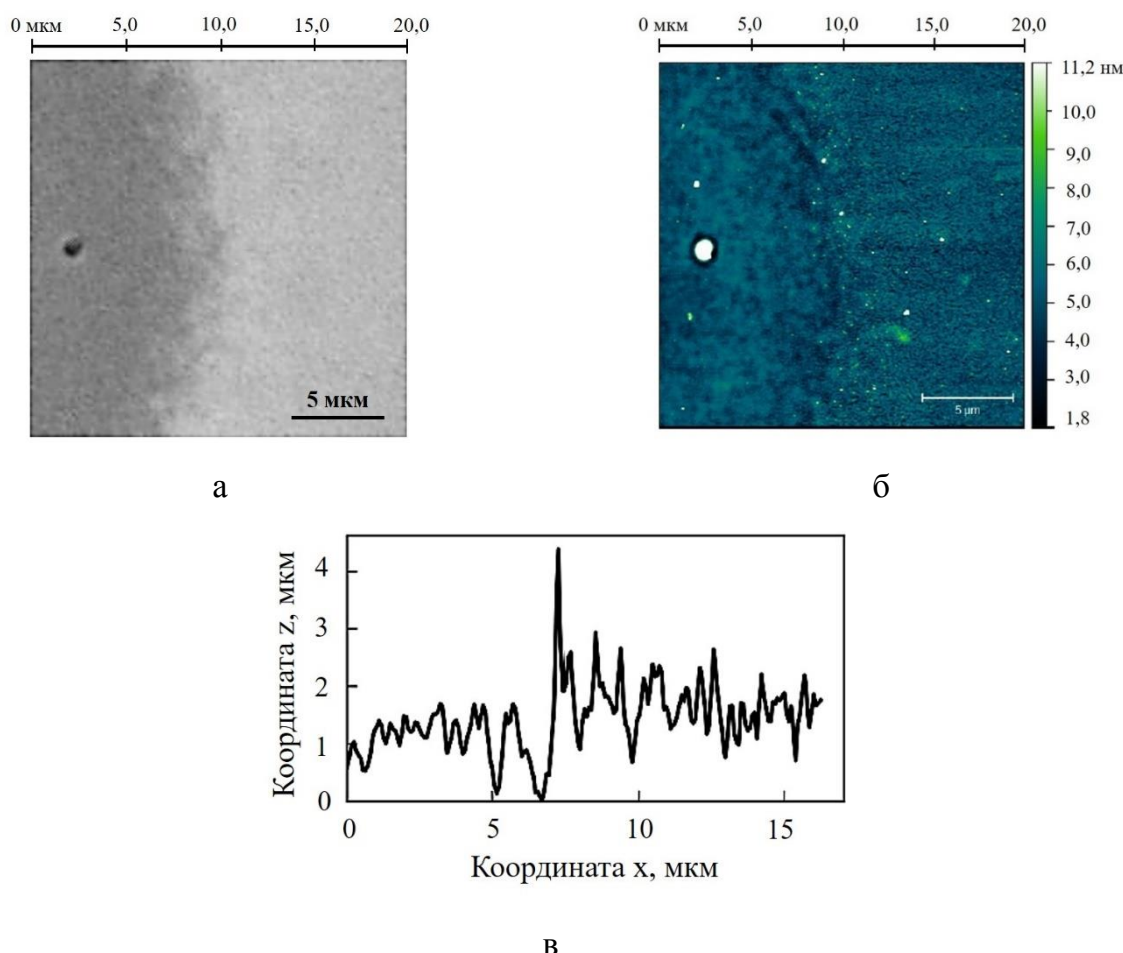


Рисунок 3.18 – Переходная область «аморфное/кристаллическое», образованная вследствие лазерного облучения: оптическое изображение (а); АСМ-скан морфологии поверхности (б) и профиль высоты АСМ (в).

Увеличение шероховатости объясняется увеличением межзеренной границы в процессе роста кристаллической пленки. Объяснить перепад высоты между аморфным и кристаллическим состояниями сложнее. Вероятнее всего часть расплавленного вследствие лазерного воздействия материала испарилась с поверхности. Другое возможное объяснение – закалка расплава вследствие разогрева материала лазерным излучением, однако данное предположение требует экспериментального подтверждения.

Следует отметить, что при исследовании морфологии поверхности переходной области «кристаллическое/исходная аморфная область» подобного изменения обнаружено не было. Данный факт хорошо объясняется формой, которой обладает импульс лазерного воздействия.

3.6 Обсуждение полученных результатов и рекомендации по дальнейшему исследованию влияния лазерного излучения на процессы кристаллизации и аморфизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

В данной работе были проведены исследования, направленные на изучение процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, протекающие под воздействием импульсного лазерного излучения наносекундной длительности

При импульсном лазерном воздействии на тонкие пленки материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ происходит поглощение лазерного излучения, что приводит к повышению температуры облучаемой тонкой пленки. Поскольку материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обладает достаточно высоким показателем поглощения, а используемое в работе лазерное излучение имеет Гауссово распределение энергии, то максимальная температура T_{max} облучаемой тонкой пленки будет достигаться вблизи поверхности и в центре локальной области облучения.

