

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

*Волков А.В., Казанский Н.Л., Моисеев О.Ю.*

*Институт систем обработки изображений РАН*

*Самарский государственный аэрокосмический университет*

Халькогенидные стеклообразные полупроводники были впервые синтезированы в 1954 году учеными Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе АН СССР Н.А. Горюновой и Б.Т. Коломийцем.

К группе халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), относят бинарные или многокомпонентные халькогениды, т.е. сульфиды, селениды и теллуриды элементов V, IV, и III групп периодической таблицы. В 1965г. были получены стеклообразные полупроводниковые сплавы на основе химических соединений типа  $A^{11}B^{1Y}C_2^y$ , не содержащих халькогенов [1].

Обычно стеклообразные полупроводники делят на следующие классы:

1. Элементарные стеклообразные полупроводники;
2. Халькогенидные стекла;
3. Оксидные стекла;
4. Оксихалькогенидные стекла;
5. Стекла на основе химических соединений типа  $A^{11}B^{1Y}C_2^y$ ;
6. Органохалькогенидные стекла.

Наиболее типичными бинарными ХСП являются трехсернистый мышьяк  $As_2S_3$  и трехселенистый мышьяк  $As_2Se_3$ .

В данной работе предложены запатентованные авторами статьи устройства для получения стехиометричных пленок ХСП, применимых в области записи оптических элементов высокого разрешения.

### Свойства ХСП

ХСП отличаются рядом уникальных свойств, лишь в незначительной степени проявляющихся или вообще отсутствующих у кристаллических полупроводников, а именно: высокая радиационная стойкость, обратимое электрическое переключение и память, фотоструктурные превращения, отсутствие влияния примесей и необходимости синтеза из особо чистых материалов, простота технологии [2].

Наиболее интересным свойством ХСП для целей построения ДОЭ является фотоселективное растворение, впервые обнаруженное на стеклообразном  $As_2S_3$  [3]. После соответствующей засветки и проявления в растворе щелочи слои  $As_2S_3$ , нанесенные в вакууме, давали изображение, нерастворимое в кислоте.

Зависимости скоростей растворения для фотостимулированных пленок показано на рисунке 1. Облученные участки пленок  $As_2S_3$  растворяются в диметилаmine быстрее, чем необлученные (рис. 1б), в то время как облученные участки пленок  $As_2Se_3$ ,  $P_2Se_3$ ,  $As_2Se_7$  растворяются в соответствующих растворителях значительно медленнее необлученных, как показано на рис. 1(б-г). Первый случай можно назвать положительным, а второй - отрицательным эффектом

фотостимулированного изменения растворимости [4]. Другими словами, пленка  $As_2S_3$  ведет себя в данном случае как позитивный фоторезист, а остальные пленки - как негативные фоторезисты.

