

**А. Мешалкин¹, А.П. Паюк², Л.А. Ревуцкая³, Е. Акимова¹,
А.В. Стронский², А. Присакар¹, Г. Тридух¹, В. Абашкин¹,
А. Корчевой², В.Ю. Горонескуль²**

ПРЯМАЯ ЗАПИСЬ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОЕВ СЕЛЕНА КАК РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

В данной работе представлены спектральные зависимости пропускания слоев селена (толщины слоев Se: 630 нм, 1030 нм), изготовленных с помощью метода термического напыления в области 500-900 нм. Из спектров пропускания были получены оптические константы слоев Se: показатель поглощения составляет $9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ для записываемой длины волны 532 нм. Используя спектральную зависимость показателя поглощения в квадратичных координатах (метод Тауца) было получено значение оптической запрещенной зоны E_g^{opt} 1,92 эВ. Приведены параметры одноосцилляторной модели для слоев Se.

Представлены спектры комбинационного рассеяния пленок Se, в них доминирует пик при 251 см^{-1} , что связывается с растягивающими колебаниями в фрагментах Se_8 , а также в цепочечных фрагментах и более слабые полосы при 80 и 109 см^{-1} . Из разностных спектров КР представленных в данной статье видно, что структура пленок Se меняется под действием света. С увеличением экспозиции увеличивается интенсивность полосы 235 см^{-1} , а интенсивность полосы 251 см^{-1} уменьшается, что также характерно и для полос 80 и 109 см^{-1} . Плечо, которое появляется при 235 см^{-1} может быть связано с присутствием малой фракции «чистых» геликоидных цепочек.

Для записи голографических дифракционных решеток с периодом 1 мкм использовалось излучение DPSS лазера на длине волны 532 нм и пленки Se в качестве регистрирующей среды. Одновременно с записью дифракционных решеток проводилось измерение дифракционной эффективности решеток в первом порядке дифракции на пропускание с использованием излучения лазерного диода на длине волны 650 нм. Были получены решетки с коэффициентом дифракционной эффективности 22%. Профиль рельефа был близок к синусоидальному.

Показано, что импульсоподобная запись позволяет получать дифракционные решетки с достаточно высокой эффективностью в пропускании (22%) при использовании слоев Se как регистрирующих сред. Глубина рельефа решеток составляла ~ 140 нм. Было получено хорошее соответствие экспериментальных величин дифракционной эффективности решеток в пропускании и теоретических (расхождение $\sim 6\%$).

Ключевые слова: Голограммные дифракционные решетки, халькогенидные стекла, многослойные наноструктуры, оптические свойства, спектры КР, АСМ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Композитные многослойные наноструктуры на основе халькогенидных стекол в последнее время привлекли внимание и активно исследовались благодаря возможности прямой (без последующего селективного травления) оптической записи поверхностных рельефов [1–9]. Фотостимулированные процессы в слоях аморфного a-Se могут играть важную роль при образовании поверхностного рельефа в таких многослойных наноструктурах [7, 10–13]. Структура a-Se состоит только из гомополярных связей $-\text{Se}-\text{Se}-$, которые формируют (деформированные) кольца и запутанные (entangled) цепочки, отношение естественно зависит от условий приготовления [14]. При экспонировании светом a-Se происходят структурные изменения [7, 10, 15].

Целью настоящей работы было исследование прямой записи поверхностного рельефа при использовании слоев Se в качестве регистрирующих сред.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Толщины термически напыленных слоев Se составляли 628 ± 3 или 1030 ± 3 нм. Оптические константы слоев селена были получены из данных по пропусканию в области 600–900 нм. Полученное значение оптической запрещенной зоны E_g^{opt} составляло 1,92 эВ. Для записи голографических дифракционных решеток с периодом 1 мкм использовалось излучение DPSS лазера на длине волны 532 нм и пленки Se в качестве

