

06
©1993 г.

ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛЕНОЧНЫХ РЕВЕРСИВНЫХ СРЕД Al-VO₂-AK-113Ф И Al-VO₂-Al₂O₃

А. С. Олейник

Описана технология изготовления оптических реверсивных сред Al-VO₂-AK-113Ф, Al-VO₂-Al₂O₃. Показано, что интервал гомогенности рабочего слоя среды диоксида ванадия, сформированного по данной технологии, сдвинут в направлении фаз с недостатком кислорода, что проявляется в увеличении диапазона изменения температуры фазового перехода в пределах 15–17,5 К. Выявлено, что многослойный характер фазового состава (V₂O₅, VO₂, V₃O₅, V₂O₃, VO, V) оксидного слоя, толщина и диапазон области гомогенности рабочего слоя диоксида ванадия определяют контраст изображения среды в режиме памяти. Исследована морфология пленочных структур Al-VO₂, выполненных на поликристаллических и монокристаллических диэлектрических подложках. Приведены оптические характеристики сред Al-VO₂, Al-VO₂-AK-113Ф, Al-VO₂-Al₂O₃, изготовленных на монокристаллических и поликристаллических подложках. Приведены важнейшие эксплуатационные параметры указанных сред, что объективно позволяет определить их области применения.

Успехи в технологии изготовления пленочных реверсивных сред Al-VO₂-AK-113Ф [1] стимулирует их внедрение для записи и хранения оптической информации. При этом особый интерес для практического применения представляет оптическая эффективность среды в ближней инфракрасной области спектра. Для сред, изготовленных по способу [1], удалось достигнуть величины оптической эффективности на длине волны 1,06 мкм не менее 1,6%, что позволяет их использовать в реальных устройствах записи и хранения оптической информации. Среды Al-VO₂ выполняются на различных диэлектрических подложках, как правило, с высоким коэффициентом теплопроводности и оптическим качеством шероховатости поверхности (керамические пластины поликор 48×60×0,5 мм и монокристаллические кремниевые пластины диаметром 60,78 мм, толщиной 0,35 мм). Это обусловлено требованиями механической прочности и временем стирания записанной информации.

Технологический процесс изготовления сред основан на технике термического напыления структуры Al-VO₂ на жесткую диэлектрическую подложку с последующим окислением на воздухе в термической печи до образования структуры Al-VO₂. Используемое при указанном способе изготовления оборудование позволяет получать однородные и равномерные по толщине пленки большой площади, формирование оксидного слоя

при 753 К на воздухе происходит достаточно плавно и на любой стадии этого процесса может быть остановлено. Это очень важно для обеспечения равномерности оптических параметров по рабочей площади среды.

Процесс конденсации пленки ванадия определяет степень ее адгезии, величину зерна и плотность. Плотность напыленной пленки меньше плотности массы материала пленки, причем в процессе конденсации происходит перепыление слабо накопленных или несовмещенных атомов в решетке пленки [2]. Это обстоятельство очень важно для формирования поликристаллической оксидной пленки с равномерным расположением кристаллитов в плоскости подложки.

Согласно данным работ [3,4], в термически окисленной ванадиевой фольге и в термически окисленных напыленных слоях металлического ванадия наблюдается постадийное протекание фазового перехода (ФП) в различных по глубине и, следовательно, по стехиометрии слоях диоксида ванадия. Интервал гомогенности (интервал вариаций стехиометрического состава) пленок диоксида ванадия зависит от способа их изготовления. Так, получение тонкого набора V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$) оксидов ванадия происходит при 1073–1473 К, что сужает интервал гомогенности (диапазон изменения ФП не более 15 К), а при 723 К фазы V_nO_{2n-1} не образуются, но интервал гомогенности сдвинут в направлении фаз с недостатком содержания кислорода (диапазон изменения температуры ФП 40 К) [4]. Эксперименты показали, что в условиях производства наиболее стабильные результаты при изготовлении пленок диоксида ванадия получаются, если температура окисления пленочного слоя ванадия составляет 753 ± 10 К. Показано, что диффузионный процесс окисления пленки ванадия и его химическая хирирода обуславливают формирование оксидного слоя при 753 К в виде многослойной структуры с тонким поверхностным слоем фазы V_2O_5 , основой из фазы VO_2 с изменяющейся стехиометрией по толщине слоя и приграничных к алюминиевому зеркалу тонких слоев из фаз V_3O_5 , V_2O_3 , VO , V [5].

Диапазон изменения температуры ФП пленок диоксида ванадия толщиной 600–1400 Å, полученных вышеуказанным способом, составляет 40 К [5]. Варьируя технологический процесс изготовления (толщину пленки ванадия, температуру и время окисления), можно получать пленки диоксида ванадия с различными оптическими характеристиками.

