А.П. Паюк, А.Ю. Мешалкин¹, А.В. Стронский, Е.А. Акимова¹, С.А. Сергеев¹, В.Г. Абашкин¹, О.С. Литвин, П.Ф. Олексенко, А.М. Присакарь¹, Г.М. Тридух¹, Е.В. Сенченко

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ И ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ ПОВЕРХНОСТНО-РЕЛЬЕФНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР Ge5As37S58-Se как регистрирующих сред

В работе исследованы процессы электронно-лучевой и голографической записи поверхностнорельефных структур с использованием многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se как регистрирующих сред. Исследованы оптические свойства слоев Ge₅As₃₇S₅₈, Se и многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se. Спектральные зависимости показателя преломления проанализированы в рамках одноосцилляторной модели. С использованием зависимости Тауца определены значения ширины оптической запрещенной зоны для слоев Ge₅As₃₇S₅₈, Se и многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se. С помощью электронно-лучевой и голографической записи на многослойных наноструктурах Ge₅As₃₇S₅₈–Se получены дифракционные решетки. Также электронным лучом попиксельно было записано изображение герба Украины, размер изображения составлял 512×512 пикселей (размер одного пикселя составлял ~2 мкм). Многослойные наноструктуры Ge₅As₃₇S₅₈–Se перспективны как регистрирующие среды для записи голограммных дифракционных решеток и других оптических элементов.

Ключевые слова: многослойные наноструктуры, дифракционные решетки, голографическая запись, электронно-лучевая запись.

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект светочувствительности тонких пленок халькогенидных стекол был открыт пятьдесят лет назад [1]. Тонкие пленки халькогенидных стекол также чувствительны к потокам электронов, ионов и рентгеновским лучам [2-5]. Селективное травление после экспонирования делает возможным получение поверхностных рельефов и использование таких сред в качестве высокоразрешающих неорганических резистов [2, 5-7]. С использованием тонких слоев халькогенидных стекол как высокоразрешающих сред и селективного травления после экспонирования были получены голограммные дифракционные решетки с предельными характеристиками и другие оптические элементы [6, 8].

Многослойные наноструктуры на основе халькогенидных стекол и возможность использования их как регистрирующих сред были предложены в [9]. В отличие от получения поверхностного рельефа с использованием селективного травления, на таких средах возможно получение поверхностного рельефа непосредственно в процессе записи [9-13], ибо процесс селективного травления требует контроля многих параметров – температуры, концентрации травителя, и т.п. Также травители, используемые в таких случаях, часто бывают токсичными. Поэтому разработка методов одностадийного изготовления поверхностного рельефа считается перспективной для изготовления планарных дифракционных оптических элементов. Халькогенидные стекла систем Ge-As-S характеризуются высокими значениями показателя преломления, а их нелинейно-оптические свойства на два порядка выше, чем у кварцевых стекол [14, 15]. Ранее нами была показана возможность использования многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈-Se для записи поверхностного рельефа [12]. В настоящей работе рассмотрена прямая (без последующего селективного травления) запись голограммных дифракционных решеток и различных изображений с помощью голографической и электронно-лучевой записи на многослойных наноструктурах Ge₅As₃₇S₅₈–Se как регистрирующих средах.

© А. П. Паюк, А. Ю. Мешалкин, А. В. Стронский, Е. А. Акимова, С. А. Сергеев, В. Г. Абашкин, О. С. Литвин, П. Ф. Олексенко, А. М. Присакарь, Г. М. Тридух, Е. В. Сенченко, 2015 ISSN 0233-7577. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 2015, вып. 50

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Массивные стекла Ge₅As₃₇S₅₈ были приготовлены обычным методом закалки из расплава. Исходные компоненты помещались в кварцевые ампулы, откачивались и запечатывались. Слои халькогенидов и халькогенидные многослойные наноструктуры были приготовлены компьютерно-управляемым термическим вакуумным напылением двух материалов (Ge₅As₃₇S₅₈ и Se) из отдельных испарителей на вращающуюся подложку и в одном вакуумном цикле напыления. Технологический процесс позволяет наносить слои и структуры с толщинами от 0,005 до 3,0 мкм. Нанесение слоев на стеклянную подложку осуществлялось через две маски (рис. 1). Толщину контролировали с помощью интерферометрического сенсора толщины на длине волны $\lambda = 0,95$ мкм. Толщина каждого нанослоя вычислялась делением общей измеренной толщины на количество слоев.

