

В. И. Наливайко^{1}, М. А. Пономарева¹*

Структурные особенности нано-разрешающих халькогенидных стеклообразных слоев

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация
* e-mail: nalivaiko@iae.nsk.su

Аннотация. Представлены экспериментальные результаты изменения структуры халькогенидных слоев, объясняющие высокое пространственное разрешение стеклообразных нано-резистов состава As_2S_3 . Теоретическое моделирование дифракционных кривых для гипотетических конструкций структуры позволило рассчитать состав и размеры молекулярных образований.

Ключевые слова: структура, дифракция, халькогенидные слои

V. I. Nalivaiko^{1}, M. A. Ponomareva¹*

Structural Features of Nano-Resolving Chalcogenide Glass Layers

¹ Institute of Automation and Electrometry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation
* e-mail: nalivaiko@iae.nsk.su

Abstract. Experimental results of changes in the structure of chalcogenide layers are presented, explaining the high spatial resolution of glass nanoresists of the As_2S_3 composition. Theoretical modeling of diffraction curves for hypothetical structure designs made it possible to determine the composition and size of molecular formations.

Keywords: structure, diffraction, chalcogenide layers

Введение

Халькогенидные тонкие слои состава As_2S_3 , особенно свеженапыленные в вакууме способом термического напыления на холодные подложки, характеризуются наиболее неравновесным аморфным состоянием структуры. Большой диапазон фотоструктурных изменений показателя преломления Δn в области высокой прозрачности коррелирует с величиной амплитуды первого малоуглового пика рентгеновского рассеяния. Назовем этот острый пик рентгеновского рассеяния молекулярным, обусловленным дифракцией на крупных по сравнению с размерами атомов молекулярных образованиях. Появление при больших углах дифракции второго, более диффузно рассеянного пика будем считать обязанным дифракции рентгеновского излучения на отдельных атомах и поэтому назовем его пиком атомной дифракции. Моделирование структуры халькогенидных слоев, основанное на приведенных выше положениях, становится актуальным.

Область применения халькогенидных слоев стремительно расширяется. Остро стоит вопрос развития резистов с рекордными по пространственному раз-

решению параметрами [1, 2]. Близка к решению проблема напыления наноразмерных волноводов [3]. Аморфные халькогенидные слои были применены нами при изготовлении спектральных дифракционных решеток для синхротронного излучения [4], пленочных оптических аксиконов [5], многоэлементных дифракционно-волноводных делителей оптических пучков [6] и других интегрально-оптических элементов [7, 8]. Но все потенциальные возможности аморфных полупроводников в различных приложениях удастся реализовать только после получения ясного представления о физических процессах, протекающих в этих материалах, и их влиянии на оптические характеристики слоев. Предложенные ранее модели частично объясняют эффекты фотоструктурных трансформаций, однако универсальная модель в настоящее время отсутствует. Целью данной статьи является представление новой методики моделирования фотоструктурных изменений в тонких слоях халькогенидных материалов. Обобщения имеющихся понятий о строении и свойствах аморфных материалов облегчат понимание сложных процессов, сопровождающих фотоструктурные превращения в халькогенидных стеклах. Это, в свою очередь, будет способствовать развитию технологии получения халькогенидных материалов с заданными параметрами для создания элементов фотоники.

Методы и материалы

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Дебая-Шеррера накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (рис. 1).

