

УДК [539.211+536.42]: 539.23

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И РЕВЕРСИВНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$

Н. К. Киселева, В. И. Коченов, Э. А. Лебедев

Исследовалось изменение пропускания и отражения тонких пленок $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ при термическом и оптическом воздействии на них.

Термическая обработка пленок выявляет две области изменения оптических свойств: низкотемпературную (70—130 °С) с уменьшением пропускания в 2 раза и слабым уменьшением отражения и высокотемпературную (240—270 °С) с уменьшением пропускания еще в 5 раз и увеличением отражения в 2 раза. Оптическое импульсное воздействие ($\lambda=0.51$ мкм) также приводит к двум типам превращений: облучение короткими импульсами ($1 \text{ мкс} \leq \tau \leq 10^4 \text{ мкс}$) вызывает потемнение и небольшое уменьшение отражения, а облучение длинными импульсами ($\tau \geq 0.1 \text{ с}$) приводит к значительному увеличению отражения и сильному потемнению.

Благодаря существованию двух температурных областей изменения оптических свойств пленок $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ на их основе можно осуществлять два варианта реверсивной записи.

1. Известно использование пленок системы Te—Ge—As с целью создания носителей для реверсивной оптической записи информации [1]. Считается, что в основе процессов записи и стирания лежат фазовые превращения — переход из аморфного состояния в кристаллическое и обратно под действием световых импульсов.

Одним из материалов для оптической записи может служить $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$, полученный на основе низкотемпературной эвтектики $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ путем замены четырех атомов Te четырьмя атомами As .

Термические превращения в тонких пленках $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ исследовались рядом авторов методами электронной микроскопии, электронографии и фотоакустики [2–4]. Из этих работ следует, что при термической кристаллизации $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ вначале образуются кристаллы Te , а фазы, содержащие Ge , кристаллизуются позже [3]; температурой кристаллизации считается 230 °С [4].

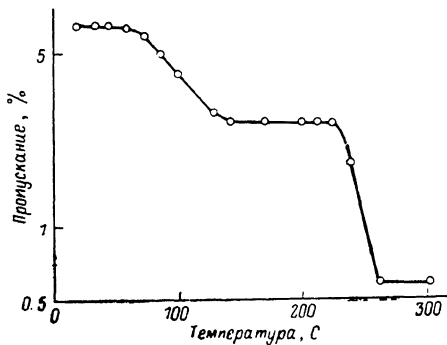
Согласно литературным данным, для реверсивной оптической записи использовались как аморфные [5], так и термически закристаллизованные пленки [6]. При этом в работе [6] исходили из предположения, что запись на закристаллизованной пленке должна быть более быстрой, поскольку она основана на переходе в аморфное состояние. Однако в работе [5] были получены данные, согласно которым кристаллизация аморфных пленок наблюдается при меньших длительностях импульса, чем аморфизация (при одной и той же мощности).

Принимая во внимание такой разный подход к реверсивной оптической записи, мы в своей работе поставили задачу исследовать изменение пропускания и отражения тонких пленок $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ при термическом и оптическом воздействии и сопоставить условия реверсивной записи для аморфных пленок и пленок, прошедших термообработку.

2. Исследуемые в данной работе пленки получены путем испарения в вакууме предварительно синтезированного сплава $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$. Толщина пленки около 300 Å.

Чтобы выбрать режим термической обработки, была изучена зависимость пропускания пленкой излучения с $\lambda=0.63$ мкм от температуры отжига в интервале от комнатной температуры до 300 °С. Для этого пленка нагревалась до фиксированной температуры, выдерживалась в течение 10—15 мин, охлаждалась до комнатной температуры, и после этого измерялось ее пропускание. Эта процедура многократно повторялась для увеличивающихся температур отжига.

Термическая обработка выявила две области изменения оптических свойств: низкотемпературную (70—130 °С) с уменьшением пропускания в 2 раза и слабым уменьшением отражения (как правило, на 2—4 %) и высокотемпературную (240—270 °С) с уменьшением пропускания еще в 5 раз и увеличением отражения в 2 раза (с 30 до 65 %); в интервале от комнатной температуры до 70 °С и от 130 до 240 °С термообработка на пропускание пленки не влияет (рис. 1).



