

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ В ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ $Ge-As-Se$

В. В. КАРАПЕТЯН, К. А. ЕГИЯН, Р. Г. МАРТИРОСЯН,
Э. П. САГАТЕЛЯН, Р. А. КАДЖОЯН, В. С. МИНАЕВ

Исследована оптическая запись информации на пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников системы $Ge-As-Se$ и проведена классификация пленок этой системы с точки зрения голографической записи. Вся стеклообразная система разделена на четыре области. Показано, что существует определенная связь между голографическими параметрами и структурой пленок.

В последние годы широко ведутся работы по исследованию оптической записи информации в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) с целью создания нового класса эффективных носителей для записи оптической информации. Среди различных типов пленок ХСП система $Ge-As-Se$ является одной из наиболее перспективных. Хотя первые работы по оптической записи информации на этой системе появились относительно давно, в основном они посвящены изучению свойств стекол составов $As-Se$ [1—4]. Лишь в нескольких работах [5—7] изучаются свойства тройных стекол $Ge-As-Se$, причем в этих работах рассматриваются свойства лишь отдельных соединений этой системы, поэтому в настоящее время нет цельного представления о характеристиках оптической записи информации для составов этой системы во всей области стеклообразования. В связи с изложенным целью настоящей работы является исследование оптической записи информации на пленках ХСП системы $Ge-As-Se$ и классификация пленок этой системы с точки зрения голографической записи.

В работе исследовались пленки 30 составов $Ge-As-Se$ толщиной $0,65 \div 0,85$ мкм. Пленки получались вакуумно-термическим напылением стекол. Составы исходных стекол и пленок приводятся в таблице. Состав пленок определялся рентгено-флуоресцентным методом на спектрометре «Гейгерфлекс». Точность определения содержания каждого компонента составляла $\sim 1\%$.

Для нахождения параметров оптической записи информации на пленках исследуемых составов гелий-неоновым лазером ЛГ-38 записывались элементарные голограммы диаметром 0,3 мм с одновременным считыванием информации в максимуме $+1$ дифракционного порядка, отношение интенсивности которого к интенсивности падающего луча принималось равным дифракционной эффективности η . Установка калибровалась на непосредственную запись $\eta(t)$. Помимо $\eta(t)$ измерялось также изменение

коэффициента пропускания $T(t)$. В процессе исследований мощность лазера оставалась постоянной и контролировалась измерителем мощности ИМО-2 и ФЭУ. По кривым изменения дифракционной эффективности определялась энергетическая чувствительность γ пленок как время достижения 90% значения $\eta_{\max}$.

На рис. 1 и 2 приводятся характерные кривые изменения η и T . В первом случае (рис. 1) наблюдается быстрый рост η с дальнейшим медленным спадом ее почти до нулевого уровня, связанным с перезаписью. Пропускание этих пленок медленно уменьшается по аналогии с η . Во втором случае (рис. 2) дифракционная эффективность после достижения макси-

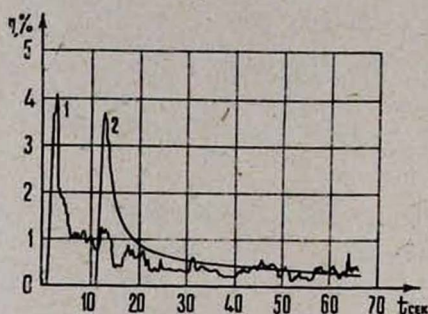


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость дифракционной эффективности (1) и коэффициента пропускания (2) от времени экспозиции для пленки состава $As_{55}Se_{45}$ толщиной 0,67 мкм.

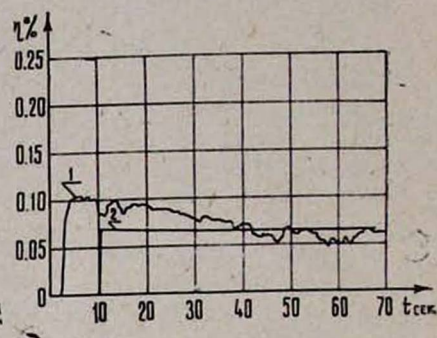


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности (1) и коэффициента пропускания (2) от времени экспозиции для пленки состава $Ge_{11.1}As_{11.1}Se_{77.8}$ толщиной 0,65 мкм.

