

## Влияние коронного разряда на формирование голографических дифракционных решеток в тонкопленочной структуре $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$

© А.М. Настас, М.С. Йову, А.М. Присакар, Г.М. Тридух

Институт прикладной физики АН Молдовы,  
MD-2028 Кишинев, Молдова  
e-mail: nastas\_am@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 19 декабря 2016 г.)

Показано, что использование отрицательного коронного разряда в процессе записи приводит к увеличению голографической чувствительности структуры  $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$  и увеличению дифракционной эффективности как записанных голографических дифракционных решеток, так и рельефных, полученных с помощью химического травления. Использование положительного коронного разряда приводит к ослаблению процесса записи голографических решеток в структуре  $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$ . Обнаружено, что структура  $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$  при облучении в поле отрицательного коронного разряда проявляла себя как отрицательный фоторезист. Наряду с этим наблюдалось значительное увеличение селективности растворения по сравнению с обычной записью, т. е. без коронного разряда.

DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44916.2137

### Введение

В настоящее время применение халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) весьма разнообразно. Запись на слоях ХСП с использованием явления фотокристаллизации используется в современных оптических носителях информации. Благодаря своей прозрачности в инфракрасной области ХСП широко используются как пассивные оптические компоненты в этой области. Одним из перспективных применений тонких аморфных пленок ХСП является их использование в качестве регистрирующих структур для голографической и электронно-лучевой записей [1,2].

Наиболее востребованы способы записи в тонких пленках ХСП за счет фотоструктурных превращений (ФСП) и фотодиффузии металла (ФДМ) в структуре металл–ХСП.

Одним из новых разработанных способов голографической записи в тонкопленочных структурах на базе ХСП является запись изображения с одновременным приложением поля коронного разряда к структуре металл–ХСП. В работах [3–5] сообщается об усилении процесса голографической записи в структуре  $\text{Ni-As}_2\text{S}_3$  при одновременной ее зарядке в поле положительного коронного разряда по сравнению с обычной прямой записью (без зарядки).

Было показано, что использование коронного разряда при оптической записи посредством ФСП приводит к увеличению голографической чувствительности структур  $\text{Ni-As}_2\text{S}_3$  и увеличению дифракционной эффективности как голографических дифракционных решеток (ГДР), полученных при записи, так и рельефных ГДР, сформированных с помощью последующего химического травления.

Установлено также [6], что приложение отрицательного коронного разряда приводит к усилению голографиче-

ской чувствительности структуры  $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$  посредством ФДМ по сравнению с обычной записью. Данный эффект проявлялся при записи излучением с различными длинами волн из видимой области спектра. Приложение отрицательного коронного разряда при записи позволило увеличить в несколько раз как голографическую чувствительность структуры  $\text{Cu-As}_2\text{S}_3$ , так и дифракционную эффективность голографических дифракционных решеток.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния полярности коронного разряда на формирование голографических дифракционных решеток в тонкопленочной структуре  $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$  и фотостимулированное химическое травление этой структуры.

### Методика получения и исследования образцов

Методом последовательного термического испарения в вакууме слоев  $\text{Cu}$  и ХСП (скорость напыления  $5 \text{ nm/s}$ , давление  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ) на стеклянную подложку были получены тонкопленочные образцы  $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$ . Толщина полупроводникового слоя ХСП составляла 1, 0.27 и  $0.11 \mu\text{m}$ . Толщина металлического слоя  $\text{Cu}$ , который при записи в поле коронного разряда служил одним из электродов, была равна  $40 \text{ nm}$ . При такой толщине пропускание меди на длине волны  $0.63 \mu\text{m}$  составляет около 27%.