©А. Мешалкин, А.П. Паюк, Л.А. Ревуцкая, Е. Акимова, А.В. Стронский,
А. Присакар, Г. Тридух, В. Абашкин, А. Корчевой, В.Ю. Горонескуль, 2018

регистрирующей среды. Одновременно с записью дифракционных решеток проводилось измерение дифракционной эффективности решеток в первом порядке дифракции на пропускание с использованием излучения лазерного диода на длине волны 650 нм. Запись голографических дифракционных решеток проводилась с использованием Р-Р поляризации записывающих пучков, в которой вектор света \mathbf{E} параллелен плоскости падения, с общей интенсивностью обоих пучков ~ 3057 мВт/см². Угол между записывающими пучками составлял $\theta = 30.7^\circ$, что приводило к записи решеток с периодом 1 мкм. Запись решеток прерывалась с частотой 0,7 Гц (импульсоподобная запись). Дифракционная эффективность решеток (DE) вычислялась как отношение интенсивности в первом порядке дифракции к интенсивности света, прошедшего через образец. Рельеф полученных решеток исследовался с использованием атомно-силовой микроскопии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Оптические свойства

Спектральная зависимость пропускания слоев селена в области 500–900 нм приведена на рис. 1.

Из спектров пропускания слоев Se (рис. 1) были рассчитаны оптические константы слоев и их толщины. На рис. 2 представлена спектральная зависимость показателя преломления слоев селена. Рассчитанные толщины слоев a-Se составили: 628 ± 3 и 1030 ± 3 нм.

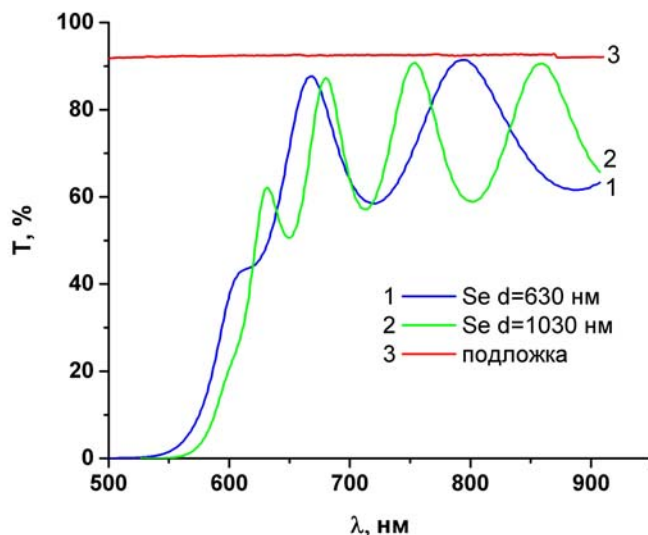


Рис. 1. Спектральные зависимости пропускания слоев селена (толщины слоев Se: 1 – 630 нм, 2 – 1030 нм).

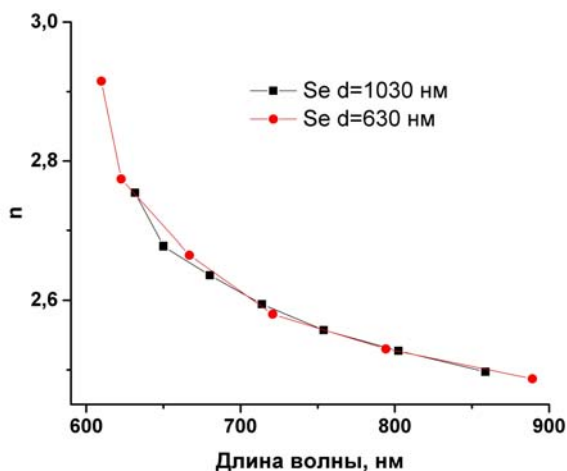


Рис. 2. Спектральная зависимость показателя преломления слоев селена.

Из спектров пропускания с помощью программы PARAV [16] для всех слоев были рассчитаны значения коэффициента поглощения α , показанные на рис. 3. Как видно из рис. 3, коэффициент поглощения для слоя Se составляет $9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ для записывающей длины волны 532 нм. Из этого нетрудно вычислить, что для слоя Se глубина проникновения записывающей длины волны составляет порядка 110 нм.

