

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2687889

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ
ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Патентообладатель: *Степанов Андрей Львович (RU)*

Авторы: *Степанов Андрей Львович (RU), Нуждин Владимир Иванович (RU), Валеев Валерий Фердинандович (RU), Рогов Алексей Михайлович (RU), Осин Юрий Николаевич (RU)*

Заявка № 2018130384

Приоритет изобретения 20 августа 2018 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 16 мая 2019 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 20 августа 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 21/265 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018130384, 20.08.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.08.2018

Дата регистрации:
16.05.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.08.2018

(45) Опубликовано: 16.05.2019 Бюл. № 14

Адрес для переписки:
420081, г. Казань, ул. Курская, 25, кв. 14,
Степанову Андрею Львовичу

(72) Автор(ы):
Степанов Андрей Львович (RU),
Нуждин Владимир Иванович (RU),
Валеев Валерий Фердинандович (RU),
Рогов Алексей Михайлович (RU),
Осин Юрий Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Степанов Андрей Львович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Яковлев С.Я. и др. Лазерно-индуцированная модификация поверхности тонких пленок Ge 2 Sb 2 Te 5 : фазовые изменения и формирование периодических структур. ФТП 2018, т.52, вып.6, стр.664-670. Настас А.М. и др. Исследование влияния зарядки халькогенидных стеклообразных полупроводников в коронном разряде на образование наложенных голографических (см. прод.)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к оптоэлектронике, а именно к способам изготовления периодических микроструктур на основе материалов с фазовой памятью - халькогенидных стеклообразных полупроводников, выполненных на поверхности оптически прозрачных материалов. Изобретение обеспечивает возможность изготовления фазовых периодических микроструктур на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников за один технологический цикл в вакууме. В способе изготовления фазовых

периодических микроструктур на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников, заключающемся в формировании на поверхности исходной подложки элементов заданной микроструктуры, формирование периодической микроструктуры осуществляют с помощью имплантации ионами серебра с энергией 4-100 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15} - 6.5 \cdot 10^{20}$ ион/см² и плотностью тока ионного пучка 2-50 мкА/см² через поверхностную маску. 3 ил.

(56) (продолжение):
дифракционных решеток. ЖТФ 2015, т.85, вып.3, стр. 148-150. RU 181921 U1, 26.07.2018. RU 2544873 C1, 20.03.2015. RU 2165902 C1, 27.04.2001.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01L 21/265 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018130384, 20.08.2018**

(24) Effective date for property rights:
20.08.2018

Registration date:
16.05.2019

Priority:

(22) Date of filing: **20.08.2018**

(45) Date of publication: **16.05.2019** Bull. № 14

Mail address:

**420081, g. Kazan, ul. Kurskaya, 25, kv. 14,
Stepanovu Andreyu Lvovichu**

(72) Inventor(s):

**Stepanov Andrej Lvovich (RU),
Nuzhdin Vladimir Ivanovich (RU),
Valeev Valerij Ferdinandovich (RU),
Rogov Aleksej Mikhajlovich (RU),
Osin Yuriy Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Stepanov Andrej Lvovich (RU)

(54) **METHOD FOR MANUFACTURING PHASE PERIODIC MICROSTRUCTURES BASED ON CHALCOGENIDE GLASSY SEMICONDUCTORS**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: invention relates to optoelectronics and specifically to methods of making periodic microstructures based on materials with phase memory – chalcogenide glass-like semiconductors made on the surface of optically transparent materials. In the method for manufacturing phase periodic microstructures based on chalcogenide glassy semiconductors, which consists in forming on the surface of the initial substrate

elements of a given microstructure, periodic microstructure is formed by implantation with silver ions with energy of 4–100 keV, radiation dose $1.0 \cdot 10^{15} - 6.5 \cdot 10^{20}$ ion/cm² and current density of ion beam 2–50 mcA/cm² through a surface mask.

EFFECT: invention enables to manufacture phase periodic microstructures based on chalcogenide glassy semiconductors per one process cycle in a vacuum.

1 cl, 3 dwg

RU 2 687 889 C1

RU 2 687 889 C1

Изобретение относится к оптоэлектронике, а именно, к способам изготовления периодических микроструктур на основе материалов с фазовой памятью - халькогенидных стеклообразных полупроводников, выполненных на поверхности оптически-прозрачных материалов. На практике такие микроструктуры могут быть использованы для создания перезаписываемых оптических дисков формата DVD и Blu-Ray, а также энергонезависимых ячеек фазовой памяти (Phase-Change-Memory, PCM cells) и др. [1].

