

**В. М. Рубіш¹, М. А. Трунов², П. М. Литвин³, Е. В. Гера¹,
А. А. Тарнай¹, М. Ю. Риган¹, М. Є. Петраченко²**

¹Ужгородський науково-технологічний центр
матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України
вул. Замкові сходи, 4-а, 88000 Ужгород, Україна

²Ужгородський національний університет
вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
проспект Науки, 45, 03028 Київ, Україна

Прямий метод формування поверхневих рельєфних ґраток у плівках халькогенідних стекел

Методом атомно-силової мікроскопії досліджено кінетику росту поверхневих рельєфів у плівках бінарних халькогенідних систем. Визначено оптимальні склади плівок і режими запису поверхневих рельєфних ґраток. Обговорюється механізм формування рельєфу.

Ключові слова: аморфні халькогенідні шари, фотоіндуковані ефекти, поверхневі рельєфні ґратки, дифракційна ефективність.

Вступ

У халькогенідних стеклах і аморфних плівках на їхній основі під дією лазерного випромінювання проходять фотоструктурні перетворення, які супроводжуються зміною оптичних параметрів (коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha_\lambda$, показника заломлення Δn , відбивання ΔR), а також хімічної стійкості, що, в свою чергу, створює передумови для застосування цих матеріалів як неорганічних фоторезистів з високою роздільною здатністю для голографії та оптичного запису інформації [1, 2].

Метод формування періодичної структури в плівці халькогенідного скла та наступне її травлення селективним травником з успіхом використовується для одержання голографічних дифракційних ґраток [3–5]. Даний метод базується на формуванні інтерференційної структури, що утворюється при взаємодії двох (або більше) когерентних світлових хвиль з періодом, співрозмірним із довжиною хвилі, та відображенні цієї структури у відповідному реєструвальному середовищі. Таким же методом можуть бути виготовлені й інші оптичні елементи — різноманітні лінзові структури, хвилеводи для відеоінформаційних систем тощо.

Іншим методом формування поверхневого рельєфу в плівках халькогенідних стекел, який не потребує додаткової хімічної обробки (травлення) плівок, є прямий або так званий одноступеневий (one step method) метод [6, 7]. Можливість застосування даного методу базується на ефекті фотоіндукованої зміни товщини (об'єму) плівок. Зазвичай

ці зміни складають ~1 % [6], однак, можуть бути підсилені в багатошарових структурах на основі одно- та двокомпонентних халькогенідних систем [8, 9]. Механізми змін товщини (об'єму) (збільшення або зменшення навіть в одному і тому ж матеріалі у різних авторів) не пояснені повністю (або навіть суперечливі), оскільки суттєвий вплив на цей ефект, а також на фотоіндуковані перетворення в цілому, мають хімічний склад, технологія одержання, фото- і термообробка плівок. Крім того, вищезгадані перетворення можуть супроводжуватись особливими ефектами фотопластичності [10–12], однак їхній взаємозв'язок не є очевидним (наприклад, у плівці $As_{20}Se_{80}$ при дії випромінювання He–Ne лазера спостерігається значна фотодформація при низькому рівні фотозатемнення [13]). Можливість створення поверхневих рельєфів за рахунок фотоіндукованих ефектів, наведених вище, ілюструє рис. 1.

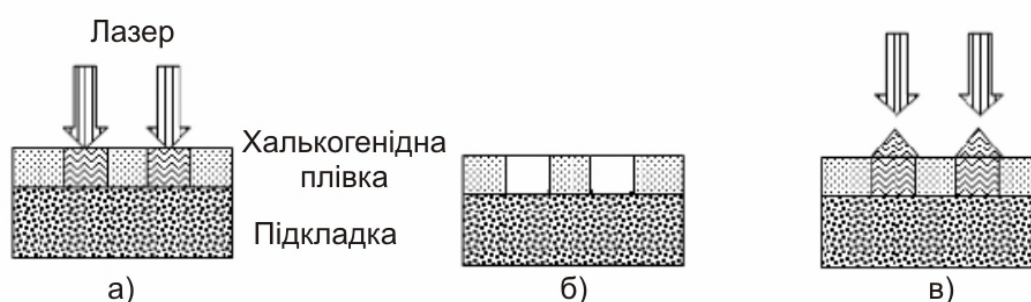


Рис. 1. Методи запису на аморфних халькогенідних плівках: а) оптичний амплітудно-фазовий поверхневий рельєф; б) рельєф після травлення; в) поверхневий рельєф при прямому запису

Усі з вищезгаданих фотоіндукованих ефектів проявляються в аморфних плівках селену, плівках на основі склоподібного сульфїду миш'яку та стекл системи As_xSe_{100-x} ($0 \leq x \leq 50$) [14–16]. Однак, фотоіндуковані ефекти в аморфному селені нестабільні через його низькі температури розм'якшення та кристалізації.