мум остается на том же уровне или изменяется незначительно; так же мало изменяется T . Пленки первого типа будем называть носителями без порога записи по мощности, а второго типа — с порогом. В обоих случаях на кривых η наблюдаются высокочастотные периодические колебания, связанные, видимо, с интерференцией $+1$ и $+2$ порядков опорного и объектного лучей.

В таблице приводятся обобщенные данные измерений всех исследованных пленок. Анализ показывает, что исследованные пленки по характеристикам голографической записи могут быть разбиты на четыре группы. В первую группу можно выделить двухкомпонентные стекла $As-Se$ и примыкающие к ним составы с небольшим содержанием германия (№ 1÷10), обладающие высокой чувствительностью и сильным уменьшением коэффициента пропускания. Последнее говорит о существенном вкладе амплитудной записи. Все пленки этой группы не имеют порога записи по мощности. Максимальные значения η , на порядок и более отличающиеся от остальных данных, наблюдаются у двухкомпонентных стекол с содержанием $As \sim 50\div 60$ ат.%, что соответствует данным работы [4].

Таблица

№	Исходный состав	Состав обожженной пленки	Структурно-химический состав пленки	d (мкм)	η макс. %	δ (сек)	порядок дифракции	T, %
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	As ₂₅ Se ₇₅	As ₂₆ Se ₇₄	71,4 (As Se ₂) _{2/3} 28,6 (As Se _{1,5}) _{1/2}	0,85	0,09	1	—	31
2	As ₄₀ Se ₆₀	As ₄₄ Se ₅₆	61,5 (As Se _{2,5}) _{2/3} 38,5 (As ₂ Se _{1/2})	0,85	0,15	1,8	—	60
3	As ₅₀ Se ₅₀	As ₅₁ Se ₄₉	96 As ₂ Se _{1/2} 4 As _{2,5}	0,85	4,6	2	—	83
4	As ₅₅ Se ₄₅	As _{51,8} Se _{48,2}	73,6 As ₂ Se _{1/2} 26,4 As _{2,5}	0,7	4,1	1	—	89
5	As ₆₀ Se ₄₀	As _{63,5} Se _{36,5}	57,5 As ₂ Se _{1/2} 42,5 As _{2,5}	0,8	3,5	1	—	100
6	As ₆₄ Se ₃₆	As _{64,8} Se _{35,2}	43,7 As ₂ Se _{1/2} 56,3 As _{2,5}	0,7	0,4	1	—	95
7	As ₆₉ Se ₃₁	As _{72,5} Se _{27,5}	37,9 As ₂ Se _{1/2} 62,1 As _{2,5}	0,7	0,6	1	—	100
8	As ₇₅ Se ₂₅	As _{74,5} Se _{25,5}	30,7 As ₂ Se _{1/2} 69,3 As _{2,5}	0,7	0,04	1	—	90
9	As ₈₀ Se ₂₀	As _{77,2} Se _{22,8}	22,9 As ₂ Se _{1/2} 77,1 As _{2,5}	0,7	0,0002	40	—	50
10	Ge ₄₀ As _{51,5} Se _{8,5}	Ge ₄₃ As ₅₀ Se _{7,5}	41,8 (Ge Se ₁) _{1/2} 64,5 (As Se _{1,5}) _{2/3} 27,3 As ₂ Se _{1/2}	0,75	0,026	2	—	16,7
11	Ge ₂₅ As ₇₅ Se ₀	Ge _{24,8} As _{75,2} Se ₀	24,5 (Ge Se ₁) _{1/2} 26 (As Se _{2,5}) _{2/3} 50,5 Se Se _{2,5}	0,7	0,13	2,6	+	14,8
12	Ge _{12,5} As _{87,5} Se ₀	Ge _{12,5} As _{87,5} Se ₀	45,4 (Ge Se ₁) _{1/2} 13,2 (As Se _{2,5}) _{2/3} 41,4 Se Se _{2,5}	0,7	0,22	5	+	0
13	Ge ₀ As ₁₀₀ Se ₀	Ge ₀ As ₁₀₀ Se ₀	16,2 (Ge Se ₁) _{1/2} 27,3 (As Se _{2,5}) _{2/3} 56,5 Se Se _{2,5}	0,6	0,1	2	+	5,7
14	Ge _{12,5} As _{87,5} Se ₀	Ge _{12,5} As _{87,5} Se ₀	0,7 (Ge Se ₁) _{1/2} 71 (As Se _{2,5}) _{2/3} 28,3 Se Se _{2,5}	0,75	0,1	2	+	10