Среда $Al-VO_2$ представляет собой управляемый широкополосный отражатель электромагнитных волн. Толщину оксидного слоя устанавливают таким образом, чтобы обеспечить максимальный контраст в отражениях относительно двух фазовых состояний. При этом толщина рабочего слоя диоксида ванадия и распределение показателя нестехиометрии по слою в пределах интервала нестехиометрии определяют амплитуду, ширину и форму петли температурного гистерезиса коэффициента отражения. Многослойная структура оксидного слоя обеспечивает увеличение полного отражения, поэтому контраст сред $Al-VO_2$, изготовленных по способу [1], значительно больше, чем одинаковых по толщине монофазных пленок диоксида ванадия с алюминиевым подслоем. Величина отношения коэффициентов отражения в металлической и полупроводниковой фазах R_m/R_n в середине петли гистерезиса (режим памяти) определяет контраст записанной информации. Указанный параметр является контрольным в технологическом процессе изготовления оксидного слоя среды.

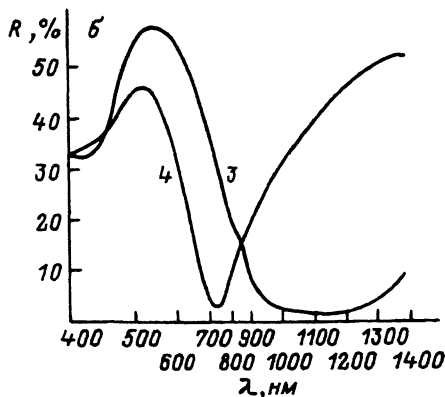
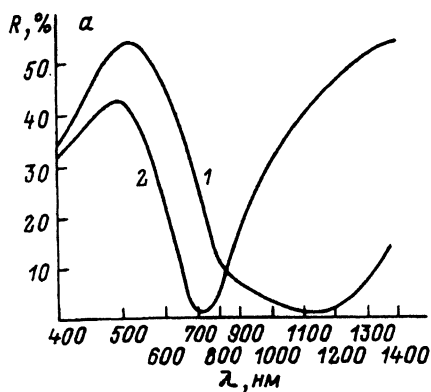


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения структур Al-VO₂ толщиной 1000–1000 и 1000–1200 Å, выполненных соответственно на поликорровой (а) и кремниевой монокристаллической (б) подложках, от длины волны падающего света в диапазоне 0.4–1.3 мкм (1, 3 — до фазового перехода; 2, 4 — после).

В работе [6] показано, что в диапазоне толщин 150–2000 Å поглощение слоя диоксида ванадия незначительно относительно изменения коэффициента преломления при ФП, а при дальнейшем увеличении толщины слоя его поглощение резко возрастает. Указанное обстоятельство определяло диапазон вариации толщины слоя диоксида ванадия в зависимости от длины волны (630–1060 нм), на которой актуально использование сред. Оптимальные оптические характеристики сред Al-VO₂ получены при толщине оксидного слоя в диапазоне 1000–1400 Å.

На рис. 1, а, б приведены зависимости коэффициента отражения сред Al-VO₂ толщиной соответственно 1000–1000 и 1000–1200 Å, изготовленных на поликорровой (а) и кремниевой (б) подложках, от длины волны падающего света в диапазоне 0.1–1.37 мкм до и после ФП. Контраст вышеуказанных сред на длинах волн 0.69 и 1.06 мкм излучения твердотельных лазеров, применяемых в голографии, достигает значений соответственно 11:1, 6:1 и 36:1, 38:1. На рис. 2, а, б показан гистерезис коэффициента отражения тех же сред Al-VO₂ на длине волны 1.06 мкм. Имеет место различие в ширине петли гистерезиса коэффициента отражения сред Al-VO₂ соответственно 17.5 и 15 К, что можно объяснить различием толщины оксидного слоя. Величина контраста в режиме памяти для сред Al-VO₂ (1000–1000 Å) и Al-VO₂ (1000–1200 Å) на длине волны 1.06 мкм соответственно составляет 11:1 и 12:1. С учетом вышесказанного можно сказать, что многослойный и многофазный характер фазового состава оксидного слоя, толщина и диапазон области гомогенности слоя диоксида ванадия определяют контраст изображения среды в режиме памяти.