Экспериментальные результаты, полученные в ходе проведения данной исследовательской работы, свидетельствуют о следующем:

– если энергия импульса достаточно высока для того, чтобы максимальная температура вблизи поверхности и в центре локальной области облучения была выше температуры кристаллизации материала $T_{\text{кр}}$, то в облучаемой области начнется процесс образования кристаллической фазы со структурой типа NaCl, причем площадь данной фазы будет зависеть как от величины максимальной температуры, до которой разогреваются облучаемые области, так и от времени, при котором облучаемые области находятся в диапазоне температур $T_{\text{кр}} \leq T \leq T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$;

– если в результате энергетического воздействия $T_{\text{max}} > T_{\text{пл}}$, то начинается процесс плавления, по завершении которого на поверхности появляются области реаморфизации. При дальнейшем увеличении энергии лазерного импульса, а, следовательно, и температуры, появляются области разрушения и начинается процесс абляции материала.

На процессы кристаллизации материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие лазерного воздействия может оказывать влияние не только мощность лазерных импульсов, но

также их длительность (фс- и пс-импульсы), материал подложки, на которой формируются тонкие пленки исследуемого материала, и толщина облучаемых тонких пленок. Изменение перечисленных параметров может отразиться на энергопотреблении и стабильности формирования заданного объема кристаллической или аморфной фазы и положительно сказаться на параметрах формируемых ячеек оптической фазовой памяти.

Установленные энергетические диапазоны кристаллизации и аморфизации показывают возможность осуществления многократной записи и стирания данных в энергонезависимой ячейке оптической фазовой памяти. В целом, полученные в ходе проведения данной научно-исследовательской работы экспериментальные результаты и их обсуждения могут использоваться для оптимизации технологии создания быстродействующих энергонезависимых оптических элементов фазовой памяти. На основе данной технологии в рамках проекта «НТИ «Сенсорика», который реализуется в НИУ «МИЭТ», могут быть спроектированы и внедрены в производство цифровые сенсорные системы. Сенсорные системы с оптическими элементами фазовой памяти обеспечат более высокие скорости обработки и передачи сигнала в передовых сенсорных устройствах.

Выводы по главе 3

1. Методом КРС исследованы исходные аморфные и термически обработанные тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, которые, согласно результатам РФА, имеют кристаллическую структуру fcc-типа. Анализ и расшифровка КРС-спектров выявили, что колебания структурных единиц A_{21g} моды $\text{SbTe}_{3/2}$ и F_2 моды тетраэдров GeTe_4 в аморфном и кристаллическом состояниях не изменяются и находятся около 150 и 220 см^{-1} соответственно, в то время, как колебания A_1 моды тетраэдров GeTe_4 при переходе из a-GST в c-GST смещаются влево со 125 на 105 см^{-1} , что может быть обусловлено подавлением колебаний данных структурных единиц в процессе кристаллизации.

2. Предложена, отработана и апробирована методика проведения совместных исследований температурных зависимостей спектров КРС и удельного сопротивления в «in-situ»-режиме изменения температуры с целью исследования динамики процессов кристаллизации аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

3. Установлено, что в процессе нагрева с выходом на изотермический режим происходит постепенное изменение интенсивности и формы спектров в целом. Фазовый переход сопровождается изменением удельного сопротивления с 300 до 0,1 Ом·см, а температурные диапазоны кристаллизации, определённые по температурным зависимостям КРС и удельного сопротивления, лежат в интервалах 160 ÷ 210°C и 160 ÷ 180°C соответственно.

4. Сделан вывод, согласно которому несовпадение интервалов изменения удельного сопротивления и изменения спектров КРС свидетельствует о многостадийности процесса кристаллизации. Предложено качественное объяснение многостадийности кристаллизации в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие термического нагрева.

5. Исследовано влияние импульсного лазерного излучения длительностью $\tau = 16$ нс с длиной волны $\lambda = 532$ нм на структуру и морфологию поверхности тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Результаты показали, что при воздействии излучением в энергетическом интервале $12,22 < J_{\text{max}} < 14,62$ мкДж происходит кристаллизация аморфного материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: изменение структуры вследствие облучения подтверждается изменением формы, интенсивности и положения

максимумов пиков спектров КРС и изменением коэффициентов отражения исследуемой тонкой пленки. Изучение поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методами РЭМ, профилометрии и EDX-спектроскопии после облучения $J_{\max} \geq 14,62$ мкДж установили, что данный режим облучения приводит к абляции тонкой пленки и испарению $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с подложки.

6. Установлено, что воздействие на тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ серией единичных импульсов $N = 2 \div 6$ и плотностью энергии $J = 40,1 \div 90,4$ мДж/см² способствует протеканию фазовых превращений «аморфное \leftrightarrow кристаллическое». В результате такого воздействия на поверхности пленки образуются области тороидальной формы с аморфной структурой в центре и кристаллической по краям. С ростом N и J площадь закристаллизованной области увеличивается, а область реаморфизации с ростом числа импульсов при $J = \text{const}$ может как увеличиваться, так и уменьшаться, вплоть до полного исчезновения.