Начало высокотемпературного спада пропускания совпадает с температурой кристаллизации пленок $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ [4]. Электронно-графические исследования, проведенные, в частности, в работе [3], показы-

Рис. 1. Зависимость пропускания пленок $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ от температуры отжига.

вают, что основная часть термически закристаллизованной пленки — это кристаллический Te — доминирующий элемент этого состава. Очевидно, что наблюдавшееся нами высокотемпературное уменьшение пропускания обусловлено именно такой, обычной для этого состава, кристаллизацией Te.

Относительно причин, с которыми связан первый низкотемпературный спад пропускания, можно сказать следующее. Поскольку уменьшение пропускания сопровождается, как правило, небольшим уменьшением отражения, то вероятнее всего этот спад обусловлен увеличением рассеяния в пленке, которое возникает на межфазных границах вследствие выделения в пленке второй фазы. Однако доля новой фазы недостаточна для того, чтобы существенно изменить и отражение пленки.

Хотя считается, что при термообработке пленок $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ вначале кристаллизуется Te [3], отнести низкотемпературный спад пропускания за счет кристаллизации Te вряд ли возможно. Действительно, если бы кристаллы Te возникли в интервале температур 70—130 °С, то они должны были бы расти и в интервале 130—240 °С. Однако это противоречит тому, что пропускание в этом интервале температур не изменяется. Поэтому представляется, что состав выделившейся фазы иной. Отметим, что в работе [7] показано, что при термическом отжиге сплавов Te—Ge—As возникает, помимо Te, еще несколько кристаллических фаз.

Таким образом, в результате экспериментов по термообработке пленок представлялась возможность опробовать для оптической записи три вида пленок: необработанные аморфные пленки, пленки после низкотемпературного отжига и пленки после высокотемпературного отжига (в дальнейшем для сокращения — соответственно исходные, низкотемпературные и высокотемпературные).

3. Для оптической записи использовалось лазерное излучение с $\lambda=0.51$ мкм; лазерный пучок, сфокусированный на пленку, давал пятно микронных размеров. Максимальная мощность падающего на пленку лазерного излучения была около 70 мВт. Одинокные световые импульсы длительностью $2 \cdot 10^{-1}—10^6$ мкс получались с помощью акустооптического модулятора; для более длительного воздействия на пленку использовался механический фотозатвор. Результат воздействия на пленку записываю-

щих световых импульсов контролировался по измерению пропускания и отражения зондирующего светового пучка (лазер с $\lambda=0.63$ мкм), сфокусированного в место падения записывающего пучка, а также последующим просмотром пленок в просвечивающем микроскопе. Энергия импульса варьировалась путем изменения мощности при фиксированной длительности, которая последовательно менялась в интервале $2 \cdot 10^{-1} - 10^6$ мкс. Пределы изменения энергии импульсов задавались результатом их воздействия: максимальная энергия соответствовала прожиганию пленки (образованию дырки), а минимальная энергия выбиралась такой, чтобы в пленке еще не было видимых изменений; промежуточным значениям энергии соответствовало потемнение либо просветление пленки.

4. Результаты оптического воздействия оказались следующими. При облучении исходных пленок уменьшается пропускание (возникает темная метка) и одновременно в зависимости от длительности облучения либо уменьшается, либо увеличивается отражение облученного участка. Так, при длительности импульса $\tau \leq 10^4$ мкс одновременно с потемнением происходит небольшое уменьшение отражения, а при $\tau \approx 10^5$ мкс отражение начинает возрастать. При минутной засветке пучком малой мощности отражение увеличивается более чем в полтора раза. Просмотр пленок под микроскопом показывает, что, пока $\tau \leq 10^4$ мкс, увеличение мощности при фиксированной длительности импульса приводит только к увеличению диаметра темной метки, а при $\tau \approx 10^5$ мкс на фоне темной метки появляется черное пятно, которое разрастается с ростом τ .