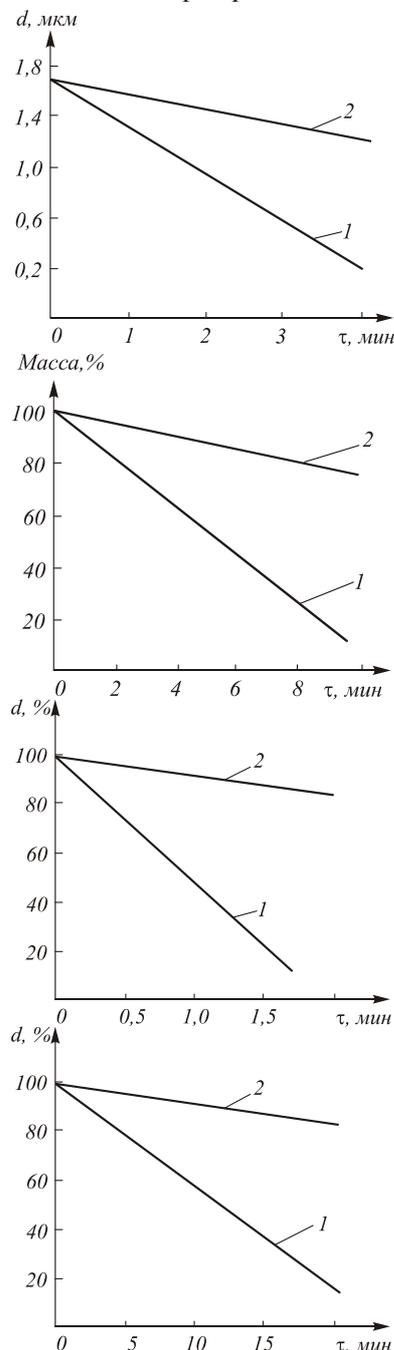


Рис. 1 Скорость растворения облученных (1) и необлученных (2) участков пленок: а) -  $As_2S_3$  в 2 %-ном растворе диметиламина; б) -  $As_2Se_3$  в 33 %-ном растворе диметиламина; в) -  $P_2Se_3$  в 16 %-ном растворе диметиламина ;г) -  $As_2Se_7$  в 4 %-ном растворе  $NaOH$ .

С позиций оптической записи информации ХСП обладают рядом интересных свойств и характеристик, в частности, при облучении пленок ХСП лучом лазера в облученной зоне происходит сдвиг края полосы пропускания в более длинноволновую или более коротковолновую область спектра. При этом происходит также изменение показателя преломления ХСП, что создает возможность для записи фазового рельефа [5].

Для того чтобы, воздействуя оптическим излучением на материал ХСП, вызвать в нем вышеуказанные изменения, энергия кванта излучения должна быть равна или несколько больше ширины запрещенной зоны материала, т.е.

$$hc \geq \Delta E, \quad (1)$$

где:  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны;  $h$  - постоянная Планка;  $c$  - скорость света.

Это представляет большой интерес при восстановлении голограмм. Например, если считать голограмму лазерным лучом с длиной волны, несколько большей, чем при ее записи, так чтобы условие (1) не выполнялось, то при этом, во-первых, излучение считывающего луча не будет воздействовать на материал ХСП, во-вторых, будет происходить считывание только фазовой голограммы. Так, на пленках  $As_2S_3$  были записаны голограммы лучом аргонового лазера ( $\lambda = 0,4880$  и  $0,5145$  мкм), которые в дальнейшем считывались как чисто фазовые с помощью гелий-неонового лазера ( $\lambda = 0,6328$  мкм) [6]. Большое изменение коэффициента преломления при записи дает возможность получать большие величины дифракционной эффективности при восстановлении. Максимальное изменение коэффициента преломления наблюдалось на  $As_2S_3$  [7] и составляло величину  $\Delta n = 0,056$ , что более чем на два порядка выше, чем у распространенного  $LiNbO_3$ , активированного железом, у которого  $\Delta n \approx 10^{-4}$ .

Ценным свойством ХСП является их реверсивность, т.е. возможность "стирания" записанной информации и записи на них новой информации, что представляет технический интерес для таких устройств, как голографические системы, работающие в реальном времени, например, оперативная память большого объема. Стирание записи происходит обычно при нагревании ХСП до температуры, близкой к температуре размягчения, в течение нескольких минут. Указывается также на возможность стирания с помощью лазерного излучения большой интенсивности [8].

#### **Получение пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников**

Важнейшими из требований, предъявляемым к пленкам ХСП, являются воспроизводимость состава исходного материала, однородность пленки по составу, структуре и дисперсности.

Из существующих способов нанесения пленок - термическое испарение в вакууме, катодное распыление, электронно-лучевое испарение, мгновенное (взрывное) испарение, химическое и электроли-

тическое осаждения и др. - для стеклообразных полупроводников применяют главным образом три первых метода. На основании проведенных ранее работ [9-12], предпочтение было отдано термовакуумному напылению.

В зависимости от состава и условий конденсации пара при переводе ХСП в пленочное состояние могут образовываться кристаллические, стеклообразные и ультрадисперсные пленки [13].

Для получения качественных, стехиометрических пленок ХСП были разработаны и исследованы испарители многокомпонентных материалов [14-15], конструкция испарителя для напыления в «квазизамкнутом» объеме, схематично представлена на рис. 2.

