

Сверхтонкий кристалл теллурида германия в сильном фемтосекундном лазерном поле: проявление квантоворазмерного эффекта

С. А. Асеев⁺¹⁾, Б. Н. Мионов⁺, И. В. Кочиков*, А. А. Лотин[×], А. А. Ищенко[°], Е. А. Рябов⁺¹⁾

⁺ ИСАН – Институт спектроскопии РАН, 108840 Москва, Троицк, Россия

* Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия

[×] ИППЛИТ РАН – Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, 140700 Шатура, Россия

[°] РТУ-МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, 119571 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 апреля 2023 г.

После переработки 20 апреля 2023 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

С помощью импульсного электронографа исследовано поведение тонкопленочного кристалла GeTe (GT), индуцированное воздействием интенсивных лазерных импульсов фемтосекундной длительности ($\lambda = 0.8$ мкм). В качестве образца использовалась отожженная 20-нм пленка GT на медной сетке с углеродным покрытием. Установлено, что в результате лазерной абляции сформирован сверхтонкий кристалл теллурида германия (предположительно, монослой GeTe), обладающий высокой лучевой стойкостью. Обсуждаются возможные причины обнаруженного наноразмерного эффекта.

DOI: 10.31857/S1234567823110034, EDN: dirzfc

1. Введение. Халькогенидные соединения IV–VI групп химических элементов обладают устойчивыми фазовыми состояниями с возможностью использования в энергонезависимых устройствах хранения информации на базе контролируемого изменения степени упорядочения их структуры [1, 2]. Высокий контраст между кристаллическим и аморфным состояниями с существенно различающимися физическими свойствами в материалах фазовой памяти (МФП) открывает широкий спектр их практического применения [1, 2]. Контролируемый и, что особенно важно, обратимый фазовый переход может происходить под действием импульсов различной природы (тепловое воздействие, электрический импульс, импульсное лазерное излучение) [1–4]. Как следует из работ [1, 2], многообещающим является использование ультракороткого лазерного излучения. В рамках этого направления ранее продемонстрированы некоторые аспекты сверхбыстрого атермического (нетеплового) изменения структуры на примере тонкопленочного МФП $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) [5–7]. В недавней работе [8] проведено комплексное исследование трансфор-

маций в 230-нм аморфном образце GST под действием ультракоротких лазерных импульсов и зарегистрирован переход от неустойчивости Рэлея–Плато к термокапиллярной конвекции Марангони, предшествующей процессу абляции.

Среди всего класса МФП выделяется теллурид германия, обладающий одной из самых простых кристаллических структур (ромбоэдрическая α -фаза с пространственной группой $R3m$ и кубическая β -фаза с пространственной группой $Fm-3m$) [9, 10]. Цель настоящей работы – провести исследование тонкопленочного кристалла этого соединения с помощью электронной дифракции на просвет после воздействия на образец мощных одиночных лазерных импульсов фемтосекундной длительности и продемонстрировать формирование сверхтонкого GeTe кристалла, что может иметь важное фундаментальное и прикладное значение.

2. Экспериментальная часть. Эксперимент выполнен на компактном электронографе, достаточно подробно описанном в [11, 12]. На этом приборе для детектирования структурной динамики предусмотрено зондирование короткими электронными импульсами тонкопленочного кристаллического об-

¹⁾ e-mail: isanfemto@yandex.ru; ryabov@isan.troitsk.ru

разца, облученного фемтосекундным лазерным излучением, в рамках развития метода сверхбыстрой электронной дифракции [13]. Необходимым условием при этом является накопление сигнала от достаточно большого числа лазерных импульсов, что, в свою очередь, требует обратимости исследуемых лазерно-индуцированных фазовых переходов. Данный компактный электронограф (безмасляный вакуум на уровне $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст.) может быть также использован в “классическом” режиме для наблюдения картин электронной дифракции от тонких кристаллов на просвет в статике.

Импульсный фотоэлектронный пучок (с энергией 36 кэВ и $\sim 10^3$ электронов в каждом импульсе) образован в результате облучения тонкопленочного золотого фотокатода УФ излучением III-й гармоники задающего фемтосекундного Ti:Sa лазера. В области образца диаметр зонда составляет около 100 мкм (в несколько раз меньше характерного размера облучаемой области) за счет действия постоянной магнитной линзы. Высокочувствительная схема регистрации собрана из пары микроканальных пластин (МКП) и люминофорного экрана, информация с которого считывалась CCD (ПЗС) матрицей.