Дана робота присвячена узагальненню експериментальних досліджень кінетики росту поверхневих рельєфів у плівках сульфїду миш'яку та бінарних халькогенідних стекл системи As–Se методом атомно-силової мікроскопії та встановленню механізму фотоіндукованих процесів у них.

Експериментальна частина

Масивні стекла готувалися за традиційною технологією синтезу у вакуумних кварцових ампулах з високочистих As, S і Se. Однорідні плівки з загальною товщиною d між 0,5–2,0 мкм виготовлялися шляхом термічного випаровування стекл As_xSe_{100-x} ($x = 0, 20, 30, 40, 50$) та $As_{40}S_{60}$ на підкладки із кварцового скла з провідним шаром. Швидкість конденсації підтримувалась у межах 3–6 нм/сек. Товщина плівок вимірювалась інтерферометричним методом під час нанесення плівок. Частина плівок відпалювалась на повітрі при $T = T_g - 20$ К (T_g — температура розм'якшення вихідних стекл) протягом 1 год.

Поверхневі рельєфні ґратки (ПРГ) з періодом ~3,6 мкм створювалися голографічним методом за допомогою твердотільних лазерів із довжинами хвиль 0,65 мкм (для плівок As_xSe_{100-x}) та 0,532 мкм (для плівок $As_{40}S_{60}$), які приблизно відповідають максимуму поглинання для всіх складів стекл, що досліджувались. Зважаючи на особливос-

ті «*in situ*» вимірювання деформації поверхні за методикою зондової мікроскопії, оптичний запис поверхневих структур здійснювався на спеціальному інтегрованому пристрої, який складається з тримача зразка, лазера та світлодільника з кварцової призми, яка створювала періодичний, близький до синусоїдального розподілу інтенсивності когерентного випромінювання на досліджуваному халькогенідному шарі площею приблизно 3 мм^2 (фото та схема на рис. 2). Світлоподільна призма забезпечувала інтерференцію двох лінійно поляризованих променів приблизно однакової інтенсивності ($0,35 \text{ Вт/см}^2$). Залежно від орієнтації вектора поляризації світла використовувалась *p-p* або *s-s*-схема запису (*p-p*: вектор електричного поля записуючих променів орієнтований паралельно до площини падіння; *s-s*: цей же вектор орієнтований ортогонально до площини падіння). Дослідження росту рельєфу поверхні ПРГ проводилося в реальному часі за допомогою «*in situ*» вимірювань на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) (Nanoscope Dimension 3100, VEECO) у напівконтактному режимі при відключеній кадровій розгортці. Таким чином, у-вісь ілюструє трансформацію рельєфу поверхні ПРГ з ростом експозиції.