Также с помощью программы PARAV [16] были определены значения оптической запрещенной зоны E_g^{opt} (эВ) с использованием спектральной зависимости коэффициента поглощения в квадратичных координатах (метод Тауца): $(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_g^{opt})$. На рис. 4 показаны данные спектры и экстраполяция линейной части $(\alpha h\nu)^{1/2}$ до пересечения с $h\nu$ для определения E_g^{opt} .

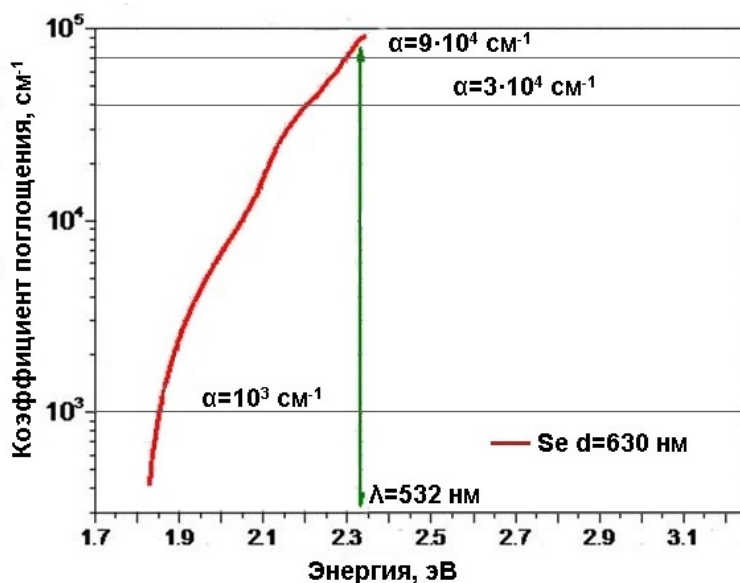


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения слоев Se.

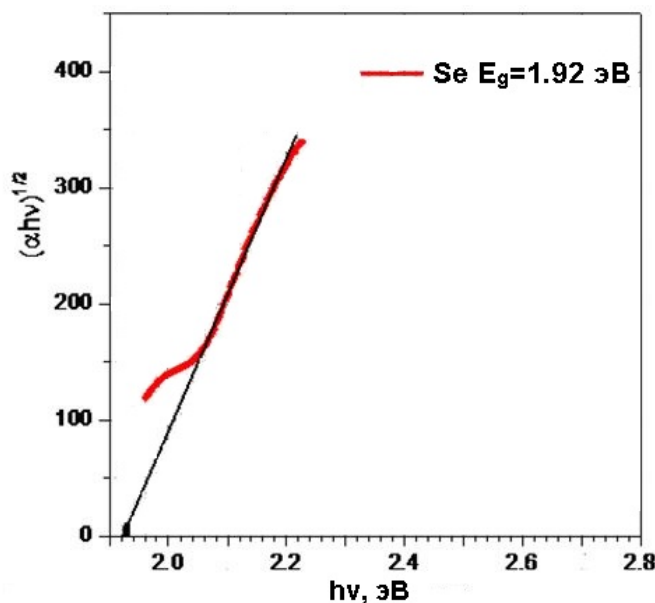


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в квадратичных координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ и экстраполяция линейной части $(\alpha h\nu)^{1/2}$ до пересечения с $h\nu$ для определения E_g^{opt} для слоев Se.

Таблица. Параметры одноосцилляторной модели для слоев Se.