Таким образом, при лазерном воздействии, так же как и при термическом, в исходной пленке возможны два типа превращений: одно сопровождается потемнением пленки и небольшим уменьшением отражения, а другое — сильным потемнением и существенным увеличением отражения.

При облучении низкотемпературных пленок в зависимости от длительности воздействия происходит либо увеличение пропускания (возникает светлая метка), когда $\tau \leq 10^4$ мкс, либо заметное уменьшение пропускания (появляется темная метка), когда $\tau \geq 10^5$ мкс. Просветление пленки сопровождается небольшим уменьшением, а потемнение — значительным увеличением отражения.

При облучении высокотемпературных пленок можно наблюдать только увеличение пропускания, сопровождаемое существенным уменьшением отражения.

5. Экспериментально была установлена функциональная связь между фактом образования на пленке метки фиксированного диаметра d^* и величинами, характеризующими оптическое воздействие ($d^* \approx 3$ мкм, что близко к минимальному размеру, обеспечиваемому использованной нами аппаратурой). Изменялись мощность w^* и длительность τ^* светового импульса, соответствующие образованию метки диаметром d^* , и вычислялась энергия импульса $E^* \equiv w^* \tau^*$.

Оказалось, что в интервале $1 - 10^6$ мкс зависимость E^* (τ^*) имеет один и тот же вид для трех рассматриваемых видов пленок

$$E^*(\tau^*) = E_0 + w_0 \tau^{*n}, \quad (1)$$

где $n=1$ в интервале $1 - 50$ мкс и $n \approx 0.9$ в интервале $10^2 - 10^6$ мкс; параметры E_0 и w_0 , зависящие от вида пленки, представлены в таблице. Рис. 2, а иллюстрирует зависимость E^* (τ^*) для разных пленок в интервале $1 - 10$ мкс. Из (1) следует, что в интервале $1 - 50$ мкс эмпирическая зависимость мощности, необходимой для образования меток с диаметром d^* , от длительности импульса является гиперболой с асимптотами $\tau^* = 0$ и $w^* = w_0$: $w^*(\tau^*) = w_0 + E_0/\tau^*$.

Энергия, необходимая для образования меток на пленках разных типов, различна, и, как видно из рис. 2, а и таблицы, она наименьшая для исходных пленок и наибольшая для высокотемпературных.

Если принять во внимание, что не вся энергия светового пучка поглощается пленкой, и учесть коэффициент отражения ($R \approx 0.3$ для исходных

Номер образца	Вид пленки	w_0 , мВт	E_0 , нДж	w_{0R} , мВт	E_{0R} , нДж
1	Исходная	10	23	7	15
2	После отжига при 70—130 °С	15	38	10	27
3	при 240—270 °С	24	73	10	27

и низкотемпературных пленок, $R \approx 0.6$ для высокотемпературных), то оказывается, что при просветлении как низкотемпературных, так и высокотемпературных пленок в них поглощается одинаковая энергия (рис. 2, б). Этот на первый взгляд, неожиданный результат является закономерным, так как и в том и в другом случае пленка превращается в аморфную только после перехода в расплавленное состояние (температура плавления $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ около 380 °С [8]).