7. Предложены рекомендации к проведению дальнейшего изучения процессов кристаллизации и аморфизации тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие воздействия импульсным лазерным излучением

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В работе рассмотрены современные и перспективные виды оптической памяти (голографическая, флуоресцентная и память на основе фазовых переходов) и проанализированы основные особенности применения оптических технологий в процессах хранения, обработки и записи информации, их достоинства и недостатки.

2. На основе тонких пленок материала фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ создаются и разрабатываются различные интегральные оптические устройства. В данной работе рассмотрено применение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в качестве активного слоя энергонезависимого оптического элемента памяти в таких устройствах интегральной оптики, как плазмонные и оптические тонкопленочные волноводы и кольцевые микрорезонаторы.

3. В тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под воздействием низкоэнергетического лазерного излучения протекают фазовые превращения, которые сопровождаются существенным изменением оптических и электрических свойств. В данной работе большое внимание уделялось исследованию процессов кристаллизации и аморфизации, инициированных импульсным лазерным излучением, и влиянию данного излучения на изменение отражательной способности исследуемого материала.

4. Исходные аморфные и термически обработанные (fcc-структура) тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ исследовались методом КРС. Анализ и расшифровка КРС-спектров позволили выявить 5 пиков, которые соответствуют колебаниям основных структурных единиц: GeTe_4 и Sb_2Te_3 . Установлено, что при переходе из аморфного состояния в кристаллическое колебания структурных единиц A_{1g}^2 моды $\text{SbTe}_{3/2}$ ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$) и F_2 моды тетраэдров GeTe_4 ($\sim 220 \text{ см}^{-1}$) не изменяют своего положения, в то время, как колебания A_1 моды тетраэдров GeTe_4 , сдвигаются влево (в аморфной пленке: $\sim 125 \text{ см}^{-1}$; в кристаллической: $\sim 105 \text{ см}^{-1}$), что связано с подавлением колебаний тетраэдров GeTe_4 в процессе формирования кристаллической структуры. Экспериментальные спектры исходных аморфных пленок идентичны спектрам, опубликованным в литературных источниках.

5. На основании результатов сравнения температурных зависимостей удельного сопротивления и спектров КРС тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ сформулированы особенности процессов кристаллизации аморфных пленок вследствие термообработки. Установлено, что фазовый переход сопровождается изменением удельного

сопротивления с 300 до 0,1 Ом·см, а температурные диапазоны кристаллизации, определённые по температурным зависимостям КРС и удельного сопротивления, лежат в интервалах $160 \div 210^\circ\text{C}$ и $160 \div 180^\circ\text{C}$ соответственно

6. Сделан вывод, согласно которому несовпадение интервалов изменения удельного сопротивления и изменения спектров КРС свидетельствует о многостадийности процесса кристаллизации.

7. Предложено качественное объяснение многостадийности кристаллизации в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие термического нагрева. Предполагается, что во время процесса кристаллизации тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ вследствие термообработки при достижении температуры кристаллизации зародышеобразование может происходить в объеме пленки и/или на границе раздела «пленка-подложка»

8. Воздействие на поверхность тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ импульсным лазерным излучением длительностью $\tau = 16$ нс с длиной волны $\lambda = 532$ нм и энергией $12,22 < J_{\text{max}} < 14,62$ мкДж приводит к изменению коэффициента отражения исследуемой тонкой пленки. Изучение поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после облучения $J_{\text{max}} \geq 14,62$ мкДж методами профилометрии и РЭМ совместно с EDX-картированием выявили, что данный режим облучения приводит к абляции тонкой пленки и испарению $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с подложки.

9. Воздействие импульсным лазерным излучением в диапазоне от $12,22 < J_{\text{max}} < 14,62$ мкДж приводит к кристаллизации аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Данное заключение сделано на основании результатов сравнения формы спектров КРС, полученных от облученных областей с отличным от исходной аморфной пленки коэффициентом отражения со спектрами, полученными от термически обработанных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Воздействие серией единичных импульсов ($N = 2 \div 6$) с плотностью энергии $J = 40,1 \div 90,4$ мДж/см² инициирует фазовые превращения из кристаллического состояния в аморфное. В результате такого воздействия на поверхности пленки образуются области тороидальной формы с аморфной структурой в центре и кристаллической по краям.

10. С ростом количества импульсов N и плотности энергии J площадь закристаллизованной области закономерно увеличивается, в то время, как область реаморфизации уменьшаться, вплоть до полного исчезновения. Исходя из полученных данных, выдвинуто предположение, что вследствие локального термического разогрева

в центре облучения, где энергия падающего излучения максимальна, происходит плавление материала, который после прекращения лазерного воздействия быстро переходит в твердую фазу с аморфной структурой. Данное предположение подтверждается результатами спектроскопии КРС и АСМ.