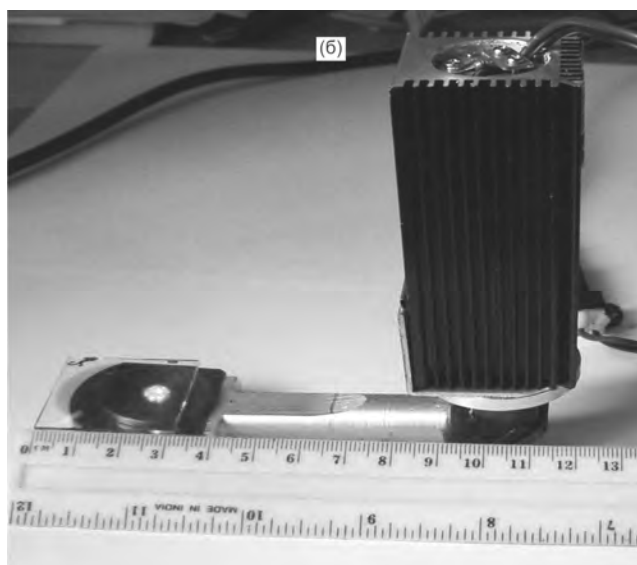
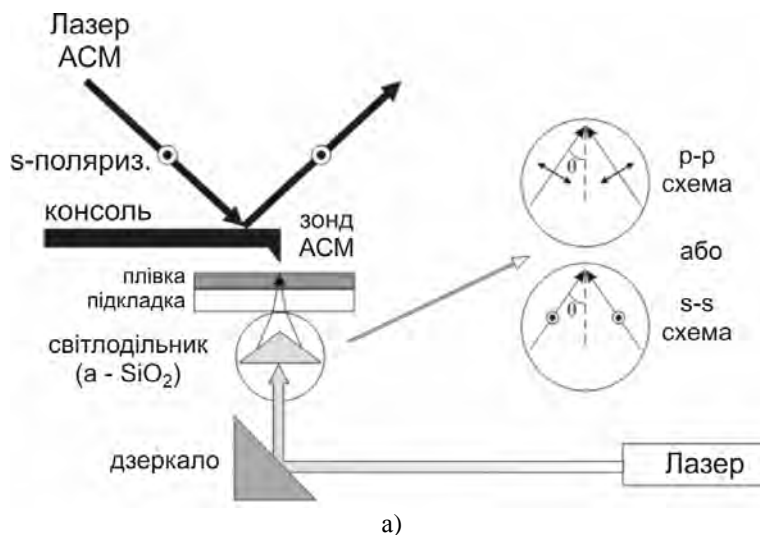


Рис. 2. Оптична схема пристрою (а) і зовнішній вигляд (б) для *in situ* АСМ-досліджень лазерно-індукованого формування ПРГ

Одержані результати АСМ-досліджень порівнювались із кінетикою росту дифракційної ефективності (η) ПРГ на відбивання [14]. Дифракційна ефективність вимірювалася при формуванні ПРГ в геометрії експерименту, тотожній до АСМ-досліджень, за допомогою малопотужного лазера з $\lambda = 0,406$ мкм. Використання такої довжини хвилі дозволило реєструвати тільки еволюцію росту ПРГ і знівелювати вплив на вимірювання додаткової дифракції від об'ємної ґратки, яка утворюється одночасно з ПРГ за рахунок модуляції показника заломлення та/або поглинання в шарі халькогенідного скла. Наявність першого дифракційного максимуму ПРГ і зміна його інтенсивності реєструвалися за допомогою спектрофотометра Ocean Optics, з'єданого з персональним комп'ютером, що давало змогу провести експерименти при тривалих часах опромінення. За величину дифракційної інтенсивності була прийнята інтенсивність світла в першому дифракційному максимумі, а тому вимірювання проведені у відносних одиницях. Усі експерименти здійснювались при кімнатних температурах.

Результати та їхнє обговорення

Відомо, що аморфні плівки Se, As_xSe_{100-x} , а також $As_{40}S_{60}$ проявляють фотозатемнення при опроміненні червоним і зеленим світлом відповідно. Фотостимульоване потемніння (червоний зсув оптичного краю поглинання і відповідне зменшення пропускання τ_λ на даній довжині хвилі по відношенню до початкового $\tau_{0\lambda}$) є малим ($\tau_\lambda/\tau_{0\lambda} \approx 0,1-0,2$) у шарах α -Se і As_xSe_{100-x} з $x \leq 30$. У шарах $As_{50}Se_{50}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{40}S_{60}$ фотоіндуковані зміни пропускання значно більші, аж до 0,5–0,8. Зміна Δn у них теж більша (~3–5 % цього параметра в неекспонованому шарі).

У той же час найвищі рельєфи отримувались у шарах As_xSe_{100-x} з $x = 20-30$ (рис. 3) і $As_{40}S_{60}$ (параметри ПРГ, сформовані в плівці $As_{40}S_{60}$, близькі до параметрів ґратки в плівці $As_{20}Se_{80}$ [12]). Параметри рельєфу для аморфних плівок Se були значно меншими порівняно з параметрами для аморфних плівок на основі стекел As_xSe_{100-x} з малими x (амплітуди ґраток були в межах 10–30 нм). Крім того, одержані ґратки на аморфному Se були нестабільними через їхню високу фотокристалізаційну здатність.