Толщина слоя Se, нм	$n(0)$	E_d (эВ)	E_0 (эВ)	E_g^{opt} (эВ)
1030 ± 3	2,31	15,3	3,51	1,93
900 ± 3	2,28	15,1	3,58	1,93

Спектральные зависимости показателя преломления n хорошо описывались одноосцилляторной моделью. В соответствии с этой моделью показатель преломления n связан с энергией падающего фотона E соотношением $n^2 - 1 = E_d E_0 / (E_0^2 - E^2)$, где E_0 – энергия осциллятора, E_d – дисперсионная энергия. В этом выражении E_0 определяет положение эффективного осциллятора, связанного со средней энергией запрещенной зоны; E_d является дисперсионной энергией, характеризующей силу межзонных переходов.

Для получения значений E_0 и E_d были построены зависимости $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$, которые были описаны прямыми линиями с использованием метода наименьших квадратов.

Параметры одноосцилляторной модели можно получить, используя точки пересечения с осями и величину наклона зависимости $(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2)$. Параметры одноосцилляторной модели для слоев Se и значения оптической запрещенной зоны E_g^{opt} (эВ) приведены в таблице.

3.2. Спектры КР слоев селена

Спектроскопия КР является одним из эффективных методов изучения структуры аморфных материалов, который обеспечивает полезной информацией о природе структурных изменений в материале при вакуумном напылении пленок или под действием различных внешних или внутренних факторов (облучение светом, электронными или ионными пучками, отжигом и релаксацией) [3, 8, 17]. Спектроскопические исследования с использованием КР могут обеспечить важной информацией о соотношении структурных свойств.

Спектры комбинационного рассеяния пленок Se представлены на рис. 5. В них доминирует пик при 251 см^{-1} и более слабые полосы при 80 и 109 см^{-1} , которые приписываются колебаниям в кольцах Se_8 . В тригональном t -Se доминирующая полоса находится у 235 см^{-1} , которая на рис. 5 проявляется как слабое плечо. Полоса при 251 см^{-1} связывается с растягивающими колебаниями в фрагментах Se_8 , а также в цепочечных фрагментах. Из спектров КР, показанных на рис. 5, можно видеть, что структура содержит в основном кольца Se_8 и молекулярные фрагменты колец Se_8 , содержащих 5 и 6 атомов Se. Полоса при 251 см^{-1} может быть приписана к растягивающим колебаниям связей, а полоса при 109 см^{-1} к колебаниям, изгибающим связи в меандерной цепочке. Плечо, которое появляется при 235 см^{-1} , может быть связано с присутствием малой фракции «чистых» геликоидных цепочек.

Из разностных спектров КР, показанных на рис. 6, видно, что структура пленок Se меняется под действием света. С увеличением экспозиции увеличивается интенсивность полосы 235 см^{-1} , а интенсивность полосы 251 см^{-1} уменьшается, что также характерно и для полос 80 и 109 см^{-1} (не показанных на рис. 6).

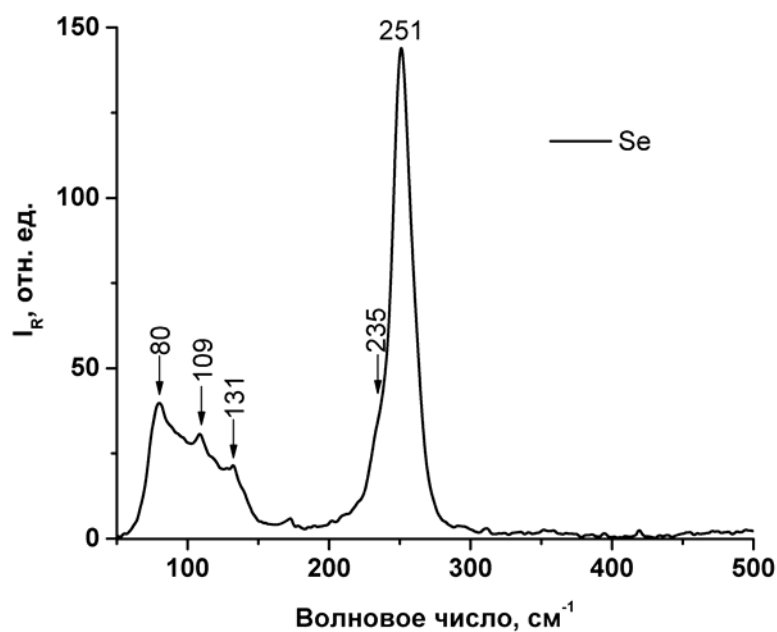


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния слоев селена.