Запись голографических дифракционных решеток с периодом  $2 \mu\text{m}$  (пространственная частота  $500 \text{ mm}^{-1}$ ) осуществлялась по стандартной внеосевой схеме в сходящихся пучках  $\text{He-Ne}$  лазера ( $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ ). Экспонирование образцов проводилось со стороны ХСП. Суммарная освещенность в плоскости исследуемых структур составляла  $2 \mu\text{W/cm}^2$ . Голографическая запись

решеток осуществлялась как в поле коронного разряда, так и без него. При этом на коронирующий электрод подавался как положительный, так и отрицательный потенциал  $\pm 7$  kV. Непосредственно в процессе записи осуществлялось измерение дифракционной эффективности  $\eta$  в первом порядке дифракции в прошедшем свете лазерного пучка с длиной волны  $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ . Значение дифракционной эффективности определялось как отношение интенсивности света в первом дифракционном максимуме к интенсивности света, прошедшего через неэкспонированный участок используемого образца. Голографическая чувствительность  $S$  определялась по формуле  $S = (\sqrt{\eta})/(HK)$ , предложенной в [7], где  $H=Et$  — экспозиция ( $E$  — суммарная освещенность,  $t$  — время записи),  $K=1$  — видность полос (интенсивность интерферирующих лазерных пучков была одинакова).

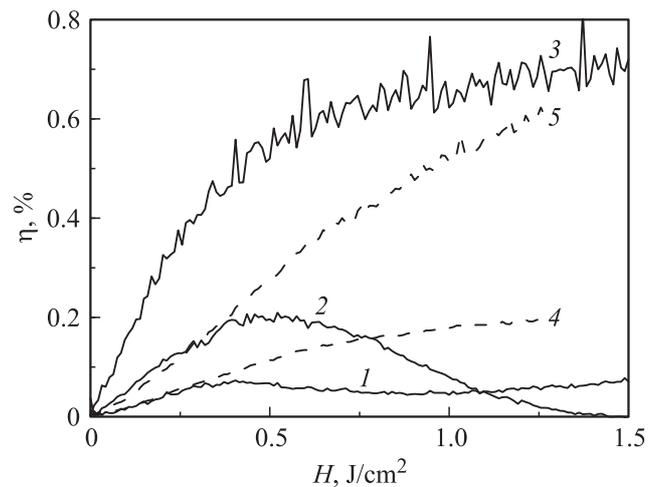
Исследуемые структуры с толщинами слоя  $\text{As}_2\text{Se}_3$  0.27 и 0.11  $\mu\text{m}$ , в которых были записаны ГДР обычным способом и в поле коронного разряда, были подвергнуты химическому травлению в водном растворе неорганической щелочи NaOH (1%). Следует отметить, что травление было тестовым (без оптимизации состава и pH травителя, температуры раствора, времени травления). Время травления было фиксировано и составляло 30 с, а температура раствора была комнатной. Так же было проведено изучение влияния равномерного облучения лазерным пучком в поле коронного разряда на растворимость структуры Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$  (толщина слоя ХСП 1  $\mu\text{m}$ ) в водном 1% растворе NaOH. В данном эксперименте перед травлением осуществлялось облучение однородным лазерным светом ( $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ ) мощностью 4 мВт/см<sup>2</sup> в течение 10 мин как в поле отрицательного коронного разряда ( $U = -7$  kV), так и без приложения поля. Контроль толщины ХСП осуществляли оптическим методом (по интерференции в тонких пленках) на длине волны  $\lambda = 0.94 \mu\text{m}$  в режиме измерения оптического пропускания в процессе травления.

Следует отметить, что запись ГДР, равномерное облучение исследуемой тонкопленочной структуры Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$  с последующим ее травлением проводились на свежеполученных структурах.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости  $\eta(H)$  для ГДР записанных в структурах Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$  с толщиной ХСП, равной 0.27 (кривые 1–3) и 0.11  $\mu\text{m}$  (кривые 4, 5). Кривые 1, 3, 5 соответствуют записи в электрическом поле коронного разряда различной полярности, кривые 2 и 4 — в обычных условиях, без коронного разряда.

