

# ФОТОДИФFUЗИЯ ВОЛЬФРАМА В СИСТЕМЕ $As_2Se_3-WO_2$ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ЗАПИСИ ЭЛЕМЕНТОВ КОМПЬЮТЕРНОЙ ОПТИКИ

*И.И. Бурдиян, В.В. Косюк, Э.А. Сенокосов, В.С. Фещенко, И.С. Фещенко*  
*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь*

## **Введение**

Перспективными регистрирующими средами для изготовления голографических оптических элементов являются светочувствительные системы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [1]. К числу достоинств таких систем относятся - высокая разрешающая способность, широкая область спектральной чувствительности, относительная простота получения и невысокая стоимость.

В настоящее время известно несколько способов записи оптической информации на ХСП [1]. Самыми распространенными являются запись голограмм с помощью фотоструктурных превращений в ХСП и запись оптической информации в результате фотохимической реакции в системе ХСП – металл.

Запись голографической информации на ХСП основана на их свойстве обратимо менять оптическую плотность при облучении лазером. Причиной изменения оптической плотности является сдвиг края полосы поглощения в более длинноволновую или более коротковолновую области спектра под действием света с энергией квантов равной либо большей ширины запрещенной зоны материала. Кроме того, при облучении материала происходит изменение показателя преломления ХСП, что создает возможность для записи фазового рельефа [2-4]. Дифракционная эффективность голографических элементов полученных этим способом не превышает 3-4%.

Для увеличения дифракционной эффективности голографических элементов, а также для получения мастер-голограмм для последующего тиражирования используется протравливание поверхности облученного лазером полупроводника в растворах щелочей или органических травителей [5]. Суть этого метода состоит в том, что засвеченные и не засвеченные места полупроводника растворяются в травителях с разной скоростью, и в результате такой обработки на поверхности ХСП проявляется рельефное изображение. Дифракционная эффективность таких голограмм достигает 30%.

Основным недостатком ХСП является низкая фоточувствительность. Более высокой фоточувствительностью обладают материалы на основе системы ХСП – металл [6].

Запись информации на основе ХСП – металл была впервые предложена авторами [6]. В работах этих авторов, например [6, 7], исследовались системы ХСП – Ag. Есть данные и об исследовании систем ХСП – Zn [1].

В отличие от традиционных фотографических материалов процесс образования изображения в системах полупроводник – металл связан с диффу-

зией металла в полупроводник с последующим формированием в полупроводнике легированной области. Поэтому глубина полученного рельефа после протравливания поверхности ХСП определяется толщиной такого слоя. Так как диффузия металла является, как правило, реакционной, легированный слой называют так же продуктами взаимодействия в системе [7]. При образовании продуктов взаимодействия на всю глубину слоя полупроводника максимальная глубина рельефа будет равна толщине слоя полупроводника. Дифракционная эффективность голограмм полученных по этой технологии достигает 52 – 54% [7].

Наша работа посвящена исследованию фотографических свойств новой системы  $As_2Se_3-WO_2$ , применительно к изготовлению дифракционных голографических элементов. Переход от системы полупроводник – металл к системе полупроводник – оксид металла, связан с тем фактом, что чистый вольфрам не диффундирует в толщу ХСП и никак не взаимодействует с ним. Но в то же время W диффундирует в ХСП из своего оксида  $WO_2$ . С точки зрения фотохимических реакций в ХСП, этот процесс в значительной мере аналогичен процессам происходящим в системе ХСП – металл. В то же время вольфрам, как 3d – металл, может образовывать ряд различных соединений, в которые он входит с разной валентностью, что открывает широкие перспективы по управлению процессами записи оптической информации.

## **Краткая теория**

Основу механизма необратимой записи голограмм на структуре стеклообразный полупроводник – металл (ХСП – металл) составляет фотохимические процессы, происходящие под действием лазерного излучения в пленках ХСП напыленных в вакууме на металлическую подложку [8]. Указанные процессы включают фотодиссоциацию вещества полупроводникового слоя с последующей диффузией компонентов полупроводника и металла и образованием новых соединений, в результате чего толщина металла  $h$  уменьшается, а так же изменяются оптические свойства пленки ХСП.

Изменение толщины  $\Delta h$  зависит от интенсивности падающего на структуру света  $I$  и времени экспозиции  $t$  следующим образом [9]:

$$\Delta h = \frac{S}{N_0} It \quad (1)$$

где  $S$  – светочувствительность,  $N_0$  – концентрация атомов металла, участвующих в фотохимической реакции.

