

07;01;12

Запись оптической информации в пленочных реверсивных средах на основе диоксида ванадия

© А.С. Олейник

Саратовский государственный технический университет,
Саратов, Россия

(Поступило в Редакцию 18 декабря 2001 г. В окончательной редакции 5 февраля 2002 г.)

Исследованы процессы протекания термически индуцированных фазовых переходов полупроводник–металл, происходящих в средах Al–VO₂–Д, VO₂–Д при записи и регистрации оптической информации. Экспериментально показано, что скорость протекания переходов определяется теплофизическими параметрами пленочных слоев сред, а также величиной и характером энергетической экспозиции источника излучения. Динамический диапазон экспозиционной энергетической чувствительности определяется шириной петли гистерезиса. Ширина и форма петли гистерезиса зависит от толщины пленки VO₂ и профиля распределения показателя нестехиометрии по толщине пленки.

Явление фазового перехода полупроводник–металл (ФППМ) в VO₂ реально используется в оптоэлектронике: при разработке визуализаторов оптического излучения [1], голографических транспарантов [2] и приемников оптического излучения [3]. Ключевым вопросом при использовании пленок VO₂ является возможность запоминания информации, что связано с наличием гистерезиса при ФППМ. Ширина петли гистерезиса в тонких пленках VO₂ может достигать 40 К и зависит от технологии изготовления [2].

В настоящей работе на примере пленок VO₂, изготовленных путем окисления на воздухе напыленных слоев V, исследован процесс протекания ФППМ при записи оптической информации. При указанном способе изготовления объемный коэффициент окисления (отношение объема окисла к исходному объему металла) может быть получен согласно выражению [4]

$$K = \frac{M\gamma_M}{nA\gamma_0},$$

где A — атомный вес металла; n — число атомов металла, входящих в молекулу окисла; M — молекулярный вес окисла; γ_M, γ_0 — соответственно удельный вес металла и окисла. Для VO₂ $K = 2.25$, в этом случае слой окисла получается плотным и защитным. В окисной пленке имеют место внутренние напряжения, возникающие вследствие различия в объеме окисла и металла.

Основу метода изготовления слоя VO₂ с заданными электрическими и оптическими параметрами составляет одновременная вариация исходной толщины пленки V и времени ее термообработки на воздухе при 753 ± 10 К [2]. В этом случае процесс окисления слоя V подчиняется параболическому закону, и в данном диапазоне каждой температуре термообработки соответствует определенная параболическая зависимость процесса окисления слоя V. В работе [5] показано, что при окислении на воздухе слоя V при 753 К параболический закон распределения температуры по толщине слоя V

приводит к параболическому закону распределения фазы VO₂ по толщине оксидного слоя. При данном способе изготовления формируется нестехиометрический слой фазы VO₂, причем показатель нестехиометрии монотонно уменьшается в пределах интервала гомогенности по толщине слоя фазы VO₂. Крутизна кривой гистерезиса определяется температурой окисления слоя V, причем здесь имеет место ограничение величины температуры, так как при $T > 753$ К окисление приобретает взрывной характер.

Эксперименты показали [5], что фазовый переход в пленках VO₂ носит гистерезисный характер, причем ширина петли гистерезиса зависит от толщины слоя фазы VO₂. Таким образом, вариация стехиометрического состава по толщине слоя фазы VO₂ обуславливает ширину термического гистерезиса. На рис. 1 и 2 приведены зависимости удельного поверхностного сопротивления пленок VO₂ разной толщины от температуры и термический гистерезис коэффициента отражения сред Al–VO₂ на кремниевой монокристаллической подложке на длине волны $1.06 \mu\text{m}$ при разных толщинах слоя VO₂.

Фазовый переход 1-го рода полупроводник–металл в поликристаллических пленках VO₂ происходит в температурном диапазоне 317–359 К, сопровождается поглощением теплоты, при этом имеет место переход кристаллической решетки от моноклинной к тетрагональной.