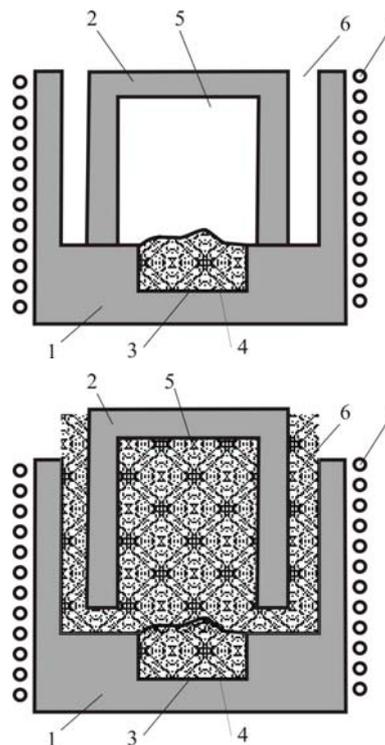


Рис. 2 Испаритель многокомпонентных материалов

- 1 - внешний стакан, 2 - внутренний стакан, 3 - углубление во внешнем стакане, 4 - ХСП, 5 - камера смешивания паров компонентов ХСП, 6 - выходное отверстие, 7 - нагревательный элемент.

Испаритель многокомпонентных материалов состоит из внешнего стакана 1 диаметром  $D_{1\text{внутр}}$ , образующего корпус устройства, и коаксиально вставленного в него внутреннего стакана 2 диаметром  $D_{2\text{внутр}}$ , выполняющего функции заслонки. Для обеспечения периодического возвратно-поступательного перемещения стакана-заслонки 2 коаксиально стакану-корпусу 1 высота стаканов  $H$  и величина кольцевого зазора  $M$  между стенками стаканов определяются соотношениями, полученными экспериментально

$$0,05 < M < 0,1D; \quad D < H < 2D,$$

где  $D$  - внешний диаметр внутреннего стакана.

Вне указанных диапазонов не удастся осуществить устойчивую циклическую работу испарителя в пульсирующем режиме. В дне внешнего стакана выполнено цилиндрическое углубление 3 диаметром  $d$  и высотой  $h$ , в которое помещают навеску испаряемого материала 4. Диаметр  $d$  и высота  $h$  углубления определяются из выражения

$$0 < d < D_{1\text{внутр}} - 1,4D + D_{2\text{внутр}}.$$

Торцы края внутреннего стакана 2 и дно внешнего стакана 1 в исходном состоянии плотно прижимают друг к другу, образуя при этом камеру испарения и смешивания 5. Выходное отверстие 6 кольцевой формы образовано кольцевым зазором между стенками стаканов 1 и 2. Стенки внешнего стакана 1 нагреваются косвенным методом с помощью нагревательного элемента 7.

Испаритель устанавливается в вакуумной камере вертикально и разогревается ленточным (или проволочным) нагревательным элементом. При определенной температуре, зависящей от состава испаряемого материала, в камере испарения и смешивания накапливаются пары испаряемого материала. При достаточном давлении паров вещества стакан 2 приподнимается, и происходит разгерметизация камеры испарения и смешивания. Пары ХСП через зазор 6 между стаканами 1 и 2, устремляются к подложке. При этом давление внутри камеры испарения и смешивания уменьшается, стакан 2 опускается на исходное место и отделяет камеру испарения и смешивания от выходного отверстия 6. Через некоторое время давление паров испаряемого материала в камере испарения и смешивания вновь становится достаточным для ее разгерметизации, стакан-заслонка 2 вновь приподнимается, и новая порция паров через выходное отверстие, образованное кольцевым зазором между стаканами 1 и 2 поступает к подложке. Далее процесс циклически повторяется. Из-за наличия углубления в дне внешнего стакана, с помещенным в него испаряемым материалом, практически исключается возможность попадания частиц испаряемого материала в зазор между торцами внутреннего стакана и дном внешнего стакана. Нагреватель размещается со стороны стенок внешнего стакана 1. Температуру стенок внешнего стакана устанавливают выше температуры испарения ХСП, обеспечивая рабочий режим напыления пленок ХСП.