В общем случае в кинетике фоторастворения металла можно выделить три этапа [1]: 1-й – индук-

ционный период, 2-й – период эффективного фоторастворения и 3-й этап заключительный.

Индукционный период обусловлен наличием некоторого барьерного слоя между ХСП и металлом, который возникает из-за разрыва вакуумного цикла при приготовлении образцов. Если же напыление обоих слоев проводить в едином вакуумном цикле, то индукционный период отсутствует.

В настоящее время принята точка зрения, что наличие или отсутствие индукционного периода обусловлено технологией приготовления образца [1]. Если в процессе приготовления образца формируется тонкий слой продукта взаимодействия металла с ХСП, то индукционный период отсутствует.

В отсутствие слоя продукта взаимодействия предполагается, что сначала из области границ зерен металла образуются дендриты, которые через некоторое время формируют непрерывный слой продукта реакции, после чего начинается эффективное фоторастворение металла.

Стадия эффективного фоторастворения в литературе описывается противоречиво, в работах различных авторов [1] есть сообщения о том, что кинетика фоторастворения характеризуется линейной зависимостью глубины проникновения металла  $x$  от времени, и в то же время приводится зависимость  $x \sim t^{1/2}$ , характерное для диффузионного процесса. Это противоречие объясняется тем, что процесс фотодиффузии есть на самом деле ускоренная светом химическая реакция между компонентами, находящимися в твердой фазе. При этом реагирующие компоненты оказываются разделенными продуктом реакции и для ее протекания последний должен быть проницаемым, по крайней мере, для одного из реагентов. В этом случае скорость реакции может определяться либо скоростью реагирования, либо скоростью диффузии компонентов через продукт реакции. В первом случае имеет место зависимость типа  $x \sim t$ , во втором –  $x \sim t^{1/2}$ . В зависимости от толщины слоя продукта реакции и интенсивности света скорость реакции будет определять либо первый, либо второй из этих процессов.

Заключительная стадия обычно наступает при исчерпании металлического источника. Хотя имеются данные о том, что фотодиффузия продолжается и после полного растворения металлического слоя в ХСП, однако скорость ее становится существенно ниже [1].

Все стадии процесса существенно зависят от внешних условий [1], поэтому появляется возможность управлять фотографическими и голографическими характеристиками материала во время изготовления дифракционных голографических элементов.

#### Экспериментальные данные

Двухслойная система  $As_2Se_3-WO_2$  изготавливалась следующим образом. На разогретую до  $450^\circ C$  стеклянную подложку термическим напы-

лением в вакууме  $3 \cdot 10^{-3}$  Па наносился слой вольфрама толщиной от 0,08 до 0,1 мкм. В результате такого технологического процесса на поверхности подложки образуется слой двуокиси вольфрама (коричневый цвет) [10]. Далее на поверхность оксидной вольфрамовой пленки в вакууме напыляется слой ХСП  $As_2Se_3$  толщиной 0,7 – 0,1 мкм. Площадь исследуемых образцов пленочной системы  $As_2Se_3-WO_2$  составляла  $25 \text{ см}^2$ .

Методика исследования фотодиффузии проводилась по следующей схеме: на термостабилизированную печь устанавливался образец и освещался через маску гелий - неоновым лазером ЛГ - 222 с длиной волны  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$  и интенсивностью  $7,8 \text{ мВт/см}^2$ . При одинаковой температуре исследованные материалы подвергались нескольким экспозициям с временным интервалом в 30 с. Затем производилась химическая обработка в растворе полиэтиленполиамина. В результате селективного травления на поверхности полупроводника образовывался рельеф, высота которого зависела от экспозиции и температуры образца. Измерение толщины полученного рельефа осуществлялось с помощью интерференционного микроскопа Линника МИИ-4. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

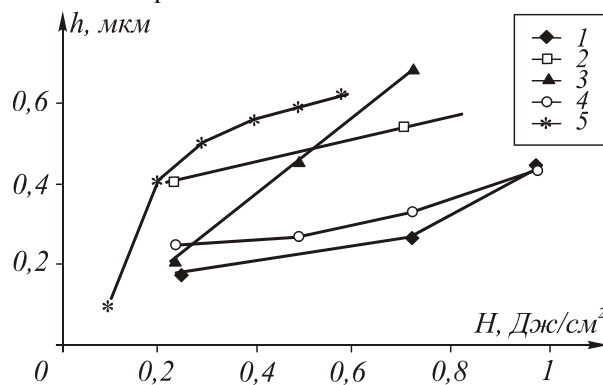


Рис. 1. Зависимость величины рельефа от экспозиции. 1 - экспозиция проводилась при  $35^\circ C$ ; 2 - экспозиция проводилась при  $52^\circ C$ ; 3 - экспозиция проводилась при  $70^\circ C$ ; 4 - рост величины рельефа за счет термодиффузии при  $70^\circ C$ ; 5 - экспозиция проводилась при  $24^\circ C$