Из рисунка видно, что приложение электрического поля коронного разряда оказывало заметное влияние на процесс записи дифракционных решеток в тонкопленочной структуре Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Использование отрицатель-



**Рис. 1.** Зависимость дифракционной эффективности от экспозиции структуры Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Кривые 1, 2, 3 (толщина ХСП 0.27  $\mu\text{m}$ ) и кривые 4 и 5 (толщина ХСП 0.11  $\mu\text{m}$ ). Кривые 2 и 4 — обычная запись. Кривые 3 и 5 — запись в поле отрицательного коронного разряда при ( $U = -7$  kV), кривая 1 — при записи в поле положительного коронного разряда  $U = +7$  kV.

ного коронного разряда (кривые 3 и 5) приводило к увеличению дифракционной эффективности по сравнению с обычной записью (кривые 2 и 4 соответственно). Максимальное значение дифракционной эффективности ГДР (толщина ХСП 0.27  $\mu\text{m}$ ), полученное прямой записью при проведении процесса экспонирования без приложения поля составляло около 0.2% (кривая 2). В то же время в поле отрицательного коронного разряда было достигнуто существенно большее значение  $\eta$ , равное примерно 0.7% (кривая 3), а при положительном коронном разряде значение  $\eta$  составляло всего 0.07% (кривая 1). Столь не высокие значения  $\eta$  обусловлены использованием относительно тонких слоев ХСП (0.27 и 0.11  $\mu\text{m}$ ). Тонкие слои ХСП были использованы для исключения (по крайней мере для минимизации) вклада в запись ГДР, составляющей за счет ФСП в пленке ХСП. Оцененные значения голографической чувствительности исследуемой структуры при  $\eta = 0.1\%$  составляли 0.5 см<sup>2</sup>/J при использовании отрицательного коронного разряда  $S_k$  (кривая 3) и 0.15 см<sup>2</sup>/J при обычной записи  $S$  (кривая 2). То есть использование отрицательного коронного разряда позволяет увеличить чувствительность более чем в 3 раза. В то же время при использовании положительного поля коронного разряда снижались как значение голографической чувствительности, так и максимальное значение дифракционной эффективности. Аналогичное преимущество записи в поле отрицательного коронного разряда наблюдалось и в случае использования пленки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  толщиной 0.11  $\mu\text{m}$  (кривые 4 и 5 на рис. 1).

В таблице приведены значения голографической чувствительности  $S$  структуры Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$  и дифракционной эффективности  $\eta$  ГДР, полученных при обычной прямой

Чувствительность и дифракционная эффективность при записи и травлении ГДР, сформированных в структуре Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Толщина ХСП, $\mu\text{m}$	Обычная запись			Запись в коронном разряде ( $-7\text{ kV}$ )			Усиление		
	после записи		после травления	после записи		после травления	после записи		после травления
	$S_s$ , $\text{cm}^2/\text{J}$	$\eta$ , %	$\eta_1$ , %	$S_k$ , $\text{cm}^2/\text{J}$	$\eta_k$ , %	$\eta_{k1}$ , %	$S_k/S$	$\eta_k/\eta$	$\eta_{k1}/\eta_1$
0.11	0.08	0.1	0.9	0.12	0.25	1.4	1.5	2.5	1.5
0.27	0.11	0.2	4	0.18	0.5	10	1.6	2.5	2.5

записи и в поле отрицательного коронного разряда ( $S_k$  и  $\eta_k$ ) при  $H = 0.4\text{ J/cm}^2$ . Так же в таблице приведены значения дифракционной эффективности для рельефных дифракционных решеток, полученных в результате химического травления. Как видно из таблицы, при записи в поле отрицательного коронного разряда чувствительность структуры Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> повышалась примерно в 1.5 раза. Соответственно дифракционная эффективность ГДР, полученных записью в поле отрицательного коронного разряда, оказалась примерно в 2.5 раза выше, чем при записи без приложения поля коронного разряда. Дифракционная эффективность рельефных дифракционных решеток, сформированных последующим химическим травлением, также была выше в случае применения поля отрицательного коронного разряда  $\eta_{k1}$ : в 1.5 раза при толщине слоя As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, равной  $0.11\ \mu\text{m}$ , и в 2.5 раза при толщине  $0.27\ \mu\text{m}$ .

