## 07

# Управление оптическим откликом пленочных гибридных структур опал/Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>

## © С.А. Яковлев, А.Б. Певцов, П.В. Фомин, Б.Т. Мелех, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург E-mail: pevtsov@gvg.ioffe.ru

### Поступило в Редакцию 13 апреля 2012 г.

Синтезированы пленочные гибридные структуры — фотонный кристалл (опал)/халькогенидный стеклообразный полупроводник (Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>), в которых продемонстрировано сильное изменение сигнала отражения света, обусловленное резонансным возгоранием дифракционной аномалии (аномалии Вуда). Предложен и реализован способ управления резонансным оптическим откликом гибридных структур за счет индуцированного температурным воздействием фазового перехода аморфное—кристаллическое состояние в пленке Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.

Трехмерные (3М) фотонные кристаллы (ФК) на основе синтетических опалов широко используются как для исследования фундаментальных особенностей распространения электромагнитных волн в 3М пространственно-периодических структурах, так и для демонстрации различных принципов управления световыми потоками [1].

В данной работе показано, что эффективное управление оптическим откликом  $\Phi K$  можно реализовать в пленочной гибридной структуре опал/Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST225) за счет вариации геометрических параметров и диэлектрических констант пленки GST225. Выбор GST225 обусловлен уникальными свойствами этого материала: в первую очередь, сильным изменением оптических и электрических характеристик при фазовом переходе аморфное—кристаллическое состояние [2]. Следует отметить, что халькогенидные соединения системы Ge—Sb—Te уже нашли широкое применение в качестве основного элемента оптических дисков формата DVD-RW и рассматриваются как перспективные материалы для создания быстродействующих и надежных устройств энергонеза-

78

79

висимой фазовой памяти нового поколения, работающих на принципе обратимого фазового перехода [2].

Процесс формирования гибридной структуры опал/GST225 состоял из двух этапов. На первом этапе методом жидкофазной коллоидной эпитаксии из предварительно синтезированных сфер аморфного кремнезема (a-SiO<sub>2</sub>) диаметром  $D \sim 640 \,\mathrm{nm}$  были выращены пленки опала [3,4] на кварцевых подложках. На втором этапе методом термического напыления в вакууме на поверхность опаловой пленки (при температуре подложки ~ 50°С) наносились слои GST225 различной толщины (25-200 nm). В качестве исходного состава для напыления использовался поликристаллический GST225, синтезированный из особо чистых элементов Ge, Sb, Te методом закалки расплава в конических ампулах [5]. Оптимизация режимов технологического процесса и конструкции испарителя позволила напылять пленки, элементный состав которых был идентичен составу исходного объемного материала. Контроль состава осуществлялся методом рентгеноспектрального анализа. Установлено, что пленки состава GST225 формировались при температуре испарителя 600°С и остаточном давлении  $\sim 10^{-3}$  Pa.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов опал/ GST225 показал, что пленки GST225 являются аморфными. Отжиг образцов при T = 170°C приводил к кристаллизации пленок GST225 в кубической фазе. На рис. 1 представлены фрагменты изображений поверхности (плоскость (111)) структуры опал/GST225 до (рис. 1, *a*) и после (рис. 1, b) отжига, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM). Из рис. 1, а следует, что пленка GST225 повторяет рельеф, сформированный упорядоченным расположением опаловых сфер. На вставке в правом нижнем углу рисунка для примера приведена дефектная часть поверхности структуры, на которой пленка GST225 частично отсутствует и отчетливо видны сферы *a*-SiO<sub>2</sub> (серый цвет). После отжига поверхность структуры представляет собой набор нанокристаллитов GST225 различной геометрической формы (рис. 1, *b*). Толщина слоя GST225 задавалась из предварительно установленной градуировочной зависимости h(t) = 19 + 22t (*h* — толщина пленки GST225, t — время напыления), которая была построена на основании измерений профилометром толщин серии пленок, полученных при разных t.



500 nm

500 nm

**Рис. 1.** Изображение поверхности гибридной структуры опал/GST225 в атомносиловом микроскопе: *a* — пленка GST225 в аморфном состоянии; на вставке в крупном масштабе представлен фрагмент поверхности структуры, где пленка GST225 (белый цвет) частично удалена и видны сферы *a*-SiO<sub>2</sub> (серый цвет); *b* — пленка GST225 в кристаллическом состоянии.

