УДК 681.327; 772.94; 538.217.3

ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ В ТОНКИХ СЛОЯХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ОСНОВАННАЯ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ

© 2005 г. **С. А. Костюкевич***, канд. физ.-мат. наук; **А. Н. Морозовская***, канд. физ.-мат. наук; **П. Е. Шепелявый***, канд. техн. наук; **А. А. Крючин****, доктор техн. наук; **Е. В. Костюкевич***, канд. физ.-мат. наук; **А. А. Кудрявцев***, канд. физ.-мат. наук; **Н. Л. Москаленко***

* Институт физики полупроводников им. В. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина

E-mail.: sekret@spie.org.ua

** Институт проблем регистрации информации НАН Украины, Киев, Украина

Исследована зависимость полуширины и глубины фототрансформированной области халькогенидного полупроводника от мощности записывающего гауссова лазерного пучка. Показано, что ее форма близка к параболической или трапециевидной в зависимости от параметров фоточувствительного материала и мощности записывающего пучка. Полученные результаты могут помочь выбрать необходимые условия для оптимизации режима записи информации в тонких слоях халькогенидных полупроводников. Предложенная модель качественно описывает характеристики питов, полученных в тонких слоях $As_{40}S_{60}$ после позитивного селективного травления.

Коды OCIS: 210.4590, 210.4810.

Поступила в редакцию 20.12.2004.

Введение

Лазерная запись рельефных микроструктур широко используется в современном производстве оригиналов оптических компакт-дисков (CD) и дифракционных элементов, синтезированных голограмм и т. п. [1]. Были проведены многочисленные экспериментальные [2] и теоретические исследования [3–6] записи и считывания информации с помощью оптических методов. Несмотря на ряд достижений, значительное количество различных проблем, возникающих при записи и воспроизведении информации, остаются нерешенными.

В работах [7, 8] было показано, что использование неорганических резистов на основе халькогенидных стекол $As_{40}S_{60}$ позволяет получать профилированные структуры с размерами, много меньшими диаметра записывающего сфокусированного лазерного пучка. Увеличение фоточувствительности тонких слоев состава $As_{40}S_{60}$ в интервале длин волн 436–532 нм может быть достигнуто добавлением Se [9].

В настоящей работе исследованы характеристики питов, полученных в слоях $As_{40}S_{60}$ в зависимости от мощности записывающего гауссова пучка, времени экспозиции и времени травления. Впервые проведено численное моделирование, качественно описывающее распределение фототрансформированного материала, созданное сфокусированным гауссовым пучком в тонких слоях полупроводников состава As–S–Se.

Основная цель работы – описание процесса фотопревращений в халькогенидах, получение высококачественных оригиналов CD с оптимальным рельефом микроструктуры путем лазерной записи в тонких слоях указанного выше состава.

Физическая природа процесса записи

Оптическое поглощение сфокусированного гауссова пучка фоточувствительным слоем ($0 < z < l$) определяется законом Бугера–Ламберта–Бера [1, 6, 10]

$$\frac{\partial I(x,y,z,t)}{\partial z} = -\alpha(x,y,z,t)I(x,y,z,t), \qquad (1)$$

$I(x, y, 0, t)$ – интенсивность сфокусированного гауссова пучка на поверхности слоя $z = 0$.

Изменение структуры тонкой пленки, вызванное лазерным облучением, является главным фактором, определяющим количество фототрансформированного материала. А именно, во время облучения фоточувствительный материал представляет собой квазиравновесную микроскопическую смесь трансформированной и первоначальной фаз с относительными долями M и $1–M$ с различными оптическими коэффициентами поглощения: температурно-зависимым вблизи края поглощения "трансформированным" коэффициентом α_P и практически не зависящим от температуры коэффициентом α_0 (см. [6] и рис. 1):