На рис. 3,а–в показано типову еволюцію росту ПРГ в Se-збагачених плівках $As_{20}Se_{80}$ та $As_{30}Se_{70}$ (як свіжонапилених, так і відпалених) протягом перших 80 с експозиції для p - p -схеми запису. Вмикання світла призводить до миттєвого формування ПРГ (рис. 3,а і вставка рис. 3,в) з профілем, близьким до синусоїдального, як у початковий момент засвітки, так і під час наступного наростання експозиції (відповідні перерізи наведені на рис. 3,б). Подальше опромінення призводить до лінійного росту ПРГ без явного насичення навіть при дуже тривалому опроміненні аж до 2000 с (рис. 3,в; криві 1 і 3, відповідно, для свіжонанесених $As_{20}Se_{80}$ і $As_{30}Se_{70}$ плівок і криві 2 та 4 для відпалених плівок цих же складів). Протилежна ситуація має місце при формуванні ПРГ в такій же p - p -схемі запису для As-збагачених плівок As_xSe_{100-x} ($x > 30$). На рис. 3,г представлений двостадійний процес формування ПРГ для свіжонанесеної плівки $As_{40}Se_{60}$ та для свіжонанесеної або відпаленої плівки $As_{50}Se_{50}$.

Невелика преґратка миттєво виникає при включенні записуючих променів, досягаючи висоти ~2–4 нм (залежно від складу скла). Ця ґратка є стабільною при вимиканні записуючого світла, але швидко зникає при подальшому опроміненні і замінюється новою ґраткою, яка зміщена по фазі на половину періоду. Зміщення цих двох ґраток на 180 градусів по відношенню до просторового розподілу інтенсивності світла в інтерференційній картині чітко видно з відповідних перерізів на рис. 3,д.

Відмітимо, що кінцева ПРГ досягає насичення дуже швидко (за перші 200 с запи-

су), але ділянка подальшого росту, яка спостерігалася для Se-збагачених плівок, відсутня для складів з $x > 30$, принаймні в таких же межах експозиції. Після тривалого запису (2000 с) на плівках $As_{50}Se_{50}$ отримуються відносно невеликі ПРГ з амплітудами 10 і 14 нм для відпаленої (рис. 3,е; крива 1) та свіжонанесеної (рис. 3,е; крива 2) плівок, відповідно. Найменша за амплітудою ґратка одержується для свіжонанесеної плівки $As_{40}Se_{60}$ (~6 нм) (рис. 3,е; крива 3). На відміну від цього результату, у відпаленій плівці $As_{40}Se_{60}$ ПРГ формується досить повільно, навіть з певною затримкою по відношенню до моменту вмикання світла, і без формування преґратки в початковий момент запису (рис. 4).

