

УДК 544.032.65

## МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ АМОРФНЫХ ТЕЛЛУРИДНЫХ ПЛЕНОК ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2025 г. П. А. Смирнов<sup>1, 2, 3, \*</sup>, Я. С. Лебедева<sup>1</sup>, К. Г. Никитин<sup>1</sup>,  
Д. О. Кузовков<sup>1, 2, 3</sup>, М. Е. Федянина<sup>1</sup>, С. А. Козюхин<sup>4</sup>,  
И. А. Будаговский<sup>2</sup>, М. П. Смаев<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”,  
пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук,  
Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия,

<sup>3</sup>ООО НПЦ “Лазеры и аппаратура ТМ”, проезд 4922, 4, стр.4,  
Зеленоград, Москва, 124498 Россия

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: petrsmirnov2009@gmail.com

\*\*e-mail: smayev@lebedev.ru

Поступила в редакцию 26.11.2024 г.

После доработки 21.12.2024 г.

Принята к публикации 23.12.2024 г.

Лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры (ЛИППС) из чередующихся линий аморфной и кристаллической фаз в тонкопленочных халькогенидных фазопеременных материалах перспективны для приложений в перестраиваемых энергонезависимых фотонных устройствах. В работе рассмотрена фемтосекундная модификация аморфных пленок халькогенидных соединений  $Ge_2Sb_2Te_5$ ,  $GeTe$  и  $Sb_2Te_3$ . Анализ закристаллизованных областей и областей формирования ЛИППС проводили с помощью эллипсометрии, оптической и атомно-силовой микроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. В узком диапазоне плотностей энергий фемтосекундных импульсов в пленках  $GeTe$  и  $Ge_2Sb_2Te_5$  записаны аморфно-кристаллические ЛИППС, в то время как в  $Sb_2Te_3$  двухфазные периодические структуры не формировались ни при каких значениях плотности энергии.

**Ключевые слова:** фазопеременные материалы; система  $Ge$ – $Sb$ – $Te$ , тонкие пленки, фемтосекундные лазерные импульсы; лазерная кристаллизация; лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры; атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X25010101, EDN: KFRHZV

### ВВЕДЕНИЕ

Вызывающие в последнее время фундаментальный и прикладной интерес фазопеременные материалы характеризуются наличием двух реверсивно переключаемых стабильных состояний, например, аморфное $\leftrightarrow$ кристаллическое или полупроводник $\leftrightarrow$ металл, значительно отличающихся физическими свойствами. Халькогенидные соединения системы  $Ge$ – $Sb$ – $Te$ , принадлежащие линии квазибинарного разреза  $Sb_2Te_3$ – $GeTe$ , являются типичными представителями фазопеременных материалов, обладающих аморфным и кристаллическим состояниями с сильно различающимися электрическими и оптическими характеристиками. В общем случае квазибинарный разрез  $Sb_2Te_3$ – $GeTe$  содержит

жит несколько устойчивых фазопеременных соединений [1, 2], среди которых наиболее хорошо изучено тройное соединение  $Ge_2Sb_2Te_5$  (GST225). Благодаря скорости переключения и простоте контроля над фазами соединение  $Ge_2Sb_2Te_5$  привлекательно для создания устройств памяти, лазерной литографии, конфигурируемых метаповерхностей, элементов интегральных фотонных и нейроморфных систем [3–7].

Кристаллическая фаза  $Ge_2Sb_2Te_5$  состоит из двух подрешеток —  $GeTe$  и  $Sb_2Te_3$  [8–11]. В свою очередь соединения  $GeTe$  и  $Sb_2Te_3$  также являются фазопеременными и характеризуются контролируемыми переключениями между аморфным и кристаллическим состояниями [12–21]. Бинарное соединение  $GeTe$  обусловливает, в част-

ности, высокую термическую стабильность, а  $Sb_2Te_3$  позволяет реализовывать сверхбыстрые фазовые переключения, поскольку доминирующим механизмом кристаллизации является рост кристаллических зародышей [11]. Вследствие специфической зонной структуры  $Sb_2Te_3$  является топологическим изолятором [22–24], и микроструктурирование его поверхности представляет интерес с точки зрения влияния на поверхностную электропроводность.

Воздействие ультракоротких лазерных импульсов может приводить к возникновению лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС) на поверхностях различных материалов: металлов, полупроводников, диэлектриков, полимерных систем [25–27]. Причину их возникновения обычно связывают с интерференцией падающего светового пучка со вторичной волной (поверхностный плазмон-поляритон), формирующемся на поверхности облучаемого материала, если речь идет о металлах или узкозонных полупроводниках [28–30]. Интерференция приводит к периодической модуляции температуры, приводящей к формированию периодических структур в результате плавления и абляции [25, 31–33], фотохимических изменений [34, 35] или локальной кристаллизации (в случае фазопеременных материалов) [36–38].

Безабляционные аморфно-кристаллические ЛИППС в фазопеременных материалах представляют особый интерес вследствие неразрушающего процесса их формирования. Сохранение модифицируемого материала допускает последующее восстановление исходной аморфной фазы, т.е. стирание периодических структур, что в дальнейшем дает возможность формирования новой системы ЛИППС с измененной структурой в зависимости от требований решаемой задачи. Наиболее подробные исследования аморфно-кристаллических структур в фазопеременных материалах проводились для соединения  $Ge_2Sb_2Te_5$  [37–42], в котором формировались структуры с различным периодом в зависимости от длины волны, ориентированные перпендикулярно или параллельно поляризации светового поля. На примере  $Ge_2Sb_2Te_5$  была продемонстрирована перезапись ЛИППС [39, 41], показано применение пленки с записанной ЛИППС-структурой в качестве отражающей дифракционной решетки [40], проведен статистический анализ ориентации аморфно-кристаллических линий при различных длительностях и частотах следования лазерных импульсов [42].