Продолжение таблицы

№	1	2	3	4	5	6	7	8
15	Ge ₁₀ As ₉₀ Se ₀	Ge _{10,5} As _{89,5} Se ₀	13,6 (Ge Se ₁) _{1/2} 29,8 (Ge Se _{2,5}) _{2/3} 26,8 (As Se _{2,5}) _{2/3} + 29,8 (As Se _{2,5}) _{2/3}	0,7	0,13	10	+	10
16	Ge _{2,7} As _{97,3} Se ₀	Ge _{2,7} As _{97,3} Se ₀	11,6 (Ge Se ₁) _{1/2} 16,3 (Ge Se _{2,5}) _{2/3} 59,7 (As Se _{2,5}) _{2/3} 12,4 (As Se _{2,5}) _{2/3}	0,75	0,05	2,4	+	8
17	Ge _{0,5} As _{99,5} Se ₀	Ge _{0,5} As _{99,5} Se ₀	10,6 (Ge Se ₁) _{1/2} 5,0 (Ge Se _{2,5}) _{2/3} 35 (As Se _{2,5}) _{2/3} 49,4 (As Se _{2,5}) _{2/3}	0,7	0,003	4	+	7
18	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	5,0 (Ge Se ₁) _{1/2} 41 (As Se _{2,5}) _{2/3} 9 As ₂ Se _{1/2}	0,85	0,05	56	+	12,5
19	Ge _{0,125} As _{99,875} Se ₀	Ge _{0,125} As _{99,875} Se ₀	3,6 (Ge Se ₁) _{1/2} 47,4 (As Se _{2,5}) _{2/3} 45,8 As ₂ Se _{1/2}	0,85	0,01	50	+	13,6
20	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	3,3 (Ge Se ₁) _{1/2} 43,6 (As Se _{2,5}) _{2/3} 23,4 As ₂ Se _{1/2}	0,7	0,02	20	+	13,6
21	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	6,5 (Ge Se ₁) _{1/2} 53,6 As ₂ Se _{1/2} 3,9 As _{2,5}	0,85	0,02	50	—	0
22	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	6,07 (Ge Se ₁) _{1/2} 4,6 As ₂ Se _{1/2} 37,7 As _{2,5}	0,7	0,03	20	—	25
23	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	3,3 (Ge Se ₁) _{1/2} 2,7 As ₂ Se _{1/2} 63 As _{2,5}	0,75	0,0007	5	—	10
24	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	25,2 (Ge Se ₁) _{1/2} 38,6 As ₂ Se _{1/2} 35,2 As _{2,5}	0,75	0,38	4	—	53,5
25	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	11 (Ge Se ₁) _{1/2} 50,45 (Ge Se _{2,5}) _{2/3} 38,44 As _{2,5}	0,65	0,0008	38	+	16,7
26	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	6,04 (Ge Se ₁) _{1/2} 1,6 Ge ₂ Se _{1/2} 38 As _{2,5}	0,8	—	—	—	—
27	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	65,5 (Ge Se _{2,5}) _{2/3} 6,8 Ge ₂ Se _{1/2} 27,9 As _{2,5}	0,8	—	—	—	—
28	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	7,6 (Ge Se ₁) _{1/2} 39,7 (Ge Se _{2,5}) _{2/3} 52,7 As _{2,5}	0,7	—	—	—	—
29	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	Ge _{0,1} As _{99,9} Se ₀	33,7 (Ge Se ₁) _{1/2} 0,8 Ge ₂ Se _{1/2} 54,5 As _{2,5}	0,8	—	—	—	—

Абсолютные значения η в нашей работе и в [4] отличаются из-за того, что в [4] величина η определялась как отношение дифрагированных лучей первого и нулевого порядков. На рис. 3 для двухкомпонентных стекол приводятся зависимости η и контрастности

$$K = \frac{T_{\pi} - T_3}{T_{\pi} + T_3},$$

где T_1 и T_2 — коэффициенты пропускания пленок до и после светового облучения. На рисунке видно, что максимумы η и K не совпадают, что говорит об отсутствии прямого соответствия между этими величинами.