Для оценки разрешающей способности был проведен микроскопический анализ указанных сред Al-VO₂. С помощью вакуумного универсального поста ВУП-4 на пленочные среды Al-VO₂, выполненные на кремниевой и поликорровой подложках, наносились углеводно-платиновые реплики. После отделения реплик от подложек характерные участки пленок фотографировались в электронном микроскопе ЭМВ-100 БР. На рис. 3, а, б представлены фотографии пленок диоксида ванадия толщиной 1000 и 1200 Å с алюминиевым подслоем толщиной 1000 Å, выполненных соответственно на поликорровой и кремниевой монокристаллической под-

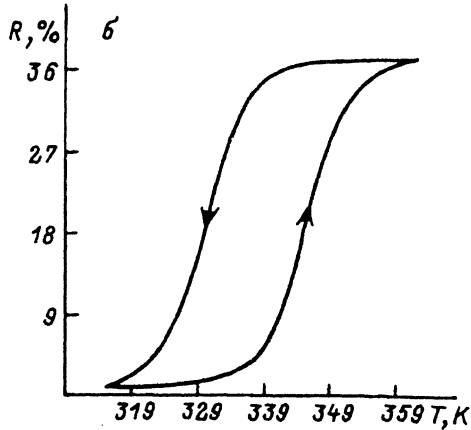
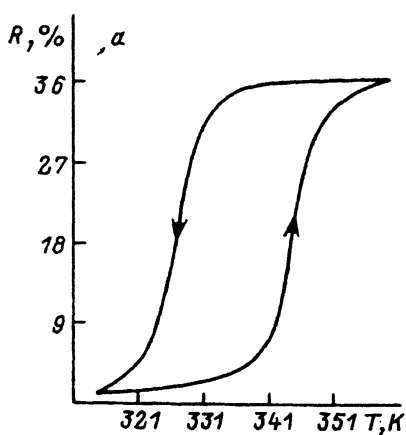


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения структур Al-VO_2 , выполненных соответственно на поликоробовой (а) и кремниевой монокристаллической (б) подложках, от температур термостатирования до и после ФП на длине волны 1.06 мкм.

ложках, кристаллиты отличаются друг от друга в некотором интервале размеров для пленки заданной толщины, что обусловлено структурными дефектами металлической пленки ванадия, которые стимулируют переход от объемной диффузии к граничной или вдоль дислокационных каналов при формировании окиснованадиевой пленки. Оксидный слой на поликристаллической поликоробовой подложке обладает более ярко выраженной зернистостью по отношению к оксидному слою на монокристаллической кремниевой подложке, что можно объяснить ориентирующим влиянием последней на формирование структуры оксидного слоя. Имеет место корреляция между размерами кристаллитов порядка 0.1 мкм и толщиной окиснованадиевой пленки. Толщина и время окисления тонкой металлической пленки ванадия определяют дисперсность элементов структуры оксидной пленки.

Подводя итоги исследований микроскопического и фазового анализов оксидного слоя, можно сделать вывод, что он состоит из кристаллитов, равномерно заполняющих собой поверхность подложки, причем поперечный размер кристаллитов равен толщине слоя. При толщине оксидного слоя ~ 0.14 мкм форма кристаллитов носит столбчатый характер. Плотность упаковки кристаллитов на поликристаллической подложке меньше по сравнению с монокристаллической кремниевой подложкой. Кристаллиты оксидного слоя имеют слоистую структуру, верхний тонкий слой кристаллита состоит из фазы V_2O_5 , основа кристаллита состоит из фазы VO_2 с изменяющейся стехиометрией по толщине кристаллита, а его основание заполнено слоями из фаз с недостатком кислорода V_3O_5 , V_2O_3 , VO , V . Морфология поверхности оксидного слоя оказывает влияние на запись и считывание оптической информации (при освещении структуры Al-VO_2 имеет место значительная доля диффузно отраженного света).

В пленках диоксида ванадия толщиной 1000–1400 Å, изготовленных по методу [1], коэффициент поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, поэтому в средах Al-VO_2 оксидный слой той же толщины в указанном спектральном диапазоне прозрачен для падающего излучения и зеркальный подслой существенно влияет на