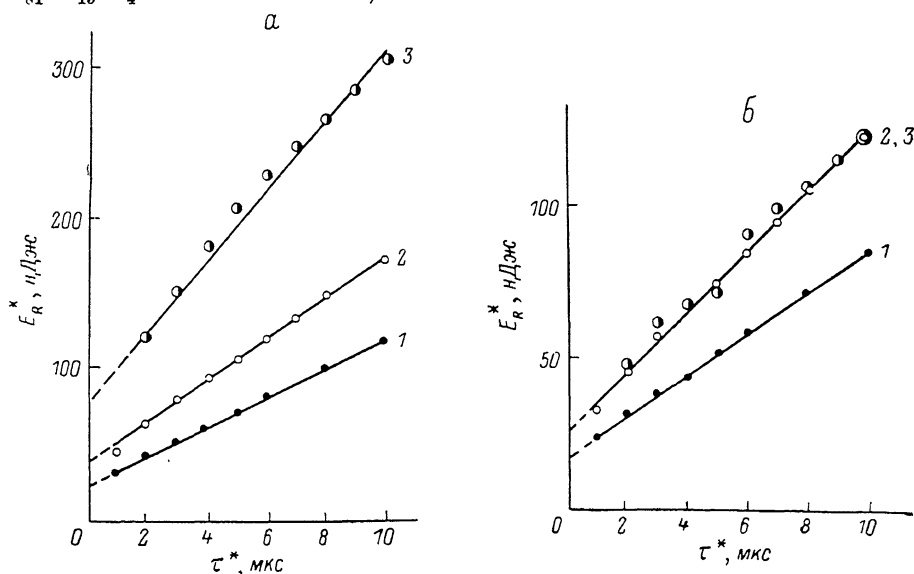


Рис. 2. Зависимость падающей (а) и поглощаемой (б) световой энергии от длительности импульса при образовании меток на пленках $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$.

1 — исходная, 2 — после низкотемпературного, 3 — после высокотемпературного отжига.

Если в формуле (1) параметры E_0 и w_0 заменить на E_{0R} и w_{0R} , полученные с учетом отражения, то (1) будет относиться и к той части энергии E_R^* , которая поглощается в пленке.

6. Оценим рассмотренные три вида пленок с точки зрения реверсивной оптической записи.

Полученные при облучении длительностью в несколько микросекунд темные метки на исходной пленке и светлые метки на низкотемпературной пленке стираются микросекундными импульсами. При этом энергия, необходимая для стирания темных меток на исходных пленках, больше энергии записи, а энергия для стирания светлых меток на низкотемпературных пленках меньше, чем для записи.

На высокотемпературных пленках светлые метки, полученные при воздействии коротких световых импульсов, хорошо стираются только импульсами с длительностью, превышающей 10^5 мкс. Поэтому для реверсивной оптической записи микросекундными импульсами оказались пригодными только исходные и низкотемпературные пленки.

В отличие от авторов работы [5], считавших, что запись на аморфных пленках при облучении микросекундными импульсами происходит в результате кристаллизации при температуре $225 < T < 375$ °С, в данной работе мы показали, что запись на исходных аморфных пленках является результатом частичных превращений, аналогичных тем, которые имеют место при низкотемпературной обработке, а не результатом обычной кристаллизации.

Что касается высокотемпературных полностью закристаллизованных пленок, то для реверсивной записи их можно использовать по схеме, предложенной в работе [6]: предварительная термическая кристаллизация, аморфизация короткими световыми импульсами, стирание путем термического отжига.

Таким образом, установлено, что для пленок $Te_{81}Ge_{15}As_4$ существуют две температурные области изменения оптических свойств, которые приводят к двум вариантам реверсивной записи: одному, основанному на частичных низкотемпературных превращениях в пленках при воздействии микросекундными импульсами с последующей аморфизацией, и другому, основанному на высокотемпературной кристаллизации при временах, превышающих 10^5 мкс, и аморфизации микросекундными импульсами.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Strand D., Adler D.* Proc. J. SPIE, 1983, vol. 420, N 2, p. 200—204.
- [2] *Chaudhary P., Herd S. R., Ast D. et al.* J. Non-Cryst. Solids, 1972, vol. 8—10, p. 900—908.
- [3] *Chaudhary P., Herd S. R.* J. Non-Cryst. Solids, 1972, vol. 8—10, p. 56—63.
- [4] *Глазов А. Л., Гуревич С. Б., Ильяшенко Н. Н.* и др. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 3, с. 138—141.
- [5] *Gazsó J., Hajto J., Zentai G.* KFRI Report 76-4, 1976, p. 1—19.
- [6] *Gutfeld R. J., Chaudhary P. J.* Appl. Phys., 1972, vol. 43, N 11, p. 4689—4693.
- [7] *Виноградова Г. З., Дембовский С. А., Копейкина А. Н., Лужная Н. П.* ЖНХ, 1975, т. 20, № 5, с. 1367—1372.
- [8] *Fritzsche H., Ovshinsky S. R.* J. Non-Cryst. Solids, 1970, vol. 2, p. 148—154.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 декабря 1987 г.