Для фазопеременных бинарных компонентов системы Ge–Sb–Te (соединений GeTe и  $Sb_2Te_3$ ) исследования лазерно-индуцированных перио-

дических поверхностных структур малочисленны. К таковым можно отнести воздействие фемтосекундных импульсов (260 фс, 100 кГц) с длиной волны 800 нм на кристаллическую пленку GeTe [36], в которой аморфно-кристаллические ЛИППС формировались параллельно поляризации светового поля с периодом около 600 нм. В случае  $Sb_2Te_3$  наблюдались только абляционные периодические поверхностные структуры [43, 44].

Цель данной работы — изучение возможного влияния структуры и физических характеристик тонкопленочных халькогенидных материалов на различия в их лазерной модификации. Для этого проведено сравнение режимов формирования периодических структур на поверхности аморфных пленок  $Ge_2Sb_2Te_5$ , GeTe,  $Sb_2Te_3$ , имеющих близкую толщину, полученных одинаковым способом на стеклянных подложках, при воздействии фемтосекундным излучением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие аморфные пленки  $Ge_2Sb_2Te_5$ ,  $Sb_2Te_3$  и GeTe формировали на стеклянных подложках методом магнетронного распыления. Процесс распыления осуществлялся с использованием источника постоянного тока при мощности 25 Вт, в качестве рабочего газа использовался аргон, его давление в процессе напыления составляло  $5.7 \times 10^{-1}$  Па. Аморфное состояние пленок подтверждалось формой спектров комбинационного рассеяния света. Толщины пленок и их шероховатость определяли с помощью атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT). Толщины составили  $\sim 120$  нм при шероховатости менее 3 нм.

Оптические постоянные сформированных халькогенидных пленок были измерены с помощью эллипсометра Uvisel 2 (Horiba Scientific) в диапазоне длин волн от 400 до 2000 нм. Моделирование показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$  проводилось с применением математической модели Тауц–Лоренца [45] на образце  $Si/SiO_2$  / халькогенидный материал / халькогенидный материал + воздух (1 : 1), где  $SiO_2$  — тонкий слой естественного оксида кремния на поверхности подложки, а халькогенидный материал + воздух (в соотношении 1 : 1) — тонкий слой, соответствующий шероховатости пленки. Оптические постоянные были определены как для исходных аморфных пленок, так и для отожженных (кристаллических) при 190°C ( $Sb_2Te_3$ ), 200°C ( $Ge_2Sb_2Te_5$ ) или 240°C (GeTe) с выдержкой в течение 15 мин в атмосфере аргона. Температура отжига была на 30°C выше температуры кристаллизации, определенной

по скачку электропроводности на пленке соответствующего состава.

Оптическая модификация тонких пленок различного состава осуществлялась путем сканирования лазерным пучком по поверхности образца. Источником излучения служила лазерная система (рис. 1) на основе кристалла Yb:KGW с регенеративным усилителем ТЕТА-20/200-НЕ-СП (“Авеста-Проект”) с длиной волны 1030 нм и минимальной длительностью импульса около 250 фс. Сканирование тонкопленочного образца лазерным пучком проводили при помощи гальванометрического сканатора hurrySCAN III 14 (Scanlab). Для фокусировки пучка использовалась линза LINOS F-Theta Ronar (QiOptiq) с фокусным расстоянием 70 мм, диаметр пучка в перетяжке по уровню интенсивности  $1/e^2$  составлял  $2w_0 = 26$  мкм.

В процессе модификации средняя мощность лазерного излучения составляла  $P = 100$  мВт, частота следования импульсов  $v = 100$  кГц, энергия в импульсе равнялась  $E_p = 1$  мкДж. Для варьирования размера облучаемой области образец смещали относительно фокальной плоскости в область расходящегося пучка на расстояние до 5 мм, при этом диаметр пучка достигал значения  $2w = 220$  мкм. Трансформацию профиля пучка при смещении измеряли профилометром BP209-VIS (ThorLabs); мощность лазерного излучения контролировали измерителем Nova II (Ophir). Скорость сканирования составляла  $V_x = 400$  мкм/с. Плотность энергии на оси пучка  $F_0 = 1/v \times 2P/(\pi \times w^2)$  варьировалась в диапазоне от 4.8 до 200 мДж/см<sup>2</sup>.

Анализ конфигурации областей модификации, отражательной способности, ориентации и периодичности двухфазных структур проводили с помощью оптического микроскопа BiOptic SM-300 (Opto-Edu), оснащенного камерой SIMAGIS TC-63CU. Изменение коэффициента отражения в модифицированных зонах образца определяли по изменению яркости изображения, предполагая линейную зависимость отражения от степени кристалличности [46]. Для определения порогов плотности энергии для различных типов модификации использовали подход, основанный на измерении размеров областей модификации в различных положениях пленки относительно перетяжки [47].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные зависимости показателей преломления и коэффициентов экстинкции для аморфной и кристаллической фаз тонких пленок всех исследуемых соединений определяли посредством спектроскопической эллипсометрии

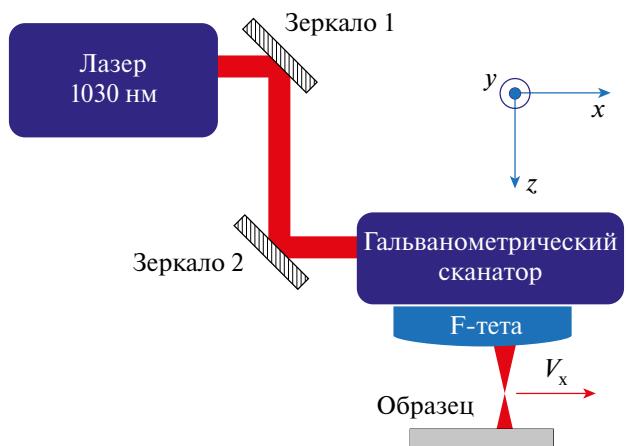


Рис. 1. Оптическая схема экспериментальной установки.