В качестве образца взят тонкопленочный поликристалл GeTe толщиной 20 нм, полученный методом вакуумного термического напыления на коммерчески-доступную медную сетку с размером ячейки около 64 мкм, покрытую углеродной 15–20-нм пленкой (производство Ted Pella, Inc.). В эксперименте образец облучался *одиночными* мощными линейно-поляризованными 50-фс лазерными импульсами на длине волны 800 нм под углом 45 градусов. После перекрытия канала возбуждения, задающий Ti:Sa лазер переводился в 1-кГц режим, после чего образец (в течение 20 с) зондировался импульсным электронным пучком. Далее задающий лазер возвращали в режим одиночного импульса и увеличивали энергию в импульсе. В эксперименте предельная величина плотности энергии в лазерном импульсе порядка 40 мДж/см² определялась “паразитной” засветкой детектора. Лазерное воздействие в одно и то же место образца продиктовано ограниченной латеральной однородностью приготовленного кристалла на уровне нескольких сотен мкм.

3. Полученные результаты и их анализ. Электронограмма 20-нм кристалла GeTe представлена на вставке к рис. 1. Набор контрастных дифракционных колец свидетельствует об явно выраженной поликристаллической структуре образца. Используя известные методы электронографии [14],

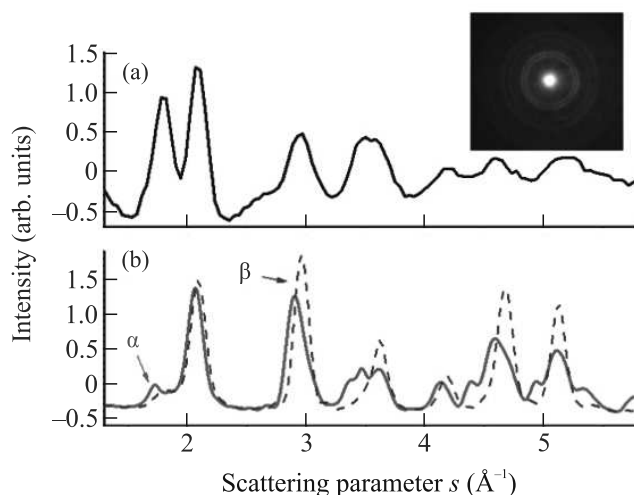


Рис. 1. (Цветной онлайн) Радиальное распределение интенсивности рассеяния электронов от GeTe, отражающее положения дифракционных максимумов: эксперимент (a), расчет для альфа-фазы – сплошная линия и бета-фаза – пунктирная линия (b). На вставке вверху представлена электронограмма от 20-нм пленки кристалла GeTe, полученная при накоплении сигнала от 2×10^4 электронных импульсов (20-сек экспозиция наблюдения)

осуществлено моделирование распределения интенсивности дифрагированных электронов в плоскости детектора для поликристаллов α и β фаз GeTe. Экспериментальные данные приведены на рис. 1a, а результаты расчета для α - и β -фаз теллурида германия – на рис. 1b. При выбранных параметрах измерений в данном эксперименте (длина волны де-Бройля $\lambda_{dB} \approx 0.064 \text{ \AA}$, расстояние от образца до детектора ~ 200 мм) диапазон регистрируемых параметров рассеяния $s = (4\pi/\lambda_{dB}) \sin(\theta/2)$, где θ – угол рассеяния, лежит в диапазоне $\sim 1 \text{ \AA}^{-1} < s < 6 \text{ \AA}^{-1}$. Нижняя величина определяется областью экрана, “засвеченной” в результате попадания нерассеянного электронного пучка, тогда как верхняя – размером детектора.

Как следует из рис. 1, все зарегистрированные линии можно отождествить. Однако заметны отличия амплитуд дифракционных пиков в эксперименте от рассчитанных величин. В первую очередь, это относится к дифракционному максимуму при $s \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Здесь, по-видимому, имеет место случайное совпадение пиков от альфа- и бета-фазы GeTe с дифракционным пиком от углеродной подложки. Отметим, что для необлученной подложки этот пик отсутствует. Облучение чистой подложки мощными фс импульсами приводит к появлению пика на $s \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$, характерного для одной из аллотропных форм углерода – графита [15], и что связано, по-видимому, с графитизацией подложки в резуль-

тате ее нагрева излучением. Поэтому мы полагаем, что основной вклад в пик на $s \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ на рис. 1а дает графит, образующийся в процессе термического отжига напыленного GeTe, необходимого для получения кристаллической пленки.