На установке вакуумного напыления типа УВН-2М-2 были получены пленки  $As_2S_3$  при степени вакуума  $6,0 \cdot 10^{-3}$  Па. Толщина пленки во время напыления контролировалась с помощью кварцевого измерителя толщины КИТ-1. Температура подложки выбиралась из условия  $T_{\text{подл}} \leq (2/3)T_g$ , а т.к. для  $As_2S_3$   $T_g = 174$  °С, то  $T_{\text{подл}} \leq 116$  °С. В качестве материала подложки было выбрано стекло, обладающее хорошей адгезией с ХСП.

### Оптическая запись дифракционного микрорельефа в пленках $As_2S_3$

Из различных способов записи информации в тонких пленках ХСП наиболее приемлемым представляется способ, базирующийся на изменении скорости травления от величины экспозиции облученных пленок.

Запись информации проводилась с помощью аргонового лазера ЛГ-106, который генерирует на двух лазерных переходах с  $\lambda = 0,4880$  мкм и  $\lambda = 0,5145$  мкм. Для записи дифракционной решетки использовалась линия генерации с  $\lambda = 0,4880$  мкм. При этом мощность генерации составила  $P_{\text{ср}} = 0,5$  Вт.

На основании исходных данных и требований к качеству записи была собрана оптическая схема, которая представлена на рисунке 3. Главной особенностью данной схемы является то, что пучок разделяется на два с помощью полупрозрачного зеркала. Затем полученные пучки направляются на подложку с предварительно напыленной пленкой ХСП толщиной порядка 5 мкм. При совмещении двух когерентных пучков на слое ХСП создается интерференционная картина. Таким образом производилась запись информации при энергетической экспозиции  $0,2 - 0,4$  Дж/см<sup>2</sup>. Время экспозиции составило 3 мин.

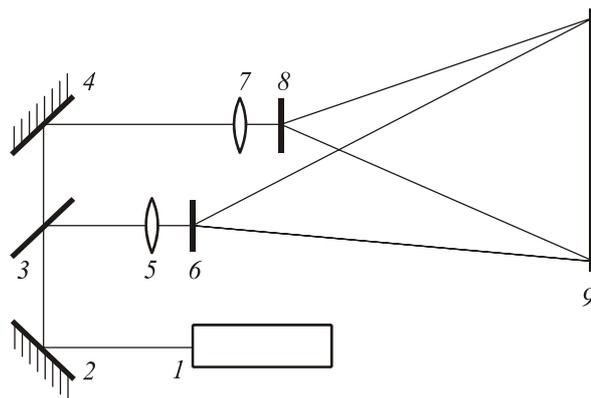


Рис. 3 Оптическая схема записи:

1 - аргоновый лазер; 2,4 - зеркала; 3 - олупрозрачное зеркало; 5,7 - микрообъективы; 6,8 - диафрагмы; 9 - мишень

Проявление оптической записи осуществлялось травлением в двухпроцентном растворе диметиламина в течение 4 мин. После травления, промывки и сушки были получены дифракционные решетки, записанная информация с которых считывалась аргоновым лазером мощностью 2-3 Вт/см<sup>2</sup>. Решетки могут работать как на прохождение, так и на отражение в зависимости от материала подложки и длины волны лазера, используемого для считывания записанной информации. На рис. 4 представлена фотография поверхности ХСП с записанным микрорельефом, снятая с помощью электронного растрового микроскопа.