в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Полученные значения хорошо согласовались с данными [48] для тонких пленок этих же соединений, полученных лазерным напылением. Коэффициенты отражения  $R$  для зеленого излучения (длина волны 515 нм), рассчитанные на основе полученных нами данных по эллипсометрии с помощью соотношений Френеля [49], представлены в табл. 1. Среди аморфных материалов пленки GeTe характеризуются наименьшим, а пленки Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — наибольшим коэффициентами отражения. Контраст  $C$  коэффициентов отражения между аморфной и кристаллической фазами наибольший для GeTe и минимальен для Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

В результате воздействия сканирующего светового пучка на поверхностях пленок всех составов сформировались полосы, соответствующие различным типам модификации. Для GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> в определенном диапазоне плотностей энергии внутри записанной полосы наблюдали чередующиеся светлые и темные линии (т.е. ЛИППС), ориентированные перпендикулярно поляризации светового пучка. При облучении Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> периодические структуры внутри записанных полос не формировались. Определенные с помощью оптической микроскопии коэффициенты отражения светлых областей в полосах модификации (табл. 1) и в структурах ЛИППС согласуются с величинами коэффициентов отражения закристаллизованных пленок, полученными из эллипсометрических исследований.

Изображения, характеризующие основные режимы лазерной модификации, представлены на рис. 2 для различных значений локальной плотности энергии на оси светового пучка  $F_0$ . Так, при  $F_0 \geq 30$  мДж/см<sup>2</sup> в центральной части записанной полосы происходила аблация пле-

**Таблица 1.** Коэффициенты отражения  $R_c$  и  $R_a$ , определенные с помощью эллипсометрии и оптической микроскопии

Образец	Эллипсометрия		Микроскопия	
	$R$	$C = (R_c - R_a) / R_c$	$R$	$C = (R_c - R_a) / R_c$
<i>a</i> -GeTe	0.38	0.45	0.33	0.38
<i>c</i> -GeTe	0.68		0.53	
<i>a</i> -Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	0.39	0.21	0.39	0.29
<i>c</i> -Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	0.5		0.55	
<i>a</i> -Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0.54	0.19	0.5	0.11
<i>c</i> -Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0.67		0.56	

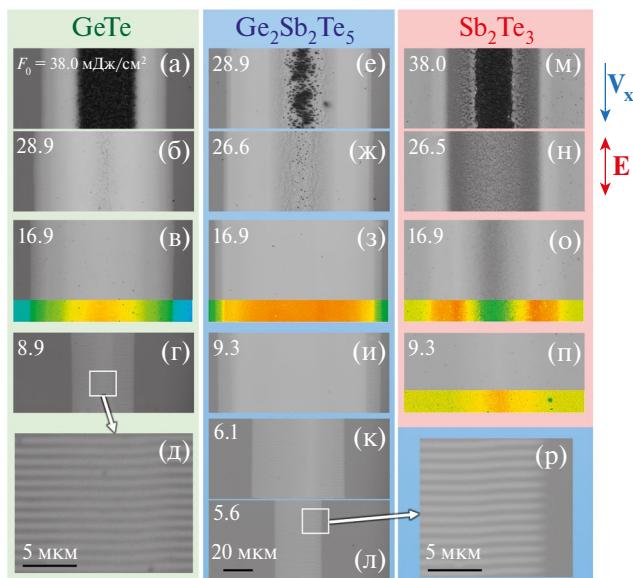
Примечание. Индексы *a* и *c* соответствуют аморфному и кристаллическому фазовому состоянию пленки соответственно.

нок (рис. 2а, 2е, 2м). При меньших плотностях энергии в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> формировалась закристаллизованная полоса с размытыми границами (рис. 2н, 2о, 2п), в то время как для GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> кристаллическая полоса контрастно выделялась на аморфном фоне, кроме того, она была обрамлена зоной из приграничных ЛИППС (рис. 2б, 2в для GeTe и 2ж, 2з, 2и для Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>). Наименьший порог модификации получили для Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>: в этом случае ЛИППС начинали фор-

мироваться при локальной плотности энергии  $F_0 = 5.6$  мДж/см<sup>2</sup> (рис. 2л). В случае бинарных соединений модификация начиналась при больших значениях плотности энергии: в GeTe порог появления ЛИППС составлял  $F_0 = 8.9$  мДж/см<sup>2</sup> (рис. 2г). В Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> периодических структур не наблюдалось, а поскольку контраст коэффициента отражения между аморфной и кристаллической фазами невелик, то кристаллизацию, слабо регистрируемую в оптический микроскоп, удавалось фиксировать при плотностях энергии на уровне  $F_0 > 9.3$  мДж/см<sup>2</sup> (рис. 2п).

Энергетический диапазон, в котором наблюдалась только ЛИППС (без кристаллической области на оси пучка), был достаточно узким и составлял для GeTe  $F_{\text{липпс}} = 8.9-10.4$  мДж/см<sup>2</sup>, а для Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>  $F_{\text{липпс}} = 5.6-6.5$  мДж/см<sup>2</sup>. Меньший порог формирования ЛИППС для пленки Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> по сравнению с GeTe хорошо согласуется с большим поглощением для этой пленки и более широкой областью модификации. Увеличение поглощения пленки Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> можно связать с увеличением концентрации более слабых связей  $-Sb-Te-$  по сравнению с более сильными связями  $-Ge-Te-$  [50].