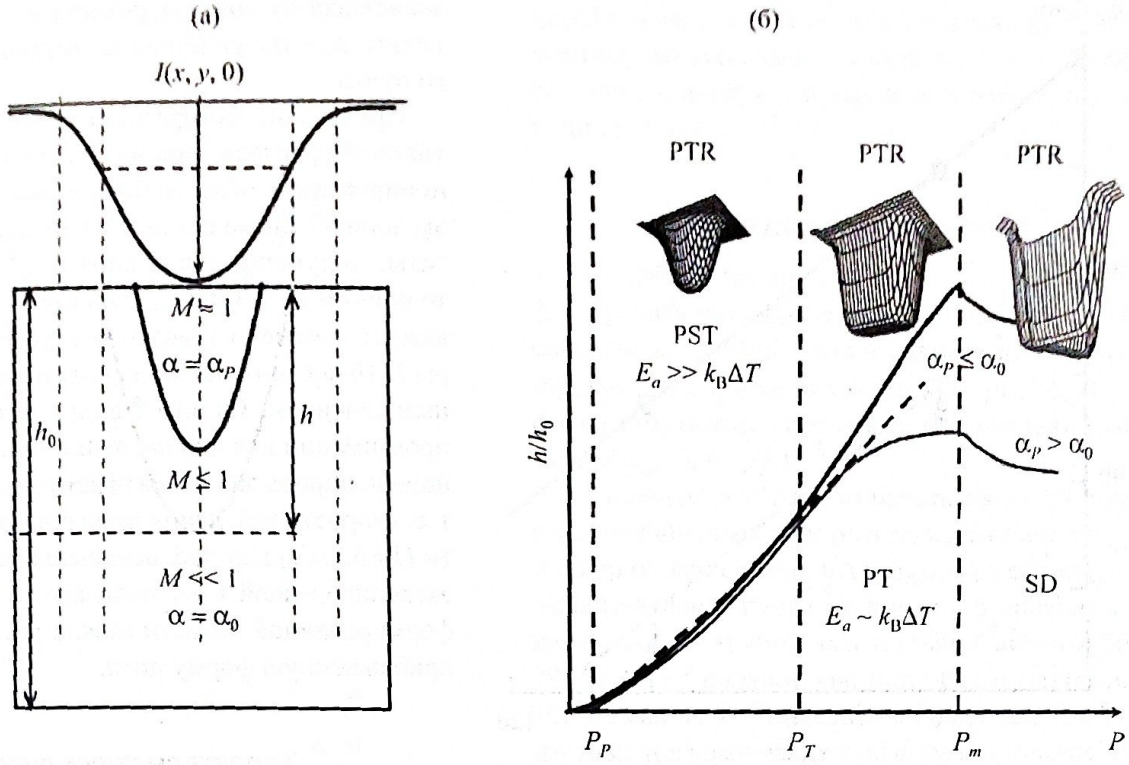

Рис. 1. Пространственное распределение PTR – доли $M(x, y, z)$, вызванное облучением гауссовым лазерным пучком $I(x, y, z)$ (а). Типичная зависимость глубины рельефа h/h_0 и формы PTR (б) от мощности сфокусированного гауссового лазерного пучка P на выходе микрообъектива в халькогенидных стеклах (время экспонирования постоянно). PST – область фотоструктурных преобразований, PT – область фототермоструктурных преобразований, SD – область проплава поверхности.

$$\alpha(x,y,z,t) = \alpha_0(1 - M(x,y,z,t)) + \alpha_P M(x,y,z,t). \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что распределение интенсивности сфокусированного гауссова пучка при $z > 0$ зависит от распределения $M(x, y, z, t)$:

$$I(x,y,z,t) = \quad (3)$$
$$= I(x,y,0,t)\exp\left[-\alpha_0 z - (\alpha_p - \alpha_0)\int_0^z M(x,y,\xi,\ t)d\xi\right].$$