Спектральный отклик образцов измерялся в диапазоне 900–1700 nm автоматизированным миниспектрометром фирмы "OceanOptics" NIR 512, снабженным CCD (Charge-Coupled Device) линейкой на основе InGaAs. Представленные в работе спектры измерены при угле падения света  $\theta = 11^{\circ}$  в *p*-поляризации и соответствуют конфигурации (рис. 2, *a*), при которой плоскость падения света перпендикулярна плоскости (111) опала. Азимутальная ориентация образцов выставлялась по картине оптической дифракции от регулярной решетки опаловой пленки [6].

Перейдем к рассмотрению оптических свойств синтезированных структур. На рис. 2, *b* (основная панель) приведены спектры брэгговского отражения исходной опаловой пленки, состоящей из 7 монослоев сфер *a*-SiO<sub>2</sub> (кривая *I*); гибридной структуры опал/GST225 (исходная опаловая пленка, покрытая 100-нанометровым слоем аморфного GST225 (кривая *2*)); гибридной структуры опал/GST225, подвергнутой

81



Рис. 2. a — схема эксперимента: (111) — ростовая плоскость опаловой пленки, плоскость XZ — плоскость падения света, **k** — волновой вектор падающего света,  $\theta$  — угол падения света. b — спектры отражения синтезированных образцов: 1 — спектр брэгтовского отражения семислойной пленки опала; 2 — спектр отражения гибридной структуры опал/GST225 (пленка GST225 в аморфном состоянии); 3 — спектр отражения гибридной структуры опал/GST225 в кристаллическом состоянии). На вставке — сравнение спектра 2 со спектром отражения монослоя гексагонально-упакованных опаловых сфер 4, покрытых слоем GST225. Все спектры измерены в p-поляризации при угле падения света  $\theta = 11^{\circ}$ .

отжигу (кривая 3). Для отжига мы использовали нагрев поверхности пленки сфокусированным лазерным пучком. В спектре отражения чистой опаловой пленки (кривая 1) в области длин волн 1300-1500 nm наблюдался характерный брэгговский пик, обусловленный фотоннокристаллическими свойствами массива плотноупакованных в ГЦКрешетку сфер a-SiO<sub>2</sub>, формирующих опаловую пленку [7]. Нанесение на поверхность опаловой пленки 100-нанометрового слоя аморфного GST225 приводило к существенным изменениям как интенсивности спектра отражения, так и его формы (кривая 2). Рассмотрим возможную причину наблюдаемой трансформации спектра. Ключевым моментом является факт, что пленка GST225 на поверхности опала промодулирована по толщине в латеральном направлении с периодом, соответствующим расстоянию между центрами сфер a-SiO<sub>2</sub>, т.е. представляет собой двухмерную дифракционную решетку. Это подтверждается результатами исследования поверхности структуры опал/GST225 с помощью АСМ, представленными на рис. 1. В таких дифракционных решетках реализуются условия резонансной связи падающего на структуру света с поверхностными модами. Возникают так называемые аномалии Вуда, проявляющиеся в сильных вариациях интенсивности всех дифракционных порядков [8]. Важность учета аномалий Вуда при рассмотрении оптических свойств ФК, в том числе и на основе синтетических опалов, отмечалась в ряде работ [9-12]. Чтобы экспериментально проверить предположение о том, что спектр отражения структуры опал/GST225 (кривая 2, рис. 2, b) обусловлен возникновением аномалии Вуда, мы приготовили специальный образец, представляющий собой гексагонально-упакованный монослой опаловых сфер  $(D \approx 640 \text{ nm})$ , на поверхность которого была напылена 100нанометровая пленка аморфного GST225. Спектр отражения такой структуры представлен в виде точек (кривая 4) на вставке к рис. 2, b. Видно, что спектр 4 в основных чертах (как по форме, так по интенсивности) хорошо согласуется со спектром 2, измеренным от гибридной структуры опал/GST225. Полученный результат, на наш взгляд, служит доказательством высказанного выше предположения об определяющей роли аномалий Вуда в формировании спектров отражения гибридной структуры опал/GST225 (рис. 2, b, кривая 2), в которой пленка опала содержит достаточное количество монослоев сфер a-SiO<sub>2</sub> для формирования 3М ФК [7].