Процесс записи у этой группы пленок быстрый, стирание при переэкспозиции медленное, хорошо коррелирующееся с изменением T со вре-

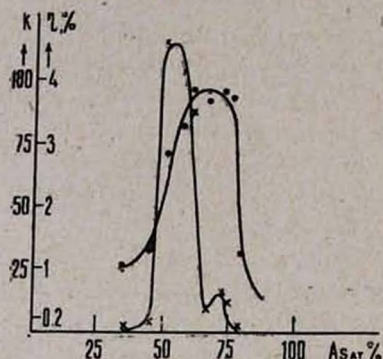


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость дифракционной эффективности (X) и контрастности (O) пленок от состава для системы As-Se.

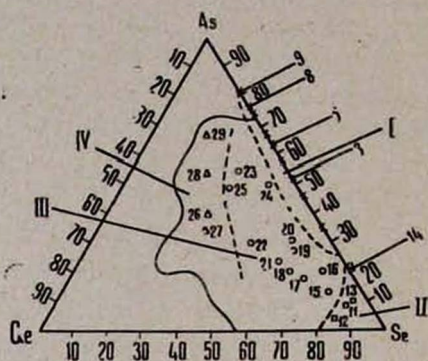


Рис. 4.

Рис. 4. Положение исследованных пленок системы Ge-As-Se в концентрационном треугольнике с разбиением на группы: X — составы первой группы, O — второй группы, O — третьей группы, Δ — четвертой группы; сплошная линия — граница стеклообразования.

менем. Следует отметить, что пленки ХСП этой группы предрасположены к старению. Наиболее сильно этот эффект выражен у составов с большим содержанием селена. С течением времени дифракционная эффективность у них падает, иногда на порядок; это, видимо, связано с большой чувствительностью и отсутствием порога, что приводит к частичной засветке под воздействием комнатного освещения.

Во вторую группу можно выделить трехкомпонентные пленки с малым содержанием германия и мышьяка (№ 11÷14). Эти пленки обладают достаточной дифракционной эффективностью и чувствительностью, малым изменением коэффициента пропускания. Пленки обладают порогом записи по мощности. Незначительное или полное отсутствие изменения T во время записи голограммы у этой группы составов указывает на то, что голограммы в основном являются фазовыми.

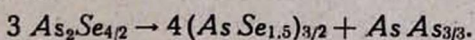
Составы № 15÷25, выделенные в третью группу, классифицированы как промежуточные между вышеуказанными двумя группами. Наибольшей дифракционной эффективностью в этой группе обладает состав № 24, близко расположенный к первой группе. Наличие порога наблюдается у составов № 15÷20, расположенных близко ко второй группе.

В четвертую группу входят составы № 26÷29, находящиеся в центральной части области стеклообразования. Эти составы нечувствительны к излучению гелий-неонового лазера.

Как видно из данных по изменению T , при оптической записи у всех составов за исключением № 20, 22 и 25 происходит сдвиг края пропускания в длинноволновую область.

На рис. 4 для наглядности представлена область стеклообразования системы $Ge-As-Se$ с указанием участков, соответствующих вышеприведенному разбиению составов на группы. Необходимо отметить, что разбиение пленок на группы практически совпадает с разбиением, приведенным в [6], по результатам исследований влияния светового облучения и термообработки на оптические свойства пленок этой системы. В [6] показано, что различие в свойствах разных групп пленок можно рассматривать с точки зрения структуры межатомных связей между различными компонентами стекол. По-видимому с этой точки зрения могут быть рассмотрены и результаты настоящей работы. Действительно, сравнение структурно-химического состава пленок с голографическими параметрами позволяет сделать ряд предположений относительно механизма воздействия лазерного излучения на пленки ХСП системы $Ge-As-Se$.

Для выделенной нами первой группы составов № 1÷10 изменения, которые происходят в них под воздействием лазерного излучения, видимо связаны с фотостимулированным разложением тетраэдрических структурных единиц (СЕ) $As_2Se_{4/2}$ по месту относительно слабых связей $As-As$ и трансформацией связей $As-Se$ по схеме [8]



Максимальное изменение дифракционной эффективности наблюдается у составов № 3÷5 с наибольшим процентным содержанием СЕ $As_2Se_{4/2}$. В [4] усиление фотостимулированных изменений в пленках $As-Se$ с содержанием мышьяка 50÷60% также объясняется разрывом связей $As-As$.