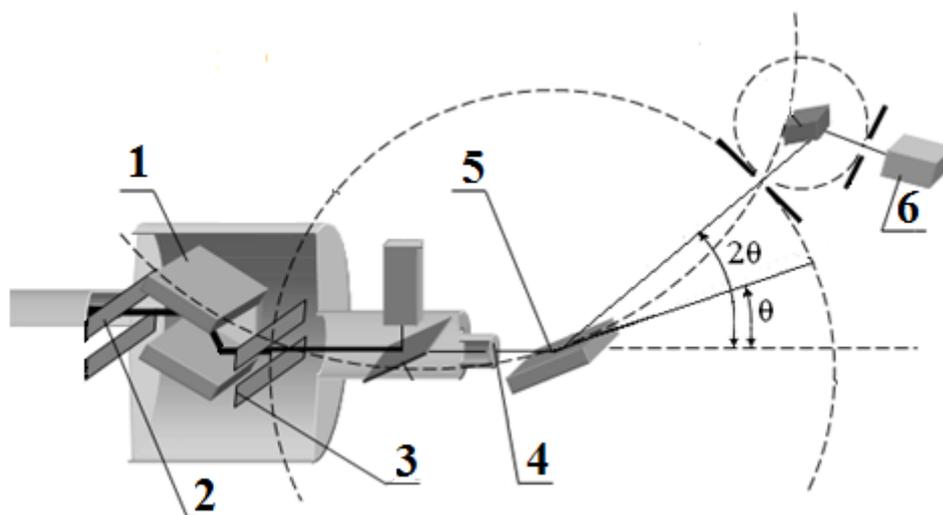


Рис. 1. Рентгеновский дифрактометр Дебая-Шеррера и двойной вакуумный Si кристаллический монохроматор, установленные на выходном канале «белого» синхротронного излучения пользовательской станции

Длина волны монохроматического рентгеновского излучения устанавливалась с помощью юстировки монохроматора 1 и составляла $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Коллимирующие щели 2 и 3 формировали параллельный пучок. Монохроматический

рентгеновский пучок через бериллиевое окно 4 падал на исследуемый образец 5, имея степень монохроматизации порядка $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$, исключая необходимость применения отрезающих фильтров. Высокая чувствительность регистрирующей аппаратуры 6 и интенсивность рентгеновского пучка обеспечивали экспрессность проведения экспериментов.

В настоящей работе приведены результаты, полученные только для слоев As_2S_3 толщиной 0,6–10 мкм. Исследовались изменения структуры слоев после облучения интенсивным лазерным или синхротронным излучением. Не было отмечено влияния на характер дифракционных картин материала подложек из плавленого кварца или оксидного стекла. Дифрактометр обеспечивал получение высококачественных дифракционных картин исследуемых халькогенидных слоев.

Для двухкомпонентных химических соединений типа As_2S_3 рассчитывалась интенсивность рассеянного рентгеновского излучения в зависимости от угла дифракции. Исходные данные элементарных ячеек кристаллического состояния исследуемого материала выбирались в соответствующих каталогах химических соединений [9].

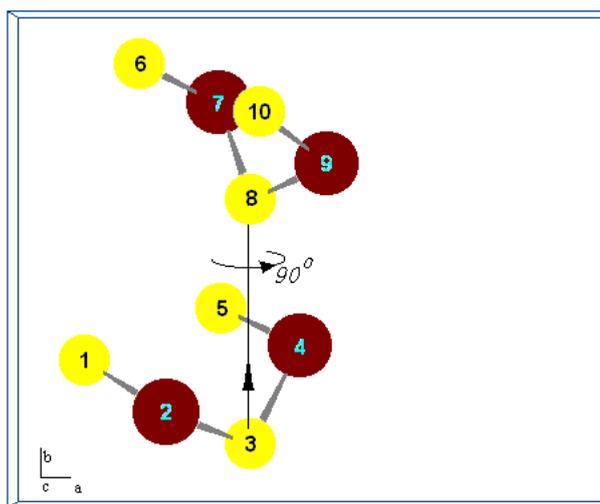


Рис. 2. Элементарная ячейка с двумя молекулами As_2S_3

С помощью модифицированной программы, позволяющей варьировать положение и количество молекул в молекулярном образовании, было проведено моделирование теоретических дифракционных картин. Для аморфного состояния слоев As_2S_3 интенсивность дифракционного рассеяния $I(s)$ рассчитывалось согласно представлению Дебая [10]. В нашем случае предполагалось сохранение ближнего порядка в расположении атомов отдельных составляющих молекул, в то время как элементарная ячейка молекулярного образования формировалась последовательным набором молекул As_2S_3 , состоящих из 5 атомов. Элементарная ячейка молекулярного образования из двух молекул As_2S_3 , повернутых относительно друг друга на некоторый угол, приведена на рис. 2. Далее проводилось

последовательное увеличение количества молекул As_2S_3 в ячейке молекулярного образования до совпадения теоретической и экспериментальной кривых.

