06;07;11;12 Использование эффекта взаимодействия пленок серебра и триселенида мышьяка для профилирования голограммных дифракционных решеток

© Н.В. Сопинский, П.Ф. Романенко, И.З. Индутный

Институт физики полупроводников НАН Украины, 03028 Киев, Украина E-mail: sopinsk@class.semicond.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 10 мая 2000 г.)

Приводятся результаты исследований процесса формирования профилированных голограммных дифракционных решеток с использованием эффекта взаимодействия пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников и серебра. С помощью атомно-силового микроскопа определена форма профиля штрихов получаемых таким образом способом профилированных решеток. Проведено измерение спектральных и угловых зависимостей их дифракционной эффективности, проанализирована связь этих зависимостей с формой рельефа поверхности решетки.

Введение

Профилированные дифракционные решетки (решетки с "блеском") дают возможность концентрировать энергию в заданном диапазоне спектра. Особый интерес представляют профилированные голограммные дифракционные решетки (ПГДР), поскольку такие решетки позволяют совместить преимущества нарезных профилированных решеток и голограммных дифракционных решеток (ГДР) — высокую дифракционную эффективность в заданной области спектра и низкий уровень рассеянного света. Одним из методических подходов, применяемых для получения ПГДР, является преобразование симметричной ГДР в ПГДР. Для этого, как правило, используется ионное травление исходных симметричных решеток, когда пучок ионов направляется на решетку под наклонным углом [1].

В последнее время для производства ГДР часто используются пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [2–5]. Пленки ХСП являются высокоразрешающими неорганическими фоторезистами: вследствие происходящих в них фотоструктурных превращений изменяется их химическая растворимость, в частности в органических щелочных травителях. На этом эффекте и основано получение симметричных ГДР при записи интерференционной картины на пленке ХСП и последующего селективного растворения в органических щелочных травителях [2–5].

В настоящее время существует необходимость разработки технологии трансформации симметричных ГДР, получаемых на пленках ХСП, в асимметричные. Недавно [5] сообщено о получении ПГДР с помощью ионного травления сформированной на пленке ХСП рельефной симметричной ГДР. Уникальные свойства пленок ХСП позволяют осуществить и другие, нетрадиционные способы трансформации рельефа их поверхности. Нами [6,7] был разработан метод получения голограммных дифракционных решеток с "блеском" путем трансформации симметричных штрихов исходной решетки в асимметричные, используя дополнительное наклонное облучение монохроматическим либо полихроматическим светом и повторное химическое травление дополнительно облученной решетки.

В данной работе сообщается о попытке использования для получения ПГДР взаимодействий, которые имеют место при вакуумном осаждении пленки серебра на ХСП. Взаимодействие пленок ХСП и Ад протекает уже в процессе осаждения металла на ХСП [8], а также с разной интенсивностью для разных структур ХСП-Ад и после окончания процесса осаждения металла на пленку ХСП [9]. Такое взаимодействие ХСП с Ад сопровождается проникновением металла в полупроводник и образованием обогащенной металлом (до нескольких десятков атомных процентов) фазы, отличающейся по своим физико-химическим свойствам от свойств как металла, так и исходного полупроводника [10,11]. Профилирования добивались путем трансформации исходных симметричных (непрофилированных) ГДР, получаемых на пленках ХСП. Селективность травления пленки ХСП вследствие легирования ее серебром значительно выше, чем фотонаведенная селективность, что и было использовано в настоящей работе при преобразовании симметричной ГДР в ПГДР.

В качестве ХСП был выбран As_2Se_3 . Выбор этого полупроводника обусловлен несколькими причинами. Во-вторых, использование триселенида мышьяка позволяет производить запись исходной симметричной ГДР излучением гелий-неонового лазера [12], что и было использовано в настоящей работе. Во-вторых, интенсивность взаимодействия между As_2Se_3 и Ag одна из самых высоких среди структур ХСП-Ме: интенсивное взаимодействие протекает между As_2Se_3 и Ag как во время, так и после осаждения металла на ХСП, даже при комнатных температурах [9].