Схема поперечного сечения образцов показана на рис. 2, где 1 – стеклянная подложка; $2 - \text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$, нанесенный слой за слоем; 3 - многослойная наноструктура $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}/\text{Se}$; $4 - \text{Me}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ Se, нанесенный слой за слоем. Перекрывающаяся часть образца состоит из чередующихся нанослоев Se и Ge₅As₃₇S₅₈, две полосы слоев Se и Ge₅As₃₇S₅₈ перекрываются в центральной части подложки, формируя многослойную наноструктуру Ge₅As₃₇S₅₈-Se. Внешние и внутренние полосы слоев содержат слои Ge₅As₃₇S₅₈ и Se соответственно. Слои Ge₅As₃₇S₅₈ и Se были также нанесены в то же время на ту же подложку соответственно через окна маски и использовались для контроля состава, а также для вычисления отношения толщины слоев в одном модуляционном периоде N (общая толщина одного нанослоя Ge₅As₃₇S₅₈ и одного нанослоя Se). В результате были получены многослойные наноструктуры Ge₅As₃₇S₅₈-Se с общей толщиной ~3 мкм и общим числом нанослоев до 200 (100 нанослоев Ge₅As₃₇S₅₈ и 100 нанослоев Se), а также модуляционным периодом N ~ 30 нм. Толщины составляющих слоев Ge₅As₃₇S₅₈ и Se были 16 и 14 нм соответственно. Для предотвращения кристаллизации слоев Se, которые являются структурно нестабильными при нагревании и/или облучении, нагревание слоев в процессе нанесения было минимизировано посредством вращения подложки и уменьшенной температуры испарителя.





Рис. 1. Схема установки для изготовления многослойных наноструктур на основе халькогенидных стекол: 1 – испаритель халькогенидного стекла Ge₅As₃₇S₅₈; 2 – испаритель Se; 3 – стационарная маска; 4, 8 – кварцевые измерители толщины, зафиксированные на маске; 5 – вращающийся держатель образцов; 6 – кварцевый измеритель толщины, зафиксированный на вращающемся держателе образцов; 7 – интерференционный сенсор толщины на длине волны 0,95 мкм; 9 – окна напыления.

Рис. 2. Схема структуры образца: l – подложка, 2 – слой Ge₅As₃₇S₅₈, 3 – много-слойная наноструктура Ge₅As₃₇S₅₈–Se, 4 – слой Se.



Рис. 3. Оптическое пропускание слоев $Ge_5As_{37}S_{58}$, Se и многослойной наноструктуры $Ge_5As_{37}S_{58}$ –Se.

Полученные пленки исследовались с помощью оптической спектроскопии. Спектры пропускання (рис. 3) были измерены в области 450–900 нм с использованием спектрофотометра Specord M40 для определения спектральних зависимостей показателя преломления, толщины и оптической запрещенной зоны слоев Ge₅As₃₇S₅₈, Se и многослойной наноструктуры Ge₅As₃₇S₅₈–Se.

3. ЗАПИСЬ РЕШЕТОК И ИЗОБРАЖЕНИЙ

Запись голограммных дифракционных решеток проводили с помощью излучения DPSS лазера на длине волны 532 нм, дифракционную эффективность дифракционных решеток контролировали в процессе записи на длине волны 650 нм. Схема записи показана на рис. 4.

Запись электронным пучком дифракционных решеток и других оптических элементов осуществлялась с использованием сканирующего электронного микроскопа Tesla BS 300 с программным блоком управления экспозицией. Были записаны решетки с периодами 1, 2 и 4 мкм (ток луча ~4–10 нА). Также попиксельно было записано изображение герба Украины, размер изображения составлял 512×512 пикселей (размер одного пикселя ~2 мкм). Поверхностный рельеф исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии.



Рис. 4. Схема записи дифракционных решеток: DPSS – лазер (532 нм, 100 мВт), SF и L – пространственный фильтр и коллиматор, BS – делитель пучка 50/50, M – плоские зеркала, S – регистрирующая среда (образец), LD – лазерный диод (650 нм, 5 мВт), PD – фотоприемное устройство.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 3, край поглощения многослойных наноструктур практически совпадает с краем поглощения селена (см. также таблицу).

Необходимо также отметить высокое оптическое качество слоев Ge₅As₃₇S₅₈ и многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se (в местах интерференционных максимумов пропускание пленок совпадает с пропусканием подложки) и достаточно высокий уровень рассеяния в слоях селена (рис. 3). Полученные спектральные зависимости показателя преломления слоев и многослойных наноструктур были проанализированы в рамках одноосцилляторной модели, а также получены ее параметры.