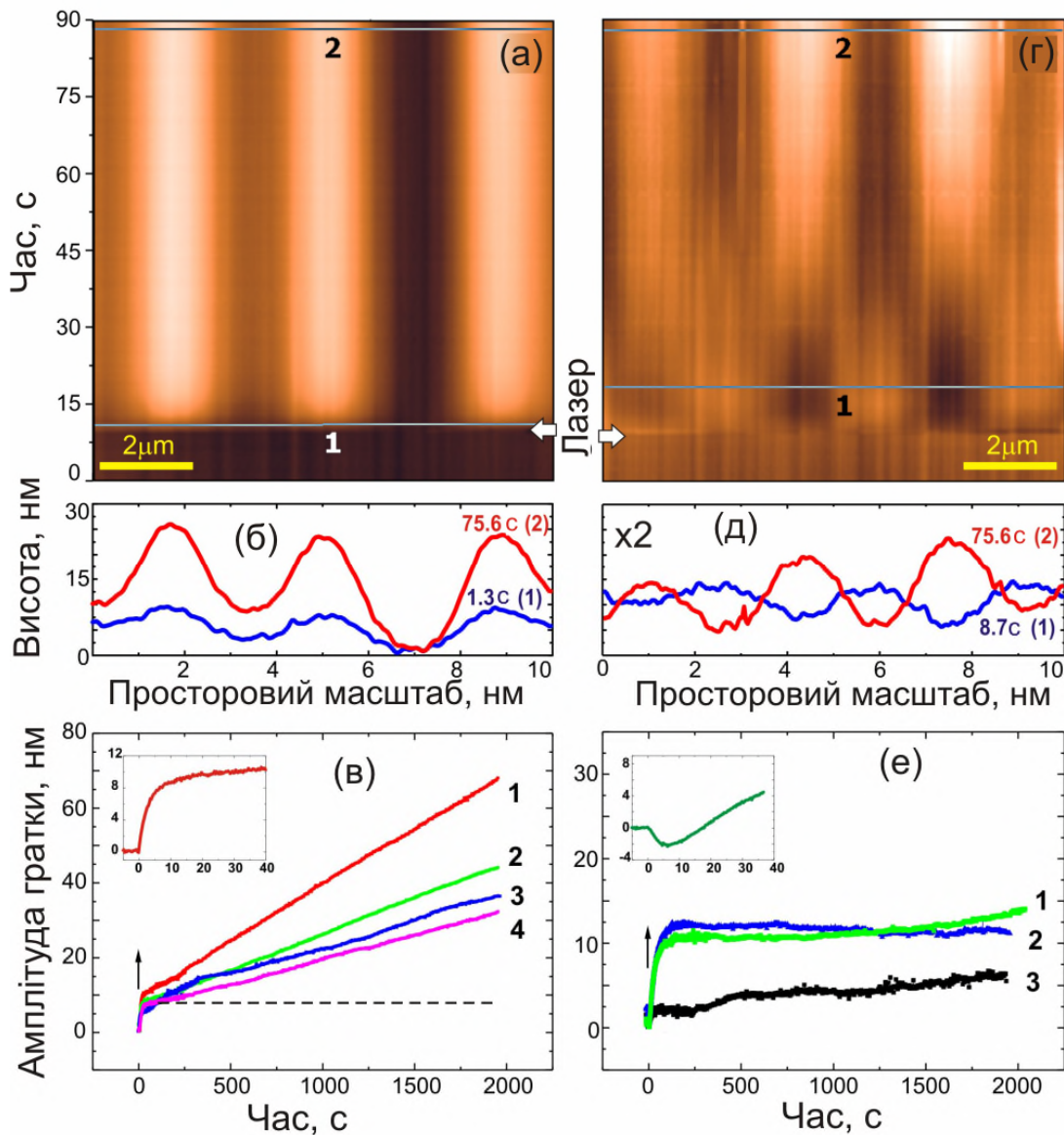


Рис. 3. АСМ-зображення, перерізи та кінетика росту ПРГ в плівках As_xSe_{100-x} , ат. %: а) – в) < 30 ; д) – е) > 30 (детальні пояснення в тексті). Стрілками показано момент вмикання лазерного випромінювання