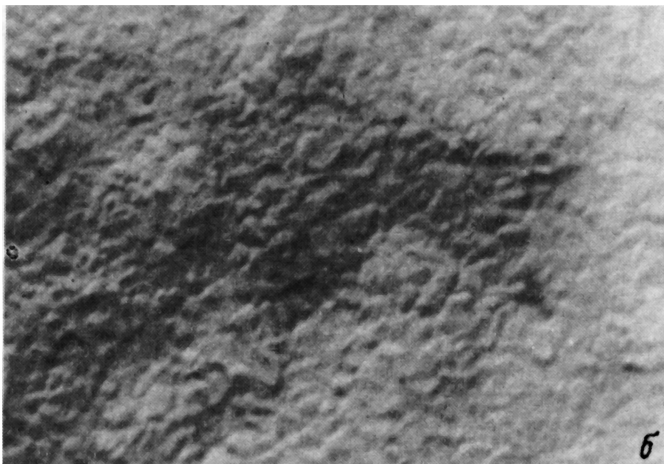
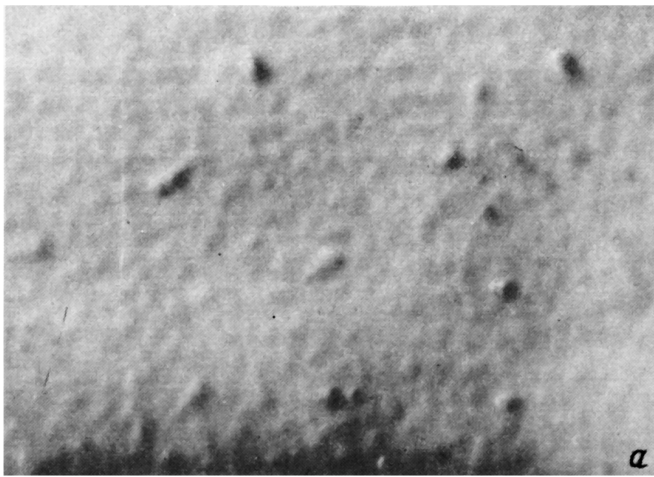


Рис. 3. Пленочные структуры Al-VO_2 с толщиной оксидного слоя 1000 и 1200 Å, выполненные соответственно на поликорковой (а) и кремниевой монокристаллической (б) подложках (увеличение $48000\times$).

увеличение дифракционной эффективности. При ФП в указанных оксидных слоях на длинах волн 0.63 и 1.05 мкм происходит скачок показателя преломления и коэффициента поглощения соответственно $\Delta n \sim 0.5$ и 1.0, $\Delta \alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. Из изложенного следует, что модуляция регистрируемой информации в среде носит амплитудно-фазовый характер, причем фазовая составляющая является определяющей.

Важным параметром регистрирующей среды является ее дифракционная эффективность. Эффективность, т.е. амплитуда дифрагированной волны, определяется физической природой, зарегистрированной интерференционной структурой (голограммой). Характер зарегистрированной голограммы данной средой определяет параметр $Q = 2\pi \lambda d / nL^2$, где λ — длина волны записывающего света, d — толщина оксидного слоя, $L = \lambda / 2 \sin \theta$ — основной период решетки, где θ — половина угла между объектным и опорным пучками [7]. Для среды Al-VO_2 с толщиной оксид-

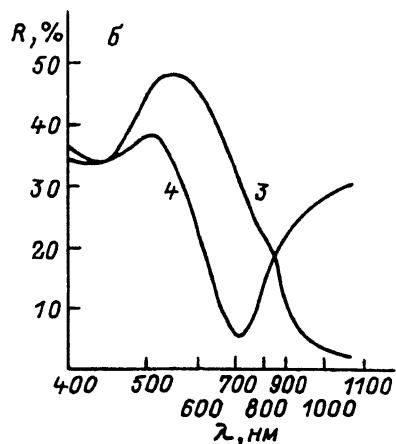
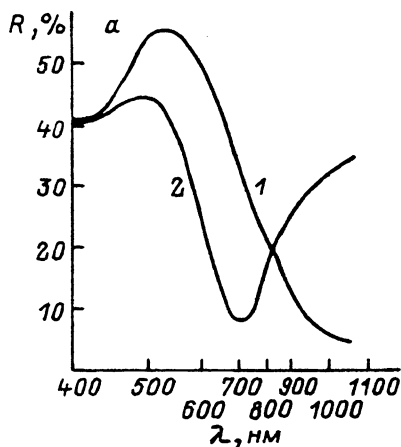


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения структур $\text{Al-VO}_2\text{-AK-113Ф}$ (1000–1000–3500 Å) и $\text{Al-VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1000–1200–3500 Å), выполненных соответственно на поликорровой (а) и кремниевой монокристаллической (б) подложках, от длины волны падающего света в диапазоне 0.4–1.06 мкм (1, 3 — до фазового перехода; 2, 4 — после).