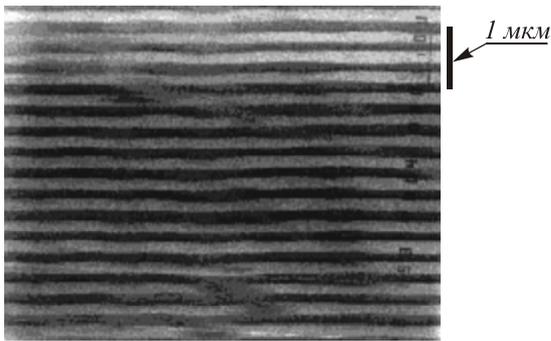


Рис. 4 Фотография поверхности решетки, полученная с помощью электронного растрового микроскопа

Неравномерность линий по ширине объясняется плохой стабилизацией параметров электронного пучка при сканировании по поверхности с высоким разрешением. Период решетки, записанной в слое ХСП, - порядка 300 нм, что позволяет говорить о высокой разрешающей способности полученных пленок и возможности записи дифракционных решеток видимого диапазона длин волн.

Микрорельеф, зарегистрированный с помощью сканирующего зондового микроскопа, представлен на рис. 5.

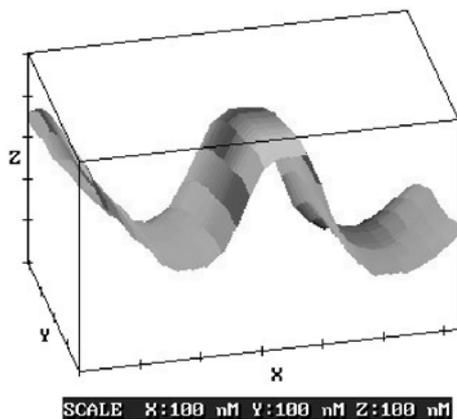


Рис. 5 Фрагмент микрорельефа дифракционной решетки, записанной в слое  $As_2S_3$

Дифракционная эффективность в первом дифракционном порядке в максимуме спектральной кривой составила 40%.

Для повышения устойчивости дифракционной решетки, работающей на отражение, на ее поверхность на установке вакуумного напыления УВН-2М-2 напылялся слой алюминия толщиной 0,01 мкм. Напыление отражающего покрытия позволило увеличить мощность считывающего лазера в два раза.

#### Заключение

Используя предложенную конструкцию испарителя для термовакuumного напыления в «квази-

замкнутом» объеме удалось получить пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников стехиометрического состава. Применение синтезированных пленок в качестве голографической регистрирующей среды позволило изготовить дифракционные решетки с разрешением свыше 3000 лин/мм.

#### Литература

1. Аморфные полупроводники. / Под ред. -М.: Бродски. - М.: Мир, 1982. - 341 с.
2. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. - Л.: ЛГУ, 1983.- 263 с.
3. Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. Фотостимулированные изменения растворимости ХСП. // Физика и химия стекла. Т. 4, № 3. 1978. - с. 351-357.
4. Аморфные и поликристаллические полупроводники /Под ред. В. Хейванса. - М.: Мир, 1986. - 315 с.
5. Применение методов оптической обработки информации и голографии /Под ред. С.Б. Гуревича.- Л.: ЛГУ, 1980.- 264 с.
6. Новые регистрирующие среды для голографии. / Под ред. В.А. Барачевского. //- Л.: Наука, 1983. - 276 с.
7. Передача и обработка информации голографическими методами. / Под ред. С.Б. Гуревича. - М.: Сов. радио, 1978. - 292 с.
8. Оптические методы обработки информации. / Под ред. С.Б. Гуревича. - Л.: Наука, 1974.- 147 с.
9. Волков А.В. Быстродействие негатрона с толстым слоем ХГС. Межвуз. сборник. ЛЭТИ.- 1975. - Вып. 185.
10. Бабич С.С., Волков А.В., Михалевский А.Н. Полупроводниковый пороговый переключатель //Межвуз. сборн.: ЛЭТИ. -1974. -Вып. 150.
11. Бабич С.С., Волков А.В., Михалевский А.Н. Расчет емкости планарного переключателя с толстыми электродами //Межвуз. сборник.: ЛЭТИ. - 1975. - Вып. 165.
12. Бабич С.С., Волков А.В., Михалевский А.Н. Сверхвысокочастотный коммутатор А.с. №633244 1978г.
13. Голография и обработка информации /Под ред. С.Б. Гуревича. - Л.: Наука, 1976. - 139 с.
14. Моисеев О.Ю., Колпаков А.И., Волков А.В., Бородин С.А. Испаритель многокомпонентных материалов. А.с. № 1491029 от 01.03.1989. Приоритет от 05.05.87.
15. Моисеев О.Ю., Волков А.В., Дмитриев В.Д., Вербенко И.В., Бородин С.А. Испаритель многокомпонентных материалов. А.с. № 1824457 от 12.11.1992. Приоритет от 02.07.90.