Методика формирования и исследования симметричных и асимметричных ГДР

Исходные решетки записывались на достаточно толстых (800-1000 nm) пленках триселенида мышьяка, осажденных на оптически полированные стеклянные подложки вакуумным термическим испарением стеклообразного As₂Se₃. Приготовленные образцы экспонировались на голографической установке, оптическая схема которой была собрана по методу деления амплитуды волны, пространственная частота решеток составляла 600 mm⁻¹. Запись решеток производилась излучением гелий-неонового лазера (длина волны $\lambda = 632.8$ nm). Экспозиция составляла $\sim 10^{-1} \, \text{J/cm}^2$. После экспонирования проводили химическую обработку образцов в щелочном растворе на основе аминов, в процессе которой происходило селективное растворение (негативное травление) пленки ХСП и в ней образовывался рельефный рисунок со штрихами симметричной формы.

Затем проводилось профилирование полученных решеток. С этой целью на полученные решетки под определенным углом φ , выбранным из интервала $10-80^{\circ}$ относительно нормали к подложке, наносился тонкий (1-10 nm) слой Аg. Решетка устанавливалась таким образом, что поток испаренного серебра был направлен перпендикулярно штрихам решетки. При этом вследствие проникновения серебра в слой As₂Se₃ в момент осаждения металла, а также вследствие хемо- и термостимулированной диффузии, имеющей место после приготовления структуры As₂Se₃-Ag, образовывались продукты взаимодействия (ПВ), представляющие собой слой обогащенного металлом полупроводника. Вследствие значительно более низких скоростей травления в щелочных травителях легированной серебром пленки ХСП по сравнению с нелегированной продукты взаимодействия служат защитной маской при дальнейшем травлении исходной решетки. В процессе травления удалялись участки слоя As₂Se₃ не защищенные маской ПВ, при этом происходила трансформация симметричного профиля штрихов в асимметричный. Таким образом получали профилированные решетки (решетки с "блеском"). Дополнительное травление решеток проводили в том же травителе на основе аминов, который использовался при получении исходных симметричных решеток.

Для выявления эффекта профилирования измерялись угловые и спектральные зависимости абсолютной дифракционной эффективности η исходных и трансформированных решеток в первом порядке дифракции (η отношение интенсивности света, дифрагированного в данный порядок, к интенсивности падающего на решетку света). Перед измерениями оптических характеристик исходные и профилированные ГДР покрывались отражающей пленкой алюминия толщиной 100 nm. Измерение зависимостей η от угла падения света β осуществлялось на длине волны 632.8 nm с помощью лазера ЛГН 208 A, диапазон углов падения $0-80^{\circ}$. Спектральные измерения η производились по схеме, близкой к автоколимационной (так называемой схеме Литтрова): при этом угол между падающим и дифрагированным лучами составлял около 8°. Диапазон спектральных измерений 400–800 nm. Как спектральные, так и угловые зависимости η производились в *s*- ($E \perp$ штрихам) и в *p*-($E \parallel$ штрихам) поляризациях, а также в неполяризованном свете.

Топография поверхности решеток изучалась с помощью микроскопа атомных сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope фирмы Digital Instruments в режиме Tapping AFM.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные измерения геометрических и дифракционных характеристик исходных и трансформированных решеток показали, что профилирование в большей или меньшей мере проявляется при варьировании таких экспериментальных параметров, как количество осаждаемого на решетку металла и угол осаждения, время протекания взаимодействия осажденного серебра с пленкой As₂Se₃, толщина исходной пленки As₂Se₃, на которой записывается исходная симметричная решетка, режимы экспонирования и травления при получении исходной решетки, режим повторного травления при получении трансформированной решетки. Проявление искомого свойства в столь обширной области многомерного пространства физико-технологических параметров указывает на значительную устойчивость рассматриваемого метода профилирования и также позволяет предположить возможность широкой вариации характеристик получаемых таким способом ПГДР. С другой стороны, это затрудняет анализ вклада различных параметров, определяющих характеристики ПГДР. Эти параметры можно разбить на три группы: параметры, связанные с напыленной пленкой ХПС (прежде всего ее толщина и скорость напыления); параметры, определяющие получение симметричной решетки; параметры, непосредственно связанные с протеканием взаимодействия между Ад и ХСП.