Топологию наиболее однородных ЛИППС (рис. 3) исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Видно, что в обоих соединениях ЛИППС имеют схожие профили. Период структур на поверхностях обеих пленок составлял около 1 мкм, что хорошо согласуется с длиной волны модифицирующего излучения. Разница по высоте между аморфными гребнями и кристаллическими впадинами для GeTe составляет  $H_{\text{липпс}} = 4-5$  нм (рис. 3в), что выше значения  $H_{\text{липпс}} = 2-3$  нм (рис. 3е) для аналогичной величины в случае Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.



**Рис. 2.** Изображения с оптического микроскопа пленок GeTe, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, модифицированных фемтосекундным излучением различной плотности энергии  $F_0$ . Изображения (д) и (р) показывают ЛИППС на поверхности GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> в увеличенном масштабе; изображения (в), (з), (о), (п) дополнены цветокартами для более контрастной визуализации изменения отражательной способности. Е – направление поляризации записывающего пучка.

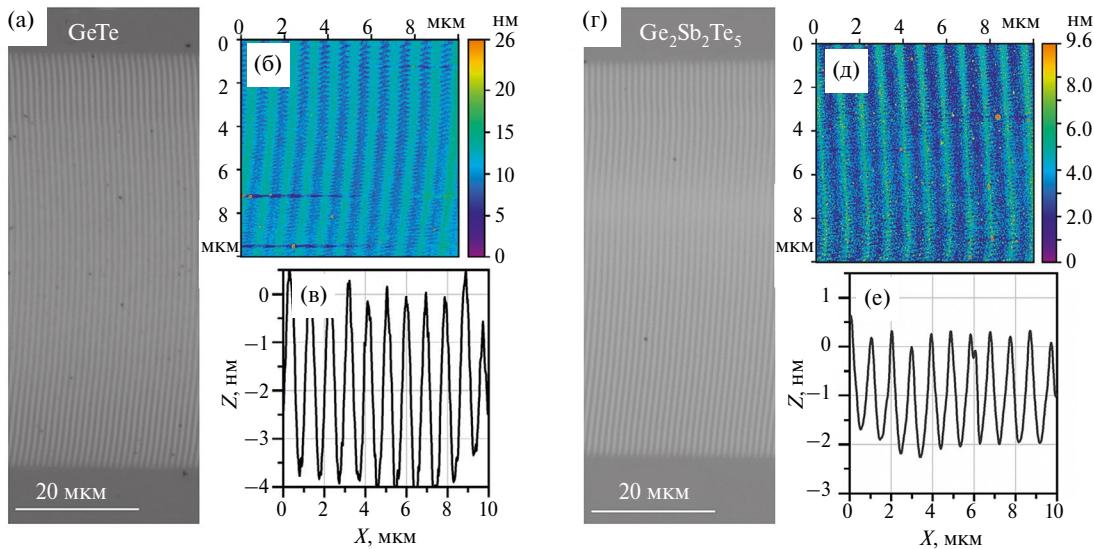


Рис. 3. Лазерно-индукционные периодические поверхности на пленках GeTe (а, б, в), сформированные фемтосекундным излучением при плотности энергии  $F_0 = 9.8$  мДж/см<sup>2</sup>, и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (г, д, е), сформированные при  $F_0 = 6.1$  мДж/см<sup>2</sup>; изображения с оптического микроскопа (а, г), ACM-изображения (б, д) и измеренные высотные профили (в, е).

Ориентационное качество сформированных периодических структур в пленках GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (рис. 4) изучалось с помощью подхода DLOA [33, 42, 51], основанного на статистическом анализе ориентационного распределения пикселей изображения, содержащего периодическую структуру. Для количественной оценки пространственного периода использовали Фурье-анализ. Ориентационное распределение (количество пикселей, имеющих определенный угол ориентации относительно выбранного направления) для аморфно-кристаллических линий показало, что для обеих пленок (рис. 4в) на оси пучка они ориентированы ортогонально

поляризации с высокой точностью: угол ориентации пикселей относительно направления поляризации  $\Theta$  равен  $-1.5^\circ$  для GeTe и  $-4.5^\circ$  для Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Ориентационные распределения пикселей имеют одинаковые ширины (FWHM). Пространственная частота ЛИППС также одинакова для GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> и составляет  $\Lambda = 1.01$  мкм<sup>-1</sup>, что достаточно хорошо соответствует  $(1/\Lambda = 0.99$  мкм) длине волны записывающего ЛИППС лазерного излучения.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС), полученные от светлых или темных полос ЛИППС на поверхности аморфных

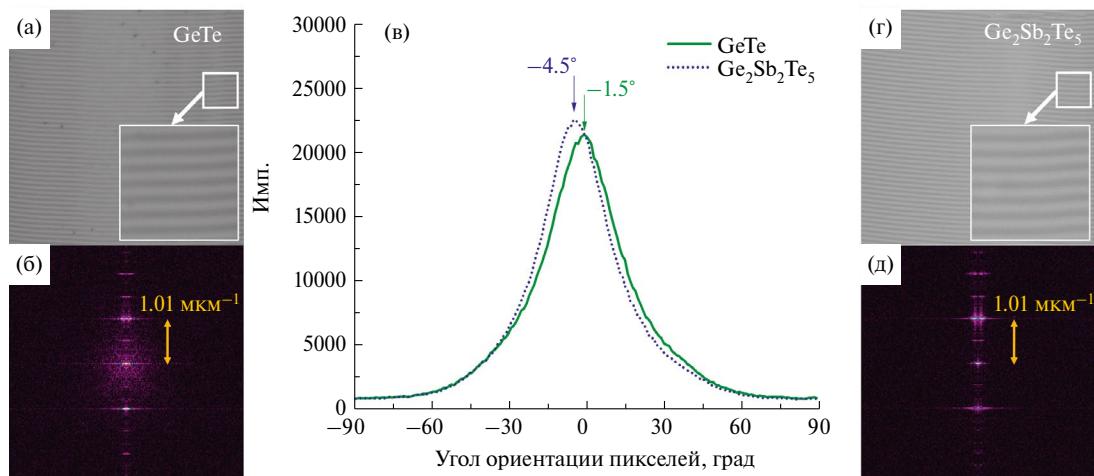


Рис. 4. Оптические изображения ЛИППС на пленках GeTe (а) и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (г); соответствующий анализ ориентационного распределения пикселей изображений (DLOA-analysis) (в); Фурье-анализ периодичности ЛИППС на пленках GeTe (б) и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (д).