В качестве подложек для сред Al–VO₂–Д, VO₂–Д используются слюдяные, кварцевые и керамические подложки оптического качества. Согласно топологической теории двумерного роста кристаллитов [6], следует, что из условий локального равновесия, связанного с минимумом поверхностной энергии, двумерное пространство должно быть заполнено кристаллитами, сопрягающимися между собой вдоль сторон и в вершинах под углом 120° , что оказывается возможным при заполнении двумерного пространства правильными шестиугольниками. С учетом того, что двумерная система многоугольников возникает при росте из случайных центров,

требование локального равновесия приводит к образованию границ между кристаллами с криволинейной поверхностью; тем не менее теоретически возможно построить стабильную систему с помощью регулярной упаковки многоугольников (полиэдрических кристаллитов). В трехмерном пространстве такое построение осуществить нельзя.

Микроскопические исследования [2,5] показали, что в двумерном пространстве слоя фазы VO_2 имеет место регулярная упаковка кристаллитов, причем размеры кристаллитов хорошо коррелируют между собой. Технология изготовления позволяет получать пленки VO_2 с заданными размерами кристаллитов. Например, для пленок толщиной 80–100 нм размер кристаллитов по нормали к подложке соответствует толщине пленки, а в плоскости подложки в зависимости от толщины пленок соответственно составляет 50–100 нм. Форма кристаллитов и ее повторяемость определяются характером поверхности подложки, так как в процессе формирования оксидного слоя нарушения периодичности кристаллической решетки в пленке V остаются также и в оксидном слое.

Исследования фазового состава оксидного слоя на основе фазы VO_2 [2,5] показали, что оксидный слой представляет собой слоистую структуру с тонкой по-

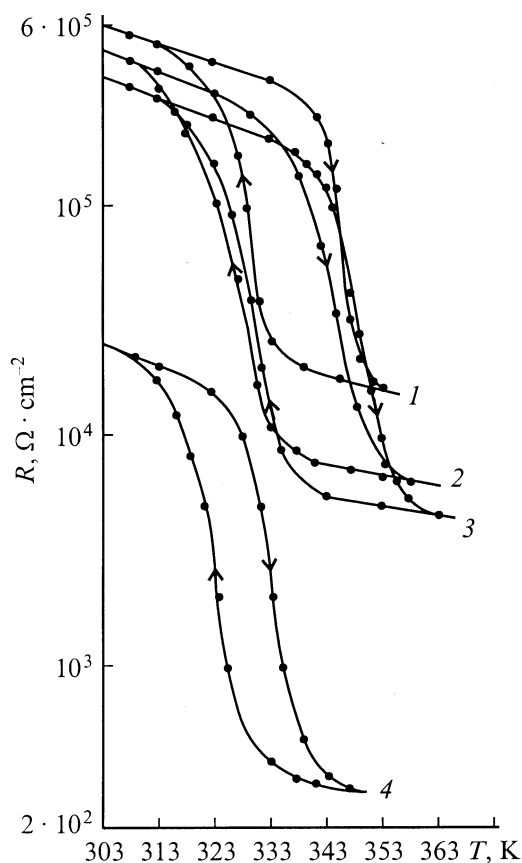


Рис. 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления пленок VO_2 разной толщины от температуры. Толщина d , нм: 1 — 60, 2 — 80, 3 — 100, 4 — 140.

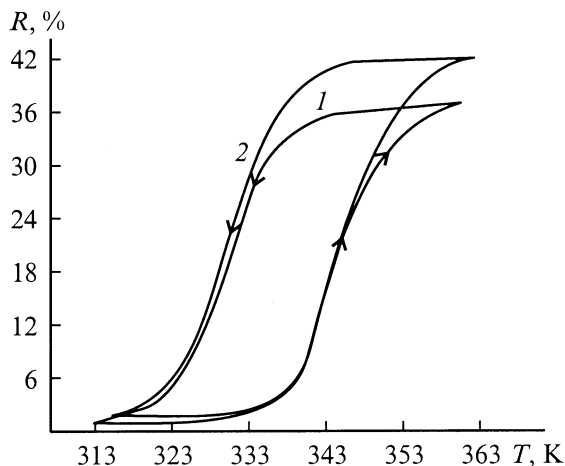


Рис. 2. Термический гистерезис коэффициента отражения сред Al-VO_2 на кремниевой монокристаллической подложке с двумя толщинами слоя VO_2 . Длина волны $1.06 \mu\text{m}$; d , нм: 1 — 110, 2 — 112.