На рисунке 2 представлена зависимость интегральной интенсивности дифракционной картины,

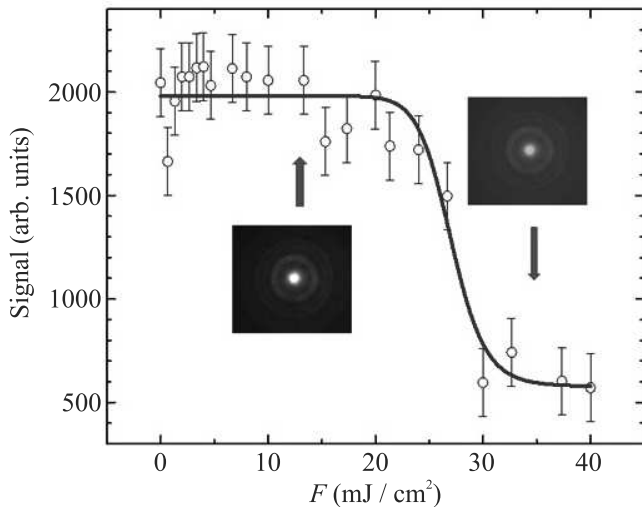


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость интегрального сигнала на детекторе (включая сигнал, отвечающий диффузному рассеянию электронов) от плотности энергии лазерного излучения F . Экспериментальные данные обозначены полыми кружками. Аппроксимация представлена сигмоидальной кривой. На вставках представлены электронограммы: от 20-нм пленки кристалла GeTe (слева) и от сверхтонкого, предположительно, монослоя GT (справа)

включая сигнал, отвечающий диффузному рассеянию электронов, от плотности энергии облучающего лазерного импульса F . После достижения уровня возбуждения $F = F_{thr} \sim F_{abl} \sim 28 \text{ мДж/см}^2$ зарегистрировано существенное падение сигнала вследствие абляции, что свидетельствовало о значительном уменьшении толщины исследуемого образца в эксперименте. (Ранее при исследовании МФП на примере тонкопленочного полупроводника GST [6] порог фемтосекундной лазерной абляции составил величину $\sim 30 \text{ мДж/см}^2$, что практически совпадает с нашими измерениями, выполненными с более простым бинарным соединением, относящимся также к классу материалов фазовой памяти.)

Полученная в результате абляционного испарения сверхтонкая пленка сохраняла свойства GeTe (что проявлялось в электронограмме, характерной для этого соединения (правая вставка на рис. 2)) и оказалась устойчивой к воздействию сильного лазерного поля в диапазоне $F \sim 30\text{--}40 \text{ мДж/см}^2$. Со-

гласно оценкам толщина пленки была менее 4 нм. На наш взгляд, такое поведение вещества обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта, когда сверхтонкие, в пределе однослойные структуры приобретают новые свойства. Так, ранее на примере MoS₂ [16] при облучении образца фемтосекундными лазерными импульсами было показано, что лучевая стойкость однослойного дисульфида молибдена в несколько раз выше, чем у объемного полупроводника.

Для объяснения рассмотрим следующую модель. Абляция и лазерно-индуцированное разрушение кристаллической решетки может произойти, когда плотность возбужденных состояний достигнет критического значения. Ширина запрещенной зоны в тонкопленочных полупроводниках E_C существенно зависит от их толщины d , и с уменьшением d ширина запрещенной зоны значительно возрастает. Поправка, возникающая в результате квантования доступных возбужденных состояний в очень тонких структурах, обычно имеет масштабы $\Delta E_C \sim d^{-2}$ (эта зависимость получается, если учесть, что $p \sim \Delta p \sim \hbar/\Delta x \sim 1/d$. Отсюда следует, что $\Delta E_C \sim p^2 \sim 1/d^2$) [17].