11. Результаты, полученные и проанализированные в данной научно-исследовательской работе, носят не только научный, но и прикладной характер и могут быть использованы для оптимизации технологии создания элементов оптической фазовой памяти в интегральных оптических устройствах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена в Научном исследовательском университете «МИЭТ» на научно-исследовательском оборудовании лабораторий институтов Перспективных Материалов и Технологий (ПМТ) и Биомедицинских Систем (БМС)

*Автор дипломной работы благодарен за помощь в получении исходных экспериментальных данных: **Воробьеву Ю.В.** (РГРТУ) и **Волковой А.В.** (НИУ «МИЭТ») за проведение АСМ-измерений, **Бойцовой О.В.** (МГУ им. Ломоносова) за помощь в проведении и расшифровке РФА-дифрактограмм, **Зыбиной Ю.С.** (ЦКП НИУ «МИЭТ») за проведение электронно-микроскопических исследований – РЭМ и EDX-картирование, **Дроновой Д.А.** (НИУ «МИЭТ») за проведение измерений методом профилометрии, **Якубову А.О.** (НИУ «МИЭТ», институт ПМТ) за помощь в проведении процессов осаждения исследуемых тонких пленок, **Полохину А.А** и **Федоровой Ю.О.** (НИУ «МИЭТ», институт БМС). за помощь в проведении КРС-измерений, **Савельеву М.С.** за помощь в облучении исследуемых тонких пленок (НИУ «МИЭТ», институт БМС).*

*Искренняя благодарность выражается д.х.н., профессору ИОНХ РАН, **Козюхину Сергею Александровичу** за проведение консультаций и помощь в организации сторонних исследований.*

*Автор выражает особую признательность к.т.н., доценту института ПМТ НИУ «МИЭТ», **Лазаренко Петру Ивановичу** за неравнодушие и постоянную и разностороннюю помощь при обсуждении и анализе экспериментальных результатов.*

*Особая благодарность выражается д.т.н., профессору института ПМТ НИУ «МИЭТ», **Шерченкову Алексею Анатольевичу** за наставление и неоднократное обсуждение различных вопросов, связанных с написанием выпускной квалификационной работы.*

*Глубокая признательность выражается научному руководителю, к.х.н., доценту института ПМТ, **Михайловой Марии Сергеевне** за моральную поддержку и научное руководство.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Инфоportal AboutBata.ru. Объем данных мира. – 2017. – [Электронный ресурс]. URL: <http://aboutdata.ru/2017/04/27/volume-of-data-by-2025/> (дата обращения: 20.02.2019).
2. Степаненко С. А. Фотонный компьютер: структура и алгоритмы, оценки параметров // Научно-технический журнал «Фотоника». – 2017. – [Электронный ресурс]. URL: <http://www.photonics.su/journal/article/6365> (дата обращения: 20.02.2019).
3. Sun Ch., Mark T. Wade, Y. Lee and et.al. Single-chip microprocessor that communicates directly using light // Nature. – 2015. – Vol 528. – P.534-544. DOI:10.1038/nature16454
4. Xinxing Sun M. Sc. Phase Transformations and Switching of Chalcogenide Phase-change Material Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. PhD dissertation // China. – 2017. – P. 177.
5. Харинцев С.С. Оптические методы хранения информации // С.С. Харинцев – Казань: Казанский университет, 2016. – 74 с.
6. Вениаминов А.В., Михайлов В.Н. Оптические системы записи, хранения и отображения информации. Учебное пособие. Изд.1. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 94 с.
7. Голографическая память – шаг за суперпарамагнитный предел. – 2015. – [Электронный ресурс]. URL: <https://studfiles.net/preview/3580838/page:2/> (дата обращения: 15.03.2019).
8. Прокофьев Н. Многослойные оптические диски: накануне революции // Интернет-газета «Компьютер ПРЕСС». – 2001. – [Электронный ресурс]. URL: <https://compress.ru/article.aspx?id=11996> (дата обращения: 24.03.2019).
9. Многослойные оптические диски FMD. – 2015. – [Электронный ресурс]. URL: <https://studfiles.net/preview/2692200/page:4/> (дата обращения: 19.03.2019).
10. Шерченков А.А., Лазаренко П.И., Бабич А.В., Тимошенко С.П. Фазовая память: современное состояние и перспективы использования: учебно-методическое пособие. – М.: МЭИТ, 2016. – 136 с.: ил.
11. DVD Questions & Answers: CD/DVD Supplies&Services. – 2018. [Электронный ресурс]. URL:http://www.ccssinc.net/index.php?main_page=dvd_questions_answers/ (дата обращения: 28.03.2019).