верхностной фазой V_2O_5 , занимающей $\sim 5\%$ толщины оксидного слоя, рабочего слоя фазы VO_2 , занимающей $\sim 70\%$ толщины оксидного слоя и последовательно расположенных слоев из фаз V_3O_5 , V_2O_3 , VO , V , занимающих оставшиеся $\sim 25\%$ толщины оксидного слоя. Таким образом, мы имеем поликристаллическую многофазную слоистую структуру с регулярным расположением кристаллитов в плоскости подложки. Благодаря гистерезисным явлениям при ФППМ на указанных пленочных структурах при записи оптической информации можно осуществить передачу полутонов. В работе [7] было установлено, что вблизи ФП в пленках VO_2 происходит образование смеси металлической и полупроводниковой фаз, причем концентрация одной фазы в другой есть функция температуры. Благодаря отклонению от стехиометрии по толщине слоя фазы VO_2 в нем имеет место постадийный фазовый переход. Это приводит к четкой границе между перешедшими и неперешедшими областями пленки VO_2 , что позволяет фиксировать сложные изображения.

Нагрев бистабильных сред VO_2 -Д, Al-VO_2 -Д лазерным излучением можно представить следующими стадиями: поглощение света; последующая передача энергии внутрь слоя VO_2 и нагрев слоя от исходной температуры до температуры фазового перехода; поглощение скрытой теплоты (фазовый переход 1-го рода). Как известно, обмен энергией между компонентами структуры твердых тел, в том числе и пленок VO_2 , с сильно различающимися массами электронов и ионов замедлен [8]. Быстрее всего устанавливается равновесие электронной компоненты (10^{-14} – 10^{-13} s), затем приходит в равновесие ионная компонента (10^{-13} – 10^{-12} s), и значительно большее время требуется для установления равновесия между электронами и ионами ($\sim 10^{-12}$ s) [8].

Измерения эффекта Холла в пленках VO_2 [9] показали, что при их нагреве имеет место температурная зависимость концентрации носителей тока. При достижении температуры ФП возникает скачок сопротивления, связанный со скачкообразным изменением концентрации носителей тока. Можно ожидать, что начальный этап поглощения (внутренний фотоэффект), связанный с ростом концентрации электронной компоненты в VO_2 , протекает при холодной решетке.

Размер прогретой области в начальный момент времени определяется глубиной S проникновения излучения в материал $S = \alpha^{-1}$, где α показатель поглощения. Показатель поглощения для оксидного слоя на основе VO_2 толщиной 100–120 нм составляет $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ на длинах волн 0.4–1.06 мкм. Глубина прогретой области растёт с течением времени за счет теплопроводности пропорционально $2.36\sqrt{at}$ [10], где a — коэффициент температуропроводности, τ — время действия источника излучения. Исходя из теплофизических параметров слоя VO_2 , глубина прогретой области за время действия импульса лазерного излучения $\tau = 10^{-9} \text{ с}$ составляет 133 нм. Эксперименты показали, что при длительности импульса 10^{-9} с плотность мощности лазерного излучения, вызывающей ФППМ в оксидном слое толщиной 100 нм составляет 10^4 Вт/см^2 . Таким образом, задача о нагреве оксидного слоя толщиной 100–120 нм (при этом толщина фазы VO_2 составляет 70% от толщины оксидного слоя) с продолжительностью импульса излучения до $7 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ может быть рассмотрена с использованием закономерностей обычной теплопроводности [11].