Первые две группы параметров в достаточной степени уже изучены. Проведены эмпирические экспериментальные исследования, а также численное компьютерное моделирование процесса формирования ГДР в пленках неорганического фоторезиста на основе ХСП [2,3]. Этими экспериментальными исследованиями в сочетании с моделированием формирования рельефа показано, что не только глубина, но также и форма реализуемого рельефа определяются исходными толщинами слоев, их свойствами, экспозициями, временем травления, селективностью используемых травителей. Были получены ГДР с синусоидальной и циклоидальной формой профиля штрихов.



Рис. 1. Профиль штрихов исходной симметричной ГДР.



Рис. 2. Профиль штрихов профилированной решетки, полученной трансформацией решетки, профиль которой представлен на рис. 1.

Для анализа процесса профилирования были выбраны исходные решетки с профилем штрихов синусоидальной формы как наиболее изученные. На рис. 1 приведен полученный с помощью атомно-силового микроскопа профиль типичной исходной симметричной решетки с пространственной частотой $600 \,\mathrm{mm}^{-1}$. Как видно, форма исходной симметричной голограммной решетки действительно близка к синусоидальной. Глубина рельефа составляет $h_0 \approx 150 \, {\rm nm}$, что дает глубину модуляции $h_0/d \approx 0.09$ (период решетки 1667 nm). Поверхностное расстояние между эквивалентными площадками соседних штрихов составляет порядка 1700 nm, что примерно на 2% превышает горизонтальное расстояние между ними (равное величине периода решетки). Средний угол наклона граней порядка ~ 10°, наклон на самом крутом участке 15°. Значения дифракционной эффективности такой решетки с точностью измерения (составляющей 2% для угловых измерений и 5% для спектральных) одинаковы при облучении решеток с противоположных направлений, перпендикулярных направлению штрихов решетки в измеренных диапазонах длин волн и углов падения.

На рис. 2 показано сечение поверхности профилированной решетки, демонстрирующее трансформацию исходной симметричной решетки в асимметричную после дополнительного напыления на нее серебра средней по площади решетки толщиной $\langle h_{\rm Ag}
angle = 3.6\,{
m nm}$ под углом 50° к нормали к поверхности подложки и ее повторного травления. Как видно, глубина штриха полученной асимметричной решетки возросла более чем в два раза по сравнению с исходной решеткой — до 355 nm, что дает глубину модуляции $h_0/d \cong 0.21$. Минимум отстоит на расстоянии 469 nm от левого максимума и на расстоянии 1198 nm от правого максимума, т. е. проекция длинной грани на поверхность подложки составляет почти три четверти периода решетки. Меньшая грань имеет плавное с увеличением градиента нарастание крутизны при среднем угле 37°, а угол наиболее отвесной части стенки штриха достигает 80° по отношению к подложке. В отличие от этого большая грань может быть разделена на три существенно различающихся участка: верхний, пологий; среднюю, почти горизонтальную полочку и нижний, наиболее крутой. Пологий участок имеет высоту, несколько превышающую половину высоты штриха, средний угол наклона на этом участке составляет около 10°, тогда как крутизна нижнего участка близка к максимальной крутизне меньшей грани, средний же угол наклона большей грани составляет около 16°.

Сравнение формы профиля штриха полученной асимметричной решетки с исходной показывает, что фронтальная сторона штриха исходной решетки осталась почти неизменной. Следовательно, полученный на ней слой ПВ практически полностью защитил слой ХСП от растворения во время повторного травления. Первый (пологий) участок большого склона фактически полностью повторяет профиль исходной синусоидальной решетки. Наиболее существенному травлению подверглись левые (по рисунку), т.е. тыльные стороны штрихов. Горизонтальный участок соответствует частично травленной нижней части левого склона штриха исходной решетки. Видно, что по мере продвижения вверх по левому склону штриха глубина травления исходной решетки увеличивается, притом дно ПГДР лежит почти посредине тыльного склона штриха.