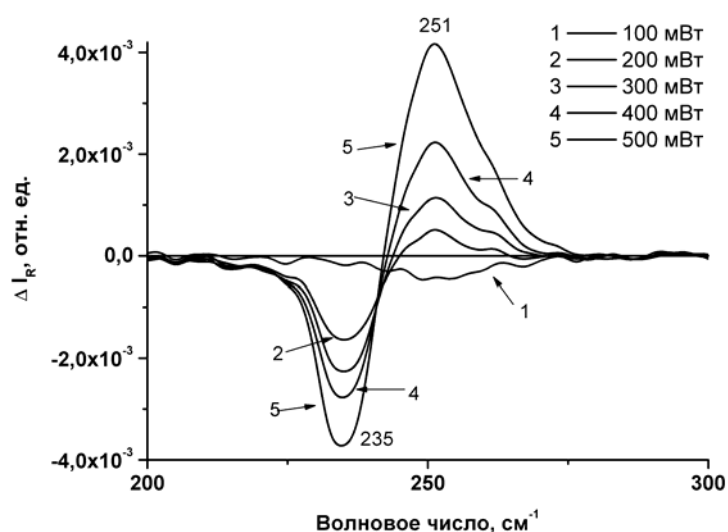


Рис. 6. Эволюция спектров КР слоев селена в зависимости от величины экспозиции [7].

3.3. Запись голограммных дифракционных решеток на слоях селена

Зависимость дифракционной эффективности η в первом порядке дифракции на пропускание (зондирование на длине волны 650 нм) от времени экспозиции показана на рис. 7. Записанные решетки исследовались с помощью АСМ микроскопии. На рис. 8а показано АСМ изображение поверхности решетки, записанной на слоях Se с использованием импульсной записи. Профиль рельефа (рис. 8б) был близок к синусоидальному. Полученные значения дифракционной эффективности решеток (22%) и АСМ данные по глубине модуляции рельефа решеток h/d (h – глубина рельефа, d – период решетки) были сопоставлены с расчетными данными по дифракционной эффективности решеток с такой пространственной частотой и глубиной модуляции рельефа.

Таким образом, импульсообразная запись позволяет получать дифракционные решетки с достаточно высокой эффективностью в пропускании (22%) при использовании

слоев Se как регистрирующих сред. Глубина рельефа решеток составляла ~ 140 нм. Следует отметить хорошее соответствие экспериментально полученных величин дифракционной эффективности решеток в пропускании и теоретических (расхождение $\sim 6\%$).