В работе [12] показано, что ФППМ в VO_2 обусловлен возрастающим с температурой электронно-фононным взаимодействием и связанным с этим усилением делокализации электронов. Это приводит к увеличению ширины зоны W ($3d$ -зоны) и снижению энергии внутриатомного кулоновского отталкивания U , и при достижении U/W критической величины наступает ФППМ. В работе [6] показано, что образование новой фазы в твердом теле не приводит к нарушению сплошности кристаллической решетки, а на границе фаз осуществляется непрерывный переход одной решетки в другую. В нашем случае происходит переход решетки фазы VO_2 от моноклинной симметрии в тетрагональную. Фазовые превращения, происходящие в результате термически активируемого воздействия, можно рассматривать как результат мартенситоподобного полиморфного превращения, при котором скорость роста новой фазы сопровождается безбарьерным перемещением (скольжением) межфазной границы. За запуск мартенситных превращений ответственна термическая активация, приводящая к нагреву пленки VO_2 до температуры протекания ФППМ. Действие пластических напряжений в пленках VO_2 , которые образуются в результате их изготовления, в пределах области превращения приводит к увеличению степени превращения и, кроме того, деформация способствует также обратному превращению. При мартенсит-

ном превращении совместное движение многих тысяч атомов происходит со скоростью, приближающейся к скорости звуковых волн в кристалле. Согласно [13], для пленок VO_2 скорость звука $\sim 4500 \text{ м/с}$. Учитывая, что размер кристаллитов поликристаллической пленки VO_2 составляет $\sim 100 \text{ нм}$, можно ожидать, что время протекания фазового перехода не будет превышать $\sim 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, что практически не приводит к задержке роста температуры пленки VO_2 при лазерном нагреве. Таким образом, быстродействие сред в режиме адиабатической засветки определяется временем термической диффузии в толщину пленки VO_2 энергии оптического излучения.

В средах VO_2 -Д и Al-VO_2 -Д защитный слой прозрачен для регистрируемого излучения, и поэтому нагрев его незначителен. В слое VO_2 толщиной 100–120 нм процесс его нагрева в режиме адиабатической засветки происходит соответственно за время $(7-8) \cdot 10^{-10} \text{ с}$. В работе [14] показано, что при нагреве тонких пленок, например пленки VO_2 , источником теплоты с радиусом пятна нагрева $r \gg (at)^{1/2}$, где a — коэффициент температуропроводности VO_2 , t — время воздействия, распределения температуры в пленке при заданной плотности потока зависит только от r и t . В работе [14] исследовались тепловые потери в термочувствительной пленке, расположенной на диэлектрической подложке, при этом характерные времена тепловых потерь рассчитывали по следующим формулам: радиальные потери $\tau_a = r^2/4a$, в подложку $\tau_s = d^2/4a_1^2$, где r — радиус пятна нагрева, a — коэффициент температуропроводности термочувствительного слоя, d — толщина термочувствительного слоя, a_1 — коэффициент температуропроводности подложки. По методу работы [14] для сред VO_2 -Д и Al-VO_2 -Д были рассчитаны значения τ_a и τ_s , например в условиях адиабатической записи для пятна нагрева радиусом 10^{-3} м в среде $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100–314 нм), выполненной на поликоровой и слюдяной подложках, соответственно составляют $\tau_a = 7.8 \cdot 10^{-2} \text{ с}$, $\tau_s = 0.25 \text{ с}$ и $\tau_a = 7.8 \cdot 10^{-2} \text{ с}$, $\tau_s = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Для среды Al-VO_2 -Д (100–100–314 нм) при тех же условиях записи $\tau_a = 7.8 \cdot 10^{-2} \text{ с}$, $\tau_s = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Время оттока тепла в подложку характеризует время стирания записанной информации. Полученные времена записи и стирания оптической информации очень хорошо совпали с экспериментальными данными работы [15] при записи оптической информации на средах Al-VO_2 в режиме квазиадиабатической засветки. В рассмотренной теплофизической модели влияние подложки и защитного слоя на чувствительность среды сводится к потерям тепла в результате контактного теплопереноса. Таким образом, в результате поглощения средой энергии импульса лазерного излучения в самой среде формируется температурный профиль нагрева, обусловленный теплофизическими и оптическими характеристиками тонкопленочных слоев среды и подложки, а также величиной и характером энергетической экспозиции.