Результаты

Теоретическая дифракционная картина (кривая 1, рис. 3а), наиболее близкая к экспериментальной картине (кривая 2, рис. 3а), была получена для молекулярного образования из 8 молекул в слое As_2S_3 . Расчетные размеры молекулярных образований составляли 4,9–11 Å в зависимости от технологии получения слоев.

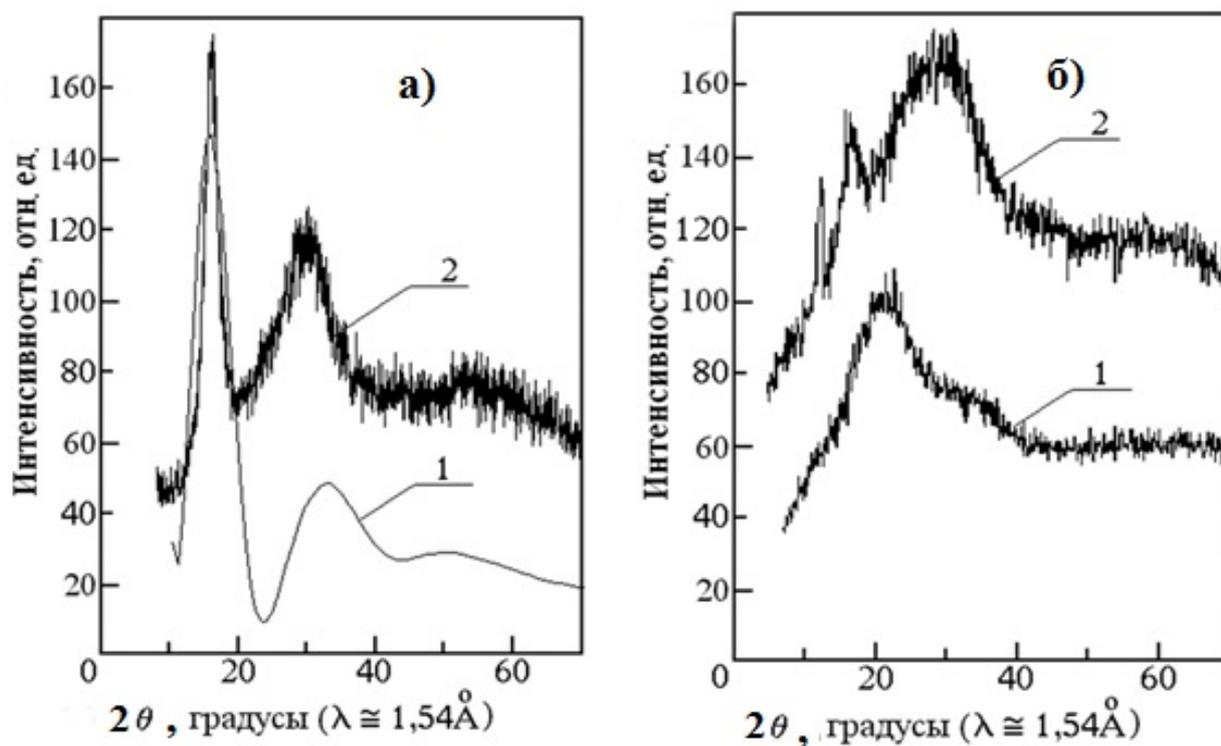


Рис. 3. Картины рентгеновской дифракции: а) теоретическая – 1; экспериментальная – 2; б) 1 – слои, экспонированные до насыщения лазерным излучением $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; 2 – слои, облученные до насыщения рентгеновским синхротронным излучением с плотностью падающей энергии $E = 11,9 \text{ Дж/см}^2$

Состоящие из 8 молекул As_2S_3 молекулярные образования, связанные слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, полимеризуются в сетку Захариенса в процессе облучения оптическими и рентгеновскими квантами. При этом рентгеновские кванты с энергией до 30 эВ способны индуцировать процесс кристаллизации.