# Synthesis of a micro-relief using chalcogenide vitreous semiconductors

A.V. Volkov<sup>1,2</sup>, N.L. Kazanskiy<sup>1,2</sup>, O.Y. Moiseev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Image Processing Systems Institute of RAS

<sup>2</sup>Samara State Aerospace University

## Abstract

Chalcogenide vitreous semiconductors were first synthesized in 1954 by N.A. Goryunova and B.T. Kolomiets, the scientists of the Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences. The group of chalcogenide vitreous semiconductors includes binary or multicomponent chalcogenides, i.e. sulfides, selenides and tellurides of the elements of the groups V, IV, and III of the periodic table. This work presents the devices patented by the authors for generating stoichiometric chalcogenide vitreous semiconductor films, applicable for writing high-resolution optical elements.

**Keywords:** chalcogenide vitreous semiconductor, binary chalcogenide, multicomponent chalcogenide, periodic table, high-resolution optical element.

**Citation:** Volkov AV, Kazanskiy NL, Moiseev OY. Synthesis of a micro-relief using chalcogenide vitreous semiconductors. *Computer Optics* 2002; 24: 74-77.

## References

- [1] Brodsky MH, ed. Amorphous semiconductors [In Russian]. Moscow: "Mir" Publisher; 1982.
- [2] Borisova ZU. Chalcogenide semiconductor glasses [In Russian]. Leningrad: "LGU" Publisher; 1983.
- [3] Kolomiets BT, Lyubin VM, Shilo VP. Photostimulated changes of the solubility of chalcogenide glasses [In Russian]. *Fizika i Khimiya Stekla* 1978; 4(3): 351-357.
- [4] Heywang W. Amorphe und polykristalline Halbleiter. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag; 1984.
- [5] Gurevich SB, ed. Application of optical information processing and holography methods [In Russian]. Leningrad: "LGU" Publisher; 1980.
- [6] Barachevsky VA, ed. New recording media for holography [In Russian]. Leningrad: "Nauka" Publisher; 1983.
- [7] Gurevich SB, ed. Information transmission and processing by holographic methods [In Russian]. Moscow: "Sovetskoe Radio" Publisher; 1978.
- [8] Gurevich SB, ed. Optical methods of information processing [In Russian]. Leningrad: "Nauka" Publisher; 1974.
- [9] Volkov AV. Speed of a negatron with a thick HGS layer [In Russian]. Collection of scientific papers (LETI) 1975; 185.
- [10] Babich SS, Volkov AV, Mikhalevsky AN. Solid-state threshold switch [In Russian]. Collection of scientific papers (LETI) 1974; 150.
- [11] Babich SS, Volkov AV, Mikhalevsky AN. Calculation of the capacity of a planar switch with thick electrodes [In Russian]. Collection of scientific papers (LETI) 1975; 165.
- [12] Babich SS, Volkov AV, Mikhalevsky AN. Super-high-frequency switch [In Russian]. ussr Inventor's certificate SU 633244 of July 21, 1978.
- [13] Gurevich SB, ed. Holography and processing of information [In Russian]. Leningrad: "Nauka" Publisher; 1976.
- [14] Moiseev OY, Kolpakov AI, Volkov AV, Borodin SA. Evaporator for multicomponent materials [In Russian]. ussr Inventor's certificate SU 1491029 of March 01, 1989, priority of May 05, 1987.
- [15] Moiseev OY, Volkov AV, Dmitriev VD, Verbenko IV, Borodin SA. Evaporator for multicomponent materials [In Russian]. ussr Inventor's certificate 1824457 of June 30, 1993, priority of July 02, 1990.