Пространственное распределение фототрансформированного материала (PTR) – доля $M(x, y, z, t)$ – может быть рассчитано из уравнения Колмогорова–Аврами [1, 10]:

$$M(x,y,z,t) \approx \quad (4)$$
$$\approx 1 - \exp\left(-\int_0^t \frac{d\tau}{\tau_m} I(x,y,z,\tau)\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T(x,y,z,\tau)}\right)\right).$$

В (4) мы полагаем, что температура $T(x, y, z, t) = T_0 + \Delta T(x, y, z, t)$ фоточувствительного материала во время экспозиции определяется поглощением света:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\Delta T = \gamma\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2} + \delta I(x,y,z,t), \\ \Delta T(t=0) = 0,\ \frac{\partial \Delta T(z=0)}{\partial z} \approx 0. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Диссипацией тепла можно пренебречь, если длина пробега температурной волны $\chi_T = 2\sqrt{\gamma t_H}$ за время лазерного импульса t_H много меньше, чем глубина засвеченного слоя. В этом случае существует стационарное приращение температуры [10], а именно $\Delta T(x, y, z)$ пропорционально интенсивности лазерного пучка $\Delta T(x, y, z, t) \sim I(x, y, z, t)$.

В (4) учтено, что нагрев способствует увеличению скорости структурных превращений (ϑ) в соответствии с активационными законами (например, согласно закону Аррениуса $\vartheta \sim \exp(-E_a/k_B T)$ [1]).

При очень интенсивном нагреве возникает термический проплав. Как фотоструктурные, так и термоструктурные эффекты определяют скорость фотоиндуцированных преобразований, глубину, ширину и форму фототрансформированной области в халькогенидах. Хорошо известно [1, 2], что при фиксированном времени экспонирования относительные вклады фотоструктурных, термоструктурных эффектов и проплава сильно зависят от мощности лазерного пучка (рис. 1).

Наши расчеты показали, что при мощности P больше величины P_T, начиная с которой разогрев слоя становится настолько заметным, что $E_a \sim k_B T$, возможны две различные ситуации а именно:

если $\alpha_P \le \alpha_0$ при нагреве, PTR "светлеет" и глубина рельефа $h \sim 1/\alpha_P$ возрастает более быстро (су-

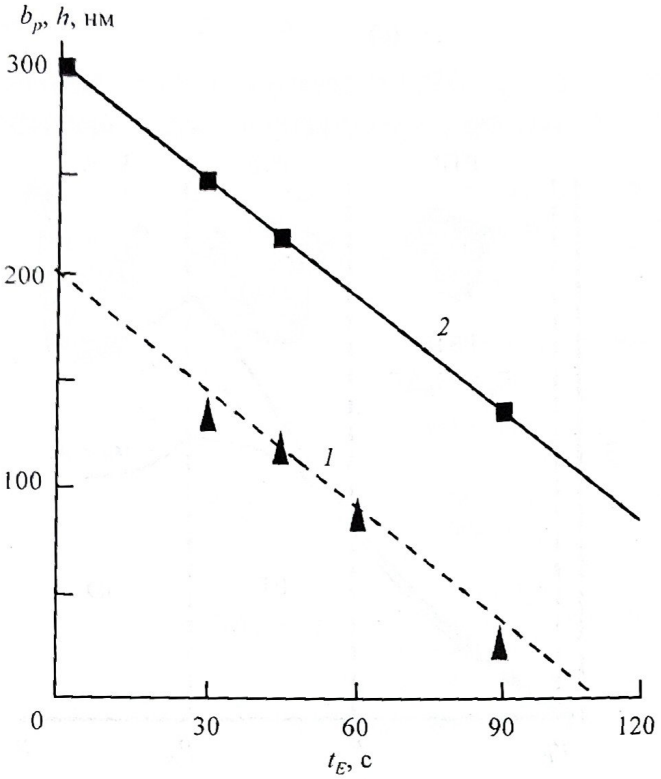

Рис. 2. Зависимость глубины дна пита b_p (треугольники) и неэкспонированной поверхности диска h (квадраты) от времени травления t_E для CD $As_{40}S_{60}$ ($\lambda = 457$ нм, $h_0 = 305$ нм, позитивное травление, при фиксированной мощности $P = 0{,}46$ мВт). Прямые линии: $b_p = 205 - 1{,}86t_E$ (*1*) и $h = 305 - 1{,}86t_E$ (*2*).