Известен способ изготовления периодической микроструктуры на основе халькогенидного стеклообразного полупроводника [2], выбранный в качестве аналога, который заключается в оптической записи двух наложенных голографических решеток в поле коронного разряда и зарядкой поверхности образца на примере тонкослойной пленки Ni-As₂S₃. При дальнейшем химическом селективном травлении в водном растворе неорганической щелочи полученных голографических решеток формируется поверхностный рельеф.

Недостатками способа по аналогу является:

- для получения заданной микроструктуры требуется несколько технологических этапов;
- загрязнение поверхности сформированной микроструктуры продуктами химической реакции;
- данный способ не может быть использован в технологическом процессе, проводимом в вакууме, как это требуется при изготовлении различных устройств в микро- и оптоэлектронике.

Известен [3] способ изготовления фазовой периодической микроструктуры на основе пленки халькогенидного стеклообразного полупроводника Ge₂Sb₂Te₅, в котором формирование заданной периодической микроструктуры осуществляется методом воздействия 20-ти лазерных импульсов со следующими параметрами: длина волны 351 нм и длительность импульса 7 нс. При этом плотность энергии импульса на поверхности халькогенидной стеклообразной полупроводниковой пленки не превышает 10 мДж/см². Частота лазерных импульсов, воздействующих на пленку составляет 20 Гц в течении 1 с. Образование периодической структуры обеспечивается интерференцией падающего лазерного пучка с возбуждаемой им поверхностной электромагнитной волной. В результате воздействия на поверхность халькогенидной пленки возникают лазерно-индуцированные периодические рельефные поверхностные микроструктуры (профили) с модуляцией показателя преломления, обеспечивающие чередующиеся области кристаллической и аморфной фаз халькогенидного стеклообразного полупроводника.

Данная технология изготовления фазовой периодической микроструктуры на основе халькогенидного стеклообразного полупроводника [3] является наиболее близкой к заявляемому способу, и поэтому выбрана в качестве прототипа.

Недостатки прототипа:

- используемая методика [3], получения фазовой периодической микроструктуры на поверхности стеклообразного халькогенидного полупроводника основана на использовании одной длины волны лазерного излучения 351 нм, что предполагает при данном подходе получение только одного фиксированного размера периодичности микроструктуры и не предполагает создания микроструктур другой размерности;
- применяемая в способе [3] интерферометрия лазерного освещения предусматривает формирование только полосовых периодических микроструктур не предполагает возможность создания чередующихся структур с элементами различной формы

(квадратные, треугольные и т.д).

Решаемая техническая задача в заявляемом способе заключается в обеспечении возможности изготовления фазовых периодических микроструктур на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников за один технологический цикл в вакууме.

Поставленная техническая задача в предлагаемом способе изготовления фазовых периодических микроструктур на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников, заключающаяся в формировании на поверхности исходной подложки элементов заданной микроструктуры, достигается тем, что формирование периодической микроструктуры осуществляют с помощью имплантации ионами серебра с энергией 4-100 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15}$ - $6.5 \cdot 10^{20}$ ион/см² и плотностью тока ионного пучка 2-50 мкА/см² через поверхностную маску.

На фиг. 1. Показано изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), периодических микроструктур на поверхности халькогенидного стеклообразного полупроводника, после его имплантации ионами серебра через маску.

На фиг. 2. Показано изображение, полученное на атомно-силовом микроскопе (АСМ), периодических микроструктур на поверхности халькогенидного стеклообразного полупроводника, после его имплантации ионами серебра через маску.

На фиг. 3. Показан поперечный профиль поперечного сечения, измеренный по выделенным направлениям на АСМ-картине (фиг. 2), указывающих глубину 175 нм периодических микроструктур на поверхности халькогенидного стеклообразного полупроводника, после его имплантации ионами серебра через маску.

Рассмотрим осуществление предлагаемого способа на конкретном примере.

Рассмотрим способ изготовления фазовой периодической микроструктуры на основе халькогенидного стеклообразного полупроводника - $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$, заключающийся в формировании на поверхности исходной подложки элементов заданной микроструктуры с помощью имплантации ионами серебра с энергией 30 кэВ, дозой облучения $8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотностью тока ионного пучка 2 мкА/см² через поверхностную никелевую маску с размерами ячеек 25 мкм.

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного серебра с энергией 30 кэВ в $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$ по глубине с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 [4], показало, что в приповерхностном имплантированном слое $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$ происходит накопление атомов серебра.