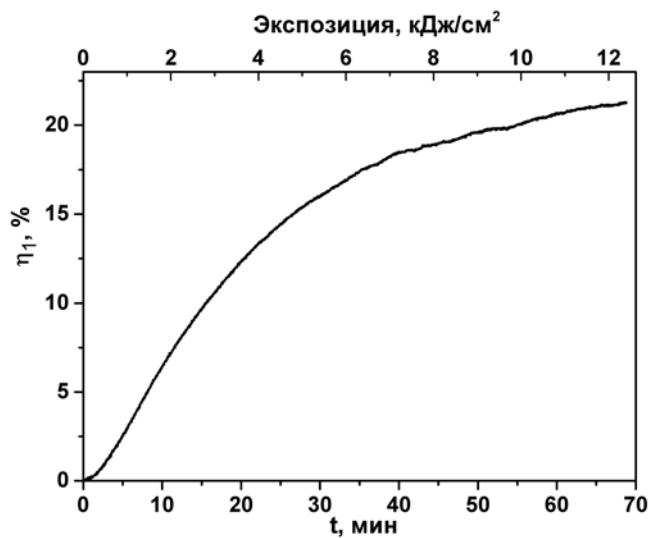
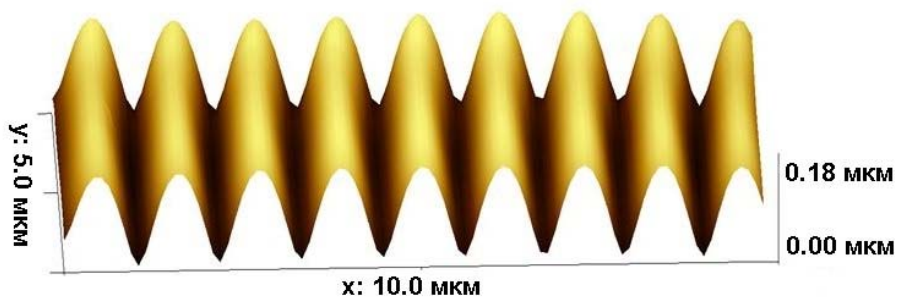
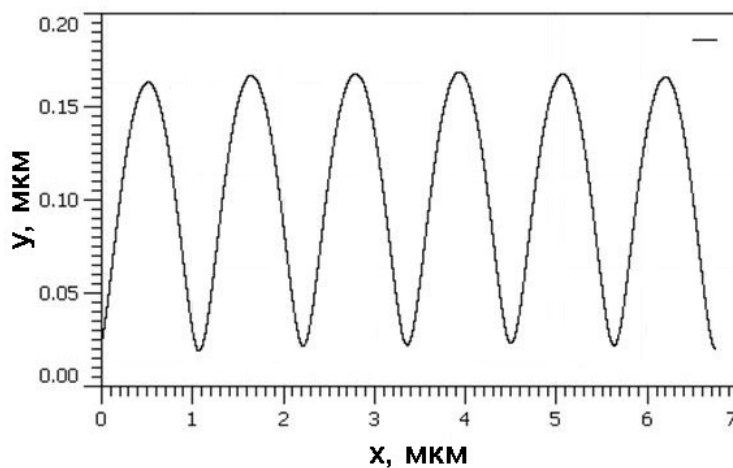


Рис. 7. Зависимость дифракционной эффективности в первом порядке дифракции в моде пропускания.



(а)



(б)

Рис. 8. АСМ изображение поверхностного рельефа решетки (а) и ее профиль (б).

4. ВЫВОДЫ

Фотостимулированные процессы в слоях аморфного а-Se позволяют реализовывать прямую запись поверхностного рельефа голограммных дифракционных решеток с высокими значениями дифракционной эффективности и профилем рельефа близким к синусоидальному.

**А. Мешалкін¹, О.П. Паюк², Л.О. Ревуцька³, Є. Акімова¹,
О.В. Стронський², А. Прісакар¹, Г. Трідух¹, В. Абашкін¹, А. Корчовий²,
В.Ю. Горонескуль²**

ПРЯМИЙ ЗАПИС ПОВЕРХНЕВОГО РЕЛЬЄФУ ДИФРАКЦІЙНИХ ГРАТОК З ВИКОРИСТАННЯМ ШАРІВ СЕЛЕНА В ЯКОСТІ РЕЄСТРУЮЧОГО СЕРЕДОВИЩА

У даній роботі представлені спектральні залежності пропускання шарів селену (товщини шарів Se: 630 нм, 1030 нм), виготовлених за допомогою методу термічного напылення в області 500-900 нм. З спектрів пропускання були отримані оптичні константи шарів Se: показник поглинання становить $9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ для записуючої довжини хвилі 532 нм. Використовуючи спектральну залежність показника поглинання в квадратичних координатах (метод Тауца) було отримано значення оптичної забороненої зони E_g^{opt} 1.92 еВ. Наведено параметри одноосциляторної моделі для шарів Se.