Тогда как объемный теллурид германия является непрямозонным полупроводником с малой шириной запрещенной зоны (менее 1 эВ), монослой GeTe представляет собой непрямозонное соединение, где ширина оптической щели – около 1.8 эВ [18]. Учитывая энергию кванта 1.55 эВ в нашем лазерном пучке, однофотонное поглощение преобладает для многослойного GeTe, в то время как монослой может быть возбужден только за счет 2-фотонного поглощения (2FA), вероятность которого существенно ниже (рис. 3). Соответственно, лучевая стойкость сверхтонкого кристалла GT в условиях эксперимента в рамках такой модели оказывается значительно выше по сравнению с объемным (“bulk”) полупроводником, что подтверждается результатами эксперимента. При уменьшении толщины пленки теллурида германия до монослоя материал становится прозрачным на длине волны 0.8 мкм, что, на наш взгляд, “останавливает” процесс абляционного испарения.

3. Заключение. Кристалл теллурида германия с начальной толщиной 20 нм подвергался воздействию мощных одиночных 800-нм импульсов фемтосекундной длительности с *in situ* электронным зондированием образовавшейся структуры. В эксперименте зарегистрирован процесс абляции GeTe и определен ее порог $F_{abl} \approx 28 \text{ мДж/см}^2$ (F – плотность энергии лазерного импульса). Показано, что при $F = F_{thr} \approx F_{abl}$ удалось получить сверхтонкий слой GeTe, ко-

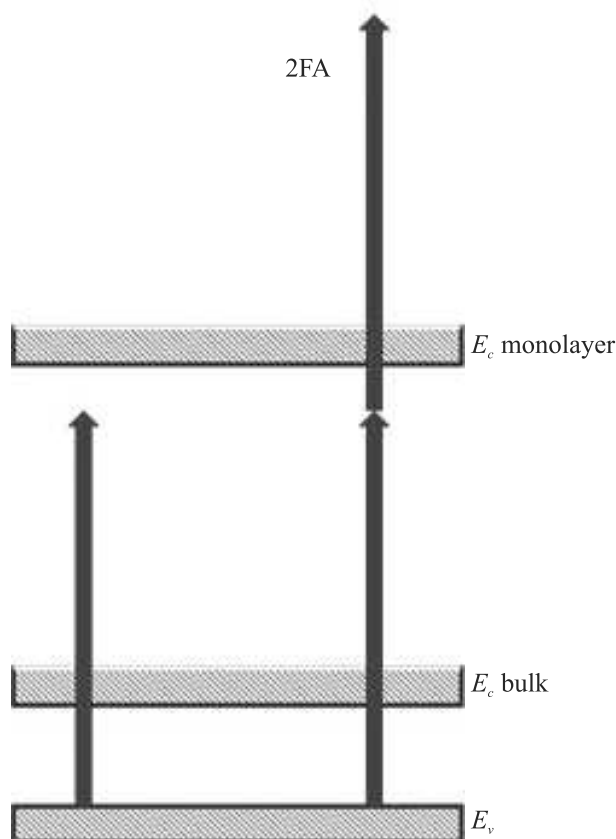


Рис. 3. (Цветной онлайн) Схема, иллюстрирующая оптическое возбуждение объемного и однослойного кристалла GeTe за счет однофотонного и двухфотонного процесса поглощения (2FA) на длине волны 800 нм (энергия кванта 1.55 эВ)

торый, с одной стороны, успешно идентифицирован по электронограмме, характерной для кристаллического состояния этого химического соединения, а с другой стороны, оказался устойчивым к воздействию сильного лазерного поля фемтосекундной длительности в диапазоне $F \sim 30\text{--}40\text{ мДж/см}^2$.

Приведены аргументы, указывающие на проявление квантово-размерного эффекта и достижение в эксперименте предположительно однослойного кристалла GeTe в результате контролируемого абляционного испарения. Полученные результаты представляют особый интерес. Во-первых, это важно с точки зрения возможной миниатюризации запоминающих устройств и перехода на практике к предельным размерам.

А во-вторых, в этом случае становится корректным расчет электронограмм в рамках кинематического приближения без учета многократных рассеяний электронов в образце. Действительно, из-за сильного упругого и неупругого рассеяния электронов, кинематическая теория применима исключи-

тельно для очень тонких кристаллов [19, 20]. Для “толстых” образцов разработаны основы динамической теории [21]; однако ее использование на практике для анализа экспериментальных данных в значительной степени затруднено сложностью учета всего многообразия взаимодействий электронов с исследуемым образцом [19]. Продемонстрированный подход открывает возможность использования существенно более простой методологии для интерпретации данных электронографии.