В соответствии с этой моделью показатель преломления *n* связан с энергией падающего фотона *E* посредством соотношения $n^2 - 1 = E_d E_0 / (E_0^2 - E^2)$, где E_0 – энергия эффективного осциллятора и E_d – дисперсионная энергия. В этом выражении E_0 определяет положение эффективного осциллятора, связанного со средним значением запрещенной зоны (энергетического промежутка), а E_d – дисперсионная энергия, которая характеризует силу межзонных переходов. Чтобы получить значения E_0 и E_d , необходимо построить зависимости $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$ с помощью метода наименьших квадратов. В таблице приведены параметры одноосциллятора, а также значения оптической запрещенной зоны, полученные с помощью соотношения Тауца $\alpha hv = \text{const}(hv - E_g)^2$, где hv – энергия кванта света, α – коэффициент поглощения.

Необходимо отметить, что величины запрещенных зон слоев Se и многослойной наноструктуры Ge₅As₃₇S₅₈–Se близки.

Механизм оптической записи в многослойных наноструктурах связывается с фотостимулированными (или электроно-, ионостимулированными) интердиффузионными процессами в халькогенидных нанослоях [16]. Предложенная модель для низкой интенсивности записывающего излучения позволила рассчитать эволюцию записываемых профилей при голографической записи. Дальнейшее развитие такого подхода было сделано в [17], где было учтено нагревание многослойной наноструктуры при облучении светом высокой интенсивности и соответствующие нелинейности процесса записи. Также отмечается, что изменение толщины в результате процессов интердиффузии в чередующихся нанослоях может достигать величин ~5% и выше.

На рис. 5 показано изображение поверхности голограммной дифракционной решетки с пространственной частотой 1000 мm^{-1} , полученной на основе многослойной наноструктуры Ge₅As₃₇S₅₈–Se.

Здесь необходимо отметить, что кинетика записи голограммных решеток является поляризационно чувствительной. Также отметим, что поверхностный рельеф формируется непосредственно в процессе записи (без селективного травления после экспонирования).



Рис. 5. АСМ изображение поверхности голограммной дифракционной решетки с пространственной частотой 1000 мм⁻¹, полученной с использованием многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se.

Таблица. Параметры одноосцилляторной модели и значения ширины запрещенной зоны для пленок Ge₅As₃₇S₅₈, Se и многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se.

Состав	<i>n</i> (0)	<i>Е</i> _{<i>d</i>} , эВ	<i>Е</i> ₀ , эВ	<i>Еg</i> , эВ
Se	2,28	19,09	4,53	1,91
Ge ₅ As ₃₇ S ₅₈	2,24	18,29	4,57	2,27
Ge ₅ As ₃₇ S ₅₈ –Se	2,37	17,67	3,84	1,92

Селективное травление требует контроля многих параметров (температуры, концентрации травителя, его состава и т.п.). Кроме того, селективные травители для сред на основе халькогенидных стекол часто весьма токсичны. Поэтому разработку методов прямой и одноступенчатой записи поверхностных рельефных структур можно считать перспективной для получения планарных дифракционных оптических элементов.

В тонких пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников при облучении потоками электронов или ионов происходят структурные изменения [2-5, 18]. Наблюдались сдвиги края поглощения или деформация поверхности при облучении электронным пучком. С помощью последующего селективного травления тонкие пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников можно было использовать в процессах литографии с высоким разрешением. В [18] отмечается, что эффекты увеличения толщины слоя, стимулированные облучение электронным пучком, в отдельных компонентах многослойной наноструктуры (например, Se и As_2S_3) не являются аддитивными по отношению к увеличению толщины в тех же условиях облучения многослойной наноструктуры Se– As_2S_3 . Сумма увеличения толщин в отдельных слоях составляет только 30% от общего измеренного увеличения толщины в многослойной наноструктуре Se– As_2S_3 . В многослойных структурах нужно учитывать еще и наличие других процессов, например, образование As-S-Se. Полагается, что индуцированные светом и потоками электронов процессы активируют подобные структурные изменения в таких средах.

На рис. 6 приведены ACM изображения дифракционных решеток с периодами 4 и 2 мкм, записанных электронным лучом. Дифракционная эффективность решеток достигала 1%. Качество рельефа решеток достаточно высокое. Необходимы дальнейшие исследования по оптимизации параметров многослойных наноструктур и условий записи решеток.