Представлені спектри комбінаційного розсіювання плівок Se, в них домінує пік при 251 см^{-1} , що пов'язується з коливаннями в фрагментах Se_8 , а також у ланцюгових фрагментах і слабші смуги при 80 і 109 см^{-1} . З різницевих спектрів КР, представлених в даній статті видно, що структура плівок Se змінюється під дією світла. Зі збільшенням експозиції збільшується інтенсивність смуги при 235 см^{-1} , а інтенсивність смуги 251 см^{-1} зменшується, що також характерно і для смуг при 80 і 109 см^{-1} . Плече, яке з'являється при 235 см^{-1} може бути пов'язано з присутністю малої фракції «чистих» гелікоїдних ланцюжків.

Для запису голографічних дифракційних ґраток з періодом 1 мкм використовувалося випромінювання DPSS лазера з довжиною хвилі 532 нм та плівки Se в якості реєструючого середовища. Одночасно із записом дифракційних ґраток проводилось вимірювання дифракційної ефективності ґраток в першому порядку дифракції на пропускання з використанням випромінювання лазерного діода на довжині хвилі 650 нм. Були отримані ґратки з коефіцієнтом дифракційної ефективності 22%. Профіль рельєфу був близький до синусоїдального.

Показано, що імпульсно-подібний запис дозволяє отримувати дифракційні ґратки з досить високою ефективністю пропускання (22%) при використанні шарів Se в якості реєструючого середовища. Глибина рельєфу ґраток становила $\sim 140 \text{ нм}$. Була отримана хороша відповідність експериментально отриманих величин дифракційної ефективності ґраток в пропусканні і теоретичних (розбіжність $\sim 6\%$).

Ключові слова: голограмні дифракційні ґратки, халькогенідні стекла, багаточарові наноструктури, оптичні властивості, спектри КР, АСМ.

**A. Meshalkin¹, A.P. Paiuk², L.A. Revutska³, E. Achimova¹, A.V. Stronski²,
A. Prisakar¹, G. Triduh¹, V. Abashkin¹, A. Korchevoy², V.Yu. Goroneskul²**

DIRECT SURFACE-RELIEF GRATING RECORDING USING SELENIUM LAYERS

This paper presents the spectral dependences of the transmittance in the 500...900 nm range for selenium layers (with their thickness 630 and 1030 nm) that were prepared using the method of thermal vacuum deposition. The optical constants of the Se layers were obtained from the transmission spectra: the absorption coefficient for the Se layer is $9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for the recording wavelength of 532 nm. Using the spectral dependence of the absorption coefficient in quadratic coordinates (the Tauc method), the optical band gap E_g^{opt} was determined as 1.92 eV. The parameters of the single-oscillator model for the Se layers have been given.

The Raman spectra of the Se films have been presented. There is a main peak at 251 cm^{-1} , which is associated with stretching vibrations in the Se_8 fragments as well as in chain fragments, and weaker bands at 80 and 109 cm^{-1} . From the differential Raman spectra presented in this paper, it can be seen that the structure of the Se films changes upon interaction with light. With increasing the exposure, the intensity of 235 cm^{-1} band increases, and the intensity of 251 cm^{-1} band decreases, which is also characteristic to 80 and 109 cm^{-1} bands. The shoulder that appears at 235 cm^{-1} may be caused by the presence of a small fraction of "pure" helicoid chains.

To record holographic diffraction gratings with a period of $1 \text{ }\mu\text{m}$, the radiation of a DPSS laser with the wavelength 532 nm and a Se film were used for data recording. Simultaneously with recording the diffraction gratings, the diffraction efficiency of the gratings was measured in the first diffraction order for transmission by using radiation

from a laser diode with the wavelength of 650 nm. Gratings with the diffraction efficiency close to 22% were obtained. The profile of the relief was similar to the sinusoidal one.

It has been shown that a pulse-like recording makes it possible to obtain diffraction gratings with sufficiently high transmission efficiency (22%) using Se layers as recording media. The obtained depth of the grating relief was approximately 140 nm. A good agreement was obtained for the experimentally obtained diffraction efficiency of the gratings in transmission and the theoretical ones (the discrepancy is ~ 6%).