Таким образом, при записи в поле отрицательного коронного разряда дифракционная эффективность выше в 2.5 раза, а после травления ГДР при толщине ХСП  $0.11\ \mu\text{m}$  дифракционная эффективность в 1.5 раза выше, а при толщине  $0.27\ \mu\text{m}$  выше в 2.5 раза.

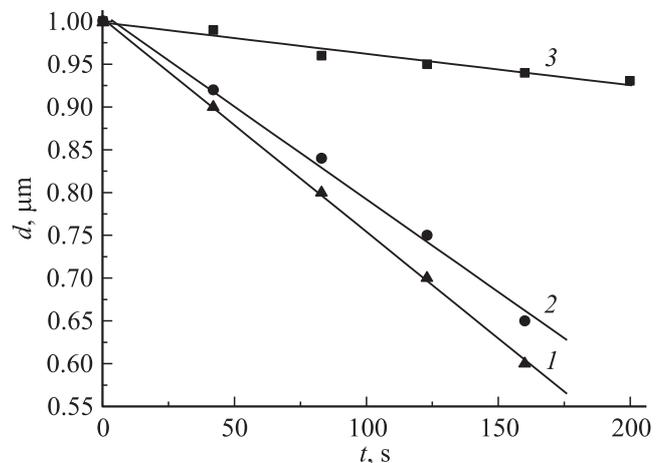
В то же время запись ( $H = 0.5\text{ J/cm}^2$ ) в поле положительного коронного разряда привела к уменьшению дифракционной эффективности протравленных рельефных ГДР. Так, для толщины слоя As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, равной  $0.27\ \mu\text{m}$ , значения дифракционной эффективности составляли 4 и 2.5% при обычной записи  $\eta_1$  и в поле положительного коронного разряда соответственно, а в случае отрицательного коронного разряда — 10%.

На рис. 2 представлены зависимости толщины ХСП слоя структуры Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> от времени травления для случаев необлученного образца (кривая 2), а также облученного как в поле отрицательного коронного разряда (кривая 3), так и без приложения поля (кривая 1). Как видно из рисунка, облучение структуры Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (начальная толщина слоя ХСП  $1\ \mu\text{m}$ ) в течение 10 min приводит к увеличению скорости растворения примерно на 13%, а аналогичное облучение в поле отрицательного коронного разряда приводит к снижению скорости растворения примерно на 86%. Таким образом, облучение лазерным пучком в поле отрицательного коронного разряда приводит к значительно большему увеличению (примерно в 7 раз) селективности растворения (отношение скоростей растворения необлученного

и облученного участков образца) в растворе щелочи по сравнению с обычной лазерной засветкой. Следует отметить, что структура Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, облученная светом в поле отрицательного коронного разряда, проявляет себя как отрицательный фоторезист при травлении в растворе NaOH, в то время как при обычном облучении является положительным фоторезистом.

Пока неясно, с чем связано значительное уменьшение скорости травления и соответственно увеличение селективности растворения при использовании отрицательного коронного разряда. Например, в качестве одной из причин можно предположить бомбардировку поверхности заряженными частицами. Однако в работе [8], посвященной поперечной диффузии серебра в стеклообразных пленках системы As–Se, стимулированной коронным разрядом, было показано, что при стравливании 10 nm слоя ХСП в 1% растворе КОН эффект от облучения коронным разрядом исчезает. Более вероятной причиной нам представляется фотодиффузия ионов меди в пленку As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Как известно [1], в результате такой диффузии образуется продукт взаимодействия, который практически не растворяется в щелочи.

Соотношение кривых 1 и 2 типично при растворении пленок ХСП в водных растворах щелочи в случае



**Рис. 2.** Зависимость толщины As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (начальная толщина  $1\ \mu\text{m}$ ) от времени травления структуры Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: кривая 3 — при экспонировании структуры в поле отрицательного коронного разряда, 2 — не экспонированная структура, 1 — при экспонировании структуры без коронного разряда.