Для оценки влияния параметров структуры опал/GST225 и условий эксперимента на спектральное положение аномалии Вуда, рассмотрим условие возникновения эффективной связи между падающим на структуру светом и поверхностными модами (условие дифракции) в двухмерной гексагональной решетке [13]:

$$\mathbf{k}_{plane} = \mathbf{k}\sin\theta + \mathbf{G},\tag{1}$$

83

где  $\mathbf{k}_{plane}$  — волновой вектор поверхностной волны,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор падающего на поверхность образца света,  $\theta$  — угол падения,  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки. Для качественных оценок, следуя [9], будем характеризовать верхний монослой сфер a-SiO<sub>2</sub>, покрытых пленкой GST225, эффективным показателем преломления  $n_{eff}$ . Тогда, возводя в квадрат условие дифракции (1) и ограничивая рассмотрение только первым порядком дифракции (в этом случае для двухмерной гексагональной решетки  $G = 4\pi/D\sqrt{3}$ ), мы приходим к выражению  $n_{eff}^2 k^2 = k^2 sin\theta + G^2 + 2Gk \sin\theta \cos\varphi$ , которое с учетом  $k = 2\pi/\lambda$  может быть разрешено относительно  $\lambda$ :

$$\lambda_W = \frac{D\sqrt{3}}{3} \left( \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi} - \sin \theta \cos \varphi \right).$$
(2)

Здесь  $\lambda_W$  — спектральное положение аномалии Вуда,  $\varphi$  — угол между плоскостью падения света и вектором G. Проанализируем полученное выражение. В грубом приближении можно считать, что эффективный показатель преломления определяется линейной комбинацией вида  $n_{eff}^2 = n_{mon}^2 V_{mon} + n_{GST225}^2 V_{GST225}$ , где  $n_{mon}$  — показатель преломления опалового монослоя, n<sub>GST225</sub> — показатель преломления GST225, V<sub>mon</sub> и  $V_{GST225}$  — относительные объемные доли монослоя сфер a-SiO<sub>2</sub> и слоя GST225, соответственно. Отсюда следует, что с увеличением толщины слоя GST225 n<sub>eff</sub> возрастает и спектральное положение аномалии Вуда, согласно выражению (2), должно сдвигаться в длинноволновую область. Предварительные эксперименты (подробное изложение будет представлено в следующей работе) со структурами опал/GST225, обладающими разной толщиной пленок GST225, подтвердили этот вывод. Из формулы (2) также следует, что в зависимости от величины угла  $\phi$  (т.е. от соотношения направлений векторов **G** и **k** sin  $\theta$ ) значение  $\lambda_W$  может сдвигаться в сторону как коротких, так и длинных волн при изменении угла падения *θ*. Таким образом, подбирая толщину слоя GST225 и угол

падения света, можно перестраивать спектральное положение аномалии Вуда в широких пределах. Для структуры, исследованной в данной работе, толщина пленки GST225 (h = 100 nm) и угол падения света ( $\theta = 11^{\circ}$ ) подобраны так, что аномалия Вуда (как видно из сравнения кривых I и 2 на рис. 2, b) подавляет брэгговский пик, сформированный в результате дифракции света на трехмерно-упорядоченной решетке сфер a-SiO<sub>2</sub>.