Обсуждение

Дифракционные картины As_2S_3 до и после облучения показали наличие как меж-, так и внутримолекулярной дифракции. После облучения «белым пучком» рентгеновского синхротронного излучения с энергией квантов 2–30 кэВ при плотности падающей энергии $E = 11,9 \text{ кДж/см}^2$ в дифракционной картине обна-

ружено изменение межмолекулярной дифракции – появление дискретных отражений, аналогичных поликристаллическому состоянию. Халькогенидные слои структурно можно рассматривать как жесткие полимеры с высокой концентрацией нано-масштабных молекулярных образований. Этим обусловлено высокое пространственное разрешение регистрирующих сред и нанорезистов на основе исследованных халькогенидных слоев.

Заключение

Рентгеноструктурные исследования, проведенные с помощью рентгеновского синхротронного излучения, показали:

- моделирование структуры слоев позволяет рассчитывать теоретические кривые рентгеновской дифракции, близко совпадающие с экспериментальными кривыми реальных слоев;
- халькогенидные слои, полученные термическим напылением в вакууме, в отличие от исходного объемного стекла, имеют аморфную структуру с более высокой концентрацией молекулярных образований;
- молекулярная структура полностью исчезает при экспонировании слоев до насыщения;
- в единой сетке связей халькогенидных слоев присутствуют включения в виде молекулярных образований, что отличает их от оксидных стекол;
- высокое разрешение халькогенидных регистрирующих сред и фоторезистов обусловлено наличием нано-размерных молекулярных образований, энергетически более способных к формированию новых химических связей в процессе взаимодействия с излучением.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки, № гос. рег. 121022000126-9.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jain H., Kovalskiy A., Vlcek M. Chalcogenide glass resists for lithography. Chalcogenide glasses. Woodhead Publishing Limited, Chapter 17. P. 562 – 596. 2014. DOI: 10.1533/9780857093561.2.562.
2. Finsterbuschet K., Baker N.J., Ta'eed V.G., Eggleton B.J. et al. Higher-order mode grating devices in As₂S₃ chalcogenide glass rib waveguides // J. Opt. Soc. Am. B. 2007. Vol. 24. No. 6. P. 1283 – 1290. DOI: 10.1364/JOSAB.24.001283.
3. Наливайко В.И., Пономарева М.А. Перспективные разработки халькогенидных нанорезистов для оптической, рентгеновской и электронно-лучевой литографии // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XVIII Междунар. науч. конгр., 18–20 мая 2022 г., Новосибирск: сборник материалов в 8 т. Т. 8 : Национальная. конф. с междунар. участием «СибОптика-2022. Актуальные вопросы высокотехнологичных отраслей». – Новосибирск : СГУГиТ, 2022. – № 1. – С. 33–36. DOI: 10.33764/2618-981X-2022-8-1-33-36.
4. Наливайко В.И., Юрьев Г.С., Гольденберг Б.Г., Пономарева М.А. Получение фазовых структур в оптических материалах. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 11. – С.52–55.

5. Наливайко В.И., Пономарева М. А. Формирование тонкопленочных аксиконов с максимальными фокусными отрезками // Автометрия. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 89–94. DOI: 10.15372/AUT20200410.
6. Наливайко В.И., Пономарева М.А. Многоэлементные интегрально-оптические устройства на основе материалов с высоким показателем преломления // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117, № 1. – С.137–141. DOI:10.7868/S0030403414070162.
7. Наливайко В. И., Пономарева М. А. Двухмодовые интерферометрические волноводные сенсоры на основе халькогенидных стекол// Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т.123, № 2. – С. 296–300. DOI: 10.7868/S0030403417080189.
8. Наливайко В. И., Пономарева М. А. Анализ характеристик волноводного устройства для объединения внешних оптических пучков // Оптика и спектроскопия. – 2023. – № 131, вып. 1. – С. 95–100. DOI: 10.21883/OS.2023.01.545444.4035-22.
9. International Tables for Crystallography. Volume C, Mathematical, physical and chemical tables, 2006, [ISBN: 978-1-4020-4969-9](https://doi.org/10.1107/97809553602060000001), doi: 10.1107/97809553602060000001.
10. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей: монография. – М.: ИИЛ, 1950. – 572 с.

© В. И. Наливайко, М. А. Пономарева, 2024