Во вторую группу входят составы с большим содержанием селена. Для этих составов характерно наличие полностью насыщенных халькогеном тригональных и тетраэдрических СЕ $(As Se_3)_{3/2}$ и $(Ge Se_4)_{4/2}$ а также цепей из СЕ $(Se Se)_{2/2}$. Свойства составов этой группы видимо, определяются в основном его структурно-химическими особенностями, переклещиваниями связей в кольчатых и циклических образованиях селена [8].

Составы, отнесенные к третьей группе, занимают по своим голографическим параметрам промежуточное положение между первой и второй группами. Составы № 18, 19, 21 и 23 из этой группы по своим голографическим параметрам близки к первой группе, в структурно-химическом выражении содержат СЕ $As_2Se_{4/2}$, с разложением которых, как было отмечено выше, связаны фотостимулированные превращения в первой группе. Составы № 15÷17, по своим голографическим свойствам близкие ко второй группе, в структурно-химическом выражении содержат цепочки селена хотя бы из двух атомов. У составов № 20, 22 и 25 сдвиг края пропускания при записи происходит в коротковолновую сторону, что отмечено в таблице знаком минус. Как показано в работе [9], при этом происходят структурные изменения, предшествующие кристаллизации и увеличивающие упорядоченность состояния.

Нечувствительность составов, выделенных в четвертую группу, к излучению $He-Ne$ лазера подтверждает сделанное предположение, что фотостимулированные изменения связаны с трансформацией СЕ, содержащих связи $As-Se$ и $Se-Se$, которые полностью отсутствуют у этой группы составов.

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что существует определенная связь между голографическими параметрами и структурой пленок ХСП. Поведение пленок системы $Ge-As-Se$ в результате воздействия лазерного излучения можно рассматривать с точки зрения перестройки структурных единиц.

ЕрНИИММ

Поступила 16.X.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Гуревич и др. Сб. докладов на Международном совещании по аморфным полупроводникам (Рейнхардсбрунн, ГДР), 2, 445 (1974).
2. J. P. De Neufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky. J. Non-Cryst. Solids, 13, 191 (1974).
3. S. B. Gurevich, N. N. Ilyashenko, B. T. Kolomiets. Phys. Stat. Sol. (a), 26, K127 (1974).
4. С. Б. Гуревич и др. Сб. Голография и обработка информации, Изд. Наука. 1976, стр. 146.
5. К. А. Егиян и др. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического симпозиума по разработке и применению оптоэлектронных голографических ЗУ, Пенза, 1974, стр. 21.
6. К. А. Егиян и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 13, 127 (1978).
7. T. Igo. IEE Jap. Electron. Eng., 67, 24 (1972).
8. Э. У. Борисова. Химия стеклообразных полупроводников, Изд. ЛГУ, 1972.
9. I. Kakeo. J. Soc. Appl. Phys., 41, Suppl., 61 (1972).

ԻՆՓՈՐՄԱՑԻԱՅԻ ՀՈՒՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԳՐԱՆՅՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ $Ge-As-Se$ ՄԻՍԵՄԻ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ՀԱՎԱՈԳԵՆԻԴ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐՈՒՄ

Վ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԵՂՅԱՆ, Ի. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Է. Պ. ՍԱԴԵԼՅԱՆ, Ի. Հ. ՂԱԶՈՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՆԱԵՎ

Հետազոտված է օպտիկական ինֆորմացիայի գրանցումը ամորֆ հալոգենիդ թաղանթների վրա: Թաղանթների դասակարգումը կատարված է հոլոգրաֆիական գրանցման տեսանկյունից: Ապակեման ամբողջ համակարգը բաժանված է շրջա տիրույթների: Ցույց է տրված, որ կապ կա թաղանթի ստրուկտուրայի և հոլոգրաֆիական գրանցման պարամետրերի միջև:

STUDY OF CHARACTERISTICS OF HOLOGRAPHIC INFORMATION RECORDING IN THE FILMS OF HALKOGEN GLASS-LIKE SEMICONDUCTORS OF $Ge-As-Se$ SYSTEM

V. V. KARAPETYAN, K. A. EGYAN, H. G. MARTIROSYAN,
E. P. SAGATELYAN, R. H. KADZHOYAN, V. S. MINAEV

The optical information recording on the films of hallogen glass-like semiconductors of $Ge-As-Se$ systems was studied. The classification of the films of the system as made from the point of view of holographic recording is given. It is shown that there exists an essential relation between the holographic parameters and the film structural-chemical composition.