Отжиг гибридной структуры приводит к кристаллизации пленки GST225 и сильному изменению ее диэлектрических констант. В частности, в спектральной области 1500 nm показатель преломления GST225 возрастает от 4.2 до 6.3 при переходе из аморфного в кристаллическое состояние [14]. Сильное увеличение показателя преломления ведет к коренным изменениям в спектре отражения (кривая 3, рис. 2, b) гибридной структуры. Спектральное положение аномалии Вуда, согласно выражению (2), смещается в длинноволновую сторону (за пределы чувствительности экспериментальной установки), и спектр отражения (кривая 3) определяется, так же как и спектр 1, дифракцией света на трехмерно-упорядоченной решетке опаловой пленки. Обращает на себя внимание инвертированная (по отношению к спектру 1) форма спектра З. Для интерпретации этого факта необходимо учесть, что влияние верхнего монослоя сфер a-SiO<sub>2</sub>, покрытого пленкой GST225, на оптический отклик гибридной структуры опал/GST225 обусловлено сочетанием двух главных факторов: во-первых, пространственной периодичностью монослоя в латеральном направлении (именно с этим свойством связаны явление двухмерной дифракции и возникновение аномалий Вуда); во-вторых, изменением фазы световой волны на границах слоя GST225 и дополнительным набегом фазы на его толщине. Последнее может приводить к существенному изменению формы контура отражения вплоть до его инвертирования. Высокое значение показателя преломления пленки GST225 обусловливает наблюдаемое нерезонансное увеличение коэффициента отражения структуры в широком спектральном диапазоне. Спад в области длин волн меньше 1000 nm связан с увеличением коэффициента поглощения [14].

Таким образом, результаты работы демонстрируют, что в синтезированной пленочной гибридной структуре опал/GST225 можно реализовать сильное резонансное изменение оптического отклика за счет управления условием возникновения дифракционной аномалии (аномалии Вуда), которое зависит как от геометрических параметров

структуры, так и от фазового состояния (аморфно-кристаллическое) пленки GST225. При соответствующем подборе условий внешнего воздействия (освещение лазерным пучком, приложение внешнего электрического поля) фазовый переход можно сделать обратимым [2] в нано- и даже субнаносекундном [15] масштабе времен. В этих условиях аномалия Вуда будет работать как сверхбыстрый затвор для световых потоков, который может "открывать" и "закрывать" проявление дифракционных эффектов в спектрах отражения, возникающих в результате конструктивной интерференции света в трехмерно-упорядоченной пленке опала.

Авторы признательны С.А. Грудинкину и Д.А. Явсину за помощь в эксперименте, А.Н. Поддубному за обсуждение результатов.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований президиума РАН № 24.

# Список литературы

- [1] Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, 2d ed. Princeton Univ. Press, 2008. P. 286.
- [2] Raoux S., Wełnic W., Ielmini D. // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 1. P. 240-267.
- [3] Певцов А.Б., Грудникин С.А., Поддубный А.Н., Каплан С.Ф., Курдюков Д.А., Голубев В.Г. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 12. С. 1585–1590.
- [4] Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А., Коркин И.В., Курдюков Д.А., Голубев В.Г. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. № 4. С. 535–539.
- [5] Kulakova L.A., Kudoyarova V.Kh., Melekh B.T., Bakharev V.I. // J. Non-Cryst. Sol. 2006. V. 352. N 9–20. P. 1555–1559.
- [6] García-Santamaría F., Galisteo J.F., Braun P.L., López C. // Phys. Rev. B. 2005.
  V. 71. N 19. P. 195112–1–5.
- [7] Galisteo-López J.F., Palacios-Lidon E., Castillo-Martinez E., López C. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. N 11. P. 115109–1–8.
- [8] Hessel A., Oliner A.A. // Appl. Opt. 1965. V. 4. N 10. P. 1275-1297.
- [9] Tikhodeev S.G., Yablonskii A.L., Muljarov E.A., Gippius N.A., Ishihara T. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. N 4. P. 045102–1–17.
- [10] Landström L., Arnold N., Brodoceanu D., Piglmayer K., Bäuerle D. // Appl. Phys. A. 2006. V. 83. N 2. P. 271–276.
- [11] García-Santamaría F., Nelson E.C., Braun P.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. N 7. P. 075132–1–6.

- [12] Tikhonov A., Bohn J., Asher S.A. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. N 23. P. 235125– 1–5.
- [13] Inoue M., Ohtaka K., Yanagava S. // Phys. Rev. B. 1983. V. 25. N 2. P. 689–699.
- [14] Němec P., Moreac A., Nazabal V., Pavlišta M., Přikryl J., Frumar M. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. N 10. P. 103509–1–7.
- [15] Fons P., Osawa H., Kolobov A.V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T., Kawamura N., Tanida H., Tominaga J. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. N 4. P. 041203–1–4.