Поверхностные микроструктуры на имплантированном ионами серебра через маску $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$, наблюдаемые на СЭМ Merlin (Carl Zeiss), приведены на фиг. 1. Как видно из фигуры, поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с квадратными ячейками размером 25 мкм, которые сформированы ионным травлением при имплантации халькогенидного стеклообразного полупроводника ионами серебра в заданном режиме. При этом область ячеек представляет собой ионно-облученный $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$, т.е. структуру халькогенидного стеклообразного полупроводника, насыщенного серебром. Стенки между квадратными ячейками решетки состоят из необлученного материала.

Изображение, периодической микроструктуры, полученное на АСМ Dimension FastScan (Bruker), на поверхности $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$, после имплантации через маску ионами серебра приведено на фиг. 2. На фиг. 3, представлен поперечный профиль сечения отдельной ячейки в периодической структуре, измеренный по направлениям, указанным

на фиг. 2, позволяющий оценить глубину ячейки: 175 нм.

Поскольку известно, что имплантация ионов металла в стеклообразные полупроводниковые материалы приводит к увеличению его показателя преломления вплоть до 20% для видимой области спектра [5], то очевидно, что в результате имплантации $(\text{GeSe}_5)_{80}\text{B}_{20}$ через маску формируется микроструктура с периодически-изменяемым распределением оптических констант материала (показателя преломления), т.е. между облученными ячейками решетки и ее стенками, скрытыми под маской. Тем самым можно утверждать о создании фазовой (с изменяющимся показателем преломления) периодической микроструктуры на поверхности стеклообразного халькогенидного полупроводника при его имплантации ионами серебра в заданном режиме через маску.

Выбор режимов ионной имплантации, $E=4-100$ кэВ и $D=1 \cdot 10^{15} - 6.5 \cdot 10^{20}$ ион/см², обуславливается тем, что за границами этих режимов не достигается необходимый технический результат, и качество изготовленных периодических микроструктур не будет соответствовать необходимым требованиям.

Энергия иона E обуславливает величину его среднего проекционного пробега, которое определяет глубину залегания имплантированного иона, а, следовательно, толщину модифицированного слоя элементов периодической микроструктуры. Сверху энергия ускорения иона ограничена величиной $E=100$ кэВ, поскольку при увеличении данной энергии имплантации требуемые размерные параметры (в первую очередь, толщина) модифицированного слоя начинают превышать значения, необходимые для практического применения тонкопленочных фазовых периодических микроструктур. Ограничение снизу величиной $E=4$ кэВ, согласно нашим экспериментам, связано с тем, что при дальнейшем уменьшении E не удастся получить приемлемо-крупные элементы микроструктуры.

Доза облучения определяется необходимым количеством имплантированных ионов, требуемых для распыления поверхности в области не закрытой маской и формирования фазовых периодических элементов микроструктур на поверхности халькогенидного стеклообразного полупроводника. Это условие, согласно нашим исследованиям, выполняется при дозе имплантации $D=1 \cdot 10^{15}$ ион/см². Во-вторых, количество внедренной примеси, по нашим оценкам, не должно превышать дозы $D=6.5 \cdot 10^{20}$ ион/см², для достижения которой требуется оптимальное по длительности время облучения.

Плотность тока в ионном пучке J определяет, с одной стороны, время набора дозы имплантации, а с другой стороны степень нагрева облучаемого материала.

Экспериментально установлено, что при $J=50$ мкА/см² температура облучаемой поверхности образца увеличивается до 150°С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к ускоренной диффузии и рассасыванию внедренной примеси по глубине образца без значимого изменения показателя преломления. Облучение с малой плотностью ионного тока нецелесообразно увеличивает время имплантации. Поэтому, минимальная плотность ионного тока ограничена величиной $J=2$ мкА/см²

По сравнению с прототипом предлагаемый способ позволяет изготавливать периодические микроструктуры на халькогенидном стеклообразном полупроводнике различной размерности и геометрических форм при использовании соответствующих масок за один технологический цикл в вакууме, что ведет к возможности расширения и разнообразия технологических приемов создания фазовых структур для оптической записи информации.

Список цитируемой литературы

1. Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д., Кикинеши А.А., Семак Д.Г. Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение), Львов: Вища школа, 1987, 189 с.
- 5 2. Настас А.М., Иову М.С., Тридох Г.М., Присакар А.М. Исследование влияния зарядки халькогенидных стеклообразных полупроводников в коронном разряде на образование наложенных голографических дифракционных решеток / ЖТФ 2015, Т. 85, Вып. 3, С. 148-150.
3. Яковлев С.Я., Анкудинов А.В., Воробьев Ю.В., Воронов М.М., Козюхин С.А.,
10 Мелех Б.Т., Певцов А.Б. Лазерно-индуцированная модификация поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: фазовые изменения и формирование периодических структур / ФТП 2018. Т. 52. Вып. 6. С. 664-670.
4. Ziegel J.F., Biersak J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon, 1996.
- 15 5. Faik A., Alien L., Eicher C, Gagola A., Townsend P.D. Dispersion and luminescence measurements of optical waveguides / J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 2597-2601.