Период 2 мкм

Рис. 6. Дифракционные решетки, полученные с помощью электронно-лучевой записи.

На рис. 7а показан фрагмент изображения герба Украины в виде пиксельной структуры размерами 512×512 пикселей (размер пикселя ~2 мкм). Фрагмент АСМ изображения герба показан на рис. 76. Необходимо отметить, что высота пикселей при данных условиях записи доходит до 200–300 нм.



Рис. 7. (а) Фрагмент изображения герба Украины в виде пиксельной структуры; (б) фрагмент АСМ изображения герба с использованием многослойной наносистемы Ge₅As₃₇S₅₈–Se.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что с использованием многослойных наноструктур Ge₅As₃₇S₅₈–Se можно осуществлять прямую запись голограммных оптических элементов (дифракционных решеток), а также прямую запись электронным лучом дифракционных решеток и различных поверхностных структур.

Работа выполнена при поддержке проекта FP-7 SECURE-R21.

Работа посвящается пятидесятилетию открытия эффекта светочувствительности тонких слоев халькогенидных полупроводников:

М.Т. Костышин, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко, Г.А. Сандул, О фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев (Журнал Научной и Прикладной Фотографии и Кинематографии, **10** (6), с. 450-451 (1965)).



Первые в мире изображения, полученные на тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников: слева – слои Sb₂S₃, справа – слои As₂S₃.

A.P. Paiuk, A.Yu. Meshalkin, A.V. Stronski, E.A. Achimova, S.A. Sergeev, V.G. Abashkin, O.S. Lytvyn, P.F. Oleksenko, A.M. Prisacar, G.M. Triduh, E.V. Senchenko

E-BEAM AND HOLOGRAPHIC RECORDING OF SURFACE RELIEF STRUCTURES BY USING THE Ge₅As₃₇S₅₈–Se MULTILAYER NANOSTRUCTURES AS REGISTERING MEDIA

Processes of e-beam and holographic recording of surface-relief structures by using the $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se multilayer nanostructures as registering media have been studied. Optical properties of $Ge_5As_{37}S_{58}$, Se layers and $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se multilayer nanostructures have been also investigated. Spectral dependences of refractive index have been analyzed within the frames of single oscillator model. Values of optical band gap for $Ge_5As_{37}S_{58}$, Se layers and $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se multilayer nanostructures have been determined from the Tauc dependence. Using the e-beam and holographic recording on $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se multilayer nanostructures the diffraction gratings have been obtained. The image of state emblem of Ukraine was also obtained using the e-beam recording. The image size consisted of 512×512 pixels (size of one pixel was $\sim 2 \mu m$). The $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se multilayer nanostructures as registering media are perspective for direct recording the holographic diffraction gratings and other optical elements.

Keywords: multilayer nanostructures, diffraction gratings, holographic recording, e-beam recording.