При техническом применении сред Al-VO₂-Д и VO₂-Д следует отчетливо представлять характер активационных процессов, происходящих в указанных средах, в зависимости от локального или общего нагрева поверхности этих сред. Среда Al-VO₂-Д используют в конструкциях визуализаторов излучения и голографических транспарантов, где имеет место локальный нагрев поверхности среды. Металлическое зеркало усиливает контраст среды между двумя фазовыми состояниями среды (полупроводниковым и металлическим). Среда VO₂-Д используют в качестве термочувствительных слоев тепловых приемников излучения, когда производится нагрев всей поверхности среды. Эксперименты показали, что термически индуцированные фазовые переходы в средах VO₂-Д, Al-VO₂-Д обеспечивают высокоэффективную запись оптической информации. В режиме квазиadiaбатической засветки, когда запись оптической информации осуществляется с помощью лазера (длительность импульса излучения не превышает $4 \cdot 10^{-8}$ с, причем минимальный размер зоны воздействия лазерного излучения на среду ограничен длиной волны), имеет место минимальная пороговая чувствительность среды [16]. При больших длительностях импульса лазерного излучения возрастают потери на излучение и радиальный теплоотвод, что неизбежно сказывается на величине пороговой чувствительности, а также на времени реакции и релаксации среды. Таким образом, при записи оптической информации на указанных средах следует учитывать активационные процессы, которые зависят от теплофизических свойств пленочных слоев сред и подложек, а также от величины и длительности выделения энергии источника излучения.

Ширина петли гистерезиса в пленках VO₂ по сути дела определяет динамический диапазон экспозиционной энергетической чувствительности среды. Среда Al-VO₂-Д и VO₂-Д используют в режиме внутренней памяти, для чего применяют внешнее термостатирование. Температура термостатирования выбирается внутри петли, при этом, как правило, используется квазилинейный участок изменения гистерезиса оптических или электрических свойств среды.

Представляет интерес анализ работы приемников на основе сред VO₂-Д в режиме записи и стирания оптической информации с длительностью импульса излучения 1 с (на границе между импульсным и непрерывным характером излучения) при малой мощности излучения. Приемник на основе пленки VO₂ толщиной 100 нм с размером приемной площадки 2×2 мм с алюминиевыми контактными дорожками выполнен на слюдяной подложке толщиной 40 мкм. Оценку постоянной времени приемника проводили согласно методике [17]. По указанной методике прохождение температурной волны через термочувствительный слой считается практически мгновенным (так как толщина слоя значительно меньше толщины подложки, а коэффициент температуропроводности значительно больше) и определяет длину температурной волны в подложке согласно $1/\lambda = \sqrt{\frac{\omega}{2a}}$, где λ — длина

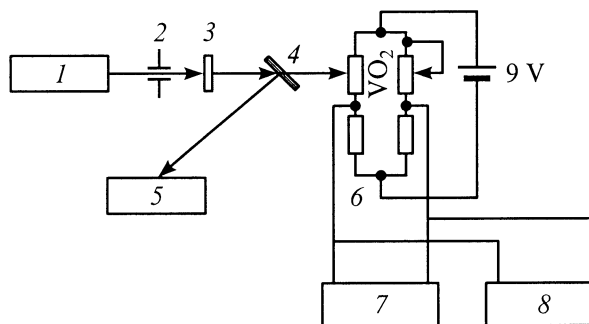


Рис. 3. Схема измерения сигнала с выхода теплового приемника на основе пленки VO₂. 1 — лазер ЛГ-106М-1, 2 — диафрагма, 3 — затвор, 4 — делительная пластина, 5 — образцовое средство измерения мощности лазерного излучения ИМО-2-2, 6 — мостовая схема включения приемника, 7 — вольтметр Щ68003, 8 — осциллограф С1-70.

температурной волны в подложке, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, a — коэффициент температуропроводности подложки. Для $f = 1$ Hz $\lambda = 178$ мкм, а для $f = 4$ Hz $\lambda = 44$ мкм, таким образом постоянная времени приемника составляет ~ 0.25 с.