12. Miyagawa N. Overview of Blu-Ray Disc™ recordable/rewritable media technology // *Front Optoelectron.* – 2014. – Vol. 7. – №4. – P. 409-424. DOI 10.1007/s12200-014-0413-7
13. Инфоportal «Hugh's News». What is Blu-ray Disc? – 2016. – [Электронный ресурс]. URL: <http://www.hughsnews.ca/faqs/authoritative-blu-ray-disc-bd-faq/3-general-information> (дата обращения: 02.04.2019).
14. White Paper Blu-ray Disc™ Format: Blu-ray Disc Association, Universal City, CA 91608 U.S.A. – 2010. – P. 42.
15. Сергиенко А.Б. Цифровая модуляция // VI Всероссийская конференция «Технологии разработки и отладки сложных технических систем». – 2019. – [Электронный ресурс]. URL: <http://matlab.exponenta.ru/communication/book4/index.php> (дата обращения: 30.03.2019).
16. Глущенко А.Г., Глущенко Е.П. Материалы и технологии интегральной оптики инфокоммуникационных систем. Конспект лекций. Самара: ФГОУВПО ПГУТИ, 2011. – 269 с.
17. Guo P., Sarangan A.M and Agha I. A Review of Germanium-Antimony-Telluride Phase Change Materials for Non-Volatile Memories and Optical Modulators // *Appl. Sci.* – 2019. – Vol. 9. – P. 530.
18. Wuttig M. et al. Phase-change materials for non-volatile photonic applications // *Nature photonics.* – 2017. – Vol. 126. – P. 465 – 476. DOI: 10.1038/NPHOTON.2017.126
19. Ríos C. et al. Integrated all-photonic non-volatile multi-level memory // *Nature photonics.* – 2015. – Vol. 182. – P. 9. DOI: 10.1038/NPHOTON.2015.182
20. Казанский Н.Л., Серафимович П.Г., Хонина С.Н. Оптический нанорезонатор в пересечении гребенчатых фотоннокристаллических волноводов // *Компьютерная оптика.* – 2011. – Т. 35. – №4. – С. 4.
21. Photon Design. Optical Ring Resonator – 2010. – [Электронный ресурс]. URL: https://www.photond.com/products/fimmprop/fimmprop_applications_01.htm (дата обращения: 18.04.2019).
22. Rudé M. et al. Optical switching at 1.55μm in silicon racetrack resonators using phase change materials // *Applied Physics Letters.* – 2013. – Vol.103. – P.141119. DOI: 10.1063/1.4824714

23. Pernice W.H.P., Bhaskaran H. Photonic non-volatile memories using phase change materials // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol.101. – P.171101. DOI: 10.1063/1.4758996
24. Никоноров Н.В., Шандаров С.М. Волноводная фотоника. Уч. пособ. // ИТМО. СПб. – 2018. – С. 142.
25. Стерликова Н. С. Высокодобротные плазмонные резонаторы для инжекционных нанолазеров: дис. Магистра: 03.04.01 // МФТИ. – 2016 г. – С. 49.
26. Rudé M. et al. Active Control of Surface Plasmon Waveguides with a Phase Change Material // *ACS Photonics*. – 2015. – Vol.2. – P. 669-674. DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00050
27. Lazarenko P.I., Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Babich A.V., Timoshenkov S.P., Gromov D.G., Zabolotskaya A.V., Kozik V.V. Electrophysical properties of Ge–Sb–Te thin films for phase change memory devices // *Russian Physics Journal*. – 2017. – Vol. 59. – №9. – P. 1417-1424. DOI: 10.1007/s11182-017-0925-x
28. Лазаренко П. И. Технология получения и электрофизические свойства тонких пленок материалов системы Ge-Sb-Te, предназначенных для устройств фазовой памяти: дис. к. т. н.: 05.27.06 / Лазаренко Петр Иванович. – М., 2014. – 181 с.
29. Козюхин С.А., Шерченков А.А. Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». – 2009. – № 4. – С. 9.
30. Kolobov A.V. Vacancy-mediated three-center four-electron bonds in GeTe-Sb₂Te₃ phase-change memory alloys / A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, R. Ovshinsky. // *Phys. Rev. B*. – 2013. – Vol. 87. - P. 206. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165206
31. Hirata A, T. Ichitsubo, Guan P. F., Fujita T. and Chen M. W. Distortion of Local Atomic Structures in Amorphous Ge-Sb-Te Phase Change Materials // *Phys. Rev. Lett.* – 2018. – Vol. 120. – P. 205502. DOI:10.1103/physrevlett.120.205502
32. Kolobov A.V. Local structure of crystallized GeTe films // A.V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, T. Uruga. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – P. 382. DOI: 10.1063/1.1539926
33. Paesler M.A. Bond constraint theory and EXAFS studies of local bonding structures of Ge₂Sb₂Te₄, Ge₂Sb₂Te₅ and Ge₂Sb₂Te₇ // *Journal of optoelectronics and advanced materials*– 2007. – Vol.9. – №10. – P.2996-3001.