Кривые 1–4 соответствуют толщинам  $As_2Se_3$  равной 0,7 мкм и  $WO_2$  равной 0,08 мкм. Кривая 5 соответствует толщине  $As_2Se_3$  равной 1 мкм и  $WO_2$  равной 0,1 мкм.

#### Обсуждение экспериментальных результатов

Из представленных графиков видно, что с повышением температуры растет фоточувствительность исследуемого материала. Это связано с тем, что с ростом температуры подвижность ионов вольфрама возрастает.

Если сравнить кривые 1 и 2 соответствующих температурам 35 и  $52^\circ C$ , то видно, что во втором

случае материал становится менее контрастным, это по-видимому, связано с тем, что при этих условиях скорость термодиффузии сравнима со скоростью фоторастворения. В то же время при 70°C (кривая 3) контрастность материала резко возросла. Это связано, скорее всего, с тем, что процесс фоторастворения является термически активированным и при повышении температуры скорость фоторастворения резко возрастает, а скорость диффузии растет значительно медленнее, следовательно, весь процесс диффузии, в этом случае, лимитируется скоростью фоторастворения вольфрама. На это, в частности, указывает линейная зависимость толщины слоя продукта реакции от времени. Более низкая чувствительность материала при 70°C объясняется тем, что при этой температуре существенно растет фон связанный с термодиффузией (кривая 4).

Кривая 5 представляет собой результаты измерений образца при температуре 24°C, но с другими толщинами металла и ХСП. Видно, что существенно выросла чувствительность материала. Это связано с ускорением диффузии в результате повышения концентрации вольфрама в зоне реакции. Квадратичная же зависимость роста высоты рельефа от экспозиции указывает на то, что скорость реакции определяется скоростью диффузии компонентов через продукт реакции.

### **Выводы**

Все выше изложенное позволяет сделать вывод, что фоточувствительная система на основе  $As_2Se_3 - WO_2$  может быть успешно использована для голографической записи информации, создания ячеек памяти и изготовления дифракционных оптических элементов. Причем изменение условий экспонирования и технологии получения системы ХСП –  $WO_2$  позволяет получать как полутонные рельефные изображения, так и высококонтрастные. Кроме того, малая химическая активность соединений вольфрама по отношению к кислотам, позволяют получать гальваническую копию непосредствен-

но с мастер-голограммы, записанной на этих материалах.

### **Литература**

1. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под. ред. К.Д. Цэндина, С-Петербург: Наука, 1996. – 486 с.
2. J. Ohmachi, F. Igo. Laser-induced Refractive index change in As-S-Ge glasses // *Appl Phys Lett*, 1972. V.20, No 12. P. 506–508.
3. В.Т. Колومیєць and V.M. Lyubin Reversible photoinduced changes in the properties of chalcogenide vitreous semiconductors // *Mat. Res. Bul.* v.13. – p.1343 – 1350. (1978)
4. V.M. Lyubin and V.K. Tikhomirov Novel photo-induced effects in chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids* 135. 1991. P. 37-48.
5. Коломієць Б.Т., Любін В.М., Шило В.П. Растворение селенида мышьяка в органических растворителях. // *Химия*, 1971. Т. 201, № 5. С.1106-1109.
6. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках // *ФТТ*, 1966. Т.8. С.571.
7. Индутный И.З., Костышин М.Т., Романенко П.Ф., Стронский А.В. Об эффективности голографических дифракционных решеток полученных на основе системы  $As_2S_3 - Ag$  // *УФН*, 1990. Т. XXVI. С. 5-8.
8. Гаманюк В.Б., Кирьяшкина З.И., Куренкова О.Н., Лобанова Г.А. Применение полупроводниковых материалов и структур на их основе для голографической записи информации // М: Электроника, 1979. Серия 6. Вып. 1(618). – 69 с
9. Костышин М.Т. Абсолютное значение светочувствительности систем полупроводник-металл // *УФШ*, т. 22, 9. – С. 1562-1563.
10. Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов // М: Наука, 1976. т.3. –32с.