Характер проявления асимметрии формы штрихов этой решетки изучался по измеренным на ней угловым и спектральным зависимостям дифракционной эффективности (η). На рис. 3 представлены угловые зависимости дифракционной эффективности для *p*-поляризации. Кривая 1 — измерение со стороны большей грани, а кривая 2 — со стороны меньшей грани. Из рис. 3 видно, что при нормальном падении луча на решетку ($\varphi = 0$, симметричное расположение порядков дифракции) различие между значениями эффективности со стороны большей и меньшей гранией в 8.5 раз. Это подтверждает наличие значительной асимметрии в форме штрихов решеток. Максимум в значениях эффективности при измерениях со стороны большей грани достигается при углах падения света, близких к среднему значению угла

74



Рис. 3. Угловая зависимость дифракционной эффективности ПГДР для света с $\lambda = 632.8$ nm, поляризованного в направлении, параллельном направлению се штрихов.



Рис. 4. То же, что на рис. 3, для света, поляризованного в направлении, перпендикулярном направлению ее штрихов.

наклона большей грани к поверхности подложки. При измерении со стороны меньшей грани наблюдается два максимума: максимум вблизи -50° близок к среднему углу наклона меньшей грани, а максимум вблизи +20°, совпадающий по угловому положению с максимумом от большей грани, связан, вероятно, с переотражениями падающего на большую грань света. Суммарная доля дифрагированной в сопряженные порядки световой энергии максимальна при 20°, т.е. при этом угле падения максимальное количество света отражается и переотражается. На рис. 4 приведены результаты угловых измерений для *s*-поляризации. Видно, что при $\varphi = 0$ дифракционная эффективность со стороны большей грани равна 44%, а со стороны меньшей — 8.5%, т.е. различие в 5 раз. В отличие от *p*-поляризации для *s*-поляризации наблюдаются четко выраженные аномалии. Аномалия в области $\beta = 15^{\circ}$ связана с исчезновением (появлением) второго порядка, а аномалия в области 38° с появлением (исчезновением) сопряженного порядка. Как видно, аномалии более резко проявляются на отражении от меньшей грани вследствие, очевидно, более сильного влияния наличия большей грани на меньшую, чем наоборот. Таким образом, угловые зависимости в *p*-поляризации позволяют более определенно судить о форме профиля штрихов.

На рис. 5 представлены спектральные зависимости дифракционной эффективности в неполяризованном свете, измеренные в автоколимационном режиме со стороны большей грани штирхов (кривая 1), меньшей грани (кривая 2) и симметричной решетки (кривая 3). Из рис. 5 видно, что во всем исследуемом спектральном интервале (400-800 nm) значения дифракционной эффективности со стороны большей грани значительно превышают значения дифракционной эффективности со стороны меньшей грани. Так, для длин волн 620, 660 и 700 nm это отличие составляет 5.7, 4.5 и 4.5 раза соответственно. Значения эффективности от большей грани, за исключением коротковолновой части исследованного интервала, практически во всем исследованном спектральном интервале также превышают значения, полученные от симметричной решетки. Это указывает на то, что профилирование проявляется в спектральном диапазоне 500-800 nm, а наиболее сильно оно выражено при 620 nm. Если эту длину волны принять за длину волны блеска, то можно определить угол блеска φ_{5} (угол наклона большей грани штриха). Для определения угла блеска воспользуемся формулой [13]

$$2d\sin\varphi_{\tilde{\mathbf{b}}} = m\lambda_{\tilde{\mathbf{b}}},\tag{1}$$

где λ_6 — длина волны блеска, d — период решетки, m — порядок дифракции.

Угол блеска составляет 11°. Сравнивая значения углов наклона граней штрихов со значением угла блеска, полученным из спектральных измерений, видим, что значение λ_6 практически совпадает со средним углом наклона пологого участка большей грани штриха. Наличие трех сильно различающихся по углу наклона участков



Рис. 5. Спектральные зависимости дифракционной эффективности в неполяризованном свете.