Keywords: hologram diffraction grating, chalcogenide glass, multilayer nanostructure, optical properties, Raman spectrum, AFM.

1. Indutnyi I., Stronski A.V., Kostyukevich S.A. Holographic optical element fabrication using chalcogenide layers. *Opt. Eng.* 1995. **34**. P. 1030–1039.
2. Stronski A. V., Vlcek M., Sklenar A., Shepeljavi P.E., Kostyukevich S.A. Application of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ layers for high-efficiency grating production. *J. Non. Cryst. Solids*. 2000. **266–269**. P. 973–978.
3. Stronski A.V., Vlcek M. Imaging properties of $As_{40}S_{40}Se_{20}$ layers. *Opto-Electronics Rev.* 2000. **8**. P. 263–267.
4. Teteris J. Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor thin films. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2002. **4**. P. 687–697.
5. Teteris J., Reinfelde M. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003. **5**. P. 1355–1360.
6. Takats V., Nemes P., Miller A.C., Jain H., Kokenyesi S. Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers. *Opt. Mater. (Amst)*. 2010. **32**. P. 677–679.
7. Stronski A., Achimova E., Paiuk A., Abaskin V., Meshalkin A., Prisacar A., Triduh G., Lytvyn O. Surface relief formation in $Ge_5As_{37}S_{58}$ -Se nanomultilayers. *J. Non.-Cryst. Solids*. 2015. **409**. P. 43–48.
8. Achimova E., Stronski A., Abaskin V., Meshalkin A., Paiuk A., Prisacar A., Oleksenko P. Direct surface relief formation on As_2S_3 -Se nanomultilayers in dependence on polarization states of recording beams. *Opt. Mater. (Amst)*. 2015. **47**. P. 566–572.
9. Achimova E. Direct surface relief formation in nanomultilayers based on chalcogenide glasses: A Review. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. **52**. P. 456–468.
10. Hegedus J., Kohary K., Pettifor D.G. Photoinduced volume changes in amorphous selenium. *Phys. Rev. Lett.* 2005. **95**. P. 206803-1–8.
11. Palyok V., Szabo I.A., Beke D.L., Kikineshi A. Surface grating formation and erasing on a-Se films. *Appl. Phys. A*. 2002. **74**. P. 683–687.
12. Kokenyesi S., Ivan I., Takats V., Palinkas J., Biri S., Szabo I.A. Formation of surface structures on amorphous chalcogenide films. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. **353**. P. 1470–1473.
13. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Yannopoulos S.N., Szabo I.A., Kokenyesi S. Photoinduced mass-transport based holographic recording of surface relief gratings in amorphous selenium films. *Appl. Phys. Lett.* 2011. **99**. P. 051906.
14. Tanaka K., Shimakawa K. Mechanisms of photoinduced fluidity in chalcogenide glasses: Molecular orbital analyses. *J. Non. Cryst. Solids*. 2017. **481**. P. 579–584.
15. Kikineshi A., Malyovanik M., Messaddeq Y. Photo-induced transformations in chalcogenide nanocomposite layers. *J. Non. Cryst. Solids*. 2004. **338–340**. P. 561–564.
16. Ganjoo A., Golovchak R. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2008. **10**. P. 1328–1332.
17. Stronski A.V., Vlcek M., Kostyukevych S.A., Tomchuk V.M., Kostyukevych E.V. Study of non-reversible photostructural transformations in $As_{40}S_{60-x}Se_x$ layers applied for fabrication of holographic protective elements. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2002. **5**. P. 284–287.

¹Институт прикладной физики
5, ул. Академическая,
Кишинев, Молдова

Получено 30.10.2018

²Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
41, проспект Науки
03028 Киев, Украина

³Национальный технический университет Украины
“КПИ им. И. Сикорского”
37, проспект Победы
03056 Киев, Украина
E-mail: liubov.revutka@gmail.com