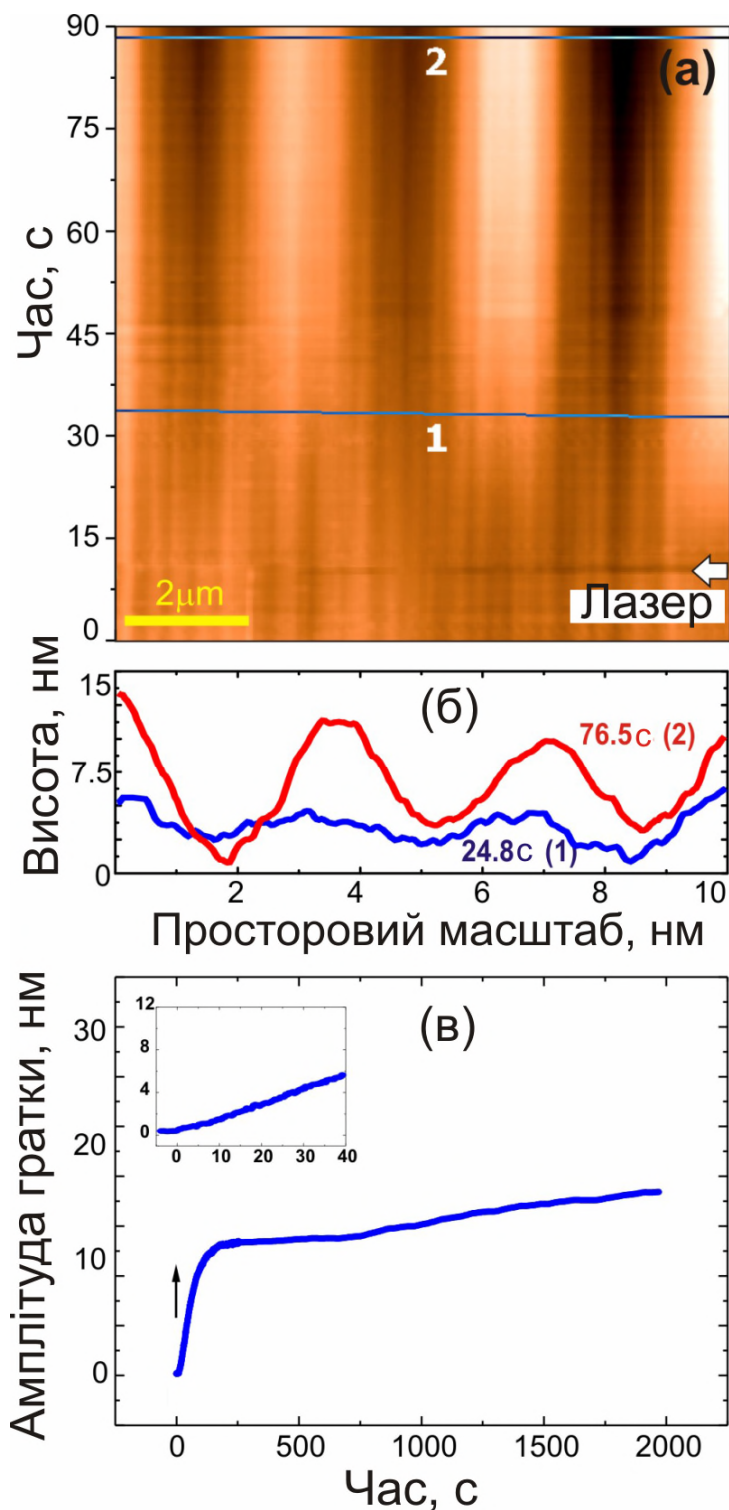


Рис. 4. АСМ-зображення, перерізи та кінетика росту ПРГ у відпаленій плівці $As_{40}Se_{60}$ (детальні пояснення в тексті). Стрілками показано момент вмикання лазерного випромінювання

Дещо інші результати одержані при дослідженні процесу формування ПРГ з використанням $s-s$ -схеми запису. Якщо для плівок $As_{40}Se_{60}$ та $As_{50}Se_{50}$ процес формування

ПРГ такий же, як і при використанні *p-p*-схеми запису, то для Se-збагачених плівок ($As_{20}Se_{80}$ і $As_{30}Se_{70}$) *s-s*-схема запису (в межах такого ж часу експерименту, тобто 2000 с запису) приводить до зникнення ділянки лінійного росту, як це схематично показано на рис. 3,в (пунктирна лінія).

На рис. 5 представлено порівняльні результати для росту амплітуди (а) та дифракційної ефективності (б) ПРГ, згенерованої в свіжонанесеній плівці складу $As_{20}Se_{80}$. Під час вимірювання η у режимі відбивання чітко простежуються два компоненти рельєфоутворення, залежні від часу: швидке початкове зростання та наступний, майже лінійний, ріст дифракційної ефективності з поступовим виходом на насичення. Слід вказати також на наявність динамічної компоненти дифракційної ефективності, реверсивної щодо вмикань-вимикань світла, і яка, очевидно, пов'язана з динамічними змінами показника заломлення/відбивання. В той же час амплітуда рельєфу, яка досягає висоти майже 400 нм за час запису 6500 с, залишається сталою при вимиканні записуючих променів.