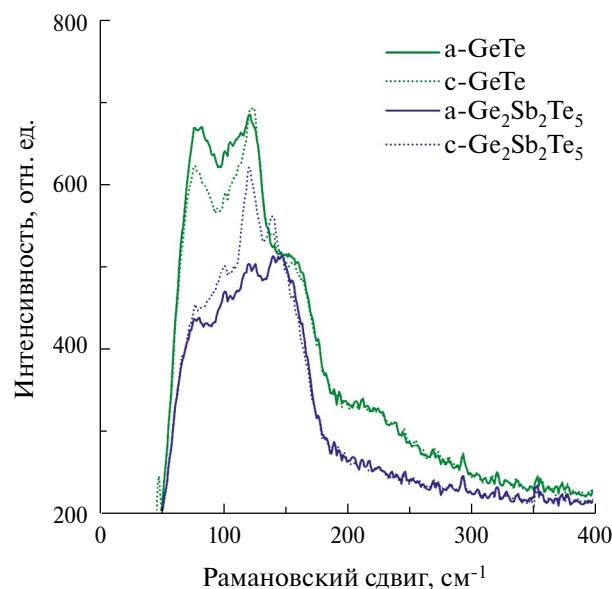


Рис. 5. Спектры КРС в области ЛИППС, сформированных фемтосекундными импульсами в GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.

пленок, приведены на рис. 5. Для получения спектров сначала снималась карта размером приблизительно 10 × 10 мкм, внутри которой по данным с оптического микроскопа выбирались точки, соответствующие линиям с различным отражением, в которых регистрировались спектры КРС. Существенное различие между спектрами подтверждает селективную кристаллизацию в облученных образцах вследствие соответствия форм спектров КРС литературным данным [52, 53].

Таким образом, рассмотрение фемтосекундной модификации халькогенидной пленки на основе Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> в сравнении с двумя составляющими ее компонентами — бинарными соединениями GeTe и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — позволяет предположить схожесть лазерной модификации поверхности в GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. В частности, только в этих соединениях формируются ЛИППС в виде чередующихся аморфных и кристаллических линий, в то время как в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> периодические структуры при фемтосекундном лазерном воздействии не образуются.

Исследованные образцы являются слоистыми материалами, кристаллическая решетка которых (рис. 6) представляет собой структуры с разным числом слоев в пакете [54, 55]. Плоскости слоев перпендикулярны кристаллографической оси [111]. Как видно из рис. 6, слои состоят из атомов одного сорта, хотя для Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> этот вопрос остается дискуссионным, поскольку есть исследования, предполагающие катионные слои

в виде расположенных случайным образом атомов германия и сурьмы [56]. Для теллурида сурьмы и тройного соединения характерно наличие щели Ван-дер-Ваальса (vdW), которая формируется между слоями атомов теллура. В работе [57] предполагается, что щель в Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> может быть образована упорядоченными катионными вакансиями. В случае теллурида германия щель Ван-дер-Ваальса отсутствует. Для соединения Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> пакет состоит из 9 слоев, в которых чередуются слои Ge/Sb и Te, уложенные в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси *c*. Для бинарных соединений GeTe и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> пакет содержит 7 и 5 слоев соответственно. Близость структур рассмотренных соединений не позволяет объяснить проявление светоиндуцированных периодических структур в GeTe и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> и их отсутствие в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Следует отметить, что энергии химических связей Ge—Te и Sb—Te составляют соответственно 200 и 195 кДж/моль, т.е. также мало различаются [58].

Возможной причиной, объясняющей различия в формировании периодических структур в аморфных пленках, является механизм кристаллизации. Если в Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> и GeTe доминирующий механизм кристаллизации связан с ростом числа кристаллических зародышей, то для Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кристаллизация определяется ростом самих зародышей. Во втором случае снижается температура кристаллизации, что приводит к кристаллизации всей облучаемой поверхности, без проявления

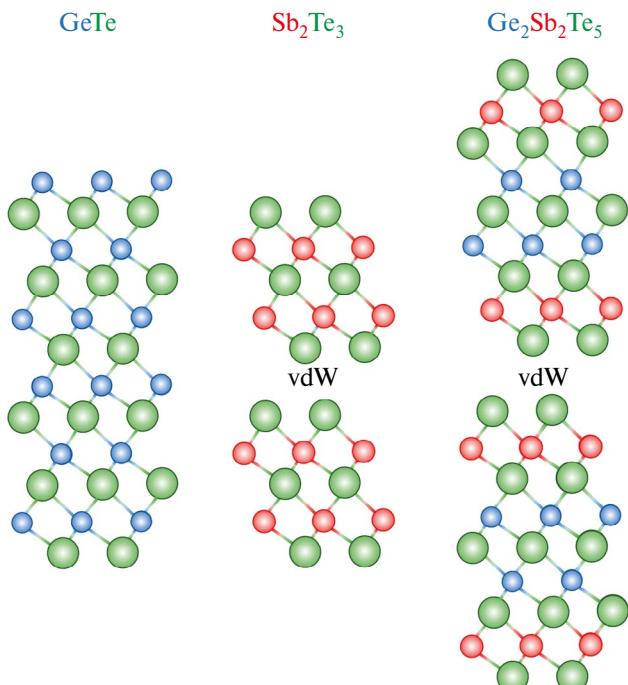


Рис. 6. Кристаллические структуры GeTe (а), Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (б) и Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (в): синие шарики — атомы Ge, красные — атомы Sb, зеленые — атомы Te.