34. Boy L., Ting S., Song-Lin F., Bomy C. Raman spectra and XPS studies of phase changes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films // *Chinese Physics*. – 2004. – Vol. 13. – №11.– P. 1947-1950. DOI:10.1088/1009-1963/13/11/033
35. Andrikopoulos K.S., Yannopoulos S.N., Kolobov A.V., Fons P., Tominaga J. Raman scattering study of GeTe and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change materials // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2007. – Vol. 68. – P. 1074-1078. DOI:10.1016/j.jpics.2007.02.027
36. Nemeč P., Moreac A., Nazabal V., Pavlišta M., Příklad J., Frumar M. Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: An ellipsometry and Raman scattering spectroscopy study // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106. – P. 103509. DOI: 10.1063/1.3259435
37. Sosso G.C., Caravati S., Mazzarello R., Bernasconi M. Raman spectra of cubic and amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ from first principles // *Physical Review*. – 2011. – Vol. 83. – P. 134201. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.134201
38. Carria E., Mio A. M., Gibilisco S., Miritello M., D’Acapito F., Grimaldi M. G., Rimini E. Polymorphism of Amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Probed by EXAFS and Raman Spectroscopy // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2011. – Vol. 14. - №12. – P. 480-482. DOI: 10.1149/2.019112esl
39. Avachev A.P., Vikhrov S.P., Vishnyakov N.V., Kozyukhin S.A., Mitrofanov K.V., Terukov, E.I. Phase transitions in thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ chalcogenide films according to Raman spectroscopy data // *Semiconductors*. – 2012. – Vol. 46. - №5. – P. 591-594. DOI: 10.1134/S1063782612050041
40. Nemeč P., Nazabal V., Moreac A., Gutwirth J., Benes L., Frumar M. Amorphous and crystallized Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: Local structure using Raman scattering spectroscopy // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 136. – P. 935-941. DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.08.024
41. Kozyukhin S., Veres M., Nguyen H.P., Ingram A., Kudoyarova V. Structural changes in doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films studied by Raman spectroscopy // *Physics Procedia*. – 2013. – Vol. 44. – P. 89-90. DOI: 10.1016/j.phpro.2013.04.011
42. Bouška M., Pechev S., Simon Q., Boidin R., Nazabal V., Gutwirth J., Baudet E., Němeč P. Pulsed laser deposited GeTe-rich $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ thin films // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – №1. – P. 26552. DOI:10.1038/srep26552
43. Kozyukhin S., Vorobyov Yu., Sherchenkov A., Babich A., Vishnyakov N., Boytsova O. Isothermal crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphous thin films and estimation of

information reliability of PCM cells // *Physica Status solidi A*. – 2016. – Vol. 2013. – №7. – P. 1831-1838. DOI 10.1002/pssa.201532930

44. Wei, T., Wei, J., Zhang, K., Zhao, H., & Zhang, L. Grayscale image recording on Ge₂Sb₂Te₅ thin films through laser-induced structural evolution // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – №1. – P. 42712. DOI:10.1038/srep42712

45. Нгуен Х.Ф. Оптические свойства тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ и влияние на них легирующих примесей: дис. к. ф.-м. н.: 01.04.10/ Нгуен Хуи Фук. – М., 2014. – 171 с.

46. Wang, X. Proposal of a grating-based optical reflection switch using phase change materials / X. Wang, M. Kuwahara, K. Awazu, P. Fons, J. Tominaga, Y. Ohki // *Optics express*. – 2009. – Vol. 17. – № 19. – P. 16947-16956. DOI:10.1364/oe.17.016947

47. Sherchenkov A.A., Lazarenko P.I., Sybina Y.S., Prihodko A.S., Yakubov A.O. Correlation between the structural transformations and physical properties in Ge₂Sb₂Te₅ thin films // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus)*. – 2017. – P. 1197-1200. DOI:10.1109/eiconrus.2017.7910775

48. Friedrich I., Weidenhof V., Njoroge W., Franz P., Wuttig M. Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – №9. – P.4130-4134. DOI:10.1063/1.373041

49. Liu Y., Aziz M.M, Shalini A., Wright C.D. and Hicken R.J. Crystallization of Ge₂Sb₂Te₅ films by amplified femtosecond optical pulses // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – №12. – P. 123526. DOI: 10.1063/1.4770359

50. Katsumata Y., Morita T., Morimoto Y., Shintani T., Saiki T. Self-organization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol.105. – №3. – P. 031907. DOI: 10.1063/1.4890862

51. Sun X., Ehrhardt M., Lotnyk A., Lorenz P., Thelander E., Gerlach J.W., Smausz T., Decker U., Rauschenbach B. Crystallization of Ge₂Sb₂Te₅ thin films by nano- and femtosecond single laser pulse irradiation // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – №1– P. 8. DOI: 10.1038/srep28246

52. Søren H. Møller, Emil H. Eriksen, Peter L. Tønning, Pia B. Jensen, Jacques Chevallier, Peter Balling. Femtosecond-laser-induced modifications of Ge₂Sb₂Te₅ thin films: permanent optical change without amorphization // *Appl. Serf. Science*. – 2019. – P. 47. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.01.070

53. Официальный сайт научно-исследовательского института точного машиностроения «НИИТМ» – [Электронный ресурс]. URL: <http://niitm.ru/> (дата обращения: 07.04.2019).
54. Якубов А. Исследование электрофизических свойств тонких пленок материалов фазовой памяти на основе соединений на квазибинарном разрезе GeTe-Sb₂Te₃: дисс. магистра: 11.04.04 / Якубов А.О. – М. – 2016. – 70 с.
55. Linkam Scientific Instruments. THMS600/HFS600: USER GUIDE, version 1.05.1109. Surrey, UK, 2014. – P.48.
56. Lazarenko P., Savelyev M., Sherchenkov A., Gerasimenko A., Kozyukhin S., Glukhenkaya V., Polokhin A., Shaman Y., Vinogradov A.: Peculiarities of crystallization process for Ge₂Sb₂Te₅ thin films by nanosecond single laser pulse // Chalcogenide Letters. – 2018. – Vol. 15. – P. 25-33.
57. Babich. A., Sherchenkov A., Kozyukhin S., Lazarenko P., Timoshenkov S., Boytsova O. Investigation of the crystallization kinetics in Ge-Sb-Te-Bi and Ge-Sb-Te-In phase-change memory materials // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2016. – Vol. 18. – №3-4. – P. 235-239.
58. Sherchenkov, A.A. Transformations in phase-change memory material during thermal cycling / A.A. Sherchenkov, S.A. Kozyukhin, E.V. Gorshkova // Journal of Optoelectronics And Advanced Materials. – 2009. – Vol. 11. – №.1. – P. 26 – 33.
59. Friedrich, I. Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements. / I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig. // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – № 9. – P. 4130-4134.
60. Лазаренко П.И., Воробьев Ю.В., Федянина М.Е., Шерченков А.А., Козюхин С.А., Якубов А.О., Кукин А.В, Зыбина Ю.С., Сагунова И.В. Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок материалов фазовой памяти // Перспективные материалы. – 2019/ (unpublished yet).
61. Behera J.K., Zhou X., Tominaga J., Simpson R.E. Laser switching and characterisation of chalcogenides: systems, measurements, and applicability to photonics [Invited] // Optical Materials express. – 2017. – Vol. 7. – №10. – P. 3741. DOI:10.1364/ome.7.003741