перлинейно) при увеличении мощности лазерного пучка;

если $\alpha_P > \alpha_0$ при нагреве, PTR "темнеет" и глубина рельефа $h \sim 1/\alpha_P$ возрастает сублинейно или даже насыщается при увеличении мощности лазерного пучка.

Конечно, соотношение между α_P и α_0 сильно зависит от химического состава материала.

Недавно мы получили экспериментально [7–9] и рассчитали теоретически [10], что при малой мощности гауссова пучка форма сечения фототрансформированной области в слое $As_{40}S_{60}$ близка к параболической. Однако при достаточно большой мощности в случае $\alpha_P > \alpha_0$ дно PTR становится более плоским, а его форма – близкой к равнобедренной трапеции (рис. 1). В интервале мощностей $P_P \ll P < P_m$ для зависимости глубины z_p и ширины $a_p(z = 0)$ фототрансформированной области от экспозиции (H) получены приближенные формулы

$$z_p \approx \frac{H/H_m}{\alpha_0 + (\alpha_P - \alpha_0)H/H_m}, \qquad (6а)$$

$$a_p \approx 2\rho_0(H/H_m). \qquad (6б)$$

Здесь t – длительность импульса, $H = Pt$ – экспозиция, $H_m \sim P_m$ – характеристическая экспозиция, зависящая от состава резиста и длины световой волны, ρ_0 – полуширина записывающего лазерного пучка.

Проявление фоторезиста проводилось в селективном травителе. При позитивном травлении экспонированные области полностью удалялись, а неэкспонированные оставались на подложке. Результаты, полученные для слоя $As_{40}S_{60}$ с начальной толщиной $h_0 = 305$ нм, приведены на рис. 2. Для каждого времени травления усреднялись параметры 5–10 достаточно рельефных питов с симметричным сечением. Из рис. 2 видно, что линейные аппроксимации для дна питов и остаточной толщины неэкспонированного слоя практически параллельны, т. е. скорость травления неэкспонированной области (1,86 нм/с) гораздо меньше скорости травления экспонированной. Следовательно, форму фототрансформированной области можно рассматривать как приближенную форму пита.

Характеристики питов

Рассмотрим характеристики информационных питов, записанных сфокусированным лазерным пучком на оригиналах CD, изготовленных из тонких слоев халькогенидных полупроводников $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ($x = 0$, 10, 20) [7–9]. В наших экспериментах экспонирование слоев (толщина 0,1–0,3 мкм) проводилось сфокусированным лазерным пучком с длиной волны 436–488 нм, диаметром 0,8 мкм и мощностью в интервале 0,2–1 мВт, коэффициент поглощения α_0 изменялся в зависимости от состава слоев и длины волны в интервале 4×10^4–2×10^3 см$^{-1}$ [11]. После экспонирования фоторезист проявлялся в селективном травителе позитивного типа. Форма питов анализировалась с помощью атомного силового микроскопа Nanoscope IIIA. Для каждого значения мощности мы усредняли параметры 5–10 питов. Ниже демонстрируются результаты для тонких слоев $As_{40}S_{60}$.

Глубина (z_p) и ширина (a_p) пита возрастают при увеличении мощности лазерного пучка. Линейные участки этих зависимостей приведены на рис. 3. Из экспериментальных данных следует, что линейный участок фотоиндуцированных превращений соответствует интервалу мощностей от $P_p \approx 0{,}1$ до $P_T \approx 0{,}7$ мВт (см. обозначения на рис. 1).