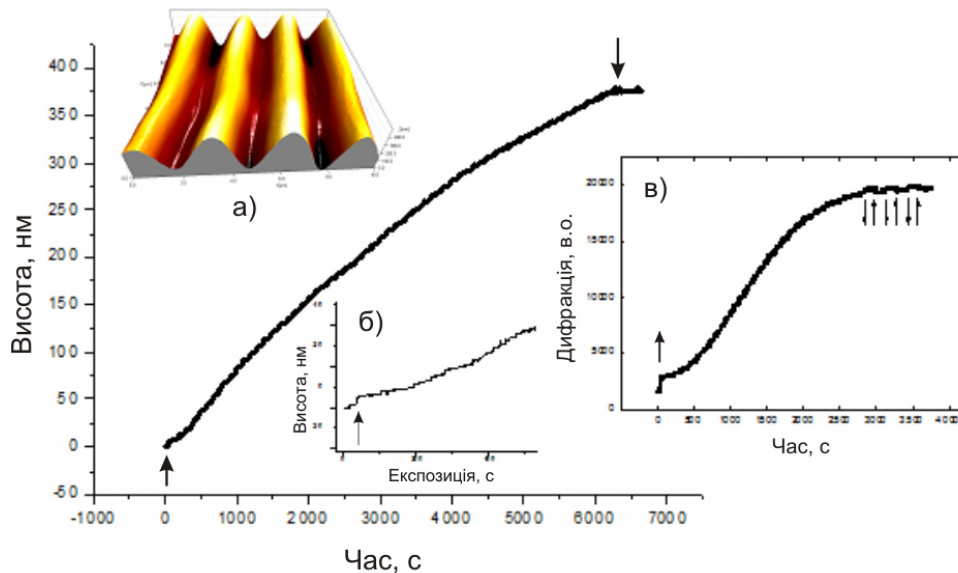


Рис. 5. 3d АСМ-зображення (а), кінетика росту ПРГ (б) та її дифракційної ефективності (в) для свіжонанесеної плівки $As_{20}Se_{80}$. На вставці до рис. 5,б показано початковий момент росту висоти ґратки.

Стрілками показано моменти вмикання (\uparrow) та вимикання (\downarrow) лазерного випромінювання

Слід відмітити, що перший «стрибок» є загальною рисою для запису ПРГ в усіх досліджених плівках системи As–Se, і тому може бути пов'язаний з першою стадією нерівноважної генерації носіїв заряду та їхнього перерозподілу через різницю у рухливостях. Результатом є генерація дефектів і зміна вільного об'єму плівок. Фотоіндуковані зміни об'єму (фоторозширення або фотостиснення) є характерними для плівок халькогенідних стекел і можуть досягати 1–2 % від початкового об'єму плівки, утворюючи відносно невелику скалярну ґратку за рахунок відповідної модуляції густини матеріалу, яка відтворює розподіл інтенсивності світла в інтерференційній картині.

Наступна частина повільного зростання амплітуди ПРГ і, відповідно, дифракційної ефективності η аж до насичення, пов'язана, очевидно, з генерацією та рухом відповідних дипольних дефектів [16] в матриці фоторозм'якшеної плівки. Фоторозм'якшення (аж до 10^{13} Пуаз) є наслідком фотопластичного ефекту [17], який сприяє направленому транспорту дефектів і молекулярних фрагментів між світлими та темними областями за

рахунок градієнту вектора електричного поля в інтерференційній картині.

Зважаючи на суттєво різні часові залежності, можна зробити також висновок, що два фотоіндуковані ефекти — фотозатемнення і масоперенос — безпосередньо не співвідносяться. Зокрема, для системи As–Se склади з найбільшим фотозатемненням ($As_{40}Se_{60}$ та $As_{50}Se_{50}$) формують дуже малі ПРГ. Порівняння даного результату з концентраційною залежністю фотопластичного ефекту для цієї ж системи [18] показує очевидну кореляцію між останнім та амплітудою ПРГ у конкретних складах халькогенідних стекел системи As–Se.

Не торкаючись деталей доволі складного і до кінця ще не з'ясованого механізму різних фотоіндукованих трансформацій/перетворень у халькогенідних стеклах, можна зробити висновок, що як напрямок так і величина масопереносу в халькогенідних шарах суттєвим чином залежать від складу та схеми запису голографічної ґратки. Більше того, попередні результати вказують на можливість ефективного підсилення процесу росту ПРГ за рахунок додаткової підсвітки лазером з довжиною хвилі з області поглинання матеріалу плівки [14].

Слід відмітити, що записані рельєфи стабільні при більш ніж однорічному зберіганні за нормальних умов і можуть бути стерті тільки при термічному нагріванні вище температур розм'якшення вихідних халькогенідних стекел.

Висновок

На основі поляризаційно-залежного, лазерно-індукованого гігантського масопереносу розроблено прямий метод формування поверхневих рельєфних ґраток у плівках халькогенідних стекел. Характерними рисами запису є нелінійне зростання амплітуди рельєфу (до 400 нм) без наявного насичення, довготривала стабільність і здатність до часткового стирання при термообробці. Показано, що найбільша висота ґратки при лазерному записуванні досягається в плівках $As_{40}S_{60}$ та $As_{20}Se_{80}$. Механізм даного процесу тісно пов'язаний з утворенням зарядів і дефектів, індукованих опроміненням, яке поєднується зі зменшенням в'язкості і призводить до пластичної деформації неоднорідно засвіченої поверхні.