чредующихся аморфных и кристаллических полос. Другой причиной отсутствия ЛИППС в пленке теллурида сурьмы является возможное отсутствие плазмонной волны на границе  $Sb_2Te_3$ /воздух, поскольку проводимость этой пленки существенно меньше, чем проводимость пленок  $Ge_2Sb_2Te_5$  и тем более  $GeTe$ . Так, согласно [59], удельные проводимости тонких пленок составляли 5000–6750 См/см ( $GeTe$ ), 1500–3700 См/см ( $Ge_2Sb_2Te_5$ ) и 660 См/см ( $Sb_2Te_3$ ). Разница в значениях обусловлена различными технологиями приготовления тонких пленок, однако для всех случаев при переходе от теллурида германия к теллуриду сурьмы проводимость значительно уменьшается. Поскольку проводимость халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников, включая рассматриваемые материалы, является дырочной в соответствии с данными по термо-ЭДС, и принимая во внимание, что подвижности носителей заряда для теллуридных систем не претерпевают значительных изменений при варьировании состава, наблюдаемое уменьшение проводимости, по всей видимости, обусловлено изменением концентрации носителей заряда (“дырок”), а соответственно, и свободных электронов, поскольку рассматриваемые полупроводники являются собственными (нелегированными). Мы предполагаем, что это является основной причиной, почему для состава  $Sb_2Te_3$  не образуется поверхностная плазмонная волна с последующим формированием аморфно-кристаллических периодических структур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование воздействия лазерного излучения фемтосекундной длительности на тонкие аморфные халькогенидные пленки соединений  $GeTe$ ,  $Ge_2Sb_2Te_5$ , и  $Sb_2Te_3$  показывает, что в аморфных пленках  $GeTe$  и  $Ge_2Sb_2Te_5$  формируются ЛИППС. Они хорошо различимы и представляют собой линии аморфной и кристаллической фаз, ориентированные перпендикулярно световому полю с периодом, близким к длине волны записывающего пучка. Результаты анализа ЛИППС посредством оптической микроскопии и АСМ, а также спектроскопии КРС указывают на сходство механизмов формирования периодических структур в  $GeTe$  и  $Ge_2Sb_2Te_5$ . Отсутствие ЛИППС в  $Sb_2Te_3$  может быть следствием значительно меньшей проводимости и различий в механизмах кристаллизации (рост зародышей или рост числа зародышей).

Понимание механизмов формирования поверхностных периодических структур в халькогенидных соединениях важно для создания и оптимизации модулирующих излучение планарных устройств.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят П. И. Лазаренко и В. Б. Петстову за полезные обсуждения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Лазерная модификация и оптические исследования выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-29-00977, <https://rscf.ru/project/23-29-00977/>. Формирование образцов выполнено в рамках реализации программы развития НИУ МИЭТ при поддержке программы государственной поддержки университетов РФ “Приоритет-2030” национального проекта “Наука и университеты”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Resonant bonding in crystalline phase-change materials // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 8. P. 653. <https://doi.org/10.1038/nmat2226>
2. Prabhathan P., Sreekanth K.V., Teng J., Ko J.H., Yoo Y.J., Jeong H.-H., Lee Y., Zhang S., Cao T., Popescu C.-C., Mills B., Gu T., Fang Z., Chen R., Tong H., Wang Y., He Q., Lu Y., Liu Z., Yu H., Mandal A., Cui Y., Ansari A.S., Bhingardive V., Kang M., Lai C.K., Merklein M., Müller M.J., Song Y.M., Tian Z., Hu J., Losurdo M., Majumdar A., Miao X., Chen X., Gholipour B., Richardson K.A., Eggleton B.J., Wuttig M., Singh R. Roadmap for phase change materials in photonics and beyond // iScience. 2023. V. 26. № 10. P. 107946. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.107946>
3. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 11. P. 824. <https://doi.org/10.1038/nmat2009>
4. Chen X., Chen L., Sun L., Wei T., Ling Y., Hu J., Cheng M., Liu Q., Wang R., Li W., Liu B.  $Ge_2Sb_2Te_5$  Thin film as a promising heat-mode resist for high-resolution direct laser writing lithography // Phys. Status Solidi RRL. 2023. V. 17. № 12. P. 2300262. <https://doi.org/10.1002/pssr.202300262>
5. Liu Z.C., Wang L. Applications of phase change materials in electrical regime from conventional storage memory to novel neuromorphic computing // IEEE Access. 2020. V. 8. P. 76471. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2990536>
6. Zhu Q., Shi S., Wang J., Fang Q., Li M., Dong J. Linear optical switch metasurface composed of cross-shaped