При вышеупомянутом интервале мощностей пучка и фиксированном времени экспонирования фототрансформированная область имеет практически параболическую форму (рис. 4). Небольшое расхождение между сечением пита после травления (сплошная кривая) и рассчитанной параболической формой (пунктирная кривая) можно объяснить условиями травления. Моделирование про-

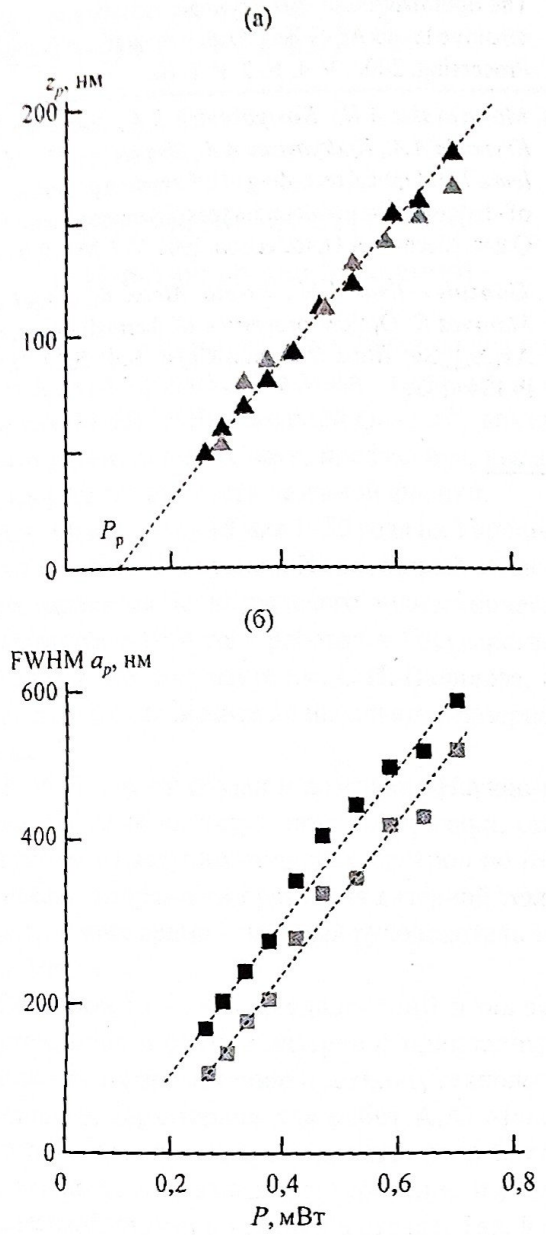

Рис. 3. Зависимость глубины z_p (а) и полуширины a_p (FWHM) (б) информационных питов от мощности записывающего пучка света для слоя $As_{40}S_{60}$ ($\lambda = 457$ нм, время травления 30 с – черные треугольники и квадраты и 45 с – серые треугольники и квадраты).

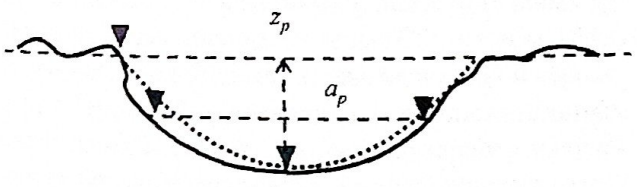

Рис. 4. Сечение питов (полостей), полученных при позитивном травлении слоя $As_{40}S_{60}$ ($\lambda = 457$ нм, время травления 45 с, мощность пучка 0,46 мВт). Пунктирная кривая – наш расчет [10] при полуширине пучка $0{,}8\sqrt{\ln 2} = 0{,}67$ мкм, $\alpha_{0,P} \approx 3\times10^4$см$^{-1}$. $a_p = 249$ нм, $z_p = 98$ нм.

цессов травления на основе конкретной экспериментальной зависимости скорости травления от экспозиции слоя будет проведено в наших последующих работах.