1. Семак Д.Г. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів / Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. — Ужгород: Закарпаття, 1999. — 392 с.
2. Різак В.М. Функціональні халькогенідні напівпровідники / В.М. Різак, І.М. Різак, Д.Г. Семак. — Ужгород: Закарпаття, 2001. — 152 с.
3. Recording the Highly Efficient Diffraction Gratings by Using He–Cd Laser / Kostyukevych S.A., Morozovska A.N., Minko V.I. [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2004. — Vol. 7, N 4. — P. 472–477.
4. Неорганічна фотолітографія / [Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М.]. — К.: ІМФ НАНУ, 2007. — 195 с.
5. Венгер Е.Ф. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение / Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский. — К.: Академперіодика, 2007. — 283 с.
6. Ramachandran S. Fabrication of Holographic Gratings in As_2S_3 Glass by Photoexpansion and Photo-darkening / S.Ramachandran, S.G. Bishop, J.P. Guo, D.J. Brady // IEEE Photonics Technology Letters. — 1996. — Vol. 8. — P. 1041–1043.
7. Hisakuni H. Optical Fabrication of Microlenses in Chalcogenide Glasses / H. Hisakuni, K. Tanaka // Opt. Lett. — 1995. — Vol. 20. — P. 958–960.
8. Galstyan T.V. Combined Relief and Volume Holographic Grating in Thin Chalcogenide As_2S_3 Glasses / T.V. Galstyan, J.F. Viens, A. Villencuve, M.A. Duguay // CLEO 97 Proc. — 1997. — P. 492.

9. *A Model for the Photostructural Changes in Amorphous Chalcogenides* / K. Shimakava, N. Yoshida, A. Ganjoo [et al.] // *Phil. Mag. Lett.* — 1998. — Vol. 77. — P. 153–158.
10. *Hisakuni H.* Optical Microfabrication of Chalcogenide Glasses / H. Hisakuni, K. Tanaka // *Science.* — 1995. — Vol. 270. — P. 974–975.
11. *Trunov M.L.* Photoplastic Phenomena in Chalcogenide Glasses / M.L. Trunov, V.S. Bilanich // *J. Optoelectron. Adv. Materials.* — 2003. — Vol. 5. — P. 1085–1091.
12. *Holographic Recording of Surface Relief Gratings in Amorphous Chalcogenides Based on Polarization-Dependent Photoplastic Effect* / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // *Proc. 6th Intern. Conf. «Holoexpo-2009».* — Kiev (Ukraine). — 2009. — P. 217.
13. *Surface Morphology of Asdeposited and Illuminated As–Se Chalcogenide Thin Films* / M.L. Trunov, P.M. Nagy, V. Takats [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2009. — Vol. 355. — P. 1993–1997.
14. *Trunov M.L.* Real-Time Atomic Force Microscopy Imaging of Photoinduced Surface Deformation in As_xSe_{100-x} Chalcogenide Films / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy, O.M. Dyachyns'ka // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96. — P. 111908-1–111908-3.
15. *Direct Surface Relief Formation in As–S(Se) Layers* / M. Trunov, P. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // *Proc. SPIE.* — 2010. — Vol. 7598. — P. 75981H-1–75981H-5.
16. *Saliminia A.* Optical Field-Induced Mass Transport in As_2S_3 Chalcogenide Glasses / A. Saliminia, T.V. Galstian, and A. Villeneuve // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — P. 4112–4115.
17. *Yannopoulos S.N.* Photoplastic Effects in Chalcogenide Glasses: A Review / S.N. Yannopoulos, M.L. Trunov // *Phys. Status Solid.* — 2009. — Vol. 246. — P. 1773–1785.
18. *Trunov M.L.* Giant Photoplastic Effect in Vitreous Semiconductors Near the Rigidity Percolation Transition / M.L. Trunov, V.S. Bilanich, S.N. Dub, R.S. Shmegeera // *JETP Lett.* — 2005. — Vol. 82. — P. 504–508.

Надійшла до редакції 22.06.2010