С тонкопленочным кристаллом GeTe в сильном 50-фс лазерном поле нам не удалось получить убедительных свидетельств в пользу светиндуцированного фазового перехода из кристаллического состояния в аморфное. Для успешной реализации такого процесса возможно необходимо использование более длинных лазерных импульсов, что является предметом отдельных исследований. Так, ранее на примере 100-нм пленки GT продемонстрированы обратимые фазовые переходы, индуцированные наносекундным лазерным излучением [22, 23].

Данная статья подготовлена в рамках выполнения работ по Госзаданию FFUU-2022-0004.

1. M. Wuttig, H. Bhaskaran, and T. Taubner, *Nature Photon.* **11**, 465 (2017).
2. С. А. Козюхин, П. И. Лазаренко, А. И. Попов, И. Л. Еременко, *Успехи химии* **91**, RCR5033 (2022).
3. B. J. Kooi and M. Wuttig, *Adv. Mater.* **32**, 1908302 (2020).
4. P. Kerres, Y. Zhou, H. Vaishnav et al. (Collaboration), *Small* **18**, 2201753 (2022).
5. H. Wu, W. Han, and X. Zhang, *Materials* **15**, 6760 (2022).
6. L. Waldecker, T. A. Miller, M. Rude, R. Bertoni, J. Osmond, V. Pruneri, R. E. Simpson, R. Ernstorfer, and S. Wall, *Nature Mater.* **14**, 991 (2015).
7. Y. Qi, N. Chen, Th. Vasileiadis, D. Zahn, H. Seiler, X. Li, and R. Ernstorfer, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 135701 (2022).
8. T. Kunkel, Y. Vorobyov, M. Smayev, P. Lazarenko, Al. Kolobov, and S. Kozuykhin, *Appl. Surf. Sci.* **624**, 157122 (2023).
9. J. M. Leger and A. M. Redon, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 5655 (1990).
10. A. Onodera, I. Sakamoto, and Y. Fujii, *Phys. Rev. B* **56**, 7935 (1997).
11. Б. Н. Миронов, В. О. Компанец, С. А. Асеев, А. А. Ищенко, И. В. Кочкиков, О. В. Мисочко, С. В. Чекалин, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **151**, 494 (2017).
12. S. A. Aseyev, E. A. Ryabov, B. N. Mironov, I. V. Kochikov, and A. A. Ischenko, *Chem. Phys. Lett.* **797**, 139599 (2022).

13. D. Filippetto, P. Musumeci, R.K. Li, B.J. Siwick, M.R. Otto, M. Centurion, J.P.F. Nunes, Rev. Mod. Phys. **94**, 045004 (2022).
14. А. А. Ищенко, Г. В. Гиричев, Ю. И. Тарасов, *Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества*, Физматлит, М. (2013).
15. V.L. Deringer, G. Csanyi, and D.M. Proserpio, ChemPhysChem **18**, 873 (2017).
16. I. Paradisanos, E. Kymakis, C. Fotakis, G. Kioseoglou, and E. Stratakis, Appl. Phys. Lett. **105**, 041108 (2014).
17. R. Dingle, W. Wiegmann, and C.H. Henry, Phys. Rev. Lett. **33**, 827 (1974).
18. D. Zhang, Z. Zhou, H. Wang, Z. Yang, and Ch. Liu, Nanoscale, Res. Lett. **13**, 400 (2018).
19. I.G. Vallejo, G. Galle, B. Arnaud, Sh.A. Scott, M.G. Lagally, D. Boschetto, P.-E. Coulon, G. Rizza, Fl. Houdellier, D. Le Bolloc'h, and J. Faure, Phys. Rev. B **97**, 054302 (2018).
20. D.B. Durham, C. Ophus, Kh. M. Siddiqui, A. M. Minor, and D. Filippetto, Struct. Dyn. **9**, 064302 (2022).
21. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов*, пер. с англ., Мир, М. (1968).
22. A.V. Kiselev, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, V.V. Ionin, N.N. Eliseev, and A.A. Lotin, Optics and Laser Techn. **143**, 107305 (2021).
23. A.A. Burtsev, N.N. Eliseev, V.A. Mikhalevsky, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, V.V. Grebenev, D.N. Karimov, and A.A. Lotin, Mater. Sci. in Semiconductor Proc. **150**, 106907 (2022).