ПРИЛОЖЕНИЯ

PECULIARITIES OF CRYSTALLIZATION PROCESS FOR Ge₂Sb₂Te₅ THIN FILMS BY NANOSECOND SINGLE LASER PULSE

P. LAZARENKO^{a,*}, M. SAVELYEV^a, A. SHERCHENKOV^a,
 A. GERASIMENKO^a, S. KOZYUKHIN^{b,c}, V. GLUKHENKAYA^a,
 A. POLOKHIN^a, Y. SHAMAN^a, A. VINOGRADOV^a

^a*National Research University of Electronic Technology, Zelenograd 124498, Russia*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow 119991, Russia*

^c*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia*

Influence of nanosecond single laser irradiation on the surface morphology and structural transformation of the amorphous Ge₂Sb₂Te₅ thin films was investigated. The destructions of the Ge₂Sb₂Te₅ thin film after single ns pulse laser irradiation with fluence > 99.1 mJ/cm² were observed. The laser irradiation with fluence in the range from 74 to 77 mJ/cm² leads to crystallization of amorphous phase. Structure of as-deposited, annealed at 180 °C and irradiated thin films were examined by Raman spectroscopy. The intensity and shape of Raman spectra for irradiated (77 mJ/cm²) and annealed Ge₂Sb₂Te₅ thin films are close to each other and correspond to fcc. However, the difference between the Raman spectra of thin film after nanosecond single laser irradiation and literature data for continuous-wave laser were observed.

(Received October 2, 2017; Accepted January 9, 2018)

Keywords: Ge₂Sb₂Te₅, Phase change material, Thin film, Laser irradiation, Crystallization

1. Introduction

At this moment, the non-volatile memory devices based on a flash technology are the most widespread among users of the electronic equipment. However, flash memory devices have the low data recording rate, insufficient number of the data recording cycles, low radiation resistance [1]. In this connection chalcogenide semiconductors on the basis of the Ge-Sb-Te system materials are actively investigated nowadays due to their successful commercial application in optical disks (DVD-R/RW, DVD+R/RW and Blu-Ray), and perspectives of their utilization in the electrical non-volatile phase change memory (PCM) devices [2]. However, despite a significant increase of the data recording rate for electric PCM compared to the flash memory, the problem of further increasing the speed of the memory integrated circuits remains actual. The next step on the way of increasing operation rate of electronic devices is introduction of the optical interconnects to the Si integrated microcircuits [3]. Application of the optical interconnections will significantly improve the performance of computers by reducing the delays due to the electrical storage and data processing operations.

A sufficient change in the optical properties of the chalcogenide semiconductor films during phase transformations can be used as the operation principle for fully optical devices including memory ones. Crystallization of the amorphous Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) thin films under the laser irradiation with nano- and femtosecond duration was demonstrated in the works [4,5]. Short switching time for Ge-Sb-Te thin films by laser beam with a significant change in their optical properties and preservation of the several states including metastable for tens of years [2] open wide perspectives for the application of these materials in the optoelectronic converters (Mach-Zehnder modulators [6]) and fully optical devices [7,8], including high-rate optical memory [9].

*Corresponding author: aka.jum@gmail.com

2 Topical issue on: Recent progress in glass science and technology
 3 - edited by X.H. Zhang, L. Cormier, Gérald Lelong, Matthieu Lancry,
 4 Wilfried Blanc and D. Neuville

5 REGULAR ARTICLE

6 Laser-induced modification of amorphous GST225 phase change 7 materials

8 Sergey A. Kozyukhin^{1,2}, Petr I. Lazarenko^{3,*}, Yuri V. Vorobyov⁴, Mikhail S. Savelyev³, Alexander A. Polokhin³,
 9 Victoria B. Glukhenkaya³, Alexey A. Sherchenkov³, and Alexander Yu Gerasimenko³

10 ¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 119991 Moscow, Russia

11 ² National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

12 ³ National Research University of Electronic Technology, 124498 Zelenograd, Russia