- 1. *М.Т. Костышин, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко, Г.А. Сандул,* О фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев // Журнал Научной и Прикладной Фотографии и Кинематографии. 1965. **10**, №6. Р. 450-451.
- 2. *Photoprocessing* and lithographic applications / Y. Mizushima and A. Yoshikawa // Amorph. Semicond., Technologies & Devices: Tokyo e.a. Amsterdam. 1982. P. 277-295.
- 3. *Ion-beam* induced silver doping in Ag₂Se/GeSe resist system / R. Klabes, A. Thomas, G. Kluge et al. // phys. status solidi (a). 1988. **106**, № 1. P. 57-65.
- 4. *X-ray* lithography with Ag-Se/GeSe inorganic resist using synchrotron radiation / K. Saito, Y. Utsigi, and A. Yoshikawa // J. Appl. Phys. 1988. 63, № 2. P. 565-567.
- 5. *Production* of metallic patterns with the help of high resolution inorganic resists / A. Stronski // Microelectronic Interconnections and Assembly, NATO ASI Series, 3:High Technology. 1998. **54**. P. 263-293.
- 6. *Holographic* optical element fabrication using chalcogenide layers / I.Z. Induntyi, A.V. Stronski, S.A. Kostioukevitch et al. // Opt. Eng. 1995. **34**, № 4. P. 1030-1039.
- 7. *Photosensitive* properties of chalcogenide vitreous semiconductors in diffractive and holographic technologies applications / A.V. Stronski, M. Vlcek // J. Optoelectron. and Adv. Mater. 2002. **4**, № 3. P. 699-704.
- Application of As₄₀S_{60-X}Se_X layers for high efficiency gratings production / A. Stronski, M. Vlček, A. Sklenař et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. 266-269. P. 973-978.
- 9. Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. К.: Академпериодика, 2007.
- Imaging properties of As₄₀S₄₀Se₂₀ layers / A.V. Stronski, M. Vlček // Optoelectronics Review. 2000. 8, №3. - P. 263-267.
- 11. *Surface* relief grating formation in amorphous As₄₀S₁₅Se₄₅ and As₂S₃ films under 0.532 μm wavelength illumination / M. Reinfelde, J. Teteris, and E. Potanina // Can. J. Phys. 2014. **92**. P. 659-662.
- 12. *Light-stimulated* structural transformations and optical recording in amorphous nano-layered structures / S. Kikineshi // J. Optoelectron. and Adv. Mater. 2001. **3**, № 2. P. 377-382.
- 13. *Amorphous* chalcogenide nanomultilayers: research and development / S. Kokenyesi // Ibid. 2006. **8**, № 6. P. 2093.
- Optical properties of nanomultilayers from chalcogenide glasses / A. Andriesh, V. Abaskin, E. Achimova et al. // 6-th Intern. Conf. on Materials Science and Condensed Matter Physics: Abstracts. – Chisinau, Moldova, 2012. – P. 206.
- Imaging ellipsometry mapping of photo-induced refractive index in As₂S₃ films / C. Röling, P. Thiesen, A. Meshalkin et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – 365. – P. 93-98.
- Surface relief formation in Ge₅As₃₇S₅₈-Se nanomultilayers / A. Stronski, E. Achimova, A. Paiuk et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. 409. P.43-48.
- Direct surface relief formation on As₂S₃ –Se nanomultilayers in dependence on polarization states of recording beams / E. Achimova, A. Stronski, V. Abaskin, A. Meshalkin, A. Paiuk, A. Prisacar, P. Oleksenko, G. Triduh // Optical Materials. 2015. –47. P. 566–572.
- 18. *Methods* comparing peculiarities of surface-relief recording in amorphous chalcogenides // Roland Bohdan, Sandor Molnar and Sandor Kokenyesi // Phys. status solidi (a). 2015. **212**, № 10. P. 2186-2190.

- 19. *Optical* characterization of As-Ge-S thin films / A.V. Stronski, M. Vlcek, I.D. Tolmachov, H. Pribylova // J. Optoelectron. and Adv. Mater. 2009. 11, №11. P. 1581-1585.
- 20. *Linear* and nonlinear optical properties of Ge-As-S films / I.D. Tolmachov, A.V. Stronski // Proc. SPIE. 2008. **7138**. P. 71381X-1–71381X-6.
- 21. *Behavior* of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials / S.H. Wemple and M. DiDomenico // Phys. Rev. B. –1971. **3**, № 4. P. 1338-1350.
- 22. *The Wemple*–DiDomenico model as a tool to probe the building blocks conforming a glass / J.M. Gonzalez-Leal // Phys. status solidi B. 2013. **250**, № 5. P. 1044-1051.
- Surface deformations and amplitude phase recording in chalcogenide nanolayerd structures A. Kikineshi, V. Palyok, L.A. Szabo et al. // J. Non-Cryst. Solids. –2003. – 326&327. – P. 484-488.
- Nonlinear photo-diffusion in amorphous chalcogenide multilayers / I. Ivan, I.A. Szabo, and S. Kokenyesi // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – 237-240. – P. 1210-1215.
- 25. *Photon* and electron induced transformations and pattern formation in amorphous chalcogenide nano-layers / V. Takáts // Ph.D. Thesis University of Debrecen, 2012.
- 26. *Comparative* study of electron- and photo-induced structural transformations on the surface of As₃₅S₆₅ amorphous thin films / A. Kovalskiy, J.R. Neilson, A.C. Miller, F.C. Miller, M. Vlcek, H. Jain // Thin Solid Films. 2008. **516**. P. 7511-7518.
- Direct write of optical waveguides on chalcogenide thin films using electron beams / G.B. Hoffman, W. Zhou, R. Sooryakumar, and R. M. Reano // J. Vacuum Sci. & Technol. B. - 2009. - 27. - P. 2737-2741.

Получено 04.06.2015

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины проспект Науки, 41, 03680 Киев, Украина e-mail: stronski@isp.kiev.ua

¹Институт прикладной физики Академии Наук Молдовы, ул. Академическая, 5, MD-2028 Кишинев, Молдова