(57) Формула изобретения

Способ изготовления фазовых периодических микроструктур на основе
20 халькогенидных стеклообразных полупроводников, заключающийся в формировании на поверхности исходной подложки элементов заданной микроструктуры, отличающийся тем, что формирование периодической микроструктуры осуществляют с помощью имплантации ионами серебра с энергией 4-100 кэВ, дозой облучения $1.0 \cdot 10^{15}$
25 - $6.5 \cdot 10^{20}$ ион/см² и плотностью тока ионного пучка 2-50 мкА/см² через поверхностную маску.

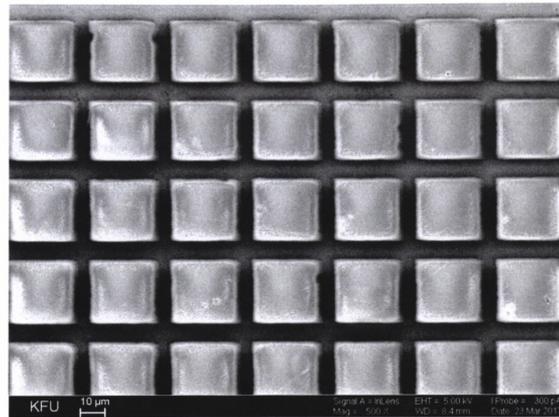
30

35

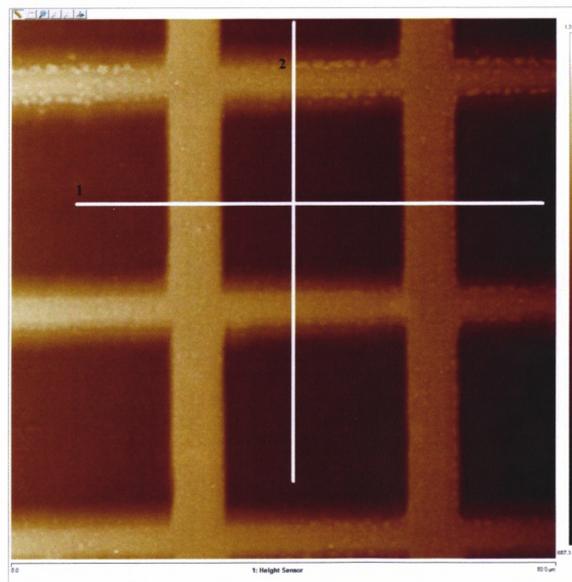
40

45

Способ изготовления фазовых периодических
микроструктур на основе халькогенидных
стеклообразных полупроводников

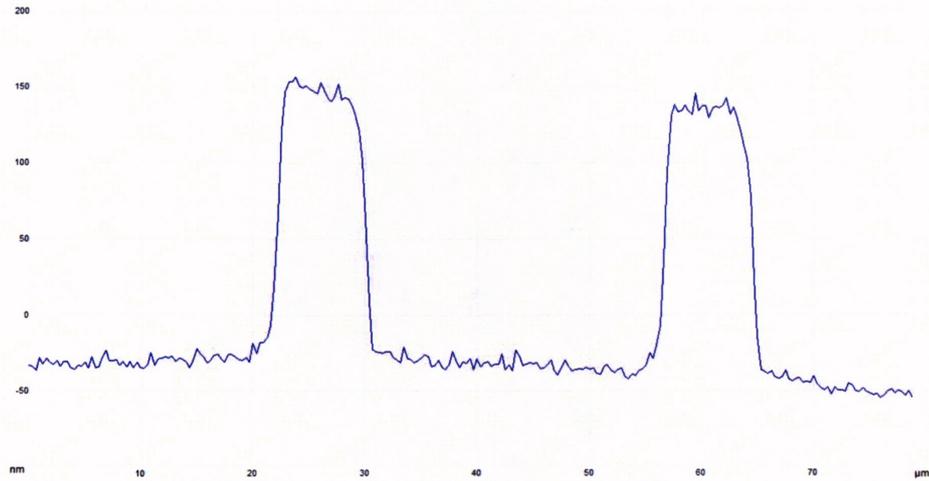


Фиг. 1



Фиг. 2

2
Способ изготовления фазовых периодических
микроструктур на основе халькогенидных
стеклообразных полупроводников



Фиг. 3