- nano-block and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  film // Opt. Commun. 2021. V. 498. P. 127222. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2021.127222>
7. Raoux S., Wełnic W., Ielmini D. Phase change materials and their application to nonvolatile memories // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 240. <https://doi.org/10.1021/cr900040x>
  8. Lotnyk A., Ross U., Dankwort T., Hilmi I., Kienle L., Rauschenbach B. Atomic structure and dynamic reconfiguration of layered defects in van der Waals layered Ge-Sb-Te based materials // Acta Mater. 2017. V. 141. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.012>
  9. Mio A.M., Privitera S.M.S., Bragaglia V., Arciprete F., Bongiorno C., Calarco R., Rimini E. Chemical and structural arrangement of the trigonal phase in GeSbTe thin films // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 6. P. 065706. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/6/065706>
  10. Lotnyk A., Hilmi I., Behrens M., Rauschenbach B. Temperature dependent evolution of local structure in chalcogenide-based superlattices // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 536. P. 147959. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147959>
  11. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Popov A.I., Eremenko I.L. Phase change memory materials and their applications // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 9. P. RCR5033. <https://doi.org/10.1070/RCR5033>
  12. Bahl S.K., Chopra K.L. Amorphous versus crystalline GeTe films. II. Optical properties // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 12. P. 4940. <https://doi.org/10.1063/1.1657318>
  13. Tran N.T., Chang Y.C., Faragalli D.A., Roberts S.S., Josefowicz J.Y., Shing Y.H. GeTe thin films: amorphous and crystalline characteristics // J. Vac. Sci. Technol., A. 1983. V. 1. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1116/1.572131>
  14. Bruns G., Merkelbach P., Schlockermann C., Salingga M., Wuttig M., Happ T.D., Philipp J.B., Kund M. Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 4. P. 043108. <https://doi.org/10.1063/1.3191670>
  15. Ionin V.V., Kiselev A.V., Eliseev N.N., Mikhalevsky V.A., Pankov M.A., Lotin A.A. Multilevel reversible laser-induced phase transitions in GeTe thin films // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. № 1. P. 011901. <https://doi.org/10.1063/5.0014375>
  16. Gawelda W., Siegel J., Afonso C.N., Plausinaitiene V., Abrutis A., Wiemer C. Dynamics of laser-induced phase switching in GeTe films // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 12. P. 123102. <https://doi.org/10.1063/1.3596562>
  17. Eliseev N.N., Kiselev A.V., Ionin V.V., Mikhalevsky V.A., Burtsev A.A., Pankov M.A., Karimov D.N., Lotin A.A. Wide range optical and electrical contrast modulation by laser-induced phase transitions in GeTe thin films // Results Phys. 2020. V. 19. P. 103466. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103466>
  18. Fujimori S., Yagi S., Yamazaki H., Funakoshi N. Crystallization process of Sb-Te alloy films for optical storage // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 3. P. 1000. <https://doi.org/10.1063/1.341908>
  19. Li S., Huang H., Zhu W., Wang W., Chen K., Yao D.-X., Wang Y., Lai T., Wu Y., Gan F. Femtosecond laser-induced crystallization of amorphous  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  film and coherent phonon spectroscopy characterization and optical injection of electron spins // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 5. P. 053523. <https://doi.org/10.1063/1.3633228>
  20. Reddy G.B., Dhar A., Malhotra L.K., Sharmila E.K. Comparative study of crystallization processes in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films using laser and thermal annealing techniques // Thin Solid Films. 1992. V. 220. № 1. P. 111. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90557-R](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90557-R)
  21. Liu W.-L., Chen Y., Li T., Song Z.-T., Wu L.-C. Effect of Mo doping on phase change performance of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  // Chin. Phys. B. 2021. V. 30. № 8. P. 086801. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/abe22d>
  22. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface // Nat. Phys. 2009. V. 5. № 6. P. 438. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
  23. Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Meier F., Dil J.H., Osterwalder J., Patthey L., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. № 14. P. 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.146401>
  24. Kim J., Kim J., Jhi S.-H. Prediction of topological insulating behavior in crystalline Ge-Sb-Te // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 20. P. 201312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.201312>
  25. Bonse J., Kirner S.V., Krüger J., Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) // Handbook of laser micro- and nano-engineering / Ed. Sugioka K. N.Y.: Springer, 2020. P. 59. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2\\_17-2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2_17-2)
  26. Mittal K.L., Lei W.-S. Laser technology: Applications in adhesion and related areas. Beverly: Wiley, 2018.
  27. Bonse J., Krüger J., Höhm S., Rosenfeld A. Femtosecond laser-induced periodic surface structures // J. Laser Appl. 2012. V. 24. № 4. P. 042006. <https://doi.org/10.2351/1.4712658>
  28. Sipe J.E., Young J.F., Preston J.S., van Driel H.M. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory // Phys. Rev. B. 1983 V. 27. № 2. P. 1141. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1141>
  29. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // Успехи физ. наук. 1985. Т. 147. № 12. С. 675.