Испытания проводили на рабочем эталоне (РЭ) единицы энергии импульсного лазерного излучения на длине волны 0.5 мкм РЭ № 30 [18], схема измерения приведена на рис. 3. В состав РЭ № 30 входят: высокостабилизированный газовый лазер ЛГ-106-1М; оптическая система; механический затвор, средство измерений средней мощности; antivибрационный стол; система регистрации. С помощью механического модулятора непрерывное излучение лазера ЛГ-106-1М заданной средней мощности преобразуется в импульс длительностью 1 с, который поступает на вход приемника, включенного в мостовую схему. Сигнал с выхода мостовой схемы измеряется цифровым вольтметром Щ68003 и регистрируется на экране осциллографа С1-70.

Коэффициент преобразования приемника на длинах волн 0.3–3.39 мкм 5.55 мВ/мВт. Плотность мощности излучения 1 мВт/мм² вызывает нагрев слоя VO₂ на 1 К. Квазилинейный диапазон изменения удельного поверх-

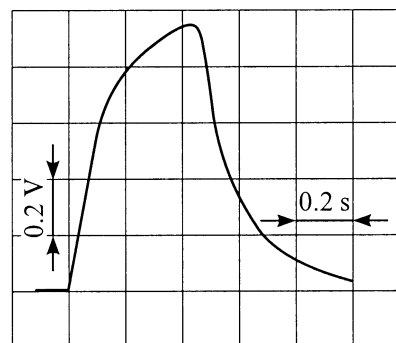


Рис. 4. Осциллограмма сигнала с выхода приемника.

ностного сопротивления слоя VO_2 толщиной 100 nm в зависимости от температуры составляет 13 К. При плотности мощности 13.2 mW/mm^2 и длительности импульса источника излучения 1 s на выходе приемника регистрировали максимальную величину сигнала, соответствующую динамическому диапазону приемника. На рис. 4 приведена осциллограмма сигнала выхода приемника. По уровню 0.5 имеет место завал на ~ 0.2 s фронтов импульса сигнала. Проведенный эксперимент показывает хорошее соответствие расчетных и экспериментальных оценок быстродействия приемника.

Изложенные выше соображения позволяют сделать вывод о перспективности использования пленочных сред $\text{Al-VO}_2\text{-Д}$ и $\text{VO}_2\text{-Д}$ в системах записи, хранения и регистрации оптической информации. Скорость записи и разрешающая способность сред отвечает требованиям голографии. При записи информации в каждом конкретном случае применения существует задача выбора конструкции среды и источника излучения.

Список литературы

- [1] Олейник А.С., Смоляков В.Ф., Степанов В.М., Руденко Н.М. // Электрон. пром-сть. 1982. Вып. 5–6. С. 111–113.
- [2] Олейник А.С. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 1. С. 97–103.
- [3] Олейник А.С. // Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-98. Матер. Междунар. конф. Саратов: СГТУ, 1998. С. 69–72.
- [4] Богородицкий М.П., Пасынков В.В. Материалы в радиоэлектронике. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961. 352 с.
- [5] Олейник А.С. // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 534–538.
- [6] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть I. Термодинамика и общая кинетическая теория. Пер. с англ. / Под ред. А.Л. Ройтбурда. М.: Мир, 1978. 806 с.
- [7] Гербиштейн Ю.М., Смирнова Т.В., Теруков Е.И., Чудновский Ф.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 2. С. 503–505.
- [8] Физическая энциклопедия. Т. 4. М.: Сов. энциклопедия. 1994. С. 72–74.
- [9] Теруков Е.И., Уферт К.Д., Чудновский Ф.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2479–2481.
- [10] Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
- [11] Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зувев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
- [12] Мокеров В.Г., Сарайкин В.В. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 7. С. 1801–1805.
- [13] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- [14] Грановский А.Б., Букман Г.И., Степанов В.М., Шелемин Е.Б. // Тонкие магнитные пленки при регистрации оптической информации. Науч. тр. ВНИИ физико-техн. и радиотехн. измерений. М., 1979. С. 44–53.
- [15] Бугаев А.А., Захарченко Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.

- [16] Dayton D., Eden D. // Optical Engineering. 1981. Vol. 20. N 3. P. 377–378.
- [17] Ройцина О.В. // ЖПС. 1965. Т. 111. Вып. 5. С. 403–409.
- [18] Метрологическое обеспечение энергетической фотометрии. Справочник / Под ред. Б.М. Степанова. М.: Атомиздат, 1979. 137 с.