Рис. 6. Профиль штриха синусоидальной решетки с $h_0 = 150 \text{ nm}$ и d = 1667 nm (----*Y*) и распределение по штриху этой решетки толщины осажденного Ag (<u>h_{Ag}</u>) для случая, когда средняя толщина осажденного серебра составляет $\langle h_{Ag} \rangle = 3.6 \text{ nm}.$

длинной грани штриха приводит к тому, что максимум вблизи угла блеска выражен не очень ярко.

Для получения количественной связи между процессами взаимодействия осаждаемого серебра с пленкой триселенида мышьяка проведем простое геометрическое моделирование процесса осаждения серебра. Направим ось x перпендикулярно направлению штрихов, а ось y перпендикулярно подложке (рис. 6). Плотность осажденного на поверхности штриха решетки серебра (а следовательно, и его толщина) определяется количеством металла, испаренного во время напыления, и углом наклона каждой конкретной площадки поверхности штриха к потоку серебра. Тогда толщина осажденной пленки металла в точке x перпендикулярного сечения гофра исходной решетки будет

$$h_{\rm Ag}(x) = K \cdot \cos \Theta(x), \tag{2}$$

где K — коэффициент пропорциональности, определяемый количеством осажденного серебра; $\Theta(x)$ — угол падения пучка частиц серебра на поверхность штриха решетки в точке x.

В свою очередь

$$\Theta(x) = \varphi - \alpha(x), \tag{3}$$

где φ — угол падения пучка частиц Ag на подложку, отсчитываемый от нормали к подложке; $\alpha(x)$ — угол наклона поверхности штриха решетки в точке x к плоской поверхности подложки.

Уравнение (2) справедливо в предположении независимости коэффициента прилипания частиц металла от угла падения на поверхность пленки ХСП и количества осаждаемого металла. Профиль исходной синусоидальной решетки описывается выражением

$$h(x) = (h_0/2) (1 + \cos(2\pi x/d)), \qquad (4)$$

где *d* — период решетки, *h*₀ — высота рельефа.

Журнал технической физики, 2001, том 71, вып. 2

Отсюда угол наклона поверхности такой решетки к поверхности подложки будет равен

$$\alpha(x) = \operatorname{arctg}\left\{ \left[(\pi h_0/d) \right] \left[-\sin(2\pi x/d) \right] \right\}, \quad (5)$$

где h_0/d — глубина модуляции исходной решетки.

На рис. 6 показано распределение толщины пленки осажденного Ag по профилю штриха исходной решетки, рассчитанной с исползованием формул (2), (3), (5). Сравнивая это распределение с изменениями исходной решетки вследствие этого осаждения и дополнительного травления, можно заключить, что при $h_{Ag}(x) > 3 \text{ nm}$ травление почти не происходит, а с уменьшением $h_{Ag}(x)$ до значения меньше 3 nm наблюдается резкое увеличение скорости травления. Поскольку пленки серебра толщиной менее 10 nm, осажденные на невзаимодействующую подложку, являются несплошными и имеют островковую структуру, то они не могли бы играть роль защитной маски при повторном травлении решетки. Роль такой маски, по-видимому, играет верхний легированный металлом слой ХСП. Как видно, вычисленное критическое для процесса образования защитной маски значение толщины Ag близко к значению 3 nm, полученному нами ранее для количества серебра, внедряющегося в пленку As₂Se₃ при его вакуумном термическом осаждении на эту пленку [8]. Максимум же скорости травления наблюдался в точке, отстоящей от вершины тыльной стороны штриха почти на четверть периода, где расчетная толщина осажденного серебра минимальна — 2.3 nm.

Результаты измерения профилей штрихов исходной и трансформированной решеток и приведенное выше моделирование позволяют установить эмпирическую зависимость толщины растворенной пленки ХСП во время травления Δh от количества предварительно осажденного на нее серебра h_{Ag} . Корреляционный анализ показал, что эмпирическая зависимость $\Delta h(h_{Ag})$ с хорошей степенью точности описывается суммой двух экспонент

$$\Delta h(h_{\rm Ag}) = 204.93 \exp\{-(h_{\rm Ag} - 2.412)/0.125\} + 61.51 \exp\{-(h_{\rm Ag} - 2.412)/1.553\}.$$
 (6)

С использованием зависимости (6) мы промоделировали процесс трансформации исходных симметричных решеток в асимметричные. При моделировании исходная решетка полагалась синусоидальной с глубиной модуляции $h_0/d = 0.09$. Параметрами, изменяемыми при моделировании, служил угол напыления частиц Ag на подложку и толщина осажденного металла.