фотоструктурных превращений, а соотношение кривых 3 и 2 типично при травлении в щелочи пленок ХСП, в которых наблюдается процесс фотодиффузии металлов (серебро, медь) в пленку ХСП. По-видимому, это происходит в результате того, что при использовании отрицательного коронного разряда происходит увеличение глубины диффузии меди. Можно предположить, что при использовании отрицательного коронного разряда медь продифундировала на всю толщину ( $1 \mu\text{m}$ ) пленки  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . В то же время, при обычном экспонировании в приповерхностном слое не образуются продукты взаимодействия медь–ХСП, а реализуется типичный механизм фотоструктурных превращений.

Полученные результаты легко могут быть качественно объяснены в рамках существующей фотоэлектрической модели [1,9], в которой учитываются процессы, происходящие на фотоактивных границах раздела. Эта модель наиболее хорошо описывает основные феноменологические характеристики явления фотостимулированной диффузии металла в структурах металл–ХСП. Согласно этой модели, скорость процесса фотодиффузии ограничивается скоростью проникновения металла из легированной области ХСП в нелегированную. При воздействии светом вблизи соответствующей границы раздела происходит разделение электронов и дырок таким образом, что они создают тянущее электрическое поле для ионов металла [1]. Величина данного поля определяется [1] соотношением  $E \approx (\Delta\sigma \Delta E_g) / e\sigma d$ , где  $\Delta\sigma$  — фотопроводимость,  $\Delta E_g$  — разность ширины запрещенных зон нелегированного и легированного ХСП,  $e$  — заряд электрона,  $\sigma$  — проводимость,  $d$  — протяженность области переменной концентрации.

Очевидно, что при воздействии на эту структуру поля коронного разряда суммарное тянущее электрическое поле, в котором перемещаются положительные ионы металла из фотолегированного слоя в нелегированный слой [1,9], будет либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от полярности на коронирующем электроде.

В заключение отметим, что вопросам оптимизации технологии получения структур Cu-ХСП, а также более детальному исследованию процесса травления ГДР, зарегистрированных в структурах Cu-ХСП (при одновременной их зарядке в коронном разряде), будет посвящена одна из следующих наших работ.

## Выводы

1. Обнаружены эффекты усиления и ослабления записи ГДР в поле отрицательного и положительного коронных разрядов в тонкопленочных структурах Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$  по сравнению с обычной прямой записью.

2. Показано, что использование отрицательного коронного разряда при записи в структурах Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$  позволяет увеличить как голографическую чувствительность структуры, так и дифракционную эффективность

записанных голографических решеток по сравнению с решетками, полученными при обычной записи.

3. После химического травления голографических решеток, при записи которых использовался отрицательный коронный разряд, дифракционная эффективность сформированных рельефных дифракционных решеток была в несколько раз выше, чем у подобных протравленных решеток, при записи которых коронный разряд не использовался.

4. В отличие от случая обычной оптической записи регистрирующая структура Cu- $\text{As}_2\text{Se}_3$ , облученная в поле отрицательного коронного разряда, проявляла себя как отрицательный фоторезист при использовании щелочного травителя (NaOH). При этом примерно в 7 раз увеличивалась селективность растворения.

## Список литературы

- [1] Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Киев: Академперіодика, 2007. 285 с.
- [2] Sergeev S.A., Iovu M.S. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2012. Vol. 7. P. 740–743.
- [3] Nastas A., Andries A., Bivol V., Prisacari A., Triduh G. // J. Optoelectron. Advanc. Mater. 2005. Vol. 7. N 4. P. 1887.
- [4] Настас А.М., Андриеш А.М., Бивол В.В., Присакар А.М., Тридих Г.М. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 139–142.
- [5] Настас А.М., Йову М.С., Тридих Г.М., Присакар А.М. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 148–150.
- [6] Настас А.М., Йову М.С., Присакар А.М. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 9. С. 80–85.
- [7] Кольер Р., Беркхард К., Лин Л. Оптическая голография. М.: Мир, 1973. 686 с.
- [8] Колобов А.В., Любин В.М., Тагирджанов М.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 1. С. 221–224.
- [9] Stetsun A.I., Dvorina L.A. // Semiconductors. 2011. Vol. 45. N 10. P. 1291–1296.