30. *Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J.* On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. № 10. P. 104910.  
<https://doi.org/10.1063/1.3261734>
31. *Wu Q., Ma Y., Fang R., Liao Y., Yu Q., Chen X., Wang K.* Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 11. P. 1703.  
<https://doi.org/10.1063/1.1561581>
32. *Volkov R.V., Golishnikov D.M., Gordienko V.M., Savel'ev A.B.* Overheated plasma at the surface of a target with a periodic structure induced by femtosecond laser radiation // *JETP Lett.* 2003. V. 77. № 9. P. 473.  
<https://doi.org/10.1134/1.1591972>
33. *Gnilitskyi I., Derrien T.J.Y., Levy Y., Bulgakova N.M., Mocek T., Orazi L.* High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 8485.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>
34. *Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Babin S.A.* Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Ti films by a femtosecond IR Gaussian beam: regimes, limiting factors, and optical properties // *Appl. Phys. B.* 2016. V. 123. № 1. P. 30.  
<https://doi.org/10.1007/s00340-016-6600-z>
35. *Öktem B., Pavlov I., Ilday S., Kalaycoglu H., Rybak A., Yavaş S., Erdogan M., Ilday F.Ö.* Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses // *Nat. Photonics.* 2013. V. 7. № 11. P. 897.  
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.272>
36. *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. V. 105. № 3. P. 031907.  
<https://doi.org/10.1063/1.4890862>
37. *Kozyukhin S., Smayev M., Sigaev V., Vorobyov Y., Zaytseva Y., Sherchenkov A., Lazarenko P.* Specific Features of formation of laser-induced periodic surface structures on Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> amorphous thin films under illumination by femtosecond laser pulses // *Phys. Status Solidi B.* 2020. V. 257. № 11. P. 1900617.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201900617>
38. *Zabotnov S., Kolchin A., Shuleiko D., Presnov D., Kaminskaya T., Lazarenko P., Glukhenkaya V., Kunkel T., Kozyukhin S., Kashkarov P.* Periodic relief fabrication and reversible phase transitions in amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films upon multi-pulse femtosecond irradiation // *Micro.* 2022. V. 2. № 1. P. 88.  
<https://doi.org/10.3390/micro2020005>
39. *Trofimov P.I., Bessonova I.G., Lazarenko P.I., Kirilenko D.A., Bert N.A., Kozyukhin S.A., Sinev I.S.* Rewritable and tunable laser-induced optical gratings in phase-change material films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 27. P. 32031.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c08468>
40. *Smayev M.P., Lazarenko P.I., Budagovsky I.A., Yakubov A.O., Borisov V.N., Vorobyov Y.V., Kunkel T.S., Kozyukhin S.A.* Direct single-pass writing of two-phase binary diffraction gratings in a Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin film by femtosecond laser pulses // *Opt. Laser Technol.* 2022. V. 153. P. 108212.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108212>
41. *Zhao K., Han W., Han Z., Zhang X., Zhang X., Duan X., Wang M., Yuan Y., Zuo P.* Ultrafast laser-induced integrated property-structure modulation of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> for multifunction and multilevel rewritable optical recording // *Nanophotonics.* 2022. V. 11. № 13. P. 3101.  
<https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0133>
42. *Смаев М.П., Лазаренко П.И., Федянина М.Е., Будаговский И.А., Рааб А., Сагунова И.В., Козюхин С.А.* Формирование периодических двухфазных структур на поверхности аморфных пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> при воздействии ультракоротких лазерных импульсов различной длительности и частоты следования // *Оптика и спектроскопия.* 2023. Т. 131. № 2. С. 196.  
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.02.55005.15-23>
43. *Li Y., Stoica V.A., Endicott L., Wang G., Sun H., Pipe K.P., Uher C., Clarke R.* Femtosecond laser-induced nanostructure formation in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. № 12. P. 121903.  
<https://doi.org/10.1063/1.3634014>
44. *Li Y., Stoica V.A., Sun K., Liu W., Endicott L., Walrath J.C., Chang A.S., Lin Y.-H., Pipe K.P., Goldman R.S., Uher C., Clarke R.* Ordered horizontal Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires induced by femtosecond lasers // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. № 20. P. 201904.  
<https://doi.org/10.1063/1.4902073>
45. *Jellison G.E., Jr., Modine F.A.* Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 3. P. 371.  
<https://doi.org/10.1063/1.118064>
46. *Smayev M.P., Smirnov P.A., Budagovsky I.A., Fedyanina M.E., Glukhenkaya V.B., Romashkin A.V., Lazarenko P.I., Kozyukhin S.A.* Cylindrical laser beams for a-Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin film modification // *J. Non-Cryst. Solids.* 2024. V. 633. P. 122952.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.122952>
47. *Будаговский И.А., Кузовков Д.О., Лазаренко П.И., Смаев М.П.* Анализ фемтосекундной модификации тонких пленок а-Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> методом XZ-сканирования // *Оптика и спектроскопия.* 2024. Т. 132. № 1. С. 27.  
<https://doi.org/10.61011/OS.2024.01.57545.7-24>

48. *Němec P., Přikryl J., Nazabal V., Frumar M.* Optical characteristics of pulsed laser deposited Ge–Sb–Te thin films studied by spectroscopic ellipsometry // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 7. P. 073520. <https://doi.org/10.1063/1.3569865>
49. *Born M., Wolf E.* Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. N.Y.: Elsevier, 2013.
50. *Шерченков А.А., Козюхин С.А., Лазаренко П.И., Бабич А.В., Богословский Н.А., Сагунова И.В., Редичев Е.Н.* Электрофизические свойства и механизмы переноса в тонких пленках материалов фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников квазибинарного разреза GeTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 2. С. 154. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.02.44096.8270>
51. *Belousov D.A., Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Mikerin S.L.* A microscope image processing method for analyzing TLIPSS structures // *Comput. Opt.* 2019. V. 43. № 6. P. 936. <https://doi.org/10.18287/2412-6179-2019-43-6-936-945>
52. *Bragaglia V., Hollleck K., Boschker J.E., Arciprete F., Zallo E., Flissikowski T., Calarco R.* Far-infrared and Raman spectroscopy investigation of phonon modes in amorphous and crystalline epitaxial GeTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloys // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 28560. <https://doi.org/10.1038/srep28560>
53. *Andrikopoulos K.S., Yannopoulos S.N., Voyatzis G.A., Kolobov A.V., Ribes M., Tominaga J.* Raman scattering study of the a-GeTe structure and possible mechanism for the amorphous to crystal transition // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006. V. 18. № 3. P. 965. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/3/014>
54. *Urban P., Schneider M.N., Erra L., Welzmilller S., Fahrnbauer F., Oeckler O.* Temperature dependent resonant X-ray diffraction of single-crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> // *CrystEngComm.* 2013. V. 15. № 24. P. 4823. <https://doi.org/10.1039/C3CE26956F>
55. *Da Silva J.L.F., Walsh A., Lee H.* Insights into the structure of the stable and metastable GeTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> compounds // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. № 22. P. 224111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.224111>
56. *Kolobov A.V., Fons P., Frenkel A.I., Ankudinov A.L., Tominaga J., Uruga T.* Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. № 10. P. 703. <https://doi.org/10.1038/nmat1215>
57. *Sun Z., Zhou J., Ahuja R.* Structure of phase change materials for data storage // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 5. P. 055507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.055507>
58. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
59. *Sittner E.-R., Siegert K.S., Jost P., Schlockermann C., Lange F.R.L., Wuttig M.* (GeTe)<sub>x</sub>–(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>–phase-change thin films as potential thermoelectric materials // *Phys. Status Solidi A.* 2013. V. 210. № 1. P. 147. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228397>