13 ⁴ Ryazan State Radio Engineering University, 390005 Ryazan, Russia

14
 15 Received: 14 September 2018 / Accepted: 28 January 2019

16
 17 **Abstract.** In this paper, we have studied the crystallization behavior of amorphous GST225 thin films upon
 18 irradiation with nanosecond laser pulses. Crystalline and melt-quenched amorphous regions were produced by
 19 laser single or multipulses, and were characterized by the optical microscopy and by the micro-
 20 Raman spectroscopy. Transition region between the amorphous and crystalline parts of the laser-modified area
 21 were investigated by atomic force microscopy. Using irradiation by single laser pulses with varying fluence, it
 22 was verified that crystallization was possible if the fluence is more than 90,4 mJ/cm².
 23

24 **Keywords:** phase change material / GST225 / nanosecond pulse laser / crystallization / reamorphization

25 1 Introduction

26 Since the 1980s, there has been great interest in chalcogenide
 27 materials, such as GeSbTe (GST) or AgInSbTe alloys, for a
 28 range of data-storage applications. Te-based chalcogenides
 29 are widely used as phase change media for rewritable optical
 30 discs (DVD-R/RW and Blu-Ray) and nonvolatile electronic
 31 memory (PCRAM) due to the large difference of their optical
 32 and/or electrical properties between the crystalline and
 33 amorphous phases, high thermal stability, and fast crystal-
 34 lization speed [1–4]. In electrical phase-change memories,
 35 data are written or erased by resistive heating caused by a
 36 pulse of electrical current injected into the phase-change
 37 layer; in this case, readout relies on sensing the different
 38 electrical resistivities of the two phases. In optical recording
 39 systems, the amorphous phase is obtained by laser-induced
 40 melting and rapid quenching, while recovery to the
 41 crystalline phase is achieved by a laser thermal annealing
 42 process.

43 So, in this paper, we investigated the phase transition
 44 induced in GST225 amorphous thin films by single and
 45 multiple nanosecond (*ns*) optical pulses. By continuously
 46 varying the laser fluence, we also investigate crystallization
 47 directly from the amorphous phase and the phase
 48 transition from the molten phase also. The use of *ns*

pulses of laser fluence in the range from 18,2 mJ/cm² to 49
 103,9 mJ/cm² allowed experiments to be performed with 50
 focused marks that are some tens of microns in diameter 51
 that provide a wealth of information about the crystalliza- 52
 tion process. 53

54 2 Materials and methods

Thin films of the Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) composition were 55
 prepared by magnetron sputtering at room temperature. 56
 The pressure of Ar during the process was 5 · 10⁻³ Torr, the 57
 sputtering power was 100 W. The films were deposited on 58
 Si substrates (100) after their thermal oxidation. The 59
 thicknesses of thin films were controlled by a stylus 60
 profilometer (Alpha-Step D-120), and were about of 61
h = 130 nm. Scanning electron microscope (SEM Philips 62
 XL40) with EDXR spectrometer was used for the 63
 microanalysis of the deposited thin films. EDX results 64
 showed that the composition of as-deposited thin films was 65
 close to that of Ge₂Sb₂Te₅. The uniform distribution of 66
 composition across the thin film thickness was determined 67
 by Auger spectroscopy (Perkin Elmer PHI-660). According 68
 to the X-ray diffraction (XRD, Rigaku Smart Lab, step 69
 Δθ = 0.001°, scanning speed 1° per minute, λ (CuKα₁) = 70
 0.15406 nm) as-deposited films were amorphous. Influence 71
 of the power of laser irradiation on the crystallization 72
 process in the GST225 films was studied with an optical 73
 scheme based on the nanosecond pulsed laser (Fig. 1). 74

* e-mail: lpi@org.miet.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ В



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ "МЭИ"

ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ
МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА,
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА
И ЭНЕРГЕТИКА**

ПОЧЕТНЫЙ ДИПЛОМ

I степени

*Вручается студентке В. Б. Гурженковой
за выступление на конференции с докладом*

*"Влияние магнитного неклассического лазерного
излучения на дифракцию поверхности в диэлектрике
и полупроводнике $Be_2S_2Te_4$ "*

Ректор НИУ "МЭИ"

Н. Д. Роголев

Н.Д.Роголев

Председатель секции



МОСКВА

2018 год



ПРИЛОЖЕНИЕ Г



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ "МЭИ"

ДВАДЦАТЬ ПЯТАЯ
МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА,
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА
И ЭНЕРГЕТИКА**

**ПОЧЕТНЫЙ
ДИПЛОМ**

I степени

награждается

Глухенькая В.Б.

Ректор НИУ "МЭИ"

Н.Д.Рогалев

Председатель секции _____

МОСКВА 2019 год



ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

ДИПЛОМ

26-я Всероссийская межвузовская
научно-техническая конференция студентов и аспирантов
"Микроэлектроника и информатика - 2019"

Награждается

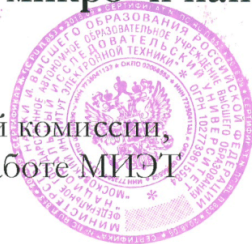
ГЛУХЕНЬКАЯ Виктория Борисовна

магистрантка МИЭТ (ЭН-27М)

занявшая 1-е место

в конкурсе работ студентов по секции
"Материалы микро- и нанoeлектроники"

Председатель конкурсной комиссии,
проректор по научной работе МИЭТ



С.А. Гаврилов



Москва, апрель 2019 года