Обсуждение результатов

Предложенная модель качественно описывает фототрансформацию материала, созданную сфокусированным пучком света в тонких слоях халькогенидных полупроводников $As_{40}S_{60}$ (рис. 2–4), а из формул (6) можно определить материальные параметры $H_m(\lambda)$, $\alpha_{0,P}(\lambda)$.

Основным результатом работы является демонстрация линейных участков зависимостей глубины и ширины записанных в $As_{40}S_{60}$ питов от мощности записывающего пучка. А именно, в линейном режиме мы можем управлять глубиной питов от 50 до 200 нм, а их полуширина при этом изменяется от 100 до 600 нм соответственно. Заметим, что стандартные требования, предъявляемые к дискам "Blue Ray", следующие: высота пита 50–70 нм, а ширина – не более 150 нм. Формулы (6) предсказывают, что при использовании более коротких длин волн и длительностей (t) лазерных импульсов в слоях $As_{40}S_{60}$ можно записать питы с еще меньшей полушириной и глубиной, ибо экспозиция $H \sim t$ и поглощение $\alpha_{0,P}(\lambda)$ растут с уменьшением λ.

В заключение отметим, что наши результаты позволяют рассчитать и реализовать необходимые условия для записи высококачественных аналогов дисков "Blue Ray" в тонких слоях халькогенидных полупроводников после позитивного селективного травления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Костюкевич С.А., Кравец В.Г., Лапчук А.С.* Оптические диски: история, состояние, перспективы развития // Под ред. Додонова А.Г. Киев: Наукова думка, 2004. 176 с.
2. *Kashiwagf T.* PTM: an alternative solution to mastering Blue-ray disk // One to One. 2004. Issue 169. P. 57–60.
3. *Hopkins H.H., Chung C.S.* Influence on the readout signal of the height profile of the pits (or bumps) on optical disks // J. Mod. Opt. 1995. V. 42. P. 57–83.
4. *Li Y., Mecca C.M.J., Wolf E.* Optimum depth of the information pits on the data surface of a compact disk // J. Mod. Opt. 2003. V. 50. P. 199–206.
5. *Li Y., Lee H., Wolf E.* Effect of edge rounding and sloping of sidewalls on the readout signal of the information pits // Opt. Engin. 2003. V. 42. № 9. P. 2707–2720.
6. *Kaliteevskaya N.A., Seisyan R.P.* Modeling photochemical transphormations and photo-fogging of photoresist films under action of pulse vacuum ultra-violet radiation //

Semiconductors Physics and Technics. 2000. V. 34. № 7. P. 857–860.

7. *Indutnyi I.Z., Kostyukevich S.A., Minko V.I., Stronsky A.V., Shepeliavyi P.E.* Laser lithography in the layers As_2S_3 // Optoelectron. and Semiconductor Engin. 1993. № 25. P. 52–59.

8. *Kostyukevich S.A., Indutniy I.Z., Shepeliavyi P.E.* Laser recording in the layers As_2S_3 // Data Registration, Storage and Processing. 1999. V. 1. № 2. P. 19–24.

9. *Kostyukevich S.A., Shepeliavyi P.E., Moskalenko N.L., Vishinskaya A.V., Shanoylo S.M., Borodin Y.A., Christin V.N.* The optimization of disk-originals recording with photosensitive layers As–S–Se // Data Registration, Storage and Processing, 2002. V. 4. № 2. P. 3–10.

10. *Morozovska A.N., Kostyukevich S.A., Nikitenko L.L., Kryuchin A.A., Kudryavtsev A.A., Shepeliavyi P.E., Moskalenko N.L.* Optical recording of information pits in thin layer of chalcogenide semiconductors // Semiconductor Phys. Quant. Electron. & Optoelectron. 2004. V. 7. № 1. P. 93–100.

11. *Gonzalez–Leal J.M., Prieto–Alcon R., Angel J.A., Marquez E.* Optical properties of thermally evaporated $As_{40}S_{60-x}Se_x$ films // J. Non-Cryst. Sol. 2003. V. 315. P. 134–143.