ного слоя 0.12 мкм на длине волны 1.06 мкм $Q = 4$, что позволяет регистрировать только плоские голограммы. В работе [8] показано, что величина дифракционной эффективности сред Al-VO_2 определяется в основном вкладом фазовой составляющей среды. С учетом вышесказанного величина дифракционной эффективности фазовой диаграммы определялась, согласно [9],

$$\eta = th^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta},$$

где Δn — амплитуда модуляции показателя преломления, d — толщина оксидного слоя, λ — длина записываемого света, θ — половина угла между объектным и опорным пучками внутри среды. Величина дифракционной эффективности среды Al-VO_2 (1000–1200 Å) на длине волны 1.06 мкм в режиме памяти составляет $\eta = 3.1\%$. Указанная формула, по-видимому, дает завышенные значения дифракционной эффективности, так как не учитывает поглощение в среде и зернистый характер структуры среды, что приводит к рассеиванию света и в итоге снижает величину дифракционной эффективности. Тем не менее, учитывая конструкцию среды Al-VO_2 , а также характер регистрируемых отражательных фазовых голограмм, приведенная формула позволяет получать достаточно объективные значения для длин волн падающего света $\lambda > 0.8$ мкм. Результаты независимых измерений дифракционной эффективности сред Al-VO_2 с толщиной оксидного слоя 1000–1400 Å на длине волны 1.06 мкм показывают $\eta > 2\%$ [10].

Для эксплуатации в полевых условиях необходимо защищать среду от воздействия влаги окружающей среды. Актуально, чтобы кроме защитных функций покрытие не ухудшало контраст изображения на рабочей длине волны. Из-за многофазного состава и многослойности среды очень сложно экспериментально точно определить ее коэффициент преломления до и после ФП. Эффективный коэффициент преломления пленочных структур Al-VO_2 с толщиной оксидного слоя 1000–1400 Å на кремниевых

и поликорových подложках составлял 2.5 ± 0.1 . Измерения проводились с помощью эллипсометрического метода на лазерном эллипсометрическом микроскопе ЛЭМ-2. Защитное покрытие выбирали с коэффициентом преломления 1.5–1.6. Толщина защитного покрытия устанавливалась в соответствии с выражением $\lambda/2n$, где λ — рабочая длина волны, n — коэффициент преломления защитного покрытия. Путем последовательного приближения толщина защитного слоя варьировалась (в сторону увеличения и уменьшения) около указанного значения.

Достаточно просто в производственной практике решается задача нанесения покрытий на основе бутилметакриловых лаков, например АК-113Ф, наносимых методом центрифуги. Значительно сложнее и дороже использование наиболее надежных, стойких к воздействию окружающей среды и обладающих большой лучевой прочностью пленочных покрытий на основе Al_2O_3 , наносимых электронно-лучевым методом. Толщина слоя Al_2O_3 контролировалась в процессе нанесения. На рис. 4, а, б представлены зависимости коэффициента отражения структур $Al-VO_2$ –АК-113Ф (1000–1000–3500 Å) и $Al-VO_2$ – Al_2O_3 (1000–1200–3500 Å), выполненных соответственно на поликоровой и кремниевой подложках в видимой и ближней ИК областях спектра до и после ВП в диапазоне 0.4–1.06 мкм. Как видно, оптические параметры указанных трехслойных структур незначительно отличаются от соответствующих исходных двухслойных структур, представленных на рис. 1, а, б, но трехслойные структуры могут использоваться в различных условиях эксплуатации.

Выводы

Оптические реверсивные среды $Al-VO_2$ –АК-113Ф и $Al-VO_2$ – Al_2O_3 обладают большой совокупностью уникальных свойств, что резко выделяет их среди других сред, разработана серийная технология их изготовления, что наиболее важно.

Список литературы

- [1] Олейник А.С., Хазаев И.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 22. С. 5–10.
- [2] Varga J.E., Bailev W.A. // Sol. St. Technol. 1973. Vol. 16. N 12. P. 79–86.
- [3] Андреев В.И., Олейник А.С., Суков Ю.И. и др. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 12. С. 3695–3697.
- [4] Мокеров В.Г., Бегишев А.Р., Игнатьев А.С. // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 5. С. 1482–1488.
- [5] Олейник А.С. // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 534–538.
- [6] Lloyd T., Mc.Connell. Пат. США. 3.834.793. 1974.
- [7] Гейлорд Т. Хранение цифровой информации. Оптическая голография / Под ред. Г.Колфилда. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 414–452.
- [8] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л., 1979.
- [9] Клоуз Д. Голограммные оптические элементы. Оптическая голография / Под ред. Г.Колфилда. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 633–647.
- [10] Гальперин В.Л., Олейник А.С., Терман М.Ю. и др. // Тез. доклада II Всесоюз. конф. Л., 1990. Т. 2. С. 11.

Научно-исследовательский институт
знакосинтезирующей электроники «Волга»
Саратов

Поступило в Редакцию
12 августа 1991 г.