Моделирование подтверждает опытные результаты, свидетельствующие о проявлении эффекта профилирования в довольно широких интервалах изменения этих величин. Например, результаты моделирования изменения профиля штрихов вследствие осаждения серебра разной толщины показывают, что при заданном угле осаждения Ag при постепенном уменьшении толщины Ag, когда начинает проявляться некоторая селективность травления легированной серебром решетки, профиль решетки

начинает трансформироваться в слегка асимметричную синусоиду вследствие незначительного ($\sim 0.01d$) сдвига ее максимумов и несколько более значительного $(\sim 0.05d)$ сдвига ее минимумов влево по отношению к штрихам исходной решетки. Глубина модуляции при этом почти не изменяется, поскольку при травлении минимумы и максимумы опускаются примерно одинаково. С дальнейшим уменьшением $\langle h_{Ag} \rangle$ профиль приближенно можно представить асимметричной трапецией. Глубина модуляции такой решетки несколько больше чем в исходной симметричной. Дальнейшее уменьшение $\langle h_{Ag} \rangle$ приводит к формированию почти треугольного профиля, при этом проекции граней штрихов на ось х составляют около 0.7d и около 0.3d для большей и меньшей граней соответственно. Дальнейшее уменьшение $\langle h_{\rm Ag} \rangle$ приводит к формированию двух резко отличающихся наклонов на большей грани вследствие резкого нарастания скорости травления с уменьшением h_{Ag} . Максимальное отношение проекций граней составляет в этом случае около 0.72d/0.28d.

Заключение

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что, используя эффекты взаимодействия Ag и As₂Se₃, можно получить профилированные голограммные решетки, угол блеска которых задается глубиной модуляции исходных синусоидальных решеток, а также углом напыления и толщиной слоя Ag. Изменяя распределение Ag по сечению штриха путем изменения угла напыления и толщины осажденного серебра, можно существенно изменять форму профиля полученной ПГДР, а следовательно, и такого определяющего отражательные свойства решеток параметра, как их угол "блеска".

Список литературы

- Flammand J., Bonnemason F., Thevenon A., Lerner J.X. // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1989. Vol. 1055. P. 288– 294.
- [2] Indutnyi I.Z., Robur I.I., Romanenko P.F., Stronski A.V. // Proc. SPIE. 1991. Vol. 1555. P. 248–257.
- [3] Indutnyi I.Z., Stronski A.V., Kostioukevich S.A. et al. // Opt. Engineering. 1995. Vol. 34. P. 1030–1039.
- [4] Герке Р.Р., Дубровина Т.Г., Дмитриков П.А., Михайлов М.Д. // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 11. С. 26– 31.
- [5] Лукин А.В., Макаров А.С., Саттаров Ф.А. и др. // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 12. С. 73–74.
- [6] Romanenko P.F., Sopinski M.V., Indytnyi I.Z. // Proc. SPIE. 1998. Vol. 3573. P. 457–460.
- [7] Романенко П.Ф., Сопинский Н.В., Индутный И.З. и др. // ЖПС. 1999. Т. 66. № 4. С. 587–590.
- [8] Костышин М.Т., Громашевский В.Л., Сопинский Н.В. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 6. С. 1231–1233.
- [9] Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металлполупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.

- [10] Fitzgerald A.G., McHardy C.P. // Surf. Sci. 1985. Vol. 152/153.
 P. 1255–1264.
- [11] Honig V., Fedorov V., Liebmann G., Suptitz P. // Phys. St. Sol. (a). 1986. Vol. 96. N 2. P. 611–619.
- [12] Романенко П.Ф., Робур И.И., Стронский А.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1994. Вып. 27. С. 47–49.
- [13] Hutley M.C. Diffraction gratings. London: Academic Press, 1982.